



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

# **Polymethacrylat-gebundene chromophore Arylboronsäuren und deren Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Chem. Nadine Friebe  
geboren am 27.06.1988 in Pirna  
eingereicht am 22.03.2018

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange  
Prof. Dr. Thomas Heinze

Tag der Verteidigung: 26.06.2018

*Für Thomas und  
meine Eltern*

*Nicht der Beginn wird belohnt,  
sondern einzig und allein das Durchhalten.*

– Katharina von Siena –

# Bibliographische Beschreibung und Referat

Friebe, Nadine

## **Polymethacrylat-gebundene chromophore Arylboronsäuren und deren Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen**

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Professur Polymerchemie (Prof. Dr. S. Spange), Dissertation, 2018.

199 Seiten, 85 Abbildungen, 50 Schemen, 40 Tabellen und 245 Literaturquellen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die polymeranaloge Reaktion von chromophoren Arylboronsäuren mit 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren. Über die Herstellung der dafür benötigten Ausgangsverbindungen sowie deren Charakterisierung mit Hilfe spektroskopischer und thermischer Analysemethoden wird zunächst umfassend berichtet. Hierbei ist u.a. die Aufklärung der in den Copolymeren aus *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat vorliegenden Polymerkonstitution von Interesse. Als chromophore Grundkörper der Arylboronsäuren wurden Indanon- sowie Tricyanofuran-Derivate, aber auch ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme mit einem Nitro- bzw. Cyano-Akzeptor verwendet.

Bei der Synthese immobilisierter Arylboronsäuren wurde einerseits das chromophore  $\pi$ -System variiert. Andererseits wurden mit einer ausgewählten chromophoren Arylboronsäure verschiedene Funktionalisierungsgrade am Copolymer eingestellt bzw. Copolymere mit unterschiedlichem BMA-Anteil mit einem Funktionalisierungsgrad von 60 % bezogen auf die vorhandenen Diol-Einheiten funktionalisiert. Die optischen Eigenschaften der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren wurden mit der UV/vis-Spektroskopie untersucht. Der Einfluss des Funktionalisierungsgrades sowie des variablen BMA-Anteils auf die thermischen Eigenschaften wurde mittels DSC und TGA studiert. Weiterhin erfolgten an den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren Untersuchungen hinsichtlich des Komplexbildungsverhaltens gegenüber Fluorid-Ionen. Ein besonderes Augenmerk wurde hier auf den Einfluss der BMA-Einheiten auf die Zugänglichkeit der Bor-Atome sowie die Wechselwirkung mit vorhandenen Diol-Einheiten gelegt.

### Stichworte:

*1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere, radikalische (Co-)Polymerisation, statistische Copolymere, Borchromophore, immobilisierte chromophore Arylboronsäuren, polymeranaloge Kondensation, Thermogravimetrische Analyse, Dynamische Differenzkalorimetrie, UV/vis-Spektroskopie, Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen*

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	9
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Einleitung.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Zielsetzung.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Polymethacrylate.....</b>	<b>17</b>
2.1.1 Herstellung über radikalische Polymerisation.....	17
2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche.....	21
2.1.3 1,2-Diol-funktionalisierte Polymethacrylate.....	23
2.1.4 Polymethacrylate als Matrix für Sensormaterialien.....	28
<b>2.2 Bor als funktioneller Baustein in organischen Materialien.....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Organoborverbindungen und deren Eigenschaften.....	29
2.2.2 Organische Borchromophore.....	30
2.2.3 Organoborpolymere.....	33
2.2.3.1 Hauptketten-funktionalisierte, $\pi$ -konjugierte Borpolymere.....	34
2.2.3.2 Seitenketten-funktionalisierte, $\pi$ -konjugierte Borpolymere.....	36
2.2.3.3 Seitenketten-funktionalisierte Bor-Polyolefine.....	38
<b>3 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere.....</b>	<b>44</b>
3.1.1 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat als geeigneter Monomerbaustein.....	44
3.1.2 Freie radikalische Copolymerisation und verwendete Monomere.....	45
3.1.3 Bezeichnung der Polymere.....	47
3.1.4 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat bzw. <i>n</i> -Butylmethacrylat mit 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (Syntheseroute IIa).....	47
3.1.4.1 Synthese.....	47
3.1.4.2 Charakterisierung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere.....	50
Löslichkeitsverhalten.....	50
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie.....	51
ATR-FTIR-Spektroskopie.....	55
Dynamische Lichtstreuung.....	57

Thermische Analyse mittels TGA und DSC .....	58
ESI- und MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchungen an <b>cpBD10_1</b> .....	63
3.1.4.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei der radikalischen Copolymerisation von BMA und DHPMA.....	66
3.1.5 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat mit Solketalmethacrylat und anschließender Hydrolyse (Syntheseroute IIb) .....	71
3.1.5.1 Synthese.....	71
3.1.5.2 Charakterisierung der Copolymere .....	73
NMR-Spektroskopie .....	73
ATR-FTIR-Spektroskopie.....	74
Dynamische Differenzkalorimetrie.....	75
3.1.5.3 Vergleich der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere ausgehend von Syntheseroute IIa mit denen aus Syntheseroute IIb.....	76
3.1.6 Schlussfolgerungen zur radikalischen Copolymerisation von BMA und DHPMA .....	77
<b>3.2 Chromophore Arylboronsäuren.....</b>	<b>79</b>
3.2.1 Synthese von chromophoren Arylboronsäuren über KNOEVENAGEL-Kondensation und deren Charakterisierung.....	79
3.2.1.1 Chromophore Arylboronsäuren auf Indanonbasis .....	80
3.2.1.2 Chromophore Arylboronsäuren mit TCF-Akzeptor.....	84
3.2.2 Synthese von Stilben-basierenden Arylboronsäuren über HORNER-WADSWORTH- EMMONS-Olefinierung.....	87
3.2.3 Thermische Eigenschaften der chromophoren Arylboronsäuren.....	87
<b>3.3 Immobilisierte chromophore Arylboronsäuren.....</b>	<b>89</b>
3.3.1 Synthese und Vorbetrachtungen .....	90
3.3.2 Charakterisierung der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren .....	94
3.3.2.1 Nachweis der Immobilisierung von Arylboronsäuren an polymerer Matrix.....	94
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie .....	94
ATR-FTIR-Spektroskopie.....	97
3.3.2.2 Bestimmung des Funktionalisierungsgrades .....	98
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	98
UV/vis-Spektroskopie .....	100
3.3.2.3 Optische Eigenschaften.....	103
3.3.2.4 Thermische Eigenschaften .....	107
Thermogravimetrische Analyse.....	107

Dynamische Differenzkalorimetrie.....	108
3.3.2.5 Variation des Funktionalisierungsgrades .....	110
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	110
ATR-FTIR-Spektroskopie.....	112
Thermische Eigenschaften .....	113
3.3.2.6 Variation des BMA-Anteils im Ausgangscopolymer .....	115
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie.....	116
Thermische Eigenschaften .....	118
3.3.3 Hydrolytische Stabilität der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren.....	120
3.3.4 Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit Fluorid-Ionen .....	123
3.3.4.1 Immobilisierte mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestattete Aryl- boronsäuren.....	124
Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie.....	124
Optische Eigenschaften.....	125
3.3.4.2 Borchromophor-funktionalisierte Copolymere mit variablem Funktionali- sierungsgrad.....	134
Optische Eigenschaften.....	134
Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie.....	135
3.3.4.3 Borchromophor-funktionalisierte Copolymere mit variablen BMA-Anteil.....	138
3.3.4.4 Viskositätsmessungen.....	139
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>141</b>
<b>5 Experimenteller Teil .....</b>	<b>147</b>
<b>5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>147</b>
<b>5.2 Analytische Messmethoden und Parameter.....</b>	<b>148</b>
<b>5.3 Polymerisationsvorschriften .....</b>	<b>152</b>
5.3.1 Radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat bzw. <i>n</i> -Butylmethacrylat mit 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (Syntheseroute IIa).....	152
5.3.2 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat mit Solketalmethacrylat und anschließender Hydrolyse (Syntheseroute IIb) .....	155
5.3.2.1 Synthese der BMA- <i>co</i> -SMA-Polymere.....	155
5.3.2.2 Säurekatalysierte Hydrolyse der BMA- <i>co</i> -SMA-Polymere.....	155
5.3.3 Radikalische Homopolymerisation von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat.....	157

---

<b>5.4 Synthesevorschriften</b> .....	<b>157</b>
5.4.1 Synthese und Charakterisierung von Ethylenglykol-basierenden Formylarylboron- säureestern .....	157
5.4.2 Synthese und Charakterisierung chromophorer Ethylenglykol-basierender Aryl- boronsäureester .....	159
5.4.3 Synthese und Charakterisierung chromophorer Arylboronsäuren .....	162
5.4.4 Synthese und Charakterisierung von 1,2-Propandiol-basierenden Arylboronsäure- estern als Modellverbindungen.....	166
<b>5.5 Allgemeine Vorschrift für die polymeranaloge Kondensation von BMA-co-DHPMA-Polymere mit chromophoren Arylboronsäuren</b> .....	<b>172</b>
<b>6 Anhang</b> .....	<b>179</b>
<b>7 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>188</b>
Selbstständigkeitserklärung.....	195
Lebenslauf.....	196
Liste der Publikationen und Poster .....	197
Danksagung .....	198

# Abkürzungsverzeichnis

## Allgemein

AFM	<u>A</u> tom <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope	lat.	<u>l</u> ateinisch
Äq.	<u>Ä</u> quivalent	LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
Ar	<u>A</u> ryl	MALDI	<u>M</u> atrix <u>A</u> ssisted Laser <u>D</u> esorption Ionization
ATRP	<u>A</u> tom <u>T</u> ransfer <u>R</u> adical <u>P</u> olymerization	Me	<u>M</u> ethyl, CH <sub>3</sub>
ber.	<u>b</u> erechnet	Mes	<u>M</u> esityl
<sup>n</sup> Bu	<u>n</u> - <u>B</u> utyl, <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>m</i>	<i>meta</i> -Substitution
<sup>t</sup> Bu	<u>t</u> ert- <u>B</u> utyl, <sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
<i>c</i>	Konzentration [mol·L <sup>-1</sup> ]	M <sub>n</sub>	Zahlenmittel
dest.	<u>d</u> estilliert	M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)	NMP	<u>N</u> itroxide <u>M</u> ediated Radical Polymerization
EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> nalyse	<i>o</i>	<i>ortho</i> -Substitution
<i>EN</i>	<u>E</u> lektronegativität	<i>p</i>	<i>para</i> -Substitution
endo	<u>e</u> ndotherm	Ph	<u>P</u> henyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
ESI-TOF	<u>E</u> lektrospray- <u>I</u> onisation- <u>T</u> ime- <u>O</u> f- <u>F</u> light	<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> - <u>P</u> ropyl, <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Et	<u>E</u> thyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	RAFT	<u>R</u> eversible <u>A</u> ddition- <u>E</u> ragmentation <u>C</u> hain <u>T</u> ransfer <u>P</u> olymerization
<i>et al.</i>	und andere	RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
EWG	elektronenziehende Gruppe (engl. <u>E</u> lectron- <u>W</u> ithdrawing <u>G</u> roup)	Sdp.	<u>S</u> iedepunkt
exo	<u>e</u> xotherm	Smp.	<u>S</u> chmelzpunkt
<i>f</i>	Funktionalisierungsgrad	stab.	<u>s</u> tabilisiert
gef.	<u>g</u> efunden	Tab.	<u>T</u> abelle
Gl.	<u>G</u> leichung	<i>T<sub>G</sub></i>	Glasübergangstemperatur
GPC	<u>G</u> elpermeationschromatographie	TGA	<u>T</u> hermogravimetrische <u>A</u> nalyse
h	Stunde(n)	TGA-MS	kombinierte <u>t</u> hermogravimetrische <u>A</u> nalyse- <u>M</u> assenspektrometrie
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital	Zers.	<u>Z</u> ersetzung
HR-MS	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry		
HWE	<u>H</u> ORNER- <u>W</u> ADSWORTH- <u>E</u> MMONS-Olefinierung		

## Chemikalien und Substanzen

AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)	CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
ACVA	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)	CPB	4-Cyanophenylboronsäure
Bdpg	4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> -Diphenyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl	DCBP	<u>D</u> iethyl-(4-cyanobenzyl)phosphonat
Bnmea	(N→B)-6-Methyl-1,3,6,2-dioxaborocan- 2-yl	DCI	1-( <u>D</u> icyanomethylen)indan
Bnpg	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl	DCM	<u>D</u> ichlormethan
Bpin	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl	DHPMA	2,3- <u>D</u> ihydroxypropylmethacrylat
Bprop	4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl	DMAc	<i>N,N</i> - <u>D</u> imethylacetamid
BMA	<i>n</i> - <u>B</u> utylmethacrylat	DMF	<i>N,N</i> - <u>D</u> imethylformamid
		DMSO	<u>D</u> imethylsulfoxid

DNBP	<u>D</u> iethyl-(4- <u>n</u> itro <u>b</u> enzyl)phosphonat	NPB	4- <u>N</u> itrophenyl <u>b</u> oronsäure
EG	<u>E</u> thylenglykol	NVBB	( <i>E</i> )-4-( $\beta$ - <u>N</u> itro <u>v</u> inyl) <u>b</u> enzen <u>b</u> oronsäure
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	PBzMA	<u>P</u> oly( <u>b</u> enzyl <u>m</u> ethacrylat)
EtOAc	Ethylacetat	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Tris(dibenzylidenacetone)di- palladium(0)
EtOH	Ethanol	PDHPMA	<u>P</u> oly(2,3- <u>d</u> i <u>h</u> ydroxypropyl <u>m</u> ethacrylat)
FBB	4- <u>F</u> ormyl <u>b</u> enzen <u>b</u> oronsäure	PG	<u>P</u> ropylenglykol (genauer 1,2-Propan- diol)
FTB	5- <u>F</u> ormylthiophen-2- <u>b</u> oronsäure	<sup>t</sup> Pr <sub>2</sub> EtN	<i>N</i> -Diisopropylethylamin
HEMA	<u>H</u> ydroxyethyl <u>m</u> ethacrylat	PVOH	Polyvinylalkohol
HMTETA	1,1,4,7,10,10- <u>H</u> examethyltriethylen- <u>t</u> etra <u>m</u> in	SMA	<u>S</u> olketal <u>m</u> ethacrylat
HQ	Hydrochinon	TBAF	<u>T</u> etra- <i>n</i> - <u>b</u> utylammoniumfluorid
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat	TCF	2-(Dicyanomethylen)-3-cyano-4,5,5- trimethyl-2,5-dihydrofuran
MEHQ	Mono <u>M</u> ethyl <u>E</u> ther of <u>H</u> ydroquinone ( <i>p</i> -Methoxyphenol)	THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydrofuran
MeOH	Methanol		
MMA	<u>M</u> ethyl <u>m</u> ethacrylat		

### NMR-Spektroskopie

NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance	bs	<u>b</u> reites <u>S</u> ingulett
gs-HMQC	<u>g</u> radient <u>s</u> electe <u>d</u> <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence	d	<u>D</u> ublett
COSY	<u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy	dd	<u>D</u> ublett von <u>D</u> ubletts
MAS	<u>M</u> agic <u>A</u> ngle <u>S</u> pinning	m	<u>M</u> ultiplett
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]	pt	<u>P</u> seudo <u>T</u> riplett
$^nJ_{XY}$	skalare Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen zwischen den Kernen X und Y [Hz]	q	<u>Q</u> uartett
		s	<u>S</u> ingulett
		t	<u>T</u> riplett

### ATR-FTIR-Spektroskopie

ATR	<u>A</u> bschwächte <u>T</u> otal <u>r</u> eflexion	br	breit ( <u>b</u> road)
FT	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformation	m	mittlere Intensität ( <u>m</u> edium)
IR	<u>I</u> nfrarot	s	starke Intensität ( <u>s</u> trong)
$\delta$	Deformationsschwingung	vs	sehr starke Intensität ( <u>v</u> ery <u>s</u> trong)
$\nu$	Valenzschwingung	w	schwache Intensität ( <u>w</u> weak)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]		

### UV/vis-Spektroskopie

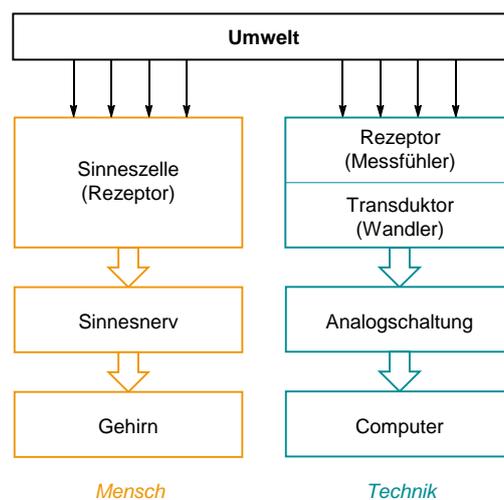
UV/vis	<u>U</u> ltraviolett/ <u>v</u> isible	$\lambda$	Wellenlänge [nm]
a.u.	<u>a</u> rbitrary <u>u</u> nit	$\lambda_{\max, \text{Abs}}$	Absorptionsmaximum [nm]
$\epsilon'$	spezifischer Extinktionskoeffizient [L·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$	Emissionsmaximum [nm]
$\epsilon_{\text{Modell}}$	molarer Extinktionskoeffizient [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{exc}}$	Anregungswellenlänge [nm]

# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung

Mit den fünf Sinnen – Sehen, Hören, Fühlen, Riechen und Schmecken – sind wir Menschen in der Lage, unsere Umwelt umfassend wahrzunehmen. Jedoch stoßen wir bei der Erfassung spezifischer Reize oft an unsere Grenzen. So können z.B. Hunde höhere Frequenzen hören als Menschen oder Fledermäuse sich mit Hilfe von Ultraschall orientieren. Mit Erfindungsgeist und Nutzung von Werkzeugen versuchte der Mensch schon früh seine körperlichen Defizite auszugleichen.

Seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts hat die zunehmende technologische Entwicklung dazu geführt, dass verschiedenste technische Sinnesorgane – sogenannte Sensoren – die menschliche Wahrnehmung erweitern. Unter Sensoren (lat. *sensus* = Gefühl, Empfindung) werden allgemein miniaturisierte Messfühler bzw. -aufnehmer verstanden, die auf bestimmte Änderungen des Umgebungszustandes reagieren. Hinsichtlich der Informationsaufnahme und -verarbeitung zeigen moderne Sensoren dabei weitgehende Analogien zum lebenden Organismus (Abbildung 1.1).<sup>[1,2]</sup>



**Abbildung 1.1** Funktionsanaloge biologischer und technischer Systeme.<sup>[1]</sup>

Im lebenden Organismus wandeln die Sinneszellen mit Hilfe bestimmter Rezeptorstrukturen u.a. chemische, thermische oder mechanische Umweltreize in elektrische Signale um. Diese werden nach Signalverstärkung in Form von Potentialimpulsen von den Nervenzellen zum Gehirn weitergeleitet. Die erhaltenen Informationen werden im Gehirn verarbeitet und umgesetzt. Analog dazu stehen bei Sensoren Rezeptoren mit der Umwelt in direkter Verbindung, die ebenfalls auf unterschiedliche Parameter reagieren. Die primären Informationen können mittels anknüpfendem Transduktor in elektrische Signale konvertiert werden. Moderne Sensoren enthalten neben dem Transduktor eine weitere Einheit zur Verstärkung und Vorverarbeitung des Signals, welches im Anschluss durch einen Computer gemessen und verarbeitet wird.<sup>[1,2]</sup> In Abbildung 1.2 ist das

Prinzip eines Sensors schematisch dargestellt. Aufgrund der Sensitivität gegenüber Änderungen verschiedenster Umgebungszustände ist das Anwendungsgebiet von Sensoren sehr umfangreich.

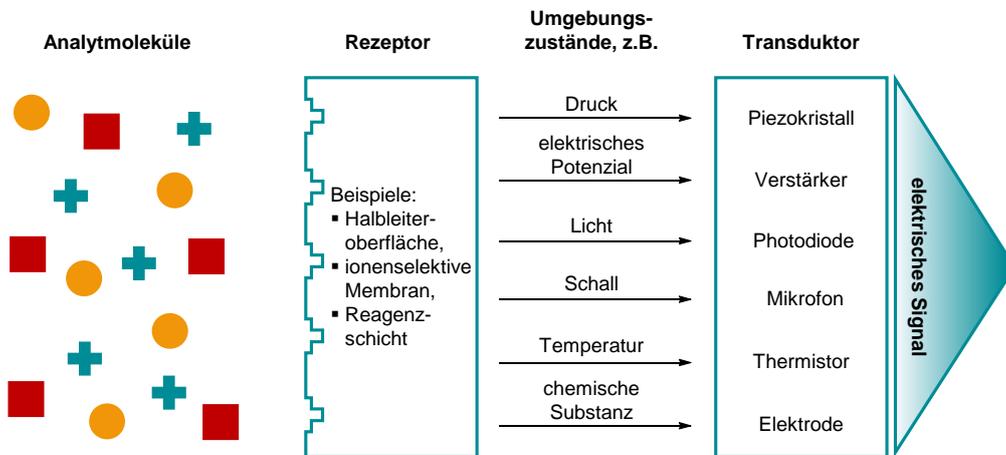


Abbildung 1.2 Prinzip eines Sensors.<sup>[3]</sup>

Die meisten Sensoren können dabei die menschlichen Sinne Sehen, Hören und Fühlen ersetzen und in ihrer Funktion sogar weitgehend übertreffen. Empfindungen, wie Riechen und Schmecken, können in der Technik als Ergebnisse einer chemischen Analytik der Umwelt angesehen werden und lassen sich lediglich durch chemische Sensoren imitieren.<sup>[1]</sup>

Als chemische Sensoren werden Messwertfühler verstanden, die Moleküle oder Ionen selektiv sowie reversibel binden und die Konzentration bzw. Aktivität der erfassten Spezies in elektrische Signale umwandeln.<sup>[3-5]</sup> Diese werden nach der Art des Analyten bzw. nach der Art der physikochemischen Signalumwandlung klassifiziert und in verschiedene Gruppen eingeordnet (Tabelle 1.1). Je nachdem, ob die analytisch-chemische Selektivität (links) oder die Sensitivität (rechts) im Vordergrund steht, erfolgt die Benennung des chemischen Sensors nach einer Gruppe der entsprechenden Kategorie.<sup>[3]</sup>

Tabelle 1.1 Klassifikation der chemischen Sensoren.<sup>[1,3]</sup>

Art des Analyten	Beispiele	Art der Transduktion	Messprinzip/Messgröße
Anionen	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Elektrochemisch	Amperometrie, Feldeffekt, Potentiometrie, Voltammetrie
Kationen	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Elektrisch	Elektrolytleitfähigkeit, Oberflächenleitfähigkeit
Kohlenhydrate <sup>a</sup>	Glucose, Fructose, Galactose, Mannose	Massensensitiv	Resonanzfrequenz eines Piezokristalls
Gase	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , niedere Alkane	Magnetisch	Paramagnetismus
u.a.		Optisch	Absorption, Fluoreszenz, Lumineszenz, Reflexion, Brechungsindex, Lichtstreuung
		Thermisch	Adsorptionswärme, Reaktionswärme

<sup>a</sup> zählt schon zu den Biosensoren (Spezialfall eines chemischen Sensors, in dem der Erkennungsprozess biologisch abläuft, z.B. durch Enzym/Substrat-Wechselwirkung)

Auf dem Gebiet der chemischen Sensoren, welches sich mit der qualitativen und quantitativen Erkennung von verschiedenartigen Anionen beschäftigt, wird seit mehreren Jahren intensiv geforscht.<sup>[6-10]</sup> Dabei steht vorwiegend die Entwicklung neuer Sensormoleküle im Fokus, während der Rest der Sensorik, wie z.B. die stationäre Phase, oft vernachlässigt wird.<sup>[5]</sup> Erste Sensormoleküle, die zur Erkennung von Anionen geeignet sind, wurden von PARK und SIMMONS entwickelt und basieren auf makrobicyclischen Ammoniumkäfigen. Hiermit wurden vor allem Halogenide durch elektrostatische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen gebunden (Schema 1.1).<sup>[6]</sup>



**Schema 1.1** Makrobicyclischer Ammoniumkäfig zur Erkennung von Halogeniden.<sup>[6]</sup>

Im Hinblick auf biologische, chemische und medizinische Anwendungen, wie z.B. bei der Trinkwasserbehandlung, der Zahnpflege oder der Behandlung von Osteoporose, spielt die Detektion von Fluorid-Ionen eine besondere Rolle.<sup>[11]</sup> Eine Vielzahl von fluoridsensitiven Verbindungen, die nichtkovalente Wechselwirkungen mit dem Fluorid eingehen, sind bereits bekannt. Dazu zählen z.B. Harnstoffe<sup>[12]</sup>, Amide<sup>[13]</sup>, Pyrrole<sup>[14]</sup>, Imidazolium-<sup>[15]</sup> und Pyridiniumverbindungen<sup>[16]</sup>.

Fluorid-Ionen können aber auch durch Orbitalüberlappung mit einer LEWIS-sauren elektronenarmen Verbindung eine kovalente Wechselwirkung ausbilden und somit detektiert werden. Aufgrund ihrer geringen Größe im unsolvatisierten Zustand (Ionenradius = 133 pm)<sup>[17]</sup>, der hohen Elektronegativität sowie der geringen Polarisierbarkeit gehören Fluorid-Ionen zu den harten LEWIS-Basen und reagieren daher bevorzugt mit harten LEWIS-Säuren, wie z.B. Organoborverbindungen. In den letzten 20 Jahren hat das Interesse an borhaltigen Rezeptoren stetig zugenommen. Dabei haben sich vor allem Triarylborane<sup>[18-22]</sup>, Arylboronsäuren<sup>[23-28]</sup> sowie Arylboronsäureester<sup>[29-33]</sup> als geeignete Fluoridsensormoleküle etabliert.

## 1.2 Zielsetzung

Vorangegangene Arbeiten aus dem Arbeitskreis SPANGE haben gezeigt, dass niedermolekulare chromophore Arylboronsäureester als geeignete Sensormoleküle für Anionen, wie z.B.  $F^-$  oder  $CN^-$ , fungieren.<sup>[30-32]</sup> Durch die Wechselwirkung des  $sp^2$ -hybridisierten Bor-Atoms mit LEWIS-Basen wurden dabei die elektronischen Eigenschaften der Borylsubstituenten von elektronisch neutral zu elektronendonierend geschaltet und in Kombination mit Akzeptorgruppen push-pull- $\pi$ -Systeme generiert (siehe Kap. 2.2.2, Schema 2.10). Dies führte zu neuen physikochemischen Eigenschaften, die sich von denen der unkoordinierten Borverbindung, z.B. durch ausgeprägte

bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorption oder verändertes Fluoreszenzverhalten, signifikant unterschieden.

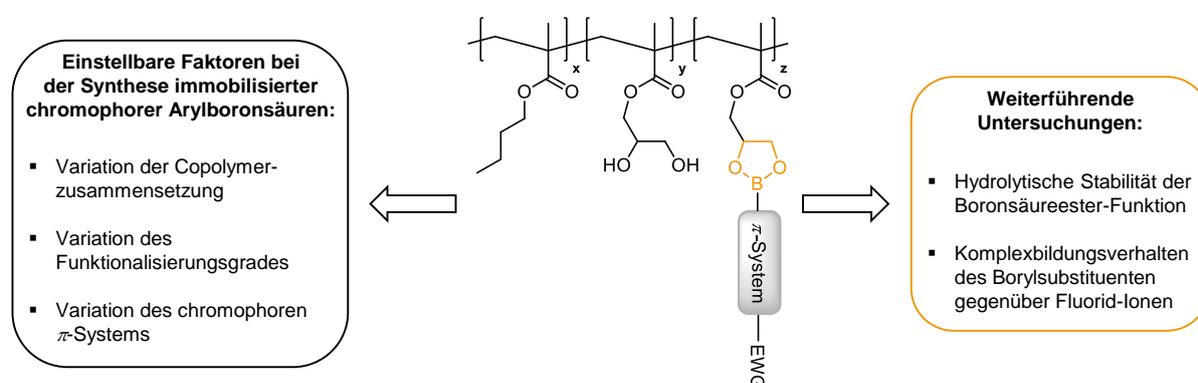
Für eine technische Anwendung sind einzelne Sensormoleküle oft nur bedingt geeignet, da diese schnell diffundieren und sich nur für kurze Zeit erfassen lassen bzw. nur einmal pro Messung verwendbar sind. Aus diesem Grund werden Sensormoleküle häufig an polymere Materialien oder Partikeloberflächen kovalent gebunden. Ein zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, derartige Borchromophore an eine lösliche polymere Matrix zu immobilisieren und nachfolgend deren Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen zu untersuchen. Sowohl die Borchromophore als auch die verwendeten Polymere müssen dabei eine Funktionalität tragen, die eine Verknüpfung beider Verbindungsklassen ermöglicht. Es ist bekannt, dass freie Boronsäuren und 1,2- bzw. 1,3-Diole in einer Gleichgewichtsreaktion leicht entsprechende Boronsäureester unter Wasserabspaltung bilden.<sup>[30-34]</sup> In der vorliegenden Arbeit soll auf diese Weise eine Immobilisierung an eine polymere Matrix erfolgen.

Das Ausgangspolymer sollte, wie bereits eben erwähnt, definierte 1,2- oder 1,3-Diol-Funktionen tragen. Prinzipiell kommen hierbei Polysaccharide oder andere Hydroxylgruppen-tragende Polymere, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVOH) oder Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat) (PDHPMA), in Frage. Für die Synthese, die Aufklärung der molekularen Struktur sowie für weiterführende Untersuchungen ist es wichtig, dass die Polymere sowie die funktionalisierten Polymere gut löslich sind. Native Polymere oder PVOH stellen diesbezüglich kein optimales Ausgangsmaterial dar, da diese mit Boronsäuren Vernetzungsreaktionen eingehen bzw. der 1,2- oder 1,3-Diol-Gehalt bei PVOH aus intrinsischen Gründen (Nachbargruppeneffekte), bedingt durch dessen Herstellung, nicht genau eingestellt werden kann.<sup>[35-38]</sup> Im Vergleich dazu lassen sich Polymethacrylate und entsprechende Copolymere allgemein gut verarbeiten und sind u.a. aufgrund ihrer Transparenz und relativ hohen chemischen Beständigkeit für optische Anwendungen eine interessante Polymerklasse.<sup>[39,40]</sup> Um Vernetzungsreaktionen weitgehend zu vermeiden, sollen vorwiegend Copolymere bestehend u.a. aus 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat mit geringem 1,2-Diol-Gehalt zum Einsatz kommen. Der Untersuchungsgegenstand soll hierbei auf der Synthese von Polymethacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungsverhältnissen liegen. Folgende Fragestellungen standen dabei im Mittelpunkt:

- Welches Methacrylat-Comonomer ist für die radikalische Copolymerisation von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat geeignet, um eine gute Löslichkeit des resultierenden Copolymers in organischen Lösungsmitteln, wie Toluol oder DCM, zu gewährleisten?
- Welche Polymerkonstitution (z.B. statistische Copolymere, Blockcopolymere, Homopolymere) liegt überwiegend in den entsprechenden Copolymeren vor?
- Können Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (z.B. Einfluss auf den Glasübergangspunkt) der jeweiligen 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere abgeleitet werden?

Dafür sollen vorrangig Analysemethoden, wie z.B. NMR- und IR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie, ESI/MALDI-TOF-Massenspektrometrie, Thermogravimetrische Analyse sowie Dynamische Differenzkalorimetrie herangezogen werden.

Für die Immobilisierung der chromophoren Arylboronsäuren an polymere 1,2-Diole müssen diese in freier Form vorliegen. Im Vergleich zu entsprechenden Estern sind die Synthesen freier Boronsäuren allerdings mit einem wesentlich höheren Aufwand verbunden, was nachfolgend in der Arbeit gezeigt wird. Als chromophore Arylboronsäuren werden monoborylierte Chromophor-Grundgerüste anvisiert, welche bereits in Vorarbeiten im Arbeitskreis<sup>[30-32]</sup> vielversprechende physikochemische Eigenschaften bezüglich ihres Sensorverhaltens zeigten. Dazu zählen Indanon- und Tricyanofuran-Derivate sowie ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme mit einem Nitro- bzw. Cyano-Akzeptor. Neben der Synthese der freien chromophoren Arylboronsäuren ist das zentrale Ziel, diese an ausgewählte 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere zu immobilisieren. Als Synthesewerkzeug dient hierfür die Kondensationsreaktion. Diese polymeranaloge Reaktion eines 1,2-Diolgruppen-tragenden Copolymers mit einer Arylboronsäure zum entsprechenden Borchromophor-funktionalisierten Copolymer wird dabei in dieser Arbeit durchweg als Immobilisierung bezeichnet. Variationsmöglichkeiten, wie z.B. das chromophore  $\pi$ -System, der Funktionalisierungsgrad der Diol-Einheiten oder die Copolymerzusammensetzung des Ausgangscopolymers sind dabei Untersuchungsgegenstand (Schema 1.2, links).



**Schema 1.2** Verallgemeinerte Struktur der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren (Mitte) mit Angaben über Syntheseveränderungen (links) sowie weiterführende Untersuchungen (rechts).

Darüber hinaus werden niedermolekulare Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol als Referenz hergestellt, um die Charakterisierung der immobilisierten Arylboronsäuren mittels NMR- und IR-Spektroskopie zu erleichtern sowie die optischen Eigenschaften miteinander zu vergleichen.

Im Hinblick auf die Synthese und Charakterisierung der immobilisierten Arylboronsäuren kommen folgende Fragen auf:

- Ist es generell möglich, chromophore Arylboronsäuren mit Hilfe einer polymeranalogen Reaktion an eine Polymethacrylat-Matrix zu immobilisieren?
- Bleiben die physikochemischen Eigenschaften der Chromophore trotz Einbettung an eine polymere Matrix erhalten?
- Können unter Berücksichtigung der in Schema 1.2 (links) aufgeführten Faktoren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (z.B. Einfluss auf den Glasübergangspunkt, Aggregationsverhalten, etc.) abgeleitet werden?

Am Beispiel einer immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren soll zudem die hydrolytische Stabilität im Vergleich zu niedermolekularen Modellverbindungen untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hierbei, ob die polymere Umgebung einen Einfluss auf die Hydrolyse der Boronsäureester-Funktion hat. Dazu sollen die entsprechenden Verbindungen schrittweise mit dest. H<sub>2</sub>O versetzt und NMR-spektroskopisch analysiert werden.

Nach umfassender Untersuchung der hergestellten funktionalisierten Copolymere soll nun deren Eignung als Sensormaterial festgestellt werden. Dazu soll das Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren gegenüber Fluorid-Ionen untersucht werden. Bisherige Arbeiten haben gezeigt, dass dadurch signifikante Effekte auf die chromophoren Eigenschaften resultieren. Mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie soll dieses Verhalten zunächst mit dem der entsprechenden Modellverbindungen verglichen werden. Neben dem Einfluss von noch vorhandenen Diol-Einheiten auf die Bor-Fluorid-Adduktbildung soll außerdem untersucht werden, ob die BMA-Einheiten die Zugänglichkeit des Bor-Atoms für die Fluorid-Ionen beeinträchtigen.

## 2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

### 2.1 Polymethacrylate

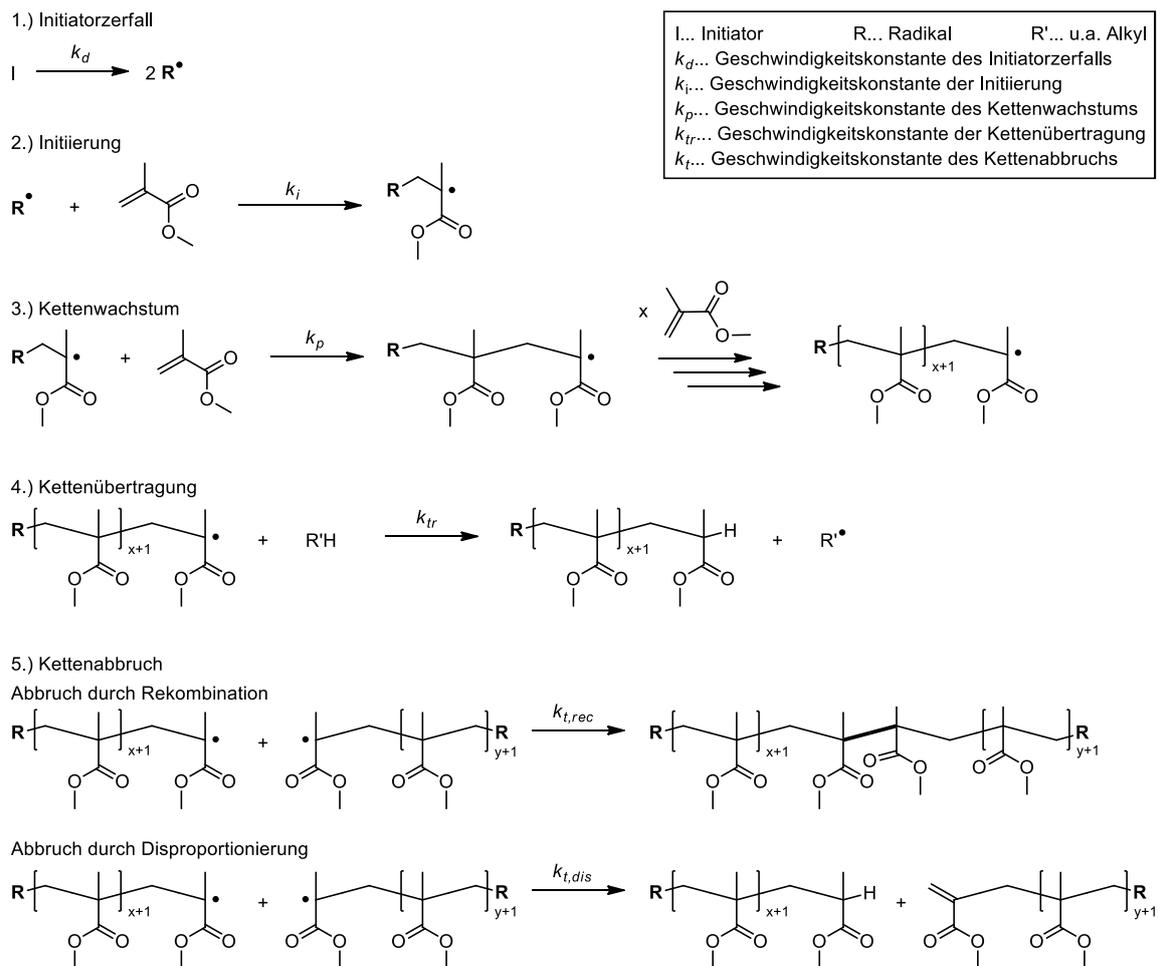
Polymethacrylate sind synthetische Polymere aus Estern der Methacrylsäure, die bereits in den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts zufällig von FITTIG entdeckt wurden.<sup>[41,42]</sup> Aufgrund der fehlenden Kenntnis zu Polymerisationen schenkte der Organiker damals den erhaltenen Polymerisationsprodukten keine Beachtung und stufte diese als unerwünschte Nebenprodukte ein. Erst im Jahr 1901 gelang RÖHM mit seinen Forschungsarbeiten der Durchbruch auf dem Gebiet der Polyacrylsäureester. Durch die Gründung der Firma Röhm & Haas fanden die entwickelten Polyacrylate unmittelbare Anwendung als Kunststoffe. Mit der Zeit stieg auch das Interesse an der Herstellung von Polymeren bestehend aus den strukturverwandten Methacrylaten.<sup>[43]</sup> Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) als harte, glasartige Platten gewonnen. Seit 1933 wird PMMA nun unter dem Handelsnamen Plexiglas<sup>®</sup> kommerziell vermarktet und ist heute das weltweit am meisten produzierte Polymethacrylat.<sup>[44]</sup>

#### 2.1.1 Herstellung über radikalische Polymerisation

Handelsübliche Polymethacrylate werden vorwiegend über eine freie radikalische Polymerisation unter Zusatz geeigneter Initiatoren hergestellt. Die freie radikalische Polymerisation von Methacrylaten kann dabei über verschiedenste Verfahren, wie Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, erfolgen. Je nach Anwendungszweck der Polymethacrylate wird ein dafür geeignetes Polymerisationsverfahren gewählt. Starre PMMA-Platten werden z.B. durch Substanzpolymerisation in einem Gießverfahren gewonnen. Die Substanzpolymerisation ermöglicht es hierbei, hochreine Polymere herzustellen, die lediglich von dem eingesetzten Monomer und dem Initiator verunreinigt sein können. Die bei diesem Verfahren beachtliche freiwerdende Wärme sowie die enorme Volumenkontraktion (bei PMMA etwa 21 %<sup>[45]</sup>) können durch einen stufenweisen Polymerisationsablauf reguliert werden. Lösungs-, Emulsions- und Suspensionspolymerisationen kommen hingegen bei der Herstellung von formbaren Polymethacrylat-Produkten zum Einsatz.<sup>[43,46]</sup>

#### *Die freie radikalische Polymerisation von MMA*

Die radikalische Polymerisation von MMA gehört zu den am besten untersuchten Kettenwachstumsreaktionen.<sup>[47-51]</sup> Die Teilschritte dieser Polymerisation sind in Schema 2.1 dargestellt.



**Schema 2.1** Teilschritte der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der freien radikalischen Polymerisation ist hierbei der Zerfall des Initiators (Schema 2.1, Schritt 1). Die Zerfallsgeschwindigkeit ist temperatur- und lösungsmittelabhängig und wird durch die Zerfallskonstante  $k_d$  charakterisiert. Als Initiatoren werden bei der Polymerisation von MMA vorwiegend thermisch instabile Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) oder Peroxide wie Dibenzoylperoxid in der Industrie eingesetzt.

Durch homolytische Spaltung mittels thermischer Anregung werden aus dem entsprechenden Initiator jeweils zwei freie Radikale erzeugt (Schema 2.1, Schritt 1). Der Initiatorzerfall verläuft dabei nach Reaktion erster Ordnung. Aufgrund von Nebenreaktionen, wie z.B. die Rekombination mit sich selbst, stehen jedoch nicht alle gebildeten Initiatorradikale ( $R^\bullet$ ) für die Polymerisation zur Verfügung. Die Menge an Radikalen, welche effektiv das Kettenwachstum auslösen, wird durch die Radikalausbeute  $f$  wiedergegeben. Unter Berücksichtigung der Bildung von zwei Radikalen pro Initiatormolekül sowie der Radikalausbeute  $f$  ergibt sich für die Radikalbildungsgeschwindigkeit  $v_r$  folgende Gleichung:

$$v_r = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 f k_d [I] \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Der Einbau des ersten Monomers erfolgt indem das Initiatorradikal die weniger gehinderte, partial positivere Seite der Methacrylat-Vinyl-Doppelbindung angreift (Schritt 2), wodurch der eigentliche Start der Polymerisation ausgelöst wird. Die Startgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung  $k_i$  bestimmt und ergibt sich aus der Gleichung 2.2:

$$v_i = \frac{d[R_{\text{MMA}}^\bullet]}{dt} = k_i [R^\bullet] [M] \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Unter der Annahme, dass Initiatorradikale ( $R^\bullet$ ) durch den Initiatorzerfall entstehen und sofort bei der Startreaktion verbraucht werden, gilt Gleichung 2.3:<sup>[52]</sup>

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_r - v_i = 0 \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Dadurch kann die Startgeschwindigkeit  $v_i$  zudem wie folgt beschrieben werden:

$$v_i = \frac{d[R_{\text{MMA}}^\bullet]}{dt} = 2 f k_d [I] \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Das gebildete Methacrylatradikal ( $R_{\text{MMA}}^\bullet$ ) wächst durch Anlagerung weiterer Monomere zu einer Radikalkette ( $P^\bullet$ ) heran (Schritt 3). Dabei wird die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Reaktion durch die Konzentration an PMMA-Radikalen und der noch vorliegenden Monomere bestimmt, vorausgesetzt alle Polymerradikale weisen die gleiche Reaktivität auf. Der Verbrauch an Monomeren bei Start- und Abbruchsreaktion ist im Vergleich zur Wachstumsreaktion vernachlässigbar klein (Bedingung: Polymerisationsgrad  $\geq 100$ ), so dass die Geschwindigkeit des Kettenwachstums  $v_p$  annähernd gleich der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ist (Gl. 2.5).

$$v_{Br} \approx v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet] [M] \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Unter der Annahme des Quasistationaritätsprinzips nach BODENSTEIN lässt sich die Polymerradikalkonzentration  $[P^\bullet]$  ermitteln:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = v_i - v_t = 0 \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Dieses Prinzip besagt hierbei, dass nach Reaktionsbeginn die Konzentration an Radikalen stetig zunimmt und in dem Maße wie diese ansteigt, Abbruchreaktionen einsetzen und somit Radikale wieder verschwinden. Es stellt sich eine quasistationäre Radikalkonzentration ein.<sup>[39,52]</sup>

Das Wachstum einer PMMA-Kette kann jedoch durch Kettenübertragungsreaktionen zum Monomer, zu anderen PMMA-Ketten, zum Initiator, zum Lösungsmittel oder zu gezielt eingesetzten Kettenüberträgern, wie Mercaptanen, beendet werden (Schritt 4). Die Übertragungsgeschwindigkeit kann unter Berücksichtigung von nur einer Art von Übertragungsreaktion (z.B. zu einem Kettenüberträger  $R'H$ ) durch Gleichung 2.7 ausgedrückt werden:

$$v_{tr} = k_{tr} [P^\bullet] [R'H] \quad (\text{Gl. 2.7})$$

In erster Linie hat die Übertragung einen Einfluss auf den Polymerisationsgrad des Polymers  $P_n$ . Dieser entspricht hierbei der Anzahl der Grundbausteine einer PMMA-Kette und spiegelt den Quotient aus der Wachstumsgeschwindigkeit und der Summe aus Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeit wider (Gl. 2.8 und Gl. 2.9):

$$P_n = \frac{v_p}{v_t + \sum v_{tr}} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

bzw.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{v_t}{v_p} + \frac{\sum v_{tr}}{v_p} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wird dabei im Idealfall nicht beeinflusst, so dass das Maß für die Übertragung häufig nicht durch die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung  $k_{tr}$  angegeben wird, sondern vielmehr als relative Übertragungskonstante  $C_{tr}$  (Gl. 2.10). Diese ergibt sich aus dem experimentell leichter zugänglichen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Übertragung und Wachstum.<sup>[52]</sup>

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Die Übertragungskonstante  $C_{tr}$  kann experimentell über die Methode nach MAYO mit der Gleichung 2.11 bestimmt werden.<sup>[53]</sup> Diese Gleichung wird durch Verwendung der Gl. 2.9 unter Vereinfachung des ersten Terms auf der rechten Seite – Kehrwert des Polymerisationsgrades in Abwesenheit des Überträgers ( $1/P_{n,0}$ ) – sowie nach Einsetzen der Gleichungen 2.5 und 2.7 unter Berücksichtigung der Gl. 2.10 erhalten.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_{tr} \frac{[R'H]}{[M]} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Durch Rekombination zweier PMMA-Radikalketten oder durch Disproportionierung wird die Polymerisation schließlich terminiert (Schritt 5). In beiden Fällen folgt die Geschwindigkeit der Terminierung  $v_t$  den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion zweiter Ordnung und ist durch Gleichung 2.12 gegeben.

$$v_t = - \frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_t [P^\bullet]^2 \quad (\text{Gl. 2.12})$$

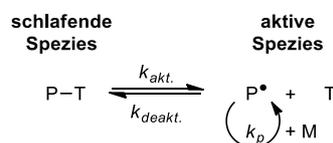
Durch Einsetzen der Geschwindigkeitsausdrücke  $v_i$  (Gl. 2.4) und  $v_t$  (Gl. 2.12) in die Gleichung 2.6 und unter Berücksichtigung der Gl. 2.5 ergibt sich für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit folgende Gleichung:

$$v_{br} = k_p \sqrt{\frac{f k_d}{k_t}} \sqrt{[I]} [M] \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Diese Gleichung ist als Quadratwurzelgesetz der freien radikalischen Polymerisation bekannt. Daraus ist ersichtlich, dass die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit proportional der Monomerkonzentration bzw. der Quadratwurzel aus der Initiatorkonzentration ist. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit hängt zudem von den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  und  $k_t$ , die vorwiegend durch die Struktur des Monomers beeinflusst werden, bzw. von  $k_d$ , welche über den verwendeten Initiator bestimmt wird, ab.

### Die kontrollierte radikalische Polymerisation

In den letzten Jahrzehnten entwickelte sich ein neues Forschungsgebiet, welches sich mit der Unterdrückung irreversibler Kettenabbrüche sowie der Kontrolle von Molekulargewicht, Polydispersität und Kettenendfunktionalität bei radikalischen Polymerisationen beschäftigt. Unter den sogenannten kontrollierten radikalischen Polymerisationen sind vor allem die Nitroxide Mediated Polymerization (NMP)<sup>[54,55]</sup>, die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)<sup>[56–60]</sup> sowie die Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT)<sup>[61–63]</sup> bekannt. Alle drei Techniken basieren auf dem dynamischen Gleichgewicht zwischen einer sogenannten schlafenden Spezies und einer aktiven, wachsenden Spezies (Schema 2.2).

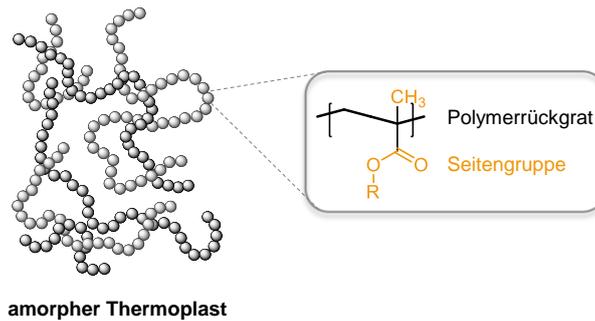


**Schema 2.2** Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Dieses Gleichgewicht wird durch Zusatz von Kontrollreagenzien erzeugt, die entweder eine reversible Deaktivierung (persistente Radikale bei NMP bzw. Übergangsmetallkomplexe bei ATRP) oder eine reversible Kettenübertragung (Iodid- oder Dithioesterverbindungen bei RAFT) bewirken.<sup>[64]</sup> Die Polymerisationstechniken ATRP und RAFT sind dabei für eine Vielzahl an Monomeren, einschließlich Methacrylaten, geeignet. Die NMP ist dagegen weniger vielseitig, allerdings mittlerweile auch für Methacrylatmonomere anwendbar.<sup>[65]</sup>

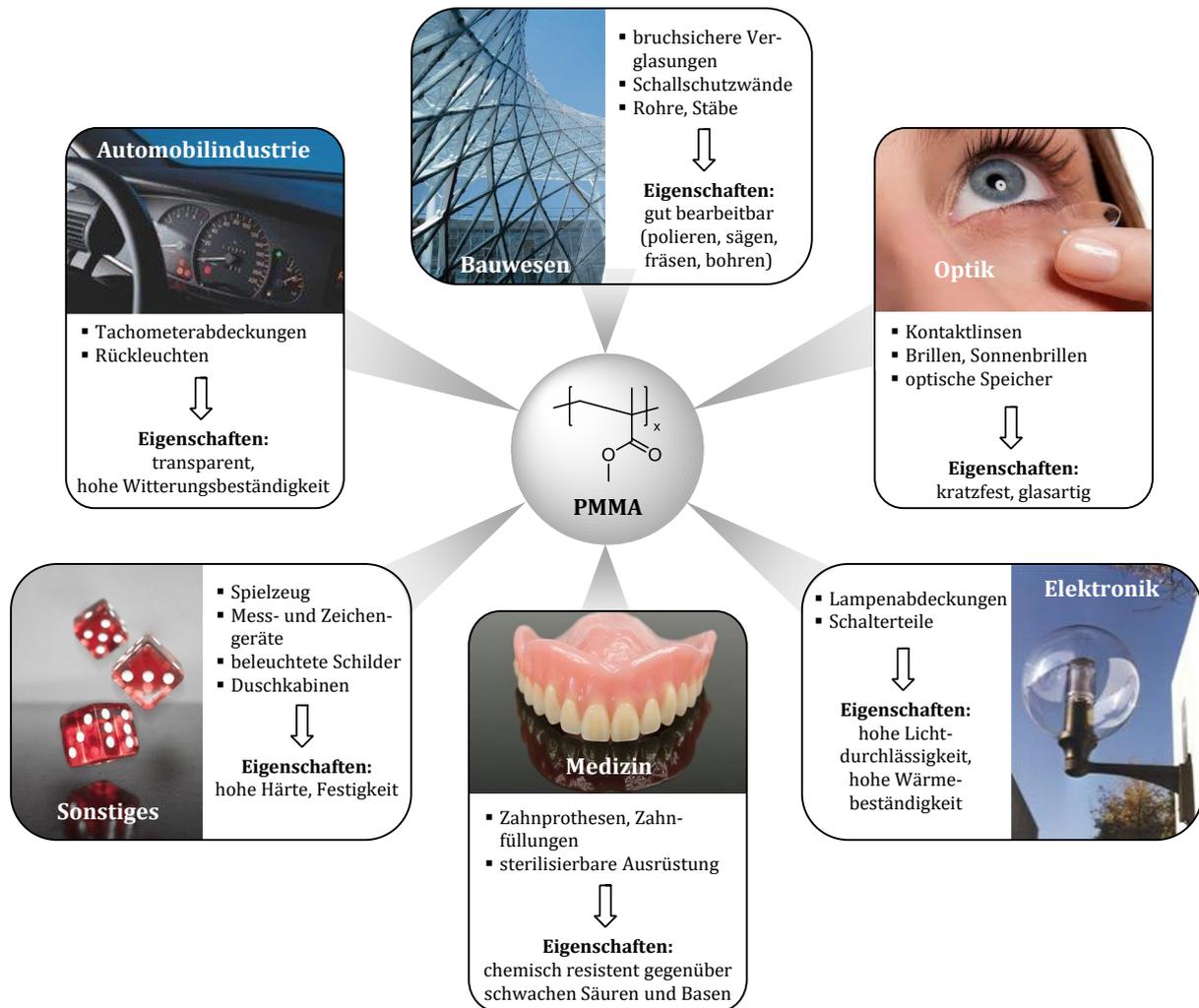
### 2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Polymethacrylate bestehen aus linear unverzweigten Kettenmolekülen, die ineinander verknäueln und verschlauft vorliegen. Trotz gleichmäßiger Molekülstruktur und innerer Kettenbeweglichkeit können diese i.d.R. kein Kristallgitter aufbauen und gehören somit zu den amorphen Thermoplasten (Abbildung 2.1).<sup>[66]</sup>



**Abbildung 2.1** Amorphe Struktur eines Polymethacrylats (R = u.a. Alkyl).

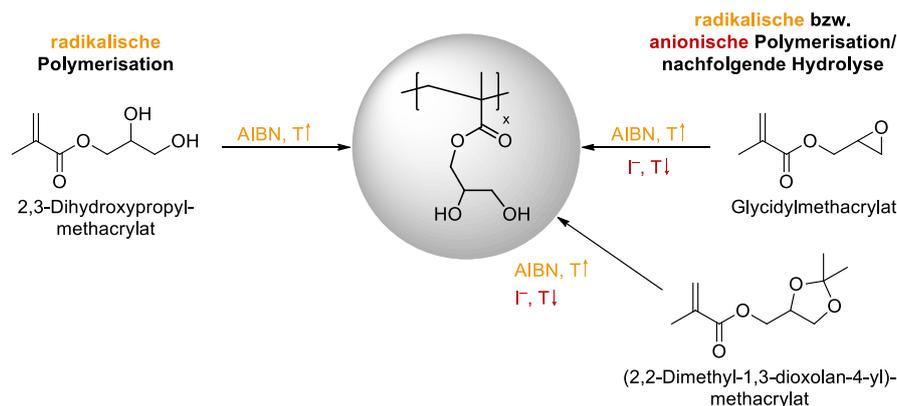
Die an der C–C-verknüpften Hauptkette befindlichen Methylgruppen haben einen großen Einfluss auf einige Eigenschaften der Polymethacrylate. Das dadurch eingeschränkte Rotationsvermögen der Hauptkette verleiht ihnen z.B. eine hohe Kettensteifigkeit im Vergleich zu Polyacrylaten, wodurch es zu hohen Glastemperaturen, hoher mechanischer Festigkeit und verminderter Flexibilität kommt. Polymethylmethacrylat ist z.B. einer der härtesten Thermoplaste und weist eine kratzfeste, polierfähige Oberfläche auf. Das Polymerrückgrat der Polymethacrylat-Ketten ist zudem reaktionsträge und sorgt somit für eine gute chemische Beständigkeit gegenüber schwachen Säuren und Basen, eine geringe Neigung zur Hydrolyse und eine hohe Witterungsbeständigkeit. Die Eigenschaften der Polymethacrylate werden jedoch auch von der Art der Substituenten an der Ester-Funktion bestimmt. Die Glastemperatur sowie die Härte der Polymethacrylate sinken beispielsweise mit zunehmender Länge des Alkylrestes an der Ester-Funktion (bis ca. 12 C-Atome, bei längeren Alkylketten: Anstieg der Härte durch zunehmende Kristallinität der Seitenketten), während die Dehnbarkeit und die Klebrigkeit der Polymere zunimmt. Weitere Besonderheiten der Polymethacrylate sind ihre ausgezeichneten optischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Transparenz, hohe Lichtdurchlässigkeit sowie hohe UV-Stabilität, und ihre guten elektrischen Isoliereigenschaften. Durch ihre Formbeständigkeit in der Wärme lassen sich Polymethacrylate außerdem einfach u.a. durch Fräsen, Kleben oder Schweißen bearbeiten. Bei höheren Temperaturen (> 180 °C) sind sie plastisch verformbar und können in Extrusions- und Spritzgießverfahren eingesetzt werden.<sup>[39,67,40]</sup> Polymethacrylate, besonders das Polymethylmethacrylat, finden aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften im Vergleich zu anderen Polymeren vielseitig Anwendung. Die Hauptanwendungen liegen dabei in den Branchen Automobilindustrie, Bauwesen, Elektronik, Medizin und Optik. Einige ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch den Einsatz von Comonomeren (u.a. andere Alkyl-, Aryl-methacrylate oder auch Styren) ist es zudem möglich, die Eigenschaften nach Wunsch weiter anzupassen.



**Abbildung 2.2** Ausgewählte Beispiele für die Anwendung von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Branchen sowie einige Eigenschaften, weswegen PMMA in den jeweiligen Branchen u.a. eingesetzt wird.<sup>[40,68-73]</sup>

### 2.1.3 1,2-Diol-funktionalisierte Polymethacrylate

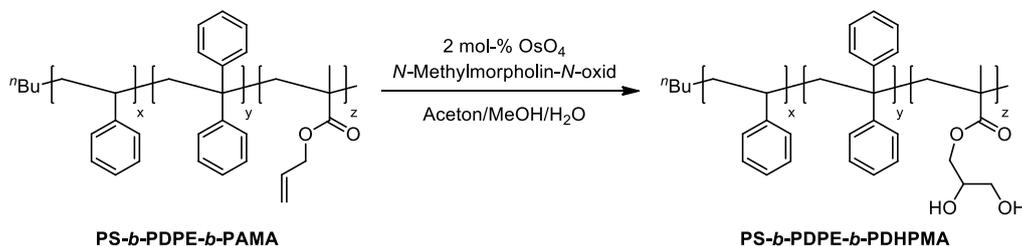
Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat) (PDHPMA) hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zunehmend als hydrophiles Homopolymer bzw. als Block in amphiphilen Copolymeren auf dem Forschungsgebiet der Polymethacrylate erwiesen.<sup>[74-79]</sup> Im Vergleich zu Poly(2-hydroxypropylmethacrylat) ist es durch die zusätzliche OH-Funktion deutlich hydrophiler und in Wasser löslich.<sup>[74]</sup> Zudem weist PDHPMA eine hohe Glasübergangstemperatur auf. Mit anderen wasserunlöslichen Polymethacrylaten, wie z.B. Poly(2-ethoxyethylmethacrylat), bildet es Copolymere, die in Wasser hervorragend quellen und dennoch gute mechanische Eigenschaften zeigen.<sup>[75]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften werden Homopolymere bzw. lineare oder vernetzte Copolymere aus 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat als superabsorbierende Hydrogele u.a. in Kontaktlinsen<sup>[75,76]</sup>, als Dimensionsstabilisatoren bei der Holzbehandlung<sup>[77]</sup> sowie als Komponente in kosmetischen Produkten oder Dentalmaterialien<sup>[78,79]</sup> angewendet. Die Herstellungsmöglichkeiten von PDHPMA sind hierbei vielseitig (Schema 2.3).



**Schema 2.3** Übersicht über mögliche Syntheserouten zur Herstellung von PDHPMA.

Durch radikalische Polymerisation kann das Polymer sowohl ausgehend vom Monomer 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat als auch von den Diol-geschützten Monomeren, wie Glycidylmethacrylat oder (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methacrylat, und nachfolgende Hydrolyse gewonnen werden.<sup>[80–82]</sup> In einzelnen Fällen wurde PDHPMA auch über eine anionische Polymerisation bei tiefen Temperaturen hergestellt, wobei hier jedoch nur die Diol-geschützten Monomere als Ausgangsmaterial in Frage kommen.<sup>[83–85]</sup>

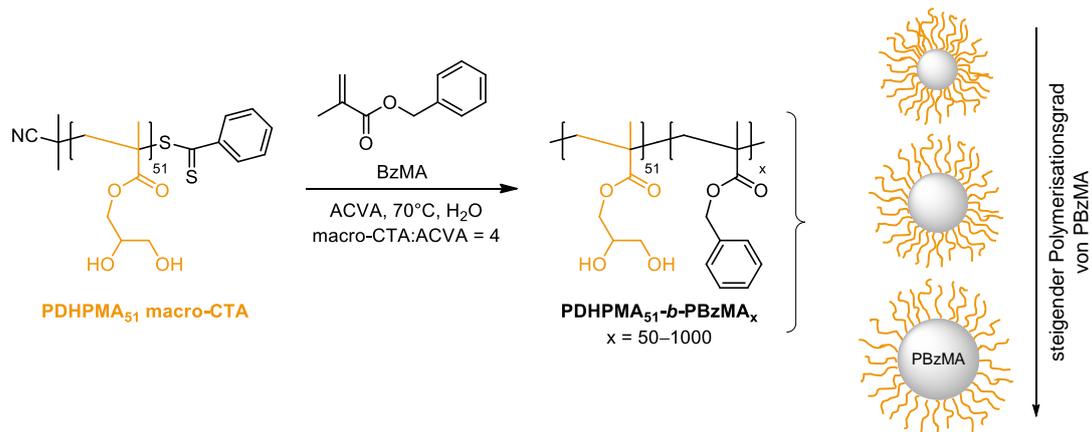
Zhang *et al.* gelang es zudem PDHPMA-Blöcke über eine *cis*-Dihydroxylierung von Poly(allylmethacrylat) mit Osmiumtetroxid zu generieren (Schema 2.4).<sup>[86]</sup>



**Schema 2.4** Herstellung eines amphiphilen Blockcopolymer durch *cis*-Dihydroxylierung der enthaltenen Allylmethacrylat-Einheiten mit Osmiumtetroxid.<sup>[86]</sup>

PDHPMA-basierende amphiphile Blockcopolymer werden jedoch vorwiegend über kontrollierte radikalische Polymerisationen, wie ATRP<sup>[74,87,88]</sup> und RAFT<sup>[89,90]</sup> hergestellt. Gegenstand der Untersuchungen ist dabei u.a. deren Aggregationsverhalten in wässrigen Medien.

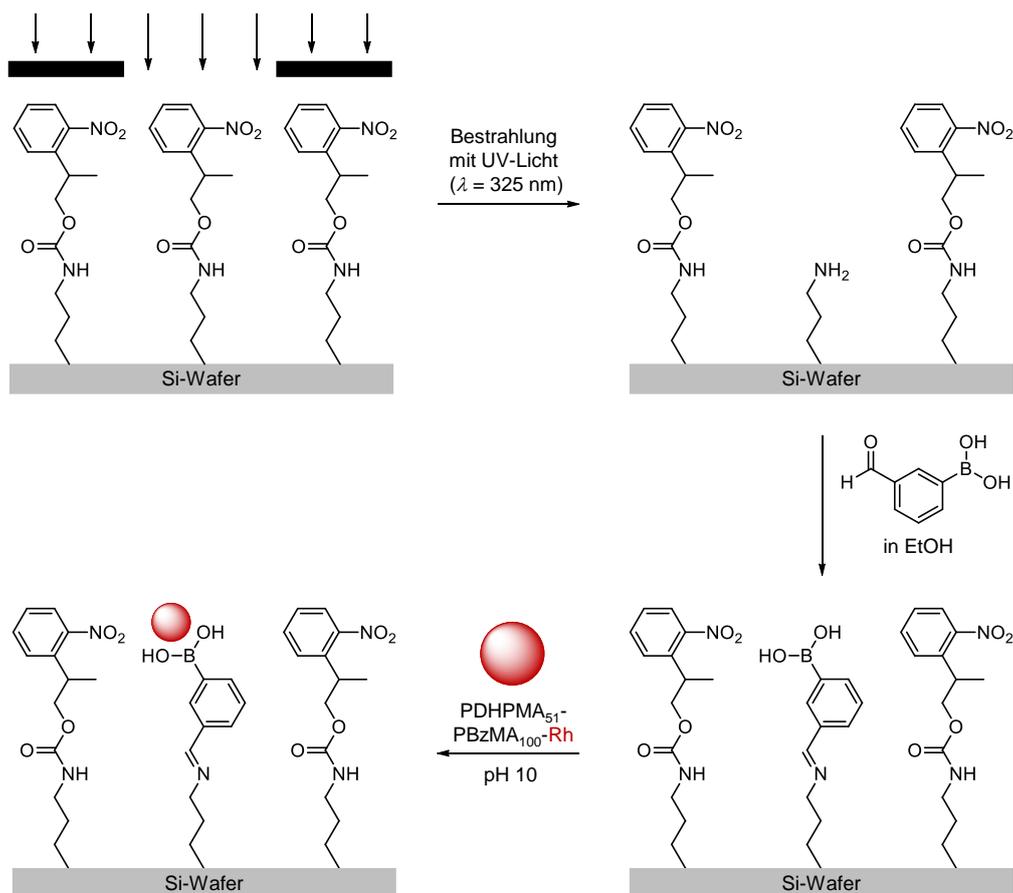
Der Arbeitskreis um ARMES berichtete z.B. über die RAFT-Emulsionspolymerisation von einem Diblockcopolymer aus PDHPMA und Poly(benzylmethacrylat) (PBzMA), welches sphärische Nanopartikel bildet (Schema 2.5). Durch die Variation des Polymerisationsgrades von PBzMA wurden Partikel mit verschiedenen Teilchendurchmessern im Bereich von 20–200 nm erhalten. Der integrierte PHDPMA-Block fungierte in diesem Fall als sterischer Stabilisator.



**Schema 2.5** Synthese von sphärischen PDHPMA<sub>51</sub>-*b*-PBzMA<sub>x</sub>-Nanopartikeln mit unterschiedlichem Teilchendurchmesser, bedingt durch die Variation des Polymerisationsgrades von PBzMA (entnommen aus [90]).

Einige der kleineren PDHPMA<sub>51</sub>-PBzMA<sub>x</sub>-Nanopartikel ( $x = 100, 175, 250$ ) wurden für die Anwendung als Pickering-Emulgator in Öl-in-Wasser-Emulsionen getestet. Dabei wurde die Konzentration des jeweiligen Copolymers (0.0675–2.50 Gew.-%) variiert. Als disperse Phase kamen Sonnenblumenöl, *n*-Dodecan, *n*-Hexan bzw. Isopropylmyristat zum Einsatz. Laserbeugungsmessungen der entsprechenden Emulsionen ergaben, dass bei der Verwendung von höheren Copolymerkonzentrationen bis min. 1.50 Gew.-% feine polydisperse Emulsionströpfchen vorliegen, welche eine gute Langzeitstabilität gegenüber Tröpfchenkoaleszenz aufweisen.<sup>[90]</sup>

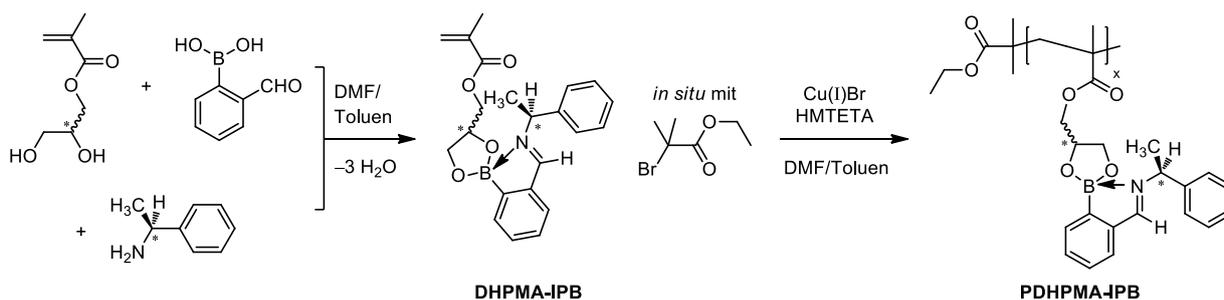
PDHPMA<sub>51</sub>-*b*-PBzMA<sub>100</sub>-Nanopartikel wurden von der Arbeitsgruppe um ARMES weiterhin für eine selektive Bindung des PDHPMA-Blocks an Silika-Substrate verwendet. Als Modelloberfläche diente ein mikrostrukturierter planarer Silizium-Wafer, welcher mit Phenylboronsäure-Gruppen funktionalisiert wurde. Die Herstellung dieses funktionalisierten Wafers erfolgte dabei über zwei Reaktionsschritte (Schema 2.6). Zunächst wurden ausgewählte Bereiche eines mit (*N*-[2-(2-Nitrophenyl)propan-1-oxycarbonyl]-3-aminopropyl)triethoxysilan (NPPOC-Silan) beladenen Wafers unter Zuhilfenahme einer gemusterten Fotomaske mit UV-Licht ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Die so an der Oberfläche freigesetzten primären Aminogruppen wurden schließlich mit einem Überschuss an 3-Formylphenylboronsäure zur entsprechenden SCHIFFSchen Base umgesetzt. Der Boronsäurefunktionalisierte Wafer wurde nachfolgend in eine wässrige Dispersion der PDHPMA<sub>51</sub>-PBzMA<sub>100</sub>-Nanopartikel, markiert mit Rhodamin B, bei unterschiedlichen pH-Werten eingetaucht und mittels Rasterkraftmikroskopie analysiert. AFM-Aufnahmen zeigten, dass eine selektive Nanopartikeladsorption durch Komplexierung der Diol-Einheiten der PDHPMA-Stabilisator Ketten mit den Phenylboronsäure-Gruppen auf der Waferoberfläche bei einem pH-Wert von 10 erfolgreich stattfand. Unter schwach sauren Reaktionsbedingungen (pH = 4) wurde hingegen nur eine minimale Adsorption der Nanopartikel beobachtet, bedingt durch den  $pK_a$ -Wert der Phenylboronsäure bei ungefähr 8.<sup>[90]</sup>



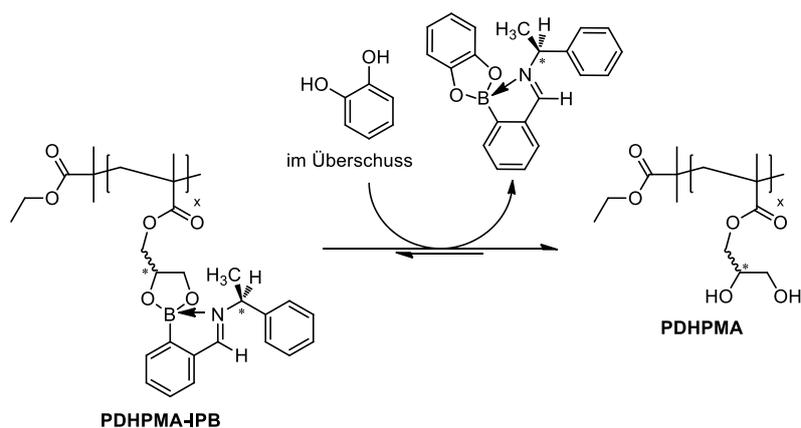
**Schema 2.6** Schematische Darstellung eines mikrostrukturierten NPPOC-funktionalisierten Silizium-Wafers, auf dem mittels UV-Bestrahlung ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) und unter Verwendung einer Fotomaske Aminogruppen generiert werden. Durch nachfolgende Umsetzung der Aminogruppen mit überschüssiger 3-Formylphenylboronsäure wird eine pH-modulierte selektive Bindung von Rhodamin B-markierten PDHPMA<sub>51</sub>-PBzMA<sub>100</sub>-Nanopartikeln an den Silizium-Wafer ermöglicht (entnommen aus [90]).

Die am Wafer immobilisierte Phenylboronsäure wurde hierbei als Hilfsmittel zur Anbindung der PDHPMA-haltigen Nanopartikel herangezogen. Umsetzungen von 1,2- bzw. 1,3-Diolen mit Boronsäuren sind bereits vielfach in der Literatur beschrieben. Dabei stehen jedoch vorrangig Synthesen und Charakterisierungen niedermolekularer Boronsäureester<sup>[30-34]</sup> sowie die Erkennung von Kohlenhydraten mittels Boronsäuren<sup>[91-103]</sup> im Fokus. Über die Reaktion von Diol-funktionalisierten Methacrylaten und deren Polymere mit Boronsäuren ist hingegen noch wenig bekannt. Kürzlich hat die Arbeitsgruppe um KRESSLER die hohe Bindungsaffinität von *cis*-Diolen an Boronsäuren ausgenutzt, um über die ATRP eines Iminophenylboronathaltigen Methacrylats (DHPMA-IPB) und nachfolgende Dekomplexierung des entsprechenden Polymers mit Catechol-Derivaten PDHPMA herzustellen (Schema 2.7).<sup>[104]</sup>

## 1.) Synthese eines Iminophenylboronat-haltigen Methacrylats und ATRP im Eintopfverfahren



## 2.) Dekomplexierung des Poly(IPB-Methacrylats) mittels Catechol-Derivaten



**Schema 2.7** Eintopfverfahren zur Herstellung von Poly(IPB-Methacrylat) (Schritt 1) und anschließende Dekomplexierung mit Catechol-Derivaten zu PDHPMA (Schritt 2).<sup>[104]</sup>

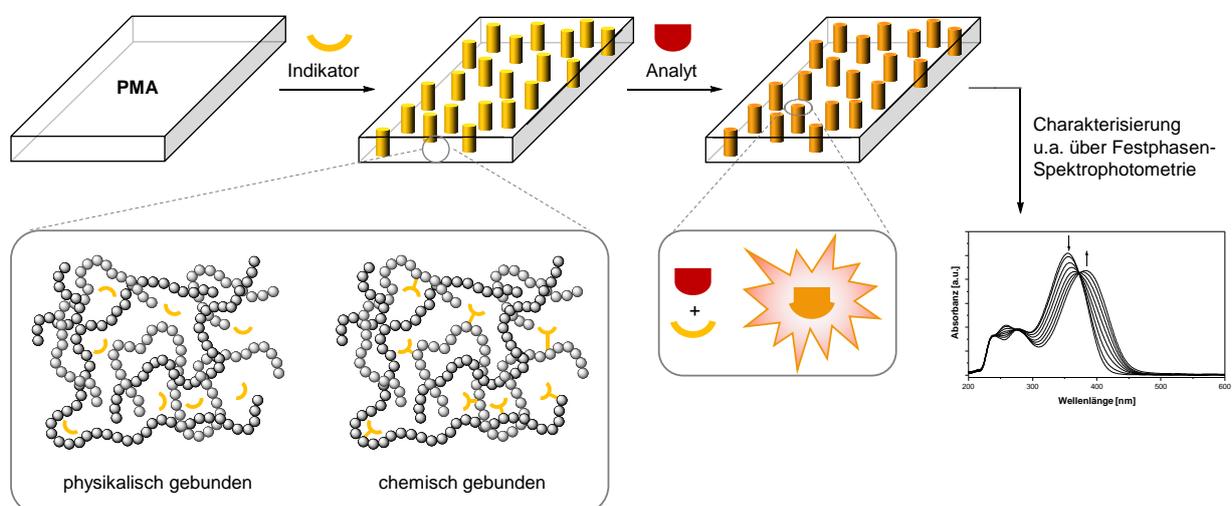
Das bei der Synthese zum Iminophenylboronathaltigen Methacrylat (DHPMA-IPB) entstandene Wasser wurde durch kontinuierlichen Stickstoffstrom leicht entfernt und das borhaltige Monomer quantitativ erhalten. Infolge der einfachen Abtrennung des Nebenproduktes ist es möglich, die Synthese von DHPMA-IPB und die ATRP dieses Monomers *in situ* durchzuführen und somit einen Reaktionsschritt einzusparen. Das Schützen des DHPMA mit entsprechender Boronsäure bietet den Vorteil, dass amphiphile Blockcopolymerer auch ausgehend von hydrophoben Makroinitiatoren oder statistische Copolymerer u.a. mit Ketenacetalen hergestellt werden können. Aufgrund der geringen Löslichkeit der hydrophoben Blöcke in wässrig-alkoholischen Medien und einer möglichen Nebenreaktion zwischen Hydroxylgruppe und Ketenacetalen<sup>[105]</sup> im zweiten Fall erfolgen derartige Polymerisationen bevorzugt in organischen Lösungsmitteln, in denen DHPMA bzw. deren Polymere nicht löslich sind, aber dafür die entsprechenden Boronsäureester.

Die Boronsäure wird in diesem Literaturbeispiel als Schutzgruppe für das DHPMA angewendet und hat keine weitere Funktion. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fungieren 1,2-Diol-basierende Copolymerer hingegen als polymere Matrix, um chromophore Arylboronsäuren zu immobilisieren und u.a. deren UV/vis-spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen.

### 2.1.4 Polymethacrylate als Matrix für Sensormaterialien

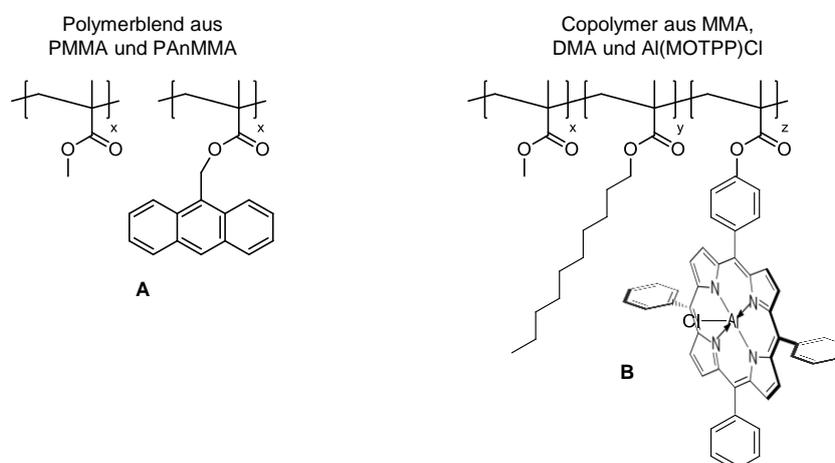
Sensoren basieren auf Indikatoren, die gewöhnlich an einer festen Matrix – in Form eines Monoliths oder eines dünnen Films – immobilisiert sind. Kieselgel, synthetische- oder natürliche Polymere sind dabei gängige Sorptionsmittel, die als Trägermatrix eingesetzt werden. Die Wahl der festen Matrix hängt dabei von verschiedenen Parametern, wie u.a. der Permeabilität des Analyten, der mechanischen Stabilität bzw. der Eignung des Indikators für die Immobilisierung, ab. Als feste Matrix wurden in den letzten 15 Jahren zunehmend Polymethacrylate verwendet. Diese können Indikatoren über Physisorption oder auch Chemisorption binden, ohne dass sich die Matrix-Transparenz oder die Reaktivität des eingesetzten Indikators verschlechtern. Zudem weisen Polymethacrylate durch ihre hohe mechanische Festigkeit, chemischen Beständigkeit sowie einfache Verarbeitbarkeit signifikante Vorteile im Vergleich zu anderen polymeren Trägern auf.<sup>[106–108]</sup>

Die qualitative und quantitative Bestimmung von diversen Analyten an einer Polymethacrylat-Festphase ist ein Gebiet, auf dem aktuell einige Arbeitsgruppen intensiv forschen. Neben Komplexindikatoren zur Detektion von Metallen, wie z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$ ,<sup>[106,107,109,110]</sup> wurden auch Redox-Indikatoren u.a. zur Detektion von Antioxidationsmitteln<sup>[108]</sup> sowie pH-Indikatoren<sup>[106,111]</sup> an Polymethacrylate adsorbiert. Ausgangsmaterial stellen dabei jeweils Polymethacrylat-Platten dar, die über eine radikalische Substanzpolymerisation hergestellt wurden. Durch Eintauchen der transparenten Platten in entsprechende Indikator-Lösungen gelang es, die Indikatoren durch Physisorption an die Polymethacrylat-Oberfläche zu binden. Die immobilisierten Indikatoren sind nun in der Lage, aus zu untersuchenden Lösungen verschiedene Analyten zu detektieren. Meist geht dies mit einer Farbänderung einher, wodurch die digitale Farbanalyse oder die Festphasen-Spektrophotometrie als Charakterisierungsmöglichkeiten Anwendung finden (Schema 2.8).



**Schema 2.8** Schematische Darstellung der Detektion von Analyten mit Hilfe von Indikatoren immobilisiert an Polymethacrylat-Platten.

Auch kovalent an eine Polymethacrylat-Matrix gebundene Indikatoren sind bereits in der Literatur vertreten.<sup>[112-114]</sup> Kürzlich zeigte sich die Eignung z.B. stark fluoreszierender, elektrogesponnener Faservliesmatten aus PMMA und Poly(9-Anthrylmethylmethacrylat) (Abbildung 2.3, **A**) als Gas-Indikatoren zur Erkennung von Ammoniakgas.<sup>[113]</sup> Auf dem Forschungsgebiet der Anionen-Rezeptoren konnten bereits 2008 positive Ergebnisse im Bereich der Immobilisierung verzeichnet werden. WANG *et al.* gelang es, Methacryloylchlorid mit Al(III)-tetraphenylporphyrin-Gruppen zu funktionalisieren und nachfolgend mit MMA und *n*-Decylmethacrylat kovalent in eine Matrix (Abbildung 2.3, **B**) einzubetten. Das erhaltene Copolymer wies dabei eine signifikante Selektivität für Fluorid-Ionen auf und zeigte eine verlängerte Lebensdauer im Vergleich zu ionenselektiven Membranelektroden mit herkömmlichen freien Al(III)-tetraphenylporphyrin-Strukturen.<sup>[114]</sup>



**Abbildung 2.3** Ausgewählte kovalent an eine Polymethacrylat-Matrix gebundene Indikatoren.<sup>[113,114]</sup>

## 2.2 Bor als funktioneller Baustein in organischen Materialien

### 2.2.1 Organoborverbindungen und deren Eigenschaften

Das Element Bor hat in den letzten 25 Jahren sowohl in der modernen Synthesechemie<sup>[115-117]</sup> als auch in den Materialwissenschaften, wie z.B. auf dem Gebiet der Halbleiter-Technologie<sup>[118,119]</sup> oder der Chemosensorik<sup>[120,18]</sup>, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Während in der Synthesechemie die Bor-Funktionalität oft im Verlauf einer Reaktion ihren Zweck erfüllt und im gewünschten Produkt nicht mehr vorhanden ist, gibt es jedoch eine Reihe von organischen Materialien, bei denen Bor auch als funktionsbestimmender Bestandteil vorkommt. Organoborverbindungen dieser Art weisen interessante chemische, photophysikalische und elektronische Eigenschaften auf, die mitunter auf die charakteristischen Merkmale des Elements Bor (Abbildung 2.4) zurückzuführen sind.<sup>[121]</sup>

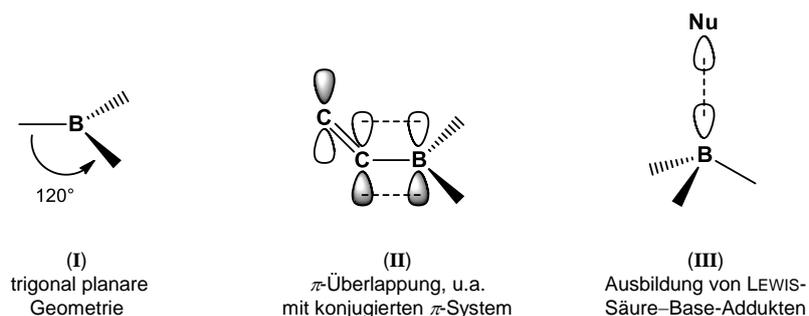


Abbildung 2.4 Charakteristische Besonderheiten des Elements Bor; Nu = LEWIS-Base.<sup>[121]</sup>

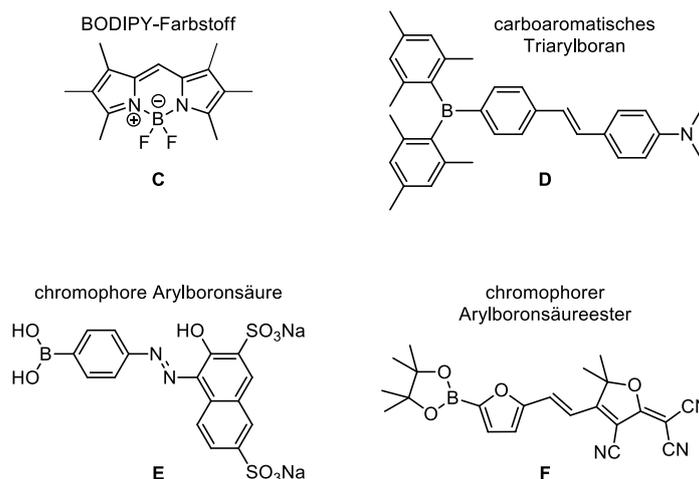
Bor ist aufgrund seiner Elektronenkonfiguration ( $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ ) dreiwertig und verteilt die Elektronen der zweiten Schale auf drei  $sp^2$ -hybridisierte, planar angeordnete Bindungsorbitale. Dabei bleibt das  $p_z$ -Orbital unbesetzt und es resultiert eine trigonal planare Molekülgeometrie in Verbindungen, wie Boranen, Boronsäuren und Boronsäureestern (Abbildung 2.4, (I)). Durch das Vorliegen von nur drei Valenzelektronen, aber vier Valenzorbitalen für mögliche Bindungen, weist das Bor-Atom zudem ein permanentes Elektronendefizit auf. Dieser Mangel kann auf verschiedene Weise kompensiert werden:

Das vakante  $p_z$ -Orbital des dreifach koordinierten Bor-Atoms kann mit  $\pi$ -Elektronen eines angrenzenden  $\pi$ -konjugierten Elektronensystems (z.B. Aryl-, Vinyl-, Alkynyl-Gruppen) oder eines Heteroatoms (z.B. Sauerstoff, Stickstoff) in Wechselwirkung treten (Abbildung 2.4, (II)). Eine solche  $p_\pi \pi^*$ -Konjugation führt zur Erweiterung des  $\pi$ -Systems und daraus folgend zu einer signifikanten Absenkung des Energielevels des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO).

Bedingt durch den Elektronenmangel sind trivalente Organoborverbindungen stark LEWIS-acid. Durch die Wechselwirkung von Organoborverbindungen mit LEWIS-Basen können unmittelbar Addukte gebildet werden (Abbildung 2.4, (III)). Die Bildung von LEWIS-Säure-Base-Komplexen stellt dabei ein wichtiges Werkzeug für das Einstellen der elektronischen Struktur oder das Erzwingen einer dreidimensionalen Molekülstruktur dar.<sup>[121,122]</sup>

## 2.2.2 Organische Borchromophore

Organische Borchromophore, deren Eigenschaften vorwiegend durch die Besonderheiten des Bors hervorgerufen werden, sind in der Literatur bereits vielfach beschrieben. Hierbei sind u.a. Verbindungsklassen, wie BODIPY-Farbstoffe<sup>[123-127]</sup> (engl. *borondipyrrromethen*), carbo- und heteroaromatische Triarylborane<sup>[19-22,128-130]</sup>, chromophore Arylboronsäuren<sup>[91-96,102]</sup> sowie Arylboronsäureester<sup>[29-33,131]</sup> (Abbildung 2.5) zu nennen.



**Abbildung 2.5** Ausgewählte Borchromophore aus den Verbindungsklassen der BODIPY-Farbstoffe (**C**<sup>[124]</sup>), der Triarylborane (**D**<sup>[128]</sup>), der Arylboronsäuren (**E**<sup>[93]</sup>) und der Arylboronsäureester (**F**<sup>[31,32]</sup>).

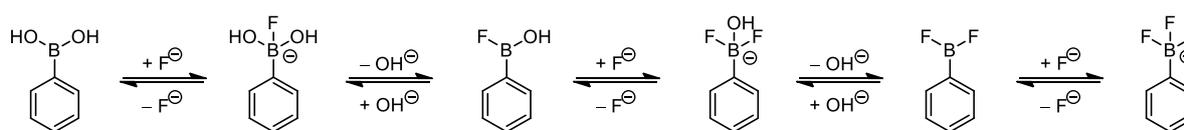
BODIPY-Farbstoffe (**C**) weisen eine starke UV/vis-Absorption mit hohen Extinktionskoeffizienten zwischen  $40000\text{--}110000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  auf und sind in der Lage, scharfe Fluoreszenzsignale mit hohen Quantenausbeuten (60–90 %) zu emittieren.<sup>[123–126]</sup> Durch die Vielzahl an Modifizierungsmöglichkeiten am BODIPY-Gerüst ist zudem eine gezielte Einstellung u.a. ihrer Fluoreszenzeigenschaften möglich. Aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften sowie ihrer sehr geringen Empfindlichkeit gegenüber der Polarität und dem pH-Wert der Umgebung werden diese häufig u.a. als Fluoreszenzfarbstoff zur Markierung von Proteinen und DNA verwendet.<sup>[125,127]</sup>

Auch carbo- und heteroaromatische Triarylborane (**D**) zeigen einzigartige photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, die vor allem auf den stark ausgeprägten intramolekularen Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen sind. Durch die Variation der konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme am Bor-Atom, wie z.B. Größe des  $\pi$ -Systems, Einsatz von Heteroatome, bzw. durch die Variation der Elektronendonoren, wie z.B. *N,N*-Dialkyl-/*N,N*-Diarylaminogruppen, können auch hier die Eigenschaften gezielt angepasst werden.<sup>[19–22,128–130]</sup> Diese Donor-Akzeptor-Systeme haben sich dabei vor allem als hocheffiziente Elektronentransportmaterialien u.a. in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) etabliert.<sup>[19,130]</sup>

Eine weitere interessante Verbindungsklasse stellen chromophore Arylboronsäuren (**E**) dar. Aufgrund der bevorzugten reversiblen Reaktion der Boronsäuren zu Estern mit 1,2- bzw. 1,3-Diolen haben sich entsprechende Chromophore besonders als Sensormoleküle für die Erkennung von Mono-, Di- sowie Polysacchariden bewährt.<sup>[117]</sup> Das Prinzip eines solchen Sensors basiert hierbei auf der Wechselwirkung zwischen der Boronsäure-Einheit, welche als spezifische Bindungsstelle dient, und einem „Signalgeber“ (engl. *read-out unit*). Als solche werden neben chromophoren Systemen auch Fluorophore oder Systeme mit besonderen elektrochemischen Eigenschaften eingesetzt. Bei der Zuckerbindung wird eine signifikante Änderung hervorgerufen, die sich je nach Art des Signalgebers an dem UV/vis-Absorptionsmaximum<sup>[91–96,102]</sup>, der Fluoreszenz<sup>[97,101,132–134]</sup>, der Quantenausbeute<sup>[132,134]</sup> oder an dem elektrochemischen Verhalten<sup>[135,136]</sup> bemerkbar macht.

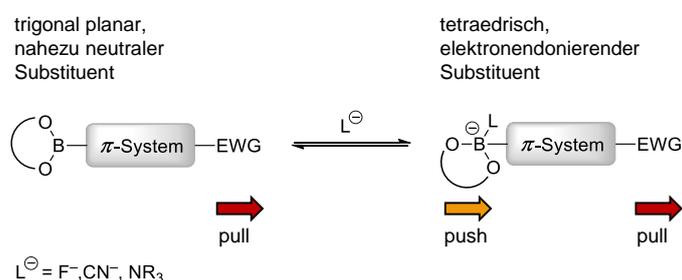
Chromophore Arylboronsäuren und vor allem ihre Ester gewinnen aber auch als Rezeptor für LEWIS-Basen zunehmend an Bedeutung.<sup>[23-30,32,33]</sup> LEWIS-Basen, wie z.B.  $F^-$ ,  $CN^-$ , Amine, Phosphane oder Alkohole, treten dabei mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Bor-Atoms in Wechselwirkung und bewirken einen Wechsel von  $sp^2$ - (trigonal planar) zu  $sp^3$ -Hybridisierung (tetraedrisch). Die daraus resultierende negativ geladene Borspezies besitzt einen deutlichen Elektronenüberschuss und übt somit eine elektronendonierende Wirkung aus. Durch die Bildung der LEWIS-Säure-Base-Addukte können Eigenschaften von direkt am Bor-Atom gebundenen aromatischen Systemen beeinflusst und auftretende Änderungen u.a. visuell beobachtet werden. Arylborverbindungen bieten sich daher für sensorische Anwendungen an.

Während bei Arylboronsäuren multiple Gleichgewichte bei derartigen Wechselwirkungen vorherrschen (Schema 2.9)<sup>[24,137]</sup>, wird dies bei Arylboronsäureestern nicht beobachtet. Hier entstehen üblicherweise Addukte mit einer 1:1-Stöchiometrie. Die Reaktion einfacher Arylboronsäuren mit z.B. Kaliumhydrogendifluorid zeigt zwar ebenfalls eine definierte Stöchiometrie bei den entsprechenden Addukten, bei ausgedehnten chromophoren Systemen werden jedoch Nebenreaktionen beobachtet.



**Schema 2.9** LEWIS-Säure-Base-Gleichgewichte zwischen Arylboronsäuren und Aryltrifluorboraten.<sup>[137]</sup>

Die Wechselwirkung von verschiedenen chromophoren Arylboronsäureestern (Beispiel siehe Abbildung 2.5, F) mit Fluorid-Ionen als LEWIS-Base wurde u.a. in Arbeiten am Arbeitskreis SPANGE erfolgreich untersucht.<sup>[31]</sup> Hierbei wurde das Konzept der LEWIS-Basen-initiierten Schaltung der elektronischen Eigenschaften von Borylsubstituenten herangezogen (Schema 2.10).



**Schema 2.10** Konzept der LEWIS-Basen-initiierten Schaltung der elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten (entnommen aus <sup>[31]</sup>).

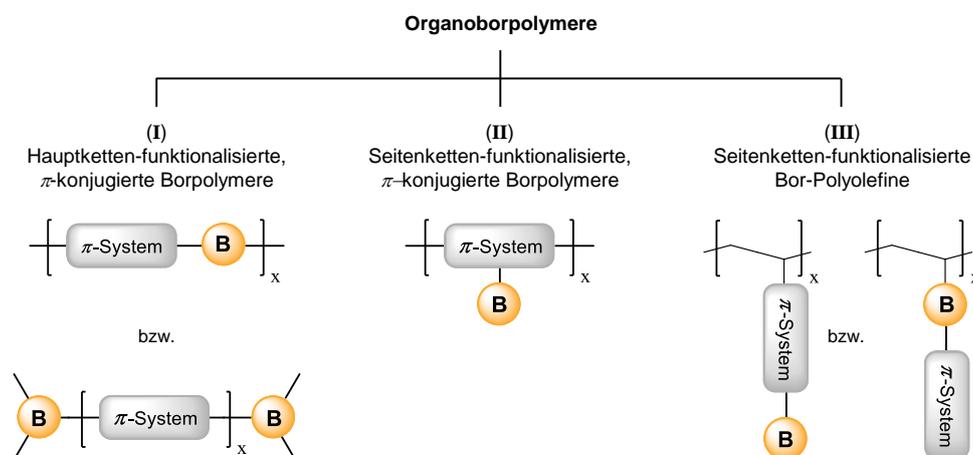
Durch die Kombination der Boronat-Funktion mit stark elektronenziehenden Gruppen (EWG) wurden pull- $\pi$ -Elektronensysteme generiert, die infolge einer LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung push-pull- $\pi$ -Elektronensysteme ausbilden. Physikochemische Eigenschaften, wie u.a. das Absorp-

tions- oder Fluoreszenzverhalten, der direkt am Bor-Atom gebundene Chromophore konnten dabei gezielt verändert werden. In der vorliegenden Arbeit werden einige dieser chromophoren Arylboronsäureester aufgegriffen und auf polymere Systeme übertragen.

### 2.2.3 Organoborpolymere

Die Entwicklung polymerer Organoborverbindungen schritt trotz der interessanten Eigenschaften des Bor-Atoms zunächst eher langsam voran. Dies lag vor allem an der hydrolytischen und oxidativen Sensitivität vieler borbasierter Moleküle, welche damals als Hindernis für eine Etablierung in polymere Strukturen betrachtet wurde. Erst seit der Jahrtausendwende nahmen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zu und zeigten, dass Organoborpolymere mit hohem Molekulargewicht nicht nur leicht zugänglich, sondern auch über längeren Zeitraum sehr stabil sind.<sup>[138]</sup> Organoborpolymere bieten zudem Vorteile auf dem Gebiet der Sensormaterialien bzw. der Katalysatoren im Vergleich zu den entsprechenden niedermolekularen Borverbindungen. So hat sich z.B. gezeigt, dass der Einbau von LEWIS-aciden Bor-Atomen in  $\pi$ -konjugierte Polymere eine Verstärkung des Sensorsignals bewirkt.<sup>[139]</sup> An ein Polymerrückgrat immobilisierte LEWIS-Säure-Katalysatoren zeigen hingegen eine verbesserte Stabilität und lassen sich einfacher zurückgewinnen.<sup>[122]</sup>

Organoborpolymere lassen sich in drei verschiedene Polymerarchitekturen einteilen (Abbildung 2.6).<sup>[122,138]</sup> Borylsubstituenten können hierbei sowohl zwischen konjugierten Systemen sowie als Endgruppen in der Hauptkette (**I**) als auch in der Seitenkette eines konjugierten Polymers (**II**) integriert sein. Eine dritte interessante Gruppe der Organoborpolymere stellen Polyolefine mit Bor in der Seitenkette (**III**) dar. Auf die unterschiedlichen Polymerarchitekturen wird in den folgenden drei Unterkapiteln näher eingegangen.

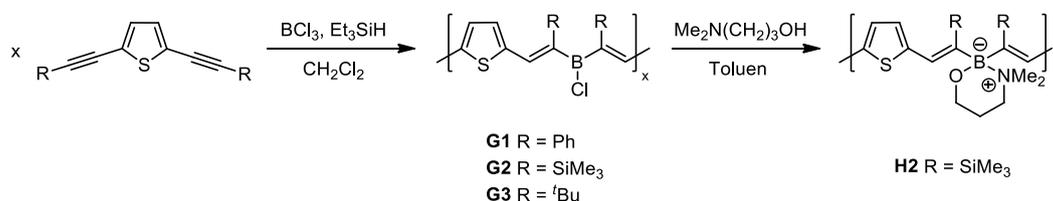


**Abbildung 2.6** Übersicht über mögliche Organoborpolymere.<sup>[122,138]</sup>

### 2.2.3.1 Hauptketten-funktionalisierte, $\pi$ -konjugierte Borpolymere

Das Interesse an Hauptketten-funktionalisierten,  $\pi$ -konjugierten Borpolymeren stieg zunehmend mit der Erkenntnis, dass elektronenarmes Bor alternierend mit organischen  $\pi$ -konjugierten Systemen die Delokalisierung erweitern und somit optische und elektronische Eigenschaften signifikant beeinflussen kann.

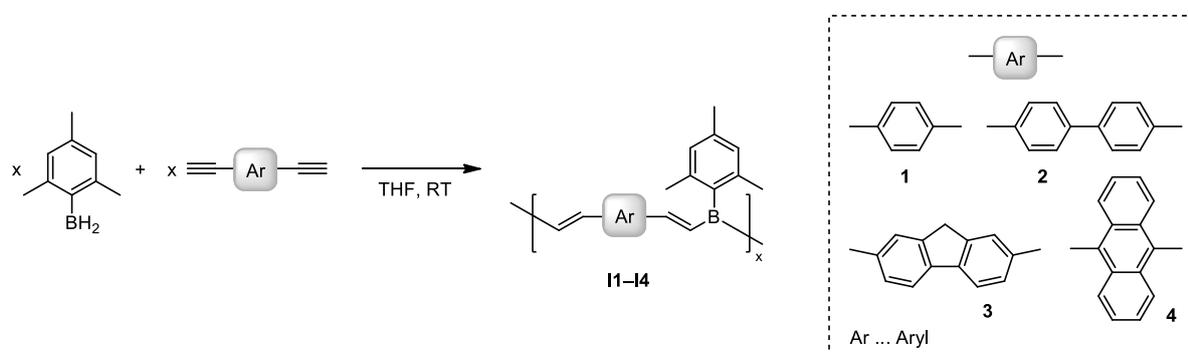
Im Jahr 1998 schafften zwei Arbeitsgruppen nahezu zeitgleich den Durchbruch mit dieser Polymerklasse. CORRIU entwickelte erstmals konjugierte Polymere mit Bor in der Hauptkette, welche auf 2,5-Diethinylthiophen basieren.<sup>[140]</sup> Verschiedene Derivate dieses Thiophens wurden durch eine Hydroborierung nach BROWN in Gegenwart von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  zu den Polymeren **G1–G3** umgesetzt (Schema 2.11). Durch eine nachfolgende Reaktion des Polymers **G2** mit 3-Dimethylamino-1-propanol wurde zudem ein elektronisch stabilisierter Bor-Chelat-Komplex (**H2**) erhalten.



**Schema 2.11** Bildung von Hauptketten-funktionalisierten,  $\pi$ -konjugierten Borpolymeren durch eine Hydroborierung nach BROWN.<sup>[140]</sup>

Die Polymere zeigen in Abhängigkeit von den Substituenten R an den Alkin-Gruppen (**G1–G3**) sowie durch das Bor-Zentrum selbst (**G2** und **H2**) unterschiedliche Farbigkeit. Eine quantifizierte Auswertung der photophysikalischen Eigenschaften sowie die Molmassenbestimmung dieser Verbindungen waren allerdings aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht möglich.<sup>[140]</sup>

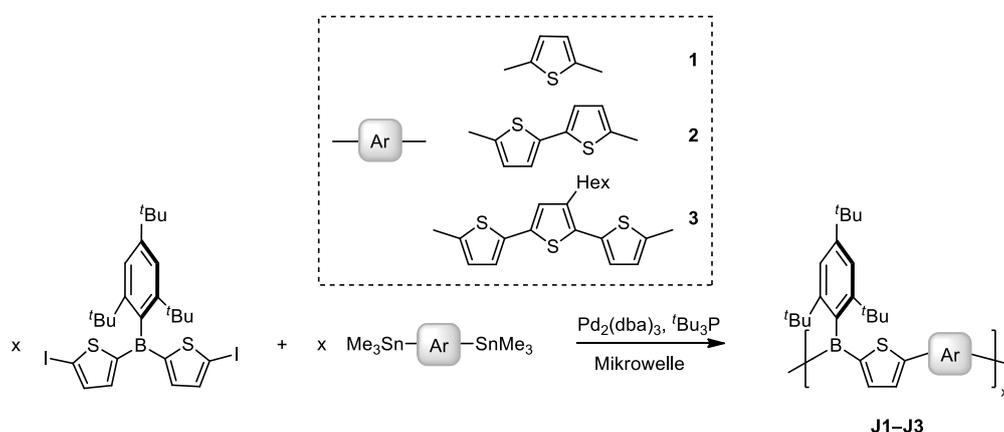
Eine milde Methode zur Herstellung von  $\pi$ -konjugierten borhaltigen Polymeren gelang hingegen der Arbeitsgruppe von CHUJO über eine Hydroborierungspolymerisation ausgehend von aromatischen Diinen und Mesitylboran (Schema 2.12).<sup>[141]</sup>



**Schema 2.12** Hydroborierungspolymerisation von aromatischen Diinen mit Mesitylboran.<sup>[141]</sup>

Die Verbindungen **I1–I4** zeigen nicht nur hervorragende optische sowie elektronische Eigenschaften, sondern sind auch aufgrund der sterischen Abschirmung durch den Mesityl-Substituenten unter Luft und bis zu einer Temperatur von 110 °C thermisch stabil.

Mit der Entwicklung von hoch robusten optoelektronischen Materialien basierend auf Hauptketten-funktionalisierten Organoborpolymeren beschäftigt sich u.a. die Arbeitsgruppe um JÄKLE, wobei der Fokus auf Polythiophenen liegt, die im Rückgrat LEWIS-acide Borgruppen enthalten.<sup>[139,142]</sup> Eine weit verbreitete Methode zur Synthese solcher borhaltiger Polymere ist die Übergangsmetallkatalysierte Kupplungspolymerisation. Die Organoborpolymere werden hierbei über eine Mikrowellen-unterstützte STILLE-Kupplungspolymerisation zwischen distannylierten Oligothiophenen und einer diiodierten Borverbindung in Gegenwart katalytischer Mengen von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) hergestellt (Schema 2.13).<sup>[142]</sup>



**Schema 2.13** Synthese von Organoboropolymeren mit unterschiedlichen Längen an Oligothiophenbrücken.<sup>[142]</sup>

Die erhaltenen Polymere **J1–J3** weisen eine hohe thermische Stabilität (Zersetzung ab 300 °C) sowie eine hervorragende chemische Langzeitstabilität an Luft und in Gegenwart von Feuchtigkeit auf. Die optischen Eigenschaften dieser Polymere reichen von einer starken Absorption im sichtbaren Bereich bis hin zu einer intensiven Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die starke Absorption ist dabei auf die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge der Oligothiophenylboran-Hauptkette mit einem signifikanten Ladungstransfer zum Bor-Atom zurückzuführen, während sich die intensive Fluoreszenz im Festkörper durch das starre, planare Polymer-Rückgrat und die Abschirmung durch die sterisch anspruchsvolle Seitengruppe ergibt.<sup>[142]</sup> Diese Polythiophene eignen sich somit aufgrund ihrer Stabilität und ihren optischen Eigenschaften hervorragend für die Entwicklung und das Design von neuen  $\pi$ -konjugierten Materialien auf der Basis von elektronenarmen Organoborboranen.

### 2.2.3.2 Seitenketten-funktionalisierte, $\pi$ -konjugierte Borpolymere

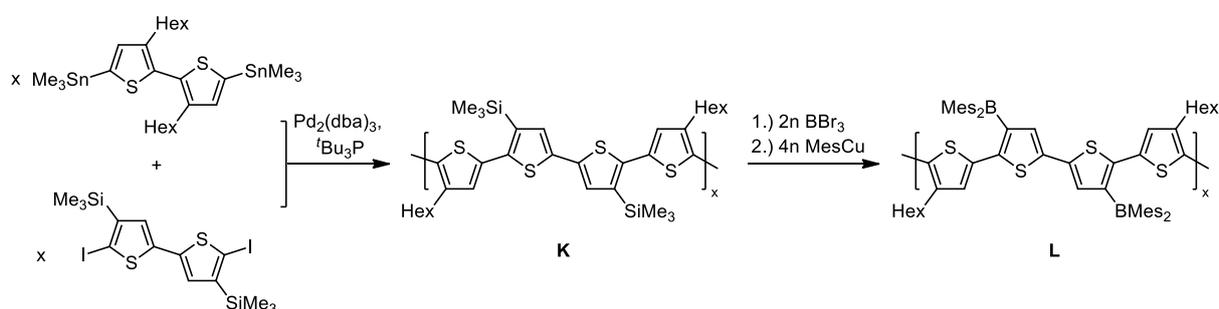
Die Einführung von Bor in die Seitenkette eines entsprechenden  $\pi$ -konjugierten Polymers stellt eine interessante Alternative zu den Hauptketten-funktionalisierten Organoborpolymeren dar. Zwei Vorteile weist diese Polymerarchitektur dabei gegenüber der erstbeschriebenen Polymerklasse auf:<sup>[138]</sup>

- Das  $\pi$ -konjugierte, organische Grundgerüst bleibt intakt und kann durch die direkte Bindung zu dem Bor-Atom in seinen elektronischen Eigenschaften stark beeinflusst werden.
- Das Bor-Atom benötigt bei der Anbindung an das Polymergerüst nur eine der drei Valenzen, während die restlichen zwei Valenzen für die Einstellung gewünschter Polymereigenschaften zur Verfügung stehen. Durch die Wahl geeigneter Substituenten am Bor können auf diese Weise nicht nur die elektronischen und optischen Eigenschaften optimiert werden, sondern auch die thermische Stabilität sowie die Beständigkeit an Luft.

In der Literatur sind bereits Borane, Boronsäuren sowie Boronsäureester als organische Bor-komponente in der Seitenkette eines  $\pi$ -konjugierten Polymers beschrieben.<sup>[143–154]</sup>

Die Seitenketten-funktionalisierten,  $\pi$ -konjugierten Polymere auf der Basis von Organoboranen haben dabei erst in den letzten 10 Jahren an Bedeutung gewonnen. Die Herstellung derartiger Polymere kann entweder über eine Silizium-Bor-Austauschreaktion oder durch die direkte Polymerisation von borhaltigen Monomeren, z.B. über eine Übergangsmetallkatalysierte C–C-Knüpfungsreaktion, elektrochemische oder oxidative Polymerisation, erfolgen.<sup>[138]</sup>

Die Arbeitsgruppe um JÄKLE synthetisierte neben den Hauptketten-funktionalisierten Organoborpolymeren auch Polythiophene, die Bor in der Seitengruppe integriert haben. Durch eine Silizium-Bor-Austauschreaktion des Polythiophens **K** und anschließender Behandlung mit Mesitylkupfer als Arylkupfer-Reagenz konnte das Seitenketten-funktionalisierte Polythiophen **L** erhalten werden (Schema 2.14).<sup>[149]</sup>



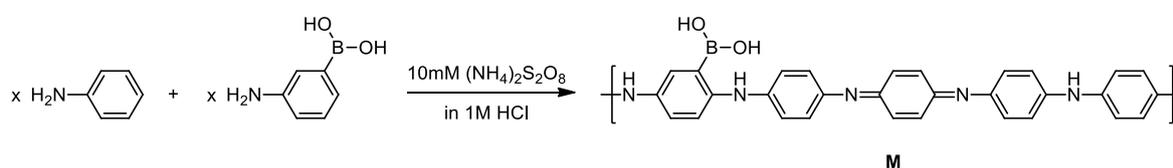
**Schema 2.14** Syntheseroute zur Herstellung von Polythiophenen mit Bor in der Seitenkette.<sup>[149]</sup>

Die Einführung des Borylsubstituenten bewirkt dabei eine Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstandes von ca. 2.70 eV zu 2.36 eV und führt zu einer starken bathochromen Verschiebung der UV/vis-Absorption um etwa 60 nm im Vergleich zu dem Polythiophen **K**. Fluoreszenz-spektroskopische Untersuchungen zeigen nach der Borylierung zudem eine ausgeprägte Verschiebung

der Emission von orange- ( $\lambda = 554 \text{ nm}$ ) zu rotfarbenen Licht ( $\lambda = 617 \text{ nm}$ ). Der starke Einfluss der Borylgruppe auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften macht diese Polymerklasse für die Anwendung im Bereich der Sensormaterialien interessant.<sup>[149]</sup>

$\pi$ -Konjugierte Polymere, welche in der Seitenkette Boronsäuren oder Boronsäureester tragen, sind bereits seit der Jahrtausendwende Gegenstand der Forschung. Die Arbeitsgruppen um WOLFBEIS<sup>[144]</sup> und FABRE<sup>[143,145]</sup> haben sich dabei die Leitfähigkeit von Polyanilinen, -pyrrolen bzw. -thiophenen zu Nutze gemacht und diese mit Boronsäuren (Schema 2.15) bzw. Boronsäureestern (Abbildung 2.7) kombiniert.

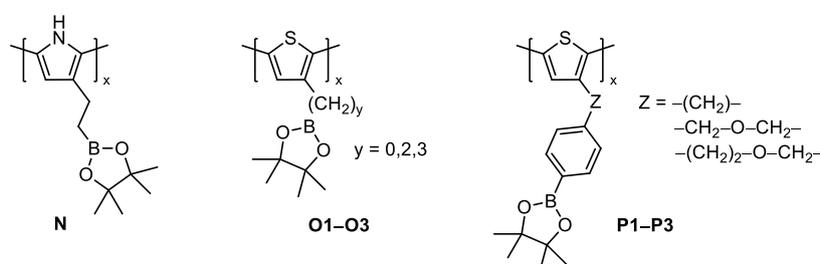
Durch die oxidative Copolymerisation von Anilin und 3-Aminophenylboronsäure mit Ammoniumperoxodisulfat gelang es WOLFBEIS *et al.*, Boronsäuren in die Seitenkette eines  $\pi$ -konjugierten Polymers einzuführen (Schema 2.15).



**Schema 2.15** Copolymerisation von Anilin mit 3-Aminophenylboronsäure über eine Oxidation.<sup>[144]</sup>

Folien des resultierenden Copolymers (**M**) eignen sich hervorragend zur Erkennung von Zuckermolekülen. Durch die Anbindung von z.B. Fructose an die freie Boronsäure ist eine Verschiebung des UV/vis-Absorptionsmaximums von 650 nm zu 750 nm bei einem pH-Wert von 7.2 zu verzeichnen. Dieser Effekt ist dabei auf die Anwesenheit der Boronsäure in Kombination mit dem zum Bor-Atom naheliegenden Stickstoff-Atom im Polymermaterial zurückzuführen. Sowohl reines Polyanilin als auch eine Umsetzung von 3-Aminophenylboronsäure mit Fructose zeigen im Vergleich dazu keinen solchen optischen Effekt.<sup>[144]</sup>

FABRE *et al.* beschäftigten sich zeitgleich mit Polypyrrol und -thiophenen, die Boronat-Gruppen über einen Alkyl- oder Ether-Spacer an das  $\pi$ -konjugierte System geknüpft haben (Abbildung 2.7).<sup>[143,145]</sup>



**Abbildung 2.7** Polypyrrol sowie zwei Polythiophene, die jeweils eine Boronat-Funktion über einen Alkyl- oder Ether-Spacer in der Seitenkette tragen.<sup>[143,145]</sup>

Diese Polymere wurden ausgehend von dem entsprechenden Pyrrol bzw. den jeweiligen Thiophen-Derivaten auf einer Platinelektrode galvanisch abgeschieden und als Polymerfilme

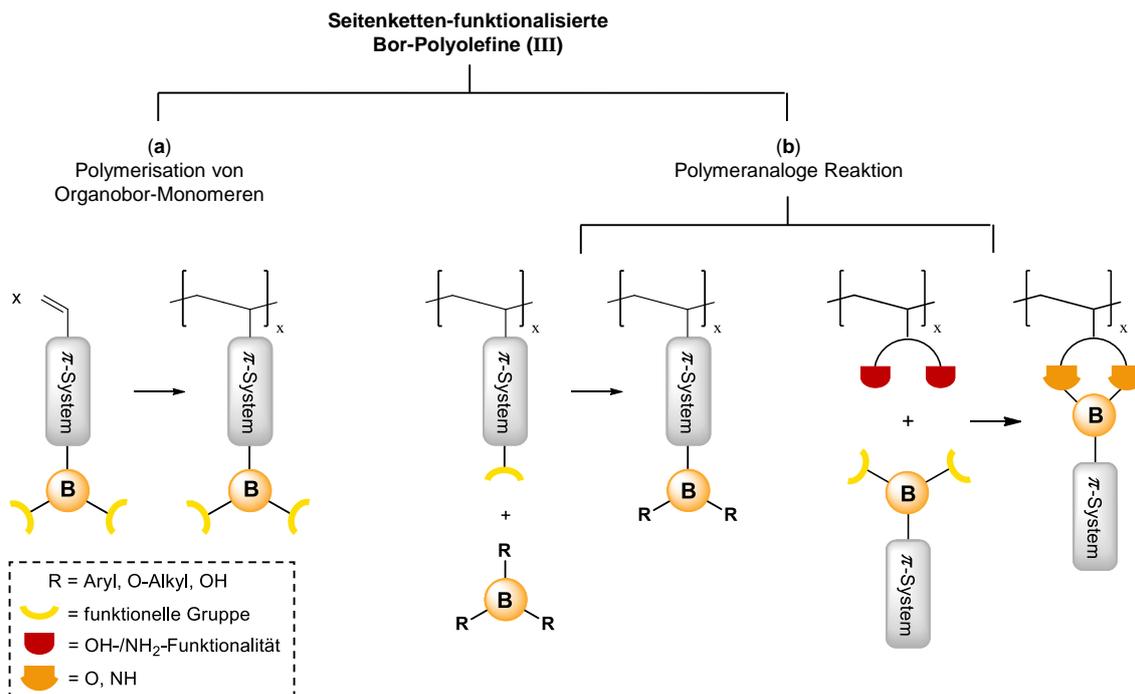
erhalten. Die Art und die Länge des eingeführten Spacers zwischen der jeweiligen Monomereinheit und der Bor-Funktion haben hierbei einen starken Einfluss auf die elektrochemische Polymerisation sowie die Elektroaktivität der resultierenden Organoborpolymere. Die elektrisch leitfähigen Polymere wurden zudem mit Fluorid-Ionen in Wechselwirkung gebracht und die Auswirkung auf deren elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Zugabe von Fluorid-Ionen führt bei dem Organoborpolymer **N** zu einer Abnahme des Redoxpotentials sowie zur Bildung eines neuen Redoxsystems. Die negative Verschiebung des Redoxpotentials verdeutlicht dabei eine leichtere Oxidierbarkeit des Fluorid-gebundenen Polymers im Vergleich zu dem reinen borbasierten Polypyrrol.<sup>[143]</sup> Aufgrund derartiger Veränderung des elektrochemischen Verhaltens eignet sich diese Polymerklasse für die Anwendung als Rezeptoren, welche Anionen selektiv erkennen können.

### 2.2.3.3 Seitenketten-funktionalisierte Bor-Polyolefine

Die vorangegangenen Kapitel 2.2.3.1 und 2.2.3.2 zeigen bereits ein breites Spektrum an Synthesewegen, um Bor in Polymere einzubauen. Eine Kontrolle über das Molekulargewicht sowie die Polymerkonstitution ist bei diesen Methoden jedoch vorwiegend nicht gegeben, was u.a. eine Einschränkung in der Produktvielfalt zur Folge hat. Die Funktionalisierung von Polyolefinen mit Bor in der Seitenkette bietet daher folgende Vorteile:<sup>[138]</sup>

- a) Durch geeignete Auswahl eines Monomers oder zweier Comonomere als Grundbaustein sind lösliche Organoborpolymere mit hohen Molekulargewichten, kontrollierter Konstitution und variablen Funktionalisierungsgrad leicht realisierbar. Durch die Copolymerisation mit einem weiteren Monomer besteht zudem die Möglichkeit, die Polymerkette zu verlängern und zusätzliche Funktionalitäten zur Einstellung gewünschter Eigenschaften einzubringen.
- b) Im Vergleich zu den Hauptketten-funktionalisierten,  $\pi$ -konjugierten Borpolymeren kann diese Polymerklasse, ähnlich wie die Seitenketten-funktionalisierten,  $\pi$ -konjugierten Borpolymere, zwei Substituenten an das Bor-Zentrum binden und somit eine weitere Abstimmung von optischen, elektronischen sowie thermischen Eigenschaften ermöglichen.

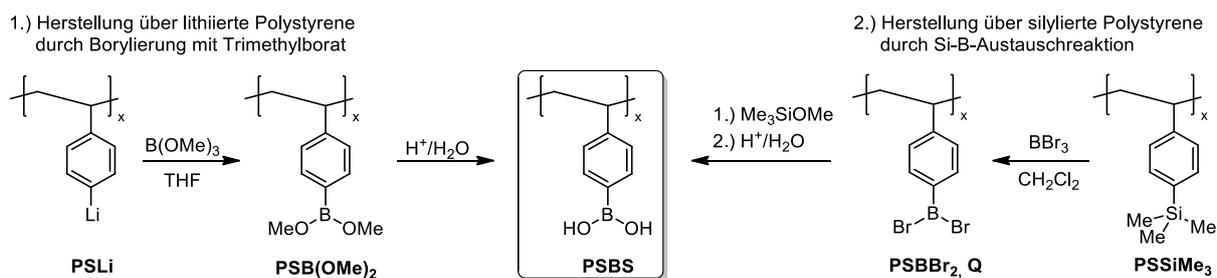
Die Herstellung von Seitenketten-funktionalisierten Bor-Polyolefinen kann dabei im Allgemeinen entweder über die Polymerisation von Bor-funktionalisierten Monomeren oder über eine polymeranaloge Reaktion erfolgen (Abbildung 2.8). Für die direkte Polymerisation von Organobor-Monomeren (Abbildung 2.8, links) haben sich die radikalische Polymerisation<sup>[104,155-161]</sup> sowie die Polyaddition<sup>[162]</sup> als Syntheseverfahren etabliert. Ein Beispiel hierfür wurde bereits im Kap. 2.1.3 gezeigt. Hochreaktive und stark LEWIS-saure Organobor-Monomere lassen sich jedoch nur durch eine katalytische Polymerisation, wie die ZIEGLER-NATTA-Polymerisation, umsetzen.<sup>[157]</sup>



**Abbildung 2.8** Syntheserouten zur Herstellung von Seitenketten-funktionalisierten Bor-Polyolefinen.

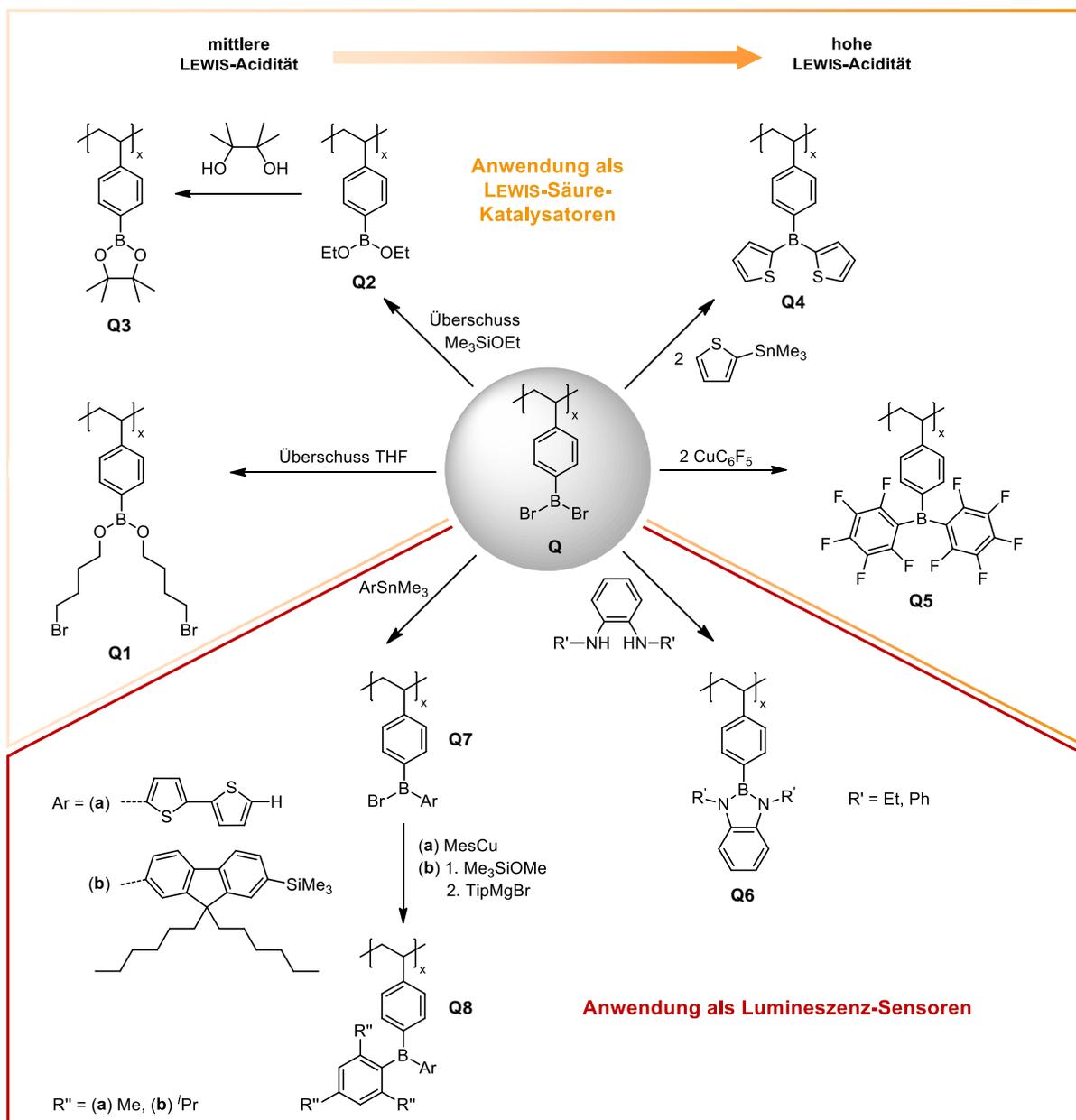
Eine der frühesten<sup>[163]</sup> und am häufigsten verwendeten Methoden zur Synthese von Organoborpolymeren stellt die polymeranaloge Reaktion dar. Hierdurch können Polymere hergestellt werden, bei denen das Bor-Atom entweder über eine B–C-Bindung (Abbildung 2.8, mittig) oder über O- bzw. NH-Funktionalitäten an das Polymer gebunden ist (Abbildung 2.8, rechts). Probleme, wie u.a. die Kompatibilität bestimmter Organobor-Monomere mit gegebenen Polymerisationsverfahren, werden bei der polymeranalogen Reaktion umgangen. Allerdings führt diese Syntheseroute zu relativ geringen Funktionalisierungsgraden und häufig sind Nebenreaktionen, wie z.B. Vernetzungen, zu beobachten.<sup>[157]</sup>

Die polymeranaloge Reaktion wurde für die Herstellung von Polyolefinen, bei denen das Bor-Atom über eine B–C-Bindung an das Polymer geknüpft ist, bisher häufig angewendet. Hierbei sind z.B. Borylierungen lithierter Polystyrene mit Trimethylborat<sup>[163–165]</sup> (Schema 2.16, 1. Reaktion) oder auch Silizium-Bor-Austauschreaktionen von silylierten Polystyrenen mit BBr<sub>3</sub><sup>[166–168]</sup> (Schema 2.16, 2. Reaktion) zu nennen.



**Schema 2.16** Möglichkeiten zur Herstellung von Seitenketten-funktionalisierten Bor-Polyolefinen, bei denen Bor über eine B–C-Bindung am Polymer gebunden ist.<sup>[155,165]</sup>

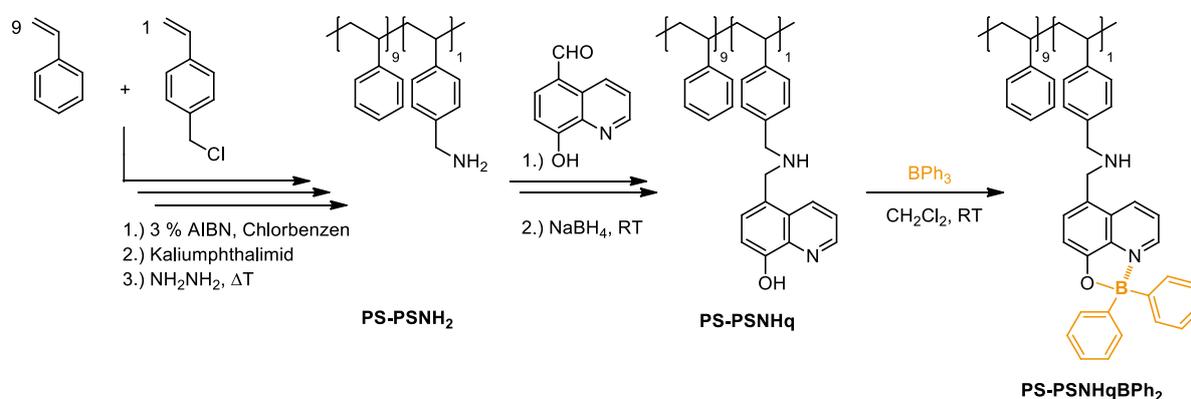
Das bei der Silizium-Bor-Austauschreaktion entstehende, dibromborylierte Polystyren (PSBBr<sub>2</sub>, **Q**) ist besonders reaktiv und dient als Vorläufer für eine Familie wohldefinierter Polymere mit Bor in der Seitenkette (Schema 2.17). Durch Nachbehandlung dieses borhaltigen Polystyrens mit verschiedenen organischen oder metallorganischen Reagenzien können photophysikalische und elektronische Eigenschaften, wie auch die LEWIS-Acidität abgestimmt werden. Die dabei erhaltenen Produkte sind vorwiegend für die Anwendung als Katalysatoren<sup>[164–168]</sup>, aber auch als Sensormaterialien<sup>[168,169]</sup> geeignet.



**Schema 2.17** Übersicht über mögliche polymeranaloge Reaktionen ausgehend von dem dibromborylierten Polystyren **Q**.<sup>[122,170,171]</sup>

Eine umgekehrte Reaktionsabfolge (Abbildung 2.8, rechts) nutzte erstmals WECK in seinen Arbeiten, in denen zunächst das gewünschte Polymerrückgrat basierend auf Polystyren aufgebaut

und die als Ligand fungierende Chinolin-Gruppe nachfolgend mit Triphenylboran komplexiert wurde (Schema 2.18).<sup>[172]</sup> Das erhaltene Organoborquinolat-Polymer weist in Chloroform sowie im Festkörper eine starke grüne Lumineszenz mit einem Emissionsmaximum von etwa 500 nm und einer Quantenausbeute von 0.20 auf. Ein Vergleich mit der entsprechenden Modellverbindung 8-Hydroxychinolinbiphenylboran verdeutlicht, dass das Polymer in Lösung nahezu identisch absorbiert und auch emittiert. Lediglich eine marginal geringere Quantenausbeute sowie eine rotverschobene Festkörperemission (489 nm → 501 nm) sind für das Polymer zu verzeichnen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es keine signifikante Delokalisierung des angeregten Zustandes entlang der Polymerketten gibt und somit das polymere Rückgrat keinen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der chromophoren Einheit hat.<sup>[172]</sup>

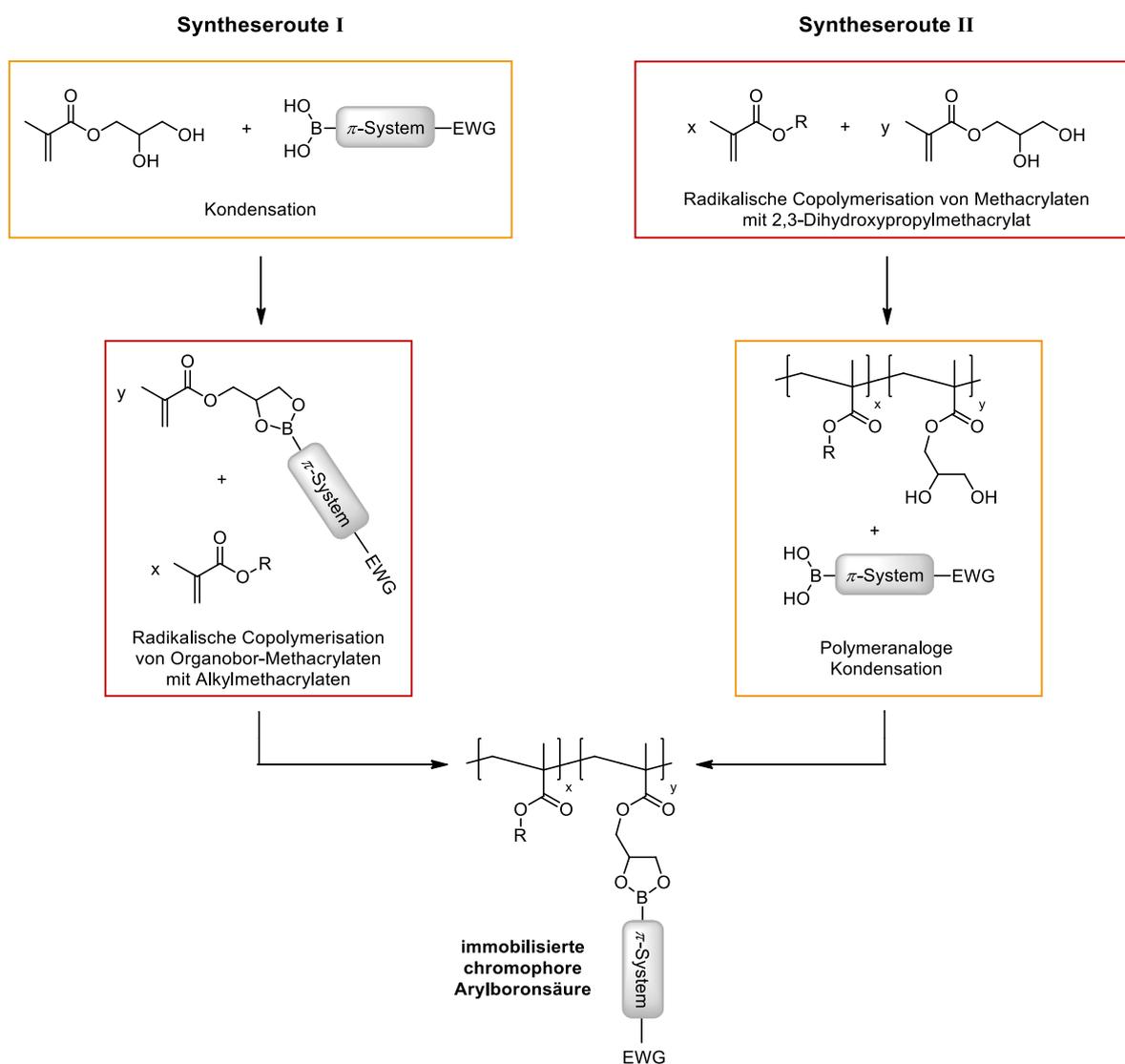


**Schema 2.18** Synthese eines Seitenketten-funktionalisierten Bor-Polyolefins durch Komplexierung von Triphenylboran an 8-Hydroxyquinolin-funktionalisiertes Polystyren.<sup>[172]</sup>

Diese Herangehensweise ist geeignet, um organische Borchromophore mit einstellbaren elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften (siehe Kap. 2.2.2) an gewünschte Polymere anzubinden. Neben Polystyren als Polymerträger sind auch andere Kettenwachstumspolymere, wie z.B. Polymethylmethacrylate (siehe Kap. 2.1.4), denkbar.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Das zentrale Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Immobilisierung von chromophoren Arylboronsäuren an 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere unter Bildung neuartiger Seitenketten-funktionalisierter Bor-Polyolefine. Copolymere dieser Polymerklasse lassen sich in Anbetracht der in Kap. 2.2.3.3 beschriebenen Syntheserouten auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisieren (Schema 3.1).



**Schema 3.1.** Zwei mögliche Syntheserouten zur Herstellung von immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren; EWG = elektronenziehende Gruppe (*Electron-Withdrawing Group*), R = Me, <sup>n</sup>Bu.

Zum einen besteht die Möglichkeit zunächst ein Organobor-Methacrylat über die Kondensationsreaktion eines Diol-funktionalisierten Methacrylats mit einer Arylboronsäure zu synthetisieren und anschließend mit geeigneten Alkylmethacrylaten radikalisch zu copolymerisieren (Schema 3.1, Syntheseroute I). Zum anderen können die jeweiligen Reaktionsschritte auch in anderer

Reihenfolge durchgeführt werden (Syntheseroute II). Hierbei steht zunächst die Herstellung von Copolymeren aus einem Diol-funktionalisiertem Methacrylat und einem ausgewählten Alkylmethacrylat im Vordergrund. Durch eine polymeranaloge Kondensationsreaktion des erhaltenen 1,2-Diol-basierenden Copolymers mit einer Arylboronsäure ist im Anschluss eine Umsetzung zu dem gewünschten Seitenketten-funktionalisierten Bor-Polymethacrylat möglich. Die erhaltenen Produkte werden nachfolgend, u.a. aufgrund der für diese Arbeit relevanten chromophoren Eigenschaften der eingesetzten Arylboronsäuren, als immobilisierte chromophore Arylboronsäuren bezeichnet.

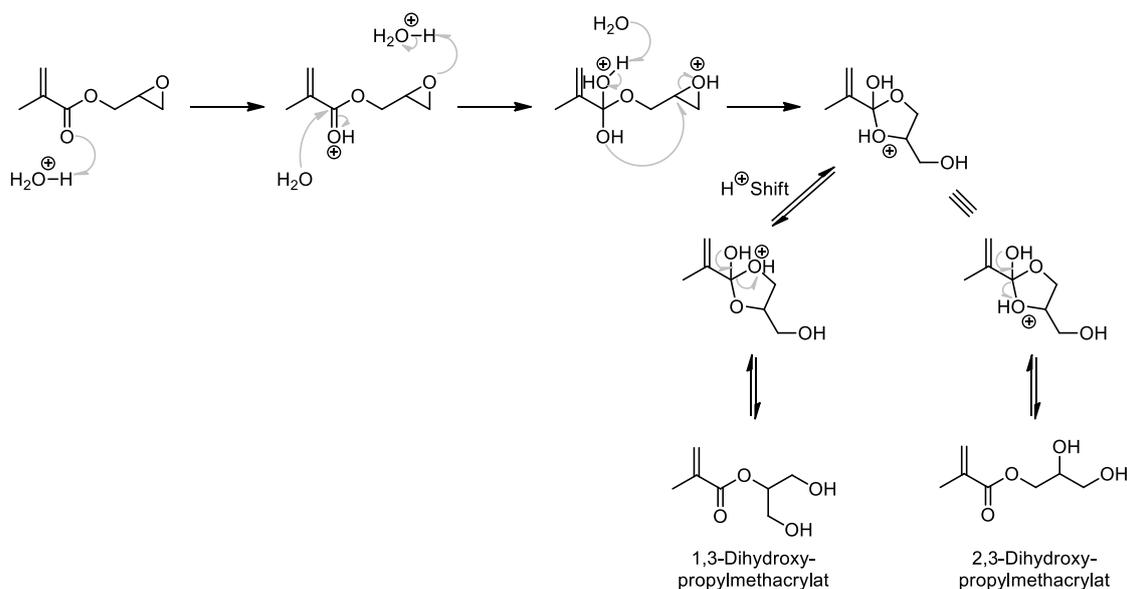
Beide Synthesewege haben ihre Vor- und Nachteile. Die Syntheseroute I hat lediglich den Vorteil, dass der Umsatz bei der Reaktion von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA) mit Arylboronsäuren im Vergleich zur polymeranaloge Kondensation (Syntheseroute II, 2. Reaktionsschritt) besser kontrolliert werden kann. Deutlich mehr Vorzüge bietet dagegen die Syntheseroute II. So können z.B. die Monomere vor der Polymerisation durch destillative Reinigung von dem enthaltenen Stabilisator abgetrennt werden. Dies führt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei der nachfolgenden Copolymerisation, da zusätzliche Abbruchreaktionen durch den Stabilisator vermieden werden. Die Reaktion ist dadurch insgesamt besser reproduzierbar. Bei der Syntheseroute I ist eine vorherige Abtrennung des Stabilisators von DHPMA nachteilig, da die im ersten Reaktionsschritt erforderlichen hohen Temperaturen eine Polymerisation durch spontane Radikalbildung begünstigen würden. Eine destillative Abtrennung ist danach nicht möglich, da derartige Organobor-Methacrylate als Feststoffe vorliegen und damit sehr hohe Siedepunkte aufweisen. Der noch enthaltene Stabilisator erschwert folglich die Copolymerisation von Alkylmethacrylaten mit dem jeweiligen Organobor-Methacrylat. Ein weiterer Vorteil der Syntheseroute II ist die einfachere Aufreinigung der Produkte nach erfolgter Copolymerisation. Unumgesetzte Monomere sowie Lösungsmittelrückstände lassen sich im Falle der 1,2-Diol-basierenden Copolymere deutlich leichter entfernen, als bei den nach Syntheseweg I beschriebenen immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren. Vorversuche zu Syntheseroute I zeigten ein ähnliches Löslichkeitsverhalten der eingesetzten Organobor-Methacrylate im Vergleich zu den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren, wodurch die Reinigung erschwert wurde. Ein positiver Aspekt des Syntheseweges II ist zudem, dass über diesen eine breite Palette an Produkten zugänglich ist. Wie auch bei Syntheseroute I ist die Variation von verschiedenen Methacrylaten als Comonomer möglich. Zusätzlich können jedoch starke Elektronenakzeptoren, wie z.B. Nitrogruppen, in die Copolymere eingeführt werden, deren Anwesenheit bei der radikalischen Polymerisation stören würden.<sup>[173]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund dieser Vorteile die Syntheseroute II gewählt.

Zwei Verbindungsklassen sind dabei als Ausgangskomponenten für die Herstellung von immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren entscheidend (siehe Schema 3.1), auf die in den folgenden zwei Kapiteln näher eingegangen wird. In Kapitel 3.1 wird zunächst über die Synthese und Charakterisierung von 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren berichtet. Danach wird die Synthese und Charakterisierung von chromophoren Arylboronsäuren vorgestellt (Kapitel 3.2). Auf die Ergebnisse zu den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren wird schließlich im Kapitel 3.3 ausführlich eingegangen. Hierbei steht die Synthese und Charakterisierung dieser Polymerklasse sowie deren Wechselwirkung mit Fluorid-Ionen als LEWIS-Base im Mittelpunkt. Geeignete Modellverbindungen werden als Referenzsubstanzen für die immobilisierten Arylboronsäuren herangezogen.

### 3.1 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere

#### 3.1.1 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat als geeigneter Monomerbaustein

Für die Immobilisierung chromophorer Arylboronsäuren an eine polymere Matrix sind Ankergruppen, wie 1,2- oder 1,3-Diole, am Polymer notwendig. Ein einfacher Vertreter der Diol-funktionalisierten Methacrylate ist das 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA), welches als Monomerbaustein in dieser Arbeit fungierte. Das Monomer zeigt eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, z.B. in DMF oder  $\text{H}_2\text{O}$ , und geht leicht die freie radikalische Homo- bzw. Copolymerisation ein. Die Herstellung von DHPMA erfolgt vorwiegend über die säurekatalysierte Hydrolyse von Glycidylmethacrylat, wobei nicht nur 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, sondern auch ein gewisser Anteil des 1,3-Dihydroxy-Isomers bedingt durch eine Isomerisierungsreaktion entsteht (Schema 3.2).<sup>[81,174,175]</sup>



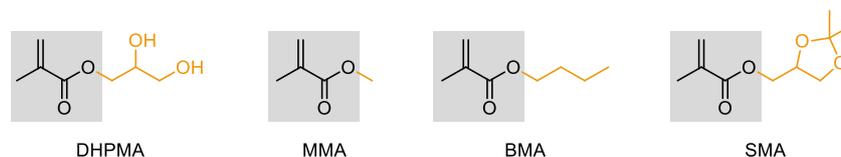
**Schema 3.2** Vorgeschlagener Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Glycidylmethacrylat.<sup>[81]</sup>

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Copolymerisationen wurde DHPMA kommerziell erworben. Aufgrund der Tatsache, dass eine Isomerisierung stattfinden kann, wurde das im Handel erhaltene Monomer vor dem Einsatz NMR-spektroskopisch analysiert. Das aufgenommene  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR- sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung sind im Anhang (Abbildung 6.1) gezeigt. Beide NMR-Experimente verdeutlichen, dass neben der gewünschten 2,3-Dihydroxy-Spezies auch Anteile des 1,3-Dihydroxy-Isomers vorliegen. Das Verhältnis von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat zu 1,3-Dihydroxypropylmethacrylat beträgt dabei etwa 12:1.

Die Reaktivität von 1,3-Diolen bezüglich der Reaktion mit Boronsäuren ist mit der von 1,2-Diolen vergleichbar.<sup>[176,177]</sup> Entsprechend ist die Abtrennung der 1,3-Diol-Fraktion für die Funktionalisierung der Diol-basierenden Copolymeren mittels chromophorer Arylboronsäuren nicht notwendig. Der Anteil an 1,3-Dihydroxy-Isomer in den entsprechenden Copolymeren wird daher vernachlässigt und ist kein Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit.

### 3.1.2 Freie radikalische Copolymerisation und verwendete Monomere

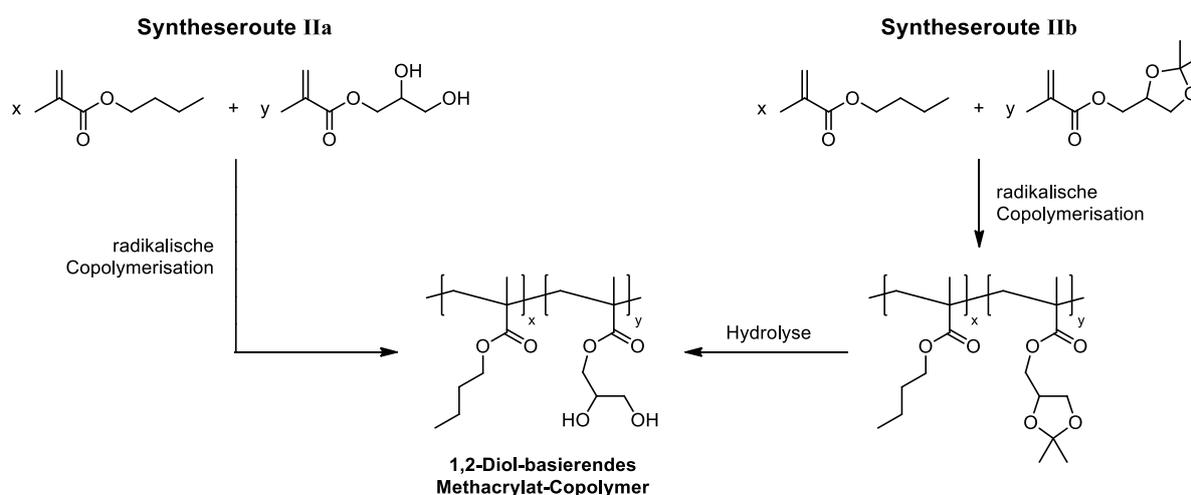
Als Synthesewerkzeug für die Herstellung von 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren diente die freie radikalische Copolymerisation. Damit sich anschließend die einzelnen Boronsäuremoleküle bei der polymeranalogen Reaktion zu den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3) sterisch wenig behindern und uneingeschränkt mit den Diol-Einheiten reagieren können, ist das Vorliegen von statistischen Copolymeren von Vorteil. Um einen nahezu statistischen Einbau der Comonomere in die Polymerkette zu gewährleisten, wurde DHPMA mit einem Monomer mit identischer polymerisationsfähiger Gruppe (Schema 3.3, grau markiert) und somit ähnlicher Reaktivität umgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden Monomere auf Methacrylatbasis, wie Methylmethacrylat (MMA) und *n*-Butylmethacrylat (BMA), ausgewählt.



**Schema 3.3** In der vorliegenden Arbeit verwendete Monomere.

Für die Herstellung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren und für weiterführende Untersuchungen, wie z.B. die Wechselwirkung mit Fluorid-Ionen (siehe Kap. 3.3.4), ist es vorteilhaft, wenn die 1,2-Diol-basierenden Copolymeren in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol oder DCM, vollständig löslich sind. Das Homopolymer Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat) löst sich, wie in Kap. 2.1.3 beschrieben, jedoch nur in polaren Lösungsmitteln. Demnach fungieren die Comonomere MMA bzw. BMA als Löslichkeitsvermittler in aprotischen Lösungsmitteln. BMA ist dabei deutlich hydrophober als MMA, wodurch signifikante Unterschiede im Löslichkeitsver-

halten der jeweiligen Copolymere resultieren. Zusätzlich spielt das eingesetzte Stoffmengenverhältnis zwischen DHPMA und dem jeweiligen Comonomer eine wichtige Rolle. Wie im Folgenden gezeigt wird, hat sich BMA für diesen Zweck als besonders geeignetes Comonomer erwiesen. Durch die Kombination von BMA mit DHPMA werden 1,2-Diol-basierende Copolymere erhalten, die eine gute Löslichkeit in DCM bzw. Toluol aufweisen (siehe Kap. 3.1.4.2, Löslichkeitsverhalten). Diese Copolymere können aufgrund der unpolaren BMA- und der polaren DHPMA-Anteile als amphiphil eingestuft werden. Die Herstellung dieser amphiphilen Copolymere erfolgte über zwei verschiedene Syntheserouten (Schema 3.4).



**Schema 3.4** Herstellung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere über Syntheseroute IIa und IIb.

Zum einen wurde BMA, wie bereits erwähnt, mit DHPMA unmittelbar durch freie radikalische Copolymerisation umgesetzt (Syntheseroute IIa). Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Comonomere bedingt durch die funktionellen Gruppen an der Ester-Funktion (Schema 3.3, orange markiert) ist hier jedoch eine Abweichung vom idealen azeotropen Copolymerisationsverhalten zu erwarten. Auch die Bildung von Blockcopolymeren durch Aggregation von DHPMA ist denkbar, selbst wenn eine derartige Polymerkonstitution bei der freien radikalischen Copolymerisation i.d.R. nicht zugänglich ist. Um Aussagen treffen zu können, inwieweit die Monomere in den Copolymeren über Syntheseroute IIa statistisch verteilt vorliegen, wurde BMA zum anderen mit (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methacrylat, auch bekannt als Solketalmethacrylat (SMA), radikalisch copolymerisiert und im Anschluss das enthaltene Acetonid sauer hydrolysiert (Syntheseroute IIb). Da das Monomer SMA im Gegensatz zu DHPMA deutlich hydrophober ist und dessen Polarität eher der des BMA entspricht, werden bei dieser Syntheseroute ausschließlich statistische Copolymere erwartet und somit ein Referenzpolymer zum Vergleich erhalten. Auf den Einsatz von Glycidylmethacrylat wurde aufgrund der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Isomerisierung verzichtet. Bei dem solketalhaltigen Copolymer ist eine solche Isomerisierung nicht zu erwarten.

### 3.1.3 Bezeichnung der Polymere

Die im Folgenden eingeführte Bezeichnung der Polymere gibt an, ob ein Homopolymer oder ein Copolymer vorliegt und welche Monomere im Fall eines Copolymers enthalten sind. Die Probenbezeichnung setzt sich nach folgendem allgemeinen Muster zusammen:

*(co-)polymer* + Monomer 1 + Monomer 2 + DHPMA-Anteil\_Wiederholungsversuch

Die Bedeutung der dabei verwendeten Abkürzungen bzw. Zahlen ist aus Tabelle 3.1 ersichtlich.

**Tabelle 3.1** Verwendete Abkürzungen bzw. Zahlen und deren Bedeutung.

	Abkürzung	Bedeutung
<b>Polymer</b>	<i>p</i>	Homopolymer
	<i>cp</i>	Copolymer
<b>Monomere</b>	<b>B</b>	<i>n</i> -Butylmethacrylat (BMA)
	<b>D</b>	2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA)
	<b>M</b>	Methylmethacrylat (MMA)
	<b>S</b>	Solketalmethacrylat (SMA)
<b>bei der Copolymerisation eingesetzter DHPMA-Anteil</b>	<b>5</b>	5 mol-%
	<b>10</b>	10 mol-%
	<b>18</b>	18 mol-%
	<b>36</b>	36 mol-%
	<b>40</b>	40 mol-%

Proben, die am Ende der Bezeichnung den Buchstaben **H** enthalten, wurden über die Hydrolyse eines Solketal-basierenden Polymethacrylats hergestellt. Ein Wiederholungsversuch wird mit „\_2“ gekennzeichnet.

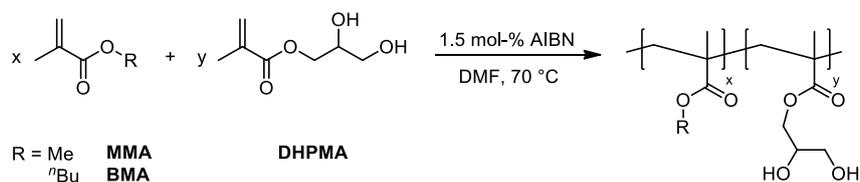
Die Bezeichnungen MMA-*co*-DHPMA-Polymere, BMA-*co*-DHPMA-Polymere sowie SMA-*co*-BMA-Polymere werden dann verwendet, wenn allgemein von der entsprechenden Polymerklasse die Rede ist.

### 3.1.4 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat bzw. *n*-Butylmethacrylat mit 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (Syntheseroute IIa)

#### 3.1.4.1 Synthese

MMA bzw. BMA wurden mit DHPMA in Gegenwart des Initiators 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) bei 70 °C radikalisch copolymerisiert (Schema 3.5). Erste Testversuche wurden in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetonitril, DMF und Toluol, durchgeführt. Die Art des Lösungsmittels hatte dabei einen starken Einfluss auf den Umsatz der eingesetzten Monomere sowie das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Copolymere. Im Testversuch mit DMF als Lösungsmittel konnte bereits innerhalb von 2 h ein hoher Umsatz von 94.6 % (siehe Anhang, Abbildung 6.2) beobachtet werden und die Copolymere zeigten anschließend eine gute Löslichkeit u.a. in THF, was wichtig für anschließende Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie ist. Demnach und aufgrund seiner geringen Übertragungskonstante gegenüber

Methacrylaten<sup>[178,179]</sup> sowie dessen Lösungseigenschaften gegenüber polaren Monomeren wurde DMF als Lösungsmittel der Wahl verwendet.



**Schema 3.5** Freie radikalische Copolymerisation von MMA bzw. BMA mit DHPMA.

Für die Produkteigenschaften ist, wie bereits diskutiert, die Copolymerzusammensetzung entscheidend. In der vorliegenden Arbeit wurde nur ein geringer bis mäßiger Anteil an Diol-Einheiten (5–40 mol-%) angestrebt, da einerseits die Löslichkeit der Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere in organischen Lösungsmitteln, wie Toluol oder DCM, mit zunehmenden Diol-Gehalt deutlich abnimmt. Dies hätte bei der nachfolgenden Funktionalisierung dieser Copolymere mit chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3.1) zur Folge, dass die Reaktion mit azeotroper Destillation nur in Suspension erfolgen und somit eine vollständige Zugänglichkeit der Diol-Gruppen nicht vollkommen gewährleistet werden kann. Andererseits reichen für Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren und Fluorid-Ionen (siehe Kap. 3.3.4) wenige mol-% Chromophor am Copolymer aus, um aussagekräftige Informationen mittels UV/vis- oder Fluoreszenz-Spektroskopie zu erlangen. Somit genügen auch wenige mol-% an Diol-Komponente im Copolymer.

Es wurden zwei verschiedene Molverhältnisse von MMA zu DHPMA und fünf verschiedene Molverhältnisse von BMA zu DHPMA verwendet. Tabelle 3.2 zeigt die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse der Comonomere sowie die Ausbeuten der resultierenden Copolymere.

**Tabelle 3.2** Eingesetzte Stoffmengenverhältnisse der Comonomere sowie die Ausbeuten der erhaltenen Copolymere.

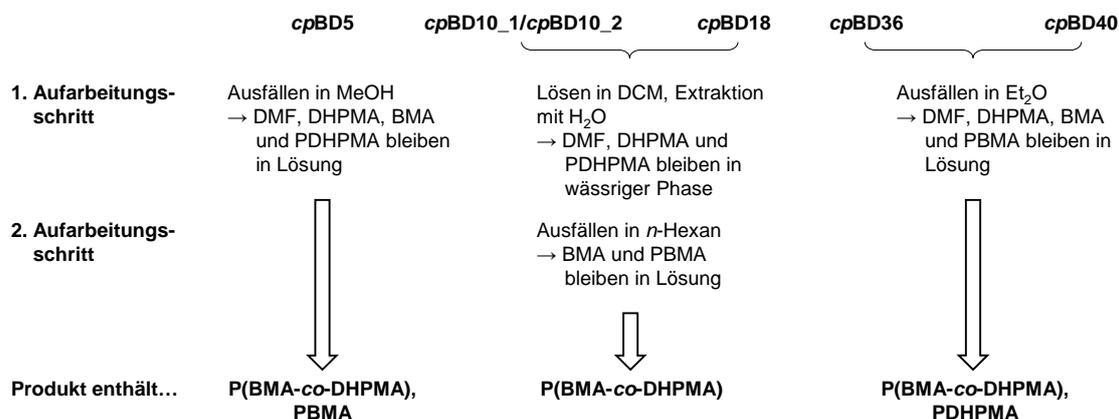
Copolymere								
	<i>cpMD5</i>	<i>cpMD10</i>	<i>cpBD5</i>	<i>cpBD10_1</i>	<i>cpBD10_2</i>	<i>cpBD18</i>	<i>cpBD36</i>	<i>cpBD40</i>
eingesetztes x/y-Verhältnis	19.4	10.0	20.6	9.0	9.0	4.7	1.8	1.5
Ausbeute [%]	78	71	42	54	76	54	74	84

Zudem wurde die radikalische Homopolymerisation von DHPMA unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt und PDHPMA in einer Ausbeute von 55 % erhalten.

Die Polymerisationen wurden jeweils bis zu hohen Umsätzen durchgeführt. Hierzu wurde der bereits erwähnte Testversuch in DMF (BMA/DHPMA = 9.8, 1.5 mol-% AIBN, bei 70 °C) herangezogen, um die benötigte Reaktionszeit für die Copolymerisationen anhand der Umsatz-Zeit-Kurve (siehe Anhang, Abbildung 6.2) zuvor grob abzuschätzen. Ein Umsatz von etwa 95 % konnte

dabei in 4 h erzielt werden, so dass eine Polymerisationszeit von 4–5 h gewählt wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich der Rührer trotz zunehmender Viskosität der Polymerlösung noch kontinuierlich bewegte.

Je nach Copolymerzusammensetzung und somit je nach Polarität des Copolymeres musste die Aufarbeitung angepasst werden (Schema 3.6).



**Schema 3.6** Aufarbeitung der jeweiligen BMA-co-DHPMA-Polymere und erhaltene Produkte bzw. Produktgemische.

Das Copolymer **cpBD5** wurde in kaltem MeOH ausgefällt. DMF, evtl. geringe Mengen an unumgesetzten Monomeren, Initiator sowie gebildete Oligo-/Polymere aus DHPMA blieben dabei im MeOH zurück. Entstandenes PBMA konnte bei der Aufarbeitung nicht entfernt werden und liegt zusammen mit dem BMA-co-DHPMA-Polymer im Produkt vor. Aufgrund der höheren Polarität der Copolymeren **cpBD36** und **cpBD40** wurden diese in kaltem Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Im Gegensatz zu **cpBD5** lösten sich hier evtl. entstandene Oligo-/Polymere aus BMA in der Et<sub>2</sub>O-Phase. Die Abtrennung von gebildeten PDHPMA-Ketten ist jedoch schwierig, so dass diese neben den gewünschten BMA-co-DHPMA-Polymerketten ggf. vorliegen. Die Aufarbeitung der Copolymeren **cpMD5** und **cpMD10** erfolgte ähnlich wie die von **cpBD36** und **cpBD40**. Hierbei sind jedoch neben den MMA-co-DHPMA- sowie evtl. entstandene DHPMA-Polymerketten auch PMMA-Ketten zu erwarten, da sich diese nicht in Et<sub>2</sub>O lösen.

Ein Ausfällen der Copolymeren **cpBD10\_1**, **cpBD10\_2** und **cpBD18** ist in MeOH bzw. Et<sub>2</sub>O nicht möglich, da diese darin gut löslich sind (siehe Kap. 3.1.4.2, Löslichkeitsverhalten). Unpolare Lösungsmittel wie *n*-Hexan sind beim ersten Umfällen ebenfalls ungeeignet, da DMF und das Monomer DHPMA hiermit nicht entfernt werden können. Infolgedessen wurden die entsprechenden Polymerlösungen zunächst in DCM aufgenommen und mit dest. H<sub>2</sub>O extrahiert. Die wässrige Phase bildete durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion einen klebrigen Schaum, der noch geringe Mengen an organischer Phase einschloss und somit zu Verlusten in der Ausbeute führte. DMF sowie DHPMA sind gut wasserlöslich und wurden dabei entfernt. BMA befand sich hingegen in der organischen Phase. Durch anschließendes Ausfällen dieser Phase in *n*-Hexan wurden die Copolymeren **cpBD10\_1**, **cpBD10\_2** und **cpBD18** erhalten, während BMA in Lösung blieb. Nach der

jeweiligen Aufarbeitung und anschließender Trocknung im Vakuum wurden 1,2-Diol-basierende Copolymere mit Ausbeuten zwischen 42–84 % erhalten. Die höhere Ausbeute des Copolymers **cpBD10\_2** im Vergleich zu **cpBD10\_1** ist dabei durch eine Optimierung der Aufarbeitung zu erklären.

### 3.1.4.2 Charakterisierung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere

#### Löslichkeitsverhalten

Das Löslichkeitsverhalten der hergestellten 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere spielt im Hinblick auf nachfolgende Untersuchungen dieser Copolymere bzw. bei der Funktionalisierung mit chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3) eine wichtige Rolle und wurde deshalb ausführlich analysiert. Löslichkeitsuntersuchungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur und in neun Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität durchgeführt. Verwendung fanden *n*-Hexan, Toluol, Et<sub>2</sub>O, DCM, THF, MeOH, DMF, DMSO und H<sub>2</sub>O. Dazu wurden etwa 4 mg des jeweiligen Copolymers in 0.2 mL des entsprechenden Lösungsmittels gegeben. Die Löslichkeiten der Copolymere aus MMA und DHPMA (**cpMD5** und **cpMD10**) sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3** Qualitatives Löslichkeitsverhalten der MMA-*co*-DHPMA-Polymere bei RT.

Copolymer	<i>n</i> -Hexan	Toluol	Et <sub>2</sub> O	DCM	THF	DMF	DMSO	MeOH	H <sub>2</sub> O
<b>cpMD5</b>	–	–	–	–	–	○	○	–	–
<b>cpMD10</b>	–	–	–	+	+	+	○	–	–

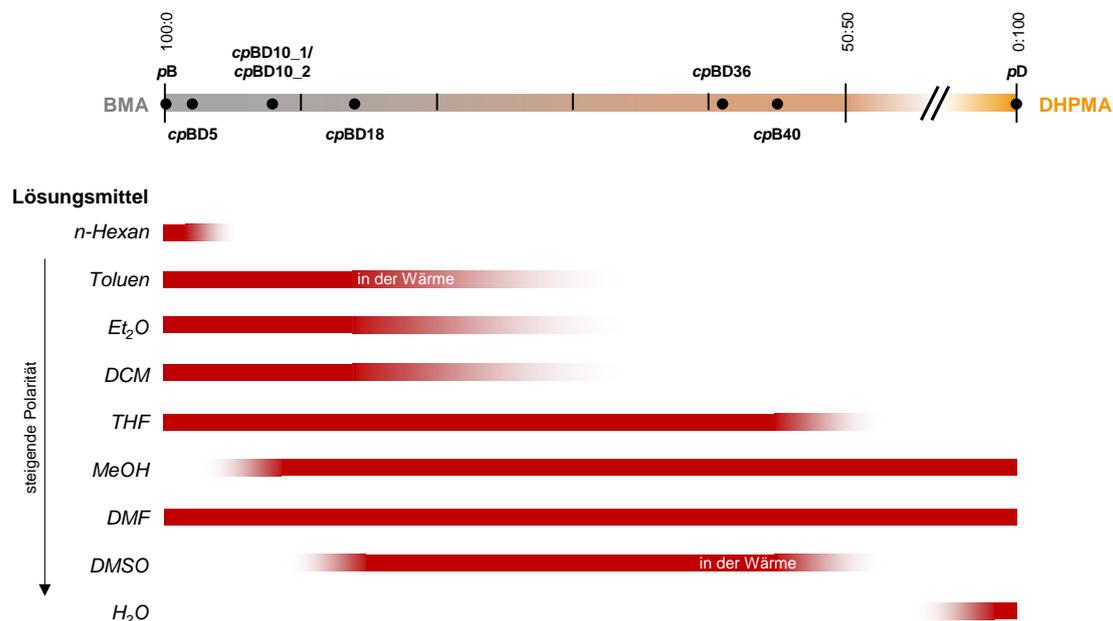
+ = löslich, – = nicht löslich, ○ = teilweise löslich

Das Copolymer **cpMD5** löst sich aufgrund einer Fraktionierung nur teilweise in DMF und DMSO. In allen anderen hierfür eingesetzten Lösungsmitteln ist es unlöslich. **cpMD10** ist hingegen in DCM, THF und DMF löslich, so dass u.a. Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie durchführbar sind. In den anderen Lösungsmitteln verhält es sich wie **cpMD5**.

In Abbildung 3.1 ist das Löslichkeitsverhalten der BMA-*co*-DHPMA-Polymere schematisch dargestellt. Dabei wurden die jeweiligen Copolymere anhand ihrer Zusammensetzung auf einer Skala aufgetragen, bei der links der BMA-Anteil bzw. rechts der DHPMA-Anteil 100 % entspricht.

Je nach Zusammensetzungsverhältnis der Monomere im Copolymer variiert das Löslichkeitsverhalten signifikant. **cpBD5** ist aufgrund der geringen Menge an Diol-Komponente im Copolymer relativ unpolar und löst sich sehr gut in *n*-Hexan, Toluol, Et<sub>2</sub>O und DCM. Durch Erhöhung des DHPMA-Anteils im Copolymer nimmt die Polarität zu. Die Copolymere **cpBD10\_1/cpBD10\_2** und **cpBD18** sind daher nicht mehr in *n*-Hexan löslich, zeigen aber weiterhin eine gute Löslichkeit in Et<sub>2</sub>O und DCM. Auch in Toluol sind diese löslich, bei **cpBD18** ist jedoch die Zufuhr von Wärme notwendig. Die Funktionalisierung der 1,2-Diol-basierenden Copolymere mit chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3.1) erfolgt über eine azeotrope Destillation, wobei Toluol als

Schleppmittel für das dabei freiwerdende Wasser fungiert. Um eine gute Zugänglichkeit der Diol-Einheiten für die Chromophore zu gewährleisten, ist daher die Löslichkeit dieser Copolymere in Toluol von Vorteil.



**Abbildung 3.1** Qualitative Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens der BMA-co-DHPMA-Polymere; Skalierung der Copolymere erfolgte nach dem experimentell ermittelten Stoffmengenverhältnis im Copolymer.

**cpBD10\_1/cpBD10\_2** sowie die Copolymere mit höheren DHPMA-Anteil sind zudem in MeOH löslich. Hierbei wirken die Diol-Einheiten als Löslichkeitsvermittler, denn MeOH selbst ist ein geeignetes Fällungsmittel für Alkylmethacrylate und löst diese bekanntlich nicht. Das Copolymer **cpBD18** löst sich gut in DMSO, während **cpBD36** sowie **cpBD40** zunächst quellen und sich nur unter Wärmezufuhr darin lösen. Vermutlich bilden die enthaltenen Diol-Einheiten vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch die Löslichkeit in der Kälte gehemmt wird. Die Löslichkeit der Copolymere **cpBD36** und **cpBD40** in DMSO reicht jedoch aus, um diese z.B. mittels NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Außerdem ist eine gute bis sehr gute Löslichkeit für alle hergestellten BMA-co-DHPMA-Polymere, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, in DMF sowie in THF, was eine Charakterisierung mittels GPC ermöglicht, gegeben. In H<sub>2</sub>O ist hingegen keines der Copolymere löslich.

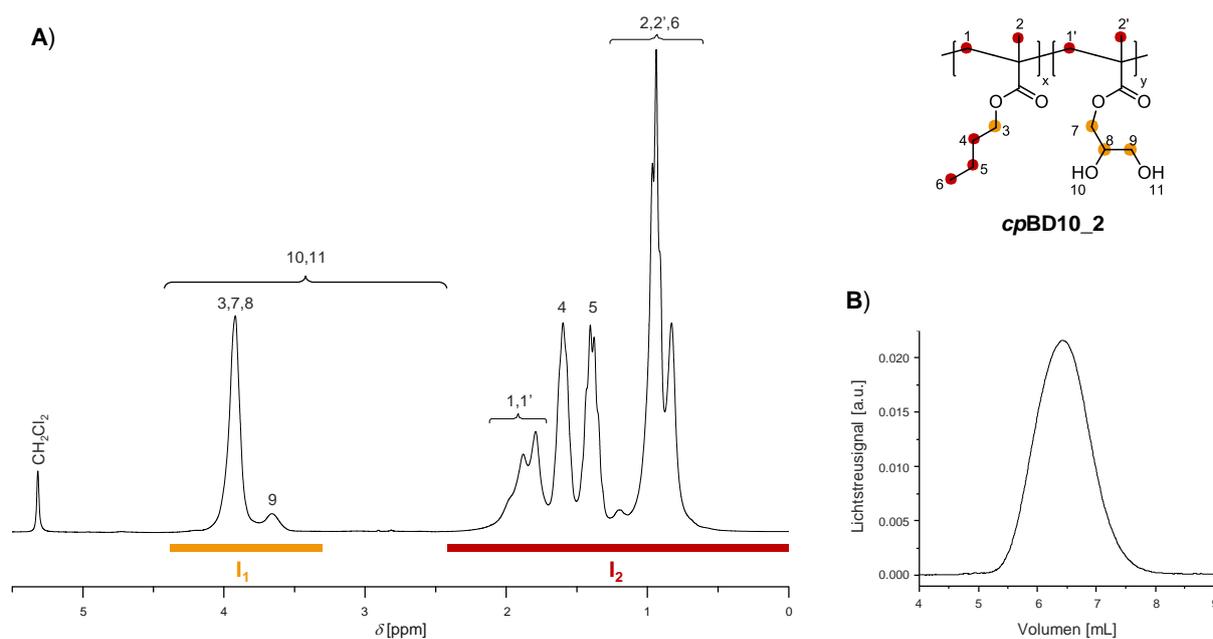
Die BMA-co-DHPMA-Polymere bieten im Vergleich zu den MMA-co-DHPMA-Polymeren einen größeren Löslichkeitsbereich in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Aus diesem Grund wurden für die Herstellung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3.1) ausschließlich die BMA-co-DHPMA-Polymere angewendet.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie

In der vorliegenden Arbeit diente die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zur allgemeinen Strukturaufklärung sowie zur quantitativen Bestimmung der Copolymerzusammensetzung. Dazu wurden die synthetisierten 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere je nach Löslichkeit entweder in

deutertem DCM oder DMSO gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bestimmung der Molekulargewichte und der Molmassenverteilungen dieser Copolymere erfolgte mittels Gel-permeationschromatographie (GPC). Bei dieser Analysemethode wurde der Brechungsindex-detektor zusätzlich mit einem Lichtstredetektor gekoppelt. Als Lösungsmittel wurde hierbei THF verwendet.

In Abbildung 3.2 sind das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (A), gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , sowie das GPC-Elugramm (B), gemessen in THF, exemplarisch von dem Copolymer **cpBD10\_2** dargestellt.



**Abbildung 3.2**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (A), gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , sowie GPC-Elugramm (B), gemessen in THF, des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers **cpBD10\_2** ( $M_n \sim 69000$  g/mol).

Wie für Polymethacrylate zu erwarten, sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakteristische Signalsätze für die entlang des Polymerrückgrates befindlichen Methyl- ( $\delta = 0.50\text{--}1.25$  ppm) bzw. Methylen-gruppen ( $\delta = 1.70\text{--}2.25$  ppm) zu beobachten. Unter dem Signalsatz für die direkt an der Polymerkette enthaltenen Methylgruppen wird auch das Signal für die H-Atome der Methylgruppe des *n*-Butylrestes (H-6) detektiert. Bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1.40 ppm bzw. 1.60 ppm sind die  $^1\text{H}$ -Signale für zwei der Methylen-einheiten des *n*-Butylrestes (H-4 und H-5) zu erkennen. Das Signal für die direkt an der Ester-Funktion gebundene Methylen-gruppe (H-3) wird hingegen deutlich im Tieffeld bei 3.93 ppm gefunden. Aufgrund der relativ geringen Menge an eingesetztem DHPMA (10 mol-%) ist die Intensität der hierfür zu erwartenden  $^1\text{H}$ -Signale im Vergleich zu denen der BMA-Einheit niedrig. Während für die H-Atome der Methylen-einheit der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppierung (H-9) bei 3.67 ppm noch ein Signal separat zu beobachten ist, werden die anderen beiden Methylen-gruppen der Diol-Funktion (H-7 und H-8) von dem Signal der H-Atome H-3 überlagert. Die  $^1\text{H}$ -Signale der Hydroxylgruppen (H-10 und H-11) sind stark verbreitert und in einem Bereich von ungefähr 2.25–4.40 ppm zu erwarten. Einen charakteristischen Wert für die

chemische Verschiebung hat das H-Atom einer Hydroxylgruppe jedoch nicht. Dies ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, wobei das Ausmaß dieser Wechselwirkungen von der Zusammensetzung des Copolymers sowie der Probenkonzentration abhängig ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers **cpBD40**, gemessen in  $\text{DMSO-d}_6$ , ist beispielhaft im Anhang (Abbildung 6.4) mit der entsprechenden Signalzuordnung gezeigt.

Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung erfolgte anhand der in Abbildung 3.2 (A) gekennzeichneten Integrale  $I_1$  und  $I_2$ . Dies gilt allerdings nur für die in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  löslichen Copolymere. Zur Vereinfachung wurde hierbei ein Tropfen  $\text{D}_2\text{O}$  hinzugegeben. Dadurch werden die H-Atome der Hydroxylgruppen mit Deuterium-Atomen ausgetauscht. Die Signale dieser austauschbaren H-Atome verschwinden und werden somit nicht detektiert. Unter der Annahme, dass die BMA-Einheit (x) zusammen mit der DHPMA-Einheit (y) gleich 1 ist, enthält das Integral  $I_1$  nun zwei H-Atome der x-Komponente und fünf H-Atome der y-Komponente. Das Integral  $I_2$  schließt hingegen zwölf H-Atome der x-Komponente und fünf H-Atome der y-Komponente ein. Werden diese Integrale ins Verhältnis gesetzt, resultiert folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Integral } I_1}{\text{Integral } I_2} = \frac{2x + 5y}{12x + 5y} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Durch Einsetzen von  $y = 1 - x$  (Annahme) ergibt sich die Gleichung 3.2:

$$\frac{\text{Integral } I_1}{\text{Integral } I_2} = \frac{2x + 5(1 - x)}{12x + 5(1 - x)} = \frac{-3x + 5}{7x + 5} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und den in der NMR-Software MestReNova ermittelten Integralen kann schließlich die Zusammensetzung des jeweiligen Copolymers berechnet werden. Für Copolymere, welche in  $\text{DMSO}$  löslich sind, wurde die Zusammensetzung über die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 6.4 (siehe Anhang) gekennzeichneten Integrale berechnet.

**Tabelle 3.4** Eingesetzte sowie tatsächlich im Copolymer vorliegende Stoffmengenverhältnisse der Comonomere, bestimmt über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und die Analyseergebnisse der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere mittels GPC.

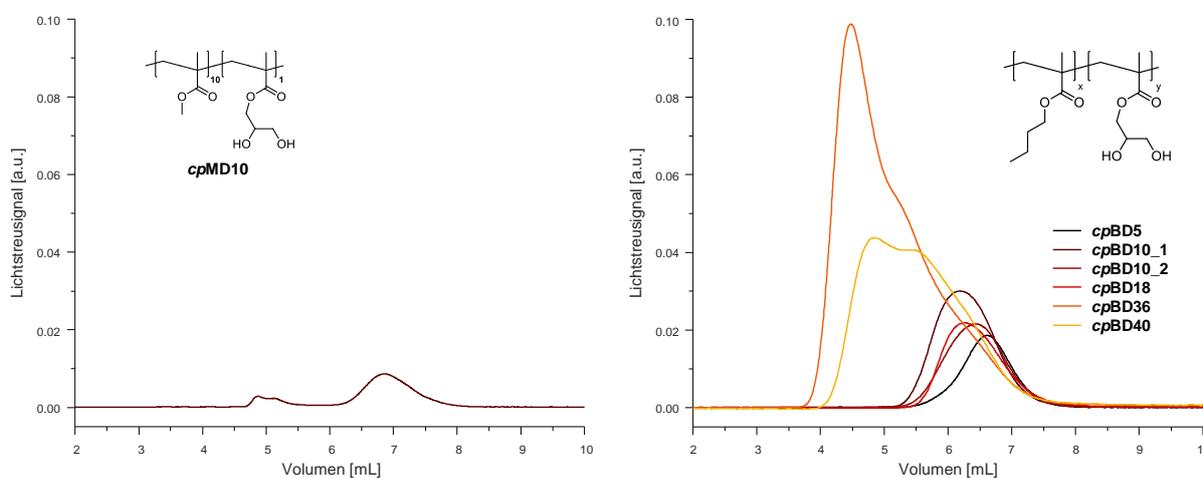
Copolymere		<i>cpMD5</i>	<i>cpMD10</i>	<i>cpBD5</i>	<i>cpBD10_1</i>	<i>cpBD10_2</i>	<i>cpBD18</i>	<i>cpBD36</i>	<i>cpBD40</i>
x/y-Verhältnis	Ansatz	19.4	10.0	20.6	9.0	9.0	4.7	1.8	1.5
	$^1\text{H}$ -NMR	19.2	9.4	45.5	12.3	14.3	6.0	1.4	1.2
GPC	$M_n$ [kg/mol]	— <sup>a</sup>	25	74	92	69	86	179	194
	$M_w$ [kg/mol]	— <sup>a</sup>	49	152	292	201	261	1071	647
	PDI	— <sup>a</sup>	1.96	2.04	3.19	2.92	3.04	5.98	3.33

<sup>a</sup> nicht löslich in THF

Die über NMR-Spektroskopie ermittelten, tatsächlich im Copolymer vorliegenden Stoffmengenverhältnisse der Comonomere sind in Tabelle 3.4 den eingesetzten Stoffmengenverhältnissen gegenübergestellt. Aus der Tabelle 3.4 ist ersichtlich, dass die in den MMA-*co*-DHPMA-Polymeren vorliegende Zusammensetzung, unter Berücksichtigung des Fehlers bei der NMR-Spektroskopie, mit den eingesetzten Stoffmengenverhältnissen von MMA und DHPMA gut übereinstimmt.

Bei den BMA-*co*-DHPMA-Polymeren sind hingegen Abweichungen zu beobachten. Bei der Herstellung von Copolymeren mit geringem Diol-Anteil ( $\leq 18$  mol-%, **cpBD5–cpBD18**) wird offenbar mehr BMA als DHPMA eingebaut, bezogen auf die tatsächlich eingesetzte Menge an Monomeren. Bei **cpBD5** kommt hinzu, dass evtl. gebildetes Homopolymer *pD* bei der Aufarbeitung entfernt wurde (siehe Schema 3.6) und dadurch weniger Diol-Einheiten gefunden werden. Zudem sind geringe Unterschiede in der Copolymerzusammensetzung bei den Ansätzen **cpBD10\_1** und **cpBD10\_2** trotz analog eingesetzter Menge an Monomeren zu beobachten. Mögliche Fehlerquellen sind u.a. die unterschiedlichen Mengen an Restsauerstoff, die Qualität des Lösungsmittels oder eine abweichende Radikalkonzentration bedingt durch Temperaturschwankungen während der Copolymerisation. Aber auch die Optimierung der Aufarbeitung kann eine Ursache sein. Bei den Copolymeren **cpBD36** und **cpBD40** stimmt die über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Copolymerzusammensetzung hingegen relativ gut mit dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Comonomere überein. Um genauere Aussagen über den Einbau der Monomere machen zu können, wurden u.a. die Copolymerisationsparameter des Systems BMA-DHPMA bestimmt (siehe Kap. 3.1.4.3).

Die GPC-Elugramme der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Copolymers **cpMD5** in THF konnte hierfür keine Molmassenbestimmung erfolgen. Für das Copolymer **cpMD10** werden hingegen zwei separate Fraktionen beobachtet (Abbildung 3.3, links), welche auf das Vorliegen einer Mischung aus Copolymeren und Homopolymeren hinweist.



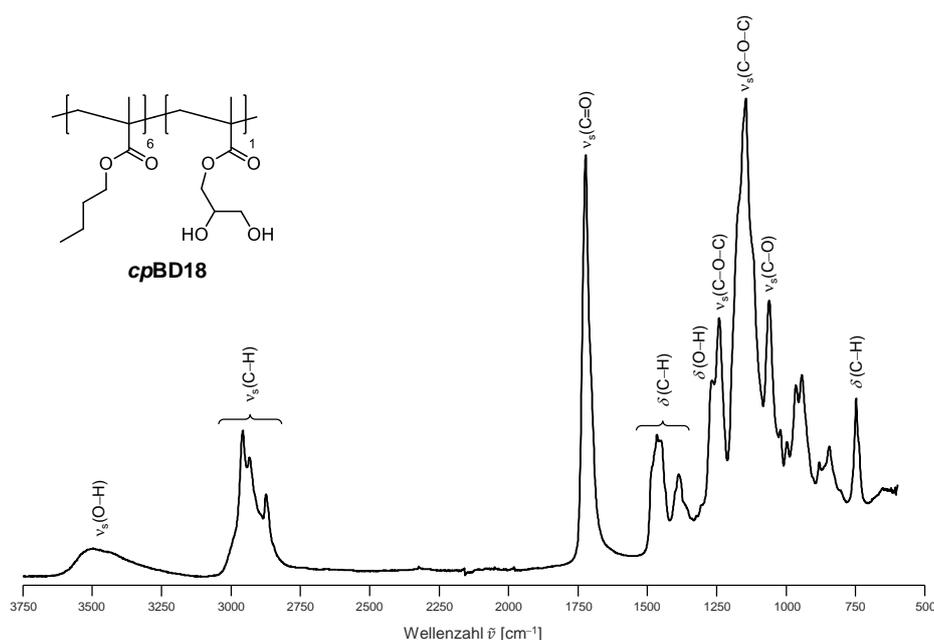
**Abbildung 3.3** GPC-Elugramme der 1,2-Diol-basierenden Copolymere **cpMD10** sowie **cpBD5–cpBD40**.

Im Vergleich dazu zeigen die BMA-*co*-DHPMA-Polymere **cpBD5**–**cpBD18** mit niedrigem DHPMA-Anteil (Abbildung 3.3, rechts) jeweils breite monomodale Molmassenverteilungen mit Polydispersitäten > 2 (Tabelle 3.4). Werte in diesem Bereich sind bei der freien radikalischen Copolymerisation zu erwarten.<sup>[39]</sup> Die Monomodalität der jeweiligen Molmassenverteilungen deutet daraufhin, dass die Copolymerisation von BMA und DHPMA nach einem einheitlichen Mechanismus abläuft und lediglich eine Fraktion mit Polymerketten ähnlicher Größe vorherrscht. Die GPC-Analysen der Copolymere **cpBD36** und **cpBD40** weisen dagegen eine bimodale Verteilung der Molekulargewichte auf. Zudem sind die Intensitäten des Lichtstreuungssignals wesentlich höher im Vergleich zu den anderen Copolymeren, weswegen die Ausbildung von Aggregaten durch intermolekulare Wechselwirkungen der Diol-Einheiten vermutet wird. Aber auch das Vorliegen von evtl. gebildetem Homopolymer **pD** ist nicht auszuschließen, da dieses bei der Aufarbeitung nicht entfernt werden konnte.

#### ATR-FTIR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie stellt eine weitere Methode zur Charakterisierung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere dar. Durch die Einwirkung von IR-Strahlung werden Schwingungs- und Rotationsbewegungen in den entsprechenden Molekülen angeregt und somit eine Veränderung der Bindungswinkel oder Bindungslängen zwischen einzelnen Atomen der funktionellen Gruppen verursacht. Funktionelle Gruppen, wie z.B. Ester-, Alkyl- oder Hydroxylgruppen, weisen jeweils charakteristische Schwingungen auf, wodurch Rückschlüsse auf die Struktur des zu untersuchenden Copolymers gezogen werden können.

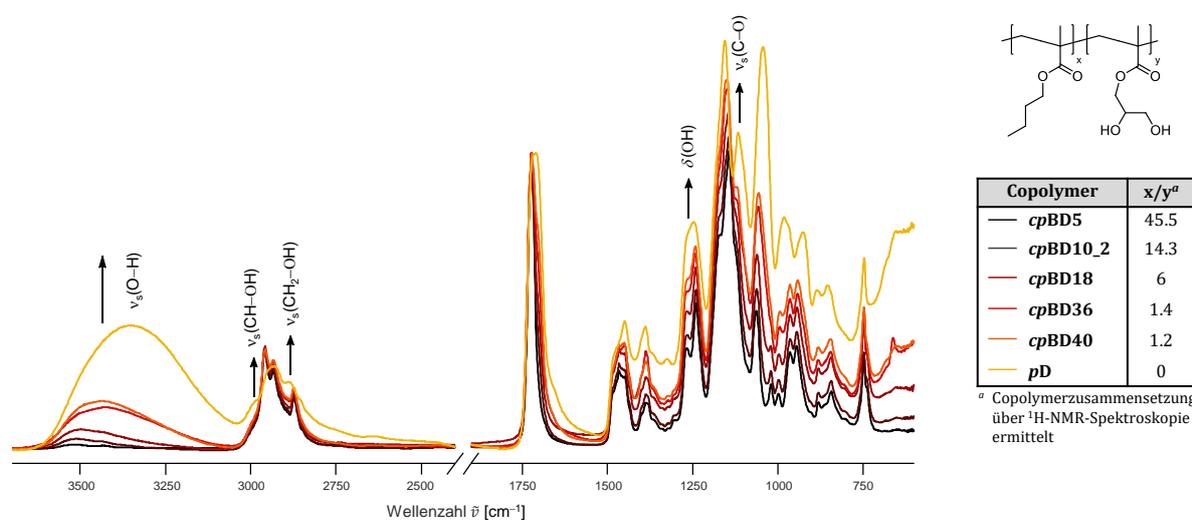
Typische Absorptionsbanden der erhaltenen BMA-*co*-DHPMA-Polymere sind im IR-Spektrum am Beispiel von **cpBD18** veranschaulicht (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4** ATR-FTIR-Spektrum des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers **cpBD18**.

Charakteristisch ist bei ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$  die sehr breite Bande für die O–H-Valenzschwingung, die das Vorhandensein der Diol-Funktionalität widerspiegelt. Auch die O–H-Deformationsschwingung bei  $1267\text{ cm}^{-1}$  und die C–O-Valenzschwingung bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  sind dafür kennzeichnend. Die Absorptionsbanden im Bereich  $2840\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$  stehen hingegen für die symmetrischen bzw. asymmetrischen C–H-Valenzschwingungen der Methyl- sowie Methylen-Gruppen, welche sowohl im Polymerrückgrat als auch im aliphatischen Teil des Butylesters vorliegen. Zudem wurden bei  $1370\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  sowie bei ca.  $750\text{ cm}^{-1}$  Banden für C–H-Deformationsschwingungen beobachtet. Für die Ester-Funktion sind ebenfalls typische Absorptionsbanden, wie z.B. die C=O-Valenzschwingungsbande ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) oder die symmetrische bzw. asymmetrische C–O–C-Valenzschwingungsbande ( $1146\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1241\text{ cm}^{-1}$ ), zu finden. Die fehlende C=C-Valenzschwingungsbande im Bereich von  $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  ist zudem ein Indiz für die vollständige Entfernung der Edukte bei der Aufarbeitung.

Die BMA-co-DHPMA-Polymere **cpBD5**, **cpBD10**, **cpBD36** und **cpBD40** zeigen, wie zu erwarten, die gleichen charakteristischen Schwingungsbanden. Lediglich die Intensität der Banden variiert bei Veränderung der Copolymerzusammensetzung (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5** Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von den Copolymeren **cpBD5–cpBD40** und dem Homopolymer **pD**, normiert auf die C=O-Bande.

Dabei steigt z.B. die Intensität der O–H-Valenz-/Deformationsschwingungsbande sowie der C–O-Valenzschwingungsbande mit zunehmenden DHPMA-Anteil im Copolymer an. Auch eine Intensitätszunahme der Absorptionsbanden für die C–H-Valenzschwingungen der primären ( $2889\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. sekundären Alkohole ( $2991\text{ cm}^{-1}$ ) ist hier zu erkennen. Für das Homopolymer **pD** sind diese Absorptionsbanden deutlich ausgeprägter, nur im Bereich der C–H-Valenzschwingungen für Methyl- bzw. Methylengruppen ist eine Abnahme der Intensität zu verzeichnen.

Bei **cpBD5** ist die O–H-Valenzschwingungsbande wegen des geringen DHPMA-Anteils im Copolymer sehr intensitätsschwach. Infolgedessen kann nach einer Umsetzung mit Arylboronsäuren

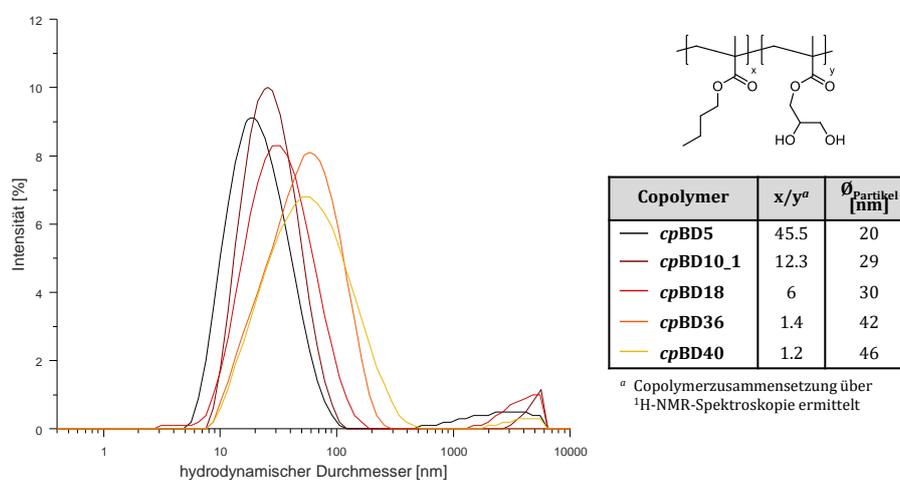
(siehe Kap. 3.3.2.6) keine Aussage gemacht werden, ob eine Funktionalisierung dieses Copolymers quantitativ erfolgte. Die ATR-FTIR-Spektroskopie ist daher für die Charakterisierung immobilisierter chromophorer Arylboronsäuren ungeeignet, wenn diese ausgehend von dem Copolymer **cpBD5** hergestellt werden.

### Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine etablierte Methode um Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen sowie Aggregationseffekte von u.a. Makromolekülen zu bestimmen. Dabei wird das Streulicht eines Lasers an gelösten oder suspendierten Makromolekülen untersucht. Aufgrund der BROWN'schen Molekularbewegung bewegen sich größere Moleküle bei gleicher Temperatur langsamer als kleinere, wodurch es zu zeitlichen Änderungen bzw. Fluktuationen der Streulichtintensität kommt. Aus den unterschiedlich schnellen Bewegungen von kleinen und großen Makromolekülen resultiert eine definierte Korrelationsfunktion, mit der der Diffusionskoeffizient  $D$  der gelösten bzw. suspendierten Makromoleküle ermittelt werden kann. Anhand dieses Koeffizienten kann wiederum der hydrodynamische Radius  $R_h$  (siehe Gl. 3.3) bzw. der hydrodynamische Durchmesser der entsprechenden Probe berechnet werden. Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die Viskosität des verwendeten Lösungsmittels.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_h} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Von den 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren wurden Experimente mit Hilfe der DLS durchgeführt, um die Partikelgrößenverteilung sowie das Aggregationsverhalten der Copolymere in THF zu untersuchen. In Abbildung 3.6 sind die Partikelgrößenverteilungen der Copolymere **cpBD5–cpBD40** unter Angabe der mittleren Partikelgröße (siehe Tabelle) gezeigt. Die detektierten Peaks bei ca. 5000 nm sind dabei lediglich Verunreinigungen der jeweiligen Probe, wie z.B. Staub, weswegen diese nicht weiter beachtet wurden.



**Abbildung 3.6** Intensitätsverteilungen der Partikelgrößen für die 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere **cpBD5–cpBD40**, gemessen in THF.

Aus den Verteilungskurven der Copolymere **cpBD5–cpBD18** geht hervor, dass Makromoleküle mit einem hydrodynamischen Durchmesser im Größenbereich von etwa 6–110 nm vorliegen (Abbildung 3.6). Die mittleren Partikelgrößen (*z*-Average) betragen dabei ca. 20–30 nm und sprechen für weniger geknäuelte Moleküle.<sup>[180]</sup> Anhand der Verteilungskurven wird zudem deutlich, dass die Copolymere **cpBD36** und **cpBD40** Makromoleküle aufweisen, die 2–3 mal so groß sind. Der Anstieg des Teilchendurchmessers bei **cpBD36** und **cpBD40** deutet darauf hin, dass sich vermehrt Polymerketten durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zusammenlagern und Aggregate bilden. Während die Copolymere **cpBD5–cpBD36** nur Partikel im Nanometerbereich aufwiesen, enthielt **cpBD40** zusätzlich deutlich größere Partikel. Diese waren größer, als es die Nachweisgrenze der DLS für die Detektion zulässt. Daher kann nur die Aussage getroffen werden, dass diese Partikel über 5  $\mu\text{m}$  groß sind.

Die hier beobachteten Partikelgrößenunterschiede zwischen den Copolymeren **cpBD5–cpBD18** und den Copolymeren **cpBD36** bzw. **cpBD40** bestätigen die GPC-Untersuchungen.

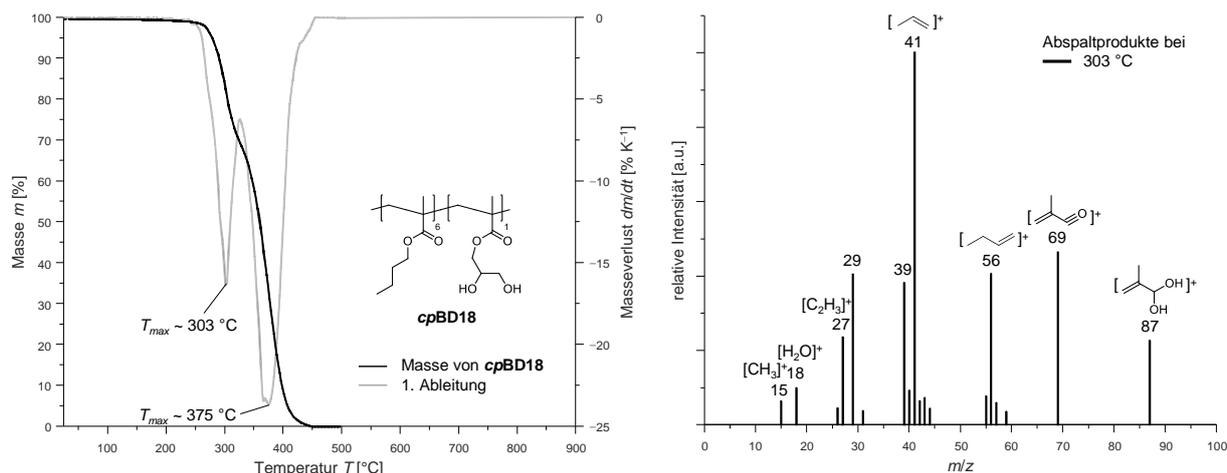
#### Thermische Analyse mittels TGA und DSC

Unter Verwendung der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wurde das thermische Verhalten der BMA-co-DHPMA-Polymere bis zu einer Temperatur von 900 °C untersucht. Durch Kopplung mit einem Massenspektrometer war es zudem möglich, die Abspaltprodukte näher zu charakterisieren. Um das Erweichungsverhalten dieser Copolymere zu analysieren, wurden hingegen Messungen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt.

In der Literatur ist der thermische Abbau der Homopolymere **pD**<sup>[82]</sup> bzw. **pB**<sup>[181,182]</sup> bereits beschrieben und soll als Anhaltspunkt für die bei der Zersetzung gebildeten Abspaltprodukte dienen. Mittels massenspektrometrischer Analyse der Abspaltungsprodukte fanden GRASSIE *et al.* und ÖZLEM *et al.* bei der Zersetzung von **pB** heraus, dass neben einer Depolymerisation an den ungesättigten Kettenenden simultan auch eine Zersetzung des Esters (250–395 °C) stattfindet. Hierbei wird 1-Buten durch eine Wasserstoffübertragung von der Butyl-Kette zur Carbonylgruppe als flüchtige Komponente abgespalten. Die dabei entstandene Säure wird im weiteren thermischen Verlauf durch intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen zum Anhydrid (395–430 °C) umgewandelt und führt durch Eliminierung von CO<sub>2</sub> und CO zu vernetzten, ungesättigten Strukturen.<sup>[181,182]</sup> In einem vergleichbaren Temperaturfenster erfolgt die Zersetzung von **pD**. Diese tritt ebenfalls in zwei Stufen auf. Die Arbeitsgruppe um KRESSLER hat nachgewiesen, dass hier zunächst eine Depolymerisation zu den entsprechenden Monomereinheiten (220–385 °C) stattfindet. Im zweiten Zersetzungsschritt läuft hingegen die Depolymerisation simultan mit Reaktionen, wie z.B. Dehydratisierung und Cyclisierung, unter Beteiligung der enthaltenen Hydroxylgruppen ab (385–470 °C).<sup>[82]</sup> Es ist zu erwarten, dass der thermische Abbau der

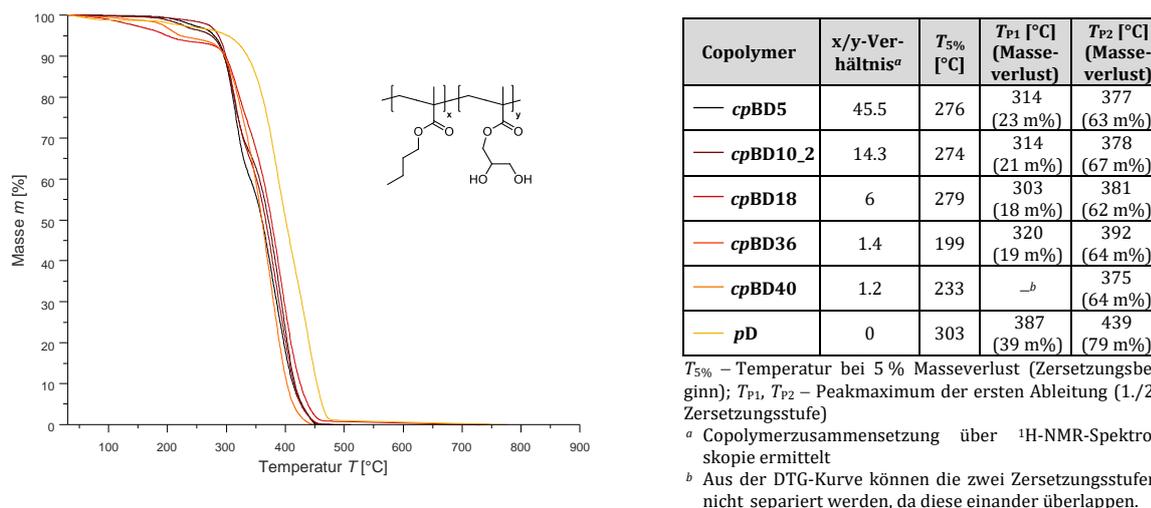
erhaltenen BMA-co-DHPMA-Polymere den Zersetzungsmechanismus der einzelnen Homopolymere widerspiegelt.

Das Thermogramm sowie die daraus resultierende erste Ableitung (DTG-Kurve) im Temperaturbereich von 25–900 °C ist am Beispiel des Copolymers **cpBD18** in Abbildung 3.7 (links) dargestellt. Abbildung 3.7 (rechts) verdeutlicht zudem die massenspektrometrische Analyse der in der ersten Zersetzungsstufe gebildeten Abspaltprodukte.



**Abbildung 3.7** TGA-Thermogramm sowie DTG-Kurve des Copolymers **cpBD18** zur Ermittlung der thermischen Stabilität (links), Heizrate: 20 K/min, He-Strom: 30 mL/min; massenspektrometrische Analyse der Abspaltprodukte aus der TGA-Messung von **cpBD18** bei 303 °C (rechts).

Der Verlauf der DTG-Kurve verdeutlicht die zwei Zersetzungsstufen. Die Zersetzung dieses Copolymers beginnt dabei ab einer Temperatur von 279 °C und hat bis 326 °C einen Masseverlust von ca. 30 % zur Folge. Die bei der ersten Zersetzungsstufe gebildeten Abspaltprodukte sind im Massenspektrum (Abbildung 3.7, rechts) wiedergegeben. Aufgrund des geringen DHPMA-Anteils im Copolymer (18 mol-%) werden hier vorrangig Fragmente detektiert, die auch bei der Zersetzung von **pB**<sup>[182]</sup> erhalten werden. Die Massenpeaks bei 41 Da ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+$ ), 69 Da ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}^+$ ) und 87 Da ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ) verdeutlichen die Depolymerisation der Polymerketten, während die Peaks bei 56 Da ( $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ) und 87 Da zugleich die Zersetzung des Esters widerspiegeln. Der verbleibende Rückstand zersetzt sich schließlich in einer zweiten Stufe bis zu einer Temperatur von 499 °C vollständig. Das Massenspektrum der zweiten Zersetzungsstufe zeigt analoge Peaks mit lediglich minimalen Intensitätsunterschieden, weswegen dieses hier nicht abgebildet wurde. In Abbildung 3.8 sind TGA-Thermogramme der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-(Co-)Polymere **cpBD5–cpBD40** sowie des Homopolymers **pD** vergleichend dargestellt. Weiterhin sind die Temperaturen bei Zersetzungsbeginn, der ersten und zweiten Zersetzungsstufe tabellarisch aufgeführt.

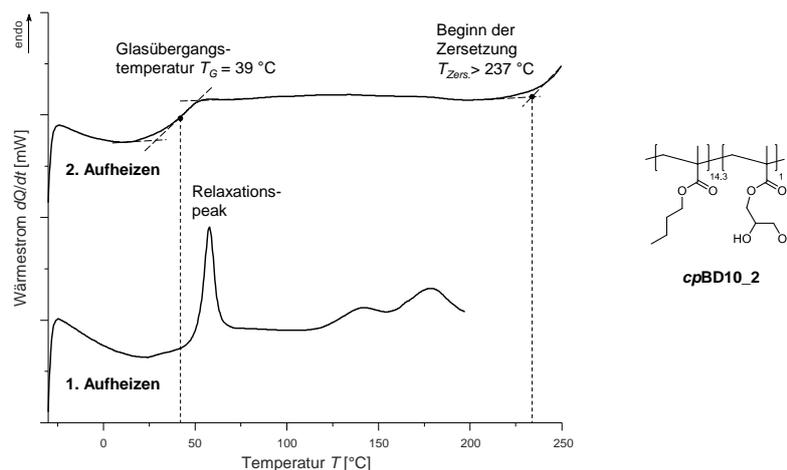


**Abbildung 3.8** TGA-Thermogramme der erhaltenen 1,2-Diol-basierenden (Co-)Polymere **cpBD5–cpBD40** und **pD** (links) mit Angaben über die Zersetzungstemperaturen *T*<sub>5%</sub> und *T*<sub>P</sub> (rechts).

Alle Copolymere weisen hierbei zwei Zersetzungsstufen auf, wobei im Fall des Copolymeren **cpBD40** diese nicht mehr separiert auftreten, sondern sich überlappen. Im Thermogramm des Homopolymers **pD** erscheint nur noch eine Zersetzungsstufe. Die entsprechende DTG-Kurve (siehe Abbildung 6.5 im Anhang) belegt jedoch, dass auch hier die Zersetzung über zwei Stufen verläuft. Einen Zusammenhang zwischen der Copolymerzusammensetzung und den Temperaturen bei Zersetzungsbeginn, der ersten und zweiten Zersetzungsstufe wurde nicht beobachtet. Auch der Masseverlust bei beiden Zersetzungsstufen zeigt keinen Trend. Anhand der Tabelle fällt jedoch auf, dass die Copolymere im Vergleich zu dem Homopolymer **pD** thermisch instabiler sind und sich mit einer Temperaturdifferenz von  $\leq 24$  °C schon eher zersetzen.

Weiterhin wurde die TGA dazu genutzt, um den genauen Temperaturbereich für die Untersuchung des Erweichungsverhaltens mittels DSC zu wählen. Hierbei wurde die Temperatur, bei der ein Masseverlust von max. 5 % vorliegt, als Maß für die thermische Stabilität angesehen und ein Überschreiten dieser Temperatur vermieden.

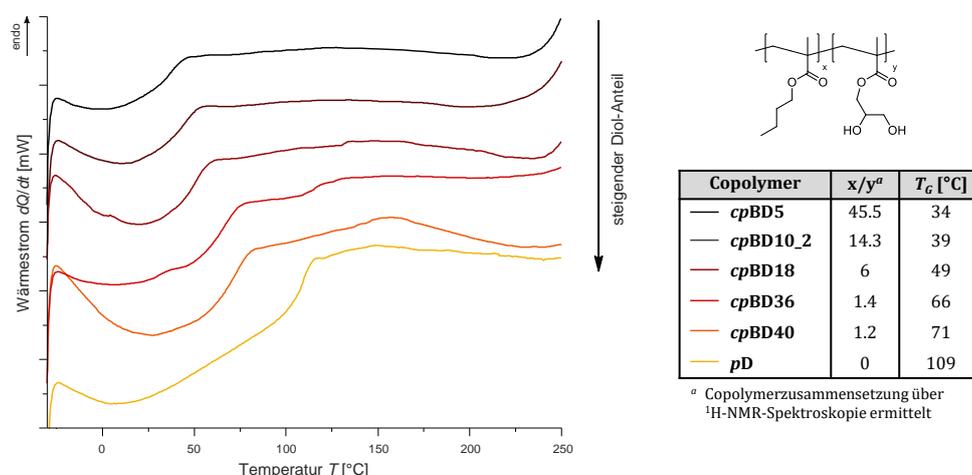
Das Erweichungsverhalten wird durch die Glasübergangstemperatur bzw. die Schmelztemperatur im Fall von kristallinen Bereichen im Polymer bestimmt. Um die thermische Vorgeschichte der erhaltenen 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere zu eliminieren (z.B. physikalische Alterung) und somit eine genauere Ermittlung der Glasübergangstemperaturen zu gewährleisten, wurden die jeweiligen Copolymere cyclisch mittels DSC gemessen. Dabei wurden die Copolymere **cpBD5–cpBD40** sowie das Homopolymer **pD** zunächst in einem Temperaturbereich von  $-30$ – $200$  °C mit einer Heizrate von 20 K/min erwärmt, danach mit einer Kühlrate von 10 K/min abgekühlt und daraufhin nochmals von  $-30$  °C auf 250 °C mit 20 K/min aufgeheizt. In Abbildung 3.9 sind am Beispiel des Copolymeren **cpBD10\_2** die beiden Heizkurven veranschaulicht.



**Abbildung 3.9** DSC-Untersuchung des Copolymers **cpBD10\_2**, gezeigt ist die erste und zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung.

Beim ersten Aufheizvorgang wurde ein endothermer Prozess mit Verschiebung der Basislinie beobachtet, welcher weder beim Abkühlen (nicht abgebildet) noch beim zweiten Aufheizen wieder auftrat. Messungen bei unterschiedlicher Heizrate (5 K/min bzw. 20 K/min) zeigten, dass es sich hierbei um einen Enthalpierreaxationspeak handelt, da bei beiden Messungen dieser Peak bei gleicher Temperatur, lediglich mit unterschiedlicher Intensität, auftrat (siehe Abbildung 6.6 im Anhang). Nach erneutem Aufheizen wurden ein ausgeprägter Glasübergang bei einer Temperatur von 39 °C sowie eine beginnende Zersetzung ab 237 °C detektiert. Auch die anderen 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere weisen unter denselben Messbedingungen vergleichbare thermische Effekte auf.

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Copolymere können durch die Glasübergänge beschrieben werden. Aus diesem Grund wurden die zweiten Aufheizkurven der jeweiligen (Co-)Polymere in Abbildung 3.10 vergleichend gegenübergestellt.



**Abbildung 3.10** DSC-Kurven der Copolymere **cpBD5–cpBD40** und des Homopolymers **pD** zur Ermittlung der Glasübergangstemperaturen; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.

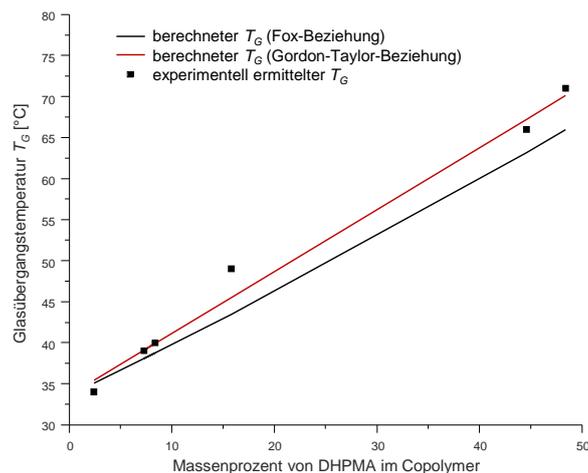
Die Copolymere **cpBD5–cpBD18** weisen nur einen Glasübergang auf, welcher das überwiegende Vorliegen von statistischen Copolymeren nahelegt. Ein Gemisch aus zwei Homopolymeren bzw. Blockcopolymeren würden jeweils zwei Glasübergangstemperaturen liefern. Die DSC-Thermogramme der Copolymere **cpBD36** und **cpBD40** deuten zusätzlich zu dem Glasübergang auf einen endothermen Prozess bei Temperaturen ab ca. 100 °C hin, der für die Anwesenheit von Homopolymeren des DHPMA, Blockcopolymeren oder auch aggregierten Copolymeren spricht. Der endotherme Prozess könnte im letzteren Fall das Resultat für das Aufbrechen von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sein. Aus der Abbildung 3.10 ist des Weiteren ersichtlich, dass die Glasübergangstemperatur der BMA-co-DHPMA-Polymere mit zunehmenden DHPMA-Anteil im Copolymer ansteigt. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen liegen dabei zwischen denen der beiden Homopolymere **pB** ( $T_G = 33.6 \text{ °C}$ )<sup>[183]</sup> und **pD** ( $T_G = 109 \text{ °C}$ ). Im Fall des reinen PBMA wirken die Butylgruppen als Abstandhalter zwischen Polymerketten und führen somit zu mehr Bewegungsfreiheit. Die Ketten können sich bereits bei niedriger Temperatur leicht bewegen, weswegen eine niedrigere Glasübergangstemperatur resultiert. Durch die Einführung von 2,3-Dihydroxypropylgruppen erhöht sich die Glasübergangstemperatur. Dies kann u.a. auf die Größe des Substituenten (2,3-Dihydroxypropylgruppe > *n*-Butylgruppe) zurückzuführen sein, wodurch die Rotation um die Rückgrat-Bindungen sterisch mehr gehindert ist. Zudem könnte die Ausbildung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen eine Ursache sein.<sup>[184,185]</sup>

Es existieren Zusammenhänge, die es ermöglichen, die Glasübergangstemperatur eines Copolymers theoretisch zu berechnen.<sup>[186–189]</sup> Hierzu wird die Kenntnis über den  $T_G$  der jeweiligen Homopolymere vorausgesetzt. Die wohl bekannteste ist die Fox-Beziehung<sup>[187]</sup> (Gl. 3.4), aber auch die Gordon-Taylor-Relation<sup>[186]</sup> (Gl. 3.5) findet häufig Anwendung:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{w_{\text{BMA}}}{T_{G,pB}} + \frac{w_{\text{DHPMA}}}{T_{G,pD}} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

$$T_G = w_{\text{BMA}} T_{G,pB} + w_{\text{DHPMA}} T_{G,pD} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Dabei spiegeln  $w_{\text{BMA}}$  und  $w_{\text{DHPMA}}$  den Gewichtsanteil des entsprechenden Monomers im Copolymer bzw.  $T_{G,pB}$  und  $T_{G,pD}$  die Glasübergangstemperatur der Homopolymeren **pB** und **pD** wider. Die in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere wurden schließlich diesen theoretischen Beziehungen gegenübergestellt (Abbildung 3.11).



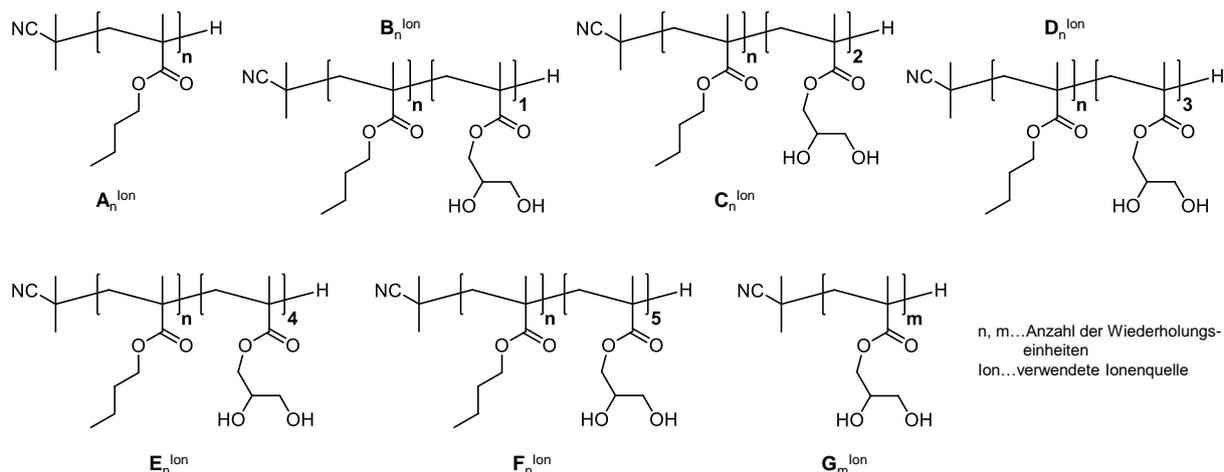
**Abbildung 3.11** Vergleich der experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere mit den aus der Fox-Gleichung bzw. Gordon-Taylor-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen, verwendet wurden jeweils die Mittelpunktstemperaturen.

Die experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen der Copolymere **cpBD5–cpBD40** stimmen sehr gut mit den berechneten Werten aus der Gordon-Taylor-Beziehung überein. Es ist bekannt, dass Copolymere mit starken spezifischen Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, in der Praxis höhere  $T_g$  besitzen als die über die Fox-Gleichung prognostizierten Werte.<sup>[185]</sup> Dies wurde auch hier beobachtet. Während die Glasübergangstemperaturen für Copolymere mit geringen Diol-Anteil (**cpBD5**, **cpBD10\_1** und **cpBD10\_2**) noch gut übereinstimmen, weichen die  $T_g$ -Werte für die Copolymere mit höherem Diol-Anteil (**cpBD18–cpBD40**) leicht ab. Das Ergebnis aus Abbildung 3.11 unterstreicht deutlich, dass statistische Copolymere vorliegen.

#### ESI- und MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchungen an **cpBD10\_1**

Massenspektrometrische Methoden, wie z.B. Elektrospray-Ionisation (ESI) sowie MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time Of Flight), ermöglichen die Bestimmung der Sequenzverteilung von Copolymeren bzw. der an den Polymerketten befindlichen Endgruppen und geben Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Copolymers.<sup>[190–192]</sup> Beide Methoden sind schonende Ionisationstechniken, bei denen kaum eine Fragmentierung der Makromoleküle auftritt. Bei der ESI-Massenspektrometrie konnten Quasi-Molekül-Ionen bzw. Addukt-Ionen nur aus einem Massenbereich von 500 bis 3000 Da erzeugt werden. Im Vergleich dazu liegt die Nachweisgrenze des für diese Arbeit eingesetzten MALDI-TOF-Massenspektrometers für die erzeugten Molekül-Ionen bei einem Massenbereich bis zu 10000 Da.

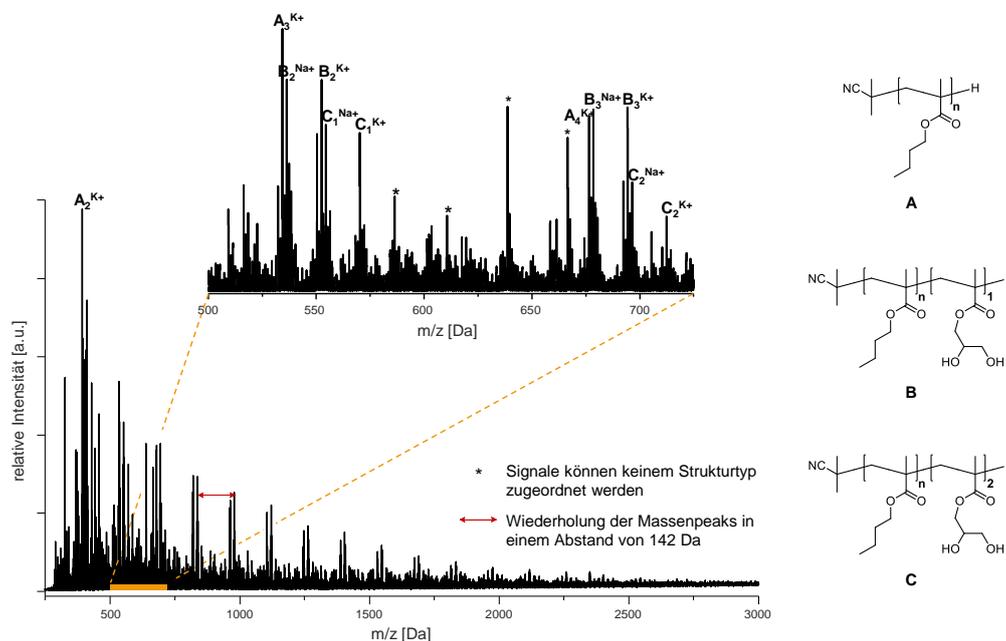
Am Beispiel des Copolymers **cpBD10\_1** ( $M_n = 92000$  g/mol, PDI = 3.19) wurden beide massenspektrometrischen Messmethoden durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass lediglich die kurzen Polymerketten (ESI:  $\leq 3000$  g/mol, MALDI-TOF:  $\leq 10000$  g/mol) ionisiert und detektiert werden. Um die erhaltenen Massenpeaks auswerten zu können, wurden zunächst mögliche Copolymerzusammensetzungen betrachtet (Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.12** Bildung möglicher Copolymer-Struktureinheiten bei der radikalischen Copolymerisation zu *cpBD10\_1*.

Die Benennung möglicher Strukturelemente erfolgte mit Buchstaben, welche mit einem Index  $n$  für die Anzahl der BMA-Einheiten in der Polymerkette versehen sind. Der angegebene Exponent spiegelt zudem die zur Ionisierung eingesetzten Kationen wider. Der Unterschied zwischen den dargestellten Strukturelementen liegt bei dem im jeweiligen Copolymer befindlichen DHPMA-Anteil.

Abbildung 3.13 zeigt das ESI-Massenspektrum des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers *cpBD10\_1*.

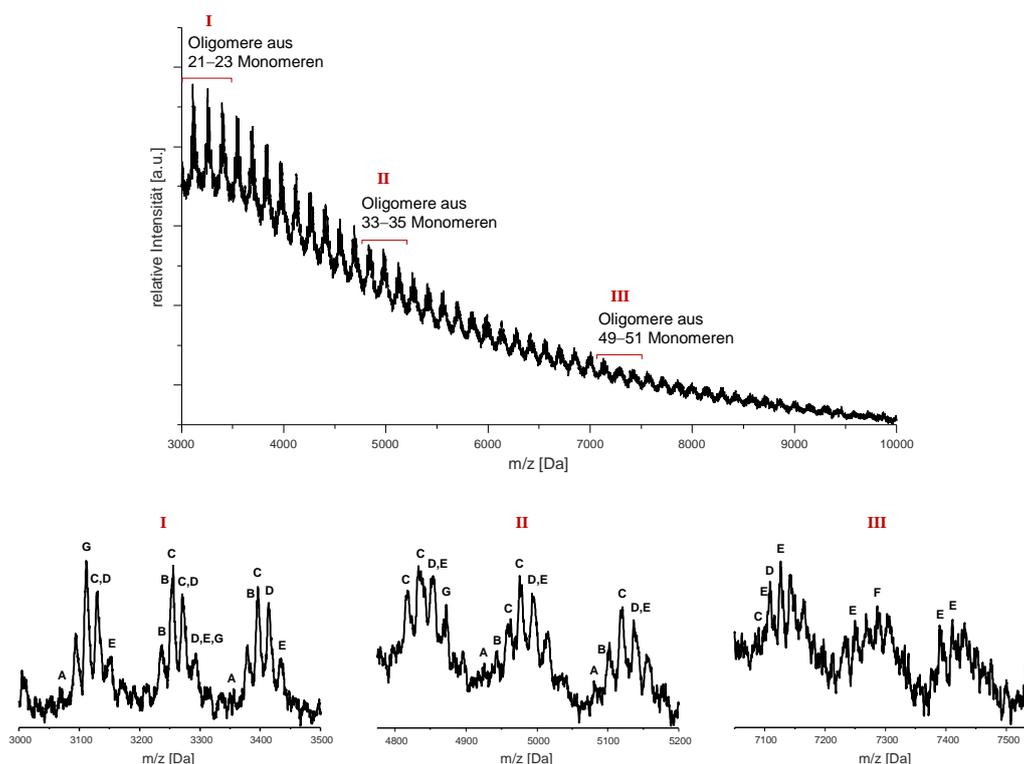


**Abbildung 3.13** ESI-Massenspektrum von *cpBD10\_1* mit entsprechender Strukturzuordnung.

Der Abstand zwischen den intensitätsstarken Signalen der einzelnen Polymerketten beträgt 142 Da und entspricht dem Molekulargewicht einer BMA-Wiederholungseinheit. Die absolute Masse einer jeden detektierten Polymerkette setzt sich dabei aus der Masse aller Wiederholungseinheiten, der für die Ionisation verwendeten Masse des entsprechenden Kations und der Masse

einer Isobutyronitril-Endgruppe zusammen. Das ESI-MS-Spektrum (siehe Abbildung 3.13) zeigt im Bereich der Di- und Trimere intensitätsstarke Massenpeaks, die für das Vorhandensein des Homopolymers **pB** (Struktur **A**) sprechen. Ab einer Kettenlänge mit  $n = 4$  nimmt die Intensität des Massenpeaks für Copolymere, die jeweils eine Einheit DHPMA enthalten (Struktur **B**), zu. Der in Abbildung 3.13 vergrößerte  $m/z$ -Bereich weist zudem Copolymere auf, in denen jeweils zwei DHPMA-Einheiten involviert sind (Struktur **C**).

In Abbildung 3.14 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum des Copolymers **cpBD10\_1** (oben) sowie drei daraus ausgewählte Molmassenbereiche vergrößert (unten) dargestellt.

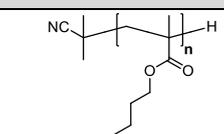
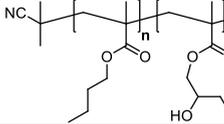
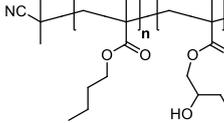
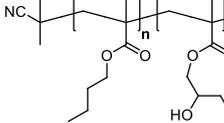
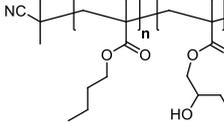
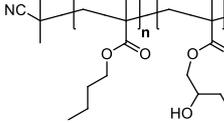
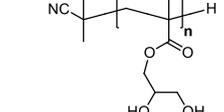


**Abbildung 3.14** MALDI-TOF-Massenspektrum des Copolymers **cpBD10\_1** und drei ausgewählte vergrößerte Molmassenbereiche mit Strukturzuordnung.

Am Beispiel der im Abschnitt **I** erhaltenen Massenpeaks wurden oligomere Strukturen in Tabelle 3.5 vorgeschlagen und mit der theoretischen Masse dieser Strukturen verglichen.

Im niedermolekularen Bereich bis ca. 5200 Da (Abschnitt **I** und **II**) fällt auf, dass neben den BMA- auch DHPMA-Homopolymere vorliegen. Vorwiegend treten hier jedoch Massenpeaks mit hoher Intensität auf, die für Copolymere mit zwei DHPMA-Einheiten und  $\leq 19$  BMA-Einheiten sprechen (Struktur **C**). Im Abschnitt **III** treten Massenpeaks für Copolymere mit vier oder fünf DHPMA- und  $\leq 45$  BMA-Einheiten (Struktur **E** und **F**) auf. Diese Ergebnisse stimmen mit der über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechnete Zusammensetzung des Copolymers **cpBD10\_1** (BMA/DHPMA = 12.3) annähernd überein. Auch hier wird deutlich, dass bei der Herstellung des Copolymers **cpBD10\_1** mehr BMA als DHPMA bezüglich der tatsächlich eingesetzten Menge an Monomeren eingebaut wurde.

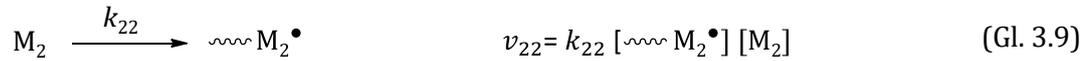
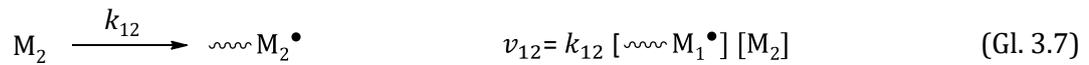
**Tabelle 3.5** Oligomere Strukturen, die den in Abbildung 3.14 gefundenen Molmassensignalen im Bereich von 3000 bis 3500 Da (Abschnitt I) entsprechen; n = Zahl der monomeren Einheit.

Oligomere Struktur	Ion	n	theoret. Masse	exp. Masse
<b>A</b> 	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21	3071.2	3071.3
	H <sup>+</sup>	23	3338.4	3338.1
<b>B</b> 	Na <sup>+</sup>	21	3238.1	3238.1
	K <sup>+</sup>	21	3252.2	3252.4
	K <sup>+</sup>	22	3394.3	3394.4
<b>C</b> 	K <sup>+</sup>	19	3128.1	3128.5
	Na <sup>+</sup>	20	3254.2	3253.8
	K <sup>+</sup>	20	3270.2	3270.4
<b>D</b> 	Na <sup>+</sup>	21	3396.3	3396.8
	Na <sup>+</sup>	18	3130.1	3130.3
	Na <sup>+</sup>	19	3272.2	3272.2
<b>E</b> 	K <sup>+</sup>	20	3288.1	3288.2
	Na <sup>+</sup>	20	3414.3	3414.0
	Na <sup>+</sup>	17	3148.0	3147.9
<b>F</b> 	Na <sup>+</sup>	18	3290.1	3290.0
	Na <sup>+</sup>	19	3432.2	3432.1
	Molmassenpeak für dieses Oligomer erst im Abschnitt III zu beobachten			
<b>G</b> 	H <sup>+</sup>	19	3111.4	3111.5
	Na <sup>+</sup>	20	3293.5	3293.1

### 3.1.4.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei der radikalischen Copolymerisation von BMA und DHPMA

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln zu den 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren bereits hervorgeht, können bei der Polymerisation von zwei verschiedenen Monomeren (M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>) unterschiedliche Konstitutionen generiert werden. Die Zusammensetzung der Copolymere wird dabei durch das eingesetzte Stoffmengenverhältnis sowie die unterschiedliche Reaktivität der Comonomere gesteuert.

Die Teilschritte der radikalischen Copolymerisation sind analog zu denen der radikalischen Homopolymerisation (siehe Kap. 2.1.1), jedoch müssen hier mehrere Wachstumsschritte berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass nur die letzte Monomereinheit einer Polymerkette die Reaktivität bestimmt („Terminal Modell“<sup>[193–195]</sup>), lassen sich folgende vier Wachstumsreaktionen formulieren:



Hierbei nimmt die Konzentration des Monomers  $M_1$  nach Gleichung 3.6 und 3.8 und die des Monomers  $M_2$  nach Gleichung 3.7 und 3.9 ab. Die Geschwindigkeiten für den Monomerverbrauch können daher durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [\sim M_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [\sim M_2^\bullet] [M_1] \quad (\text{Gl. 3.10})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [\sim M_2^\bullet] [M_2] + k_{12} [\sim M_1^\bullet] [M_2] \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Unter der Annahme einer konstanten Radikalkonzentration (Quasistationaritätsprinzip nach BODENSTEIN) gilt:

$$\frac{d[\sim M_1^\bullet]}{dt} = v_{21} - v_{12} = 0 \quad (\text{Gl. 3.12})$$

$$k_{12} [\sim M_1^\bullet] [M_2] = k_{21} [\sim M_2^\bullet] [M_1] \quad (\text{Gl. 3.13})$$

bzw.

$$[\sim M_1^\bullet] = \frac{k_{21} [\sim M_2^\bullet] [M_1]}{k_{12} [M_2]} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Die Geschwindigkeit, mit der die Monomere  $M_1$  und  $M_2$  in die wachsenden Polymerketten eingebaut werden, kann durch den Ausdruck  $d[M_1]/d[M_2]$  unter der Verwendung der Gleichungen 3.10 und 3.11 wiedergegeben werden (Gleichung 3.15) und entspricht der chemischen Zusammensetzung der momentan gebildeten Copolymeren:<sup>[39]</sup>

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{k_{11} [\sim M_1^\bullet] + k_{21} [\sim M_2^\bullet]}{k_{22} [\sim M_2^\bullet] + k_{12} [\sim M_1^\bullet]} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Nach Einsetzen der Gleichung 3.14 in 3.15 resultiert folgende Gleichung:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1]} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Durch Einführung sogenannter Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  (Gl. 3.17) kann diese Gleichung weiter vereinfacht werden und es ergibt sich schließlich die allgemeine Form der Copolymerisationsgleichung (Gl. 3.18):

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{sowie} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Die Copolymerisationsparameter spiegeln dabei die Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten der Homo- zur Copolymerisation wider. Mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung können diese berechnet werden und schließlich Auskunft über das Einbauverhalten der Comonomere in das entstehende Copolymer in Abhängigkeit vom eingestellten Comonomerverhältnis geben. Die Copolymerisationsgleichung kann jedoch nur in guter Näherung angewendet werden, wenn:

- alle Wachstumsschritte irreversibel sind, d.h. es findet keine Depolymerisation statt.
- der Polymerisationsgrad hoch ist, so dass der Monomerverbrauch für Kettenstart, -übertragung und -abbruch gegenüber der Wachstumsreaktion vernachlässigt werden kann.
- die Copolymerisation lediglich bei sehr kleinen Umsätzen ( $\leq 10\%$ ) durchgeführt wird, damit die anfänglich vorliegende Monomerkonzentration als annähernd konstant betrachtet werden kann.

Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter gibt es eine Vielzahl von Auswertungsmethoden, wobei die Methoden nach MAYO-LEWIS<sup>[194]</sup> und FINEMAN-ROSS<sup>[196]</sup> die wohl bekanntesten sind und aus diesem Grund hier kurz vorgestellt werden. Für beide Methoden müssen zunächst mehrere Copolymerisationsversuche mit verschiedenen  $[M_1]/[M_2]$ -Verhältnissen durchgeführt und die Zusammensetzung des jeweiligen Copolymers ( $m_1$  und  $m_2$ ) experimentell bestimmt werden.

Bei der Methode nach MAYO und LEWIS wird die Copolymerisationsgleichung (Gl. 3.18) nach  $r_2$  umgestellt und es resultiert die Gleichung 3.19:

$$r_2 = \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot r_1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left( \frac{m_2}{m_1} - 1 \right) \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Jeder Copolymerisationsansatz liefert hierbei eine Gerade  $r_2 = f(r_1)$  mit dem Anstieg  $([M_1]^2 \cdot [M_2]^{-2})(m_2 \cdot m_1^{-1})$  und dem Ordinatenabschnitt  $([M_1] \cdot [M_2]^{-1})(m_2 \cdot m_1^{-1} - 1)$ . Durch Auftragung der erhaltenen Geraden entstehen jeweils Dreiecke, aus denen das arithmetische Mittel der Innenkreismittelpunkte bestimmt wird. Der gemittelte Schnittpunkt ( $r_1; r_2$ ) gibt letztlich die Copolymerisationsparameter wieder.

Bei der FINEMAN-ROSS-Methode wird die Copolymerisationsgleichung (Gl. 3.18) hingegen so umgeformt, dass sich aus der Reihe von Copolymerisationsversuchen lediglich eine Geradengleichung ergibt (Gl. 3.20):

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = r_1 \cdot \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \cdot \frac{m_2}{m_1} - r_2 \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Durch die Auftragung von  $([M_1] \cdot [M_2]^{-1})(1 - m_2 \cdot m_1^{-1})$  gegen  $([M_1]^2 \cdot [M_2]^{-2})(m_2 \cdot m_1^{-1})$  wird eine Gerade mit  $r_1$  als Anstieg und  $-r_2$  als Ordinatenabschnitt erhalten.

Für das System BMA und DHPMA sind bisher keine Copolymerisationsparameter in der Literatur bekannt, so dass diese in der vorliegenden Arbeit bestimmt und nachfolgend als eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit für die BMA-co-DHPMA-Polymere herangezogen wurden.

Hierzu wurden die Comonomere DHPMA ( $M_1$ ) und BMA ( $M_2$ ) in unterschiedlichen Molenbrüchen ( $0.1 \leq [M_1]/([M_1]+[M_2]) \leq 0.8$ ) gemischt und mit 1 mol-% AIBN bei 70 °C in DMF bis zu einem Umsatz von ca. 10 % polymerisiert. Durch Ausfällen wurde das jeweilige Copolymer vom unumgesetzten Monomer getrennt (siehe Kap. 5.3.1) und das Einbauverhältnis der Monomere im Copolymer  $m_1/m_2$  mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt. In Tabelle 3.6 sind die im Reaktionsansatz und im gebildeten Copolymer vorliegenden Molenbrüche zusammengestellt.

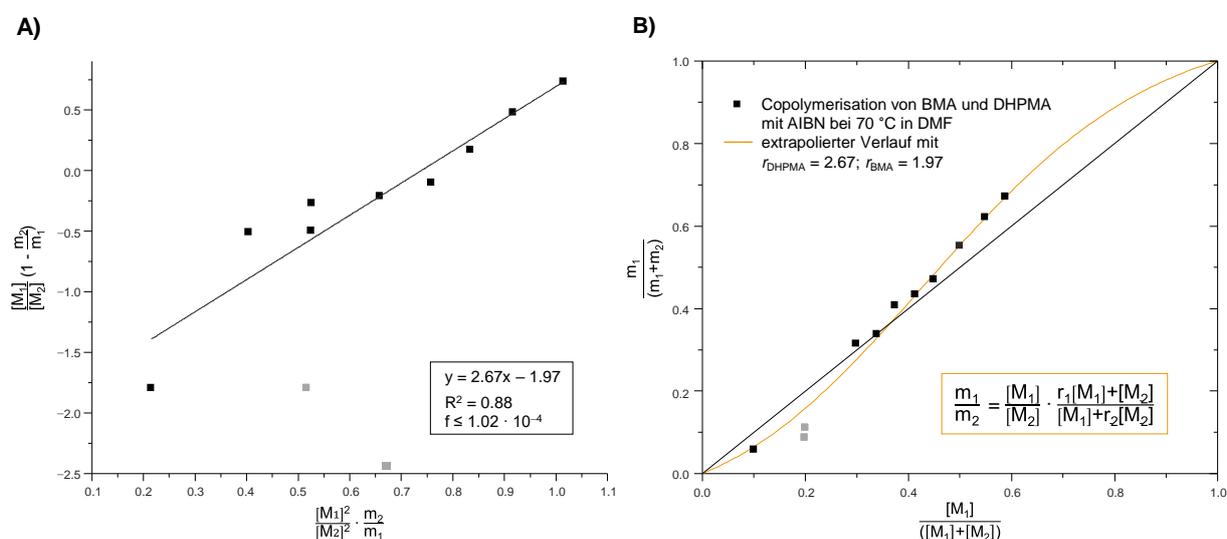
**Tabelle 3.6** Molenbrüche im Reaktionsansatz und im gebildeten Copolymer bei der radikalischen Copolymerisation von DHPMA ( $M_1$ ) und BMA ( $M_2$ ), initiiert mit 1 mol-% AIBN bei 70 °C in DMF sowie die für die FINEMAN-ROSS-Beziehung relevanten Terme.

Ansatz	$\frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	$\frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}$	$\frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$	$\frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$
1	0.1014	0.0557	0.2160	-1.8003
2_1	0.2015	0.1094	0.5184	-1.8013
2_2	0.1999	0.0851	0.6710	-2.4362
3	0.3001	0.3122	0.4049	-0.5155
4	0.3403	0.3355	0.5268	-0.5055
5	0.3751	0.4061	0.5268	-0.2777
6	0.4152	0.4330	0.6602	-0.2198
7	0.4502	0.4690	0.7592	-0.1082
8	0.4997	0.5441	0.8359	0.1619
9	0.5499	0.6192	0.9186	0.4707
10	0.5897	0.6698	1.0158	0.7277
11	0.7001	-a	-a	-a
12	0.7985	-a	-a	-a

<sup>a</sup> eingeschränkte Löslichkeit in DMSO-d<sub>6</sub>, keine Auswertung über das resultierende Monomerverhältnis im Copolymer möglich

Erhaltene Copolymere, bei denen mehr als 60 mol-% DHPMA eingesetzt wurden, konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit in DMSO-d<sub>6</sub> jedoch nicht  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden. Die Ursache liegt vermutlich bei der verstärkten Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch es zu nichtkovalenten Vernetzungen kommt. Eine Auswertung alternativ z.B. über Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt, da mit zunehmenden Diol-Anteil im Copolymer mehr Et<sub>2</sub>O (verwendetes Fällungsmittel) nach Extraktion und Trocknung zurück blieb und somit das Ergebnis verfälschen würde. Auch diese Beobachtung deutet auf Wasserstoffbrückenbindungen, allerdings zwischen den Hydroxylgruppen und dem Sauerstoffatom des Diethylethers, hin.

Ausgehend von den Ansätzen 1–10 wurden die Copolymerisationsparameter über die Auswertungsmethode nach FINEMAN und ROSS bestimmt. Dazu wurden die in Tabelle 3.6 (rechts) aufgeführten Terme graphisch dargestellt und der erhaltene Datensatz über das Programm OriginPro 2016G gefittet (Abbildung 3.15, (A)). Anhand der Geradengleichung der linearen Regression wurden schließlich die Copolymerisationsparameter mit  $r_1 = 2.67$  (DHPMA) sowie  $r_2 = 1.97$  (BMA) ermittelt. Ansatz 2\_1 und 2\_2 (grau markierte Punkte) wurden hierbei nicht mit in der Regression berücksichtigt, da die gebildeten Copolymere aufgrund ihrer Löslichkeit (siehe Kap. 3.1.4.2, Löslichkeitsverhalten) schlecht von den unumgesetzten Monomeren abgetrennt werden konnten, was zu einer deutlichen Abweichung von der Regressionsgerade führen kann.



**Abbildung 3.15** FINEMAN-ROSS-Beziehung (A) und Copolymerisationsdiagramm (B) für die Copolymerisation von BMA mit DHPMA bei 70 °C in DMF.

Aus den Copolymerisationsparametern geht hervor, dass beide Monomere bevorzugt, aber nicht ausschließlich, das eigene Monomer anlagern ( $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ ) und daher eher Blockcopolymersequenzen bilden.<sup>[197]</sup> Der  $r$ -Wert für das Monomer DHPMA ( $r_1 = 2.67$ ) ist im Vergleich zu dem BMA ( $r_2 = 1.97$ ) etwas größer und verdeutlicht, dass DHPMA eine höhere Tendenz zum Einbau des eigenen Monomers besitzt. Der Unterschied zwischen den Copolymerisationsparametern ist dabei auf die unterschiedliche Reaktivität der Comonomere zurückzuführen. GARCÍA *et al.* haben bereits festgestellt, dass DHPMA im Vergleich zu anderen Methacrylaten, wie z.B. MMA, deutlich reaktiver ist. Eine wichtige Rolle spielt auch hier die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Diol-Einheiten. Dadurch ist es möglich, dass die Monomerkonzentration in der lokalen Mikroumgebung des wachsenden Polymerradikals höher ist als die Nominalkonzentration der Lösung und somit eine Erhöhung der Polymerisationsrate bezogen auf herkömmliche Polymerisationen bewirkt.<sup>[198]</sup>

Abbildung 3.15 (B) zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Monomere im Reaktionsansatz und der Konzentration der Monomere im gebildeten Copolymer graphisch. Der

extrapolierte Verlauf, welcher durch Einsetzen der  $r$ -Werte in die Copolymerisationsgleichung resultiert, stimmt dabei gut mit den durchgeführten Versuchen überein. Die ermittelten Copolymerisationsparameter können durch eine Copolymerisation am azeotropen Punkt (Schnittpunkt der dargestellten Kurve mit der Diagonalen) zudem verifiziert werden. In diesem Punkt verändert sich die Zusammensetzung der Ausgangsmonomermischung bei zunehmenden Umsatz bekanntlich nicht und die Zusammensetzung der resultierenden Copolymere ist gleich der Zusammensetzung der Monomermischung. Unter Verwendung der Copolymerisationsgleichung (3.18) ergibt sich folgende Gleichung zur Berechnung des azeotropen Punktes:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Durch Einsetzen der Copolymerisationsparameter in Gl. 3.21 wurde der azeotrope Punkt bei einem  $[M_1]/[M_2]$ -Verhältnis von 0.58 errechnet. Dies entspricht einem Comonomergemisch bzw. Copolymer mit 37 mol-% DHPMA. In der vorliegenden Arbeit wurde **cpBD36** als Copolymer am azeotropen Punkt hergestellt, um dabei die ermittelten Copolymerisationsparameter zu überprüfen. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen (Kap. 3.1.4.2) geht hervor, dass die Copolymerzusammensetzung von **cpBD36** unter Berücksichtigung des Fehlers bei der NMR-Spektroskopie nahezu identisch dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Comonomere ist. Der azeotrope Punkt und somit die ermittelten Copolymerisationsparameter werden dadurch bestätigt.

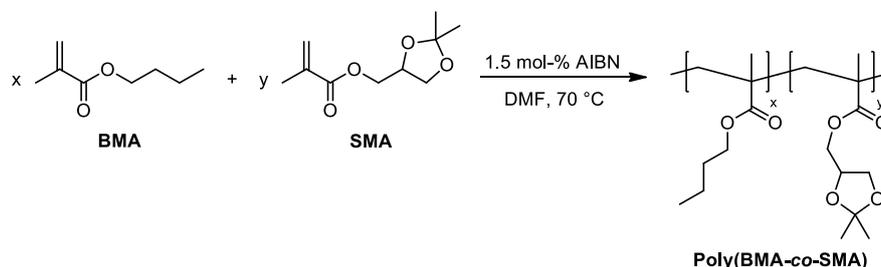
### 3.1.5 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von *n*-Butylmethacrylat mit Solketalmethacrylat und anschließender Hydrolyse (Syntheseroute IIb)

In der vorliegenden Arbeit werden 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere auch über die Syntheseroute IIb (siehe Kap. 3.1.2, Schema 3.4) hergestellt. Die erhaltenen Copolymere fungieren dabei jedoch nur als Vergleichssystem, um die Polymerkonstitution (statistische Copolymere oder Blockcopolymere) der in Kap. 3.1.4 beschriebenen BMA-*co*-DHPMA-Polymere besser zu ergründen. Aufgrund der Polarität der eingesetzten Monomere sind über diesen Syntheseweg in erster Linie statistische Copolymere zu erwarten. Ein Vergleich der Eigenschaften beider Polymerklassen miteinander kann dadurch indirekt als eine weitere Charakterisierungsmethode für die in Kap. 3.1.4 erhaltenen BMA-*co*-DHPMA-Polymere angesehen werden.

#### 3.1.5.1 Synthese

Für die Herstellung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere über die Syntheseroute IIb musste zunächst das Monomer Solketalmethacrylat (SMA) synthetisiert werden. Dieses wurde durch die Umsetzung von Solketal mit Methacryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin analog

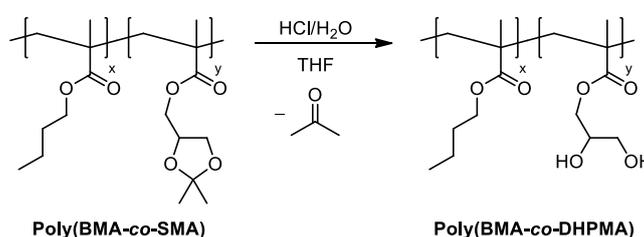
zu der Literatur [87] in einer Ausbeute von 77 % erhalten. Die anschließende radikalische Copolymerisation mit BMA erfolgte unter den in Kap. 3.1.4.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen (Schema 3.7).



**Schema 3.7** Freie radikalische Copolymerisation von BMA mit SMA (1. Syntheseschritt).

Es wurden zwei Copolymere mit unterschiedlichen Molverhältnissen von BMA zu SMA (siehe Tabelle 3.7) hergestellt. Um diese abschließend mit den BMA-co-DHPMA-Polymeren aus Kap. 3.1.4 vergleichen zu können, wurden Molverhältnisse gewählt, die für die Herstellung der Copolymere **cpBD10** und **cpBD18** verwendet wurden.

Nach erfolgreicher Synthese der BMA-co-SMA-Polymere wurde die Acetonid-Schutzgruppe mittels Hydrolyse entfernt (Schema 3.8).



**Schema 3.8** Säurekatalysierte Hydrolyse von BMA-co-SMA-Polymeren (2. Syntheseschritt).

Hierzu wurden die Copolymere **cpBS10** und **cpBS18** in THF gelöst, mit einer 10 %-igen HCl-Lösung versetzt, zunächst 4 h bei 70°C und anschließend 2 d bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung der Polymerlösungen und anschließender Trocknung im Vakuum wurden die 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere in Ausbeuten von 61–69 % erhalten.

In Tabelle 3.7 sind die eingesetzten sowie die tatsächlich vorliegenden Stoffmengenverhältnisse der Comonomere, bestimmt über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, und die Ausbeuten der entsprechenden Copolymere aufgeführt. Das eingesetzte Stoffmengenverhältnis der Comonomere in **cpBD10H** und **cpBD18H** resultiert dabei aus dem über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Verhältnis des jeweiligen BMA-co-SMA-Polymers (**cpBS10** bzw. **cpBS18**), weswegen die Werte mit dem im ersten Syntheseschritt (Schema 3.7) eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Comonomere BMA und SMA nicht gleich sind.

**Tabelle 3.7** Eingesetzte sowie tatsächlich im Copolymer vorliegende Stoffmengenverhältnisse der Comonomere und die Ausbeuten der erhaltenen Copolymere.

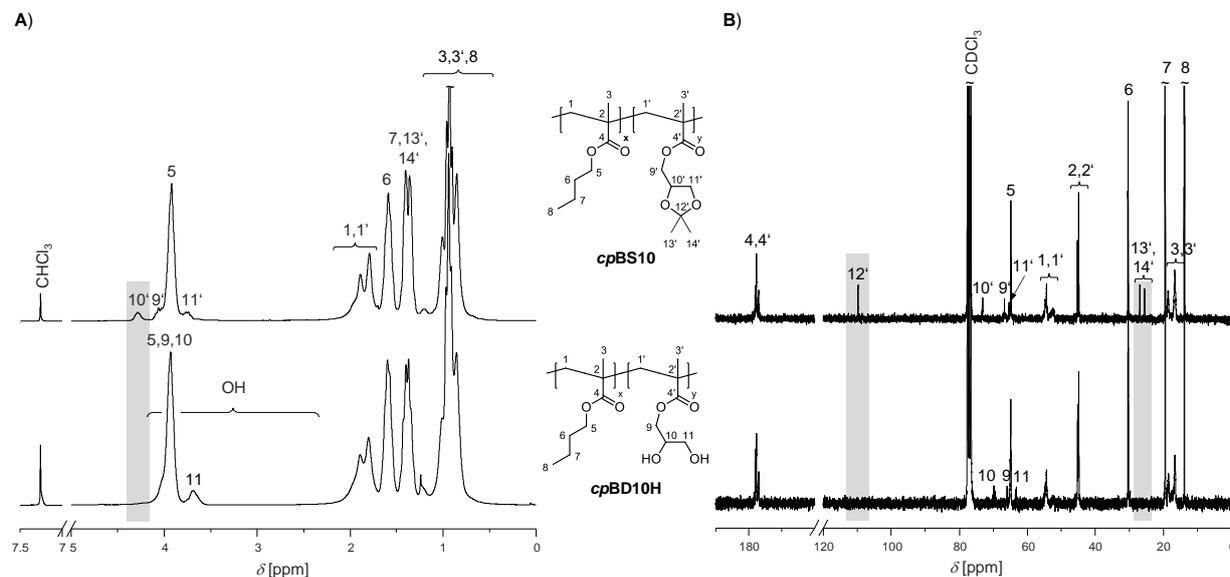
Copolymere		1. Syntheseschritt		2. Syntheseschritt	
		<i>cpBS10</i>	<i>cpBS18</i>	<i>cpBD10H</i>	<i>cpBD18H</i>
x/y-Verhältnis	Ansatz	9.0	4.7	9.1 <sup>a</sup>	5.0 <sup>a</sup>
	<sup>1</sup> H-NMR	9.1	5.0	9.1	5.0
Ausbeute [%]		80	87	61	69

<sup>a</sup> entspricht der Copolymerzusammensetzung der im ersten Syntheseschritt erhaltenen Copolymere, ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

### 3.1.5.2 Charakterisierung der Copolymere

#### NMR-Spektroskopie

In Abbildung 3.16 sind die <sup>1</sup>H-NMR- bzw. <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Copolymere *cpBS10* und *cpBD10H*, gemessen in CDCl<sub>3</sub>, vergleichend gegenübergestellt.



**Abbildung 3.16** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (A) und <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (B) von den Copolymeren *cpBS10* und *cpBD10H*, gemessen in CDCl<sub>3</sub>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Copolymere sind im Bereich von 0–3 ppm nahezu identisch. Wie bereits in Kap. 3.1.4.2 beschrieben, werden hier die <sup>1</sup>H-Signale für die H-Atome entlang des Polymerrückgrates (H-1, H-1', H-3, H-3') sowie der Methylgruppe (H-8) und der Methylengruppen (H-6, H-7) des *n*-Butylrestes detektiert. Für das Copolymer *cpBS10* werden bei einer chemischen Verschiebung von 1.3–1.4 ppm zusätzlich zwei Signale für die Methylgruppen der Acetonid-Schutzgruppe erwartet. Jedoch sind diese mit dem Signal der H-Atome H-7 überlagert und können

nicht separat beobachtet werden. Unterschiede zwischen den Copolymeren **cpBS10** und **cpBD10H** können somit nur bei den Signalen für die H-Atome der CH- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppen des 1,3-Dioxolanrings (H-9', H-10', H-11') bzw. der Diol-Einheit (H-9, H-10, H-11) festgestellt werden. Während bei **cpBS10** separate Signale für H-9' und H-10' gefunden werden, sind diese bei Copolymer **cpBD10H** ins Hochfeld verschoben und liegen unter dem Signal für die H-Atome einer der Methylengruppen des *n*-Butylrestes (H-5).

Die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Copolymere weisen alle zu erwartenden Signale für die jeweilige Polymerklasse auf. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass die Signale für das tertiäre Kohlenstoffatom (C-12') sowie für die C-Atome der Methylgruppen (C-13', C-14') des 1,3-Dioxolanringes nach dem Entschützen verschwinden (grau hinterlegt) und die Signale der Kohlenstoffatome C-9', C-10' und C-11' weiter im Hochfeld beobachtet werden. Diese Beobachtung bestätigt die vollständige Hydrolyse entsprechend Schema 3.8.

Die tatsächliche Zusammensetzung der Copolymere wurde erneut über die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierbei wurden die Signalfächen bei einer chemischen Verschiebung ähnlich zu Abbildung 3.2 (siehe Kap. 3.1.4.2, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie) integriert. Für die Copolymere **cpBD10H** und **cpBD18H** erfolgte die Berechnung analog zur Gleichung 3.2. Im Fall der Copolymere **cpBS10** und **cpBS18** schließt das Integral I<sub>2</sub> jedoch weitere H-Atome für die Methylgruppen des 1,3-Dioxolanringes ein, wodurch sich folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{\text{Integral } I_1}{\text{Integral } I_2} = \frac{2x + 5y}{12x + 11y} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

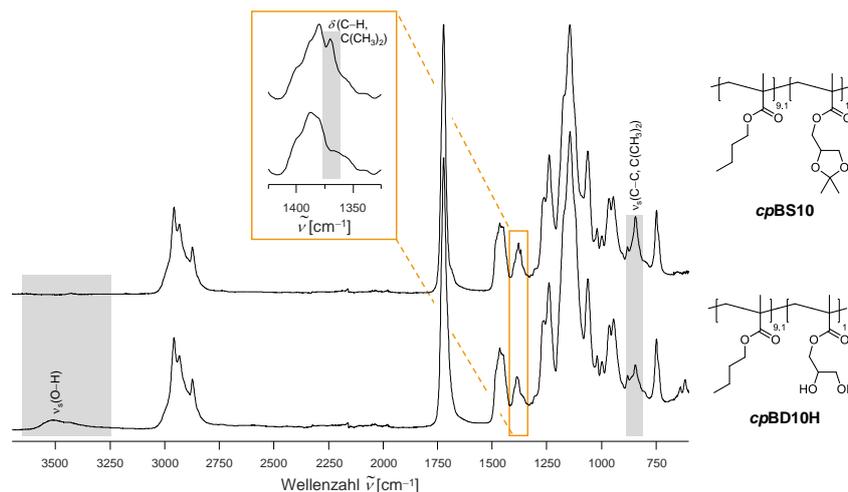
Mit der Annahme  $y = 1 - x$  resultiert für die BMA-co-SMA-Polymere die Gleichung 3.23:

$$\frac{\text{Integral } I_1}{\text{Integral } I_2} = \frac{2x + 5(1-x)}{12x + 11(1-x)} = \frac{-3x + 5}{x + 11} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Die Zusammensetzung der Copolymere **cpBS10** und **cpBS18** (siehe Tabelle 3.7) steht mit dem bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Comonomere BMA und SMA in Einklang und verdeutlicht einen simultanen Einbau von BMA und SMA in das entsprechende Copolymer. Wie bereits erwähnt, stellen diese experimentell ermittelten Werte zugleich das Ausgangsstoffmengenverhältnis für die Ansätze zu **cpBD10H** und **cpBD18H** dar. Die tatsächlich vorliegende Copolymerzusammensetzung dieser 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere stimmt dabei mit dem Ausgangsstoffmengenverhältnis überein. Da sich bei polymeranalogen Reaktionen im Normalfall der Polymerisationsgrad und somit auch die Copolymerzusammensetzung nicht ändern, war eine Abweichung auch nicht zu erwarten.

#### ATR-FTIR-Spektroskopie

Abbildung 3.17 zeigt den Vergleich der ATR-FTIR-Spektren am Beispiel eines BMA-co-SMA-Polymers vor (**cpBS10**) sowie nach Entschützensreaktion (**cpBD10H**).



**Abbildung 3.17** ATR-FTIR-Spektrum des Copolymers **cpBS10** im Vergleich zu dem des nach Entschützung erhaltenen 1,2-Diol-basierenden Copolymers **cpBD10H**.

Die Absorptionsbanden für die funktionellen Gruppen, wie die Ester- oder Alkylgruppen, werden analog zu denen in Abbildung 3.4 (siehe Kap. 3.1.4.2, ATR-FTIR-Spektroskopie) gefunden und sind demnach nicht nochmal explizit gekennzeichnet.

Charakteristisch für das Copolymer **cpBS10** sind die C–H-Deformationsschwingung der geminalen Methylgruppen am 1,3-Dioxolanring bei  $1369\text{ cm}^{-1}$  sowie die C–C-Valenzschwingung des 1,3-Dioxolanringes bei  $844\text{ cm}^{-1}$ . Eine Vergrößerung im Bereich von  $1325\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$  verdeutlicht, dass die Bande der geminalen Methylgruppen nach der Entschützung verschwindet. Die C–C-Valenzschwingung liegt hingegen mit einer weiteren Absorptionsbande gemeinsam vor, weswegen nur eine Abnahme der Bande zu beobachten ist. Nach Entschützung dieses Copolymers wird zusätzlich eine O–H-Valenzschwingung für die Diol-Funktion zwischen  $3250\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie

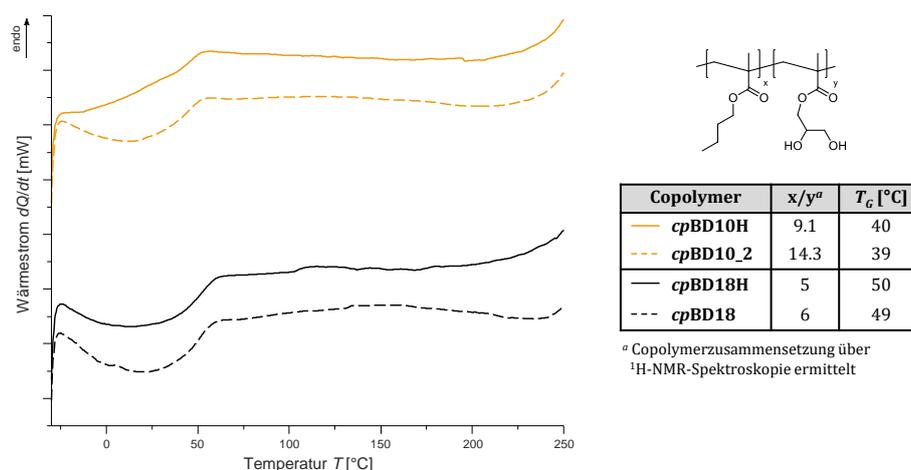
An den BMA-co-SMA-Polymeren sowie den entschützten Copolymeren (**cpBD10H** und **cpBD18H**) wurden zudem DSC-Untersuchungen vorgenommen (siehe Abbildung 6.7 im Anhang). Beim zweiten Aufheizvorgang wurde für alle Copolymere ein Glasübergang beobachtet. Ein Vergleich dieser zeigte, dass die Copolymere nach dem Entschützen bei höheren Temperaturen erweichen als die Solketal-basierenden Copolymere ( $T_G, \text{cpBS10} = 35\text{ °C} \leftrightarrow T_G, \text{cpBD10H} = 40\text{ °C}$ ;  $T_G, \text{cpBS18} = 37\text{ °C} \leftrightarrow T_G, \text{cpBD18H} = 50\text{ °C}$ ).

Die vergleichenden Untersuchungen der Copolymere **cpBS10** und **cpBD10H** mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestätigen, dass eine vollständige Entfernung der Acetonid-Schutzgruppe erzielt wurde. Auch bei den Copolymeren **cpBS18** und **cpBD18H** wurden derartige Beobachtungen gemacht. Untersuchungen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie sowie DSC untermauern zusätzlich diese Ergebnisse.

### 3.1.5.3 Vergleich der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere ausgehend von Syntheseroute IIa mit denen aus Syntheseroute IIb

Eine indirekte Charakterisierungsmethode zur Abschätzung der Polymerkonstitution der in Kap. 3.1.4 beschriebenen BMA-co-DHPMA-Polymeren stellt der Vergleich zu den Copolymeren **cpBD10H** und **cpBD18H** dar. Bei den Copolymeren **cpBD10H** und **cpBD18H** wird eine statistische Verteilung der Comonomere BMA und DHPMA angenommen. Weisen die Copolymere **cpBD10\_2** und **cpBD18** (Kap. 3.1.4) analoge Eigenschaften auf, deutet dies auf das Vorliegen statistischer Copolymere hin. Bei abweichendem Verhalten kann hingegen von Blockcopolymeren ausgegangen werden. Zur Strukturaufklärung wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, ATR-FTIR-Spektroskopie sowie DSC-Untersuchungen als Analysemethoden herangezogen. Auch Vergleiche hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens wurden durchgeführt.

Abbildung 3.18 zeigt eine Gegenüberstellung der zweiten Aufheizkurve der cyclischen DSC-Messungen sowie eine tabellarische Zusammenstellung über die Copolymerzusammensetzung ( $x/y$ ), bestimmt über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, und den erhaltenen Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Copolymere.



**Abbildung 3.18** Vergleich der zweiten Aufheizkurve von cyclischen DSC-Messungen der Copolymere **cpBD10H**, **cpBD10\_2**, **cpBD18H** und **cpBD18** in einem Temperaturfenster von -30–250 °C, Heizrate: 20 K/min.

Die Zusammensetzung der Copolymere, welche über Syntheseroute IIa synthetisiert wurden (**cpBD10\_2** und **cpBD18**), weicht leicht von der Zusammensetzung der Copolymere **cpBD10H** und **cpBD18H** ab. Wie in Kap. 3.1.4 beschrieben, wird bei **cpBD10\_2** und **cpBD18** mehr BMA als DHPMA bezüglich der tatsächlich eingesetzten Menge an Monomeren eingebaut, wodurch der erhöhte Wert für das  $x/y$ -Verhältnis resultiert. Ein Hinweis auf die Polymerkonstitution kann daraus jedoch nicht entnommen werden, da ein statistischer Einbau der Comonomere dennoch mit erfolgt sein kann. Die DSC-Untersuchungen sind dagegen aufschlussreicher. Die Copolymere **cpBD10\_2** und **cpBD18** weisen wie **cpBD10H** und **cpBD18H** einen Glasübergang auf (siehe auch

Kap. 3.1.4.2). Zudem sind die Glasübergangstemperaturen der vergleichbaren Copolymere nahezu identisch, wodurch das Vorliegen von statistischen Copolymeren ähnlicher Zusammensetzung weiter untermauert werden kann.

Die ATR-FTIR-Spektren der Copolymere, hergestellt über unterschiedliche Synthesewege (IIa bzw. IIb), sind identisch (siehe Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 im Anhang) und auch das Löslichkeitsverhalten ist analog (siehe Abbildung 3.1). Eine Aussage über die Polymerkonstitution war hier jedoch nicht möglich.

### 3.1.6 Schlussfolgerungen zur radikalischen Copolymerisation von BMA und DHPMA

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Analysen durchgeführt, um die Polymerkonstitution der in Kap. 3.1.4 hergestellten BMA-co-DHPMA-Polymere aufzuklären. Hierbei sind statistische Copolymere, Blockcopolymere oder Homopolymere denkbar. In Tabelle 3.8 sind alle Beobachtungen bzw. Erkenntnisse dazu zusammengefasst.

**Tabelle 3.8** Verwendete Charakterisierungsmethoden zur Aufklärung der Polymerkonstitution der Copolymere *cpBD5–cpBD40*, hergestellt über die Syntheseroute IIa, und die daraus gewonnenen Erkenntnisse.

	<i>cpBD5</i>	<i>cpBD10_1</i> <i>cpBD10_2</i>	<i>cpBD18</i>	<i>cpBD36</i>	<i>cpBD40</i>
<b>GPC</b>	monomodale Molmassenverteilung → Copolymer keine Aussage über Polymerkonstitution möglich			bimodale Molmassenverteilung → Mischung aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Molmassen (Copolymer und aggregierte Copolymere vs. Homopolymer)	
<b>DLS</b>	mittlere Partikelgröße: 20–30 nm → wenig geknäuelte Polymerketten keine Aussage über Polymerkonstitution möglich			mittlere Partikelgröße: 42–46 nm → aggregierte Polymerketten	
<b>DSC</b>	ein Glasübergang → statistisches Copolymer			ein Glasübergang + weiterer endothermer Prozess → statistisches Copolymer → aggregierte Copolymere, Homopolymer, evtl. auch Block- copolymer <sup>[198]</sup>	
<b>ESI/MALDI-TOF</b>	– <sup>a</sup>	vorwiegend Copolymere, aber auch Anteile von Homopolymeren	– <sup>a</sup>	– <sup>a</sup>	– <sup>a</sup>
<b>Bestimmung der Copolymerisations- parameter</b>	$r_1 = 2.67$ (DHPMA), $r_2 = 1.97$ (BMA) → Das eigene Monomer wird bevorzugt, aber nicht ausschließlich angelagert.				
<b>Vergleich mit Copolymeren über Syntheseroute IIb</b>	– <sup>b</sup>	Glasübergang bei identischer Temperatur → statistisches Copolymer		– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR IR TGA</b>	keine Aussage möglich, ob zusätzlich Homopolymer vorliegt bzw. welche Polymerkonstitution im Copolymer vorherrschen könnte				

<sup>a</sup> wurde nicht durchgeführt

<sup>b</sup> Die Copolymere wurden nicht über beide Syntheserouten hergestellt, so dass ein derartiger Vergleich nicht erfolgte.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter ergab, dass die eingesetzten Monomere DHPMA und BMA bevorzugt, aber nicht ausschließlich das eigene Monomer anlagern. Dies spricht zunächst für die Bildung von Blockcopolymeren oder u.a. auch von Homopolymeren. Da diese

Bestimmung bei geringen Umsätzen vorgenommen, aber die jeweiligen Copolymerisationen (**cpBD5–cpBD40**) jeweils bis zu hohen Umsätzen durchgeführt wurden, ist die Bildung von chemisch uneinheitlichen Copolymeren mit Abweichungen von diesem Resultat möglich. Dies liegt daran, dass durch den bevorzugten Verbrauch eines Monomers dessen Konzentration sinkt und das zweite Monomer schließlich verstärkt verbraucht wird.

Untersuchungen an den 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren **cpBD5–cpBD18** belegen z.B. einen statistischen Einbau der Comonomere BMA und DHPMA (Tabelle 3.8). Auch wenn im Copolymer **cpBD5** deutlich mehr BMA als DHPMA eingebaut wurde, bezogen auf die tatsächlich eingesetzte Menge an Monomeren (siehe Kap. 3.1.4.2, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie), bestätigt die DSC-Messung mit nur einem Glasübergang das Vorliegen von überwiegend statistischen Polymerketten. Blockcopolymerer müssten bei der DSC-Messung zwei Glasübergangstemperaturen liefern. Der DSC-Vergleich der Copolymerer **cpBD10\_2** und **cpBD18** mit den statistischen Copolymeren **cpBD10H** und **cpBD18H** zeigt zudem einen identischen Kurvenverlauf und beweist das Vorliegen von statistischen Copolymeren. ESI- und MALDI-TOF-Untersuchungen des Copolymeren **cpBD10\_1** weisen außerdem darauf hin, dass neben copolymeren Strukturen auch geringe Mengen an Homopolymeren **pB** und **pD** vorliegen. Dies wird auch für die Copolymerer **cpBD5**, **cpBD10\_2** und **cpBD18** erwartet.

Die Strukturaufklärung der Copolymerer mit höheren DHPMA-Anteil (**cpBD36** und **cpBD40**) ist etwas komplizierter. Die DSC-Untersuchungen zeigen jeweils einen Glasübergang, der vermutlich auf statistische Copolymerer zurückzuführen ist, sowie einen weiteren endothermen Prozess ab etwa 100 °C. Hierbei kann jedoch nicht unterschieden werden, ob Homopolymere, Blockcopolymerer oder aggregierte Copolymerer zusätzlich vorliegen. Aufgrund der in Kap. 3.1.4.1 beschriebenen Aufarbeitungsmethode können evtl. gebildete Homopolymere des DHPMA enthalten sein. Unter Berücksichtigung der Beobachtung von GARCÍA<sup>[198]</sup> und der relativ guten Übereinstimmung der ermittelten Copolymererzusammensetzung mit dem tatsächlich eingesetzten Stoffmengenverhältnis der Comonomere (siehe Kap. 3.1.4.2, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie) ist es auch denkbar, dass sich Blockcopolymerer bei höherem DHPMA-Anteil bilden. GPC- sowie DLS-Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass sich mit zunehmenden Diol-Anteil im Copolymer vermehrt Aggregate bedingt durch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Der zusätzliche endotherme Prozess bei **cpBD36** und **cpBD40** könnte somit auf das Aufbrechen intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein.

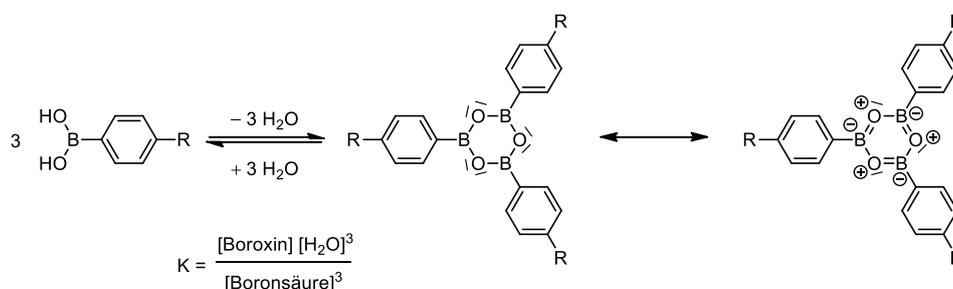
## 3.2 Chromophore Arylboronsäuren

Organische Chromophore, die ausgedehnte konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme aufweisen, lassen sich über verschiedenste C–C-Knüpfungsreaktionen synthetisieren. In der vorliegenden Arbeit werden die KNOEVENAGEL-Kondensation<sup>[199–203]</sup> sowie die HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion<sup>[202,204–206]</sup> als Synthesewerkzeuge zum Aufbau chromophorer Borverbindungen verwendet. Bei beiden Reaktionen stellen u.a. Boronsäure-funktionalisierte Aldehyde, welche kommerziell verfügbar sind, das Ausgangsmaterial dar.

Die Auswahl der in dieser Arbeit zugrundeliegenden chromophoren Arylboronsäuren beruht auf den bereits im Arbeitskreis von SPANGE intensiv untersuchten chromophoren Arylboronsäureestern.<sup>[31]</sup> Von diesen wurden jedoch nur monoborylierte Chromophor-Grundgerüste mit vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften einbezogen.

### 3.2.1 Synthese von chromophoren Arylboronsäuren über KNOEVENAGEL-Kondensation und deren Charakterisierung

Die KNOEVENAGEL-Kondensation ermöglicht es, diverse Aldehyde oder Ketone mit einer Vielzahl von CH-aciden Methylenverbindungen basenkatalysiert zu ungesättigten Verbindungen umzusetzen. Die dafür benötigte hohe Reaktionstemperatur ist jedoch für freie Boronsäuren ungeeignet, da sich unter diesen Bedingungen bzw. durch die Entfernung von freigesetzten Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht sehr leicht cyclische Anhydride der Boronsäuren (Boroxine) bilden können (Schema 3.9).<sup>[117]</sup>

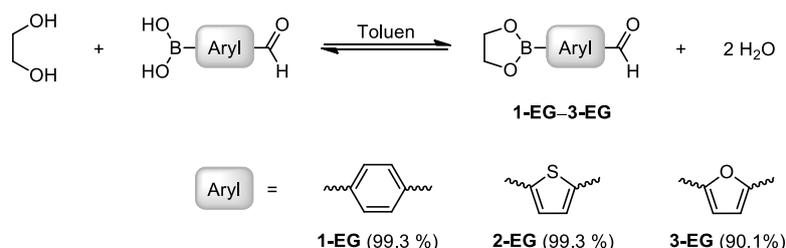


**Schema 3.9** Bildung cyclischer Anhydride der Arylboronsäuren (Boroxine). Die Kondensation ist bedingt durch die drei freigesetzten Äquivalente an Wasser entropisch begünstigt.<sup>[117]</sup>

Um die Bildung solcher Boroxine zu umgehen, sind zwei zusätzliche Syntheseschritte erforderlich. Dazu muss die Boronsäure-Funktion der entsprechenden Aldehyde zunächst mit einer leicht abspaltbaren Gruppe geschützt und diese nach erfolgreicher KNOEVENAGEL-Reaktion wieder entfernt werden. Aus den Arbeiten von OEHLKE<sup>[31]</sup> ist bekannt, dass Boronsäuren mit 1,2- oder 1,3-Diolen nahezu quantitativ zu entsprechenden Boronsäureestern reagieren. Diese weisen allerdings aufgrund ihrer Alkylsubstitution am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Diols (z.B. Pinakolderivate) oder durch die Bildung eines sechsgliedrigen Boronsäureesters (z.B. Neopentylglykolderivate) eine hohe thermodynamische Stabilität auf und sind aus diesem Grund als Schutzgruppe ungeeignet.

Ethylenglykol, der einfachste Vertreter der 1,2-Diole, ist in der Literatur<sup>[207]</sup> hingegen als gute Abgangsgruppe beschrieben und wurde als Schutzgruppe in dieser Arbeit verwendet.

Die Synthese der Formyl(hetero-)arylboronsäureester **1-EG–3-EG** gelang über eine Veresterungsreaktion ausgehend von drei verschiedenen Formyl(hetero-)arylboronsäuren und Ethylenglykol (Schema 3.10). Das bei der Veresterung freigesetzte Wasser konnte durch eine azeotrope Destillation entfernt werden.



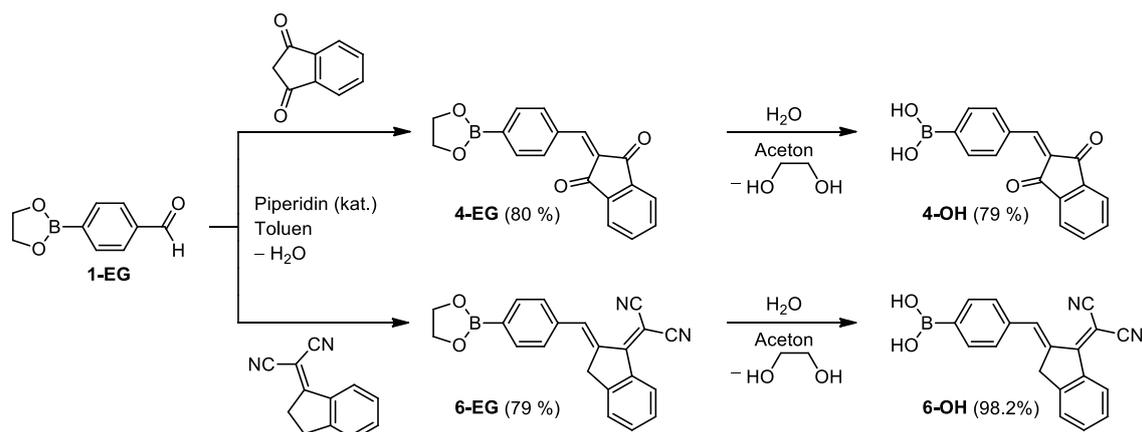
**Schema 3.10** Veresterung von Formyl(hetero-)arylboronsäuren mit Ethylenglykol zu Boronsäureestern **1-EG–3-EG**.

Alle drei Ethylenglykol-basierten Boronsäureester **1-EG–3-EG** konnten in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Analog zu den entsprechenden Arylboronsäurepinakolestern<sup>[31]</sup> zeigen die Ester **1-EG** und **2-EG** bei Raumtemperatur eine hohe Stabilität gegenüber Luft, während das Furan-derivat **3-EG** zu Disproportionierung und nachfolgenden Nebenreaktionen<sup>[208]</sup> neigt. Infolgedessen musste diese Verbindung bei tiefen Temperaturen gelagert und wenn möglich rasch mittels KNOEVENAGEL-Kondensation weiter umgesetzt werden.

### 3.2.1.1 Chromophore Arylboronsäuren auf Indanonbasis

Indanon-Derivate, wie z.B. 1,3-Indandion oder 1-Dicyanomethylenindan (DCI), sind starke CH-acide Verbindungen, die mit aromatischen Aldehyden eine KNOEVENAGEL-Kondensation eingehen. Durch die Knüpfung der C–C-Bindung zwischen der Aldehyd-Funktion und des CH-aciden Kohlenstoffatoms des jeweiligen Indanon-Derivats entstehen borsubstituierte Chromophore, bei denen durch das erweiterte konjugierte  $\pi$ -System in Kombination mit Akzeptorsubstituenten ein Einfluss auf die Lage des UV/vis-Absorptionsmaximums zu erwarten ist.

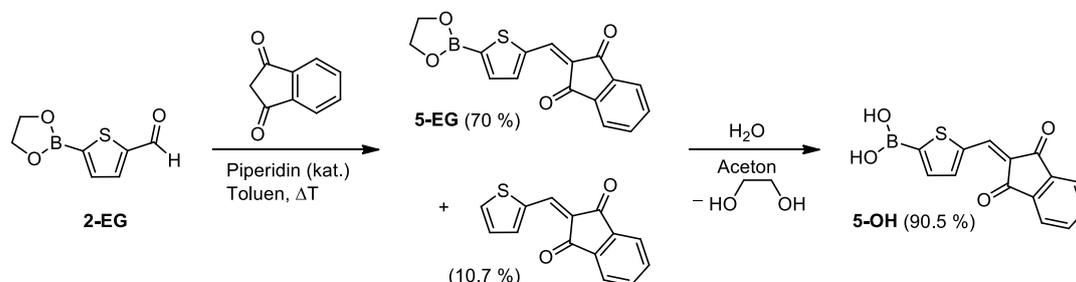
Die Synthese der chromophoren Boronsäureester **4-EG** und **6-EG** erfolgte ausgehend von dem Formylphenylboronsäureester **1-EG** mit 1,3-Indandion bzw. DCI in Gegenwart katalytischer Mengen an Piperidin unter Rückfluss in Toluol (Schema 3.11, erster Reaktionsschritt). Die Chromophore **4-EG** und **6-EG** fielen dabei als gelbe bis orangefarbene Feststoffe aus und wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten.



**Schema 3.11** KNOEVENAGEL-Kondensation des Boronsäureesters **1-EG** mit den CH-aciden Verbindungen 1,3-Indandion und DCI zu den Chromophoren **4-EG** und **6-EG** und anschließender Entschützung mit dest. H<sub>2</sub>O zu den chromophoren Arylboronsäuren **4-OH** und **6-OH**.

Die erfolgreiche Umsetzung zu den Indanon-basierenden Boronsäureestern **4-EG** und **6-EG** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>11</sup>B-NMR- und <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR- sowie ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Bei der KNOEVENAGEL-Kondensation des 2-(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-5-formylthiophens (**2-EG**) mit 1,3-Indandion entstanden neben dem anvisierten Indanon-Chromophor **5-EG** geringe Mengen einer borfreien Spezies (Schema 3.12, erster Reaktionsschritt). Viele Heteroarylboronsäuren und -ester sind sehr anfällig für eine Protodeboronierung, wobei eine hydrolytische Spaltung der B–C-Bindung als Nebenreaktion erfolgen kann.<sup>[209–212]</sup>



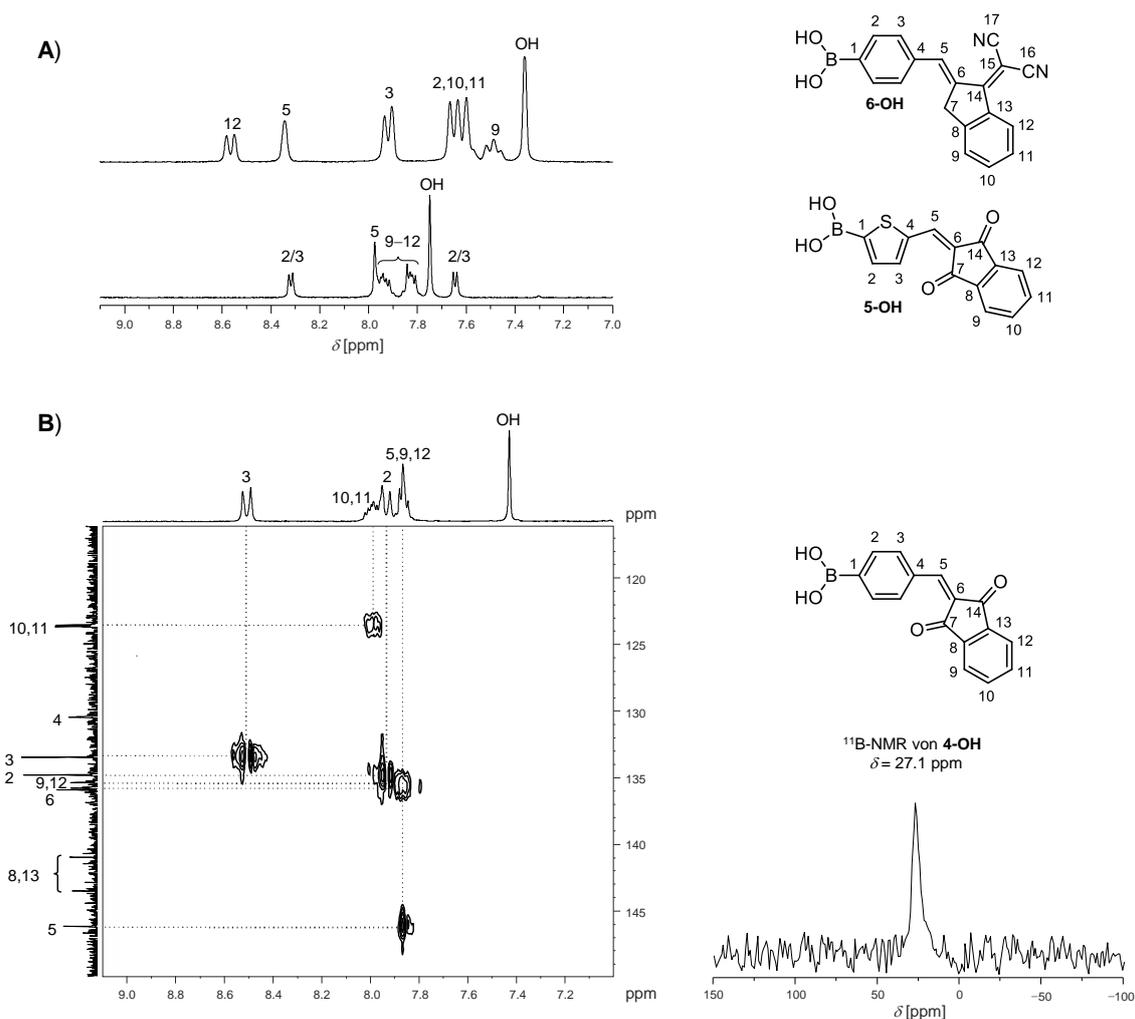
**Schema 3.12** KNOEVENAGEL-Kondensation des Boronsäureesters **2-EG** mit 1,3-Indandion zum Borchromophor **5-EG** und 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-2H-inden-1,3-dion als Nebenprodukt und anschließender Entschützung zu der chromophoren Arylboronsäure **5-OH**.

Von einer säulenchromatographischen Aufreinigung der jeweiligen Produkte wurde beim ersten Reaktionsschritt abgesehen, da Ethylenglykol-basierte Boronsäureester leicht Umesterungsreaktionen<sup>[207]</sup> eingehen und somit eine Reaktion mit dem Säulenmaterial nicht ausgeschlossen werden konnte. Der Boronsäureester **5-EG** wurde demzufolge ohne Abtrennung des Nebenprodukts 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-2H-inden-1,3-dion weiter umgesetzt.

Die Herstellung der Indanon-basierenden chromophoren Arylboronsäuren **4-OH–6-OH** gelang durch die Entschützung der Boronsäureester **4-EG–6-EG** mit dest. H<sub>2</sub>O (Schema 3.11 und Schema 3.12, zweiter Reaktionsschritt). Durch die Bildung der freien chromophoren Boronsäuren wurde

zwar die Polarität dieser Verbindungsklasse deutlich erhöht, dennoch besitzen diese eine schlechte Löslichkeit in dem verwendeten H<sub>2</sub>O/Aceton-Gemisch. Die Arylboronsäuren fielen als fein verteilte Niederschläge aus und konnten durch Zentrifugieren vom überstehenden Lösungsmittel abgetrennt werden. Das abgespaltene Ethylenglykol blieb dabei in Lösung. Das bei der Entschützung von **5-EG** mitgeschleppte Nebenprodukt lag nach der Reaktion, bedingt durch die etwas geringere Polarität zu der gebildeten Boronsäure **5-OH**, weiterhin vor. Durch einen zusätzlichen Waschvorgang mit Et<sub>2</sub>O konnte dieses vollständig entfernt und die gewünschte Arylboronsäure **5-OH** in reiner Form erhalten werden.

*NMR-spektroskopische Untersuchungen.* Zur Strukturaufklärung dieser Chromophore wurden u.a. homo- und heteronukleare NMR-Korrelationsexperimente (<sup>1</sup>H, gs-HMQC) in deuteriertem THF durchgeführt. In Abbildung 3.19 (links) sind Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5-OH** und **6-OH** (A) sowie des <sup>1</sup>H{<sup>13</sup>C}-gs-HMQC-Spektrums von **4-OH** (B) gezeigt. Der Resonanzbereich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde dabei so gewählt, dass die chemischen Verschiebungen der drei Verbindungen miteinander vergleichbar sind.



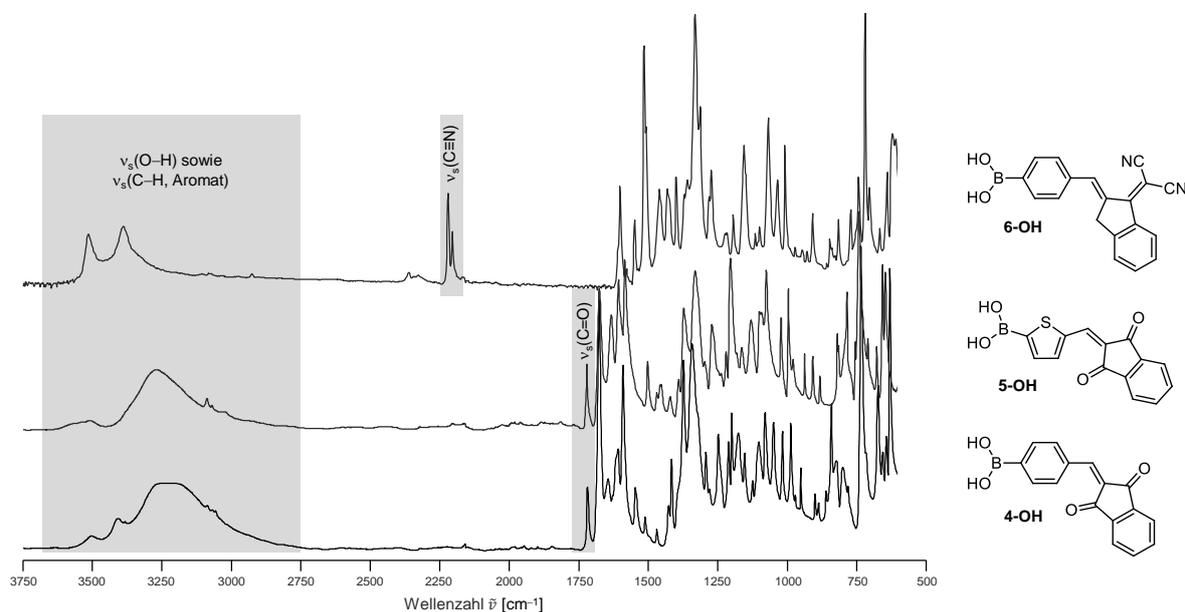
**Abbildung 3.19** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der chromophoren Arylboronsäuren **5-OH** und **6-OH** (A) sowie des <sup>1</sup>H{<sup>13</sup>C}-gs-HMQC-Spektrums von **4-OH** (B) mit der Zuordnung der Signale (links); <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **4-OH** (rechts), gemessen jeweils in THF-d<sub>8</sub>.

Das Signal für die H-Atome der Hydroxylgruppen der chromophoren Arylboronsäuren **4-OH–6-OH** wird jeweils als Singulett gefunden. Ein weiteres Singulett wird für das H-Atom an der Methin-Funktion (H-5) beobachtet. Hierbei ist ein deutlicher Unterschied in der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebung zwischen der Verbindung **4-OH** und **6-OH** zu verzeichnen. Die Ursache liegt in der stärkeren Akzeptorwirkung der DCI-Einheit begründet, wodurch das H-Atom der Methin-Funktion von **6-OH** ( $\delta = 8.34$  ppm) stärker entschirmt und somit mehr ins Tieffeld verschoben wird als das von **4-OH** ( $\delta = 7.84$  ppm). Unterschiede sind auch im Aufspaltungsmuster der H-Atome des jeweiligen 1,2-disubstituierten Phenylrings zu erkennen. Bei den Verbindungen **4-OH** und **6-OH** sind die H-Atome am 1,2-disubstituierten Phenylring zwar chemisch und magnetisch nicht äquivalent und bilden ein ABCD-Spinsystem, allerdings erfolgt bei **6-OH** bedingt durch den einseitigen Elektronenzug eine marginale chemische Verschiebung des H-Atoms H-12 ins Tieffeld vergleichend zu H-9. Für die Arylboronsäure **6-OH** wird zusätzlich ein Singulett für die H-Atome der Methylen-Einheit (H-7) bei 4.15 ppm detektiert, welches in Abbildung 3.19 nicht mit abgebildet ist. Unter Zuhilfenahme des gs-HMQC-Spektrums ist es möglich, die bei der Boronsäure **4-OH** im Bereich von 7.80–8.10 ppm übereinander gelagerten Signale aufzuschlüsseln und zuzuordnen. Das Multiplett im Bereich von 7.80–7.90 ppm verdeutlicht drei Kreuzsignale zu den Kohlenstoffatomen C-9, C-12 ( $\delta = 135.4/135.8$  ppm) und C-5 ( $\delta = 146.2$  ppm), während das Dublett bei 7.91 ppm mit dem  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 134.8 ppm (C-2) in Beziehung steht. Das Multiplett im Bereich von 7.95–8.00 ppm korreliert hingegen mit zwei  $^{13}\text{C}$ -Signalen (C-10/C-11,  $\delta = 123.5/123.6$  ppm), welche nur einen geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung aufweisen (in Abbildung 3.19 schwer ersichtlich). Die chromophore Arylboronsäure **5-OH** zeigt für die H-Atome am 1,2-disubstituierten Phenylring ebenfalls zwei Multipletts, die bei ähnlicher chemischer Verschiebung wie die von Verbindung **4-OH** detektiert werden. Zudem werden für die H-Atome des Thiophenrings zwei Dubletts mit jeweils einer Kopplungskonstante von  $^3J = 3.8$  Hz beobachtet.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der chromophoren Arylboronsäuren weisen jeweils ein Signal bei 27.1 ppm für **4-OH** (siehe Abbildung 3.19, rechts unten), bei 24.6 ppm für **5-OH** sowie bei 25.3 ppm für **6-OH** auf und liegen bei einer chemischen Verschiebung, die für freie Arylboronsäuren charakteristisch ist.<sup>[213]</sup>

*ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen* der Indanon-basierenden Arylboronsäuren **4-OH–6-OH** zeigen im Bereich von etwa 3000 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  eine sehr breite O–H-Valenzschwingungsbande, die z.T. die Bande der aromatischen C–H-Valenzschwingung überlagert (Abbildung 3.20). Bei allen drei Verbindungen sind zudem C=C- (1592–1601  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie B–O-Valenzschwingungen (1331–1374  $\text{cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Durch die Einführung der 1,3-Indandion-Funktion bei **4-OH** und **5-OH** werden weiterhin zwei C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1677  $\text{cm}^{-1}$  und 1721  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Für die Arylboronsäure **5-OH** wird außerdem eine C=C-Valenzschwingungsbande

detektiert, die für ein 2,5-disubstituiertes Thiophenderivat ( $\nu_{C=C} = 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) typisch ist. Als charakteristische Schwingung bei **6-OH** ist die  $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbande bei  $2221 \text{ cm}^{-1}$  zu nennen.



**Abbildung 3.20** Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von den Indanon-basierenden Arylboronsäuren **4-OH–6-OH**.

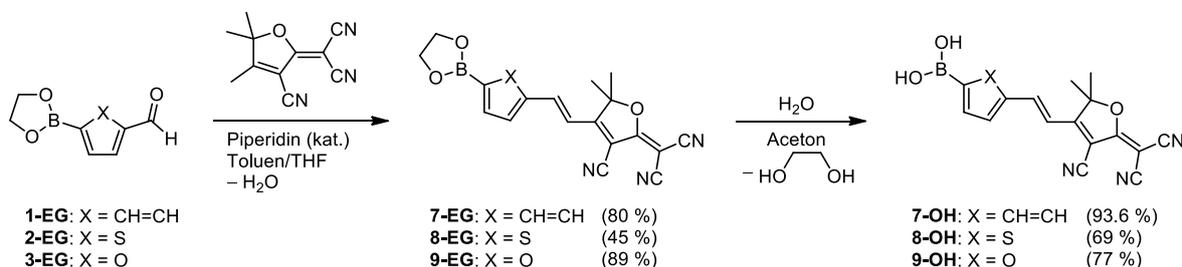
*Quantitative elementaranalytische Untersuchungen* belegen die Reinheit der chromophoren Arylboronsäure **6-OH**. Die Verbindungen **4-OH** und **5-OH** liegen hingegen mit  $H_2O$  in einem Verhältnis von 1:1 im Feststoff vor. Auch durch nochmalige Trocknung (7 d bei  $40 \text{ °C}$  im Vakuum) konnte das gebundene  $H_2O$  nicht entfernt werden. Vermutlich bildet es Wasserstoffbrückenbindungen zu einer der Ketofunktionen des 1,3-Indandions aus. Für die nachfolgende Umsetzung mit 1,2-Diol-basierenden Copolymeren ist dies nicht störend, da bei der Kondensationsreaktion freigesetztes Wasser azeotrop abdestilliert wird.

### 3.2.1.2 Chromophore Arylboronsäuren mit TCF-Akzeptor

Tricyanofuran-(TCF)-Derivate haben sich bereits seit einigen Jahren als hervorragende Elektronenakzeptoren etabliert.<sup>[214–219]</sup> Durch die Generierung von push-pull- $\pi$ -Systemen mit starken Elektronendonoren können dabei Materialien mit geringen HOMO–LUMO-Abständen, ausgeprägten NLO- sowie interessanten elektro-optischen Eigenschaften entwickelt werden. Auch in der Arbeit von OEHLKE wurde gezeigt, dass der cyanobasierte TCF-Akzeptor in Kombination mit einer Boronat-Funktion eine deutliche Änderung der elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften des D- $\pi$ -A-Chromophors hervorruft.<sup>[31,32]</sup>

Der sehr stark elektronenziehende Charakter des TCF-Akzeptors wird durch die drei enthaltenen Cyanogruppen bewirkt. Infolge des enormen Elektronenzugs innerhalb des TCF-Moleküls ist die vinyloge Methylgruppe besonders CH-acid und kann ebenfalls u.a. über die KNOEVENAGEL-Kondensation zu Chromophoren mit ausgedehnten, konjugierten  $\pi$ -Systemen umgesetzt werden. In der

vorliegenden Arbeit wurden äquimolare Mengen der jeweiligen Formyl(hetero-)arylboronsäuren **1-EG–3-EG** und TCF unter Zugabe katalytischer Mengen an Piperidin in einem Toluol/THF-Gemisch refluxiert (Schema 3.13, erster Reaktionsschritt).

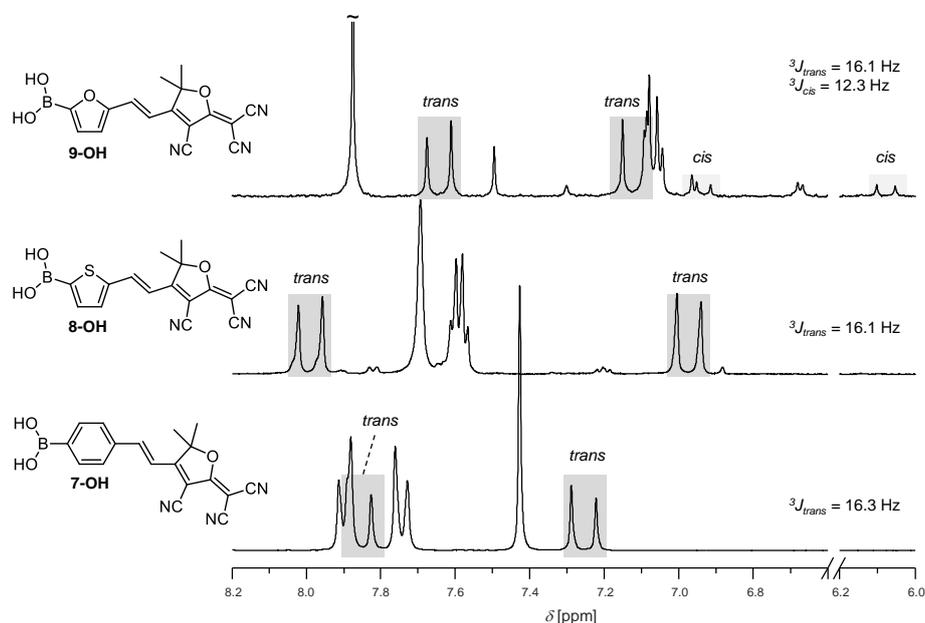


**Schema 3.13** KNOEVENAGEL-Kondensation der Boronsäureester **1-EG–3-EG** mit TCF zu den Chromophoren **7-EG–9-EG** und anschließender Entschützung zu den chromophoren Arylboronsäuren **7-OH–9-OH**.

Bereits nach wenigen Minuten fielen die TCF-basierenden Arylboronsäureester als orange-farbener (**7-EG**), rötlich-schimmernder (**8-EG**) bzw. violett-schimmernder (**9-EG**) Feststoff in guten bis befriedigenden Ausbeuten aus. Während die Verbindungen **7-EG** und **9-EG** nach der Niederschlagsbildung für weitere 2–3 h zur Steigerung der Ausbeute gerührt wurden, musste der Boronsäureester **8-EG** wegen möglichen Nebenreaktionen direkt danach aufgearbeitet werden. Alle drei Arylboronsäureester sind wie die entsprechenden Pinakolester<sup>[31]</sup> bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Einflüssen lagerstabil. Die Entschützung der chromophoren Boronsäureester **7-EG–9-EG** erfolgte mit dest. H<sub>2</sub>O in Aceton (Schema 3.13, zweiter Reaktionsschritt). Analog zu den Indanon-basierenden chromophoren Arylboronsäuren fielen diese als fein verteilte Niederschläge aus und konnten in guten Ausbeuten erhalten werden. Im Fall des schwefelhaltigen TCF-Chromophors **8-OH** wurde ebenfalls die Bildung einer borfreien Spezies als Nebenprodukt beobachtet. Das Abtrennen dieser Spezies gelang durch Waschen mit wenig polaren bis unpolaren Lösungsmitteln jedoch nicht.

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in THF-d<sub>8</sub> bestätigen die Bildung der entsprechenden KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte. In Abbildung 3.21 sind Ausschnitte der jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von den TCF-basierenden Arylboronsäuren **7-OH**, **8-OH** und **9-OH** vergleichend dargestellt. Es werden jeweils zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von etwa 16 Hz beobachtet (grau hinterlegt), die für die zentrale Doppelbindung im entsprechenden konjugierten  $\pi$ -System in *trans*-Konfiguration sprechen. Die Variation des (Hetero-)Aromaten hat dabei eine signifikante Auswirkung auf die chemische Verschiebung dieser Signale. Die phenylischen H-Atome der Verbindung **7-OH** bilden ein AA'BB'-Spinsystem und werden als Dubletts bei 7.74 ppm und 7.89 ppm mit einer <sup>3</sup>J-Kopplungskonstante von 7.6 Hz detektiert. Für die H-Atome am Thiophen- (**8-OH**) bzw. Furanring (**9-OH**) sind ebenfalls zwei Dubletts zu beobachten. Aufgrund der höheren Aromatizität des Thiophens im Vergleich zum Furan sind jedoch deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung dieser Signale zu verzeichnen. Die

$^1\text{H}$ -Signale des Thiophenrings sind dabei deutlich ins Tieffeld verschoben. Alle drei TCF-basierenden Arylboronsäuren zeigen zudem ein Singulett für die H-Atome der Boronsäurefunktion bzw. ein Singulett für die H-Atome der Methylgruppen ( $\delta_{\text{CH}_3} \sim 1.8$  ppm, nicht abgebildet).



**Abbildung 3.21** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der TCF-basierenden Arylboronsäuren **7-OH–9-OH**, aufgenommen in THF- $d_6$ .

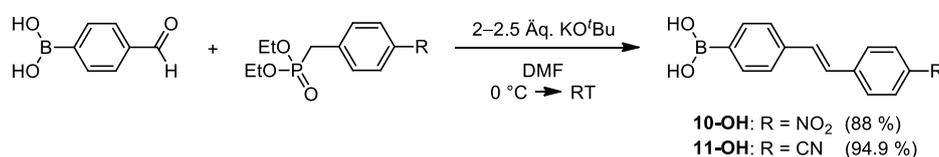
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8-OH** weist neben den zu erwartenden Signalen einen zusätzlichen Signalsatz mit geringer Intensität auf. Das dabei beobachtete Aufspaltungsmuster (zwei Dubletts bei 7.7 ppm bzw. 7.8 ppm sowie ein Dublett von Dubletts bei 7.2 ppm) ist charakteristisch für monosubstituierte Thiophenderivate und bestätigt somit eine Protodeboronierung. Auch für die Arylboronsäure **9-OH** wird ein doppelter Signalsatz gefunden. Aufgrund der zwei Dubletts bei 6.1 ppm und 6.9 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von 12 Hz (hellgrau hinterlegt) wird hierbei hingewiesen von dem entsprechenden *cis*-Isomer ausgegangen.

*ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen* der TCF-basierenden Arylboronsäuren **7-OH–9-OH** zeigen bei einer Wellenzahl von  $957\text{--}972\text{ cm}^{-1}$  eine für *trans*-Isomere charakteristische C–H-Deformationsschwingung. Weitere charakteristische Banden sind die Valenzschwingungen der C=C-Bindung des polysubstituierten Furanrings, detektiert bei  $1501\text{--}1507\text{ cm}^{-1}$ , sowie der C≡N-Bindung im Bereich von  $2228\text{--}2232\text{ cm}^{-1}$ . Unterschiede sind bei den C=C-Valenzschwingungen der jeweiligen (Hetero)-Aromaten ( $\nu_{\text{C=C, Benzen}} = 1616\text{ cm}^{-1}, 1571\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C, Thiophen}} = 1653\text{ cm}^{-1}, 1532\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C, Furan}} = 1605\text{ cm}^{-1}, 1578\text{ cm}^{-1}, 1536\text{ cm}^{-1}$ ) zu verzeichnen.

### 3.2.2 Synthese von Stilben-basierenden Arylboronsäuren über HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung

Stilben-basierende Arylboronsäuren sind aufgrund der in der Arbeit von OEHLKE beobachteten Fluoreszenzaktivität von Nitro- und Cyanostilbenboronsäureestern auch für diese Arbeit interessant. Stilbenoide Verbindungen sind über Olefinierungsmethoden, wie die WITTIG-Reaktion oder die darauf aufbauende HORNER-WADSWORTH-EMMONS-(HWE)-Reaktion, leicht zugänglich.<sup>[220,221]</sup> Mit Hilfe der HWE-Olefinierung wurden bereits Stilben-basierende Borchromophore ausgehend von borsubstituierten Aldehyden und organischen Phosphonaten erfolgreich synthetisiert.<sup>[30,222,223]</sup> Stilbenoide Arylboronsäuren wurden jedoch erstmals in Arbeiten von OEHLKE als Nebenprodukte bei der HWE-Reaktion ausgehend von Formylbenzenboronsäurepinakolestern gefunden. Weiterführende Untersuchungen zeigten allerdings, dass die HWE-Reaktion auch mit ungeschützten Formylarylboronsäuren in guten Ausbeuten zu entsprechenden Stilbenboronsäuren abläuft. Die Stilbenboronsäuren **10-OH** und **11-OH** sind über diesen Reaktionsweg bereits in der Literatur beschrieben<sup>[31,224]</sup> und sollen als eine weitere Verbindungsklasse der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Borchromophore dienen.

Dazu wurde das jeweilige Phosphonat durch Zugabe von KO<sup>t</sup>Bu bei ca. 0 °C zunächst in das Kaliumsalz überführt und *in situ* mit der 4-Formylphenylboronsäure umgesetzt (Schema 3.14).<sup>[31,224]</sup>



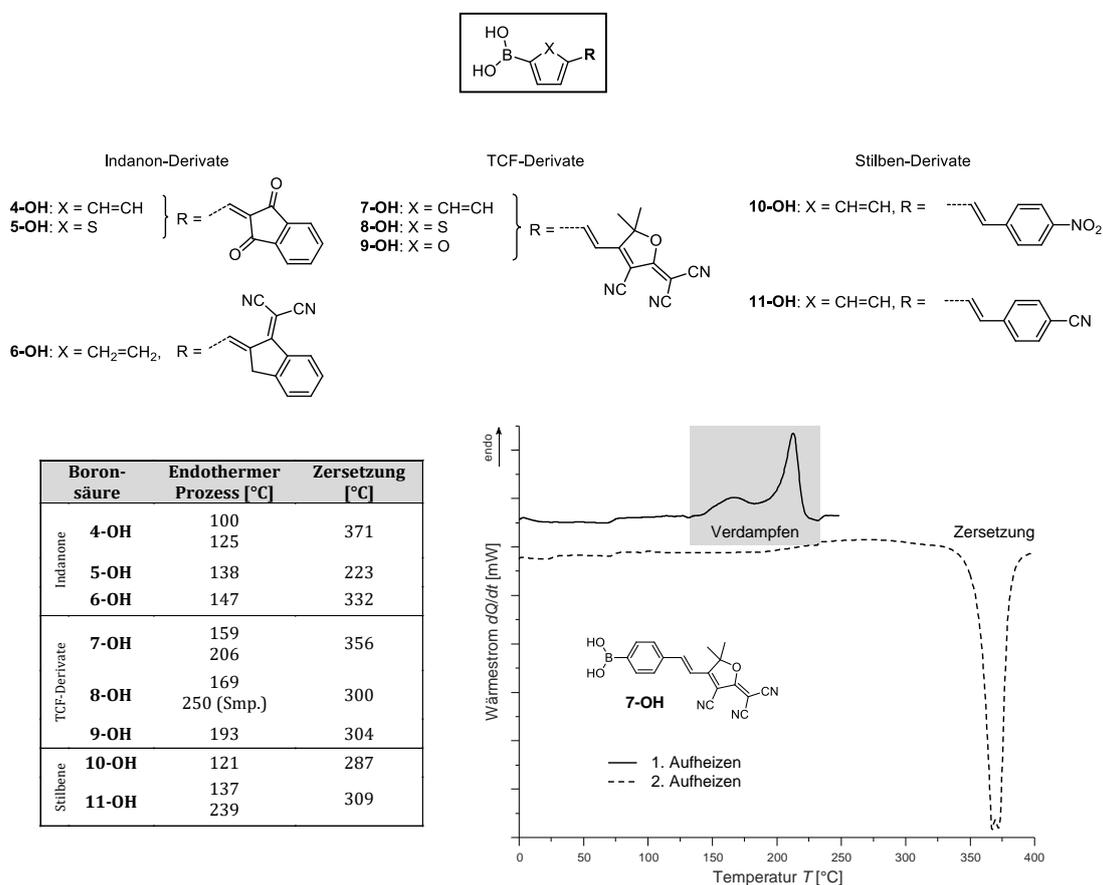
**Schema 3.14** HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion ausgehend von 4-Formylphenylboronsäure zu den Stilbenboronsäuren **10-OH** und **11-OH**.<sup>[31]</sup>

Die Bildung der stilbenoiden Arylboronsäuren **10-OH** und **11-OH** wurden durch ATR-FTIR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. In Übereinstimmung mit der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gefundenen Kopplungskonstante für die vicinalen Protonen der Alkenylideneinheit (<sup>3</sup>J = 16 Hz) liegt jeweils das *trans*-Isomer vor.

### 3.2.3 Thermische Eigenschaften der chromophoren Arylboronsäuren

Die thermischen Eigenschaften der chromophoren Arylboronsäuren **4-OH–11-OH** wurden mittels DSC in einem Temperaturbereich von 0–400 °C und einer Heizrate von 10 K/min untersucht. Alle hergestellten Boronsäuren weisen zunächst einen endothermen Vorgang auf, dem ein exothermer Prozess folgt. Die Temperaturen, bei denen diese Prozesse der jeweiligen Boronsäure stattfinden, sind in Abbildung 3.22 (links) zusammengestellt. Um präzisere Aussagen über die entsprechenden Vorgänge machen zu können, wurden die Arylboronsäuren zudem cyclisch gemessen. Der Temperaturbereich für den ersten Aufheizzyklus wurde dabei so gewählt, dass der

stattfindende endotherme Vorgang vollständig abgeschlossen und keine Änderung des Wärmestroms in diesem Bereich mehr zu beobachten war. Anschließend wurde die jeweilige Probe auf 0 °C abgekühlt und nachfolgend auf 400 °C erwärmt. In Abbildung 3.22 (rechts) ist die cyclische DSC-Messung am Beispiel der chromophoren Arylboronsäure **7-OH** dargestellt.

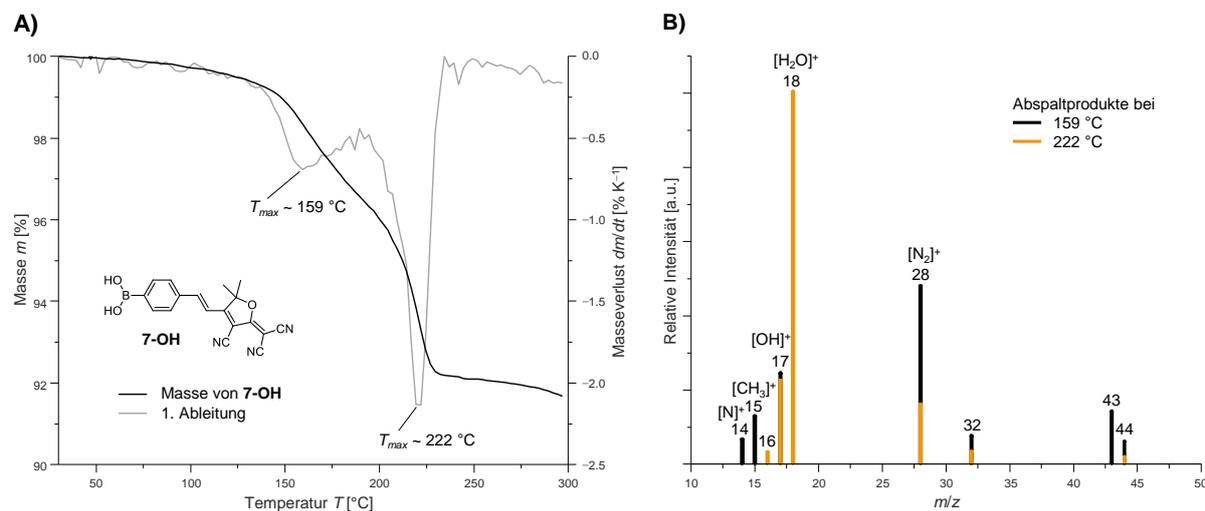


**Abbildung 3.22** Zusammenstellung der endo- und exothermen Vorgänge von den chromophoren Arylboronsäuren **4-OH–11-OH** bei kontinuierlichem Erwärmen auf 400 °C unter Angabe der Onset-Temperatur (links); DSC-Thermogramm der Arylboronsäure **7-OH**, gezeigt ist die erste und zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung mit einer Heizrate von 10 K/min (rechts).

Die erste Aufheizkurve von **7-OH** zeigt zwei aufeinanderfolgende endotherme Prozesse bei 159 °C und 206 °C. Sowohl beim Abkühlen (kein Kristallisationspeak) als auch bei wiederholtem Aufheizen der Probe wird deutlich, dass es sich hierbei nicht um ein Schmelzvorgang, sondern um ein Verdampfen handeln könnte. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt ein exothermer Vorgang bei 356 °C, der auf die Zersetzung der Verbindung hindeutet. Der schwarze Probenrückstand nach der Messung belegt dies zusätzlich. Die DSC-Analysen der anderen chromophoren Arylboronsäuren ergaben vergleichbare Thermogramme, wodurch von ähnlich ablaufenden chemischen Prozessen ausgegangen werden kann.

Zur Charakterisierung der Verdampfungsprodukte wurde die TGA-MS-Analyse herangezogen. Abbildung 3.23 (A) zeigt das Thermogramm und die erste Ableitung der Arylboronsäure **7-OH** in einem Temperaturbereich von 25–300 °C. Dabei sind zwei Masseverluststufen zu erkennen

(Gesamtmasseverlust = 8.33 %). Bei 159 °C sowie 222 °C (Minimum der ersten Ableitung) wurden jeweils die Abspaltprodukte aus der TGA-Messung mittels Massenspektrometrie untersucht. Die übereinander aufgetragenen Massenspektren (Abbildung 3.23, **B**) verdeutlichen, dass überwiegend Wasser entweicht. Der Massepeak des Wassers ( $m/z = 18$ ) wird hierbei als intensitätsstarker Peak über den gesamten Bereich der zwei Masseverluststufen detektiert.



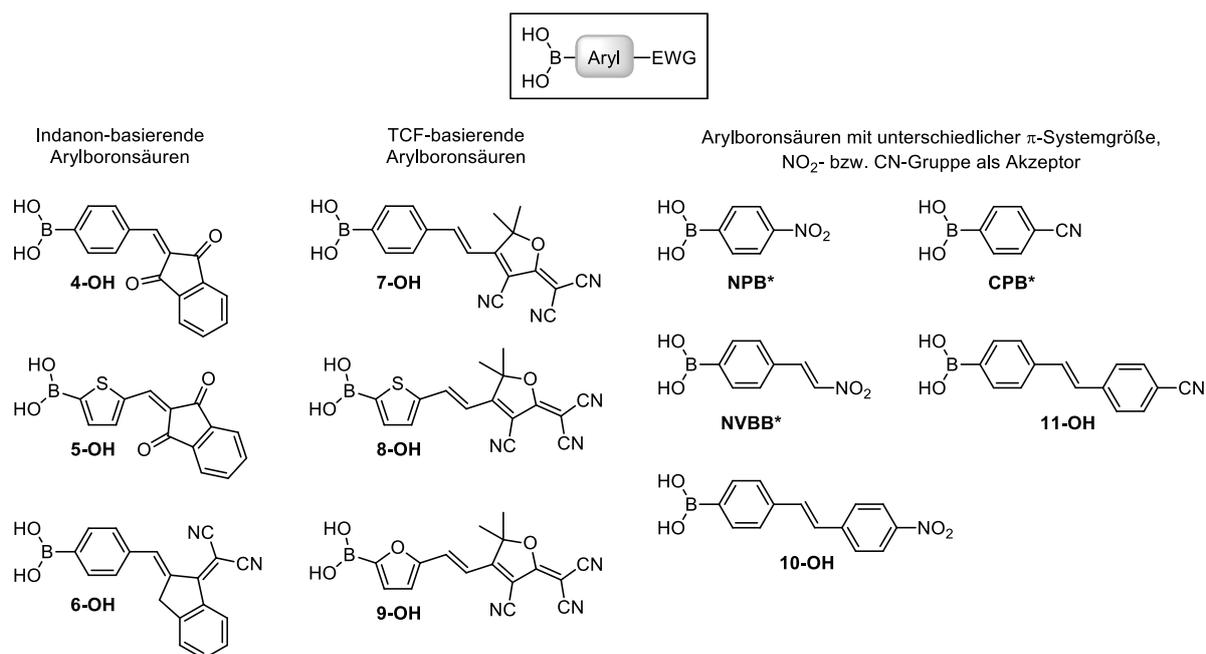
**Abbildung 3.23** TGA-Thermogramm sowie DTG-Kurve der Arylboronsäure **7-OH** zur Ermittlung der thermischen Stabilität (**A**), Heizrate: 10 K/min, He-Strom: 25 mL/min; massenspektrometrische Analyse der Abspaltprodukte aus der TGA-Messung von **7-OH** bei 159 °C und 222 °C (**B**).

Die bei der TGA-MS-Analyse beobachtete Wasserfreisetzung kann durch die Kondensation von Boronsäuremolekülen unter Ausbildung von entsprechenden Boroxin-Strukturen erklärt werden. Die Reaktion zu einem Boroxin-Netzwerk verläuft bei der DSC-Messung nicht wie bei gewöhnlichen Kondensationen exotherm, sondern in Summe endotherm.<sup>[225]</sup>

### 3.3 Immobilisierte chromophore Arylboronsäuren

Die in Kapitel 3.2 vorgestellten chromophoren Arylboronsäuren (Schema 3.15) werden durch eine Diol-Boronsäure-Veresterungsreaktion an Methacrylat-Copolymere immobilisiert.

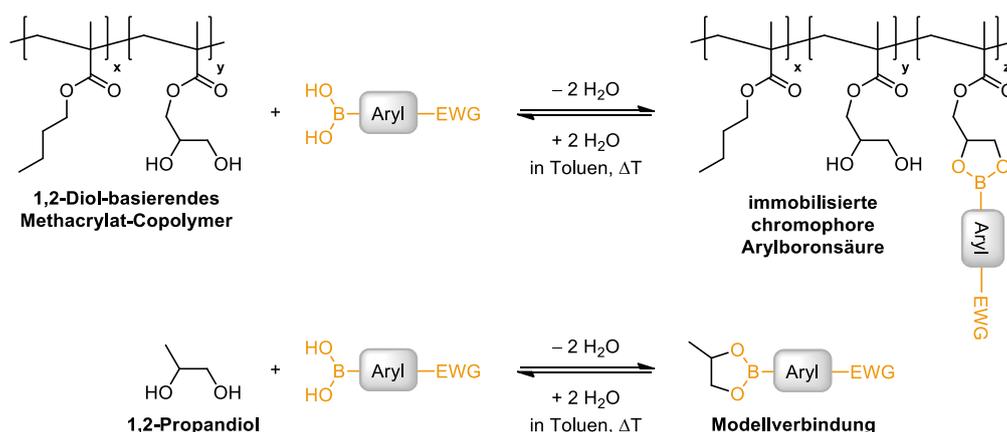
Bei vielen technischen Anwendungen werden nur geringe Mengen an Sensormolekülen verwendet, welche immobilisiert an einem Trägermaterial vorliegen. Hierfür ist u.a. entscheidend, dass sich die optischen Eigenschaften des Sensormoleküls durch das Trägermaterial nicht verändern und der immobilisierte Sensor eine ausreichend hohe thermische Stabilität aufweist. Auf derartige Kriterien wird u.a. in diesem Kapitel unter Berücksichtigung verschiedener Einflüsse, wie z.B. Variation des chromophoren Systems oder der Chromophormenge am Trägermaterial, eingegangen.



**Schema 3.15** Überblick über die in diesem Kapitel verwendeten chromophoren Arylboronsäuren; \* NPB (4-Nitrophenylboronsäure), NVBB (*(E)*-4-( $\beta$ -Nitrovinyl)benzenboronsäure) und CPB (4-Cyanophenylboronsäure) wurden kommerziell erworben.

### 3.3.1 Synthese und Vorbetrachtungen

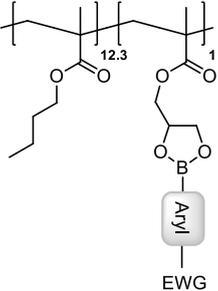
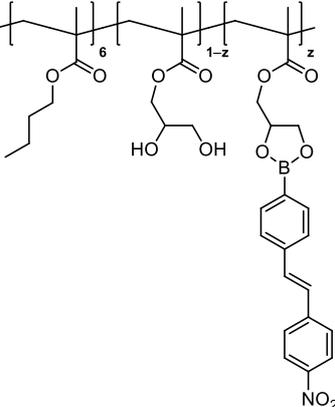
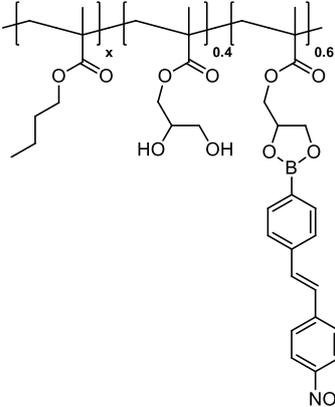
Die Immobilisierung chromophorer Arylboronsäuren an 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren erfolgte über eine polymeranaloge Kondensation (Schema 3.16). Dabei kamen BMA-*co*-DHPMA-Polymere zum Einsatz, die über die Syntheseroute IIa (siehe Kap. 3.1.2) hergestellt wurden. Als Lösungsmittel wurde Toluol aufgrund der Azeotropbildung mit  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet.



**Schema 3.16** Kondensationsreaktion der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere bzw. des 1,2-Propandiols mit chromophoren Arylboronsäuren; EWG = elektronenziehende Gruppe (*E*lectron-*W*ithdrawing *G*roup).

Bei der Synthese immobilisierter chromophorer Arylboronsäuren wurden folgende Faktoren, wie die chromophoren  $\pi$ -Elektronensysteme, der Funktionalisierungsgrad an Diol-Einheiten im Ausgangscopolymer sowie die Zusammensetzung des Ausgangscopolymers bei gleichbleibendem Funktionalisierungsgrad, variiert (Tabelle 3.9).

**Tabelle 3.9** Eine Auswahl an Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung von immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren.

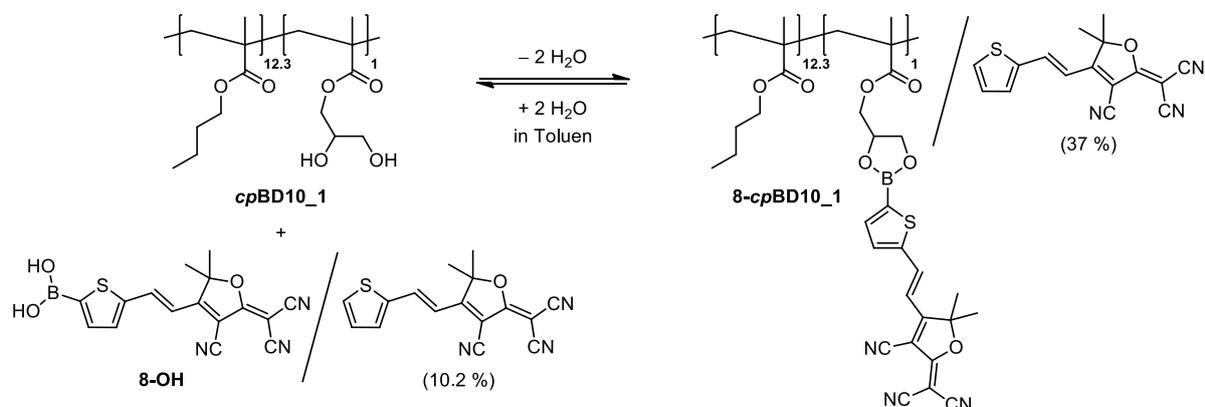
Variation des chromophoren $\pi$ -Systems (A)	Variation des Funktionalisierungsgrades bei konstanter Copolymerzusammensetzung (B)	Variation des BMA-Anteils im Ausgangscopolymer bei konstantem Funktionalisierungsgrad (C)
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausgangscopolymer: <b>cpBD10_1</b> bzw. <b>cpBD10_2</b></li> <li>• verwendete Chromophore siehe Schema 3.15, im 1.5-fachen Überschuss</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausgangscopolymer: <b>cpBD18</b></li> <li>• Arylboronsäure: <b>10-OH</b></li> <li>• <math>z = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0</math> bzw. <math>z = 1.0</math> (<math>n_{10-OH}/n_{Diol} = 1.5</math>-facher Überschuss)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausgangscopolymere: <b>cpBD5</b>, <b>cpBD10_2</b>, <b>cpBD18</b>, <b>cpBD36</b> und <b>cpBD40</b> <math>\rightarrow x</math> ist variabel</li> <li>• Arylboronsäure: <b>10-OH</b></li> <li>• 60 % der Diol-Einheiten mit Arylboronsäure umgesetzt (<math>z = 0.6</math>)</li> </ul>

Bei der Herstellung immobilisierter Arylboronsäuren mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen (A) wurde **cpBD10\_1** als Ausgangscopolymer verwendet und mit einem 1.5-fachen Überschuss an verschiedenen chromophoren Arylboronsäuren (siehe Schema 3.15) umgesetzt. Die Bildung der Arylboronsäureester stellt dabei eine Gleichgewichtsreaktion dar. Um das Gleichgewicht auf die Seite der Ester zu verschieben und somit die Wahrscheinlichkeit einer quantitativ ablaufenden Reaktion nach Schlüssel-Schloss-Prinzip zu erhöhen, wurde daher mit überschüssiger Arylboronsäure gearbeitet. Äquimolare Umsetzungen wurden vergleichend dazu bei den polymeranalogen Reaktionen des Copolymers **cpBD10\_2** mit den Arylboronsäuren **CPB** und **11-OH** durchgeführt.

Die für die polymeranalogen Reaktionen gewählten Reaktionsbedingungen wurden jeweils auf die eingesetzte Arylboronsäure abgestimmt. Während die meisten chromophoren Arylboronsäuren bei etwa 110 °C für 2 d mit einem 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymer am Wasserabscheider umgesetzt wurden, erfolgte die Reaktion von thiophenhaltigen Arylboronsäuren (**8-OH**) aufgrund der Labilität der B–C-Bindung über eine azeotrope Destillation innerhalb von 7 h bei 60 °C im Vakuum. Auch die Umsetzung mit dem furanhaltigen TCF-Chromophor **9-OH** wurde unter den mildereren Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Bedingt durch die stattgefundenene Protodeboronierung (siehe Kapitel 3.2.1.2), weist die Arylboronsäure **8-OH** zusätzlich (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran als Nebenprodukt auf. Im Reinigungsschritt konnte diese borfreie Spezies aufgrund des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens der beiden Verbindungen jedoch nicht

vollständig abgetrennt werden. **8-OH** wurde dennoch als Edukt zur Reaktion mit **cpBD10\_1** verwendet (Schema 3.17), wobei das enthaltene Nebenprodukt bei der polymeranalogen Reaktion als Verunreinigung berücksichtigt werden muss.



**Schema 3.17** Polymeranaloge Reaktion des 1,2-Diol-basierenden Copolymers **cpBD10\_1** mit der Arylboronsäure **8-OH**, welche zusätzlich (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran als Nebenprodukt enthält.

Auch während dieser polymeranalogen Reaktion wird erneut eine Protodeboronierung trotz milderer Reaktionsbedingungen beobachtet, weswegen der Anteil an borfreier Spezies insgesamt im Produkt stieg (siehe Kap. 3.3.2.1). Eine Abtrennung dieser Verunreinigung/dieses Nebenprodukts von der immobilisierten Arylboronsäure **8-cpBD10\_1** war bedingt durch das ebenfalls ähnliche Löslichkeitsverhalten weder durch Waschen noch durch Umfällen möglich.

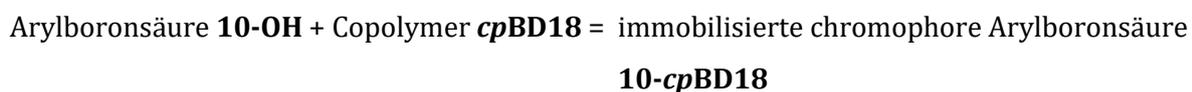
Bei der Herstellung immobilisierter chromophorer Arylboronsäuren, bei denen der Funktionalisierungsgrad der im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten (siehe Tabelle 3.9, **B**) variiert wurde, kam (*E*)-4-(4-Nitrostyryl)phenylboronsäure (**10-OH**) zum Einsatz. Diese ist im Gegensatz zu den Indanon- bzw. TCF-basierenden Arylboronsäuren in nur einem Reaktionsschritt erhältlich (siehe Kap. 3.2.2) und lässt sich somit leicht in größeren Mengen herstellen. Im Vergleich zu den anderen Nitroderivaten wird bei **10-OH** aufgrund des ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems zudem ein UV/vis-Absorptionsmaximum bei größeren Wellenlängen erwartet. Aus diesen Gründen wurde die Arylboronsäure **10-OH** als chromophores System für derartige Immobilisierungen favorisiert. Als Ausgangscopolymer wurde **cpBD18** gewählt, da dieses einen etwas höheren Diol-Anteil als das bei Variation **A** verwendete Copolymer (siehe Tabelle 3.9) aufweist und dadurch eine bessere Charakterisierung möglich ist. Das Copolymer **cpBD18** wurde dabei mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen von **10-OH** zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten ( $n_{10-OH}/n_{Diol} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5$ ) umgesetzt.

Um immobilisierte chromophore Arylboronsäuren mit variablem BMA-Anteil herzustellen (siehe Tabelle 3.9, **C**), wurden die 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere **cpBD5–cpBD40** verwendet und jeweils mit 60 mol-% an **10-OH** bezogen auf die entsprechende Menge an Diol-Einheiten im Ausgangscopolymer funktionalisiert.

Bei allen Ansätzen lag zu Beginn der Reaktion eine Suspension vor, bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Arylboronsäuren in Toluol. Während der Umsetzung bildete sich bei den Ansätzen ausgehend von Copolymeren mit niedrigem DHPMA-Anteil (**cpBD5**–**cpBD18**) jeweils eine gefärbte homogene Lösung. Das Aufklaren der Reaktionslösungen ist hierbei ein Indiz für die Bildung entsprechender immobilisierter Arylboronsäuren, denn diese sind deutlich unpolarer als die eingesetzten freien Arylboronsäuren und gehen somit in Lösung. Die Copolymere **cpBD36** und **cpBD40** (siehe Kap. 3.1.4.2, Löslichkeitsverhalten) sind hingegen unlöslich in Toluol. Bei den polymeranalogen Reaktionen ausgehend von diesen Copolymeren bildete sich eine nahezu farblose Reaktionslösung, in der sich ein homogen gefärbtes, in Toluol unlösliches, klebriges Copolymer befand. Die überstehende Lösung mit vereinzelt unumgesetzten Boronsäuremolekülen wurde vom klebrigen Copolymer abdekantiert.

Bei den Umsetzungen mit überschüssiger Arylboronsäure (siehe Tabelle 3.9, **A**) waren die Reaktionslösungen noch leicht trüb. Die unumgesetzte Arylboronsäure konnten jedoch durch Filtration dieser Lösungen unter Argonatmosphäre leicht abgetrennt werden. <sup>1</sup>H-NMR- und ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten am Beispiel der polymeranalogen Reaktion von **cpBD10\_1** mit **11-OH** (siehe Abbildung 6.10 im Anhang), dass eine Filtration zum Abtrennen der überschüssigen Arylboronsäure ausreicht. Auch bei den anderen Versuchen, bei denen die Arylboronsäure im Unterschuss oder äquimolar zum Einsatz kam, wurde die Filtration als Aufarbeitungsmethode herangezogen. In Toluol unlösliche immobilisierte Arylboronsäuren (ausgehend von **cpBD36** und **cpBD40**) wurden zunächst in DCM gelöst und ebenfalls unter Argonatmosphäre filtriert. Die jeweils klaren Polymerlösungen wurden danach am Rotationsverdampfer eingeeengt und in getrocknetem *n*-Hexan ausgefällt. Nach Trocknen bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank wurden die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren in Ausbeuten von 72–99 % erhalten (siehe Kap. 5.5).

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Bezeichnung dieser funktionalisierten Copolymere beruht dabei auf den eingesetzten Ausgangsstoffen und setzt sich beispielsweise wie folgt zusammen:



Bei der Probe **10-cpBD18-0.6** handelt es sich zudem um eine immobilisierte Arylboronsäure, bei der das eingesetzte Stoffmengenverhältnis der Arylboronsäure zu dem im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten  $n_{10-OH}/n_{\text{Diol}} = 0.6$  beträgt. Dieser zusätzliche Anhang wird vor allem in Kap. 3.3.2.5 angewendet, da dort auf die Variation des Funktionalisierungsgrades eingegangen wird.

Neben den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren wurden zudem niedermolekulare Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol synthetisiert (siehe Schema 3.16), um u.a. die Charakterisierung der erhaltenen funktionalisierten Copolymere zu erleichtern sowie die jeweiligen optischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können. Dieser Vergleich ist jedoch nur sinnvoll, weil die entsprechenden Modellverbindungen mit dem 1,2-Propandiol-Baustein einen molekular vergleichbaren Linker wie die im funktionalisierten Copolymer gebundenen Chromophore aufweisen.

### 3.3.2 Charakterisierung der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren

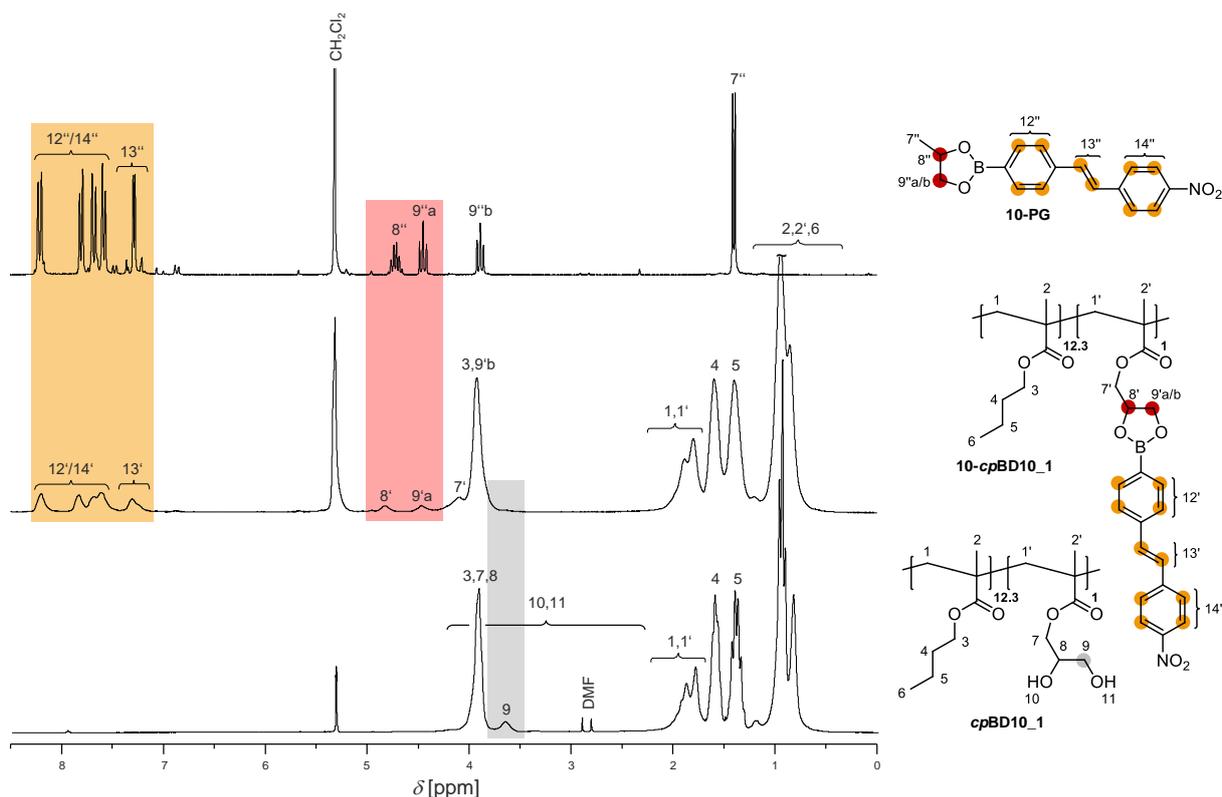
#### 3.3.2.1 Nachweis der Immobilisierung von Arylboronsäuren an polymerer Matrix

Eine wichtige Voraussetzung für nachfolgende Untersuchungen an den immobilisierten Arylboronsäuren ist die vollständige Entfernung niedermolekularer Verbindungen, wie unumgesetzte Arylboronsäuren oder entstandene Nebenprodukte. Mit Hilfe von NMR- und ATR-FTIR-spektroskopischen Analysen sowie GPC-Untersuchungen lassen sich niedermolekulare Spezies nachweisen und allgemein der Erfolg der polymeranalogen Reaktion beurteilen. Am Beispiel der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** wird dies nachfolgend veranschaulicht. Für die immobilisierten Arylboronsäuren mit anderen chromophoren  $\pi$ -Elektronensystemen wurden, wenn nicht anders angegeben, analoge Beobachtungen gemacht.

##### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** ist in Abbildung 3.24 vergleichend mit denen der Modellverbindung **10-PG** und des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers **cpBD10\_1** dargestellt.

Die Signale für die aliphatischen H-Atome des Polymerrückgrats sowie des *n*-Butylrestes von **10-cpBD10\_1** werden, wie zu erwarten, analog zu denen des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1** detektiert. Ein weiterer Vergleich zwischen **10-cpBD10\_1** und **cpBD10\_1** zeigt, dass sich durch die Bildung der Boronsäureester-Funktion die Signale für die H-Atome H-7, H-8 und H-9 des Propandiol-Linkersystems ins Tieffeld verschieben. Dies deckt sich auch mit den beobachteten Signalen des Linkers der Modellverbindung **10-PG**. Außerdem werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10-cpBD10\_1** bei einer chemischen Verschiebung von 7.2–8.3 ppm die Signale für die H-Atome des aromatischen Stilbengerüsts gefunden, welche ebenfalls mit der Lage der Signale von **10-PG** übereinstimmen.



**Abbildung 3.24** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Modellverbindung **10-PG**, der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** und dem 1,2-Diol-basierenden Copolymer **cpBD10\_1**, gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die in Kap. 3.2 beschriebenen Arylboronsäuren sind schlecht in DCM löslich. Durch die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie könnten aber auch Mengen an evtl. unumgesetzter Boronsäure detektiert werden (siehe z.B. Abbildung 6.10 im Anhang). Die Signale der H-Atome des aromatischen Systems der Arylboronsäure **10-OH** werden dabei auch im Bereich von 7.2–8.3 ppm vermutet. Aus dieser Untersuchung kann daher nicht eindeutig gesagt werden, ob evtl. zusätzlich zu der gebildeten immobilisierten Arylboronsäure freie Boronsäure vorliegt. Einen ersten Anhaltspunkt gibt jedoch das Integralverhältnis zwischen den Signalen des Aromatenbereichs (H-12'–H-14') und dem H-Atom H-8', welches etwa 10:1 beträgt und auf die Abwesenheit von freier Boronsäure hindeutet.

Aussagekräftiger ist diesbezüglich ein NMR-Diffusionsexperiment. Aufgrund der kleineren Molekülgröße der Arylboronsäure im Vergleich zu dem funktionalisierten Copolymer werden beim Vorliegen von unumgesetzter Arylboronsäure unterschiedliche Diffusionskoeffizienten erwartet. Im  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum (Abbildung 3.25) ist die chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der immobilisierten Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** gegen den Diffusionskoeffizienten aufgetragen.

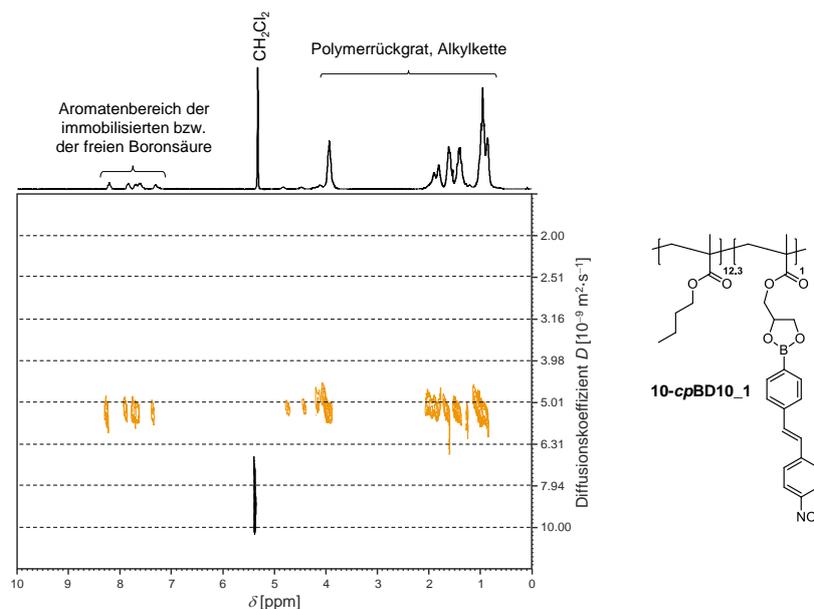


Abbildung 3.25 <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektrum von **10-cpBD10\_1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entlang der Diffusionsdimension.

Mit einer Konzentration von 0.05 M **10-cpBD10\_1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab sich für den chromophoren Teil (7.2–8.3 ppm) der gleicher Diffusionskoeffizient wie z.B. für das Polymerrückgrat (0.5–2.2 ppm). Dies ist nur möglich, wenn sich beide gemeinsam bewegen und somit nur eine Spezies vorliegt. Entsprechend konnte die freie Arylboronsäure mittels Filtration vollständig entfernt werden. Die Untersuchung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** mittels GPC unterstützt zudem diese Beobachtungen (Abbildung 3.26).

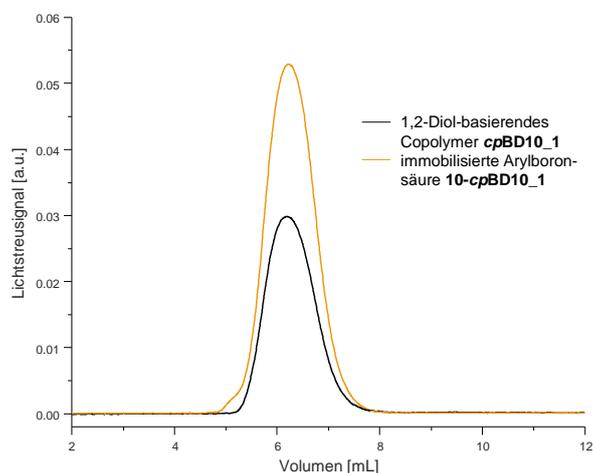


Abbildung 3.26 Vergleich zwischen den GPC-Eluogrammen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** und dem Ausgangscopolymer **cpBD10\_1**.

Das GPC-Eluogramm zeigt lediglich eine monomodale Molmassenverteilung mit geringer Schulter im Bereich höherer Molmassen. Ein Signal im Bereich niedermolekularer Verbindungen wird hierbei nicht beobachtet (Vergleich siehe Anhang, Abbildung 6.11) und spricht für die vollständige Entfernung der Arylboronsäure **10-OH**. Die höhere Intensität des Lichtstreuensignals dieses funktionalisierten Copolymers vergleichend zu dem des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1** weist des

Weiteren auf eine Vergrößerung der Makromoleküle hin. Dies ist zu erwarten, denn durch eine Funktionalisierung von **cpBD10\_1** mit der Arylboronsäure **10-OH** werden die Polymerketten mehr gestreckt und es resultiert ein größerer Knäuelradius. Aufgrund des geringen, für die Funktionalisierung zur Verfügung stehenden, Diol-Anteils in **cpBD10\_1** (10 mol-%) sowie des deutlich geringeren Molekulargewichts von **10-OH** im Vergleich zu dem des verwendeten Makromoleküls sind die Molmassenunterschiede zwischen **10-cpBD10\_1** und **cpBD10\_1** jedoch gering. Bei einer vollständigen Funktionalisierung würde sich in diesem Fall die Molmasse der copolymeren Repetiereinheit von  $M_{cpBD10_1} = 144.55 \text{ g/mol}$  auf  $M_{10-cpBD10_1} = 161.07 \text{ g/mol}$  erhöhen. In Bezug auf die zahlenmittlere Molmasse des Copolymers **cpBD10\_1** ( $M_n = 92000 \text{ g/mol}$ ) hätte dies lediglich einen Unterschied von  $\Delta M_n \sim 10500 \text{ g/mol}$  zur Folge und liegt im Fehlerbereich der GPC (min. 10 %). Auf einen Vergleich der Molmassen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit der Molmasse des jeweiligen Ausgangscopolymers wurde daher verzichtet.

Bei der GPC-Untersuchung der immobilisierten TCF-basierenden Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** wird trotz analog durchgeführter Aufarbeitung zusätzlich eine Fraktion mit niedrigerer Molmasse beobachtet (siehe Abbildung 6.11 im Anhang), welche auf das Vorliegen geringer Mengen an unumgesetzter Arylboronsäure hindeutet.

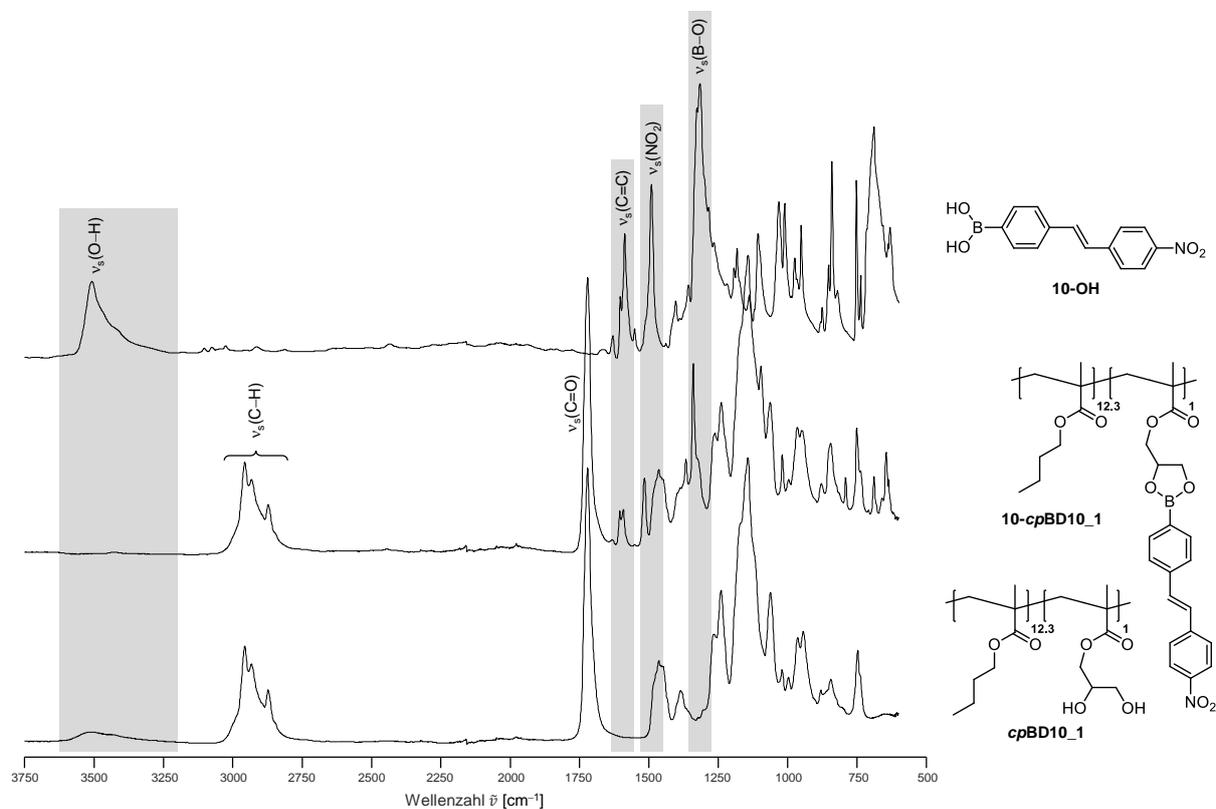
Wie zu erwarten, weist die immobilisierte TCF-basierende Arylboronsäure **8-cpBD10\_1** ebenfalls ein Signal im Bereich niedermolekularer Verbindungen im GPC-Spektrum auf, das u.a. der borfreien Spezies zugeordnet wird. Aus der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung dieses Produktgemisches geht zudem hervor, dass sich der Anteil der im Edukt vorliegenden Verunreinigung (10.2 mol-%) trotz milder Reaktionsbedingungen im Produkt auf 37 mol-% erhöht, bedingt durch die Protodeboronierung der Arylboronsäure **8-OH** (siehe Kapitel 3.3.1, Schema 3.17).

Bei beiden immobilisierten TCF-basierenden Arylboronsäuren muss dies bei den nachfolgenden Untersuchungen berücksichtigt werden.

#### ATR-FTIR-Spektroskopie

In Abbildung 3.27 ist das ATR-FTIR-Spektrum der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** im Vergleich zu denen des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1** sowie der Arylboronsäure **10-OH** gegenübergestellt. Die für die Diol-Einheiten charakteristische OH-Valenzschwingungsbande ( $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ ) wird bei **10-cpBD10\_1** nicht mehr gefunden. Dafür wird bei  $1607 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die C=C-Valenzschwingung, bei  $1518 \text{ cm}^{-1}$  eine für die N-O-Valenzschwingung sowie bei  $1341 \text{ cm}^{-1}$  eine für die B-O-Valenzschwingung detektiert, welche auf das Vorhandensein einer nitrogruppenhaltigen  $\pi$ -konjugierten Borverbindung hinweisen. Vergleichend zu der eingesetzten Arylboronsäure **10-OH** treten die IR-Absorptionsbanden jedoch bei

etwas höheren Wellenzahlen auf. Diese Beobachtungen belegen eine erfolgreiche Immobilisierung von **10-OH** an **cpBD10\_1** und untermauern die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen sowie der GPC-Untersuchungen. Durch die Abwesenheit der OH-Valenzschwingungsbande wird zudem das Vorliegen von unumgesetzter Arylboronsäure ausgeschlossen.



**Abbildung 3.27** Vergleich zwischen den ATR-FTIR-Spektren der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD10\_1**, dem Ausgangscopolymer **cpBD10\_1** und der eingesetzten Arylboronsäure **10-OH**.

### 3.3.2.2 Bestimmung des Funktionalisierungsgrades

Der in den Copolymeren bestehende Funktionalisierungsgrad ( $f$ ) gibt an, wieviel Arylboronsäuremoleküle tatsächlich an Diol-Einheiten des entsprechenden 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers immobilisiert wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser mittels  $^1\text{H-NMR}$ -sowie UV/vis-Spektroskopie bestimmt. Das Vorgehen der Bestimmung wird dabei am Beispiel der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1** erläutert.

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Bei der Bestimmung des Funktionalisierungsgrades mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde, unter der Annahme, dass im funktionalisierten Copolymer keine freie Arylboronsäure vorliegt, über die aromatischen H-Atome des Chromophors integriert und auf die Anzahl der H-Atome des aromatischen Systems normiert (Abbildung 3.28). Dieses Integral entspricht dabei einer chromophoren Einheit pro Grundbaustein ( $z = 1$ ). Zusätzlich wurden die Integrale  $I_1$  und  $I_2$  herangezogen. Das Integral  $I_1$  enthält dabei vier H-Atome bzw. das Integral  $I_2$  fünf H-Atome der chromophoren

Einheit, die zunächst subtrahiert werden müssen. Danach setzt sich  $I_1$  aus zwei H-Atomen pro BMA-Einheit ( $x$ ) und sieben H-Atomen pro DHPMA-Einheit ( $y$ ) sowie  $I_2$  aus zwölf H-Atomen pro  $x$ -Komponente und fünf H-Atomen pro  $y$ -Komponente zusammen (Gleichungen 3.24 und 3.25).

$$\text{Integral } I_1 = 2x + 7y \quad (\text{Gl. 3.24})$$

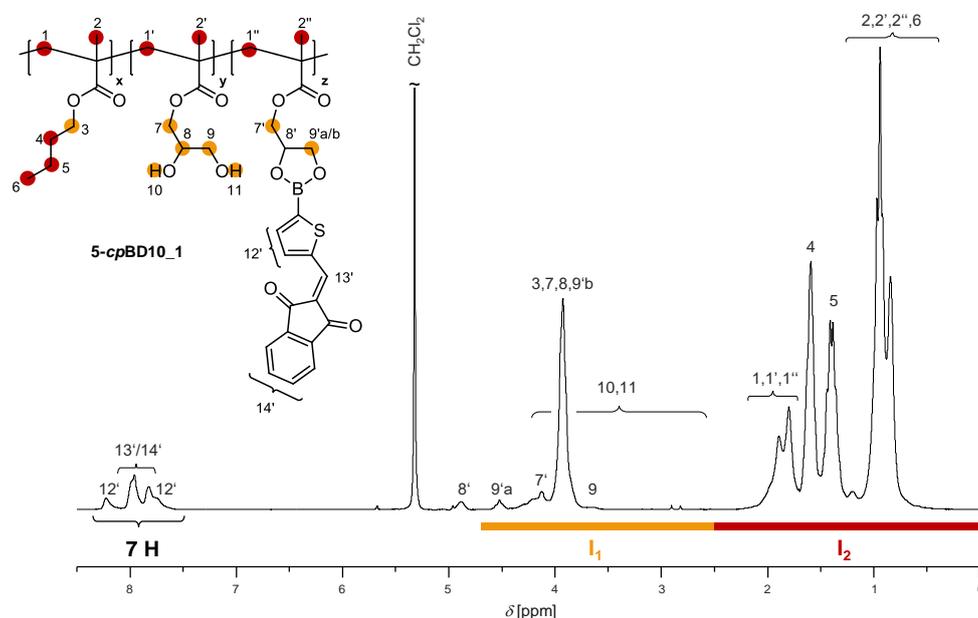
$$\text{Integral } I_2 = 12x + 5y \quad (\text{Gl. 3.25})$$

Durch Umstellen der Gleichung 3.25 nach  $x$  (Gl. 3.26) und Einsetzen in Gleichung 3.24 ergibt sich Gleichung 3.27:

$$x = \frac{I_2 - 5y}{12} \quad (\text{Gl. 3.26})$$

$$I_1 = 2 \left( \frac{I_2 - 5y}{12} \right) + 7y \quad (\text{Gl. 3.27})$$

Mit Hilfe der Gl. 3.27 lässt sich zunächst der Anteil an noch vorhandenen DHPMA-Einheiten ( $y$ ) und nachfolgend der Anteil an BMA-Einheiten ( $x$ ) durch Verwendung der Gleichung 3.26 berechnen. Unter der Annahme, dass die Summe der  $y$ - und  $z$ -Komponente gleich 1 ist, geht schließlich aus den berechneten Anteilen der beiden Komponenten der Funktionalisierungsgrad der DHPMA-Einheiten mit der entsprechenden Arylboronsäure hervor.



**Abbildung 3.28**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1**, gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , unter Angabe der verwendeten Integrale zur Berechnung des Funktionalisierungsgrades.

Die ermittelten Funktionalisierungsgrade für **5-cpBD10\_1** sowie für die anderen immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren sind später in Tabelle 3.11 aufgeführt.

### UV/vis-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie können  $\pi$ -Elektronensysteme leicht gemessen werden, weswegen sich diese Methode hervorragend zur Charakterisierung von chromophoren Einheiten bewährt hat. Erste UV/vis-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Arylboronsäuren zeigen im Vergleich zu niedermolekularen Modellverbindungen, gemessen jeweils in DCM, ein identisches Bandenprofil bei nahezu gleichem Absorptionsmaximum (siehe Kap. 3.3.2.3). Aus diesem Grund konnte die UV/vis-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung des Funktionalisierungsgrades herangezogen werden. Der Funktionalisierungsgrad wurde dabei unter Verwendung der von SCHURZ beschriebenen Methode (Gl. 3.28) ermittelt.<sup>[226]</sup>

$$f = \frac{\varepsilon' \cdot M_G}{\varepsilon_{\text{Modell}} - \varepsilon' \cdot M_C} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Die einzelnen Parameter bedeuten folgendes:

$f$ ... Funktionalisierungsgrad (Zahl der chromophoren Einheiten pro Grundbaustein)

$\varepsilon'$ ... spezifischer Extinktionskoeffizient der immobilisierten Arylboronsäure [ $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$\varepsilon_{\text{Modell}}$ ... molarer Extinktionskoeffizient der Modellverbindung [ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$M_G$ ... Molekulargewicht des Grundbausteins des Ausgangscopolymers

$M_C$ ... Molekulargewicht des Chromophors (Molekulargewicht des freiwerdenden Wassers wird hierbei berücksichtigt und davon subtrahiert.)

Sowohl für die Modellverbindungen als auch für die immobilisierten Arylboronsäuren wurden zunächst die Extinktionskoeffizienten über Verdünnungsreihen in DCM, entsprechend  $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ , ermittelt (Tabelle 3.10).

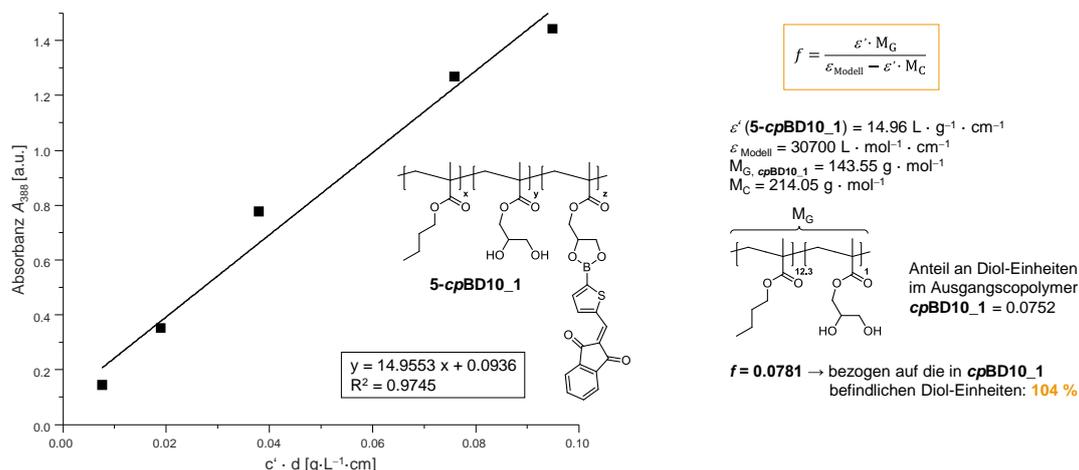
**Tabelle 3.10** Molare Extinktionskoeffizienten der Modellverbindungen sowie die spezifischen Extinktionskoeffizienten der immobilisierten Arylboronsäuren, ermittelt bei der jeweils angegebenen Wellenlänge.

	Modell- verbindung	$\lambda$ [nm]	$\varepsilon_{\text{Modell}}$ [ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	immobilisierte Arylboronsäure	$\lambda$ [nm]	$\varepsilon'$ [ $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
Indanon- Derivate	<b>4-PG</b>	347	30100	<b>4-<i>cp</i>BD10_1</b>	347	15.71
	<b>5-PG</b>	389	30700	<b>5-<i>cp</i>BD10_1</b>	388	14.96
	<b>6-PG</b>	391	20500	<b>6-<i>cp</i>BD10_1</b>	393	10.58
TCF- Derivate	<b>7-PG</b>	413	35600	<b>7-<i>cp</i>BD10_1</b>	413	16.62
	<b>8-PG</b>	440	– <sup>a</sup>	<b>8-<i>cp</i>BD10_1</b>	439	– <sup>a</sup>
	<b>9-PG</b>	439	– <sup>b</sup>	<b>9-<i>cp</i>BD10_1</b>	438	– <sup>b</sup>
NO <sub>2</sub> - und CN- Benzenderivate	<b>NPB-PG</b>	267	10800	<b>NPB-<i>cp</i>BD10_1</b>	266	5.77
	<b>NVBB-PG</b>	314	17700	<b>NVBB-<i>cp</i>BD10_1</b>	314	10.92
	<b>10-PG</b>	355	28200	<b>10-<i>cp</i>BD10_1</b>	355	15.39
	<b>CPB-PG</b>	280	1200	<b>CPB-<i>cp</i>BD10_2</b>	280	0.68
	<b>11-PG</b>	328	38800	<b>11-<i>cp</i>BD10_1</b> <b>11-<i>cp</i>BD10_2</b>	328	16.80 15.13

<sup>a</sup> Extinktionskoeffizient wurde aufgrund des Vorliegens eines borfreien Nebenprodukts nicht bestimmt.

<sup>b</sup> Extinktionskoeffizient konnte nicht bestimmt werden, da die Absorbanz der bathochromen UV/vis-Absorptionsbande nach wiederholter Bestrahlung mit UV-Licht abnimmt, bedingt durch eine *trans*→*cis*-Isomerisierung (siehe im Anhang, Kap. 6.10).

In Abbildung 3.29 ist die graphische Ermittlung des Extinktionskoeffizienten sowie die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades am Beispiel der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1** veranschaulicht. Der spezifische Extinktionskoeffizient geht dabei aus dem Anstieg der Geraden hervor und beträgt  $14.96 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Analog erfolgt dies für den molaren Extinktionskoeffizienten der entsprechende Modellverbindung.



**Abbildung 3.29** Graphische Darstellung der UV/vis-Absorption von der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1** über  $c' \cdot d$  zur Bestimmung des spezifischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon'$  in DCM.

Nach Gleichung 3.28 wird für **5-cpBD10\_1** zunächst ein Wert von  $f = 0.0781$  erhalten, welcher den Funktionalisierungsgrad des Gesamtcopolymers widerspiegelt. In Bezug auf die im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten (0.0752) ergibt sich daraus, dass 104 % dieser Einheiten mit der Arylboronsäure **5-OH** funktionalisiert wurden. Ursachen für diese Abweichungen sind im Folgenden erklärt.

In Tabelle 3.11 sind zunächst die mittels UV/vis-Spektroskopie ermittelten Funktionalisierungsgrade aller Copolymere vergleichend zu denen, die über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wurden, zusammengestellt.

Anhand der Tabelle 3.11 sind wesentliche Unterschiede zwischen den Funktionalisierungsgraden, bestimmt über die  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. die UV/vis-Spektroskopie, zu beobachten. Diese sind vorwiegend auf die Fehlerquellen der jeweiligen Messmethode zurückzuführen. Während bei der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hauptsächlich der Fehler der Mess- und Auswertmethode (z.B. Integration der Signale, Basislinienkorrektur) berücksichtigt werden muss, spielen bei der UV/vis-Spektroskopie mehrere Faktoren eine Rolle. Zum einen werden die Fehler der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit einbezogen, da die Copolymerzusammensetzung darüber bestimmt und daraus folgend die molare Masse des Grundbausteins des Ausgangscopolymers ( $M_G$ , siehe Gl. 3.28) berechnet wurde. Zum anderen fließen systematische Fehler beim Herstellen der Konzentrationsreihe sowie der relative Fehler der verwendeten Vollpipetten bei der Bestimmung der jeweiligen

Extinktionskoeffizienten mit ein. Vor allem Abweichungen des spezifischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon'$  wirken sich dabei stark auf den Funktionalisierungsgrad aus. Weicht  $\varepsilon'$  bereits um  $1 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  von dem ermittelten Wert ab, hat dies z.B. bei **5-*cpBD10\_1*** einen Unterschied von etwa  $\pm 8 \%$  zur Folge.

**Tabelle 3.11** Vergleich der Funktionalisierungsgrade, ermittelt über  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. UV/vis-Spektroskopie, aller in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Copolymere.

funktionalisierte Copolymere		Funktionalisierungsgrad $f$ [%]	
		$^1\text{H-NMR}$	UV/vis
Indanon-Derivate	<b>4-<i>cpBD10_1</i></b>	98	112
	<b>5-<i>cpBD10_1</i></b>	92	104
	<b>6-<i>cpBD10_1</i></b>	100	135
TCF-Derivate	<b>7-<i>cpBD10_1</i></b>	100 <sup>a</sup>	102
	<b>8-<i>cpBD10_1</i></b>	82 <sup>a</sup>	– <sup>b</sup>
	<b>9-<i>cpBD10_1</i></b>	55	– <sup>b</sup>
NO <sub>2</sub> - und CN-Benzenderivate	<b>NPB-<i>cpBD10_1</i></b>	99	108
	<b>NVBB-<i>cpBD10_1</i></b>	100	127
	<b>10-<i>cpBD10_1</i></b>	96	117
	<b>CPB-<i>cpBD10_2</i></b>	70	130
	<b>11-<i>cpBD10_1</i></b>	93	90
	<b>11-<i>cpBD10_2</i></b>	74	92

<sup>a</sup> Integration erfolgt jeweils über H-8' (entspricht 1 H), da Signale der aromatischen H-Atome von unumgesetzter Arylboronsäure bzw. Nebenprodukt im gleichen Bereich erscheinen wie die von der entsprechenden immobilisierten Arylboronsäure.

<sup>b</sup> Bestimmung des Funktionalisierungsgrades nicht möglich, aufgrund fehlender Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon_{\text{Modell}}$

Die funktionalisierten Copolymere auf Indanonbasis (**4-*cpBD10\_1***–**6-*cpBD10\_1***) sowie die mit NO<sub>2</sub>- bzw. CN-haltigen Chromophoren (**NPB-*cpBD10\_1***, **NVBB-*cpBD10\_1***, **10-*cpBD10\_1*** und **11-*cpBD10\_1***) weisen Funktionalisierungsgrade im Bereich von 92–100 % auf, bezogen auf die im Ausgangscopolymer vorhandenen Diol-Einheiten. Dies verdeutlicht, dass ein 1.5-facher Überschuss an Arylboronsäure ausreicht, um eine nahezu vollständige Funktionalisierung des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers ***cpBD10\_1*** zu erzielen. Bei den funktionalisierten Copolymeren mit TCF-Akzeptoren **8-*cpBD10\_1*** und **9-*cpBD10\_1*** werden deutlich geringere Funktionalisierungsgrade beobachtet. Ursachen hierfür sind womöglich die mildereren Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 3.3.1), die bei der jeweiligen polymeranalogen Reaktion angewendet wurden, sowie die ablaufende Nebenreaktion bei der Umsetzung zu **8-*cpBD10\_1*** (siehe Schema 3.17).

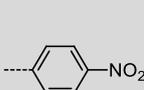
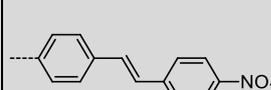
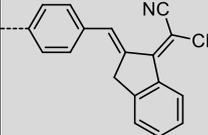
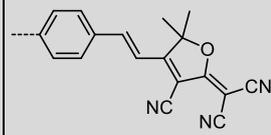
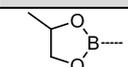
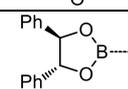
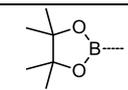
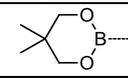
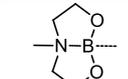
Äquimolare Mengen an Arylboronsäure bezüglich zu den im Copolymer befindlichen Diol-Einheiten führen hingegen nur zu einem Funktionalisierungsgrad von etwa 70 %, wie aus den Ansätzen **CPB-*cpBD10\_2*** und **11-*cpBD10\_2*** hervorgeht.

### 3.3.2.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der immobilisierten Arylboronsäuren werden jeweils durch die eingesetzten chromophoren Systeme bestimmt. Auf dem Gebiet der niedermolekularen chromophoren Arylboronsäureester wurden hierzu bereits ausführliche Forschungsarbeiten im Arbeitskreis SPANGE betrieben, auf denen die vorliegende Arbeit anknüpft.<sup>[31]</sup> Die Arbeiten von OEHLKE haben gezeigt, dass Faktoren, wie die Art des cyclischen Boronsäureesters, das Substitutionsmuster der Boronat-Einheit (*para*- oder *meta*-Position), die Gegenwart von Auxiliärelektronendonoren, die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems sowie die Art und Stärke des Elektronenakzeptors, einen signifikanten Einfluss auf die UV/vis-spektroskopischen Eigenschaften der Arylboronate haben. Die Akzeptorstärke des Chromophors kann dabei durch die Wahl des elektronenziehenden Substituenten (EWG) bzw. durch deren Anzahl beeinflusst werden.<sup>[31]</sup>

Aufgrund der eingeschränkten Auswahl an für die Immobilisierung von Arylboronsäuren notwendigen 1,2- bzw. 1,3-Diol-funktionalisierten Methacrylaten wurde die Art des cyclischen Boronsäureesters in dieser Arbeit nicht variiert. Ein Vergleich des hierbei gebildeten niedermolekularen Boronsäureesters mit den in Arbeiten von OEHLKE untersuchten cyclischen Boronsäureestern soll jedoch einen Anhaltspunkt geben, welche Auswirkungen dies auf die UV/vis-Absorption der immobilisierten Arylboronsäuren hätte. Dazu wurden Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol herangezogen und UV/vis-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 3.12 sind die in DCM ermittelten UV/vis-Absorptionsmaxima für verschiedene cyclische Boronsäureester auf Basis von Nitrobenzen, Nitrostilben, DCI- bzw. TCF-Chromophor vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 3.12** UV/vis-Absorptionsmaxima verschiedener cyclischer Arylboronate basierend auf Nitrobenzen, Nitrostilben, DCI- und TCF-Chromophor, jeweils in DCM bestimmt.

Art des cyclischen Boronsäureesters	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])			
				
 Bprop	267 (37.45)	355 (28.17)	391 (25.58)	401 (24.94)
 Bdpg	–	–	388 (25.77) <sup>a</sup>	401 (24.94) <sup>a</sup>
 Bpin	267 (37.45) <sup>a</sup>	355 (28.17) <sup>a</sup>	392 (25.51) <sup>a</sup>	403 (24.81) <sup>a</sup>
 Bnpg	270 (37.04) <sup>a</sup>	358 (27.93) <sup>a</sup>	396 (25.25) <sup>a</sup>	407 (24.57) <sup>a</sup>
 Bnmea	279 (35.84) <sup>a</sup>	367 (27.25) <sup>a</sup>	–	419 (23.87) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Werte aus der Dissertation von OEHLKE<sup>[31]</sup>

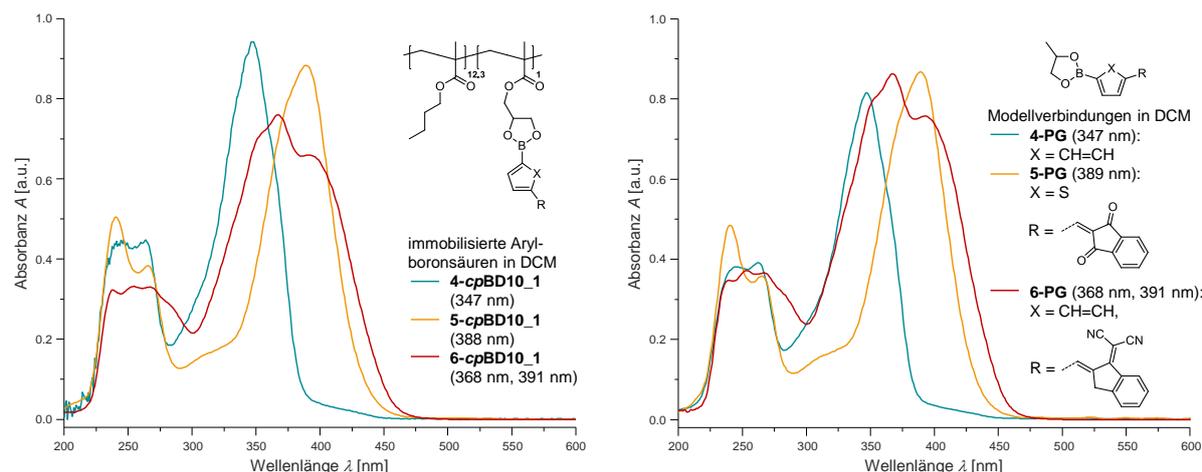
OEHLKE beobachtete in seinen Arbeiten, dass sich die UV/vis-Absorptionsbande durch die Substitution eines fünfgliedrigen gegen eines sechsgliedrigen cyclischen Esters (Bpin  $\rightarrow$  Bnpg) im geringen Ausmaß bathochrom verschiebt. Einen signifikanteren Einfluss auf die Lage des UV/vis-Absorptionsmaximums hatte hingegen die koordinative Umgebung (Bpin  $\rightarrow$  Bnmea). Die hergestellten 1,2-Propandiolester weisen im Vergleich zu den Pinakolestern ähnliche bzw. minimal hypsochrom verschobene  $\lambda_{\max}$ -Werte auf. Die höhere Elektronendichte bedingt durch die zusätzlichen Alkylgruppen im Pinakolester hat somit kaum einen Einfluss auf  $\lambda_{\max}$  (siehe hingegen Tabelle 3.17, Vergleich der tetraedrischen Bor-Fluorid-Addukte).

Auf die Variation des Substitutionsmusters der Boronat-Einheit wurde ebenfalls verzichtet und das entsprechende *para*-Boronat gewählt, da dieses signifikantere optische Eigenschaftsänderungen zeigt als das entsprechende *meta*-Isomer. In der vorliegenden Arbeit standen vor allem die Variation der Elektronenakzeptoren, der Austausch von Benzen gegen Auxiliarelektronendonoren, wie Thiophen oder Furan, sowie die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Systems im Fokus. Dazu wird im Folgenden an verschiedenen Chromophorklassen näher eingegangen. Die UV/vis-spektroskopischen Messungen erfolgten jeweils in DCM.

Alle immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren weisen, wie bereits erwähnt, UV/vis-Absorptionsbanden analog zu denen der entsprechenden Modellverbindungen auf (siehe Abbildung 3.30–Abbildung 3.33, rechts). Die UV/vis-spektroskopischen Eigenschaften der chromophoren Einheit werden somit nicht durch das polymere Rückgrat beeinträchtigt, so dass dieses bei der UV/vis-Auswertung vernachlässigt werden kann.

#### *Indanon-Derivate*

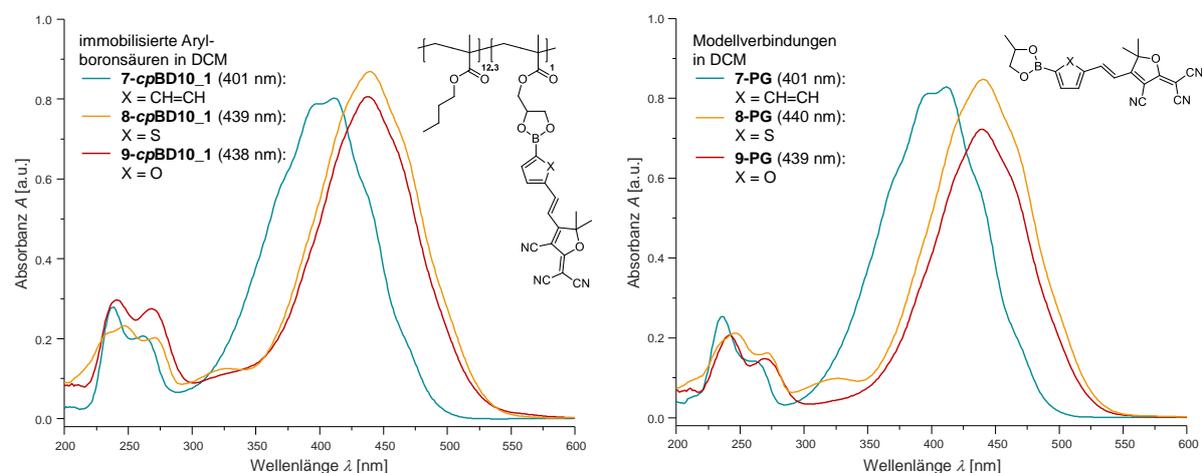
Die immobilisierte Arylboronsäure **4-cpBD10\_1**, welche Benzen in Konjugation zu 1,3-Indandion als chromophores System trägt, besitzt in DCM ein UV/vis-Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 347$  nm (Abbildung 3.30, links). Durch die Substitution des Phenylrings in **4-cpBD10\_1** gegen einen Thiophenbaustein (**5-cpBD10\_1**) wird die Energie des HOMO angehoben und es resultiert eine bathochrome Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  um 41 nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3050$  cm<sup>-1</sup>). Ein Grund für dieses Verhalten ist der  $\pi$ -Elektronenüberschuss des Thiophenrings. Durch die Variation des Elektronenakzeptors (**4-cpBD10\_1**  $\leftrightarrow$  **6-cpBD10\_1**) wird ebenfalls eine Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  zu größeren Wellenlängen, bedingt jedoch durch die höhere Akzeptorstärke, beobachtet. Das Spektrum der immobilisierten Arylboronsäuren mit DCI-Chromophor (**6-cpBD10\_1**) weist dabei eine Überlagerung der langwelligen UV/vis-Absorptionsbande ( $\lambda_{\max} = 391$  nm) durch eine Doppelbande auf, die vermutlich durch zusätzliche elektronische Übergänge in der Dicyanomethylen-Einheit verursacht wird.



**Abbildung 3.30** UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten Arylboronsäuren mit Indanon-Chromophoren (**4-cpBD10\_1**–**6-cpBD10\_1**) und der entsprechenden Modellverbindungen (**4-PG**–**6-PG**), gemessen in DCM.

### TCF-Derivate

Die immobilisierte Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** zeigt ebenfalls eine unsymmetrische Form der UV/vis-Absorptionsbande jedoch mit zwei benachbarten UV/vis-Maxima ähnlicher Intensität (Abbildung 3.31, links).



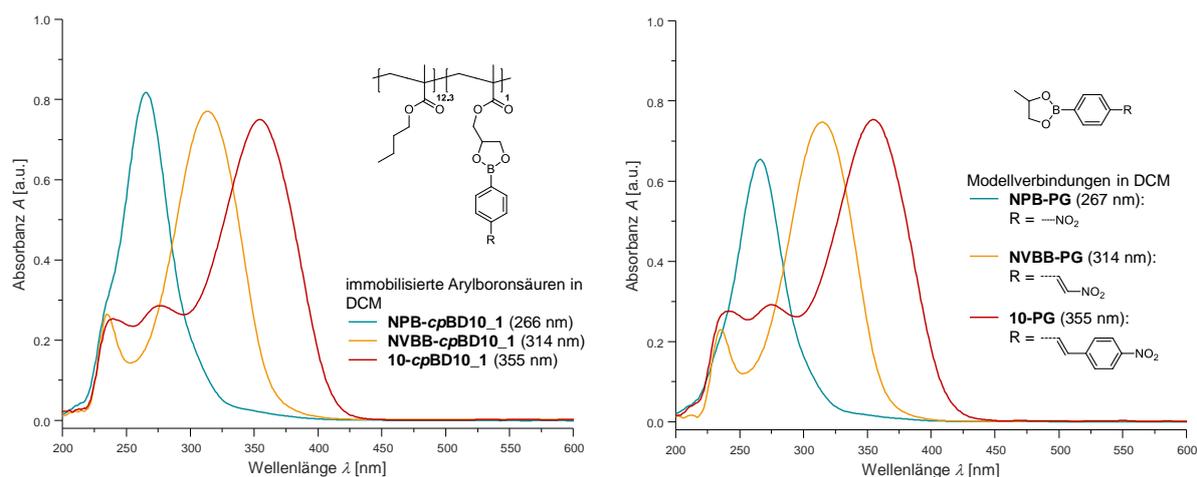
**Abbildung 3.31** UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten Arylboronsäuren mit carbo- (**7-cpBD10\_1**) und heterocyclischen TCF-Chromophoren (**8-cpBD10\_1** und **9-cpBD10\_1**) und der entsprechenden Modellverbindungen (**7-PG**–**9-PG**), gemessen in DCM.

Diese Substruktur wird womöglich durch energetisch sehr nah beieinander liegende  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der enthaltenen funktionellen Gruppen hervorgerufen. Als Maß für  $\lambda_{\max}$  wurde, wie in Arbeiten von OEHLKE, die mittlere Halbwertsabsorption (Mittelwert der Wellenlängen bei halber Absorbanz) verwendet. Das UV/vis-Absorptionsmaximum von **7-cpBD10\_1** wird im Vergleich zu der immobilisierten Arylboronsäure mit DCI-Chromophor (**6-cpBD10\_1**) bereits im sichtbaren Bereich bei  $\lambda_{\max} = 401$  nm, bedingt durch die höhere Elektronenakzeptorfähigkeit der TCF-Gruppe, detektiert. Ähnlich wie bei den immobilisierten Arylboronsäuren **4-cpBD10\_1** und **5-cpBD10\_1**, verschiebt sich  $\lambda_{\max}$  durch den Wechsel des Phenylringes in **7-cpBD10\_1** gegen

einen Thiophen- (**8-cpBD10\_1**) oder Furanring (**9-cpBD10\_1**) bathochrom. Die UV/vis-Absorptionsmaxima von **8-cpBD10\_1** und **9-cpBD10\_1** sind dabei vergleichbar und werden im Gegensatz zu **7-cpBD10\_1** um bis zu 38 nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 2160 \text{ cm}^{-1}$ ) bei größeren Wellenlängen beobachtet.

#### *NO<sub>2</sub>- und CN-Benzenderivate*

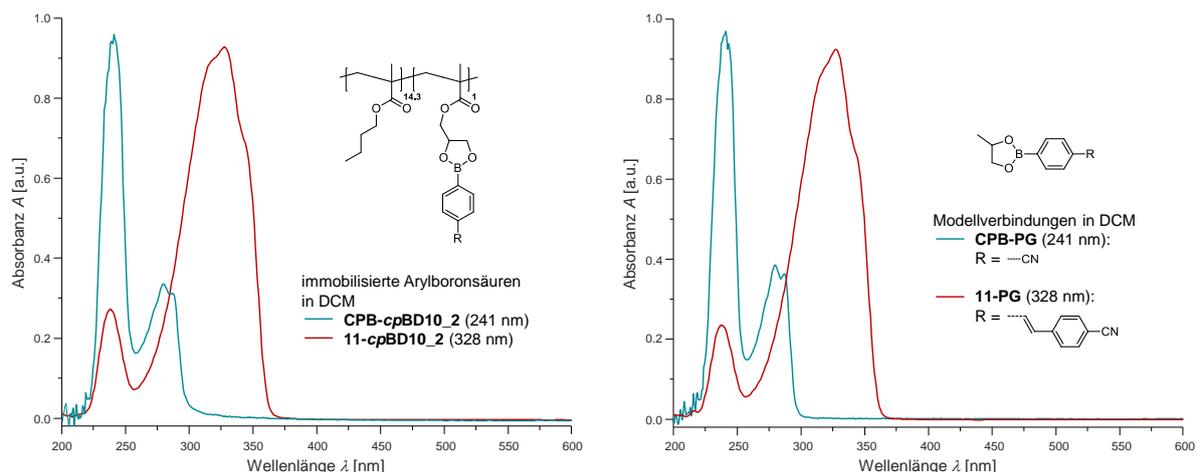
In Bezug auf die Arbeiten von OEHLKE wurden auch immobilisierte Arylboronsäuren mit unterschiedlich großen  $\pi$ -Elektronensystemen kombiniert mit einem NO<sub>2</sub>- bzw. CN-Akzeptor synthetisiert und UV/vis-spektroskopisch untersucht. Der einfachste Vertreter mit einer NO<sub>2</sub>-Gruppe als Akzeptor ist dabei **NPB-cpBD10\_1**, welcher ein UV/vis-Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 266 \text{ nm}$  aufweist (Abbildung 3.32, links). Mit zunehmender Ausdehnung des  $\pi$ -Systems an der chromophoren Einheit (**NPB-cpBD10\_1** < **NVBB-cpBD10\_1** < **10-cpBD10\_1**) verringert sich der energetische HOMO–LUMO-Abstand und daraus folgend resultiert eine Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  in einen energieärmeren, d.h. langwelligeren Absorptionsbereich.



**Abbildung 3.32** UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten Arylboronsäuren mit NO<sub>2</sub>-Akzeptor unter Variation der Größe des  $\pi$ -Systems (**NPB-cpBD10\_1**, **NVBB-cpBD10\_1** und **10-cpBD10\_1**) und der entsprechenden Modellverbindungen (**NPB-PG**, **NVBB-PG** und **10-PG**), gemessen in DCM.

Das UV/vis-Absorptionsmaximum der immobilisierten Arylboronsäure basierend auf Nitrostyren (**NVBB-cpBD10\_1**) ist gegenüber dem des entsprechenden Nitrobenzens (**NPB-cpBD10\_1**) um 48 nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 5750 \text{ cm}^{-1}$ ) zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Einführung eines weiteren Phenylrings (**NVBB-cpBD10\_1** → **10-cpBD10\_1**) bewirkt zusätzlich eine bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  um 41 nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3680 \text{ cm}^{-1}$ ) vergleichend zu dem Nitrostyren-Derivat.

Auch die entsprechenden CN-Derivate zeigen einen ähnlichen Trend (Abbildung 3.33). Aufgrund der geringeren Akzeptorwirkung der Cyanogruppe im Vergleich zur Nitrogruppe (bedingt durch den stärkeren –M-Effekt sowie –I-Effekt) sind die UV/vis-Absorptionsmaxima der immobilisierten mit CN-Akzeptor ausgestatteten Arylboronsäuren deutlich hypsochrom verschoben.



**Abbildung 3.33** UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten Arylboronsäuren mit CN-Akzeptor unter Variation der Größe des  $\pi$ -Systems (CPB-*cpBD10\_2* und 11-*cpBD10\_2*) und der entsprechenden Modellverbindungen (CPB-PG und 11-PG), gemessen in DCM.

### 3.3.2.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren wurden wie die in Kap. 3.1 beschriebenen Ausgangscopolymere mittels TGA und DSC untersucht.

#### Thermogravimetrische Analyse

Das Pyrolyseverhalten dieser immobilisierten Arylboronsäuren wurde in einem Temperaturfenster von 30–900 °C mit einer Heizrate von 20 K/min und bei anschließendem Halten für 10 min bei 900 °C jeweils unter Helium-Atmosphäre untersucht. Die Ergebnisse der durchgeführten TGA-Messungen sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Als Vergleich wurden zudem die TGA-Ergebnisse der jeweiligen Ausgangscopolymere herangezogen (siehe Tabelle 3.13). Durch die Funktionalisierung der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere *cpBD10\_1* bzw. *cpBD10\_2* mit Arylboronsäure kommt es insgesamt zu einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur und somit zu einer höheren thermischen Stabilität. Diese ist jedoch bei den immobilisierten Arylboronsäuren, die Indanon-Derivate bzw. TCF-Akzeptoren als chromophore Systeme tragen, signifikanter als bei denen mit NO<sub>2</sub>- bzw. CN-Akzeptoren (siehe vor allem im Anhang, Abbildung 6.13). Innerhalb einer Chromophorklasse ist kein Trend zu erkennen. Weder die Variation der Akzeptorstärke (4-*cpBD10\_1* und 6-*cpBD10\_1*) noch die Variation der Größe des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems (NPB-*cpBD10\_1*, NVBB-*cpBD10\_1* und 10-*cpBD10\_1*) haben einen wesentlichen Einfluss auf den Zersetzungsprozess der immobilisierten Arylboronsäuren. Inwiefern die Variation des aromatischen Systems, wie z.B. Benzen, Thiophen bzw. Furan, die Zersetzung beeinflusst, kann nicht beurteilt werden, da sich die Zusammensetzung der immobilisierten Arylboronsäuren 7-*cpBD10\_1*, 8-*cpBD10\_1* und 9-*cpBD10\_1* zu sehr voneinander unterscheidet. Während bei 7-*cpBD10\_1* eine vollständige Funktionalisierung der Diol-Einheiten mit der entsprechenden Arylboronsäure erfolgte (siehe

Kap. 3.3.2.2), wurde bei den anderen beiden Ansätzen eine unvollständige Funktionalisierung und bei **8-*cpBD10\_1*** zudem noch Nebenprodukt beobachtet.

**Tabelle 3.13** TGA-Ergebnisse der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren im Vergleich zu denen des jeweiligen Ausgangscopolymers.

Copolymere		$T_{5\%}$ [°C]	$T_P$ [°C] (Masseverlust)	Masse % Rückstand
<b><i>cpBD10_1</i></b>		283	$T_{P1}$ : 315 (20 m%) $T_{P2}$ : 378 (68 m%)	0
<b><i>cpBD10_2</i></b>		274	$T_{P1}$ : 314 (21 m%) $T_{P2}$ : 378 (67 m%)	0
Indanon-Derivate	<b>4-<i>cpBD10_1</i></b>	315	423 (64 m%)	1.8
	<b>5-<i>cpBD10_1</i></b>	306	429 (63 m%)	5.7
	<b>6-<i>cpBD10_1</i></b>	318	420 (63 m%)	1.3
TCF-Derivate	<b>7-<i>cpBD10_1</i></b>	325	408 (47 m%)	3.6
	<b>8-<i>cpBD10_1</i></b>	322	419 (58 m%)	0
	<b>9-<i>cpBD10_1</i></b>	320	434 (61 m%)	1.1
NO <sub>2</sub> - und CN-Derivate	<b>NPB-<i>cpBD10_1</i></b>	316	370 (43 m%)	0.6
	<b>NVBB-<i>cpBD10_1</i></b>	305	342 (38 m%)	0
	<b>10-<i>cpBD10_1</i></b>	317	363 (47 m%)	3.6
	<b>CPB-<i>cpBD10_2</i></b>	287	$T_{P1}$ : 317 (17 m%) $T_{P2}$ : 400 (69 m%)	0
	<b>11-<i>cpBD10_2</i></b>	293	$T_{P1}$ : 316 (16 m%) $T_{P2}$ : 394 (69 m%)	0

$T_{5\%}$  – Temperatur bei 5 % Masseverlust (Zersetzungsbeginn);  $T_P$  – Peakmaximum der ersten Ableitung

Die meisten immobilisierten Arylboronsäuren weisen nach der Pyrolyse zudem einen Rückstand auf, der u.a. auf B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen ist. Ein Zusammenhang zwischen der Rückstandsmenge und der jeweiligen Chromophorklasse bzw. innerhalb dieser Klasse konnte auch hier nicht festgestellt werden.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie

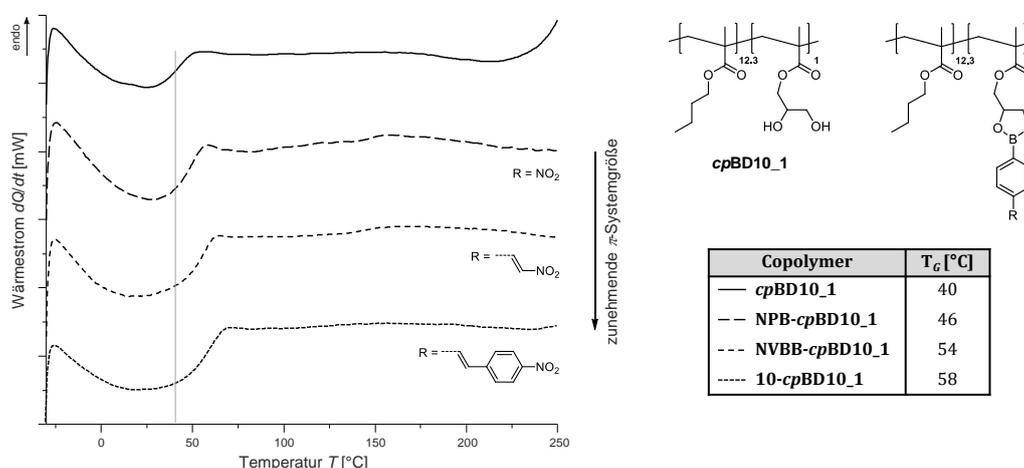
Die Untersuchung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mittels DSC erfolgte analog zu den in Kap. 3.1.4.2 (Thermische Analyse mittels TGA und DSC) durchgeführten Messungen. Auch hier wurde beim ersten Aufheizen ein Relaxationspeak beobachtet, der beim Abkühl- und wiederholtem Aufheizvorgang nicht wieder auftrat. Ein Schmelzpeak, welcher auf niedermolekulare Verbindungen hindeutet, wurde nicht gefunden. Bei der Untersuchung des Erweichungsverhaltens wurde somit lediglich die zweite Aufheizkurve betrachtet. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen der immobilisierten Arylboronsäuren, eingeteilt nach Chromophorklasse, sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

**Tabelle 3.14** Vergleich der Glasübergangstemperaturen der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren. Die Ausgangscopolymere weisen einen  $T_G$  bei 40 °C (*cpBD10\_1*) bzw. 39 °C (*cpBD10\_2*) auf.

Copolymer, fkt. mit Indanon-Derivaten	$T_G$ [°C]	Copolymer, fkt. mit TCF-Derivaten	$T_G$ [°C]	Copolymer, fkt. mit NO <sub>2</sub> -Benzenderivaten	$T_G$ [°C]	Copolymer, fkt. mit CN-Benzenderivaten	$T_G$ [°C]
4- <i>cpBD10_1</i>	55	7- <i>cpBD10_1</i>	76	NPB- <i>cpBD10_1</i>	46	CPB- <i>cpBD10_2</i>	46
5- <i>cpBD10_1</i>	54	8- <i>cpBD10_1</i>	65	NVBB- <i>cpBD10_1</i>	54	11- <i>cpBD10_2</i>	55
6- <i>cpBD10_1</i>	59	9- <i>cpBD10_1</i>	49	10- <i>cpBD10_1</i>	58		

Die Immobilisierung der chromophoren Arylboronsäuren an die Ausgangscopolymere *cpBD10\_1* ( $T_G = 40$  °C) bzw. *cpBD10\_2* ( $T_G = 39$  °C) bewirkt eine signifikante Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Diese resultiert aus der deutlich eingeschränkten Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten, bedingt durch die sterisch anspruchsvollen chromophoren Einheiten sowie deren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen untereinander.

Im Gegensatz zu den TGA-Analysen wurden bei der Untersuchung des Erweichungsverhaltens Unterschiede innerhalb einer Chromophorklassen beobachtet. Ein Vergleich der  $T_G$ -Werte von NPB-*cpBD10\_1*, NVBB-*cpBD10\_1* und 10-*cpBD10\_1* (Abbildung 3.34) verdeutlicht z.B., dass eine Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems an der chromophoren Einheit die Flexibilität der Polymerketten weiter senkt und sich als Konsequenz der  $T_G$  von NPB-*cpBD10\_1* zu 10-*cpBD10\_1* erhöht. Analoge Beobachtungen wurden bei CPB-*cpBD10\_1* und 11-*cpBD10\_1* (siehe Abbildung 6.16 im Anhang) gemacht.



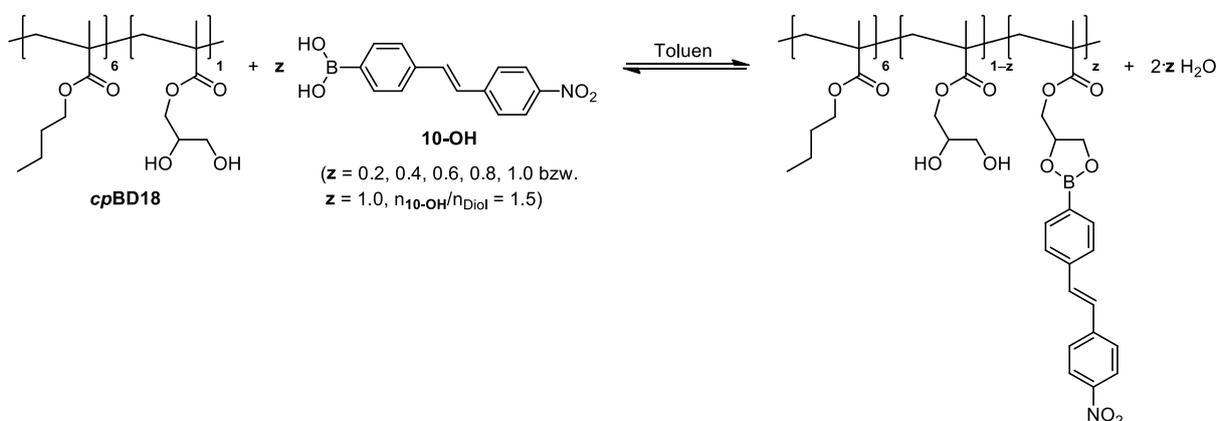
**Abbildung 3.34** DSC-Untersuchungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren NPB-*cpBD10\_1*, NVBB-*cpBD10\_1* und 10-*cpBD10\_1* im Vergleich zu dem Ausgangscopolymer *cpBD10\_1*; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.

Bei den immobilisierten Arylboronsäuren, welche Indanon-Derivate als chromophore Systeme enthalten, führt ein Austausch von 1,3-Indandion (4-*cpBD10\_1*) gegen 1-(Dicyanomethylen)-indan (6-*cpBD10\_1*) ebenfalls zu einer Erhöhung des  $T_G$  (siehe Abbildung 6.14 im Anhang). Dies kann an der etwas höheren sterischen Beanspruchung, aber auch an der Ausbildung von starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den CN-Gruppen einzelner chromophorer Einheiten

liegen. Durch derartige nicht-spezifische Wechselwirkungen werden die Polymerketten in ihrer Position gehalten, wodurch die Beweglichkeit eingeschränkt wird und somit eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur folgt. Ein Austausch von Benzen zu Thiophen (**4-cpBD10\_1** ↔ **5-cpBD10\_1**) hat dabei keinen Einfluss auf das Erweichungsverhalten. Dies könnte zwar den Anschein bei den immobilisierten Arylboronsäuren mit TCF-Akzeptoren machen, allerdings ist hier zu beachten, dass **8-cpBD10\_1** und **9-cpBD10\_1** niedrigere Funktionalisierungsgrade aufweisen (siehe Kap. 3.3.2.5, Einfluss des Funktionalisierungsgrads auf  $T_G$ ). Je weniger funktionelle Gruppen am Copolymer (**8-cpBD10\_1**:  $f = 82\%$ ,  $T_G = 65\text{ °C}$ ; **9-cpBD10\_1**:  $f = 55\%$ ,  $T_G = 49\text{ °C}$ ) enthalten sind, desto niedriger ist der  $T_G$  (siehe Abbildung 6.15 im Anhang) bedingt durch die bessere Beweglichkeit der Polymerketten.

### 3.3.2.5 Variation des Funktionalisierungsgrades

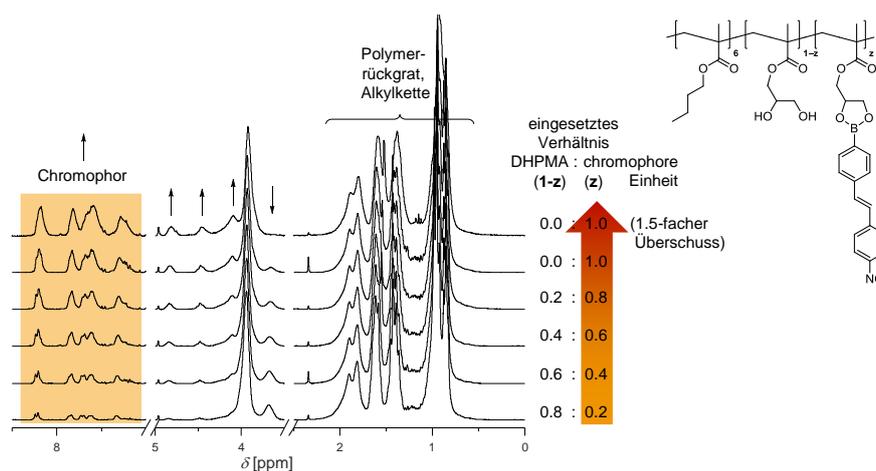
In der vorliegenden Arbeit wurde zudem der Funktionalisierungsgrad der an einem 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymer befindlichen Diol-Einheiten durch chromophore Arylboronsäure variiert (Schema 3.18). Dafür wurde das Copolymer **cpBD18** ausgewählt und mit verschiedenen Äquivalenten der chromophoren Arylboronsäure **10-OH** ( $n_{10\text{-OH}}/n_{\text{Diol}} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  bzw.  $1.5$ ) unter den in Kap. 3.3.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt und analog dazu aufgearbeitet.



**Schema 3.18** Polymeranaloge Reaktionen ausgehend von dem 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymer **cpBD18** mit verschiedenen Äquivalenten an chromophorer Arylboronsäure **10-OH**.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

In Abbildung 3.35 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der erhaltenen Copolymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad vergleichend gegenübergestellt.



**Abbildung 3.35** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Copolymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad, gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

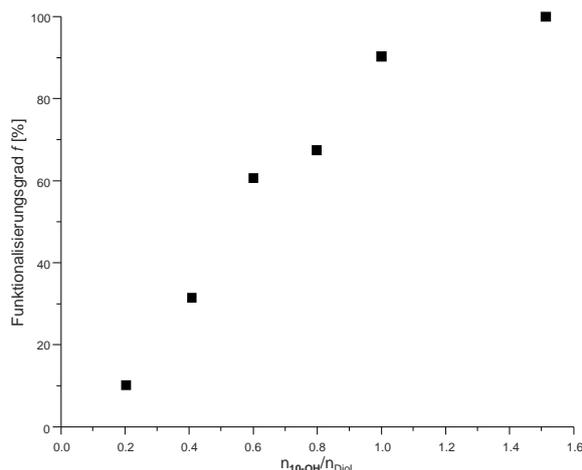
Für die detaillierte Zuordnung der Signale sei auf Kapitel 3.3.2.1 verwiesen. Jedes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde zunächst auf das Signal für die H-Atome der Methylenheiten des Polymerrückgrats normiert, um die für die chromophore Einheit charakteristischen Signale besser vergleichen zu können.

Wie zu erwarten, steigt die Intensität der Signale für die H-Atome der chromophoren Einheit ( $\delta = 7.2\text{--}8.3$  ppm) mit Zunahme der eingesetzten Menge an Arylboronsäure **10-OH** (orange hinterlegt). Aber auch die Signale der H-Atome am gebildeten cyclischen Boronsäureester ( $\delta = 4.1\text{--}4.8$  ppm) nehmen dabei an Intensität zu. Eine Intensitätsabnahme ist hingegen für das Signal bei 3.67 ppm, welches für ein H-Atom der Methylenheit am primären Alkohol steht, zu beobachten. Bei dem Ansatz, bei dem ein äquimolares Stoffmengenverhältnis von **10-OH** zu den im Ausgangscopolymer vorhandenen Diol-Einheiten eingesetzt wurde, liegen weiterhin freie Diol-Einheiten vor. Erst bei einem Überschuss an Arylboronsäure verschwindet das Signal bei 3.67 ppm vollständig und deutet auf eine quantitative Veresterung hin.

Analog zu Kap. 3.3.2.2 wurde über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie schließlich der tatsächlich in diesen Copolymeren bestehende Funktionalisierungsgrad bestimmt und dieser für die jeweiligen Ansätze tabellarisch in Abbildung 3.36 aufgeführt. Ein Vergleich der eingesetzten Menge an Arylboronsäure mit dem ermittelten Funktionalisierungsgrad verdeutlicht, dass kein vollständiger Umsatz bei den Ansätzen **10-cpBD18-0.2** bis **10-cpBD18-1.0** stattfindet. Dies ist auf die Einstellung der Gleichgewichtsreaktion zurückzuführen. Dennoch verhält sich der ermittelte Funktionalisierungsgrad im Anfangsbereich annähernd linear zu dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis von **10-OH** zu dem im Ausgangscopolymer vorhandenen Diol-Einheiten (Abbildung 3.36, rechts). Zudem ist ersichtlich, dass vermutlich ein 1.2–1.3-facher Überschuss an Arylboronsäure für eine quantitative Veresterung ausgereicht hätte.

Ansatz	$n_{10\text{-OH}}/n_{\text{Diol}}^a$	$f$ [%]
10- <i>cp</i> BD18_0.2	0.2036	10
10- <i>cp</i> BD18_0.4	0.4090	31
10- <i>cp</i> BD18_0.6	0.6013	61
10- <i>cp</i> BD18_0.8	0.7984	67
10- <i>cp</i> BD18_1.0	1.0003	90
10- <i>cp</i> BD18_1.5	1.5134	100

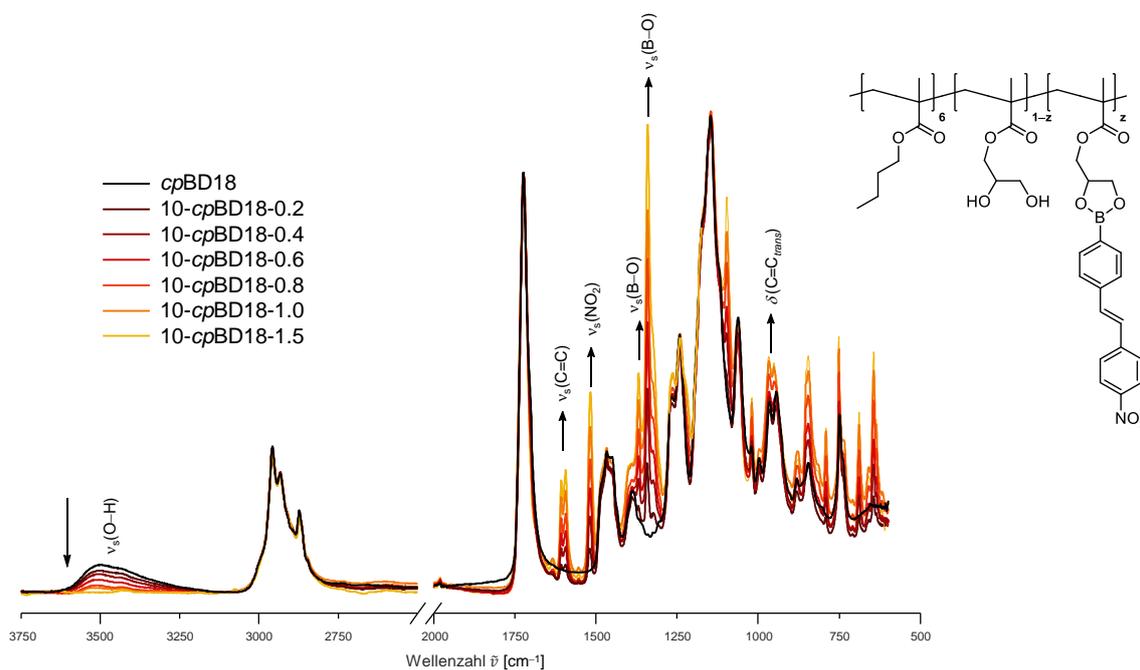
<sup>a</sup> eingesetztes Stoffmengenverhältnis von **10-OH** bezogen zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten



**Abbildung 3.36** Auftragung des ermittelten Funktionalisierungsgrades gegen die eingesetzte Stoffmenge an **10-OH** bezogen auf die im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten der Ansätze **10-*cp*BD18-0.2** bis **10-*cp*BD18-1.5** (rechts) sowie ein tabellarischer Überblick der dazugehörigen Werte (links).

### ATR-FTIR-Spektroskopie

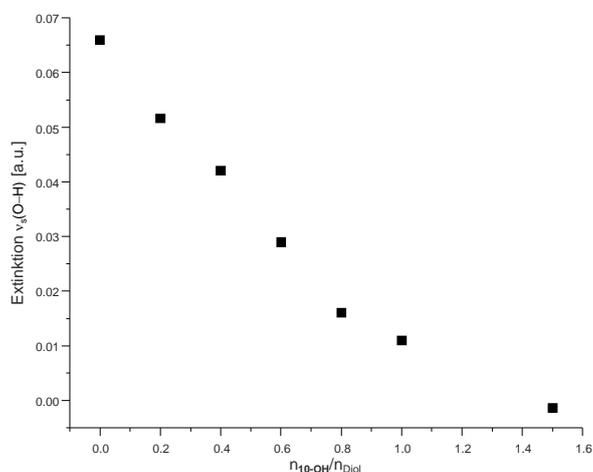
Abbildung 3.37 zeigt die ATR-FTIR-Spektren der Copolymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad (**10-*cp*BD18-0.2**–**10-*cp*BD18-1.5**) im Vergleich zueinander sowie zu dem des Ausgangscopolymers ***cp*BD18**.



**Abbildung 3.37** Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von den funktionalisierten Copolymeren **10-*cp*BD18-0.2** bis **10-*cp*BD18-1.5** und dem Ausgangscopolymer ***cp*BD18**, jeweils normiert auf die C=O-Bande.

Hierfür wurden zunächst die jeweiligen Spektren auf die C=O-Valenzschwingungsbande normiert. Diese steht dabei für die Ester-Funktion am Polymerrückgrat und sollte durch eine polymeranaloge Reaktion des ***cp*BD18** mit **10-OH** nicht verändert werden.

Analog zu den Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen nimmt die Intensität der charakteristischen IR-Absorptionsbanden für die chromophore Einheit (wie z.B. C=C-, N–O-, B–O-Valenzschwingungsbanden sowie C=C-Deformationsschwingung der *trans*-ständigen Doppelbindung) mit Zunahme der eingesetzten Menge an Arylboronsäure **10-OH** zu. Die Intensität der OH-Valenzschwingungsbande (ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$ ), welche die im Copolymer befindlichen Diol-Einheiten widerspiegelt, sinkt hingegen und verschwindet bei der Verwendung von überschüssiger Arylboronsäure vollständig (**10-cpBD18-1.5**). Werden die jeweiligen Extinktionswerte bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  gegen  $n_{10\text{-OH}}/n_{\text{Diol}}$  aufgetragen, resultiert ein nahezu linearer Zusammenhang (Abbildung 3.38). Auch hier kann angenommen werden, dass ein 1.2–1.3-facher Überschuss an **10-OH** für eine quantitative Umsetzung der Diol-Einheiten genügen würde.

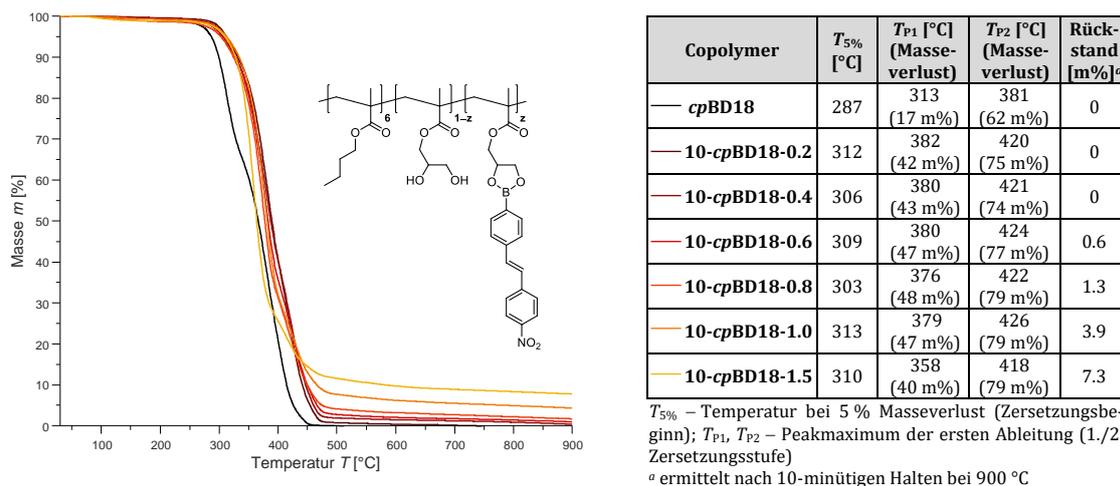


**Abbildung 3.38** Auftragung der Extinktionswerte bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  gegen das eingesetzte Stoffmengenverhältnis von **10-OH** zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten.

### Thermische Eigenschaften

#### *Thermogravimetrische Analyse*

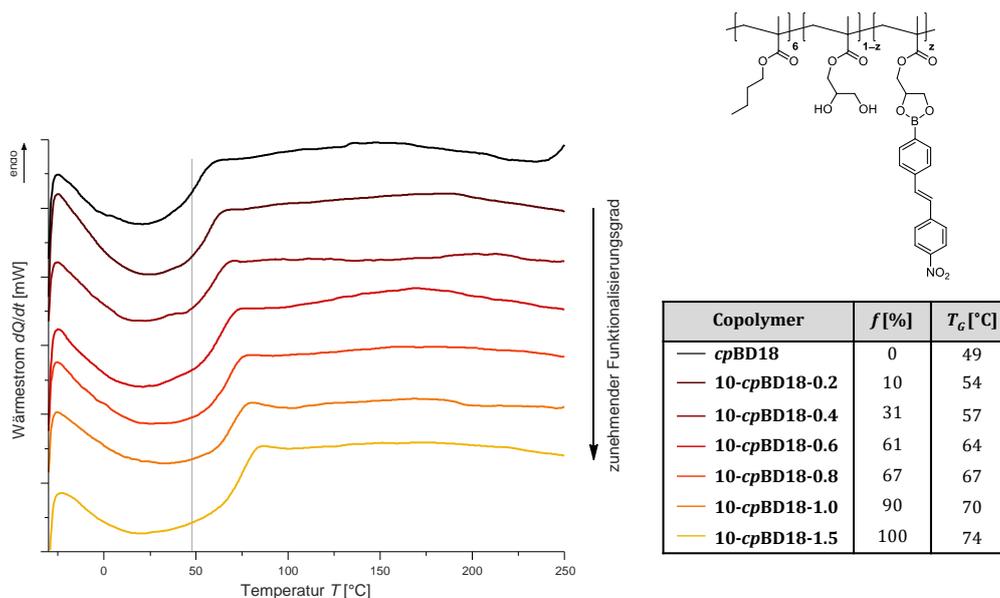
Wie bereits in Kap. 3.3.2.4 beschrieben, wird die thermische Stabilität durch eine Funktionalisierung der im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten mit Arylboronsäure erhöht. Einen Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf die Zersetzungstemperaturen  $T_{5\%}$ ,  $T_{P1}$  sowie  $T_{P2}$  wurde hierbei nicht beobachtet (siehe Tabelle in Abbildung 3.39). So beginnt sich die immobilisierte Arylboronsäure mit  $f = 10\%$  (**10-cpBD18-0.2**) bei ähnlicher Temperatur zu zersetzen, wie z.B. die immobilisierte Arylboronsäuren mit  $f = 90\%$  (**10-cpBD18-1.0**). Erwartungsgemäß wird nach Beendigung der Messung jedoch mehr Rückstand mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad erhalten. Dieser ist auf den höheren Bor-Anteil im Copolymer zurückzuführen.



**Abbildung 3.39** TGA-Thermogramme der immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD18-0.2–10-cpBD18-1.5** vergleichend zu **cpBD18** (links) mit Angaben über die Zersetzungstemperaturen  $T_{5\%}$  und  $T_P$  sowie die Rückstandsmenge (rechts); Temperaturprogramm: 30–900 °C, Heizrate: 20 K/min, danach Halten für 10 min bei 900 °C, unter Helium-Atmosphäre.

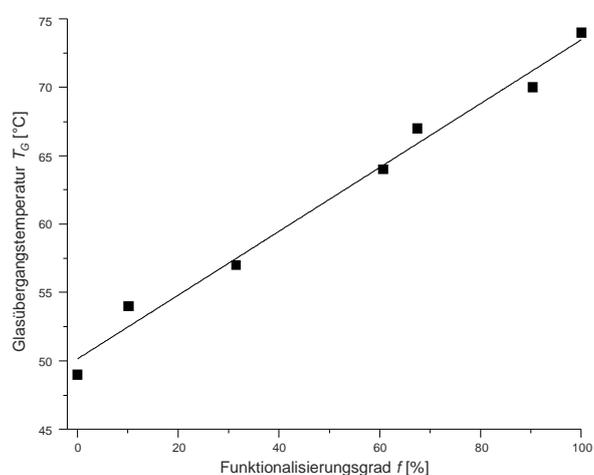
### Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei den DSC-Untersuchungen der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren (Kap. 3.3.2.4) wurden deutlich höhere Glasübergangstemperaturen gefunden als bei dem verwendeten Ausgangscopolymer. Inwiefern sich der Funktionalisierungsgrad auf die Glasübergangstemperatur auswirkt, wird in diesem Abschnitt analysiert. Dazu wurde, wie in den bisherigen DSC-Auswertungen, lediglich die zweite Aufheizkurve zur Charakterisierung des Erweichungsverhaltens herangezogen. Die entsprechenden DSC-Kurven der Copolymere mit variablem Funktionalisierungsgrad sind vergleichend zu der des Ausgangscopolymers **cpBD18** in Abbildung 3.40 gezeigt.



**Abbildung 3.40** DSC-Untersuchungen der Copolymere **10-cpBD18-0.2–10-cpBD18-1.5** mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad im Vergleich zu dem Ausgangscopolymer **cpBD18**, gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.

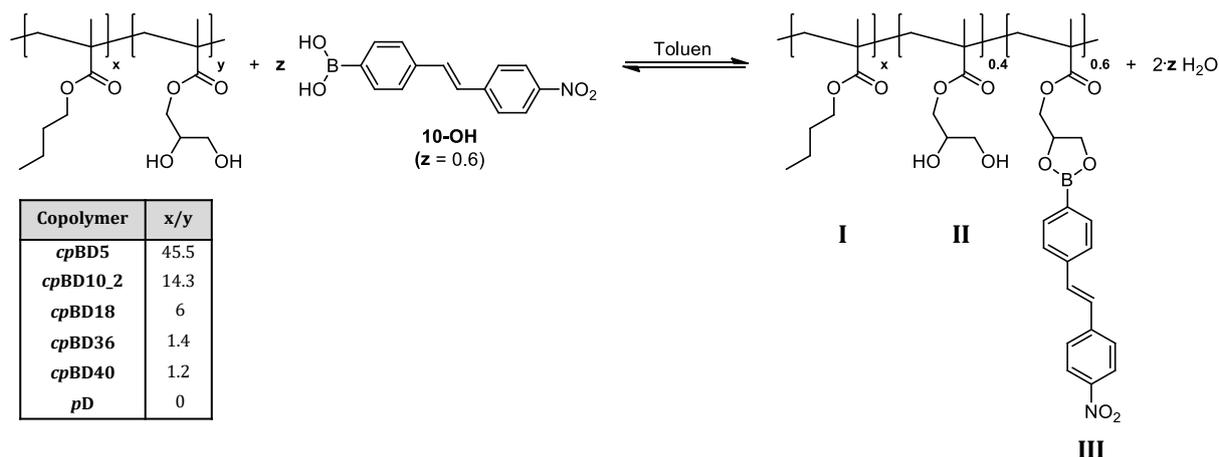
Alle immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren weisen einen Glasübergang auf und sind somit vorwiegend amorph. Ein Vergleich der jeweiligen DSC-Kurven verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Funktionalisierungsgrad. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nimmt der  $T_G$  linear (siehe Abbildung 3.41) von 49 °C für das nicht funktionalisierte Copolymer **cpBD18** auf 74 °C für das mit **10-OH** vollständig funktionalisierte Copolymer **10-cpBD18-1.5** zu. Diese Erhöhung ist auf die Zunahme des Anteils an chromophoren Einheiten im Copolymer zurückzuführen. Die chromophore Einheit ist in Vergleich zu den im Copolymer befindlichen BMA-Einheiten sowie z.T. noch enthaltenen DHPMA-Einheiten starr und schränkt, wie bereits in Kap. 3.3.2.4 festgestellt, die Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten ein.



**Abbildung 3.41** Auftragung der ermittelten Glasübergangstemperaturen gegen den Funktionalisierungsgrad der Copolymere **10-cpBD18-0.2–10-cpBD18-1.5** unter Einbeziehung des Ausgangscopolymers **cpBD18** ( $f = 0$ ).

### 3.3.2.6 Variation des BMA-Anteils im Ausgangscopolymer

Des Weiteren wurden immobilisierte chromophore Arylboronsäuren mit variablen BMA-Anteil hergestellt. Nach entsprechenden Vorversuchen erwies sich die chromophore Arylboronsäure **10-OH** am geeignetsten und wurde in einem Stoffmengenverhältnis von  $n_{10-OH}/n_{Diol} = 0.6$  mit 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren verschiedener Zusammensetzung umgesetzt (Schema 3.19). Die Reaktionsbedingungen dieser polymeranalogen Umsetzungen sind dem Kap. 3.3.1 zu entnehmen.



**Schema 3.19** Polymeranaloge Reaktionen der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere **cpBD5–cpBD40** sowie des Homopolymers **pD** mit 0.6 Äquivalenten an chromophorer Arylboronsäure **10-OH** bezogen auf die im Copolymer befindlichen Diol-Einheiten; (I... BMA, II... DHPMA, III...Chromophor).

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie

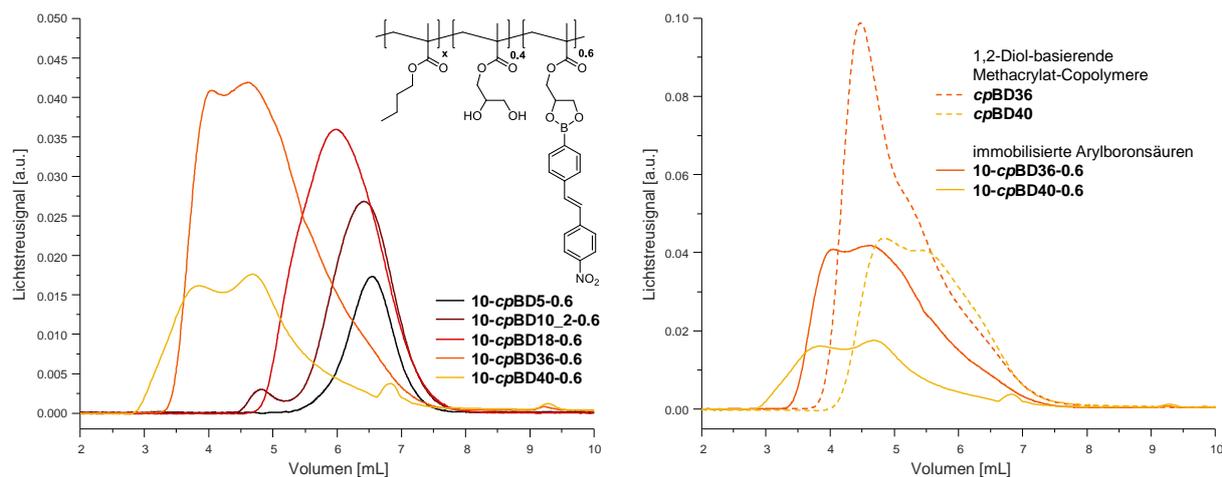
Der Funktionalisierungsgrad der (Co-)Polymere wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 3.15). Die Herangehensweise erfolgte wie in Kap. 3.3.2.2 beschrieben. Für die ermittelten Funktionalisierungsgrade von **10-cpBD5-0.6** und **10-cpBD10\_2-0.6** ist zu beachten, dass das Signal-Rausch-Verhältnis der relevanten Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr gering ist und dadurch hohe Messgenauigkeiten resultieren, was sich als Fehler bei der Ermittlung des Funktionalisierungsgrades widerspiegeln kann.

**Tabelle 3.15** Überblick über die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse von **10-OH** bezogen zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten sowie die Funktionalisierungsgrade, ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Ansatz	$n_{10-OH}/n_{Diol}$	$f$ [%]
<b>10-cpBD5_0.6</b>	0.6060	45
<b>10-cpBD10_2_0.6</b>	0.5992	38
<b>10-cpBD18_0.6</b>	0.6013	61
<b>10-cpBD36_0.6</b>	0.6004	57
<b>10-cpBD40_0.6</b>	0.5992	59
<b>10-pD_0.6</b>	0.5977	– <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Probe ist in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht löslich und FK-<sup>1</sup>H-NMR liefert keine aussagekräftigen Informationen.

An den immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** wurden GPC-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 3.42 (links) zeigt die dazugehörigen Elugramme. Für die immobilisierte chromophore Arylboronsäure **10-pD-0.6** war aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF eine Bestimmung der Molmassen nicht möglich.

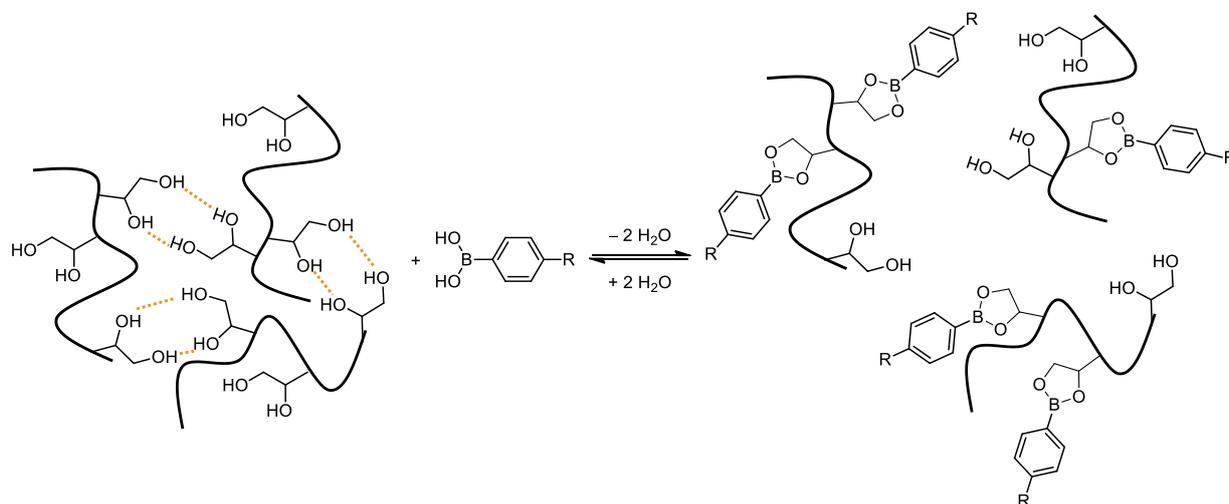


**Abbildung 3.42** GPC-Eluogramme der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren, die ausgehend von 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt wurden (**10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6**, links) sowie Vergleich der GPC-Eluogramme **10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6** mit denen der entsprechenden Ausgangscopolymere (rechts).

Beim Vergleich der GPC-Eluogramme wird beobachtet, dass die Copolymere mit sinkendem BMA- (**I**) und somit steigendem DHPMA+Chromophor-Anteil (**II+III**) zunehmend höhere Molmassen aufweisen. Eine Erklärung dafür ist, dass durch die Erhöhung des DHPMA-Anteils im Ausgangscopolymer mehr Arylboronsäure immobilisiert werden konnte und dadurch höhere Molmassen nach der polymeranalogen Reaktion resultieren. Deutliche Molmassenunterschiede zwischen dem verwendeten Ausgangscopolymer und der entsprechenden immobilisierten chromophoren Arylboronsäure wurden jedoch nur bei **10-cpBD18-0.6–10-cpBD40-0.6** (Abbildung 6.17 im Anhang bzw. Abbildung 3.42, rechts) gefunden. Bei den immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6** und **10-cpBD10\_2-0.6** sind die Veränderungen der Molmasse im Vergleich zu dem Ausgangscopolymer marginal, bedingt durch den sehr geringen für die Funktionalisierung zur Verfügung stehenden Diol-Anteil (siehe Kap. 3.3.2.1,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie).

Anhand der Intensität des Lichtstreuensignals kann zudem eine qualitative Aussage über die Molekülgröße der Polymerknäuel erfolgen. Bei **10-cpBD5-0.6–10-cpBD18-0.6** wird durch die Immobilisierung der einzelnen 1,2-Diol-basierenden Polymerketten mit Arylboronsäure, wie zu erwarten, ein Intensitätsanstieg des Lichtstreuensignals beobachtet, der die Zunahme der Molekülgröße der Polymerknäuel verdeutlicht (siehe Anhang, Abbildung 6.17). Für die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit niedrigeren BMA- (**I**) und somit höheren DHPMA+Chromophor-Anteil (**II+III**) wird hingegen der gegenläufige Trend erhalten. Wie bereits bei den entsprechenden Ausgangscopolymer **cpBD36** und **cpBD40** (siehe Kap. 3.1.4.2, Abbildung 3.3) sind die Molmassenverteilungen der immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6** bimodal. Im Gegensatz zu den Ausgangscopolymeren werden bei **10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6** jedoch Lichtstreuensignale mit niedrigerer Intensität detektiert (Abbildung 3.42, rechts). Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Ausbildung der

Polymeraggregate aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen der Diol-Einheiten bei den Ausgangscopolymeren **cpBD36** und **cpBD40** durch die Funktionalisierung mit der Arylboronsäure **10-OH** unterbunden wird (Schema 3.20). Die molekulare Größe der Polymerknäuel nimmt dadurch ab, was folglich zu einer niedrigeren Intensität des Lichtstreuensignals führt.



**Schema 3.20** Schematische Darstellung einer möglichen Unterbindung der Aggregatbildung durch Funktionalisierung mit Arylboronsäure.

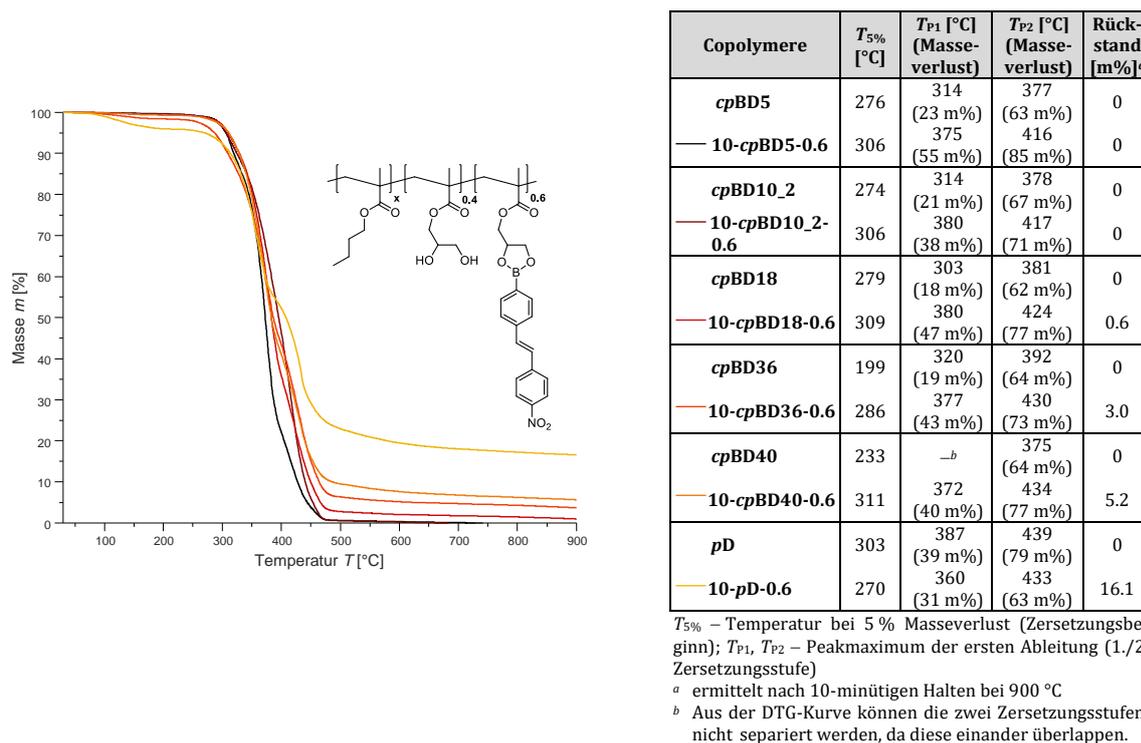
Die GPC-Eluogramme von **10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6** (Abbildung 3.42, links) deuten des Weiteren Signale mit sehr niedriger Intensität im Bereich niedermolekularer Molmassen an, die das Vorliegen von geringen Mengen an freier Arylboronsäure belegen.

### Thermische Eigenschaften

#### *Thermogravimetrische Analyse*

Die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** und **10-pD-0.6** weisen ebenfalls eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden Ausgangscopolymere auf (siehe Zersetzungstemperaturen der 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere in Kap. 3.1.4.2, Thermische Analyse mittels TGA und DSC). Dies hat bei den immobilisierten Arylboronsäuren mit niedrigerem DHPMA-Anteil (**10-cpBD5-0.6** bis **10-cpBD18-0.6**) bereits eine Auswirkung von etwa  $\Delta T_{5\%} = 30$  K. Bei denen mit höherem DHPMA-Anteil und damit verbunden mit höherem Anteil an chromophoren Einheiten (**10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6**) wird im Vergleich zu den Ausgangscopolymeren eine beginnende Zersetzung erst um  $\Delta T_{5\%} = 88$  K hin zu höheren Temperaturen beobachtet. Die immobilisierte Arylboronsäure **10-pD-0.6** zeigt einen gegenläufigen Trend. Eine Erklärung dafür konnte bisher noch nicht gefunden werden.

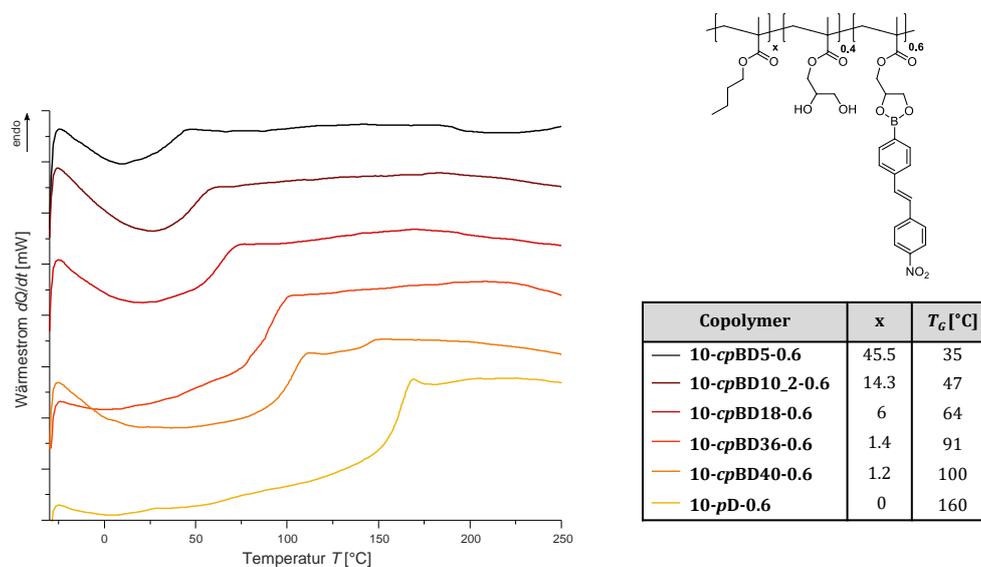
Aus den TGA-Thermogrammen der immobilisierten Arylboronsäuren (**10-cpBD5-0.6** bis **10-cpBD40-0.6** sowie **10-pD-0.6**) geht zudem hervor, dass mit steigendem DHPMA+Chromophor-Anteil (**II+III**) im Copolymer zunehmend mehr Rückstand erhalten bleibt (Abbildung 3.43). Dies kann, wie in Kap. 3.3.2.5, mit dem höheren Bor-Anteil im funktionalisierten Copolymer erklärt werden.



**Abbildung 3.43** TGA-Thermogramme der immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** und **10-pD-0.6** (links) mit Angaben über die Zersetzungstemperaturen  $T_{5\%}$  und  $T_P$  sowie die Rückstandsmenge (rechts); Temperaturprogramm: 30–900 °C, Heizrate: 20 K/min, danach Halten für 10 min bei 900 °C, unter Helium-Atmosphäre.

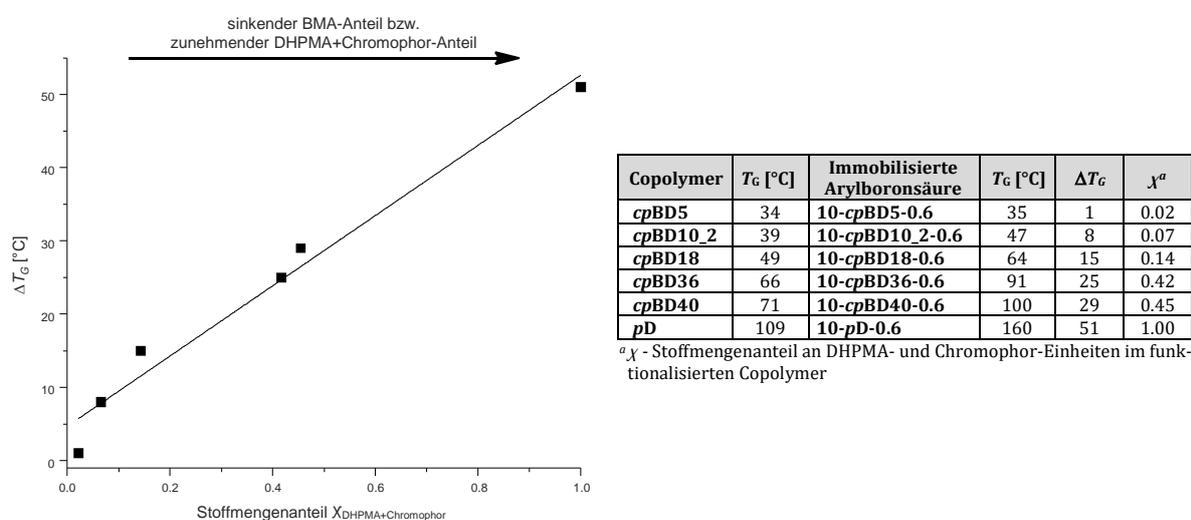
### Dynamische Differenzkalorimetrie

In Abbildung 3.44 sind jeweils die zweiten Aufheizkurven der cyclischen DSC-Untersuchungen von den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit variablen Anteil an *n*-Butylmethacrylat (**10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** und **10-pD-0.6**) vergleichend gegenübergestellt.



**Abbildung 3.44** DSC-Untersuchungen der immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** sowie **10-pD-0.6**; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.

Daraus ist ersichtlich, dass sich mit steigendem DHPMA+Chromophor-Anteil (**II+III**) die Glasübergangstemperatur erhöht. Der in Kap. 3.1.4.2 beobachtete Trend beim Erweichungsverhalten der 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere bleibt somit trotz Funktionalisierung mit der Arylboronsäure **10-OH** bestehen. Bei einem Vergleich der  $T_G$ -Werte dieser immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit denen der entsprechenden Ausgangscopolymere resultiert jedoch ein Temperaturunterschied ( $\Delta T_G$ , siehe Tabelle in Abbildung 3.45), der auf die chromophoren Einheiten zurückzuführen ist. Dieser Temperaturunterschied ist dabei von der im entsprechenden Copolymer vorliegenden Zusammensetzung abhängig und zeigt einen linearen Zusammenhang (Abbildung 3.45, links).



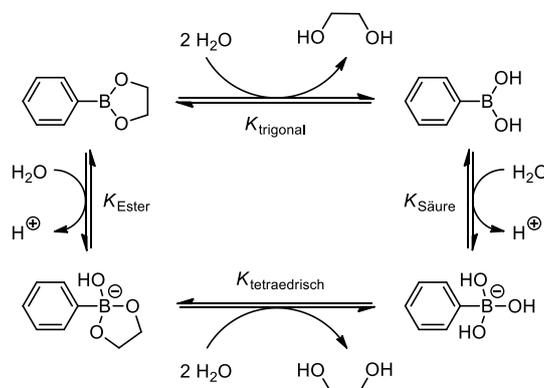
**Abbildung 3.45** Auftragung der Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren und den der Ausgangscopolymere ( $\Delta T_G$ ) gegen den Stoffmengenanteil  $\chi_{\text{DHPMA+Chromophor}}$  in den immobilisierten Arylboronsäuren **10-*cpBD5-0.6***–**10-*cpBD40-0.6*** sowie **10-*pD-0.6***.

Mit zunehmenden DHPMA-Anteil und damit verbunden steigendem Chromophor-Anteil im Copolymer wird  $\Delta T_G$  größer. Wie in Kap. 3.3.2.4 und 3.3.2.5 liegt die Ursache hierbei an dem insgesamt zunehmenden Anteil an chromophoren Einheiten. Je mehr chromophore Einheiten in der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure vorliegen, desto mehr wird die Mobilität der einzelnen Polymerketten aufgrund ihrer Starrheit erniedrigt und es ergibt sich folglich eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur.

### 3.3.3 Hydrolytische Stabilität der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren

Die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren bilden sich unter Abspaltung von Wasser sehr leicht aus den 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren und chromophoren Arylboronsäuren (siehe Kap. 3.3.1). Die Veresterung der Arylboronsäuren stellt dabei eine Gleichgewichtsreaktion dar und ist somit durch Hydrolyse umkehrbar.<sup>[34,117,207,227]</sup>

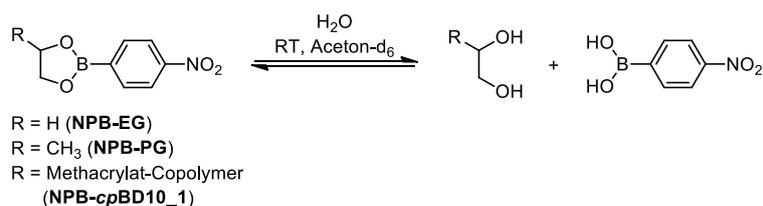
Die Reaktion eines Boronsäureesters mit Wasser besteht aus mehreren pH-Wert abhängigen Teilgleichgewichtsreaktionen, die in Schema 3.21 dargestellt sind.



**Schema 3.21** Gleichgewichte zwischen dem cyclischen Benzenboronsäureester und der Benzenboronsäure in wässriger Phase, welche abhängig vom pH-Wert sind. Durch hohe pH-Werte wird vor allem die Ausbildung tetraedrischer Ester ( $K_{\text{tetraedrisch}}$ ) begünstigt. In neutralem Medium wird hingegen nur das obere Gleichgewicht beobachtet.<sup>[117]</sup>

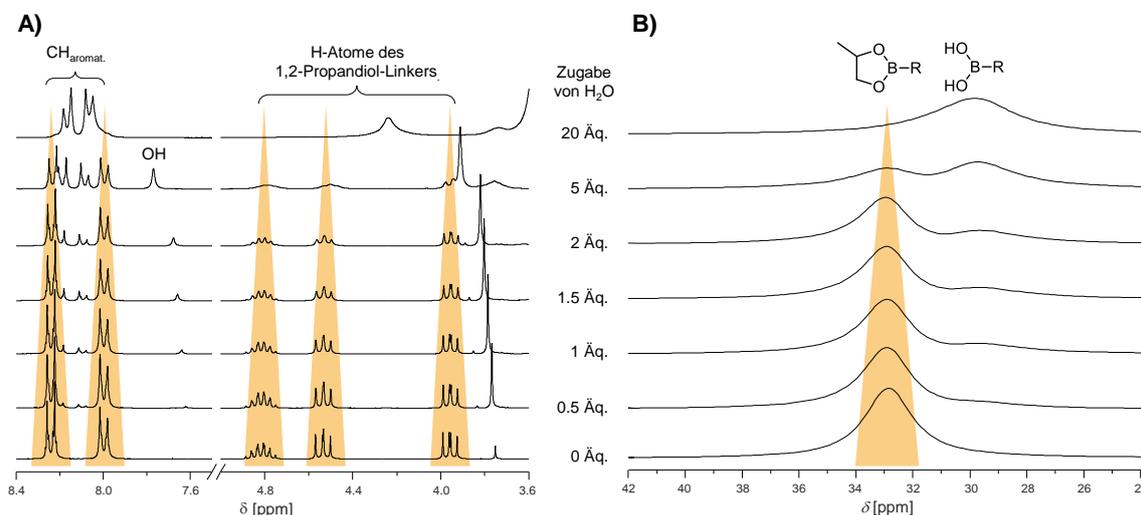
Durch Zugabe eines Überschusses an Wasser zu den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren ist es daher möglich, eine Abspaltung der Arylboronsäure von der polymeren Matrix auszulösen und das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte zu verschieben.

Es ist bekannt, dass sterisch gehinderte Boronsäureester, wie z.B. Pinakolester bedingt durch die vier Methylgruppen, deutlich hydrolysestabiler sind als sterisch weniger gehinderte Ester.<sup>[117,228]</sup> Die in dieser Arbeit vorgestellten immobilisierten Arylboronsäuren tragen lediglich einen Alkylsubstituenten, weswegen die sterische Hinderung an der Ester-Funktion eher gering ist. Inwieweit jedoch die polymere Umgebung einen Einfluss auf die hydrolytische Stabilität hat, wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **NPB-*cp*BD10\_1** untersucht. Als Referenzsysteme wurden Modellverbindungen basierend auf Ethylenglykol (**NPB-EG**) und 1,2-Propandiol (**NPB-PG**) herangezogen. Die hydrolytische Stabilität der drei Verbindungen wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurden diese in getrocknetem Aceton- $d_6$  gelöst und bei Raumtemperatur schrittweise mit dest.  $H_2O$  versetzt (Schema 3.22). Die UV/vis-Spektroskopie als Untersuchungsmethode ist dazu nicht geeignet, weil die entsprechende freie Arylboronsäure bei gleicher Wellenlänge wie der Boronsäureester absorbiert.



**Schema 3.22** Hydrolyse der Arylboronsäureester **NPB-EG**, **NPB-PG** und **NPB-*cp*BD10\_1** mit dest. Wasser.

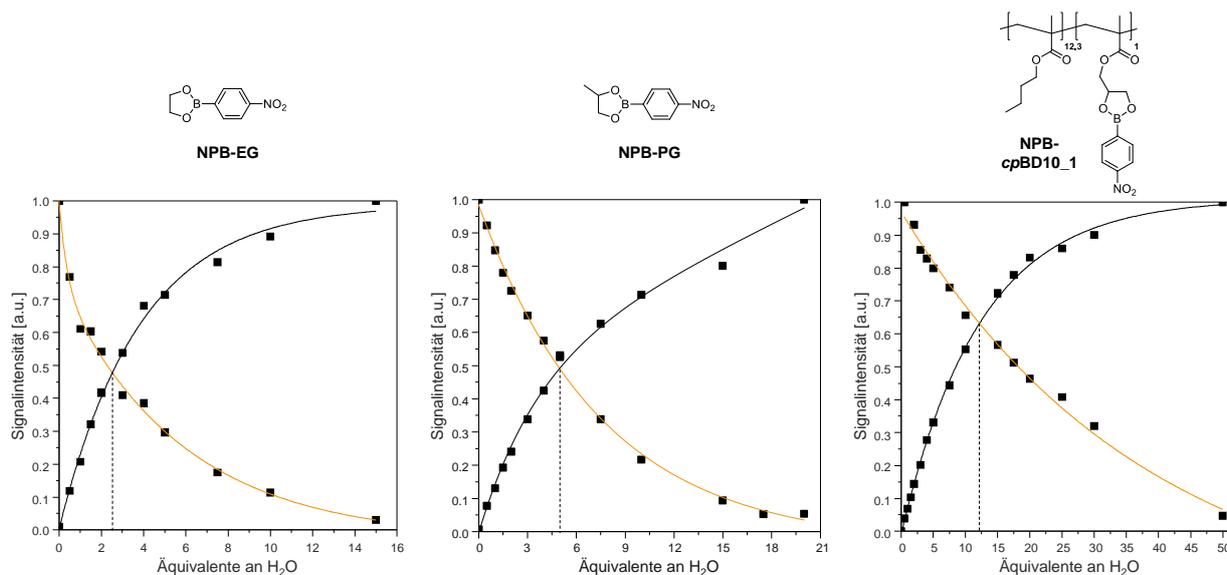
Für die niedermolekularen Modellverbindungen **NPB-EG** und **NPB-PG** wurden  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Am Beispiel von **NPB-PG** sind diese in Abbildung 3.46 gezeigt. Für die immobilisierte Arylboronsäure **NPB-cpBD10\_1** ist aufgrund des geringen Borgehalts hingegen nur eine Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie möglich.



**Abbildung 3.46**  $^1\text{H}$ -NMR- (A) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrenserie (B) von **NPB-PG** in Aceton- $d_6$  bei Zugabe verschiedener Äquivalentmengen an dest.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **NPB-PG** (unteres Spektrum bei A) weist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.90\text{--}8.30$  ppm zwei Dubletts für die H-Atome des *para*-substituierten Aromaten ( $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem) auf. Zudem sind zwei Dubletts von Dubletts ( $\delta = 3.93$  ppm und  $4.49$  ppm) sowie ein Multiplett ( $\delta = 4.73\text{--}4.81$  ppm) für die H-Atome des 1,2-Propandiol-Linkersystems zu beobachten. Durch inkrementelle Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren diese charakteristischen Signale an Intensität. Zwei neue Dubletts, überlagert mit einem breiten Singulett für die H-Atome der Hydroxylgruppen, werden im Bereich von  $\delta = 8.00\text{--}8.20$  detektiert, welche auf die Bildung von 4-Nitrophenylboronsäure zurückzuführen sind. Diese Annahme wird auch durch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung 3.46, B) bestätigt.<sup>[213]</sup> Die Hydrolyse des Arylboronsäureesters zu der entsprechenden Arylboronsäure ist durch eine geringe Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -Signals von  $32.9$  ppm zu  $29.8$  ppm gekennzeichnet.

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Modellverbindung **NPB-EG** und der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **NPB-cpBD10\_1** zeigen für den Aromatenbereich analoge Signalverschiebungen. Diese werden jedoch bei unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet. Um dies zu veranschaulichen, wurde von den drei Verbindungen zum einen jeweils die Signalintensität des Dubletts bei  $\delta = 8.25$  ppm (Arylboronsäureester, orangefarbene Linie) und zum anderen die Signalintensität des Dublett bei  $\delta = 8.10$  ppm (Arylboronsäure, schwarze Linie) der einzelnen Spektren gegen die eingesetzte Äquivalente an  $\text{H}_2\text{O}$  aufgetragen (Abbildung 3.47).



**Abbildung 3.47** Auftragung der Signalintensität des Dubletts bei  $\delta = 8.25$  ppm (Arylboronsäureester, orangefarbene Linie) bzw. des Dubletts bei  $\delta = 8.10$  ppm (Arylboronsäure, schwarze Linie) gegen die eingesetzte Äquivalente an  $\text{H}_2\text{O}$  jeweils für die Verbindung **NPB-EG**, **NPB-PG** und **NPB-cpBD10\_1**.

Als Maß für die hydrolytische Stabilität wird hierbei der Schnittpunkt beider Kurven angenommen, bei dem für **NPB-EG** und **NPB-PG** etwa gleich viel an Arylboronsäure und dem entsprechenden Ester vorliegt. Bei der immobilisierten Arylboronsäure **NPB-cpBD10\_1** weicht dieser Punkt, u.a. bedingt durch das Signal-Rausch-Verhältnis, leicht ab. Ein Vergleich dieser drei Verbindungen (unter Nichtberücksichtigung der eben genannten Fehlerquellen) zeigt, dass sich bei den Modellverbindungen bereits bei geringen Äquivalentmengen ein Gleichgewicht einstellt (**NPB-EG**  $\rightarrow$  GG bei ca. 2.5 Äquivalenten; **NPB-PG**  $\rightarrow$  GG bei etwa 5 Äquivalenten), während bei der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure deutlich mehr Äquivalente benötigt werden (**NPB-cpBD10\_1**  $\rightarrow$  ca. 12 Äquivalente). Dies belegt, dass die polymere Umgebung die Esterfunktion abschirmt und die Zugänglichkeit für die Wassermoleküle erschwert. Daraus resultiert eine höhere hydrolytische Stabilität vergleichend zu diesen Modellverbindungen. Für den entsprechenden Pinakolester wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen keine Hydrolyse beobachtet.

Zeitabhängige NMR-Messungen bei einer konstant gehaltenen Wassermenge zeigten keine signifikanten Änderungen und verdeutlichten, dass sich das Gleichgewicht schnell einstellt. Der Zeitfaktor spielte für derartige Untersuchungen somit eine untergeordnete Rolle.

### 3.3.4 Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit Fluorid-Ionen

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist das Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren gegenüber Fluorid-Ionen. Als Fluoridquelle wurde das kommerziell erworbene Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in THF verwendet, welches

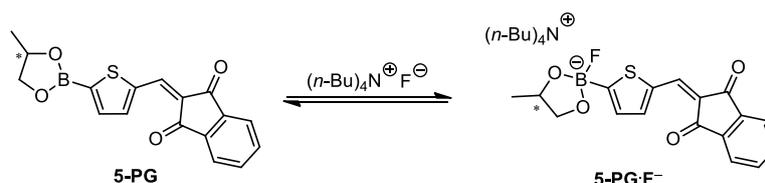
in Gegenwart von Borverbindungen Bor-Fluorid-Komplexe ausbildet. Die Komplexbildung stellt ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion dar, bei der das Gleichgewicht allerdings sehr stark auf der Seite des LEWIS-Säure-Base-Adduktes liegt. Die Gleichgewichtskonstanten für derartige Komplexbildungen liegen dabei in der Größenordnung von  $10^5$ – $10^9$  L·mol<sup>-1</sup>.<sup>[31,120,229–231]</sup>

### 3.3.4.1 Immobilisierte mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestattete Arylboronsäuren

Die Wechselwirkung mit Fluorid-Ionen wird am Beispiel von **5-*cp*BD10\_1** ausführlich erläutert. Als Vergleichssystem wird die Modellverbindung **5-PG** herangezogen.

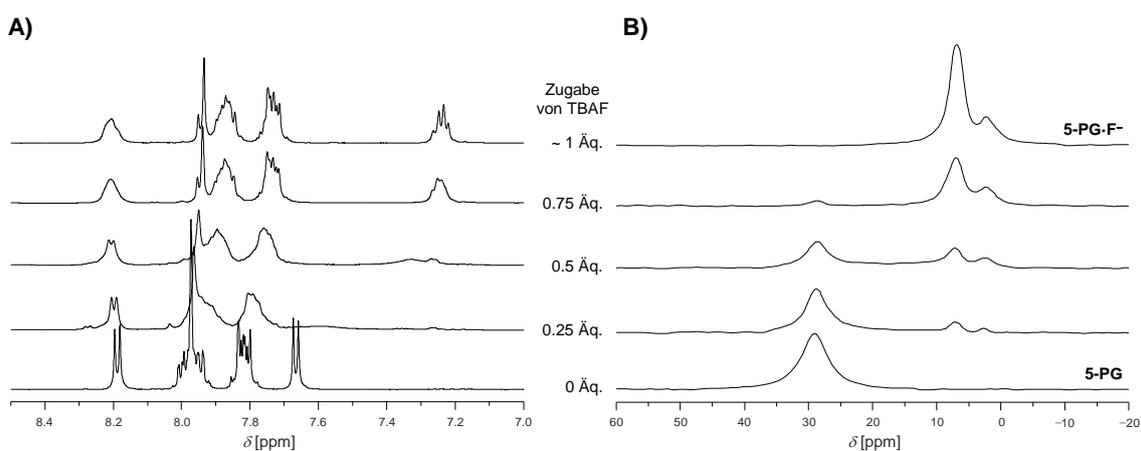
#### Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Mittels <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie lässt sich die Bildung von Bor-Fluorid-Addukten anschaulich verfolgen. Wie bereits in Kap. 3.3.3 beschrieben, sind <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Untersuchungen an immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren bedingt durch den geringen Borgehalt nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund wurde die Modellverbindung **5-PG** herangezogen und mit TBAF (1 M in THF) versetzt (Schema 3.23).



**Schema 3.23** Gleichgewichtsreaktion zwischen **5-PG** und **5-PG·F<sup>-</sup>** bei der Zugabe von TBAF.

Abbildung 3.48 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR- sowie <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Modellverbindung **5-PG** unter inkrementeller Zugabe von TBAF.



**Abbildung 3.48** <sup>1</sup>H-NMR- (**A**, Aromatenbereich) und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrenserie (**B**) von **5-PG** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Zugabe verschiedener Äquivalentmengen an TBAF (1 M in THF).

Bei der <sup>1</sup>H-NMR-Spektrenserie (**A**) liegt der Fokus auf dem Aromatenbereich des Chromophors, da die Signale für die aliphatischen H-Atome durch die H-Atome des Tetra-*n*-butylammonium-

Kations sowie des Lösungsmittels THF überlagert werden und somit eine Auswertung dieser erschwert. Für **5-PG** werden zunächst zwei Dubletts für die H-Atome des Thiophenrings (bei  $\delta = 7.67$  ppm und  $\delta = 8.20$  ppm), zwei Multipletts für die H-Atome am Phenylring ( $\delta = 7.79$ – $8.03$  ppm) sowie ein Singulett für das H-Atom an der Methingruppe ( $\delta = 7.98$  ppm) gefunden. Durch die sukzessive Zugabe von TBAF wird das Signal bei 7.67 ppm deutlich ins Hochfeld verschoben, während die anderen  $^1\text{H}$ -Signale des 1,3-Indandions nur geringfügig hochfeldverschoben bzw. das Signal bei 8.20 ppm leicht tieffeldverschoben wird. Insgesamt sind die Signale im Vergleich zum Ausgangsspektrum von **5-PG** dabei stark verbreitert und zeigen weder bei der Zugabe von 1 Äquivalent an TBAF noch im Überschuss eine bessere Aufspaltung der Signale. Vermutlich liegen nach Erreichen der 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Borchromophor und TBAF verschiedene Isomere des **5-PG·F<sup>-</sup>** vor, die sich überlagern und somit zu derartigen Signalverbreiterungen führen. Die Änderung der koordinativen Umgebung am Bor-Atom lässt sich weiterhin sehr gut mit der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen.<sup>[213]</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **5-PG** weist zunächst ein Signal bei  $\delta = 29.3$  ppm auf (Abbildung 3.48, **B**). Mit zunehmender Konzentration an TBAF sinkt die Intensität dieses Signals und es wird im Hochfeld ein Signal bei 7.2 ppm für das Bor-Fluorid-Addukt detektiert. Dies verdeutlicht, dass die Austauschreaktion des Fluorid-Ions zu anderen Bor-Atomen langsam erfolgt und dieses im Rahmen der NMR-Zeitskala somit bevorzugt an einem Bor-Atom gebunden bleibt. Des Weiteren ist ein Signal bei etwa 2.6 ppm zu erkennen, welches auf das Vorliegen eines Aryltrifluoroborats hindeutet. Die Bildung dieser Spezies wird durch die Anwesenheit von Wasserspuren begünstigt. Kommerziell erhältliches „wasserfreies“ TBAF enthält bis zu fünf Gewichtsprozent an Wasser bedingt durch die hohe Hydratations-tendenz<sup>[232,233]</sup> der Fluorid-Ionen. Durch die Zugabe von TBAF erfolgt so zunächst eine Teilhydrolyse des Arylboronsäureesters zur Arylboronsäure, welche im Folgenden mit weiteren Fluorid-Ionen zum Aryltrifluoroborat reagieren kann.

Ein nucleophiler Angriff der Fluorid-Ionen an das CH-acide Benzyliidenkohlenstoffatom wird erst nach mehreren Stunden beobachtet. Dieser geht mit einer hydrolytischen Spaltung der C=C-Doppelbindung des Chromophors (Retro-KNOEVENAGEL-Reaktion) einher und bildet die Aldehyd-Funktion zurück. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird hierfür ein Singulett bei 9.92 ppm detektiert (nicht abgebildet).

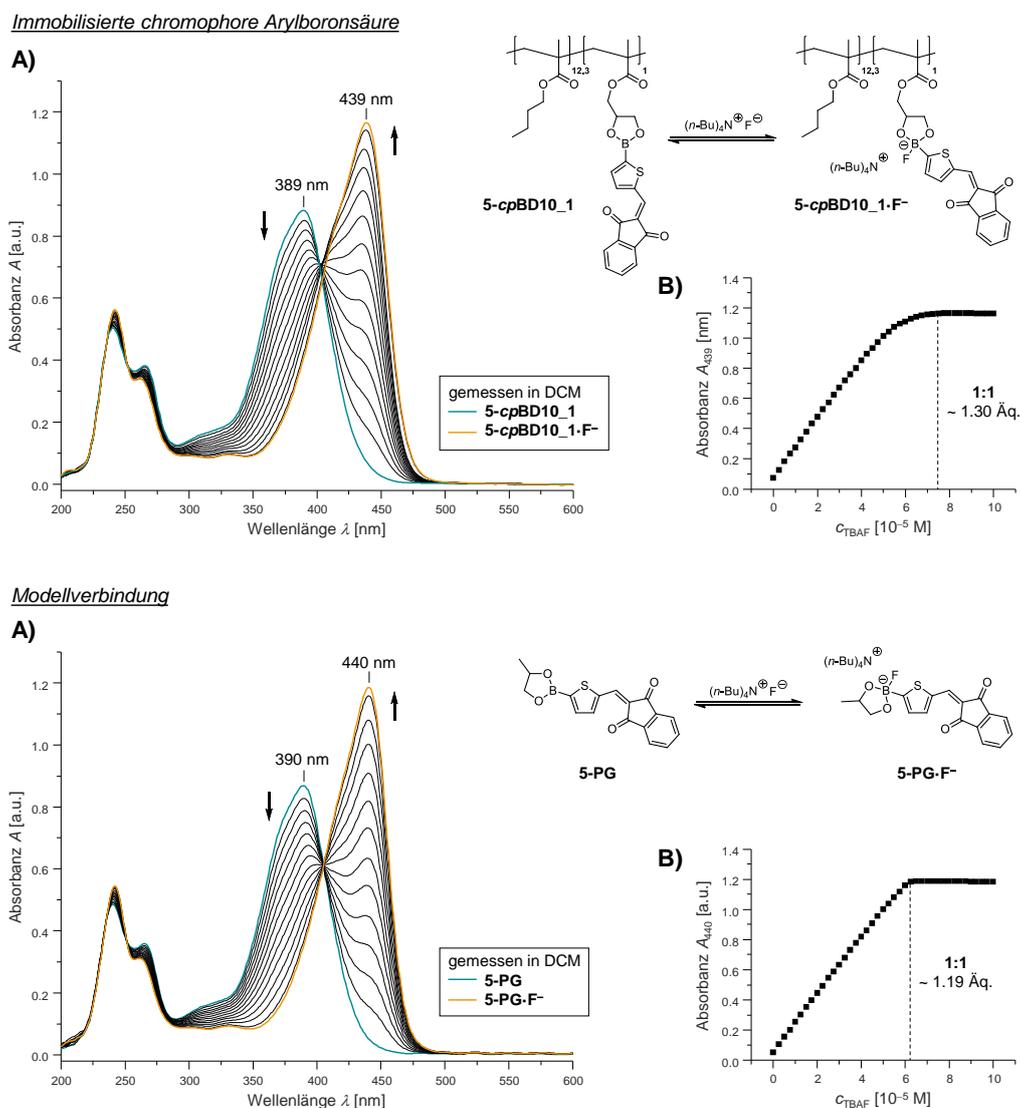
### Optische Eigenschaften

#### *UV/vis-Spektroskopie*

Die UV/vis-Absorptionsspektroskopie ist ein geeignetes Analysewerkzeug, um die Wechselwirkung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit Fluorid-Ionen zu untersuchen. Eine Voraussetzung dafür ist, dass sich die UV/vis-Absorptionsmaxima der entsprechenden Boronsäureester und der daraus gebildeten Bor-Fluorid-Addukte signifikant unterscheiden, was bereits in Arbeiten von OEHLKE gezeigt wurde.<sup>[30–32]</sup>

Titrationsexperimente an immobilisierten Arylboronsäuren mit stilbenoiden Chromophor-Einheiten wurden unter Ausschluss von sichtbarem Licht durchgeführt, da bei Stilbenen bekanntlich eine photochemische *trans*→*cis*-Isomerisierung stattfindet. Bei den meisten chromophoren Systemen konnte diese Isomerisierung damit weitgehend unterbunden werden. Lediglich das furanhaltige TCF-Borchromophor (**9-PG**) zeigte weiterhin eine ausgeprägte Extinktionserniedrigung (siehe Anhang, Abbildung 6.12), auch bekannt als Hypochromie, weswegen eine quantitative Untersuchung der Wechselwirkung der immobilisierten Arylboronsäure **9-cpBD10\_1** mit Fluorid-Ionen nicht erfolgen konnte.

In Abbildung 3.49 (A) sind die in DCM gemessene UV/vis-Absorptionsspektrenserien der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1** und der Modellverbindung **5-PG** vergleichend gegenübergestellt.

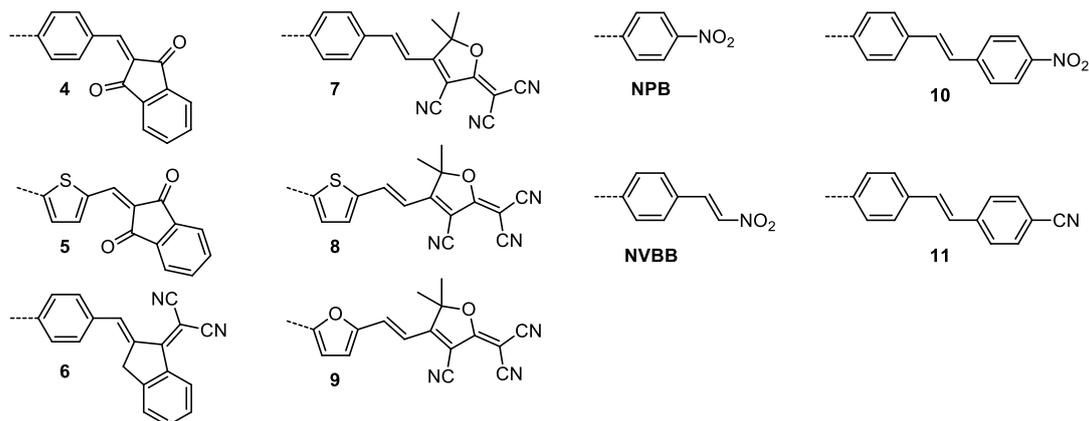


**Abbildung 3.49** UV/vis-Absorptionsspektrenserien der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **5-cpBD10\_1** und der Modellverbindung **5-PG** in DCM unter inkrementeller Zugabe von einer 0.05 M TBAF-Lösung (A) und die jeweilige konzentrationsabhängige Entwicklung der Absorbanz bei  $\lambda = 439$  nm bzw. 440 nm während der Titration (B).

Das UV/vis-Absorptionsmaximum von **5-cpBD10\_1** wird dabei bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 389$  nm erfasst. Durch die inkrementelle Zugabe von TBAF nimmt die Intensität dieser Bande ab und gleichzeitig wird das Anwachsen einer neuen UV/vis-Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 439$  nm beobachtet, welche für das gebildete Bor-Fluorid-Addukt **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** spricht. Die Änderung der Lage der UV/vis-Absorptionsbande um  $\Delta\lambda_{\max} = 50$  nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 2930$  cm<sup>-1</sup>) zu größeren Wellenlängen wird durch den Übergang von einem pull- $\pi$ -Elektronensystem zu einem push-pull- $\pi$ -Elektronensystem verursacht. Die BpropF<sup>-</sup>-Gruppierung wirkt dabei als Elektronendonator. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 403$  nm tritt ein isosbestischer Punkt auf, der auf ein definiertes Gleichgewicht hindeutet. Abbildung 3.49 (oben, **B**) zeigt zudem die Absorbanz bei  $\lambda = 439$  nm als Funktion der Konzentration an TBAF. Nach Erreichen des Plateaus wird keine UV/vis-Absorptionsbande mehr für die reine immobilisierte chromophore Arylboronsäure beobachtet. Deshalb wird davon ausgegangen, dass eine 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Borchromophor und TBAF vorliegt. Eine exakte Bestimmung der Gleichgewichtskonstante wäre hier nur unter Vorbehalt möglich, da für die polymere Verbindung der spezifische Extinktionskoeffizient mit einfließt. Wie in Kap. 3.3.2.2 bezüglich des Funktionalisierungsgrades bereits festgestellt, führen auch geringe Abweichungen dieses Extinktionskoeffizienten zu einer Veränderung der Gleichgewichtskonstante.

Die Modellverbindung **5-PG** weist im Vergleich zu **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen auf (siehe Abbildung 3.49 unten). Während bei **5-PG** 1.19 Äq. an TBAF zum Erreichen der 1:1-Stöchiometrie benötigt wird, sind bei **5-cpBD10\_1** jedoch 1.30 Äq. erforderlich. Der über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelte Funktionalisierungsgrad (siehe Kap. 3.3.2.2) belegt, dass in diesem funktionalisierten Copolymer noch freie Diol-Einheiten vorliegen. Dies und die möglicherweise erschwerte Zugänglichkeit der LEWIS-aciden Zentren sind Gründe für den Mehrverbrauch an TBAF (siehe Kap. 3.3.4.2 und 3.3.4.3). Auch die jeweiligen Kurvenverläufe der konzentrationsabhängigen Entwicklung bei der Absorbanz  $\lambda = 439$  nm bzw. 440 nm verdeutlichen, dass sich das Gleichgewicht bei der polymeren Verbindung nicht so schnell einstellt, wie bei der entsprechenden Modellverbindung. Für **5-PG** wurde hierbei eine für Arylboronsäureester relativ hohe Gleichgewichtskonstante von  $K = 1.9(\pm 0.5) \cdot 10^7$  M<sup>-1</sup> erhalten.

Der Unterschied zwischen dem UV/vis-Absorptionsmaximum von **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** ( $\lambda_{\max} = 439$  nm) und dem von **5-PG·F<sup>-</sup>** ( $\lambda_{\max} = 440$  nm) ist dabei vernachlässigbar. Dies trifft auch für die anderen chromophoren Systeme (siehe Schema 3.24) zu.



**Schema 3.24** Überblick über die verwendeten chromophoren Systeme.

In Tabelle 3.16 sind die UV/vis-Absorptionsmaxima der immobilisierten, mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren und die der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte jeweils im Vergleich zu denen der Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol gegenübergestellt.

Im Gegensatz dazu werden bei einem Vergleich der UV/vis-Absorptionsmaxima der Bor-Fluorid-Addukte ausgehend von den 1,2-Propandioleestern zu denen der Pinakolester (aus Arbeiten von OEHLKE<sup>[31]</sup>) Unterschiede von  $\Delta\lambda_{\max} = 4\text{--}10\text{ nm}$  gefunden (Tabelle 3.17), wobei  $\lambda_{\max}$ -Werte der 1,2-Propandiolester bei geringeren Wellenlängen beobachtet werden. Die Elektronendichte am cyclischen Boronsäureester bedingt durch die vorliegenden Methylgruppen hat bei den tetraedrisch koordinierten Bor-Fluorid-Addukten somit einen größeren Einfluss auf die Lage des  $\lambda_{\max}$  als bei den entsprechenden trigonal-planaren Borverbindungen (siehe Kap. 3.3.2.3, Tabelle 3.12).

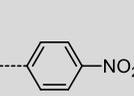
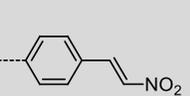
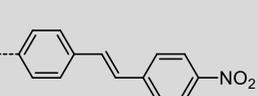
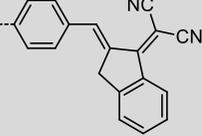
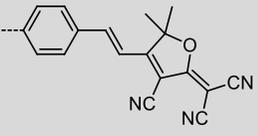
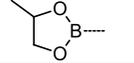
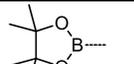
**Tabelle 3.16** UV/vis-Absorptionsmaxima der Modellverbindungen **4-PG–11-PG**, **NPB-PG**, **NVBB-PG** sowie **CPB-PG**, der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **4-cpBD2\_1–11-cpBD2\_1**, **NPB-cpBD2\_1**, **NVBB-cpBD2\_1** sowie **CPB-cpBD2\_2** und der jeweiligen Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

	Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol					Immobilisierte chromophore Arylboronsäuren				
	Verbindung	$\lambda$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])	B–F-Addukt	$\lambda$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\max} $ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]	Verbindung	$\lambda$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])	B–F-Addukt	$\lambda$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\max} $ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]
Indan-Derivate	<b>4-PG</b>	347 (28.81)	<b>4-PG · F<sup>-</sup></b>	384 (26.04)	2.77	<b>4-cpBD10_1</b>	347 (28.81)	<b>4-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	380 (26.32)	2.49
	<b>5-PG</b>	390 (25.64)	<b>5-PG · F<sup>-</sup></b>	440 (22.73)	2.91	<b>5-cpBD10_1</b>	389 (25.71)	<b>5-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	439 (22.78)	2.93
	<b>6-PG</b>	393 (25.45)	<b>6-PG · F<sup>-</sup></b>	435 (22.99)	2.46	<b>6-cpBD10_1</b>	391 (25.58)	<b>6-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	433 (23.09)	2.49
TCF-Derivate	<b>7-PG</b>	401 (24.94)	<b>7-PG · F<sup>-</sup></b>	442 (22.62)	2.32	<b>7-cpBD10_1</b>	401 (24.94)	<b>7-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	441 (22.68)	2.26
	<b>8-PG</b>	440 (22.73)	<b>8-PG · F<sup>-</sup></b>	– <i>a</i>	– <i>a</i>	<b>8-cpBD10_1</b>	439 (22.78)	<b>8-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	– <i>a</i>	– <i>a</i>
	<b>9-PG</b>	439 (22.78)	<b>9-PG · F<sup>-</sup></b>	– <i>b</i>	– <i>b</i>	<b>9-cpBD10_1</b>	438 (22.83)	<b>9-cpBD10_1 · F<sup>-</sup></b>	– <i>b</i>	– <i>b</i>
NO <sub>2</sub> - und CN-Derivate	<b>NPB-PG</b>	266 (37.59)	<b>NPB-PG · F<sup>-</sup></b>	299 (33.44)	4.15	<b>NPB-cpBD10_1</b>	265 (37.74)	<b>NPB-cpBD2_1 · F<sup>-</sup></b>	295 (33.90)	3.84
	<b>NVBB-PG</b>	314 (31.85)	<b>NVBB-PG · F<sup>-</sup></b>	352 (28.41)	3.44	<b>NVBB-cpBD10_1</b>	314 (31.85)	<b>NVBB-cpBD2_1 · F<sup>-</sup></b>	351 (28.49)	3.36
	<b>10-PG</b>	355 (28.17)	<b>10-PG · F<sup>-</sup></b>	381 (26.25)	1.92	<b>10-cpBD10_1</b>	355 (28.17)	<b>10-cpBD2_1 · F<sup>-</sup></b>	381 (26.11)	1.92
	<b>11-PG</b>	328 (30.49)	<b>11-PG · F<sup>-</sup></b>	342 (29.24)	1.25	<b>11-cpBD10_1</b>	328 (30.49)	<b>11-cpBD2_1 · F<sup>-</sup></b>	341 (29.33)	1.16

<sup>a</sup> Komplexbildungsverhalten dieses Chromophors mit Fluorid-Ionen wurde aufgrund des Vorliegens eines borfreien Nebenprodukts nicht untersucht.

<sup>b</sup> Komplexbildungsverhalten dieses Chromophors mit Fluorid-Ionen konnte nicht bestimmt werden, da die Absorbanz der bathochromen UV/vis-Absorptionsbande nach wiederholter Bestrahlung mit UV-Licht abnimmt, bedingt durch eine *trans*→*cis*-Isomerisierung (siehe im Anhang, Kap. 6.10).

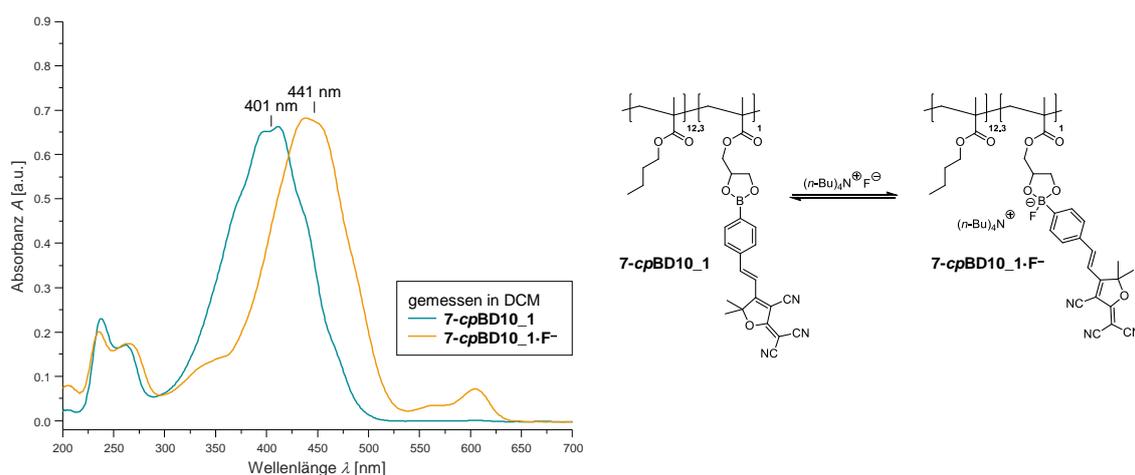
**Tabelle 3.17** UV/vis-Absorptionsmaxima von Arylboronsäurepropandioleestern und deren Bor-Fluorid-Addukte vergleichend zu Arylboronsäurepinakoleestern und deren Bor-Fluorid-Addukte unter Variation des chromophoren  $\pi$ -Elektronensystems, gemessen in DCM; <sup>a</sup> Werte aus der Dissertation von A. OEHLKE<sup>[31]</sup>.

Borverbindungen/ Bor-Fluorid- Addukte	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ])				
					
	267 (37.45)	314 (31.85)	355 (28.17)	391 (25.58)	401 (24.94)
B-F-Addukt	299 (33.44)	352 (28.41)	381 (26.25)	435 (22.99)	442 (22.62)
	267 (37.45) <sup>a</sup>	317 (31.55) <sup>a</sup>	355 (28.17) <sup>a</sup>	392 (25.51) <sup>a</sup>	403 (24.81) <sup>a</sup>
B-F-Addukt	303 (33.00) <sup>a</sup>	359 (27.86) <sup>a</sup>	388 (25.77) <sup>a</sup>	440 (22.73) <sup>a</sup>	452 (22.12) <sup>a</sup>

Das UV/vis-Absorptionsmaximum des Bor-Fluorid-Adduktes **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** ist vergleichend zu dem des entsprechenden Phenylderivats (**4-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) um 59 nm ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3540 \text{ cm}^{-1}$ ) zu geringeren Absorptionsenergien verschoben (Tabelle 3.16). Die energetische Differenz von  $\lambda_{\max}$  zwischen den Bor-Fluorid-Addukten **4-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** und **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** fällt bei einer Gegenüberstellung mit den entsprechenden unkomplexierten immobilisierten Arylboronsäuren **4-cpBD10\_1** und **5-cpBD10\_1** ( $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3050 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Kap. 3.3.2.3) dabei deutlich größer aus. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass durch die Kombination der BpropF<sup>-</sup>-Gruppierung mit dem Thiophenbaustein in **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** das push- $\pi$ -System verstärkt und die Energie des HOMO somit noch weiter angehoben wird. Auch beim Vergleich von **5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** mit der immobilisierten Arylboronsäure **6-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**, welche am Phenylring das etwas stärkere Akzeptorsystem trägt, ist eine geringe bathochrome Verschiebung zu erkennen (Tabelle 3.16 bzw. im Anhang, Abbildung 6.18).

Der Austausch des 1,3-Indandion- (**4-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) mit einem DCI-Akzeptor (**6-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) hat einen geringeren Einfluss auf die Lage des  $\lambda_{\max}$ , als wenn der Phenylring (**4-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) gegen einen Thiophenbaustein (**5-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) substituiert wird.

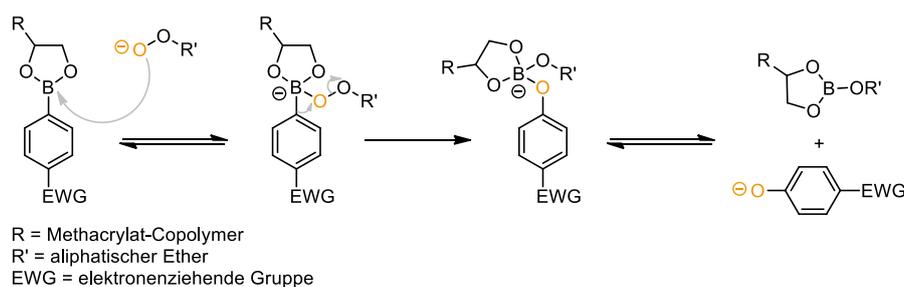
Die Wechselwirkung der Fluorid-Ionen mit immobilisierten Arylboronsäuren, welche den stark elektronenziehenden TCF-Akzeptor enthalten, konnte in dieser Arbeit aufgrund synthetischer Probleme (**8-cpBD10\_1**) bzw. einer ausgeprägten trans→cis-Isomerisierung (**9-cpBD10\_1**) nur an **7-cpBD10\_1** untersucht werden. Die Wechselwirkung von **7-cpBD10\_1** mit TBAF führt ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung des UV/vis-Absorptionsmaximums (Abbildung 3.50).



**Abbildung 3.50** UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** und des entsprechenden Bor-Fluorid-Adduktes in DCM.

Das gemittelte  $\lambda_{\max}$  von **7-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** wird dabei bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 441 \text{ nm}$  gefunden und ist vergleichend zu dem Bor-Fluorid-Addukt des entsprechenden Pinakolesters

( $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$ , siehe Tabelle 3.17) um  $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 550 \text{ cm}^{-1}$  hypsochrom verschoben. Ein möglicher Grund dafür kann die geringere Elektronendichte am cyclischen Ester sein. Nach Erreichen einer 1:1-Stöchiometrie nimmt die Intensität der UV/vis-Absorptionsbande bei  $\lambda = 441 \text{ nm}$  rasch ab und gleichzeitig entsteht eine kurzwellige UV/vis-Bande bei etwa  $325 \text{ nm}$ . Diese Beobachtung kann vermutlich mit einem nucleophilen Angriff von Fluorid-Ionen am konjugierten Kohlenstoffgerüst erklärt werden, bei dem folglich das konjugierte  $\pi$ -Systems unterbrochen wird. Zudem wird eine intensitätsschwache UV/vis-Bande bei etwa  $\lambda = 600 \text{ nm}$  gefunden, die auf das Vorliegen einer Phenolat-Spezies hindeutet. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass durch die Verwendung einer etherischen TBAF-Lösung geringen Mengen an Hydroperoxiden vorhanden sein können, die zu einer oxidativen Spaltung der B–C-Bindung des Boronsäureesters führen und schließlich eine derartige Spezies ausbilden (Schema 3.25). Auch bei einigen anderen chromophoren Systemen wurde das entsprechende Phenolat mit zunehmender TBAF-Konzentration durch intensive Verfärbung der Lösung beobachtet (siehe Anhang, Abbildung 6.18).



**Schema 3.25** Möglicher Mechanismus der oxidativen Spaltung der B–C-Bindung von Arylboronsäureestern durch Hydroperoxide.<sup>[117,234]</sup>

Untersuchungen zu den Wechselwirkungen der Nitro-Derivate mit Fluorid-Ionen (Tabelle 3.16 bzw. siehe Anhang, Abbildung 6.18) verdeutlichen, dass mit zunehmender Größe des  $\pi$ -Systems und damit verbunden einer größeren Entfernung des Akzeptors von der Donor-Einheit eine geringere bathochrome Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  der unkomplexierten Borverbindungen zu dem der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte resultiert (Nitrobenzen:  $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3840 \text{ cm}^{-1}$ , Nitrostyren:  $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3360 \text{ cm}^{-1}$ , Nitrostilben:  $|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 1920 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Fluoreszenz-Spektroskopie

Niedermolekulare stilbenoide Arylboronsäurepinakolester zeigen in Abhängigkeit von der Elektronendonorstärke des Borsubstituenten ein unterschiedlich ausgeprägtes Fluoreszenzverhalten in DCM.<sup>[31]</sup> So wird bei 4-Nitrostilbenen mit tetraedrischen Borsubstituenten, bedingt durch die verstärkte elektronendonierende Wirkung, neben der Fluoreszenzaktivität in Lösung unter bestimmten Bedingungen sogar eine am Feststoff beobachtet.

Im Hinblick auf die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren stellte sich die Frage, inwiefern die Fluoreszenzeigenschaften der Borchromophore durch die polymere Umgebung beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurden die immobilisierten stilbenoiden Arylboronsäuren **10-cpBD10\_1** und **11-cpBD10\_1** und deren Bor-Fluorid-Addukte mittels Fluoreszenz-Spektroskopie in DCM untersucht und mit den entsprechenden Modellverbindungen verglichen (Tabelle 3.18). Die Beurteilung der Fluoreszenzaktivität der jeweiligen Verbindungen erfolgte hierbei nur qualitativ.

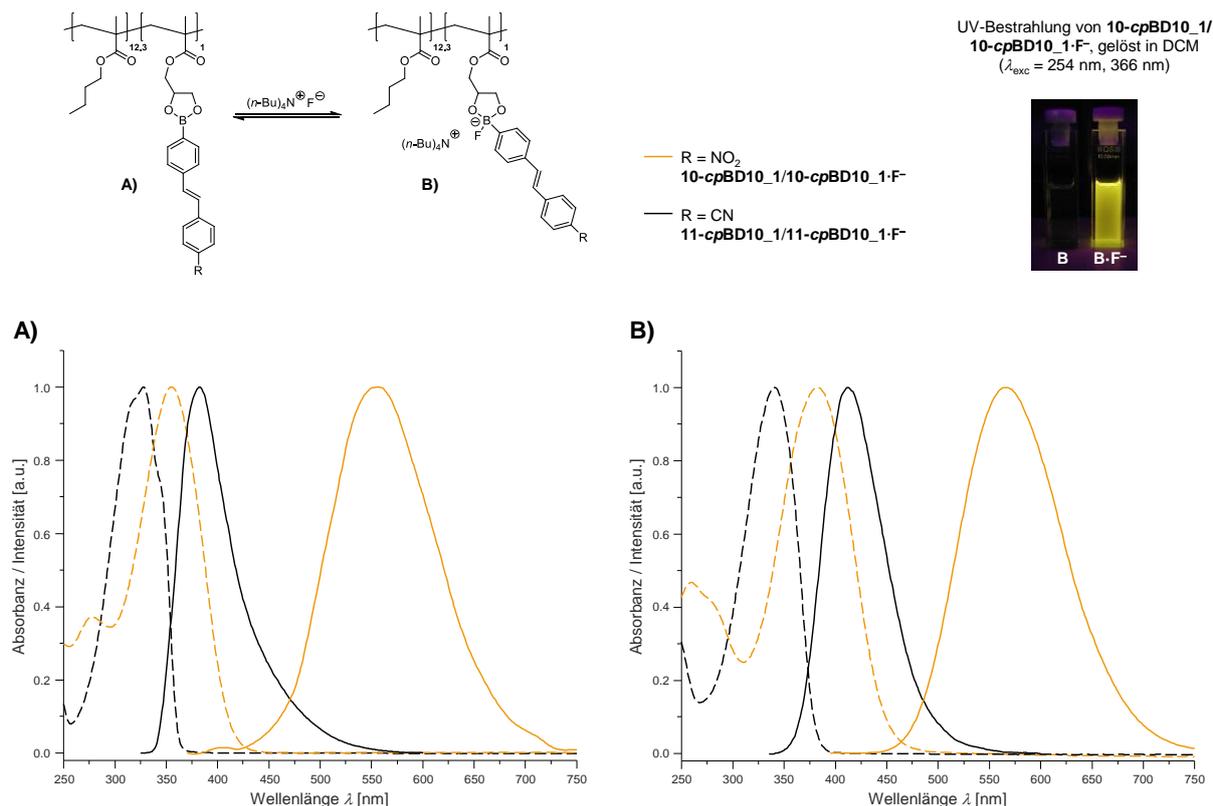
**Tabelle 3.18** Absorptions- und Emissionsmaxima der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD10\_1** und **11-cpBD10\_1** und den entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte vergleichend zu denen der Modellverbindungen **10-PG** und **11-PG**, jeweils gemessen in DCM.

Verbindung	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, Em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, Em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>10-PG</b>	350	355	553	10090	<b>10-PG·F<sup>-</sup></b>	380	381	567	8610
<b>10-cpBD10_1</b>	350	355	556	10180	<b>10-cpBD10_1·F<sup>-</sup></b>	380	381	565	8550
<b>11-PG</b>	310	328	381	4240	<b>11-PG·F<sup>-</sup></b>	320	342	404	4490
<b>11-cpBD10_1</b>	310	328	383	4380	<b>11-cpBD10_1·F<sup>-</sup></b>	320	341	411	4990

Aus Tabelle 3.18 ist ersichtlich, dass die STOKES-Shifts ( $\Delta\tilde{\nu}$ ) der unkomplexierten Borverbindungen sowie der Bor-Fluorid-Addukte zwischen den niedermolekularen und den polymeren Spezies ähnlich groß sind, bedingt durch die ähnlichen Absorptions- und Emissionsmaxima. Lediglich das Bor-Fluorid-Addukt der immobilisierten Arylboronsäure **11-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>** weist Unterschiede von  $\Delta\lambda_{\text{max,Em}} = 7$  nm zu der entsprechenden Modellverbindung **11-PG·F<sup>-</sup>** auf.

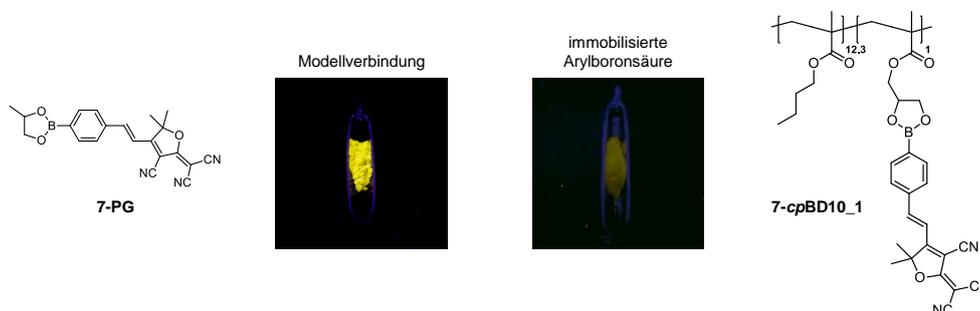
Die in Lösung beobachtete Fluoreszenzaktivität beider immobilisierter stilbenoider Arylboronsäuren ist dabei auch mit denen der niedermolekularen Verbindungen vergleichbar. Während die Fluoreszenzaktivität von **10-PG** und **10-cpBD10\_1** in DCM nur sehr gering ausgeprägt ist, weisen die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte eine signifikante gelbe Fluoreszenz auf (Abbildung 3.51, Inset: am Beispiel von **10-cpBD10\_1/10-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**). Die Aktivierung der Fluoreszenz bei der Wechselwirkung von **10-cpBD10\_1** mit Fluorid-Ionen beruht dabei auf der sich bildenden elektronendonierenden BpropF<sup>-</sup>-Gruppe. Durch den Elektronendruck dieser Gruppierung wird die Drehbewegung der vorhandenen Nitrogruppe so beeinträchtigt, dass strahlungslose Relaxationsprozesse unterdrückt werden und somit eine Aktivierung der Fluoreszenzemission verursachen.<sup>[31]</sup> Die immobilisierte Arylboronsäure **10-cpBD10\_1** eignet sich daher als Fluoreszenzsensor für Fluorid-Ionen. Bei den stilbenoiden Cyano-Derivaten wird hingegen für die reinen Borverbindungen (**11-PG** bzw. **11-cpBD10\_1**) sowie für die Bor-Fluorid-Addukte (**11-PG·F<sup>-</sup>** bzw. **11-cpBD10\_1·F<sup>-</sup>**) nur eine geringe Fluoreszenzaktivität beobachtet.

Tabelle 3.18 sowie Abbildung 3.51 verdeutlichen zudem, dass die Nitro-Derivate deutlich größere STOKES-Shifts besitzen als die entsprechenden Cyano-Derivate. Dies ist vermutlich auf die stärkere Akzeptorfähigkeit der NO<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen.



**Abbildung 3.51** Normierte Absorptions- (---) und Emissionsspektren (—) der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD10\_1** und **11-cpBD10\_1** (A) und deren Bor-Fluorid-Addukte (B) in DCM; Inset: Erscheinungsbild der DCM-Lösung von **10-cpBD10\_1** und **10-cpBD10\_1-F** bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}, 366 \text{ nm}$ ).

Neben der Fluoreszenz verschiedener stilbenoider Arylboronsäureester beobachtete OEHLKE auch eine Feststofffluoreszenz bei einigen seiner TCF-Borchromophore.<sup>[31]</sup> Die in dieser Arbeit hergestellte Modellverbindung **7-PG** weist bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$  und  $366 \text{ nm}$ ) ebenfalls eine Fluoreszenz im Feststoff auf. Im Vergleich dazu zeigt die entsprechende immobilisierte chromophore Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** eine sehr gering ausgeprägte Feststofffluoreszenz (Abbildung 3.52).



**Abbildung 3.52** Photographie der Modellverbindung **7-PG** sowie der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** unter Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}, 366 \text{ nm}$ ).

Eine Ursache für die bei den niedermolekularen Verbindungen auftretende Feststofffluoreszenz sind möglicherweise  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophormolekülen, die

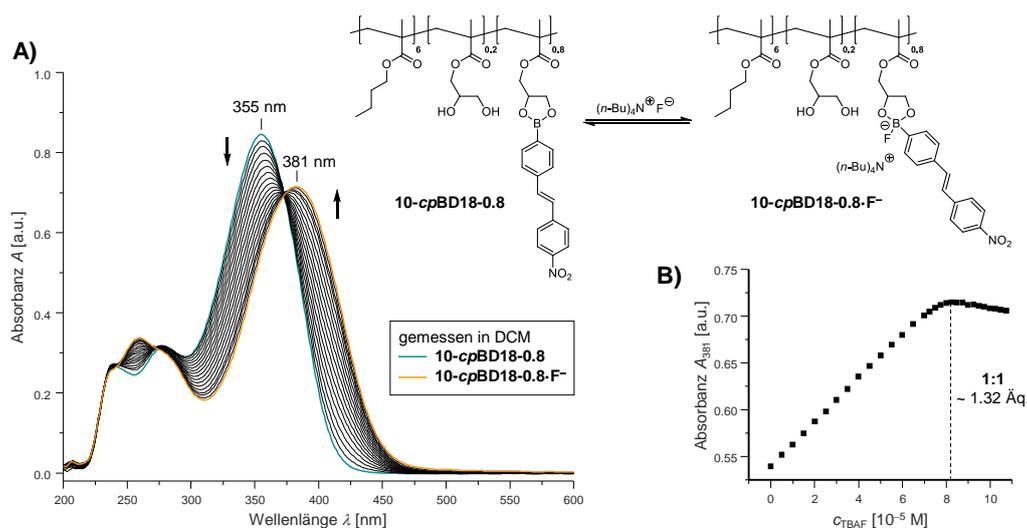
bei **7-cpBD10\_1** durch die polymere Umgebung beeinträchtigt werden und somit zu einer geringeren Fluoreszenzaktivität führt.

### 3.3.4.2 Borchromophor-funktionalisierte Copolymere mit variablem Funktionalisierungsgrad

Funktionalisierte Copolymere mit variablem Funktionalisierungsgrad weisen zusätzlich zu den Bor-Funktionalitäten Diol-Einheiten auf, die mit Fluorid-Ionen in Wechselwirkung treten können. Bereits ENGLE *et al.* stellten fest, dass Alkohole, u.a. auch 1,2-Diole, Fluorid-Ionen hervorragend über Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren.<sup>[235]</sup> Inwieweit derartige Wechselwirkungen einen Einfluss auf das Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren gegenüber Fluorid-Ionen haben, wird in diesem Abschnitt näher untersucht.

#### Optische Eigenschaften

Am Beispiel einer immobilisierten chromophoren Arylboronsäure (**10-cpBD18-0.8**) ist die in DCM gemessene UV/vis-Absorptionsspektrenserie in Abbildung 3.53 (A) dargestellt.



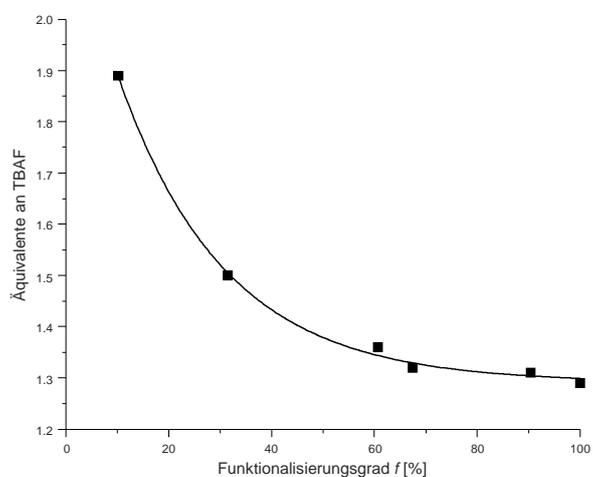
**Abbildung 3.53** UV/vis-Absorptionsspektrenserie der immobilisierten Arylboronsäure **10-cpBD18-0.8** in DCM unter inkrementeller Zugabe von einer 0.05 M TBAF-Lösung (A) und die konzentrationsabhängige Entwicklung der Absorbanz bei  $\lambda = 381$  nm während der Titration (B).

Für alle anderen immobilisierten Arylboronsäuren, bei denen **10-OH** in einem Stoffmengenverhältnis von  $n_{10-OH}/n_{Diol} = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$  bzw.  $1.5$  bezogen auf die im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten eingesetzt wurde, sind analoge UV/vis-Absorptionsspektrenserien zu verzeichnen. Die UV/vis-Absorptionsmaxima der reinen Borverbindungen werden bei  $\lambda_{max} = 355$  nm detektiert und verschieben sich durch die inkrementelle Zugabe von TBAF bathochrom. Mit Erreichen der 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Borchromophor und TBAF nimmt die Intensität der jeweiligen UV/vis-Absorptionsbanden ( $\lambda_{max} = 381$  nm) geringfügig ab. Die Einstellung der 1:1-Stöchiometrie ist auch im Titrationsverlauf durch den beginnenden leichten Kurvenabfall

erkennbar (Abbildung 3.53, rechts, am Beispiel der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **10-cpBD18-0.8**). Ein möglicher Grund für den Kurvenabfall ist der nucleophile Angriff von Fluorid-Ionen am konjugierten Kohlenstoffgerüst, wobei eine Unterbrechung des konjugierten  $\pi$ -Systems eintritt.

Der höhere Diol-Anteil, z.B. in **10-cpBD18-0.2** vergleichend zu **10-cpBD18-0.8**, und damit verbunden die polarere Umgebung des Chromophors hat somit keine Auswirkung auf die UV/vis-Absorptionsmaxima der reinen Borverbindungen bzw. der Bor-Fluorid-Addukte. Nachbargruppeneffekte, wie z.B. die Wechselwirkung gebildeter Bor-Fluorid-Addukte entlang der Polymerkette mit freien Diol-Einheiten, spielen somit eine untergeordnete Rolle. In diesem Fall wäre eine hypsochrome Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  zu erwarten.

Auffallend ist jedoch, dass mit zunehmenden Funktionalisierungsgrad exponentiell weniger TBAF bei den durchgeführten Titrationsexperimenten benötigt wird, bis eine 1:1-Stöchiometrie der Bor-Fluorid-Addukte vorliegt (Abbildung 3.54). Im Umkehrschluss bedeutet das, je mehr freie Diol-Einheiten noch an dem funktionalisierten Copolymer verfügbar sind, desto mehr TBAF wird verbraucht. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass ein Teil der Fluorid-Ionen durch die Diol-Einheiten maskiert wird und somit nicht für eine Wechselwirkung mit dem Bor-Atom zur Verfügung stehen.

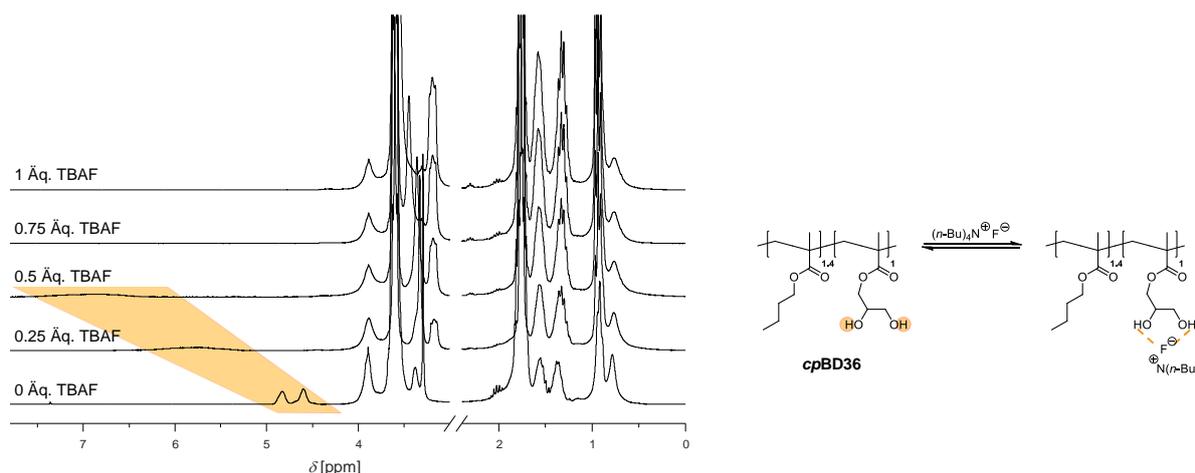


**Abbildung 3.54** Auftragung der benötigten Äquivalente an TBAF zur Einstellung einer 1:1-Stöchiometrie der Bor-Fluorid-Addukte gegen den Funktionalisierungsgrad der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD18-0.2–10-cpBD18-1.5**.

### Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden zudem  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von ausgewählten 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren bzw. immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren in Gegenwart von TBAF durchgeführt.

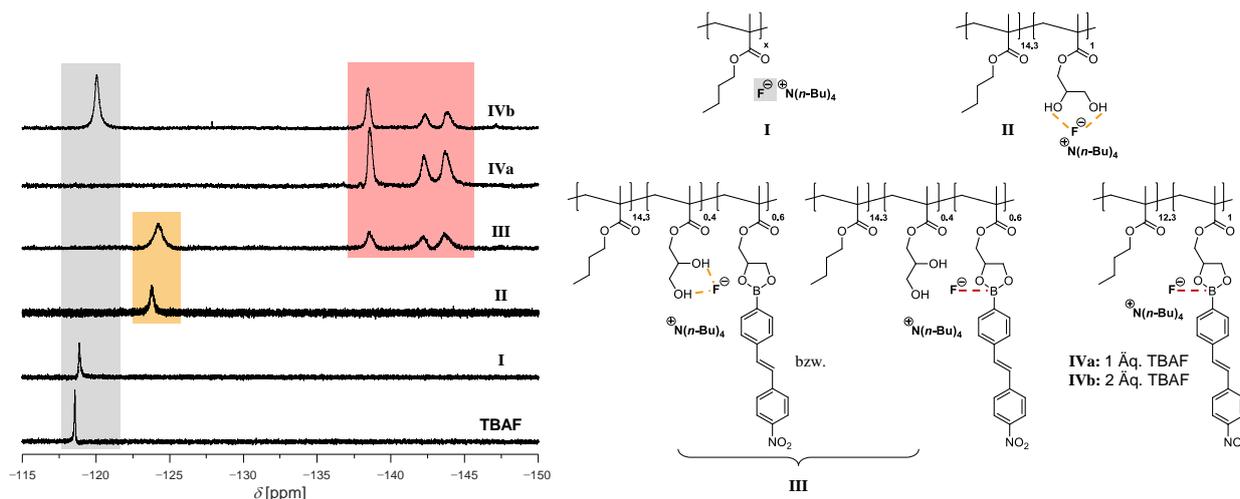
Die Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **cpBD36**, einem Copolymer mit einem hohen Diol-Anteil (BMA/DHPMA = 1.4), erfolgte in  $\text{DMSO-d}_6$  unter inkrementeller Zugabe einer TBAF-Lösung (1 M TBAF in THF; Abbildung 3.55).



**Abbildung 3.55**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrenserie von **cpBD36** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Zugabe von unterschiedlichen Äquivalentmengen an TBAF.

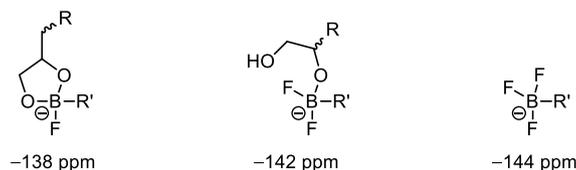
Das reine Copolymer **cpBD36** (unteres Spektrum) zeigt zunächst zwei separate Signale für die H-Atome der Hydroxylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 4.5–5.0 ppm. Bereits nach Zugabe von 0.25 Äq. TBAF, bezogen auf die Diol-Einheit, sind diese Signale in der Form nicht mehr zu erkennen. Dafür tritt ein stark verbreitertes Signal im Bereich von 5.5–6.0 ppm auf. Durch weitere Zugabe von TBAF wird dieses weiter ins Tieffeld ( $\delta = 6.5\text{--}7.0$  ppm) verschoben, bis es bei einer Zugabe von 0.75 Äq. an TBAF nicht mehr detektierbar ist. Ein Vergleichsexperiment, bei dem die gleiche Menge an reinem THF statt TBAF-Lösung zugegeben wurde, zeigte hingegen keine Veränderung dieser beiden Signale. Diese Beobachtungen belegen eine stattfindende Wechselwirkung zwischen den H-Atomen der Hydroxylgruppen und den Fluorid-Ionen.

Weiterführende Aussagen über derartige Wechselwirkungen können mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie gemacht werden (Abbildung 3.56). Dazu wurden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von TBAF sowie von dem Copolymer **cpBD10\_2** (Spektrum II) und den immobilisierten Arylboronsäuren **10-cpBD10\_2-0.6** (Spektrum III) und **10-cpBD10\_1** (Spektrum IV) in Gegenwart von TBAF (1 M in THF) aufgenommen. Aufgrund des hohen BMA-Anteils in den jeweiligen Copolymeren wurde zudem ein Homopolymer aus *n*-Butylmethacrylat hergestellt und analog in Gegenwart von TBAF  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch (Spektrum I) analysiert. Hierbei wurde zunächst geprüft, ob die *p*BMA-Ketten einen Einfluss auf die chemische Verschiebung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals von TBAF ausüben. Für reines TBAF wird ein scharfes Signal bei  $-119$  ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  detektiert, welches für Fluorid-Ionen ohne koordinative Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen spricht. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum I weist ebenfalls ein scharfes Signal bei etwa  $-119$  ppm (grau markiert) auf. Die Anwesenheit der *p*BMA-Ketten hat somit keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals, so dass der BMA-Anteil bei den folgenden Untersuchungen vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 3.56**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in Wechselwirkung mit dem Homopolymer *p*BMA (I), dem Copolymer *cp*BD10\_2 (II) sowie den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-*cp*BD10\_2-0.6** (III) und **10-*cp*BD10\_1** (IV), gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren II und III ist jeweils ein breiteres Signal bei etwa  $-124$  ppm (orange markiert) zu beobachten, welches auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Fluorid-Ion und der vorhandenen Diol-Einheit zurückzuführen ist. Neben freien Diol-Einheiten besitzt die immobilisierte chromophore Arylboronsäure **10-*cp*BD2\_2-0.6** (III) Bor-Funktionen, die in der Lage sind mit Fluorid-Ionen Bor-Fluorid-Addukte zu bilden. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale im rot markierten Bereich spiegeln vermutlich unterschiedliche Bor-Fluorid-Spezies wider (Schema 3.26).<sup>[23,236]</sup>

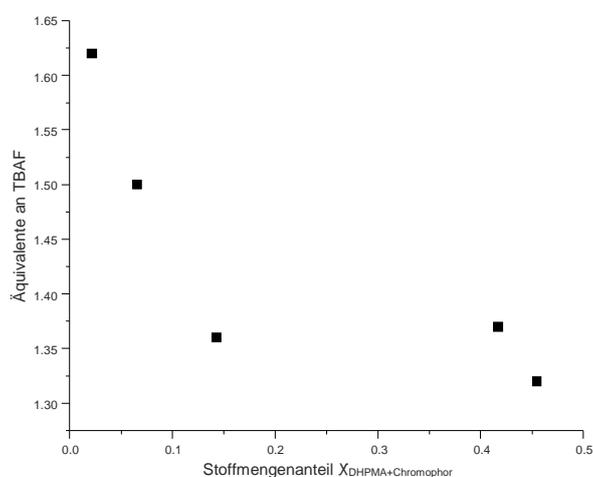


**Schema 3.26** Mögliche Bor-Fluorid-Spezies und die dazugehörigen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum gefundenen Signale; R = Methacrylat-Copolymer, R' = chromophores  $\pi$ -Elektronensystem.

Bei dem vollständig mit Arylboronsäure funktionalisierten Copolymer **10-*cp*BD10\_1** spielt unter Zugabe von äquimolaren Mengen an TBAF lediglich die Wechselwirkung des Fluorid-Ions mit dem Bor-Atom eine Rolle. Denn im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum IVa ist weder ein scharfes Signal bei  $-119$  ppm (freies Fluorid), noch ein breiteres Signal bei  $-124$  ppm (Wasserstoffbrückenbindung  $\text{F}\cdots\text{HO}$ ) zu erkennen. Durch weitere Zugabe von TBAF wird zusätzlich ein Signal bei  $-120$  ppm erfasst. Nachdem alle im Copolymer befindlichen Bor-Atome durch Fluorid-Ionen komplexiert wurden, liegen überschüssige Fluorid-Ionen frei vor und dadurch tritt erneut ein Signal in diesem Bereich auf. Diese Untersuchungen zeigen also, dass Fluorid-Ionen neben einer koordinativen Wechselwirkung mit Bor auch Wasserstoffbrückenbindungen mit Diol-Einheiten eingehen. Bei unvollständig funktionalisierten Copolymeren muss daher mit einem erhöhten Verbrauch an TBAF zur Bildung der jeweiligen Bor-Fluorid-Addukte gerechnet werden.

### 3.3.4.3 Borchromophor-funktionalisierte Copolymere mit variablen BMA-Anteil

Neben den chromophoren Einheiten und ggf. freien Diol-Einheiten enthalten die in dieser Arbeit hergestellten immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren z.T. große Mengen an BMA. Welche Auswirkungen der BMA-Anteil auf das Komplexbildungsverhalten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren gegenüber Fluorid-Ionen hat, wird in diesem Abschnitt gezeigt. Dazu wurden immobilisierte chromophore Arylboronsäuren mit variablen BMA-Anteil (**10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6**) herangezogen und unter inkrementeller Zugabe von TBAF (0.05 M in THF) UV/vis-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen UV/vis-Spektrenserien der einzelnen funktionalisierten Copolymere sind dabei identisch mit der in Kap. 3.3.4.2 aufgezeigten Spektrenserie (siehe Abbildung 3.53). Das UV/vis-Absorptionsmaximum jeder dieser immobilisierten chromophoren Arylboronsäure wird somit bei  $\lambda_{\max} = 355$  nm bzw. das der Bor-Fluorid-Addukte bei  $\lambda_{\max} = 381$  nm in DCM detektiert. Die polymere Umgebung (BMA- sowie DHPMA-Einheiten) hat daher insgesamt keinen Einfluss auf die Lage des UV/vis-Absorptionsmaximums. Bei den Titrationsexperimenten wurde jedoch festgestellt, dass mit zunehmendem BMA-Anteil im funktionalisierten Copolymer tendenziell mehr TBAF benötigt wird, um das Gleichgewicht auf die Seite der Bor-Fluorid-Addukte zu verschieben (Abbildung 3.57).



**Abbildung 3.57** Auftragung der benötigten Äquivalente an TBAF zur Einstellung einer 1:1-Stöchiometrie der Bor-Fluorid-Addukte, gemessen mittels UV/vis-Spektroskopie, gegen den Stoffmengenanteil  $X_{\text{DHPMA+Chromophor}}$  in den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6** bis **10-cpBD40-0.6**.

Eine Ursache könnte sein, dass sich die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mehr zusammenknäulen, je höher der BMA-Anteil bzw. je niedriger der DHPMA/Chromophor-Anteil ist und daher die Zugänglichkeit der Bor-Atome für die Fluorid-Ionen erschweren. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist allerdings noch zu beachten, dass bei den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD5-0.6–10-cpBD40-0.6** jeweils etwa 60 mol-% der im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten mit **10-OH** funktionalisiert sind und somit die Koordination der Fluorid-Ionen an frei vorliegende Diol-Einheiten (siehe Kap. 3.3.4.2) ebenfalls

mit berücksichtigt werden muss. Diese Effekte wirken dabei entgegengesetzt. Der in Abbildung 3.57 beobachtete Trend verdeutlicht jedoch, dass die Abschirmung der Bor-Atome durch die BMA-Einheiten hierbei eine größere Rolle spielt als die Wechselwirkung der Fluorid-Ionen mit den noch vorhandenen Diol-Einheiten.

### 3.3.4.4 Viskositätsmessungen

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand stellt das Viskositätsverhalten immobilisierter chromophorer Arylboronsäuren in Gegenwart von Fluorid-Ionen dar. Die Viskosität von Lösungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD18-0.6**, **10-cpBD18-1.5** und **10-cpBD40-0.6** sowie der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM ( $c = 10 \text{ mg/mL}$ ) wurden mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters bestimmt. Dabei wurde eine Kapillare des Typs Mikro-Ubbelohde verwendet, welche in einem auf  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperierten Wasserbad fixiert wurde. In dieser Arbeit wurde zur Beurteilung der Viskositätsänderung nach der Wechselwirkung der immobilisierten Arylboronsäuren mit Fluorid-Ionen die relative Viskosität  $\eta_{\text{rel}}$  herangezogen. Diese ist ein Maß für die Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung gegenüber des reinen Lösungsmittels und kann durch folgende Gleichung berechnet werden:<sup>[39]</sup>

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Für die Bestimmung von  $\eta_{\text{rel}}$  wurde die Durchlaufzeit vom Lösungsmittel DCM ( $t_0$ ) und die Durchlaufzeiten der jeweiligen Polymerlösungen ( $t$ ) sowohl mit als auch ohne TBAF gemessen. Die erhaltenen relativen Viskositäten sind in Tabelle 3.19 gezeigt.

**Tabelle 3.19** Relative Viskositäten  $\eta_{\text{rel}}$  von dem 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymer **cpBD18**, von den immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD18-0.6**, **10-cpBD18-1.5** bzw. **10-cpBD40-0.6** und den entsprechenden Bor-Fluorid-Addukten, jeweils gelöst in DCM ( $c = 10 \text{ mg/mL}$ ).

	$\eta_{\text{rel}}$
<b>cpBD18</b>	1.40

	$\eta_{\text{rel}}(\text{B})$	$\eta_{\text{rel}}(\text{B}\cdot\text{F}^-)$	$\Delta\eta_{\text{rel}}$
<b>10-cpBD18-0.6</b>	1.51	1.32	0.19
<b>10-cpBD18-1.5</b>	1.60	1.26	0.34
<b>10-cpBD40-0.6</b>	1.44	1.23	0.21

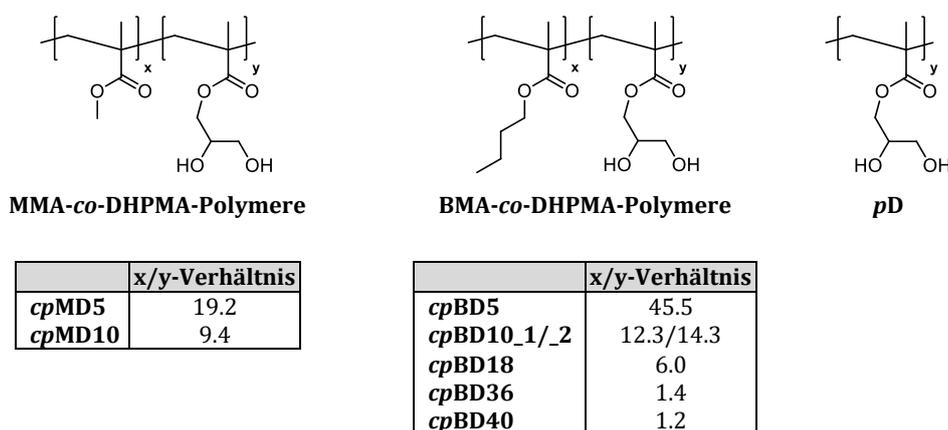
Das zur Herstellung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **10-cpBD18-0.6** und **10-cpBD18-1.5** verwendete Ausgangscopolymer **cpBD18** weist eine relative Viskosität von  $\eta_{\text{rel}} = 1.40$  auf. Durch die Immobilisierung der Arylboronsäure **10-OH** an dieses Copolymer erhöht sich, wie zu erwarten, die Viskosität, da sich die Polymerketten bedingt durch die Größe der chromophoren Einheiten weniger zusammenknäulen können. Zudem ist eine Viskositätssteigerung mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad zu beobachten (**10-cpBD18-0.6**  $\rightarrow$  **10-cpBD18-1.5**). Ein Vergleich mit **10-cpBD40-0.6** kann hierbei nicht erfolgen, da dieses im Verhältnis zu dem ent-

sprechenden Ausgangscopolymer **cpBD40** betrachtet werden müsste. Die Bestimmung der relativen Viskosität von **cpBD40** ist aber aufgrund der schlechten Löslichkeit in DCM nicht möglich. Durch die Wechselwirkung mit Fluorid-Ionen wird für jede der drei immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren eine deutliche Viskositätsabnahme gefunden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich die gebildeten Ionenpaare entlang der Polymerkette durch Ionenpaar- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammenlagern und dadurch dichter gepackte Polymerknäuel resultieren.<sup>[237]</sup> Je mehr B·F<sup>-</sup>-Einheiten, bedingt durch die in den immobilisierten Arylboronsäuren vorliegenden Bor-Atome, generiert werden, desto mehr sinkt auch, wie zu erwarten, die Viskosität ( $\Delta\eta_{\text{rel},10\text{-cpBD18-0.6}} < \Delta\eta_{\text{rel},10\text{-cpBD18-1.5}}$ ,  $\Delta\eta_{\text{rel},10\text{-cpBD18-0.6}} < \Delta\eta_{\text{rel},10\text{-cpBD40-0.6}}$ ).

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass über polymeranaloge Kondensationsreaktionen neuartige Seitenketten-funktionalisierte Bor-Polyolefine aus 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren und chromophoren Arylboronsäuren zugänglich sind.

Verschiedene 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymere wurden über eine freie radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) bzw. *n*-Butylmethacrylat (BMA) mit 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA) in Gegenwart von AIBN hergestellt. Die 1,2-Propandiol-Einheit des Monomers DHPMA dient dabei als Ankergruppe für die chromophoren Arylboronsäuren. Sowohl für das MMA/DHPMA- als auch für das BMA/DHPMA-System wurden Copolymere mit verschiedenen Zusammensetzungen synthetisiert (Schema 4.1). Zudem wurde das reine Homopolymer **pD** hergestellt.



**Schema 4.1** Hergestellte 1,2-Diol-basierende Methacrylat-(Co-)Polymere und deren Zusammensetzung, ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

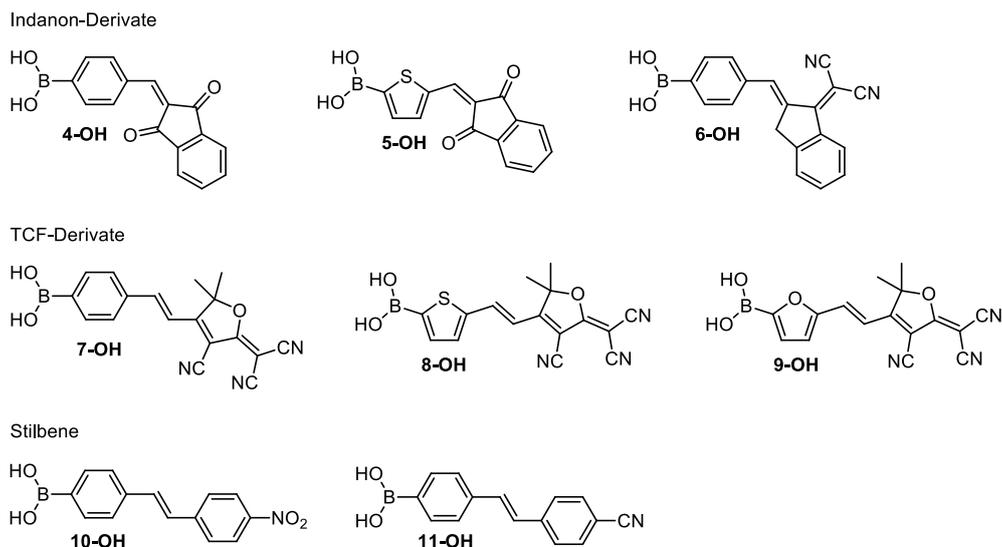
Die Zusammensetzung der jeweiligen Copolymere wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. In Löslichkeitsversuchen zeigten die BMA-co-DHPMA-Polymere vergleichend zu den MMA-co-DHPMA-Polymeren eine bessere Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Daher wurden diese als Ausgangscopolymere für die Immobilisierungen ausgewählt und detaillierter untersucht.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der BMA-co-DHPMA-Polymeren kamen verschiedene Analysemethoden, wie z.B. GPC-, DLS-, DSC- oder ESI-/MALDI-TOF-Untersuchungen zum Einsatz. Zudem wurden die Copolymerisationsparameter des BMA/DHPMA-Systems bestimmt. Als eine weitere Charakterisierungsmethode wurde der Vergleich mit Copolymeren, bei denen ein statistischer Einbau bedingt durch die Polarität der eingesetzten Monomere erwartet wird, herangezogen. Zur Herstellung dieser Copolymere (**cpBD10H** und **cpBD18H**) wurde DHPMA mit Solketalmethacrylat (SMA) unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie die BMA-co-DHPMA-

Polymere, radikalisch copolymerisiert und nachfolgend die enthaltene Acetonid-Schutzgruppe mittels Hydrolyse entfernt.

- Bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden Werte von  $r_1 = 2.67$  (DHPMA) und  $r_2 = 1.97$  (BMA) erhalten. Jedoch entstanden vorwiegend statistische Copolymere, da die Copolymerisationen zu den BMA-co-DHPMA-Polymeren bis zu deutlich höheren Umsätzen durchgeführt wurde.
- GPC- und DLS-Untersuchungen bestätigen, dass Copolymere mit höheren Diol-Anteil (**cpBD36** und **cpBD40**) aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen Aggregate ausbilden. Ein derartiges Aggregationsverhalten wird bei **cpBD5–cpBD18** nicht beobachtet.
- Die DSC-Untersuchungen weisen bei **cpBD5–cpBD18** lediglich einen Glasübergang auf und belegen damit das Vorliegen von überwiegend statistischen Copolymeren. Bei den Copolymeren **cpBD36** und **cpBD40** wird zusätzlich ein endothermer Prozess erfasst, der vermutlich auf das Aufbrechen intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen der entsprechenden BMA-co-DHPMA-Polymere verdeutlicht zudem, dass diese mit zunehmenden DHPMA-Anteil im Copolymer ansteigen. Beim Erweichungsverhalten können daher Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden.
- Ein weiterer Beleg für den statistischen Einbau der Comonomere BMA und DHPMA liefert der Vergleich der DSC-Kurven von **cpBD10** und **cpBD18** mit denen von **cpBD10H** und **cpBD18H**. Die Copolymere **cpBD10H** und **cpBD18H** weisen ebenfalls nur einen Glasübergang auf. Zudem sind die Glasübergangstemperaturen der vergleichbaren Copolymere nahezu identisch.
- ESI- und MALDI-TOF-Untersuchungen am Beispiel des Copolymers **cpBD10\_1** zeigen, dass neben den copolymeren Strukturen auch geringe Mengen an Homopolymeren **pB** und **pD** vorhanden sind. Dies wird auch für die Copolymere **cpBD5**, **cpBD10\_2** und **cpBD18** erwartet.

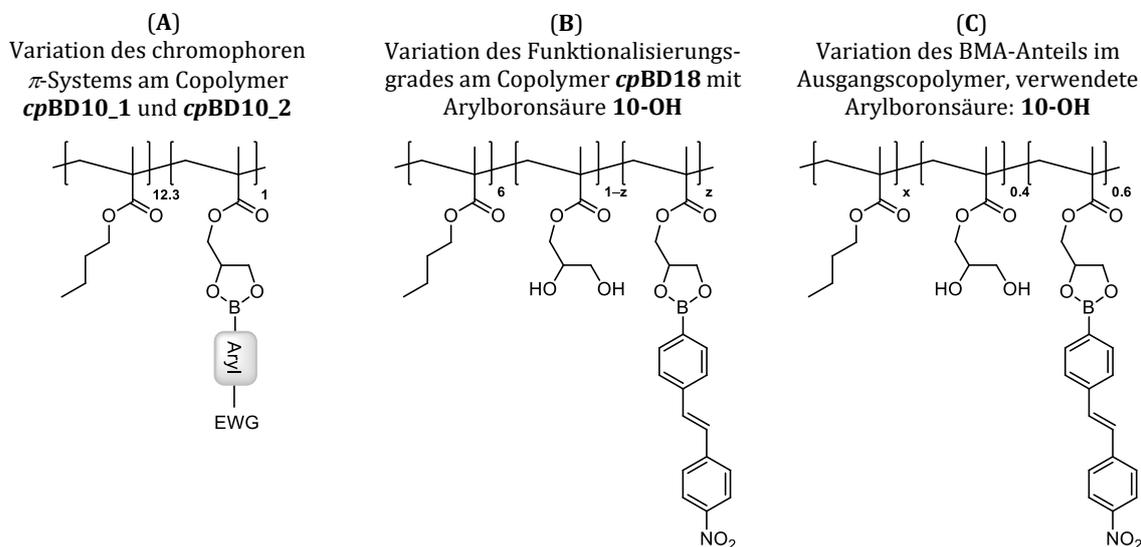
Die Auswahl der Arylboronsäuren beschränkte sich auf monoborylierte Chromophor-Grundgerüste, die in Forschungsarbeiten zu niedermolekularen chromophoren Arylboronsäureestern<sup>[31]</sup> bereits vielversprechende physikochemische Eigenschaften zeigten. Neben der kommerziell erhältlichen 4-Nitrophenylboronsäure, (*E*)-4-( $\beta$ -Nitrovinyl)benzenboronsäure und 4-Cyanophenylboronsäure wurden in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von chromophoren Arylboronsäuren (Schema 4.2) neu hergestellt und an einer polymeren Matrix immobilisiert.



**Schema 4.2** Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit hergestellten chromophoren Arylboronsäuren.

Während die stilbenoiden Arylboronsäuren **10-OH** und **11-OH** über eine einstufige HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung ausgehend von 4-Formylphenylboronsäure zugänglich waren, erfolgte die Herstellung der Arylboronsäuren **4-OH–9-OH** über eine KNOEVENAGEL-Kondensation. Aufgrund der Boroxin-Bildung in der Wärme wurden die Formylarylboronsäuren hierfür zuvor mit Ethylenglykol geschützt und nach erfolgreicher KNOEVENAGEL-Kondensation wieder mit dest. H<sub>2</sub>O entschützt. Zur Charakterisierung der chromophoren Arylboronsäuren wurden die NMR- sowie die ATR-FTIR-Spektroskopie herangezogen. Bei der Herstellung thiophenhaltiger Arylboronsäuren findet z.T. eine Protodeboronierung statt, bei der jeweils die entsprechende borfreie Spezies als Nebenprodukt entsteht. Die thermischen Eigenschaften der chromophoren Arylboronsäuren wurden mittels DSC- und TGA-MS-Messungen untersucht.

Die Herstellung der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren erfolgte unter Berücksichtigung von drei verschiedenen Kriterien (Schema 4.3):



**Schema 4.3** Kriterien, nach denen immobilisierte chromophore Arylboronsäuren hergestellt wurden.

Zudem wurden niedermolekulare Modellverbindungen basierend auf 1,2-Propandiol synthetisiert, um u.a. die Charakterisierung der immobilisierten Arylboronsäuren zu erleichtern. Mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ - und ATR-FTIR-Spektroskopie sowie der GPC konnte der Erfolg der jeweiligen polymeranalogen Reaktion bestätigt werden. Der Funktionalisierungsgrad wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ - sowie UV/vis-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt. GPC-Untersuchungen der immobilisierten Arylboronsäuren mit variablen BMA-Anteil (**C**) ergaben für **10-cpBD5-0.6–10-cpBD18-0.6** eine zu erwartende Intensitätszunahme bzw. für **10-cpBD36-0.6** und **10-cpBD40-0.6** eine Intensitätsabnahme des Lichtstreuensignals vergleichend zu dem jeweiligen Ausgangscopolymer. Vermutlich wird die in den Ausgangscopolymeren **cpBD36** und **cpBD40** gefundene Aggregatbildung durch die Reaktion mit Arylboronsäure unterbunden.

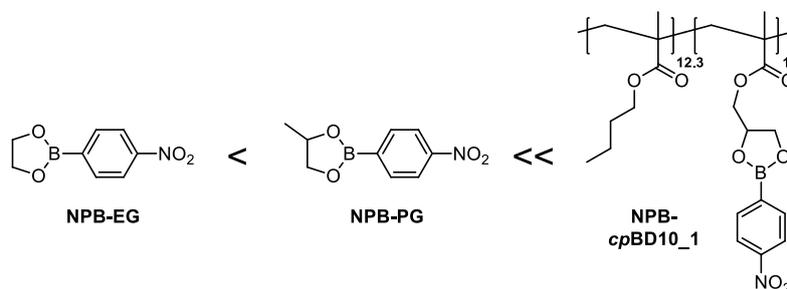
Die erhaltenen immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren wurden auf ihre optischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Die UV/vis-Spektren der immobilisierten Arylboronsäuren (**A**) sind mit denen der entsprechenden Modellverbindung nahezu identisch. Die verwendete polymere Matrix hat somit keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Chromophors.
- Die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren (**A–C**) weisen jeweils eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden Ausgangscopolymere auf. Mit zunehmenden DHPMA-Anteil im Copolymer (**C**) wird diese weiter erhöht.
- Die Glasübergangstemperaturen der immobilisierten Arylboronsäuren liegen jeweils deutlich über der des Ausgangscopolymers. Ursache dafür ist die eingeschränkte Kettenbeweglichkeit bedingt durch die sterisch anspruchsvollen chromophoren Einheiten und deren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen untereinander.

Je größer das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem der Arylboronsäure (**A**) ist, desto höher wird der  $T_G$ . Eine Erhöhung des  $T_G$  wird auch durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen CN-Gruppen einzelner chromophorer Einheiten beobachtet. Zudem besteht eine starke Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen vom Funktionalisierungsgrad (**B**). Dabei wird der  $T_G$  umso höher, je mehr Diol-Einheiten mit **10-OH** funktionalisiert sind. Der bei den BMA-co-DHPMA-Polymeren beobachtete Trend der Glasübergangstemperaturen bleibt bei den immobilisierten Arylboronsäuren mit variablen BMA-Anteil (**C**) bestehen. Die Temperaturdifferenz zwischen dem jeweiligen Ausgangscopolymer und der immobilisierten Arylboronsäure nimmt jedoch mit steigendem DHPMA-Anteil und damit verbunden steigendem Chromophor-Anteil zu.

Neben der Synthese und Charakterisierung immobilisierter Arylboronsäuren standen zudem hydrolytische Stabilitätsuntersuchungen sowie Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen im Fokus.

- Die hydrolytische Stabilität der immobilisierten Arylboronsäure **NPB-*cp*BD10\_1** (siehe Schema 4.4) ist dabei deutlich höher als die entsprechenden niedermolekularen Modellverbindungen basierend auf Ethylenglykol (**NPB-EG**) bzw. 1,2-Propandiol (**NPB-PG**).

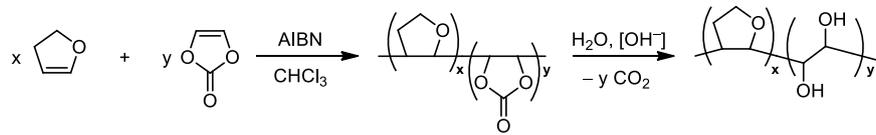


**Schema 4.4** Qualitative Abschätzung der hydrolytischen Stabilität der Arylboronsäureester **NPB-EG**, **NPB-PG** und **NPB-*cp*BD10\_1**.

- Das Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen ist bei den untersuchten immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren (**A**) vergleichbar mit dem der entsprechenden Modellverbindungen und bestätigt dabei die Anwendung als potentielle Anionensensoren.
- Bei der Polymerklasse **B** wird zur Einstellung einer 1:1-Stöchiometrie der Bor-Fluorid-Addukte mehr TBAF benötigt, je weniger Arylboronsäure funktionalisiert wurde bzw. je mehr Rest-Diol-Einheiten noch vorhanden sind. Dies ist auf die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungskomplexen zwischen den Fluorid-Ionen und den Diol-Einheiten zurückzuführen.
- Bei den Titrationsexperimenten der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit variablen BMA-Anteil (**C**) ist mit steigendem BMA-Anteil tendenziell mehr TBAF notwendig, um das Gleichgewicht auf die Seite der Bor-Fluorid-Addukte zu verschieben.
- Fluoreszenz-spektroskopische Untersuchungen immobilisierter stilbenoider Bor-Fluorid-Addukte in DCM sind vergleichbar zu denen der niedermolekularen Bor-Fluorid-Addukte. **10-*cp*BD10-1·F<sup>-</sup>** weist wie **10-PG·F<sup>-</sup>** eine ausgeprägte Fluoreszenzaktivität in DCM auf. Die polymere Umgebung beeinträchtigt somit nicht die Fluoreszenzaktivität des Chromophors.

Für zukünftige Arbeiten bietet die vorliegende Arbeit verschiedene Anknüpfungspunkte. Der Austausch u.a. der polymeren Matrix ist zum einen denkbar. Dabei können prinzipiell alle Polymermaterialien mit Diol-Funktionen in Erwägung gezogen werden. Interessant wäre jedoch die Herstellung eines Copolymers, welches im Vergleich zu den 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymeren das Borchromophor direkt am Polymerrückgrat immobilisieren kann. Ein mögliches Ausgangscopolymer könnte z.B. Poly(tetrahydrofuran-2,3-diyl)-*co*-(1,2-dihydroxyethylen) sein, dass wie die BMA-*co*-DHPMA-Polymere sowohl hydrophobe als auch hydrophile Gruppen

enthält. Dieses lässt sich über eine Copolymerisation von 2,3-Dihydrofuran und Vinylencarbonat sowie anschließender Hydrolyse herstellen (Schema 4.5).<sup>[238]</sup>



**Schema 4.5** Herstellung von Poly(tetrahydrofuran-2,3-diyl)-*co*-(1,2-dihydroxyethylen).<sup>[238]</sup>

Untersuchungsgegenstand könnte hierbei u.a. der Vergleich dieser Copolymere mit den BMA-*co*-DHPMA-Polymeren hinsichtlich der Zugänglichkeit der Borchromophore an die Diol-Einheiten sowie der Hydrolysestabilität sein.

Ein interessanter Aspekt für zukünftige Arbeiten ist zum anderen die Integration von chromophoren Arylboronsäuren in kovalente Polymernetzwerke. Selbstheilende Polymernetzwerke, die durch dynamische Boronsäureester-Bindungen eingestellt werden können, stellen derzeit ein wachsendes Forschungsgebiet dar.<sup>[239]</sup> Denkbar ist es, dass z.B. die immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren mit variablen Funktionalisierungsgrad (**B**) mit Bisboronsäuren versetzt werden und derartige Netzwerke ausbilden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Ausgangsverbindungen

Alle verwendeten **Lösungsmittel** wurden nach Standardmethoden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre getrocknet und vor ihrem Einsatz frisch destilliert oder in spektroskopischen Reinheitsgraden käuflich erworben.

Vor der Durchführung der Copolymerisationsversuche wurden die in den **Monomeren** enthaltenen Stabilisatoren entfernt. Methylmethacrylat (MMA, Sdp. 101 °C, stab. mit 100 ppm HQ) und *n*-Butylmethacrylat (BMA, Sdp. 163 °C, stab. mit 100 ppm HQ) wurden dabei mit 100 mL einer 10-prozentigen Natronlauge gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum (MMA: 60 mbar, bei 40 °C; BMA: 5–8 mbar, bei 100 °C) destilliert und unter Argon-Atmosphäre bei –20 °C gelagert. Das höhersiedende Monomer 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA, Sdp. 140 °C bei ~1 mbar, stab. mit 20 ppm MEHQ) wurde, gelöst in DCM, über eine Inhibitor-Entfernungssäule der Firma Sigma-Aldrich gegeben. Nachfolgend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene entstabilisierte Monomer wurde ebenfalls unter Argon-Atmosphäre bei –20 °C gelagert.

Die für die Synthesen erforderlichen **Edukte** wurden entweder im Handel erworben und ohne weitere Reinigung verwendet (Tabelle 5.1) oder zuvor nach den folgenden Literaturzitate hergestellt: (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat<sup>[87,240]</sup>, 4-(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-nitrobenzen (NPB-EG)<sup>[241]</sup>, 1-(Dicyanomethylen)indan (DCI)<sup>[242]</sup> und 2-(Dicyanomethylen)-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran (TCF)<sup>[243]</sup>.

**Tabelle 5.1** Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien (Reinheitsgrad)	Herkunft
Natriumethoxid (96 %); Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid, 1 M in THF; 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (97 %)	ABCR
Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat (98 %); 1,3-Indandion (97 %); Malononitril (99 %); 4-Nitrophenylboronsäure (97 %); 1,2-Propandiol (99 %)	Acros
Piperidin (99 %); ( <i>E</i> )-4-( $\beta$ -Nitroviny)benzenboronsäure (97 %); Benzyltrimethylsilan (98 %); Methacryloylchlorid (97 %)	Alfa Aesar
Methylmethacrylat (99 %); Triethylamin (99.5 %) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) ( $\geq$ 98 %)	Carl Roth Fluka
4-Acetylphenylboronsäure (98 %); 5-Formylfuran-2-boronsäure (98 %); 4-Formylphenylboronsäure (98 %); 5-Formylthiophen-2-boronsäure (97 %)	Fluorochem
1-Indanon (zur Synthese); Kalium- <i>tert</i> -butanolat (98 %)	Merck
Ethylenglykol (> 99 %)	Riedel-de Haën
DL-1,2-Isopropylidenglycerol (98 %)	Sigma Aldrich
Diethyl-(4-cyanobenzyl)phosphonat (> 98 %); 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon (95 %)	TCI
<i>n</i> -Butylmethacrylat (99 %)	Chemikalienausgabe TU Chemnitz

## 5.2 Analytische Messmethoden und Parameter

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Flüssig-NMR-Experimente wurden an dem Gerät der Firma Bruker, Typ Avance 250 mit einer  $^1\text{H}$ -Messfrequenz von 250.1 MHz, einer  $^{13}\text{C}$ -Messfrequenz von 62.9 MHz und einer  $^{11}\text{B}$ -Messfrequenz von 80.2 MHz durchgeführt. Die Referenzierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte intern auf das jeweilige Lösungsmittelrestsignal (Tabelle 5.2). Als relativer Standard diente  $\text{SiMe}_4$  mit  $\delta = 0$  ppm. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden extern auf Bortrifluoridetherat ( $\delta = 0$  ppm) referenziert.

**Tabelle 5.2** Referenzsignale für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.<sup>[244]</sup>

NMR-Lösungsmittel	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]	
	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren
Aceton- $\text{d}_6$	2.05	29.84 206.26
$\text{CDCl}_3$	7.26	77.16
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.32	53.84
DMSO- $\text{d}_6$	2.50	39.52
THF- $\text{d}_8$	1.72	25.31
	3.58	67.21

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger Verbindungen wurden an einem UNITY INOVA 400 Spektrometer der Firma Varian bei einer Messfrequenz von 100.6 MHz bzw. an einem Gerät der Firma Bruker, Typ Avance III 500 mit einer Messfrequenz von 125.8 MHz aufgenommen.  $^{13}\text{C}$ -Signale von direkt an Bor-Atomen gebundenen Kohlenstoff-Atomen weisen aufgrund des Quadrupolmomentes der  $^{10}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Isotope eine derartige Verbreiterung auf, dass eine Beobachtung unter den gewählten Messbedingungen nicht möglich ist. Alle Experimente wurden bei 25 °C durchgeführt.

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer vorgenommen. Die Aufnahmen erfolgten bei 400.1 MHz ( $^1\text{H}$ -MAS), 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS) und 128.4 MHz ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -ECHO-MAS). Die Proben wurden in 3.2 mm Zirkoniumoxid-Rotoren, die mit einer Frequenz von 15 kHz gedreht wurden, mit einer Wiederholzeit von 6 s gemessen. Adamantan diente als externer Referenzstandard ( $\delta = 38.5$  ppm).

Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software MestReNova 6.0. Die Werte für die angegebenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm (parts per million) und Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben.

### ATR-FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 6700 der Firma Thermo Scientific bei 25 °C im ATR-Modus (Abgeschwächte Totalreflexion) des Lehrstuhls der Physikalischen Chemie, Prof. Dr. W. Goedel (TU Chemnitz), aufgenommen. Die Probenkammer wurde hierfür mit einer ATR-Einheit des Typs MIRacle-ATR der Firma PIKE Technologies ausgestattet. Diese Einheit wurde permanent mit trockener und  $\text{CO}_2$ -freier Luft gespült und besaß ein Diamant-ATR-Element,

an welchem in Einfachreflexion gemessen wurde. Zur Aufnahme der Spektren wurden je 64 Scans bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  herangezogen. Mit Hilfe der Software Omnic 7.4 wurde nachfolgend für alle ATR-IR-Spektren eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Es wurden ausschließlich charakteristische IR-Absorptionen der untersuchten Substanzen berücksichtigt. Die Intensität der Banden wurde durch folgende Abkürzungen angegeben: vs = sehr stark (*very strong*), s = stark (*strong*), m = mittel (*medium*) und w = schwach (*weak*).

#### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Untersuchungen wurden am Institut für Polymerforschung in Dresden durchgeführt. Die Bestimmung der Molekulargewichte und der Molmassenverteilungen der synthetisierten Copolymere wurde an einer HPLC-Apparatur, ausgestattet mit einer Pumpe der Serie 1200 (Agilent Technologies), einem RI-Detektor ETA-2020 (Firma Bures), einem MiniDAWN-Lichtstreuendetektor (Wyatt Technology) sowie einer PLgel MIXED-C-Trennsäule (300 x 7.5 mm, 5  $\mu\text{m}$  PSgel, Agilent Technologies) bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran (stab. mit 0.025 % BHT) mit einer Flussrate von 1 mL/min. Eine Konzentration von ca. 3 mg/mL wurde injiziert. Die absoluten Molmassen und Molmassenverteilungen wurden durch den Lichtstreuendetektor bestimmt. Die Interpretation der Elugramme erfolgte durch einen Fit des Molmassen/Elutionsvolumen-Verhältnisses. Brechungsindexinkremente wurden aus dem Separationsvorgang in Kombination mit dem Brechungsindexdetektor bestimmt.

#### Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die DLS-Untersuchungen wurden am Institut für Polymerforschung in Dresden mit dem Gerät Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) durchgeführt. Es wurde jeweils 1 mg der Probe, gelöst in 1 mL THF, in einer Quarzglasküvette vorgelegt und mit 50 Scans à 5 s bei 25 °C gemessen. Insgesamt erfolgten drei Messungen dieser Art, wobei nur 50 % ausgewertet wurden. Effektive Messzeit betrug demzufolge 125 s.

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für die Bestimmung der Massenänderung der Polymerproben in Abhängigkeit der Temperatur wurde ein Gerät der Firma Perkin Elmer (TGA 7) verwendet. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 30–900 °C mit einer Heizrate von 20 K/min. Anschließend wurden diese für 10 min bei 900 °C gehalten. Als Messgas kam Helium mit einem Gasfluss von 20 mL/min zum Einsatz. Jeweils ca. 4.5 mg der Probe wurden dazu in einen Keramik-Tiegel eingewogen.

#### Kombinierte thermogravimetrische Analyse-Massenspektrometrie (TGA-MS)

Die TGA-MS-Analysen wurden an einer Thermo-Mikrowaage des Typs TG 209 F1 Iris® gekoppelt mit einem Massenspektrometer des Typs MS 403C Aëolos® der Firma Netzsch durchgeführt. Die Messungen erfolgten jeweils unter Verwendung eines He-Gasstroms (50 mL/min) in Al-Tiegeln.

Die TGA-MS-Untersuchungen der Arylboronsäuren **4-OH** und **7-OH** wurden in einem Temperaturbereich von 25–300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die polymeren Proben wurden in einem Temperaturbereich von 25–500 °C mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden am Gerät DSC 30 der Firma Mettler Toledo in Aluminium-Tiegeln mit einem Fassungsvermögen von ca. 40 µL unter Verwendung eines Stickstoffstroms von 50 mL/min durchgeführt. Die eingesetzten Tiegeldeckel wurden zuvor jeweils mit einem Loch versehen. Bei der Probenvorbereitung wurde zudem darauf geachtet, dass ähnliche Mengen eingewogen wurden (maximale Abweichung  $\Delta m < 4 \%$ ).

Niedermolekulare Verbindungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in einem Temperaturbereich von 0–400 °C mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen. Von den erhaltenen Copolymeren wurden cyclische Messungen durchgeführt. Dabei wurde zunächst mit einer Heizrate von 20 K/min von –30 °C auf 200 °C geheizt (1. Aufheizen), danach mit einer Abkühlrate von 10 K/min wieder auf –30 °C abgekühlt und anschließend nochmals mit einer Heizrate von 20 K/min auf 250 °C geheizt (2. Aufheizen). Die zweite Aufheizkurve wurde dabei zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur herangezogen, da hier davon ausgegangen werden kann, dass alle Proben die gleiche thermische Vorgeschichte vorweisen. Bei der Auswertung der Glasübergänge wurde die Temperatur angegeben, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht war (Mittelpunktstemperatur). Bei Schmelz-, Siede- und Zersetzungsprozessen wurde die Onsettemperatur angegeben. Die Darstellung der DSC-Thermogramme erfolgte mit dem Programm OriginPro 2016G.

#### ESI-Massenspektrometrie

Die Aufnahme der ESI-Massenspektren wurde an der Friedrich-Schiller-Universität Jena am Lehrstuhl Organische Chemie II durchgeführt. Die Proben **cpBD10\_1** und **10-cpBD10\_1** wurden an einem MikroTOF Q-II Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonics analysiert, welches bei 4.5 kV und einer Desolvationstemperatur von 180 °C im positiven Ionenmodus arbeitete. Als Vernebler und Trocknungsgas diente Stickstoff. Alle Fraktionen wurden unter Verwendung einer konstanten Flussrate der Probenlösung (3 µL/min) mit Hilfe einer automatischen Spritzenpumpe injiziert. Das Gerät wurde im m/z-Bereich von 50–3000 mit einem Kalibrierstandard (ESI-L Low Concentration Tuning Mix) kalibriert, der von Agilent Technologies geliefert wurde. Alle Daten wurden über die Bruker Data Analysis Software Version 4.2 verarbeitet.

#### MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF-Untersuchungen der Proben **cpBD10\_1** und **10-cpBD10\_1** erfolgten an der Friedrich-Schiller-Universität Jena am Lehrstuhl Organische Chemie II. Dabei wurde an einem Gerät des Typs Ultraflex III ToF/ToF Instrument der Firma Bruker Daltonics gearbeitet, welches mit einem Nd-YAG-Laser und einer Kollisionszelle ausgestattet war. Alle Spektren wurden im

positiven und linearen oder reflektorischen Modus gemessen. Das Massenspektrometer wurde vor jeder Messung mit einem externen PMMA-Standard von der Polymer Standard Service GmbH kalibriert. Für die Probenvorbereitung wurden separate Lösungen des Polymers (10 mg/mL in  $\text{CHCl}_3$ ), des *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitrils (30 mg/mL in  $\text{CHCl}_3$ , Matrixsubstanz) und des Natriumiodids (Dotierungssalz) hergestellt und nach der Mikro-Spotting-Technik gemischt. Etwa 0.5 mL der Mischung wurde auf die Zielplatte aufgetragen.

#### Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Heiztischmikroskop Polytherm A mit digitaler Temperaturmesseinrichtung der Firma Wagner & Munz ohne Korrektur.

#### Elementaranalyse

Die Doppelbestimmung der Elementaranalysen erfolgte am Arbeitskreis Anorganische Chemie (Prof. Dr. Heinrich Lang), an einem Analysengerät Flash EA 112 Series der Firma Thermo, bzw. am Arbeitskreis Organische Chemie (Prof. Dr. Klaus Banert), an einem Elementanalysator Vario EL der Firma Elementar Analysengeräte GmbH.

#### UV/vis-Spektroskopie

Für die UV/vis-Untersuchungen wurde ein Einstrahl-Simultanspektrometer des Typs MCS 400 der Firma Carl Zeiss Jena GmbH verwendet. Zur Erzeugung der UV-Strahlung wurde eine Deuteriumlampe CLD 300 (Arbeitsbereich 210–600 nm) und zur Erzeugung der vis-Strahlung eine Xenonleuchte CLX 11 (Arbeitsbereich 300–1010 nm) eingesetzt. Zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten wurden die UV/vis-Absorptionsspektren in kommerziellen Quarzglas-küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm gemessen. Die TBAF-Titrationen erfolgten hingegen in einem Mess-Schlumpf mit aufgesetzter UV/vis-Tauchsonde. 20 mL der Farbstoff-Stammlösung wurden jeweils vorgelegt und mit einer 0.05 M bzw. 0.1 M TBAF-Lösung mittels einer 10  $\mu\text{L}$ -Spritze zur Stammlösung titriert. Die Lösung wurde währenddessen gerührt und nach jeder Zugabe ein UV/vis-Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Farbstoffkonzentration wurde durch das Titrieren der TBAF-Lösung nicht verändert, lediglich das Gesamtvolumen wurde minimal vergrößert. Bei der Berechnung der TBAF-Konzentration wurde dies berücksichtigt.

Als Referenz diente jeweils das verwendete Lösungsmittel. Die Steuerung des Spektrometers sowie die Darstellung und Auswertung der UV/vis-Absorptionsspektren erfolgte durch das Computerprogramm WIN-Aspect 1.3.1.

#### Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenzmessungen wurden an einem FluoroMax<sup>®</sup>-4 Spektrofluorometer der Firma HORIBA Jobin Yvon durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer 150 W Xenon-Lampe. Die Spaltbreite am Ein- und Ausgangspalt betrug bei allen Messungen 1 nm.

## 5.3 Polymerisationsvorschriften

### 5.3.1 Radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat bzw. *n*-Butylmethacrylat mit 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (Syntheseroute IIa)

Allgemeine Vorschrift für die freie radikalische Copolymerisation in Lösung:

Die in Tabelle 5.3 aufgeführten Mengen an Methylmethacrylat (MMA) bzw. *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (DHPMA) werden unter inerten Reaktionsbedingungen in einem ausgeheizten Dreihalskolben vorgelegt und mit DMF als Lösungsmittel versetzt. Als Initiator werden 1.5 mol-% AIBN (bezogen auf Gesamtstoffmenge der Monomere) eingesetzt.

**Tabelle 5.3** Reaktionsansätze zur Herstellung von **MMA-co-DHPMA-** bzw. **BMA-co-DHPMA-Polymeren** mit Angaben über die eingesetzten Stoffmengen der Edukte, die Reaktionsbedingungen sowie die verwendeten Fällungsmittel.

Copolym.	MMA/BMA (x)	DHPMA (y)	x/y	AIBN	n <sub>I</sub> /n <sub>M</sub> <sup>a</sup> [mol-%]	LM/ M <sup>b</sup>	Zeit [h]	Fällungs- mittel
<b>cpMD5</b>	4.048 g MMA (40.43 mmol)	0.335 g (2.09 mmol)	19.4	106.8 mg (0.65 mmol)	1.53	3.25	4	Et <sub>2</sub> O
<b>cpMD10</b>	3.993 g MMA (39.88 mmol)	0.639 g (3.99 mmol)	10.0	109.8 mg (0.67 mmol)	1.52	3.08	4	Et <sub>2</sub> O
<b>cpBD5</b>	5.322 g BMA (37.43 mmol)	0.292 g (1.82 mmol)	20.6	94.4 mg (0.57 mmol)	1.46	1.01	5	MeOH
<b>cpBD10_1</b>	8.880 g BMA (62.45 mmol)	1.108 g (6.92 mmol)	9.0	175.3 mg (1.07 mmol)	1.54	1.00	5	<sup>c</sup>
<b>cpBD10_2</b>	8.880 g BMA (62.45 mmol)	1.108 g (6.92 mmol)	9.0	175.5 mg (1.07 mmol)	1.54	1.14	5	<sup>c</sup>
<b>cpBD18</b>	4.458 g BMA (31.35 mmol)	1.070 g (6.68 mmol)	4.7	98.1 mg (0.60 mmol)	1.57	1.13	5	<sup>c</sup>
<b>cpBD36</b>	1.836 g BMA (12.91 mmol)	1.175 g (7.34 mmol)	1.8	50.9 mg (0.31 mmol)	1.53	1.76	4	Et <sub>2</sub> O
<b>cpBD40</b>	1.997 g BMA (14.04 mmol)	1.498 g (9.35 mmol)	1.5	57.4 mg (0.35 mmol)	1.49	1.69	2	Et <sub>2</sub> O

<sup>a</sup> Verhältnis von Initiator zu Monomergemisch, bezogen auf die eingesetzte Gesamtstoffmenge

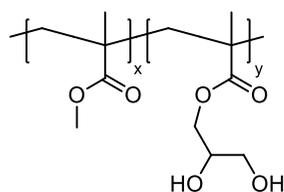
<sup>b</sup> Lösungsmittel-Monomer-Verhältnis, bezogen auf das eingesetzte Volumen

<sup>c</sup> Ausfällung in *n*-Hexan erfolgt erst nach Aufarbeitung mit H<sub>2</sub>O/DCM

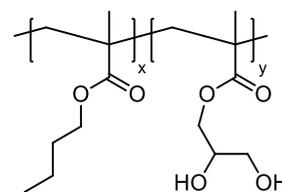
Das Monomergemisch wird ca. 30 min mit Argon entgast und daraufhin in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach der in der Tabelle 5.3 angegebenen Polymerisationszeit werden die Copolymerisationsansätze durch Eiskühlung und Verdünnung mit DMF abgebrochen. Die Polymerlösungen werden unter Rühren langsam in das 15-fache Volumen des entsprechenden Fällungsmittels (siehe Tabelle 5.3) getropft. Die jeweiligen Suspensionen werden 10 min bei 12000 rpm zentrifugiert und die überstehenden Lösungen nachfolgend abdekantiert. Die erhaltenen Copolymere werden nochmals mit dem Fällungsmittel gewaschen.

Die Aufarbeitung der Copolymere **cpBD10** und **cpBD18** erfolgt hingegen über mehrere Reinigungsschritte. Die entsprechenden Polymerlösungen werden zunächst in DCM aufgenommen und mit dest. H<sub>2</sub>O (3x je 100 mL) extrahiert. Nach Phasenseparation werden die organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die konzentrierten Polymerlösungen werden nun in *n*-Hexan ausgefällt, zentrifugiert und nochmals gewaschen.

Alle Copolymere werden im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

**MMA-co-DHPMA-Polymere**

**Aussehen:**  
farblose, spröde  
Feststoffe

**BMA-co-DHPMA-Polymere**

**Aussehen:**  
farblose, leicht dehnbare  
Feststoffe

**Tabelle 5.4** Ausbeuten,  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. ATR-FTIR-spektroskopische Daten sowie die Ergebnisse aus GPC- und DSC-Untersuchungen der erhaltenen **MMA-co-DHPMA-Polymere**.

Copolymer	Ausbeute	$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (250.1 MHz) $\delta$ [ppm]	Zusammen- setzung <sup>a</sup> x/y [mol-%]	ATR-FTIR- Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	GPC (THF, LS-Detektor)			DSC [°C]
					$M_n$ [kg/mol]	$M_w$ [kg/mol]	PDI	
<i>cpMD5</i>	3.407 g (78 %)	in DMSO- $d_6$ : 0.28–1.23 ( $-\text{CH}_3$ ), 1.44–2.29 ( $-\text{CH}_2-$ ), 3.55 ( $-\text{OCH}_3$ ), 3.39–3.90 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$ , $\text{CH}-\text{OH}$ , $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.64 ( $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.87 ( $\text{CH}-\text{OH}$ )	19.2	3514 [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2996 [ $\nu_{\text{C-H}}$ , $\text{OCH}_3$ ], 2949 [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1723 [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1435 [ $\delta_{\text{C-H}}$ , $\text{OCH}_3$ ], 1270 [ $\delta_{\text{O-H}}$ ], 1240 [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1145 [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat], 1060 [ $\nu_{\text{C-O}}$ , Alkohol]	– <i>b</i>	– <i>b</i>	– <i>b</i>	123 ( $T_G$ ) 212 (endo)
<i>cpMD10</i>	3.310 g (71 %)		9.4		25	49	1.96	110 ( $T_G$ ) 203 (endo)

**Tabelle 5.5** Ausbeuten,  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. ATR-FTIR-spektroskopische Daten sowie die Ergebnisse aus GPC- und DSC-Untersuchungen der erhaltenen **BMA-co-DHPMA-Polymere**.

Copolymer	Ausbeute	$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (250.1 MHz) $\delta$ [ppm]	Zusammen- setzung <sup>a</sup> x/y [mol-%]	ATR-FTIR- Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	GPC (THF, LS-Detektor)			DSC [°C]
					$M_n$ [kg/mol]	$M_w$ [kg/mol]	PDI	
<i>cpBD5</i>	2.339 g (42 %)	in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ + 1 Tropfen $\text{D}_2\text{O}$ : 0.50–1.27 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_3$ ), 1.39 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_3$ ), 1.60 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.69–2.11 ( $-\text{CH}_2-$ ), 3.67 ( $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.93 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$ , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , $\text{CH}-\text{OH}$ )	45.5	3511 [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2958 [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2934 [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2875 [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1721 [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1466 [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1266 [ $\delta_{\text{O-H}}$ ], 1241 [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1144 [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Meth- acrylat], 1062 [ $\nu_{\text{C-O}}$ , Alkohol]	74	152	2.04	34 ( $T_G$ ) 241 (endo)
<i>cpBD10_1</i>	5.363 g (54 %)		12.3		92	292	3.19	40 ( $T_G$ ) 238 (endo)
<i>cpBD10_2</i>	7.613 g (76 %)		14.3		69	201	2.92	39 ( $T_G$ ) 237 (endo)
<i>cpBD18</i>	2.997 g (54 %)		6.0		86	261	3.04	49 ( $T_G$ ) 243 (endo)
<i>cpBD36</i>	2.221 g (74 %)		1.4		179	1071	5.98	66 ( $T_G$ ) 242 (endo)
<i>cpBD40</i>	2.925 g (84 %)		1.2		194	647	3.33	71 ( $T_G$ ) 233 (endo)

<sup>a</sup> Copolymerzusammensetzung ermittelt über NMR-Spektroskopie

<sup>b</sup> nicht löslich in THF

*Allgemeine Vorgehensweise zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter für das System BMA-DHPMA mittels klassischer Ansätze im Reaktionskolben:*

Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter werden die Comonomere BMA und DHPMA unter inerten Reaktionsbedingungen in einem ausgeheizten Dreihalskolben vorgelegt. 2.5 mL DMF als Lösungsmittel sowie 1 wt-% Benzyltrimethylsilan als Standard werden zu dem Monomergemisch hinzugegeben. Die in der Tabelle 5.6 aufgeführten Copolymerisationsansätze werden mit jeweils 1 mol-% AIBN in einem auf 70 °C vorgeheiztem Ölbad initiiert und bis zu einem Umsatz von etwa 10 % durchgeführt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das jeweilige Reaktionsgemisch mit N<sub>2</sub>/EtOH-Mischung abgekühlt und, wie in Tabelle 5.6 beschrieben, aufgearbeitet. Das ausgefällte Copolymer wird anschließend im Vakuumtrockenschrank (50 °C, ~50 mbar) bis zur Massekonstanz getrocknet. Je nach DHPMA-Anteil im Copolymer werden diese in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder DMSO-d<sub>6</sub> gelöst und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Für die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung (m<sub>1</sub>/m<sub>2</sub>) wird der Integrationsbereich der <sup>1</sup>H-Signale so gewählt, wie es bereits in Kap. 3.1.4 (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie) erfolgte.

Die graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte über die Methode nach FINEMAN und ROSS<sup>[196]</sup>(siehe Kap. 3.1.4.3). Durch eine Auftragung von  $([M_1] \cdot [M_2]^{-1})(1 - m_2 \cdot m_1^{-1})$  gegen  $([M_1]^2 \cdot [M_2]^{-2})(m_2 \cdot m_1^{-1})$  werden dabei die Parameter  $r_1$  als Anstieg und  $r_2$  als Ordinatenabschnitt erhalten.

**Tabelle 5.6** Reaktionsansätze zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter für das System BMA-DHPMA mit Angaben über die Reaktionszeit, den Umsatz und das eingesetzte sowie erhaltene Stoffmengenverhältnis der beiden Monomere zueinander.

Ansatz	Reaktionszeit [min]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	[M <sub>1</sub> ]/[M <sub>2</sub> ]	m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>	Aufarbeitung
<b>1</b>	9.5	6.46	0.1129	0.0590 <sup>b</sup>	Ausfällen in kalten MeOH Ausfällen in H <sub>2</sub> O, Lösen in DCM, nochmaliges Ausfällen in <i>n</i> -Hexan
<b>2_1</b>	9	10.12	0.2524	0.1229 <sup>b</sup>	
<b>2_2</b>	9	6.90	0.2498	0.0930 <sup>b</sup>	
<b>3</b>	9	6.27	0.4288	0.4541 <sup>c</sup>	Ausfällen in kaltem Et <sub>2</sub> O, nochmals 2 d mit Et <sub>2</sub> O geschüttelt
<b>4</b>	9	11.26	0.5158	0.5050 <sup>c</sup>	
<b>5</b>	8	11.77	0.6002	0.6837 <sup>c</sup>	
<b>6</b>	7	0.72	0.7100	0.7636 <sup>c</sup>	
<b>7</b>	6	5.22	0.8189	0.8833 <sup>c</sup>	
<b>8</b>	6	10.26	0.9988	1.1935 <sup>c</sup>	
<b>9</b>	5	4.92	1.2222	1.6261 <sup>c</sup>	
<b>10</b>	5	2.73	1.4354	2.0283 <sup>c</sup>	
<b>11</b>	4.5	2.26	2.3344	— <sup>d</sup>	
<b>12</b>	5	4.88	3.9636	— <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Umsatzbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR gemessen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>c</sup> <sup>1</sup>H-NMR gemessen in DMSO-d<sub>6</sub>; Copolymer enthält nach 6 d Trocknen im Vakuumtrockenschrank immer noch Et<sub>2</sub>O → Et<sub>2</sub>O-Signal wird für die Berechnung der Copolymerzusammensetzung vom Signal des Polymerrückgrates abgezogen

<sup>d</sup> eingeschränkte Löslichkeit in DMSO-d<sub>6</sub>; keine Auswertung über das resultierende Monomerverhältnis im Copolymer möglich

### 5.3.2 1,2-Diol-basierende Methacrylat-Copolymere über radikalische Copolymerisation von *n*-Butylmethacrylat mit Solketalmethacrylat und anschließender Hydrolyse (Syntheseroute IIb)

#### 5.3.2.1 Synthese der BMA-co-SMA-Polymere

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden die in Tabelle 5.7 aufgeführten Mengen an BMA, Solketalmethacrylat (SMA, auch bekannt als (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methacrylat) und das Lösungsmittel DMF unter inerten Reaktionsbedingungen im Argon-Gegenstrom vorgelegt. Etwa 1.5 mol-% AIBN (bezogen auf die Gesamtstoffmenge der beiden Monomere) werden als Initiator hinzugegeben. Das Monomergemisch wird ca. 30 min mit Argon entgast und im Anschluss in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach 5 h werden die Copolymerisationsansätze durch Eiskühlung und Verdünnung mit DMF abgebrochen. Die Polymerlösungen werden unter Rühren langsam in MeOH (15-fache Volumen) getropft. Die ausgefallenen Copolymere werden abzentrifugiert und das überstehende Fällungsmittel abdekantiert. Nach wiederholter Ausfällprozedur werden die erhaltenen Copolymere im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet.

**Tabelle 5.7** Reaktionsansätze zur Herstellung von **BMA-co-SMA-Polymeren** mit Angaben über die eingesetzten Stoffmengen der Edukte sowie die verwendeten Reaktionsparameter.

Copolymer	BMA	SMA	x/y	AIBN	$n_I/n_M^a$ [mol-%]	LM/M <sup>b</sup>
<b>cpBS10</b>	8.882 g (62.46 mmol)	1.388 g (6.93 mmol)	9.0	176.8 mg (1.08 mmol)	1.55	1.07
<b>cpBS18</b>	4.449 g (31.29 mmol)	1.335 g (6.67 mmol)	4.7	98.9 mg (0.60 mmol)	1.59	1.19

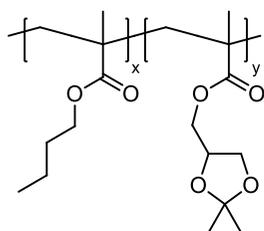
<sup>a</sup> Verhältnis von Initiator zu Monomergemisch, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge

<sup>b</sup> Lösungsmittel-Monomer-Verhältnis, bezogen auf das eingesetzte Volumen

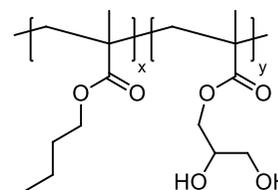
#### 5.3.2.2 Säurekatalysierte Hydrolyse der BMA-co-SMA-Polymere

1.058 g (7.18 mmol) **cpBS10** bzw. 1.049 g (6.92 mmol) **cpBS18** werden in ca. 20 mL THF gelöst. 10 %-ige HCl (5 mL zu **cpBS10**, 10 mL zu **cpBS18**) wird unter Eiskühlung vorsichtig zu den Lösungen getropft. Eine Trübung der Polymerlösungen ist dabei zu beobachten. Zur Verbesserung der Löslichkeit werden die Polymerlösungen für 4 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden diese für 2 d weiter gerührt. Die Aufarbeitung der Polymerlösungen erfolgt zunächst durch Ausfällen in dest. H<sub>2</sub>O. Die ausgefallenen Copolymere werden im Anschluss in DCM aufgenommen. Die DCM-Lösung wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und in *n*-Hexan ausgefällt. Nach Zentrifugieren, Abdekantieren des überstehenden Fällungsmittels und anschließender Trocknung im Vakuum (50 °C, ~ 50 mbar) können die entsprechenden BMA-co-DHPMA-Polymere als farblose Feststoffe erhalten werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der radikalischen Copolymerisation von BMA mit SMA und der anschließenden säurekatalysierten Hydrolyse tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 5.8).

**BMA-co-SMA-Polymere**

**Aussehen:**  
farblose, leicht dehnbare  
Feststoffe

**BMA-co-DHPMA-Polymere**

**Aussehen:**  
farblose, leicht dehnbare  
Feststoffe

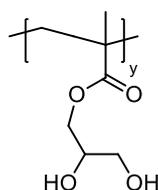
**Tabelle 5.8** Ausbeuten,  $^1\text{H-NMR}$ - bzw. ATR-FTIR-spektroskopische Daten sowie Ergebnisse aus GPC- und DSC-Untersuchungen der **BMA-co-SMA-Polymere** und **BMA-co-DHPMA-Polymere**.

Copolymer	Ausbeute	NMR-Spektroskopie $\delta$ [ppm]		Zusammensetzung <sup>a</sup> x/y [mol-%]	ATR-FTIR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	GPC (THF, LS-Detektor)			DSC [°C]
		$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz)			M <sub>n</sub> [kg/mol]	M <sub>w</sub> [kg/mol]	PDI	
<b>cpBS10</b>	8.247 g (80 %)	in CDCl <sub>3</sub> : 0.55–1.26 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> , –CH <sub>3</sub> ), 1.36 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.40 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.59 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.69–2.19 (–CH <sub>2</sub> –), 3.74 (1H, CH <sub>2</sub> –O–C), 3.92 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> ), 4.06 (1H, O–CH <sub>2</sub> –CH), 4.29 (CH–O–C)	in CDCl <sub>3</sub> : 13.9 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> ), 16.7/18.7 (–C <sub>H</sub> ), 19.5 (O–CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> –CH <sub>3</sub> ), 25.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 26.9 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 30.3 (O–CH <sub>2</sub> – C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 44.9/45.3 (C), 54.4/54.7 (–C <sub>H</sub> –), 64.9 (O–C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 65.4 (O–C <sub>H</sub> –CH), 66.7 (C <sub>H</sub> –O–C), 73.1 (C <sub>H</sub> –O–C), 109.8 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 176.8/177.7/178.0 (C=O)	9.1	2957 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2933 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2873 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O</sub> , Meth- acrylat], 1466 (m) [δ <sub>C–H</sub> ], 1369 (m) [δ <sub>C–H</sub> , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1240 (s) [ν <sub>C–O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C–O–C</sub> , Methacrylat], 844 (m) [ν <sub>C–C</sub> , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	60	170	2.83	35 (T <sub>g</sub> ) 226 (endo)
<b>cpBS18</b>	5.044 g (87 %)	in CDCl <sub>3</sub> : 0.54–1.27 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> , –CH <sub>3</sub> ), 1.39 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.60 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.69–2.15 (–CH <sub>2</sub> –), 3.69 (CH <sub>2</sub> –OH), 3.93 (O–CH <sub>2</sub> –CH, O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> , CH–OH)	in CDCl <sub>3</sub> : 13.8 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> ), 16.6/18.5 (–C <sub>H</sub> ), 19.4 (O–CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> –CH <sub>3</sub> ), 30.3 (O–CH <sub>2</sub> – C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 44.8/45.2 (C), 54.4 (–C <sub>H</sub> –), 63.3 (C <sub>H</sub> –OH), 64.8 (O–C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 66.2 (O–C <sub>H</sub> –CH), 69.8 (C <sub>H</sub> –OH), 176.9/177.6/178.0 (C=O)	5.0	3501 (w) [ν <sub>O–H</sub> ], 2957 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2933 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2873 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O</sub> , Meth- acrylat], 1466 (m) [δ <sub>C–H</sub> ], 1266 (m) [δ <sub>O–H</sub> ], 1241 (s) [ν <sub>C–O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C–O–C</sub> , Methacrylat], 1061 (s) [ν <sub>C–O</sub> , Alkohol]	62.5	278	4.45	37 (T <sub>g</sub> ) 232 (endo)
<b>cpBD10H</b>	0.631 g (61 %)	in CDCl <sub>3</sub> + 1 Tropfen D <sub>2</sub> O: 0.54–1.27 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> , –CH <sub>3</sub> ), 1.39 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.60 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.69–2.15 (–CH <sub>2</sub> –), 3.69 (CH <sub>2</sub> –OH), 3.93 (O–CH <sub>2</sub> –CH, O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> , CH–OH)	in CDCl <sub>3</sub> : 13.8 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> ), 16.6/18.5 (–C <sub>H</sub> ), 19.4 (O–CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> –CH <sub>3</sub> ), 30.3 (O–CH <sub>2</sub> – C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 44.8/45.2 (C), 54.4 (–C <sub>H</sub> –), 63.3 (C <sub>H</sub> –OH), 64.8 (O–C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 66.2 (O–C <sub>H</sub> –CH), 69.8 (C <sub>H</sub> –OH), 176.9/177.6/178.0 (C=O)	9.1	3501 (w) [ν <sub>O–H</sub> ], 2957 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2933 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2873 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O</sub> , Meth- acrylat], 1466 (m) [δ <sub>C–H</sub> ], 1266 (m) [δ <sub>O–H</sub> ], 1241 (s) [ν <sub>C–O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C–O–C</sub> , Methacrylat], 1061 (s) [ν <sub>C–O</sub> , Alkohol]	82	213	2.60	40 (T <sub>g</sub> ) 233 (endo)
<b>cpBD18H</b>	0.692 g (69 %)	in CDCl <sub>3</sub> + 1 Tropfen D <sub>2</sub> O: 0.54–1.27 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> , –CH <sub>3</sub> ), 1.39 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.60 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 1.69–2.15 (–CH <sub>2</sub> –), 3.69 (CH <sub>2</sub> –OH), 3.93 (O–CH <sub>2</sub> –CH, O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> , CH–OH)	in CDCl <sub>3</sub> : 13.8 (O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> ), 16.6/18.5 (–C <sub>H</sub> ), 19.4 (O–CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> –C <sub>H</sub> –CH <sub>3</sub> ), 30.3 (O–CH <sub>2</sub> – C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 44.8/45.2 (C), 54.4 (–C <sub>H</sub> –), 63.3 (C <sub>H</sub> –OH), 64.8 (O–C <sub>H</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ), 66.2 (O–C <sub>H</sub> –CH), 69.8 (C <sub>H</sub> –OH), 176.9/177.6/178.0 (C=O)	5.0	3501 (w) [ν <sub>O–H</sub> ], 2957 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2933 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 2873 (m) [ν <sub>C–H</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O</sub> , Meth- acrylat], 1466 (m) [δ <sub>C–H</sub> ], 1266 (m) [δ <sub>O–H</sub> ], 1241 (s) [ν <sub>C–O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C–O–C</sub> , Methacrylat], 1061 (s) [ν <sub>C–O</sub> , Alkohol]	75	314	4.19	50 (T <sub>g</sub> ) 240 (endo)

<sup>a</sup> Copolymerzusammensetzung ermittelt über NMR-Spektroskopie

### 5.3.3 Radikalische Homopolymerisation von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat

Die radikalische Homopolymerisation von DHPMA erfolgte analog einer Literaturvorschrift.<sup>[198]</sup> Zu einer Lösung aus 2.052 g (12.81 mmol) DHPMA in 8 mL DMF werden 32.8 mg (0.20 mmol) AIBN gegeben. Nach ca. 30 min Entgasen mit Argon wird das Reaktionsgemisch 4 h bei 70 °C gerührt. Die Polymerisation wird durch Eiskühlung gestoppt. Die viskose Lösung wird im 15-fachen Volumen an kaltem Et<sub>2</sub>O ausgefällt, das Polymer wird abzentrifugiert und das überstehende Fällungsmittel abdekantiert. Zur Entfernung von DMF-Rückständen wird das Polymer in H<sub>2</sub>O/Dioxan (1:1) gelöst und wiederholt in kaltem Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Das erhaltene Homopolymer **pD** wird bis zur Massekonstanz bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.



**pD**. – Farbloser Feststoff. – **DSC**: 109 °C ( $T_G$ ). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (m) [ $\nu_{O-H}$ ], 2931 (w) [ $\nu_{C-H}$ ], 2889 (w) [ $\nu_{C-H}$ ], 1710 (vs) [ $\nu_{C=O}$ , Methacrylat], 1449 (m) [ $\delta_{C-H}$ ], 1248 (s) [ $\nu_{C-O}$ ], 1155 (vs) [ $\nu_{C-O-C}$ , Methacrylat], 1045 (vs) [ $\nu_{C-O}$ , Alkohol]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.39–1.22 (–CH<sub>3</sub>), 1.51–2.18 (–CH<sub>2</sub>–), 3.38 (CH<sub>2</sub>–OH), 3.68 (O–CH<sub>2</sub>–CH), 3.92 (CH–OH), 4.70 (CH<sub>2</sub>–OH), 4.94 (CH–OH). – **GPC** (DMAc + 3g/L LiCl, LS-Detektor):  $M_w = 763.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_n = 75.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PDI = 10.07.

## 5.4 Synthesevorschriften

### 5.4.1 Synthese und Charakterisierung von Ethylenglykol-basierenden Formylarylboronsäureestern

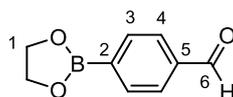
*Allgemeine Synthesevorschrift zur Veresterung von Arylboronsäuren mit Ethylenglykol:*

Es werden äquimolare Mengen an entsprechender Arylboronsäure sowie Ethylenglykol (EG) in einem Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Wasserabscheider, vorgelegt und mit 70–80 mL getrocknetem Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach azeotroper Entfernung des Reaktionswassers wird das Lösungsmittel der entstandenen klaren Lösung im Vakuum entfernt. Es werden jeweils Feststoffe erhalten.

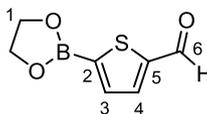
**Tabelle 5.9.** Einwaagen der Edukte und Ausbeuten der Formylarylboronsäureester **1-EG** und **2-EG**.

Verb.	Arylboronsäure	Ethylenglykol	Ausbeute
<b>1-EG</b>	3.000 g (20.01 mmol) FBB	1.245 g (20.06 mmol)	3.497 g (19.87 mmol, 99.3 %)
<b>2-EG</b>	2.003 g (12.84 mmol) FTB	0.800 g (12.88 mmol)	2.087 g (11.47 mmol, 99.3 %)

FBB... 4-Formylbenzenboronsäure; FTB... 5-Formylthiophen-2-boronsäure

**4-(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (1-EG)**<sup>[245]</sup>

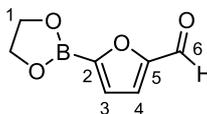
**1-EG.** – Gelbliche Kristalle. – **Smp.** 86–88 °C. – **DSC:** 94 °C (endo), 196 °C (endo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2983 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2915 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2848 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2751 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ , Aldehyd], 1696 (s) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1511 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1368 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1333 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 835 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.40 (s, 4H, H-1), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl), 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl), 10.04 (s, 1H, H-6). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 66.7 (C-1), 129.0 (CH), 135.6 (CH), 138.7 (C), 192.8 (C-6). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 31.4. – **EA:** C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BO<sub>3</sub> (175.98) gef. (ber.): C 61.35 (61.43), H 5.11 (5.15).

**2-(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-5-formylthiophen (2-EG)**

**2-EG.** – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 80–85 °C. – **DSC:** 89 °C (endo), 187 °C (endo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3098 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2987 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2875 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2842 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ , Aldehyd], 1669 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1522 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 1362 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1335 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.40 (s, 4H, H-1), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 9.98 (s, 1H, H-6). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 67.0 (C-1), 136.6 (CH), 138.0 (CH), 149.7 (C-5), 183.4 (C-6). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 29.6. – **EA:** C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BO<sub>3</sub>S (182.00) gef. (ber.): C 46.31 (46.19), H 3.96 (3.88), S 17.95 (17.62).

**2-(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-5-formylfuran (3-EG)**

1.002 g (7.16 mmol) 5-Formylfuran-2-boronsäure und 0.446 g (7.18 mmol) Ethylenglykol werden in 80 mL Toluol suspendiert und auf 65 °C erhitzt. Dabei entsteht allmählich eine klare Lösung. Das bei der Reaktion entstandene Wasser wird innerhalb von 3 h bei 80 °C und 150 mbar mit Toluol azeotrop über eine Mikrodestillationsapparatur abdestilliert. Nach Entfernung der Lösungsmittelreste im Vakuum werden 1.070 g (6.45 mmol, 90.1 %) **3-EG** als gelblicher Feststoff erhalten.



**3-EG.** – Gelblicher Feststoff. – **Smp.** > 122 °C (Zers.). – **DSC:** 74 °C (endo), 127 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3106 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2981 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2906 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2848 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ , Aldehyd], 1665 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1569 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1349 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1306 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 913 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 2,5-disubst. Furan].

- **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 4.40 (s, 4H, H-1), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, H-3 o. H-4), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, H-4 o. H-3), 9.74 (s, 1H, H-6). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 66.9 (C-1), 119.4 (CH), 124.8 (CH), 142.2 (C), 179.0 (C-6). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 27.4.
- **EA**: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BO<sub>4</sub> (165.94) gef. (ber.): C 50.66 (50.67), H 4.25 (4.25).

#### 5.4.2 Synthese und Charakterisierung chromophorer Ethylenglykol-basierender Arylboronsäureester

*Allgemeine Synthesevorschrift zur KNOEVENAGEL-Kondensation:*

Äquimolare Mengen des entsprechenden Formylarylboronsäureesters und der jeweiligen CH-aciden Verbindung werden in wasserfreiem Toluol und ggf. THF bei einer Ölbadtemperatur von ca. 110 °C gelöst. Nach der Zugabe von katalytischen Mengen an Piperidin wird in der in Tabelle 5.10 angegebenen Reaktionszeit unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Argonatmosphäre abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

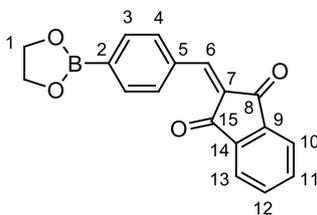
**Tabelle 5.10.** Einwaagen der Edukte, verwendete Parameter und Ausbeuten der chromophoren Arylboronsäureester **4-EG–9-EG**.

Verb.	Formylderivat	CH-acide Verbindung	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Ausbeute
<b>4-EG</b>	1.010 g (5.74 mmol) <b>1-EG</b>	0.834 g (5.70 mmol) 1,3-Indandion	Toluol (15 mL)	5 h	1.379 g (4.53 mmol, 80 %)
<b>5-EG</b>	0.801 g (4.40 mmol) <b>2-EG</b>	0.635 g (4.35 mmol) 1,3-Indandion	Toluol (20 mL)	5 h	0.939 g* (3.03 mmol, 70 %)
<b>6-EG</b>	0.393 g (2.23 mmol) <b>1-EG</b>	0.402 g (2.23 mmol) DCI	Toluol (6 mL)	6 h	0.597 g (1.77 mmol, 79 %)
<b>7-EG</b>	0.531 g (3.02 mmol) <b>1-EG</b>	0.602 g (3.02 mmol) TCF	Toluol/THF (3.33:1, 19.5 mL)	3 h	0.858 g (2.40 mmol, 80 %)
<b>8-EG</b>	0.254 g (1.40 mmol) <b>2-EG</b>	0.279 g (1.40 mmol) TCF	Toluol/THF (2:1, 9 mL)	5 min	0.230 g (0.63 mmol, 45 %)
<b>9-EG</b>	0.199 g (1.05 mmol) <b>3-EG</b>	0.201 g (1.01 mmol) TCF	Toluol/THF (2:1, 7.5 mL)	2 h	0.313 g (0.90 mmol, 89 %)

DCI... 1-(Dicyanomethylen)indan; TCF... 2-(Dicyanomethylen)-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran

\* Produkt enthält zusätzlich 10.7 mol-% von 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-2H-inden-1,3-dion als Nebenprodukt

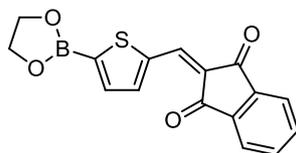
#### 2-([4-{1,3,2-Dioxaborolan-2-yl}phenyl]methyl)-2H-inden-1,3-dion (**4-EG**)



**4-EG.** – Zitronengelber Feststoff. – **DSC**: 172 °C (endo), 176 °C (endo), 338 °C (exo). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3097 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2977 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2909 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1678 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1590 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1370 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1331 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 832 (s) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 737 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 4.41 (s, 4H, H-1), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1H, H-10 o. H-13), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, H-13 o. H-10), 7.89 (s, 1H, H-6), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, H-3 o. H-4),

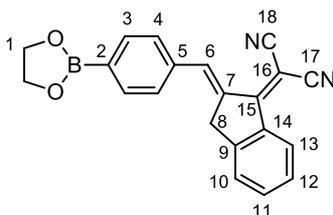
7.99–8.05 (m, 2H, H-11, H-12), 8.43 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, H-4 o. H-3). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 66.7$  (C-1), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 130.5 (C), 133.3 (CH), 135.2 (CH), 135.7 (C), 135.8 (CH), 135.9 (CH), 140.5 (C), 143.0 (C), 146.2 (C-6), 189.2 (C=O), 190.2 (C=O). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.5$ . – **EA**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BO}_4$  (304.10) gef. (ber.): C 70.91 (71.09), H 4.21 (4.31).

## 2-([5-{1,3,2-Dioxaborolan-2-yl}thiophen-2-yl]methylen)-2H-inden-1,3-dion (5-EG)



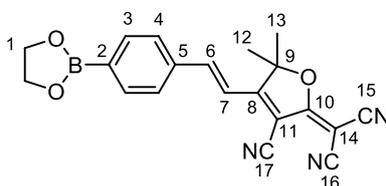
Die Charakterisierung von **5-EG** erfolgt in Form des 1,2-Propandiol-basierenden Boronsäureesters, da diese zusätzlich 10.7 mol-% von 2-(Thiophen-2-ylmethylen)-2H-inden-1,3-dion als Nebenprodukt enthält.

## (E)-1-(Dicyanomethylen)-2-([4-{1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]methylen)indan (6-EG)



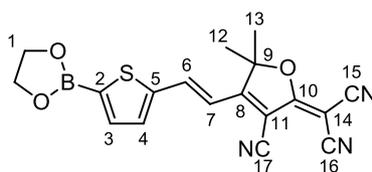
**6-EG**. – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 222–225 °C. – **DSC**: 205 °C (endo), 277 °C (exo). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3081 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2983 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2913 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2215 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1605 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1370 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1331 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1312 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 776 (s) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 723 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. –  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.06 (s, 2H, H-8), 4.36 (s, 4H, H-1), 7.44–7.69 (m, 3H, H-10–H-12), 7.62 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.90 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl), 8.28 (s, 1H, H-6), 8.56 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, H-13). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 38.0$  (C-8), 67.0 (C-1), 70.6 (C-16), 115.3 (CN), 115.6 (CN), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 134.9 (CH), 135.5 (CH), 136.7 (C), 136.9 (C-6), 138.2 (C), 138.3 (C), 148.1 (C), 167.6 (C-15). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31.0$ . – **EA**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BN}_2\text{O}_2$  (338.17) gef. (ber.): C 74.43 (74.59), H 4.46 (4.47), N 8.33 (8.28).

## (E)-4-(-2-[4-{1,3,2-Dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (7-EG)



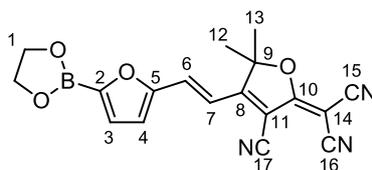
**7-EG.** – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 264–266 °C ( $T_{\text{Smp.}}$ ), > 281 °C ( $T_{\text{Zers.}}$ ). – **DSC:** 262 °C (endo), 323 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2981 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2909 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2228 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1582 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1511 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1370 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1333 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1310 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 978 (s) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 822 (m) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.80 (s, 6H, H-12, H-13), 4.40 (s, 4H, H-1), 7.14 (d,  $^3J_{6,7} = 16.6$  Hz, 1H, H-6 o. H-7), 7.66 (d,  $^3J_{7,6} = 16.6$  Hz, 1H, H-7 o. H-6), 7.69 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.90 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 26.1$  (C-12, C-13), 57.8 (C-14), 66.3 (C-1), 98.1 (C-9), 100.8 (C-11), 110.1 (CN), 111.0 (CN), 111.6 (CN), 116.0 (CH), 128.1 (CH), 135.5 (CH), 136.3 (C), 146.8 (CH), 173.8 (C), 175.3 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31.1$ . – **EA:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}_3$  (357.17) gef. (ber.): C 67.27 (67.25), H 4.46 (4.52), N 11.89 (11.76).

**(E)-4-(-2-[5-{1,3,2-Dioxaborolan-2-yl}thiophen-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (8-EG)**



**8-EG.** – Rotschimmernder Feststoff. – **Smp.** > 228 °C (Zers.). – **DSC:** 225 °C (endo), 263 ° (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3046 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2977 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2913 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2226 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1603 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1572 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1509 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1370 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1347 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1255 (vs) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 970 (s) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (500.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.77 (s, 6H, H-12, H-13), 4.40 (s, 4H, H-1), 6.88 (d,  $^3J_{6,7} = 16.3$  Hz, 1H, H-6 o. H-7), 7.56 (d,  $^3J = 3.5$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.64 (d,  $^3J = 3.5$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.83 (d,  $^3J_{7,6} = 16.3$  Hz, 1H, H-7 o. H-6). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 26.6$  (C-12, C-13), 57.9 (C), 67.0 (C-1), 98.3 (C), 100.0 (C), 110.8 (CN), 111.5 (CN), 112.1 (CN), 115.6 (CH), 135.1 (CH), 138.9 (CH), 139.2 (CH), 146.2 (C), 173.8 (C), 175.9 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 29.1$ . – **EA:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BN}_3\text{O}_3\text{S}$  (363.20) gef. (ber.): C 60.13 (59.52), H 4.17 (3.89), N 10.95 (11.57).

**(E)-4-(-2-[5-{1,3,2-Dioxaborolan-2-yl}furan-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (9-EG)**



**9-EG.** – Dunkelvioletter Feststoff. – **Smp.** > 258 °C (Zers.). – **DSC:** 272 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3123 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2987 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2921 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2230 (s) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1607 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1578 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ],

2,5-subst. Furan], 1536 (s) [ $\nu_{C=C}$ , 2,5-subst. Furan], 1503 (w) [ $\nu_{C=C}$ , polysubst. Furan], 1360 (s) [ $\nu_{B-O}$ ], 1337 (s) [ $\nu_{B-O}$ ], 1308 (vs) [ $\nu_{C-O-B-O-C}$ ], 1260 (vs) [ $\nu_{C-O}$ ], 961 (vs) [ $\delta_{C=C, trans}$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (500.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.75 (s, 6H, H-12, H-13), 4.40 (s, 4H, H-1), 6.96 (d,  $^3J_{6,7} = 16.1$  Hz, 1H, H-6 o. H-7), 7.00 (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.20 (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.54 (d,  $^3J_{7,6} = 16.1$  Hz, 1H, H-7 o. H-6). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 26.4$  (C-12, C-13), 57.8 (C-14), 67.0 (C-1), 98.4 (C), 99.7 (C), 110.9 (CN), 111.6 (CN), 112.2 (CN), 114.3 (CH), 120.0 (CH), 126.6 (CH), 132.3 (CH), 155.1 (C), 173.8 (C), 176.0 (C). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.5$ . – **EA**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BN}_3\text{O}_4$  (347.13) gef. (ber.): C 62.66 (62.28), H 4.27 (4.07), N 12.43 (12.10).

### 5.4.3 Synthese und Charakterisierung chromophorer Arylboronsäuren

*Allgemeine Synthesevorschrift zur Entschützung der chromophoren Arylboronsäureester 4-EG–9-EG:*

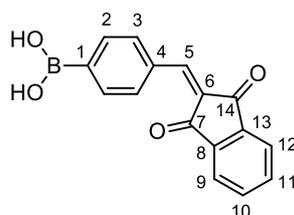
Die jeweiligen chromophoren Arylboronsäureester werden lediglich mit der Menge an Aceton versehen, bei der sich diese Verbindung unmittelbar darin löst. Anschließend wird im großen Überschuss dest. Wasser dazugegeben. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Konzentration des Chromophors in Aceton nicht zu niedrig wird, da es sonst die Fällung der chromophoren Boronsäuren bei Zugabe von Wasser erschwert. Die dabei entstehende Suspension wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der erhaltene Feststoff wird 2 d im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

**Tabelle 5.11.** Eingesetzte Menge der Edukte und Ausbeute der chromophoren Arylboronsäuren **4-OH–9-OH**.

Verb.	Arylboronsäureester	Ausbeute
<b>4-OH</b>	1.365 g (4.49 mmol) <b>4-EG</b>	0.988 g (3.55 mmol, 79 %)
<b>5-OH</b>	0.812 g (2.62 mmol) <b>5-EG</b>	0.673 g (2.37 mmol, 90.5 %)
<b>6-OH</b>	0.406 g (1.20 mmol) <b>6-EG</b>	0.368 g (1.18 mmol, 98.2 %)
<b>7-OH</b>	0.796 g (2.23 mmol) <b>7-EG</b>	0.691 g (2.09 mmol, 93.6 %)
<b>8-OH</b>	0.252 g (0.69 mmol) <b>8-EG</b>	0.162 g (0.48 mmol, 69 %)*
<b>9-OH</b>	0.797 g (2.30 mmol) <b>9-EG</b>	0.570 g (1.78 mmol, 77 %)

\* Produkt enthält zusätzlich 10.2 mol-% von (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran als Nebenprodukt

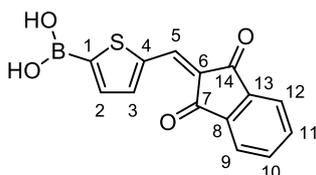
#### 4-([1,3-Dioxo-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden]methyl)phenylboronsäure (**4-OH**)



**4-OH·H<sub>2</sub>O**. – Zitronengelber Feststoff. – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3185 (s) [ $\nu_{O-H}$ ], 1721 (m) [ $\nu_{C=O}$ ], 1677 (vs) [ $\nu_{C=O}$ ], 1592 (vs) [ $\nu_{C=C}$ ], 1374 (s) [ $\nu_{B-O}$ ], 1339 (vs) [ $\nu_{B-O}$ ], 841 (s) [ $\delta_{C-H}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 735 (vs) [ $\delta_{C-H}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. –  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.41 (s, 2H, OH), 7.82–7.87 (m,

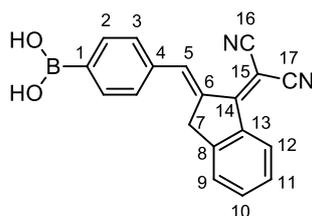
3H, H-5, H-9, H-12), 7.91 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.95–8.00 (m, 2H, H-10, H-11), 8.49 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, H-Aryl). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 123.5$  (C-10 o. C-11), 123.6 (C-11 o. C-10), 130.5 (C), 133.5 (CH), 134.8 (CH), 135.4 (CH), 135.8 (CH), 135.9 (C), 141.0 (C), 143.5 (C), 146.2 (C-5), 189.0 (C=O), 189.6 (C=O). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 27.1$ . – **EA**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (296.08) gef. (ber.): C 64.80 (64.90), H 4.30 (4.43).

### 5-([1,3-Dioxo-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden]methyl)thiophen-2-ylboronsäure (5-OH)



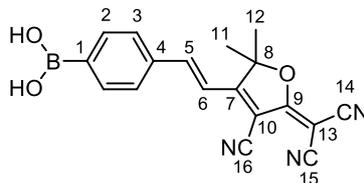
**5-OH·H<sub>2</sub>O**. – Apricotfarbener Feststoff. – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3247 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3090 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1721 (m) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1677 (s) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1584 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , 2,5-disubst. Thiophen], 1372 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1331 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 787 (s) [ $\delta_{\text{C-H}}$ , 2,5-disubst. Thiophen], 745 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. –  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.65 (d,  $^3J_{2,3} = 3.8$  Hz, 1H, H-2 o. H-3), 7.75 (bs, 2H, OH), 7.81–7.84 (m, 2H, H-Aryl), 7.92–7.95 (m, 2H, H-Aryl), 7.98 (s, 1H, H-5), 8.32 (d,  $^3J_{3,2} = 3.8$  Hz, 1H, H-3 o. H-2). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 123.3$  (C-10, C-11), 126.3 (C), 135.5 (CH), 135.5 (CH), 135.6 (CH), 136.7 (CH), 141.3 (C), 141.8 (CH), 142.9 (C), 143.1 (C), 189.0 (C=O), 189.7 (C=O). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 24.6$ . – **EA**:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (302.11) gef. (ber.): C 55.95 (55.66), H 3.74 (3.67), S 10.87 (10.61).

### (*E*)-4-([1-{Dicyanomethylen}-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden]methyl)phenylboronsäure (6-OH)



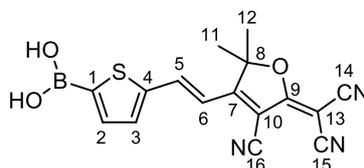
**6-OH**. – Orangefarbener Feststoff. – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3515 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3388 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2927 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2221 (s) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1601 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1331 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 816 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 720 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. –  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.15 (s, 2H, H-7), 7.36 (s, 2H, OH), 7.46–7.52 (m, 1H, H-Aryl), 7.57–7.67 (m, 4H, H-2 o. H-3, H-Aryl), 7.92 (d,  $^3J_{3,2} = 7.3$  Hz, 2H, H-3 o. H-2), 8.34 (s, 1H, H-5), 8.57 (d,  $^3J_{12,11} = 8.0$  Hz, 1H, H-12). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 37.7$  (C-7), 70.2 (C-15), 115.4 (CN), 115.7 (CN), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.6 (CH), 130.3 (CH), 134.9 (CH), 135.2 (CH), 137.2 (C), 137.3 (C-5), 137.4 (C), 138.3 (C), 148.9 (C), 167.3 (C-14). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 25.3$ . – **EA**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BN}_2\text{O}_2$  (312.13) gef. (ber.): C 73.27 (73.11), H 4.14 (4.20), N 9.03 (8.97).

**(E)-4-(2-[4-Cyano-5-{dicyanomethylen}-2,2-dimethyl-2,5-dihydrofuran-3-yl]vinyl)-phenylboronsäure (7-OH)**



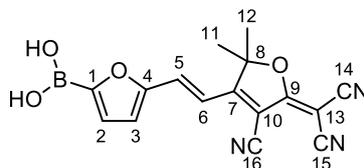
**7-OH.** – Gelb-Orangefarbener Feststoff. – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3295 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3062 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2992 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2232 (s) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1615 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1571 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1507 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1378 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1327 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 972 (m) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans], 823 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.81 (s, 6H, H-11, H-12), 7.25 (d,  $^3J_{5,6}$  = 16.3 Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.43 (s, 2H, OH), 7.74 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, H-Aryl), 7.85 (d,  $^3J_{6,5}$  = 16.3 Hz, 1H, H-6 o. H-5), 7.89 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, H-Aryl). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 25.8 (C-11, C-12), 57.9 (C-13), 99.2 (C-8), 101.6 (C-10), 111.0 (CN), 111.7 (CN), 112.4 (CN), 116.4 (CH), 128.7 (CH), 135.6 (CH), 136.8 (C), 147.8 (CH), 174.7 (C), 176.7 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 28.5. – **EA:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BN}_3\text{O}_3$  (331.13) gef. (ber.): C 65.04 (65.29), H 4.28 (4.26), N 12.36 (12.69).

**(E)-5-(2-[4-Cyano-5-{dicyanomethylen}-2,2-dimethyl-2,5-dihydrofuran-3-yl]vinyl)thiophen-2-ylboronsäure (8-OH)**



**8-OH.** – Dunkelweinroter Feststoff. – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3396 (m) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3083 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2987 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2230 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1605 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1563 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 1532 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 1501 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1379 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1353 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 957 (vs) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.79 (s, 6H, H-11, H-12), 6.97 (d,  $^3J_{5,6}$  = 16.1 Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.57 (d,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 7.63 (d,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 7.69 (s, 2H, OH), 7.99 (d,  $^3J_{6,5}$  = 16.1 Hz, 1H, H-6 o. H-5). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 25.6 (C-11, C-12), 56.9 (C), 98.6 (C-8), 100.5 (C-10), 110.8 (CN), 111.6 (CN), 112.3 (CN), 115.2 (CH), 135.2 (CH), 137.2 (CH), 139.8 (CH), 145.8 (C), 174.1 (C), 176.4 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 25.7. – **HR-MS** (ESI-TOF):  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BN}_3\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]  $m/z$ : ber. 360.0588; gef. 360.0575.

**(E)-5-(2-[4-Cyano-5-{dicyanomethylen}-2,2-dimethyl-2,5-dihydrofuran-3-yl]vinyl)furan-2-ylboronsäure (9-OH)**



**9-OH.** – Dunkelvioletter Feststoff. – **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3461 (m) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3066 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2992 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2228 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1605 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1578 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1536 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1503 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; polysubst. Furan], 1385 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1343 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1260 (vs) [ $\delta_{2,5}$ -disubst. Furan], 971 (vs) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.78 (s, 6H, H-11, H-12), 7.05 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.09 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.12 (d,  $^3J_{5,6} = 16.1$  Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.64 (d,  $^3J_{6,5} = 16.1$  Hz, 1H, H-6 o. H-5), 7.88 (s, 2H, OH). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 25.7 (C-11, C-12), 57.1 (C-13), 98.5 (C), 100.3 (C), 111.0 (CN), 111.5 (CN), 112.3 (CN), 113.7 (CH), 120.8 (CH), 124.3 (CH), 132.8 (CH), 155.0 (C), 174.0 (C), 176.5 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 23.1. – **EA:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BN}_3\text{O}_4$  (321.10) gef. (ber.): C 59.51 (59.85), H 3.70 (3.77), N 13.14 (13.09).

**Spektroskopische Daten für cis-Isomer cis-9-OH**

**$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.68 (s, 6H, H-11, H-12), 6.08 (d,  $^3J_{5,6} = 12.3$  Hz, 1H, H-5 o. H-6), 6.68 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, H-Aryl), 6.94 (d,  $^3J_{6,5} = 12.3$  Hz, 1H, H-6 o. H-5), 6.96 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, H-Aryl), 7.50 (s, 2H, OH).

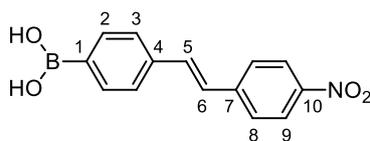
*Allgemeine Synthesevorschrift zur HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion:*<sup>[31,224]</sup>

Das entsprechende Benzyl-diethylphosphonat wird in einem ausgeheizten Schlenkgefäß unter Argonatmosphäre in 10–15 mL wasserfreiem DMF gelöst und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf 0 °C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die angegebene Menge an  $\text{KO}^t\text{Bu}$  im Überschuss zugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 4-Formylphenylboronsäure in 5 mL wasserfreiem DMF zum Reaktionsgemisch zugefügt, wobei eine intensive Färbung resultiert. Danach wird die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und für 20 h unter Ausschluss von Licht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30–50 mL dest. Wasser gegossen und mit einer 1 M HCl-Lösung neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

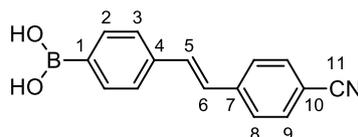
**Tabelle 5.12** Einwaagen der Edukte und Ausbeuten der chromophoren Arylboronsäuren **10-OH** und **11-OH**.

Verb.	Benzyl-diethyl-phosphonat	4-Formyl-phenylboronsäure	$\text{KO}^t\text{Bu}$	Ausbeute
<b>10-OH</b>	1.824 g (6.68 mmol) DNBP	1.004 g (6.70 mmol)	1.497 g (13.34 mmol)	1.577 g (5.86 mmol, 88 %)
<b>11-OH</b>	1.038 g (4.10 mmol) DCBP	0.614 g (4.09 mmol)	1.155 g (10.29 mmol)	0.968 g (3.89 mmol, 94.9 %)

DNBP... Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat; DCBP... Diethyl-(4-cyanobenzyl)phosphonat

**(E)-4-(4-Nitrostyryl)phenylboronsäure (10-OH)**<sup>[98,193]</sup>

**10-OH.** – Orangefarbener Feststoff. – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3506 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3077 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 3027 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1588 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1491 (vs) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1316 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 975 (m) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 841 (s) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.21 (bs, 2H, OH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 16.5 Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 16.5 Hz, 1H, H-6 o. H-5), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-Aryl), 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-Aryl), 8.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 124.5 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 134.1 (CH), 135.2 (CH), 138.8 (C), 144.9 (C), 147.7 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 25.9. – **EA:** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BNO<sub>4</sub> (269.06) gef. (ber.): C 62.30 (62.50), H 4.50 (4.50), N 5.47 (5.21).

**(E)-4-(4-Cyanostyryl)phenylboronsäure (11-OH)**<sup>[31]</sup>

**11-OH.** – Farbloser Feststoff. – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3313 (s) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 3031 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2236 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1605 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1366 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1329 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 974 (m) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 833 (s) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.20 (bs, 2H, OH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 16.5 Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 16.5 Hz, 1H, H-6 o. H-5), 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-Aryl), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-Aryl), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 111.6 (C-11), 116.2 (C-1), 119.1 (C-10), 126.5 (CH), 127.7 (CH), 132.9 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 135.1 (CH), 138.8 (C), 142.8 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 28.2. – **EA:** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>BNO<sub>2</sub> (249.07) gef. (ber.): C 72.00 (72.33), H 4.73 (4.86), N 5.73 (5.62).

**5.4.4 Synthese und Charakterisierung von 1,2-Propandiol-basierenden Arylboronsäureestern als Modellverbindungen**

*Allgemeine Synthesevorschrift zur Veresterung von Arylboronsäuren mit 1,2-Propandiol:*

Es werden äquimolare Mengen an entsprechender Arylboronsäure sowie 1,2-Propandiol (PG) in einem Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Wasserabscheider, vorgelegt und mit 70–80 mL getrocknetem Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach azeotroper Entfernung des Reaktionswassers wird das Lösungsmittel der entstandenen klaren Lösung im Vakuum entfernt. Es werden jeweils Feststoffe erhalten.

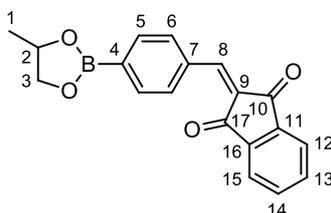
**Tabelle 5.13** Einwaagen der Edukte und Ausbeuten der Modellverbindungen **4-PG–11-PG**, **NPB-PG**, **NVBB-PG** sowie **CPB-PG**.

Verb.	Arylboronsäure	1,2-Propandiol	Ausbeute
<b>4-PG</b>	0.407 g (1.46 mmol) <b>4-OH</b>	0.112 g (1.47 mmol)	0.439 g (1.38 mmol, 94.3 %)
<b>5-PG</b>	0.411 g (1.45 mmol) <b>5-OH</b>	0.110 g (1.45 mmol)	0.442 g (1.36 mmol, 94.3 %)
<b>6-PG</b>	0.143 g (0.46 mmol) <b>6-OH</b>	0.033 g (0.43 mmol)	0.153 g (0.43 mmol, 99.8 %)
<b>7-PG</b>	0.525 g (1.59 mmol) <b>7-OH</b>	0.122 g (1.60 mmol)	0.553 g (1.49 mmol, 93.9 %)
<b>8-PG</b>	0.092 g (0.27 mmol) <b>8-OH*</b>	0.021 g (0.27 mmol)	0.100 g (0.26 mmol, 97.3 %)*
<b>9-PG</b>	0.151 g (0.47 mmol) <b>9-OH</b>	0.036 g (0.47 mmol)	0.166 g (0.46 mmol, 97.9 %)
<b>NPB-PG</b>	1.001 g (6.00 mmol) <b>NPB</b>	0.457 g (6.01 mmol)	1.198 g (5.79 mmol, 96.5 %)
<b>NVBB-PG</b>	0.281 g (1.46 mmol) <b>NVBB</b>	0.114 g (1.50 mmol)	0.336 g (1.44 mmol, 99.1 %)
<b>10-PG</b>	0.390 g (1.45 mmol) <b>10-OH</b>	0.111 g (1.46 mmol)	0.400 g (1.29 mmol, 89 %)
<b>CPB-PG</b>	0.401 g (2.73 mmol) <b>CPB</b>	0.207 g (2.72 mmol)	0.507 g (2.71 mmol, 99.6 %)
<b>11-PG</b>	0.398 g (1.60 mmol) <b>11-OH</b>	0.123 g (1.62 mmol)	0.451 g (1.56 mmol, 97.5 %)

NPB... 4-Nitrophenylboronsäure; NVBB... (*E*)-4-( $\beta$ -Nitrovinyl)benzenboronsäure; CPB... 4-Cyanophenylboronsäure

\* Edukt enthält zusätzlich 10.2 mol-% von (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran als Verunreinigung, welche auch bei der Aufarbeitung des Produkts nicht abgetrennt werden kann.

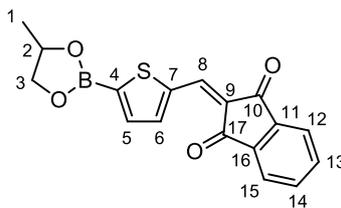
## 2-([4-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]methylene)-2*H*-inden-1,3-dion (**4-PG**)



**4-PG**. – Zitronengelbe Kristalle. – **Smp.** 155–158 °C. – **DSC:** 168 °C (endo), 350 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3091 (w) [ $\nu_{C-H}$ ], 2971 (w) [ $\nu_{C-H}$ ], 1729 (m) [ $\nu_{C=O}$ ], 1678 (s) [ $\nu_{C=O}$ ], 1590 (s) [ $\nu_{C=C}$ ], 1364 (s) [ $\nu_{B-O}$ ], 1320 (s) [ $\nu_{C-O-B-O-C}$ ], 832 (s) [ $\delta_{C-H}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 737 (vs) [ $\delta_{C-H}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (d,  $^3J_{1,2}$  = 6.3 Hz, 3H, H-1), 3.92 (dd,  $^2J_{3,3'}$  = 8.8 Hz,  $^3J_{3,2}$  = 7.3 Hz, 1H, H-3), 4.49 (dd,  $^2J_{3',3}$  = 8.8 Hz,  $^3J_{3',2}$  = 8.0 Hz, 1H, H-3'), 4.72–4.80 (m, 1H, H-2), 7.84 (d,  $^3J$  = 5.8 Hz, 1H, H-12 o. H-15), 7.86 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 1H, H-15 o. H-12), 7.89 (s, 1H, H-8), 7.92 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-Aryl), 7.98–8.06 (m, 2H, H-13, H-14), 8.42 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.9 (C-1), 73.1 (C-3), 74.5 (C-2), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 130.5 (C), 133.2 (CH), 135.2 (CH), 135.7 (C), 135.8 (CH), 135.9 (CH), 140.5 (C), 143.0 (C-9), 146.2 (C-8), 189.2 (C=O), 190.2 (C=O). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 30.9. – **EA:** C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>4</sub> (318.13) gef. (ber.): C 71.46 (71.73), H 4.73 (4.75). – **UV/vis:**  $\epsilon_{DCM}$  (347 nm) = 30100 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

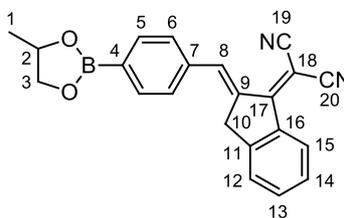
## 2-([5-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}thiophen-2-yl]methylene)-2*H*-inden-1,3-dion (**5-PG**)

0.441 g (1.45 mmol) **5-OH** und 0.110 g (1.45 mmol) 1,2-Propandiol werden in ca. 80 mL getrocknetem Toluol suspendiert und für 2 h bei 60 °C und einem Druck von 600 mbar gerührt. Dabei entsteht allmählich eine klare Lösung. Im Anschluss wird das entstandene Wasser bei 60 °C und einem Druck von ca. 125 mbar azeotrop abdestilliert. Es werden 0.442 g (1.36 mmol, 94.3 %) von **5-PG** als orangefarbener Feststoff erhalten.



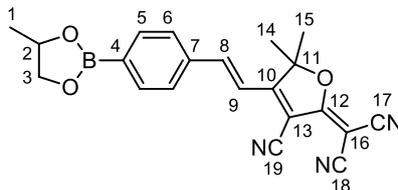
**5-PG.** – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 184–187 °C. – **DSC:** 185 °C (endo), 280 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3065 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2973 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2907 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1727 (m) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1682 (s) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1601 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1584 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , 2,5-disubst. Thiophen], 1372 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1350 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1314 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 778 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 733 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.3 Hz, 3H, H-1), 3.94 (pt, 1H, H-3), 4.50 (pt, 1H, H-3'), 4.72–4.85 (m, 1H, H-2), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 3.8 Hz, 1H, H-5 o. H-6), 7.79–7.86 (m, 2H, H-Aryl), 7.93–8.03 (m, 2H, H-Aryl), 7.98 (s, 1H, H-8), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 3.8 Hz, 1H, H-6 o. H-5). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.7 (C-1), 73.3 (C-3), 74.9 (C-2), 123.4 (CH), 123.4 (CH), 126.7 (C), 135.2 (CH), 135.5 (CH), 135.7 (CH), 137.9 (CH), 140.8 (C), 141.7 (CH), 142.6 (C), 143.3 (C), 189.3 (C=O), 190.3 (C=O). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 29.3. – **EA:** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BO<sub>4</sub>S (324.16) gef. (ber.): C 63.55 (62.99), H 4.15 (4.04), S 10.03 (9.89). – **UV/vis:**  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (389 nm) = 30700 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

**(E)-1-(Dicyanomethylen)-2-([4-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]metylen)-indan (6-PG)**



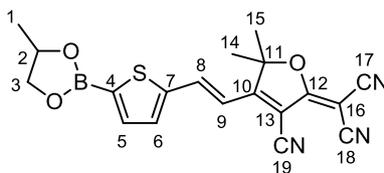
**6-PG.** – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 188–191 °C. – **DSC:** 190 °C (endo), 290 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3079 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2977 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2896 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2215 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1605 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1364 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1314 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 776 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring], 723 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,2-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.3 Hz, 3H, H-1), 3.91 (dd, <sup>2</sup>J<sub>3,3'</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 7.4 Hz, 1H, H-3), 4.03 (bs, 2H, H-10), 4.47 (dd, <sup>2</sup>J<sub>3',3</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3',2</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-3'), 4.70–4.79 (m, 1H, H-2), 7.43–7.64 (m, 3H, H-12, H-13, H-14), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, H-Aryl), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, H-Aryl), 8.26 (bs, 1H, H-8), 8.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1H, H-15). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.9 (C-1), 37.6 (C-10), 70.2 (C-18), 73.1 (C-3), 74.5 (C-2), 115.3 (CN), 115.6 (CN), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 134.8 (CH), 135.5 (CH), 136.7 (C), 136.9 (C-8), 138.0 (C), 138.2 (C), 147.9 (C), 167.3 (C-17). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 31.4. – **EA:** C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (352.19) gef. (ber.): C 74.96 (75.03), H 4.81 (4.87), N 7.93 (7.95). – **UV/vis:**  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (391 nm) = 20500 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

**(E)-4-(-2-[4-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (7-PG)**



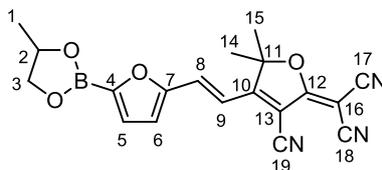
**7-PG.** – Orangefarbener Feststoff. – **Smp.** 279–282 °C. – **DSC:** 278 °C (endo), 349 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2979 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2929 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2902 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2223 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1572 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1513 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1362 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1318 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 974 (s) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 826 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ , 1,4-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $^3J_{1,2}$  = 6.3 Hz, 3H, H-1), 1.80 (s, 6H, H-14, H-15), 3.91 (dd,  $^2J_{3,3'}$  = 8.8 Hz,  $^3J_{3,2}$  = 7.3 Hz, 1H, H-3), 4.47 (dd,  $^2J_{3',3}$  = 8.8 Hz,  $^3J_{3',2}$  = 7.8 Hz, 1H, H-3'), 4.71–4.79 (m, 1H, H-2), 7.14 (d,  $^3J$  = 16.6 Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.65 (d,  $^3J$  = 16.6 Hz, 1H, H-9 o. H-8), 7.69 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-Aryl), 7.89 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.9 (C-1), 26.6 (C-14, C-15), 58.2 (C-16), 73.2 (C-3), 74.6 (C-2), 98.5 (C-11), 101.2 (C-13), 110.6 (CN), 111.4 (CN), 112.0 (CN), 116.4 (CH), 128.5 (CH), 135.9 (CH), 136.7 (C), 147.3 (CH), 174.3 (C), 175.8 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 30.9. – **EA:** C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (371.20) gef. (ber.): C 67.92 (67.95), H 4.88 (4.89), N 11.44 (11.32). – **UV/vis:**  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (413 nm) = 35600 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

**(E)-4-(-2-[5-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}thien-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (8-PG)**



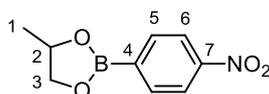
**8-PG.** – Weinrotfarbener Feststoff. – **DSC:** 175 °C (endo), 195 °C (endo), 322 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3044 (w) [ $\nu_{\text{C-H, Thiophen}}$ ], 2981 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2937 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2228 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1604 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1573 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 1536 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Thiophen], 1509 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , polysubst. Furan], 1382 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1356 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 957 (m) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (500.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $^3J_{1,2}$  = 6.5 Hz, 3H, H-1), 1.77 (s, 6H, H-14, H-15), 3.92 (dd,  $^2J_{3,3'}$  = 9.0 Hz,  $^3J_{3,2}$  = 7.5 Hz, 1H, H-3), 4.48 (dd,  $^2J_{3',3}$  = 9.0 Hz,  $^3J_{3',2}$  = 8.0 Hz, 1H, H-3'), 4.73–4.79 (m, 1H, H-2), 6.88 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.56 (d,  $^3J$  = 3.5 Hz, 1H, H-Aryl), 7.63 (d,  $^3J$  = 3.5 Hz, 1H, H-Aryl), 7.82 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1H, H-9 o. H-8). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.7 (C-1), 26.5 (C-14, C-15), 57.8 (C), 73.3 (C-3), 75.0 (C-2), 98.2 (C-11), 99.9 (C-13), 110.7 (CN), 111.5 (CN), 112.2 (CN), 115.5 (CH), 135.1 (CH), 138.8 (CH), 139.2 (CH), 146.1 (C), 173.8 (C), 175.9 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 28.9.

**(E)-4-(-2-[5-{4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}furan-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (9-PG)**



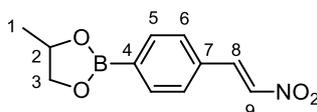
**9-PG.** – Weinrotfarbener Feststoff. – **Smp.** > 243 °C (Zers.). – **DSC:** 221 °C (endo), 285 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3132 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ , Furan], 2982 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2228 (s) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1609 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1567 (vs) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ; 2,5-disubst. Furan], 1345 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1288 (vs) [ $\delta_{2,5}$ -disubst. Furan], 958 (vs) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $^3J_{1,2}$  = 6.3 Hz, 3H, H-1), 1.75 (s, 6H, H-14, H-15), 3.92 (dd,  $^2J_{3,3'}$  = 9.0 Hz,  $^3J_{3,2}$  = 7.3 Hz, 1H, H-3), 4.48 (dd,  $^2J_{3',3}$  = 9.0 Hz,  $^3J_{3',2}$  = 7.8 Hz, 1H, H-3'), 4.70–4.83 (m, 1H, H-2), 6.96 (d,  $^3J$  = 16.0 Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.00 (d,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 7.19 (d,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1H, H-Aryl), 7.53 (d,  $^3J$  = 16.0 Hz, 1H, H-9 o. H-8). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.7 (C-1), 26.4 (C-14, C-15), 57.7 (C), 73.2 (C-3), 75.1 (C-2), 98.3 (C), 99.6 (C), 110.9 (CN), 111.5 (CN), 112.2 (CN), 114.2 (CH), 120.1 (CH), 126.4 (CH), 132.2 (CH), 155.0 (C), 173.8 (C), 175.9 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 27.9. – **EA:** C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>BN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (361.16) gef. (ber.): C 63.33 (63.19), H 4.47 (4.47), N 11.73 (11.63).

**4-(4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)nitrobenzen (NPB-PG)**



**NPB-PG.** – Bräunlich, kristalliner Feststoff. – **Smp.** 71–74 °C. – **DSC:** 84 °C (endo), 207 °C (endo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3114 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2983 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2904 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1597 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1513 (vs) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1366 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1345 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1312 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 849 (vs) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ; 1,4-disubst. Benzen-Ring]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (d,  $^3J_{1,2}$  = 6.3 Hz, 3H, H-1), 3.93 (pt, 1H, H-3), 4.49 (pt, 1H, H-3'), 4.73–4.81 (m, 1H, H-2), 7.96 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, H-Aryl), 8.19 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.9 (C-1), 73.3 (C-3), 74.8 (C-2), 122.8 (CH), 136.0 (CH), 150.3 (C-7). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 32.9. – **EA:** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>BNO<sub>4</sub> (206.99) gef. (ber.): C 52.47 (52.22), H 4.91 (4.87), N 6.75 (6.77). – **UV/vis:**  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (267 nm) = 10800 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

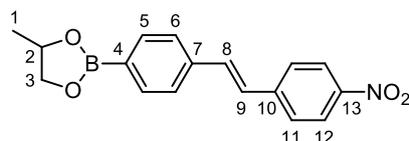
**4-(4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(2-nitrovinyl)benzen (NVBB-PG)**



**NVBB-PG.** – Apricotfarbene Kristalle. – **Smp.** 105–108 °C. – **DSC:** 118 °C (endo), 288 °C (exo). – **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3106 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 3046 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2973 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2907 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1630 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1501 (s) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1366 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1337 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1320 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 974 (s) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans], 828 (vs)

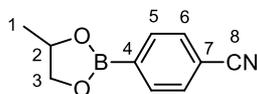
$[\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}]$ . –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $^3J_{1,2} = 6.0$  Hz, 3H, H-1), 3.91 (pt, 1H, H-3), 4.47 (pt, 1H, H-3'), 4.70–4.78 (m, 1H, H-2), 7.58 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.65 (d,  $^3J_{8,9} = 13.8$  Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.86 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 8.02 (d,  $^3J_{9,8} = 13.8$  Hz, 1H, H-9 o. H-8). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.9$  (C-1), 73.1 (C-3), 74.6 (C-2), 128.7 (CH), 133.0 (C-7), 135.8 (CH), 138.2 (CH), 139.1 (CH). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31.0$ . – **EA**:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BNO}_4$  (233.03) gef. (ber.): C 56.73 (56.70), H 5.27 (5.19), N 5.97 (6.01). – **UV/vis**:  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (314 nm) = 17700  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### (*E*)-4-Nitro-4'-(4-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (10-PG)



**10-PG**. – Orangefarbene Kristalle. – **Smp.** 182–185 °C. – **DSC**: 189 °C (endo), 298 °C (exo). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3104 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 3077 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2983 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2911 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1599 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1513 (vs) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1364 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1335 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 972 (vs) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 843 (vs) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.40 (d,  $^3J_{1,2} = 6.3$  Hz, 3H, H-1), 3.89 (pt, 1H, H-3), 4.45 (pt, 1H, H-3'), 4.69–4.77 (m, 1H, H-2), 7.24 (d,  $^3J_{8,9} = 16.5$  Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.33 (d,  $^3J_{9,8} = 16.5$  Hz, 1H, H-9 o. H-8), 7.58 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.68 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.81 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 8.21 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, H-Aryl). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.9$  (C-1), 73.0 (C-3), 74.3 (C-2), 124.4 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 133.3 (CH), 135.6 (CH), 139.3 (C), 144.0 (C), 147.3 (C). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31.1$ . – **EA**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BNO}_4$  (309.12) gef. (ber.): C 66.10 (66.05), H 5.11 (5.22), N 4.86 (4.53). – **UV/vis**:  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (355 nm) = 28200  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

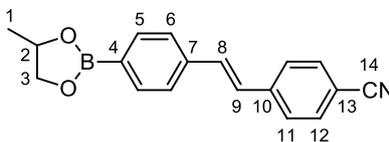
#### 4-(4-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitril (CPB-PG)



**CPB-PG**. – Farbloser, kristalliner Feststoff. – **Smp.** 85–88 °C. – **DSC**: 92 °C (Smp.), 211 °C (endo). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3068 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2984 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2931 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2225 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1606 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1361 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1348 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1312 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 832 (vs) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. –  **$^1\text{H-NMR}$**  (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.40 (d,  $^3J_{1,2} = 6.3$  Hz, 3H, H-1), 3.91 (dd,  $^2J_{3,3'} = 9.0$  Hz,  $^3J_{3,2} = 7.3$  Hz, 1H, H-3), 4.47 (dd,  $^2J_{3',3} = 9.0$  Hz,  $^3J_{3',2} = 7.8$  Hz, 1H, H-3'), 4.68–4.82 (m, 1H, H-2), 7.66 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.88 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, H-Aryl). –  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.9$  (C-1), 73.2 (C-3), 74.8 (C-2), 115.1 (CN), 119.1 (C), 131.7 (CH), 135.4 (CH). –  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR**

(80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 30.7$ . – **HR-MS** (ESI-TOF): C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>BNO<sub>2</sub> [M+Na] m/z: ber. 210.0699; gef. 210.0689. – **UV/vis**:  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (280 nm) = 1200 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

**(E)-4-Cyano-4'-(4-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (11-PG)**



**11-PG**. – Farbloser Feststoff. – **Smp.** 188–195 °C. – **DSC**: 192 °C (endo), 287 °C (endo). – **IR**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3168 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2975 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2907 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2219 (m) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1607 (s) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1362 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1318 (s) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 947 (s) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ], 832 (vs) [ $\delta_{\text{C-H; 1,4-disubst. Benzen-Ring}}$ ]. – **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.40 (d,  $^3J_{1,2} = 6.3$  Hz, 3H, H-1), 3.89 (dd,  $^2J_{3,3'} = 8.9$  Hz,  $^3J_{3,2} = 7.3$  Hz, 1H, H-3), 4.46 (dd,  $^2J_{3',3} = 8.9$  Hz,  $^3J_{3',2} = 7.8$  Hz, 1H, H-3'), 4.66–4.79 (m, 1H, H-2), 7.19 (d,  $^3J_{8,9} = 16.4$  Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.28 (d,  $^3J_{9,8} = 16.4$  Hz, 1H, H-9 o. H-8), 7.56 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.62 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.67 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-Aryl), 7.80 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, H-Aryl). – **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 21.9$  (C-1), 73.0 (C-3), 74.3 (C-2), 111.2 (CN), 119.6 (C-13), 126.6 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 132.4 (CH), 132.9 (CH), 135.6 (CH), 139.5 (C), 142.0 (C). – **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (80.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 30.4$ . – **EA**: C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BNO<sub>2</sub> (289.14) gef. (ber.): C 74.37 (74.77), H 5.59 (5.58), N 4.85 (4.84). – **UV/vis**:  $\epsilon_{\text{DCM}}$  (328 nm) = 38800 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

## 5.5 Allgemeine Vorschrift für die polymeranaloge Kondensation von BMA-co-DHPMA-Polymere mit chromophoren Arylboronsäuren

In einem Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Wasserabscheider, werden die in Tabelle 5.14–Tabelle 5.16 angegebenen Mengen an BMA-co-DHPMA-Polymer und chromophorer Arylboronsäure vorgelegt und mit ca. 80 mL getrocknetem Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 2 d unter Rückfluss gerührt. Bei Reaktionsansätzen mit thiophen- oder furanhaltigen Arylboronsäuren wird das dabei entstehende Wasser hingegen für 7 h bei 60 °C im Vakuum azeotrop abdestilliert und ca. 20 mL an Polymerlösung zurückgelassen. Nach Abkühlen auf RT werden Versuche ausgehend von den Copolymeren **cpBD5–cpBD18** direkt unter Argonatmosphäre filtriert, um unumgesetzte Arylboronsäure abzutrennen. Bei Versuchen ausgehend von **cpBD36** und **cpBD40** werden zunächst die nahezu farblosen Reaktionslösungen abdekantiert. Die in Toluol unlöslichen immobilisierten Arylboronsäuren werden in DCM gelöst und die Polymerlösungen anschließend unter Argonatmosphäre filtriert. Das jeweilige Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und die konzentrierte Polymerlösung in kaltem, getrocknetem *n*-Hexan ausgefällt. Durch Zentrifugieren wird das überstehende Fällungsmittel vom ausgefallenen Copolymer abgetrennt. Das erhaltene Copolymer wird 2 d bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

**Tabelle 5.14** Reaktionsansätze zur Funktionalisierung der **BMA-co-DHPMA-Polymere** bzw. des Homopolymers **pD** mit verschiedenen chromophoren Arylboronsäuren, Verhältnis von  $n_B/n_{Diol} \geq 1$ ; Angaben über die eingesetzten Stoffmengen der Edukte, die Ausbeuten sowie das Aussehen der erhaltenen funktionalisierten Polymere.

funktionalisiertes Copolymer	BMA-co-DHPMA-Polymer	Arylboronsäure	$n_B/n_{Diol}^a$	Ausbeute	Aussehen
4- <i>cpBD10_1</i>	0.352 g (2.45 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.079 g (0.28 mmol) <b>4-OH</b>	1.54	0.372 g (93.8 %)	zitronengelber Feststoff
5- <i>cpBD10_1</i>	0.350 g (2.43 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.081 g (0.29 mmol) <b>5-OH</b>	1.57	0.389 g (99.0 %)	orangefarbener Feststoff
6- <i>cpBD10_1</i>	0.370 g (2.58 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.094 g (0.30 mmol) <b>6-OH</b>	1.56	0.387 g (91.4 %)	gelber Feststoff
7- <i>cpBD10_1</i>	0.338 g (2.35 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.090 g (0.27 mmol) <b>7-OH</b>	1.56	0.334 g (86 %)	orangefarbener Feststoff
8- <i>cpBD10_1</i>	0.301 g (2.09 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.076 g (0.23 mmol) <b>8-OH<sup>b</sup></b>	1.42	0.198 g (53 %) <sup>c</sup>	orange-bräunl. Feststoff
9- <i>cpBD10_1</i>	0.353 g (2.46 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.076 g (0.24 mmol) <b>9-OH</b>	1.46	0.312 g (78 %)	weinroter Feststoff
NPB- <i>cpBD10_1</i>	0.576 g (4.01 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.078 g (0.47 mmol) <b>NPB</b>	1.54	0.584 g (94.9 %)	hellbrauner Feststoff
NVBB- <i>cpBD10_1</i>	0.513 g (3.57 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.067 g (0.41 mmol) <b>NVBB</b>	1.54	0.543 g (97.8 %)	apricotfarbener Feststoff
10- <i>cpBD10_1</i>	0.352 g (2.45 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.078 g (0.29 mmol) <b>10-OH</b>	1.58	0.285 g (72 %)	gelber Feststoff
CPB- <i>cpBD10_2</i>	0.349 g (2.43 mmol) <i>cpBD10_2</i>	0.024 g (0.16 mmol) <b>CPB</b>	1.04	0.339 g (92.4 %)	} farbloser Feststoff
11- <i>cpBD10_1</i>	0.350 g (2.44 mmol) <i>cpBD10_1</i>	0.074 g (0.30 mmol) <b>11-OH</b>	1.61	0.177 g (45 %)	
11- <i>cpBD10_2</i>	0.350 g (2.44 mmol) <i>cpBD10_2</i>	0.040 g (0.16 mmol) <b>11-OH</b>	1.01	0.363 g (94.6 %)	
NPB- <i>pD</i>	0.305 g (1.90 mmol) <i>pD</i>	0.316 g (1.89 mmol) <b>NPB</b>	1.00	0.437 g (79 %)	hellbrauner Feststoff

NPB... 4-Nitrophenylboronsäure; NVBB... (*E*)-4-( $\beta$ -Nitrovinyl)benzenboronsäure; CPB... 4-Cyanophenylboronsäure

<sup>a</sup> Stoffmengenverhältnis der entsprechenden Boronsäure bezogen zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten

<sup>b</sup> Edukt enthält zusätzlich 10.2 mol-% an (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran als Verunreinigung von dem vorherigen Syntheseschritt.

<sup>c</sup> Zusätzlich 37 mol-% an (*E*)-4-([Thiophen-2-yl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran

**Tabelle 5.15** Reaktionsansätze zur Funktionalisierung des BMA-co-DHPMA-Polymers **cpBD18** mit verschiedenen äquimolaren Mengen an chromophorer Arylboronsäure **10-OH**; Angaben über die eingesetzten Stoffmengen der Edukte sowie die erhaltenen Ausbeuten.

funktionalisiertes Copolymer	BMA-co-DHPMA-Polymer <i>cpBD18</i>	Arylboronsäure <b>10-OH</b>	$n_{10-OH}/n_{Diol}^a$	Ausbeute
10- <i>cpBD18-0.2</i>	0.351 g (2.42 mmol)	0.019 g (0.07 mmol)	0.20	0.350 g (95.3 %)
10- <i>cpBD18-0.4</i>	0.352 g (2.43 mmol)	0.038 g (0.14 mmol)	0.40	0.367 g (95.5 %)
10- <i>cpBD18-0.6</i>	0.350 g (2.42 mmol)	0.056 g (0.21 mmol)	0.61	0.370 g (92.8 %)
10- <i>cpBD18-0.8</i>	0.352 g (2.43 mmol)	0.075 g (0.28 mmol)	0.81	0.408 g (97.8 %)
10- <i>cpBD18-1.0</i>	0.351 g (2.42 mmol)	0.093 g (0.35 mmol)	1.01	0.421 g (97.5 %)
10- <i>cpBD18-1.5</i>	0.222 g (1.53 mmol)	0.089 g (0.33 mmol)	1.51	0.241 g (88 %)

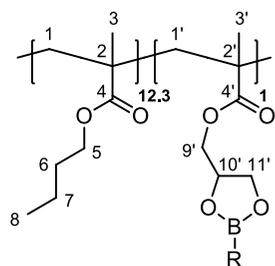
<sup>a</sup> Stoffmengenverhältnis von **10-OH** bezogen zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten

**Tabelle 5.16** Reaktionsansätze zur Funktionalisierung verschiedener **BMA-co-DHPMA-Polymere** bzw. des Homopolymers **pD** mit 0.6 Äquivalenten an chromophorer Arylboronsäure **10-OH**; Angaben über die eingesetzten Stoffmengen der Edukte sowie die erhaltenen Ausbeuten.

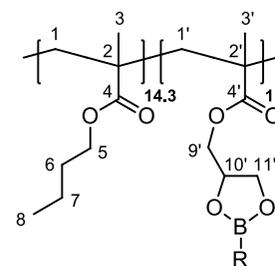
funktionalisiertes Copolymer	BMA-co-DHPMA-Polymer	Arylboronsäure <b>10-OH</b>	$n_{10-OH}/n_{Diol}^a$	Ausbeute
10- <i>cpBD5-0.6</i>	0.350 g (2.45 mmol) <i>cpBD5</i>	0.009 g (0.03 mmol)	0.60	0.296 g (83 %)
10- <i>cpBD10_2-0.6</i>	0.350 g (2.44 mmol) <i>cpBD10_2</i>	0.026 g (0.10 mmol)	0.62	0.363 g (97.6 %)
10- <i>cpBD36-0.6</i>	0.219 g (1.46 mmol) <i>cpBD36</i>	0.098 g (0.36 mmol)	0.59	0.298 g (98.1 %)
10- <i>cpBD40-0.6</i>	0.350 g (2.33 mmol) <i>cpBD40</i>	0.171 g (0.64 mmol)	0.60	0.457 g (91.6 %)
10- <i>pD-0.6</i>	0.351 g (2.19 mmol) <i>pD</i>	0.353 g (1.31 mmol)	0.60	0.523 g (79 %)

<sup>a</sup> Stoffmengenverhältnis von **10-OH** bezogen zu den im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten

In Tabelle 5.17–Tabelle 5.20 sind die Ergebnisse der polymeranalogen Reaktionen der **BMA-co-DHPMA-Polymere** bzw. des Homopolymers **pD** mit den chromophoren Arylboronsäuren zusammengefasst.



Immobilisierte Arylboronsäuren basierend auf **cpBD10\_1**



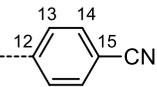
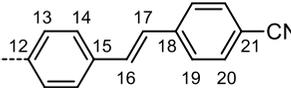
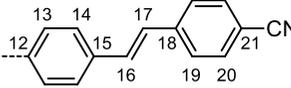
Immobilisierte Arylboronsäuren basierend auf **cpBD10\_2**

**Tabelle 5.17**  $^1\text{H-NMR}$ -, ATR-FTIR-, UV/vis-spektroskopischen Daten sowie die Ergebnisse der DSC-Messungen der mit verschiedenen chromophoren Boronsäuren funktionalisierten BMA-co-DHPMA-Polymere; Einsatz der jeweiligen Boronsäure erfolgte im 1.5-fachen Überschuss bezogen auf die im Ausgangscopolymer **cpBD10\_1** enthaltenen Diol-Einheiten.

funktionalisiertes Copolymer mit R =	$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (250.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta$ [ppm]	ATR-FTIR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV/vis $\lambda_{\text{DCM}}$ [ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	DSC [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>4-cpBD10_1</b> 	0.51–1.24 (H-3, H-3', H-8), 1.40 (H-7), 1.59 (H-6), 1.70–2.13 (H-1, H-1'), 3.92 (H-5), 4.06–4.37 (3H, H-9', H-11'), 4.51 (1H, H-11'), 4.86 (1H, H-10'), 7.66–8.09 (7H, H-13 o. H-14, H-16, H-20, H-21, H-22, H-23), 8.43 (2H, H-13 o. H-14)	2960 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2934 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1721 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1692 (s) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1619 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1466 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1366 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1350 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1322 (m) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 1241 (s) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1144 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat]	15.71 (347 nm)	55 ( $T_g$ )
<b>5-cpBD10_1</b> 	0.55–1.25 (H-3, H-3', H-8), 1.40 (H-7), 1.59 (H-6), 1.70–2.13 (H-1, H-1'), 3.92 (H-5), 4.05–4.39 (3H, H-9', H-11'), 4.52 (1H, H-11'), 4.88 (1H, H-10'), 7.60–7.88 (3H, H-13 o. H-14, H-Aryl), 7.88–8.07 (3H, H-16, H-Aryl), 8.23 (1H, H-14 o. H-13)	2960 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2933 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1721 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1686 (m) [ $\nu_{\text{C=O}}$ ], 1601 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1586 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ , 2,5-disubst. Thiophen], 1466 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1378 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1352 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1241 (s) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1144 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat]	14.96 (388 nm)	54 ( $T_g$ )
<b>6-cpBD10_1</b> 	0.60–1.24 (H-3, H-3', H-8), 1.40 (H-7), 1.59 (H-6), 1.72–2.11 (H-1, H-1'), 3.93 (H-5), 4.04–4.34 (3H, H-9', H-11'), 4.07 (2H, H-18), 4.49 (1H, H-11'), 4.85 (1H, H-10'), 7.35–7.72 (5H, H-13 o. H-14, H-20, H-21, H-22), 7.90 (2H, H-14 o. H-13), 8.28 (1H, H-16), 8.54 (1H, H-23)	2960 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2933 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2216 (w) [ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ], 1721 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1605 (w) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1466 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1368 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1314 (m) [ $\nu_{\text{C-O-B-O-C}}$ ], 1241 (m) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1144 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat]	10.58 (393 nm)	59 ( $T_g$ )



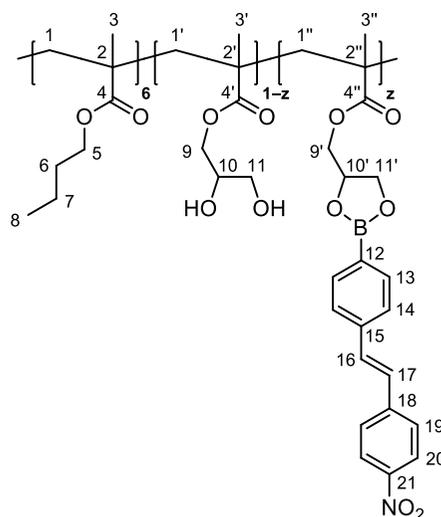
## Fortsetzung zu Tabelle 5.17

funktionalisiertes Copolymer mit R =	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie (250.1 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) δ [ppm]	ATR-FTIR-Spektroskopie ν̄ [cm <sup>-1</sup> ]	UV/vis ε <sub>DCM</sub> [L·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	DSC [°C]
<b>CPB-<i>cp</i>BD10_2</b> 	0.53–1.27 (H-3, H-3', H-3'', H-8), 1.41 (H-7), 1.61 (H-6), 1.71–2.11 (H-1, H-1', H-1''), 3.67 (H-11), 3.93 (H-5, H-9, H-10), 4.06–4.35 (3H, H-9', H-11'), 4.51 (1H, H-11'), 4.87 (1H, H-10'), 7.71 (2H, H-Aryl), 7.93 (2H, H-Aryl)	3511 (vw) [ν <sub>O-H</sub> ], 2958 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2933 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2873 (w) [ν <sub>C-H</sub> ], 2228 (vw) [ν <sub>C≡N</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O, Methacrylat</sub> ], 1609 (vw) [ν <sub>C=C</sub> ], 1465 (m) [δ <sub>C-H</sub> ], 1368 (w) [ν <sub>B-O</sub> ], 1317 (w) [ν <sub>C-O-B-O-C</sub> ], 1240 (m) [ν <sub>C-O</sub> ], 1145 (vs) [ν <sub>C-O-C, Methacrylat</sub> ]	0.68 (280 nm)	46 ( <i>T<sub>G</sub></i> ), 219 (endo)
<b>11-<i>cp</i>BD10_1</b> 	0.51–1.26 (H-3, H-3', H-8), 1.40 (H-7), 1.60 (H-6), 1.69–2.10 (H-1, H-1'), 3.92 (H-5), 4.04–4.34 (3H, H-9', H-11'), 4.47 (1H, H-11'), 4.83 (1H, H-10'), 7.25 (2H, H-16, H-17), 7.58 (2H, H-Aryl), 7.65 (4H, H-Aryl), 7.82 (2H, H-Aryl)	2960 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2934 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2224 (w) [ν <sub>C≡N</sub> ], 1721 (vs) [ν <sub>C=O, Methacrylat</sub> ], 1607 (w) [ν <sub>C=C</sub> ], 1466 (m) [δ <sub>C-H</sub> ], 1368 (m) [ν <sub>B-O</sub> ], 1323 (m) [ν <sub>C-O-B-O-C</sub> ], 1241 (m) [ν <sub>C-O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C-O-C, Methacrylat</sub> ], 967 (m) [δ <sub>C=C, trans</sub> ]	16.80 (328 nm)	57 ( <i>T<sub>G</sub></i> ), 225 (endo)
<b>11-<i>cp</i>BD10_2</b> 	0.51–1.26 (H-3, H-3', H-3'', H-8), 1.40 (H-7), 1.60 (H-6), 1.69–2.10 (H-1, H-1', H-1''), 3.66 (H-11), 3.92 (H-5, H-9, H-10), 4.04–4.34 (3H, H-9', H-11'), 4.47 (1H, H-11'), 4.83 (1H, H-10'), 7.25 (2H, H-16, H-17), 7.58 (2H, H-Aryl), 7.65 (4H, H-Aryl), 7.82 (2H, H-Aryl)	3511 (vw) [ν <sub>O-H</sub> ], 2957 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2932 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 2224 (w) [ν <sub>C≡N</sub> ], 1722 (vs) [ν <sub>C=O, Methacrylat</sub> ], 1606 (w) [ν <sub>C=C</sub> ], 1466 (m) [δ <sub>C-H</sub> ], 1367 (m) [ν <sub>B-O</sub> ], 1322 (w) [ν <sub>C-O-B-O-C</sub> ], 1240 (m) [ν <sub>C-O</sub> ], 1144 (vs) [ν <sub>C-O-C, Methacrylat</sub> ], 966 (m) [δ <sub>C=C, trans</sub> ]	15.13 (328 nm)	55 ( <i>T<sub>G</sub></i> ), 233 (endo)

**Tabelle 5.18** <sup>1</sup>H-NMR-, ATR-FTIR-, UV/vis-spektroskopischen Daten sowie das Ergebnis der DSC-Messung für das mit 4-Nitrophenylboronsäure funktionalisierte Homopolymer **pD**; eingesetztes Stoffmengenverhältnis n<sub>B</sub>/n<sub>Diol</sub> = 1.

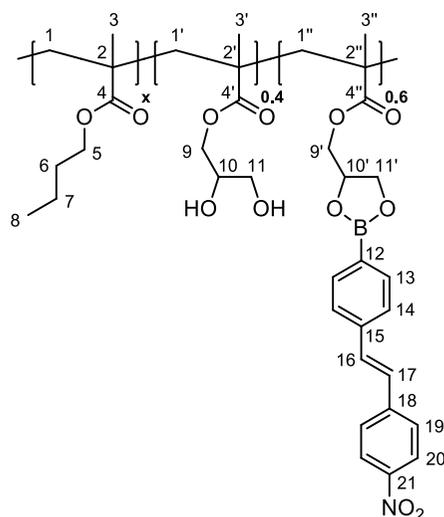
funktionalisiertes Homopolymer	Festkörper-NMR-Spektroskopie ( <sup>13</sup> C-{ <sup>1</sup> H}-CP-MAS, 100.6 MHz) δ [ppm]	ATR-FTIR-Spektroskopie ν̄ [cm <sup>-1</sup> ]	UV/vis ε <sub>DCM</sub> [L·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	DSC [°C]
<b>NPB-<i>p</i>D</b>	16.0 (–C <sub>H</sub> <sub>3</sub> ), 44.9 (C), 54.5 (–C <sub>H</sub> <sub>2</sub> –), 68.0 (O–C <sub>H</sub> <sub>2</sub> –CH, C <sub>H</sub> <sub>2</sub> –O–B), 75.4 (C <sub>H</sub> –O–B), 122.4 (C <sub>H</sub> ), 135.8 (C <sub>H</sub> , C), 149.8 (C), 177.3 (C=O)	2932 (m) [ν <sub>C-H</sub> ], 1727 (s) [ν <sub>C=O, Methacrylat</sub> ], 1659 (m) [ν <sub>C=C</sub> ], 1516 (vs) [ν <sub>NO2</sub> ], 1345 (vs) [ν <sub>B-O</sub> ], 1314 (vs) [ν <sub>C-O-B-O-C</sub> ], 1225 (s) [ν <sub>C-O</sub> ], 1154 (s) [ν <sub>C-O-C, Methacrylat</sub> ]	– <sup>a</sup>	132 ( <i>T<sub>G</sub></i> )

<sup>a</sup> Extinktionskoeffizient wurde nicht bestimmt.



**Tabelle 5.19**  $^1\text{H-NMR}$ -, ATR-FTIR-, UV/vis-spektroskopischen Daten sowie die Ergebnisse der DSC-Messungen des BMA-co-DHPMA-Polymers **cpBD18** funktionalisiert mit der chromophoren Arylboronsäure **10-OH** unter Verwendung verschiedener Stoffmengenverhältnisse bezogen auf die im Ausgangscopolymer befindlichen Diol-Einheiten.

funktionalisiertes Copolymer	z	$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (250.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta$ [ppm]	ATR-FTIR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV/vis $\epsilon_{\text{DCM}}$ [ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	DSC [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>10-cpBD18-0.2</b>	0.2	0.56–1.24 (H-3, H-3', H-3'', H-8), 1.40 (H-7), 1.61 (H-6), 1.70–2.19 (H-1, H-1', H-1''), 3.67 (H-11), 3.93 (H-5, H-9, H-10), 4.07–4.35 (3H, H-9', H-11'), 4.48 (1H, H-11'), 4.84 (1H, H-10'), 7.31 (2H, H-16, H-17), 7.61 (2H, H-Aryl), 7.69 (2H, H-Aryl), 7.83 (2H, H-Aryl), 8.22 (2H, H-Aryl)	3510 (w) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2957 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2933 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2873 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1722 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1606 (w-m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1518 (w-m) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1466 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1367 (w-m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1341 (m-s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1241 (m) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1145 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat], 965 (w-m) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ]	4.42 (354 nm)	54 ( $T_g$ )
<b>10-cpBD18-0.4</b>	0.4			7.17 (354 nm)	57 ( $T_g$ )
<b>10-cpBD18-0.6</b>	0.6			11.97 (355 nm)	64 ( $T_g$ )
<b>10-cpBD18-0.8</b>	0.8			16.54 (355 nm)	67 ( $T_g$ )
<b>10-cpBD18-1.0</b>	1.0			16.79 (354 nm)	70 ( $T_g$ )
<b>10-cpBD18-1.5</b>	1.0 ( $n_{10\text{-OH}}/$ $n_{\text{Diol}} =$ 1.5)	0.51–1.22 (H-3, H-3', H-3'', H-8), 1.38 (H-7), 1.59 (H-6), 1.69–2.19 (H-1, H-1', H-1''), 3.93 (H-5), 4.01–4.30 (3H, H-9', H-11'), 4.47 (1H, H-11'), 4.81 (1H, H-10'), 7.29 (2H, H-16, H-17), 7.46–7.73 (4H, H-Aryl), 7.82 (2H, H-Aryl), 8.18 (2H, H-Aryl)	2957 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2932 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2873 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1722 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1606 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1517 (m) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1467 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1367 (m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1340 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1240 (m) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1145 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat], 966 (m) [ $\delta_{\text{C=C, trans}}$ ]	24.22 (354 nm)	74 ( $T_g$ )



**Tabelle 5.20**  $^1\text{H-NMR}$ -, ATR-FTIR-, UV/vis-spektroskopischen Daten sowie die Ergebnisse der DSC-Messungen der BMA-co-DHPMA-Polymere bzw. des Homopolymers **pD** funktionalisiert mit der chromophoren Arylboronsäure **10-OH** unter Verwendung des Stoffmengenverhältnis  $n_{10\text{-OH}}/n_{\text{Diol}} = 0.6$ .

Copolymer	x	$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (250.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta$ [ppm]	ATR-FTIR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV/vis $\epsilon_{\text{DCM}}$ [ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	DSC [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>10-cpBD5-0.6</b>	45.5	0.55–1.27 (H-3, H-3', H-3'', H-8), 1.40 (H-7), 1.60 (H-6), 1.69–2.19 (H-1, H-1', H-1''), 3.67 (H-11), 3.93 (H-5, H-9, H-10), 4.05–4.37 (3H, H-9', H-11'), 4.47 (1H, H-11'), 4.83 (1H, H-10'), 7.28 (2H, H-16, H-17), 7.62 (2H, H-Aryl), 7.71 (2H, H-Aryl), 7.83 (2H, H-Aryl), 8.20 (2H, H-Aryl)	3511 (w) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2957 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2933 (m) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 2873 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1722 (vs) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1606 (vw-m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1519 (vw-m) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1466 (m) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1368 (vw-m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1339 (vw-m) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1237 (m) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1145 (vs) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat], 966 (vw-m) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans]	2.49 (354 nm)	35 ( $T_G$ )
<b>10-cpBD10_2-0.6</b>	14.3			6.48 (354 nm)	47 ( $T_G$ )
<b>10-cpBD36-0.6</b>	1.4			23.61 (355 nm)	91 ( $T_G$ )
<b>10-cpBD40-0.6</b>	1.2			28.20 (354 nm)	100 ( $T_G$ )
<b>10-pD-0.6</b>	0	— <sup>a</sup>	3408 (w) [ $\nu_{\text{O-H}}$ ], 2933 (w) [ $\nu_{\text{C-H}}$ ], 1725 (s) [ $\nu_{\text{C=O}}$ , Methacrylat], 1605 (m) [ $\nu_{\text{C=C}}$ ], 1513 (m) [ $\nu_{\text{NO}_2}$ ], 1481 (w) [ $\delta_{\text{C-H}}$ ], 1367 (s) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1338 (vs) [ $\nu_{\text{B-O}}$ ], 1240 (s) [ $\nu_{\text{C-O}}$ ], 1154 (s) [ $\nu_{\text{C-O-C}}$ , Methacrylat], 969 (m) [ $\delta_{\text{C=C}}$ , trans]	— <sup>b</sup>	160 ( $T_G$ )

<sup>a</sup> Probe ist in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht löslich und FK- $^1\text{H-NMR}$  liefert keine aussagekräftigen Informationen.

<sup>b</sup> Extinktionskoeffizient wurde nicht bestimmt.

## 6 Anhang

### 6.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen des kommerziell erworbenen 2,3-Dihydroxypropylmethacrylats

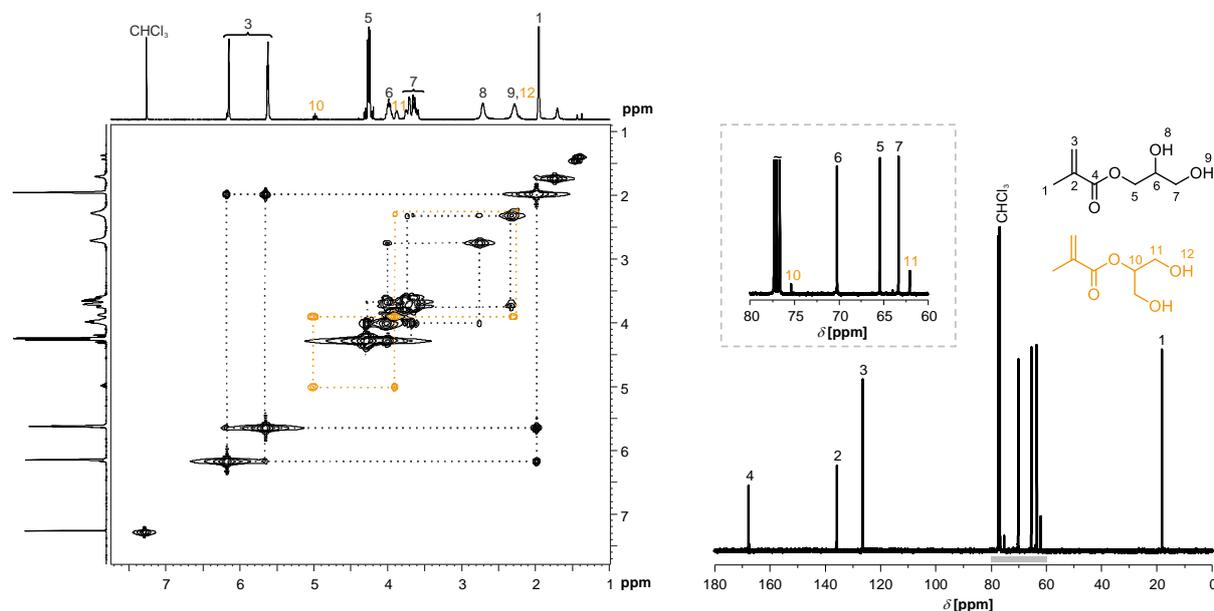


Abbildung 6.1  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (links) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von dem kommerziell erworbenen 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

### 6.2 Umsatz-Zeit-Kurve für die Copolymerisation von BMA und DHPMA

Die Abbildung 6.2 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurve für die Copolymerisation der Monomere BMA und DHPMA (BMA/DHPMA = 9,8, 1,5 mol-% AIBN, bei  $70^\circ\text{C}$  in DMF).

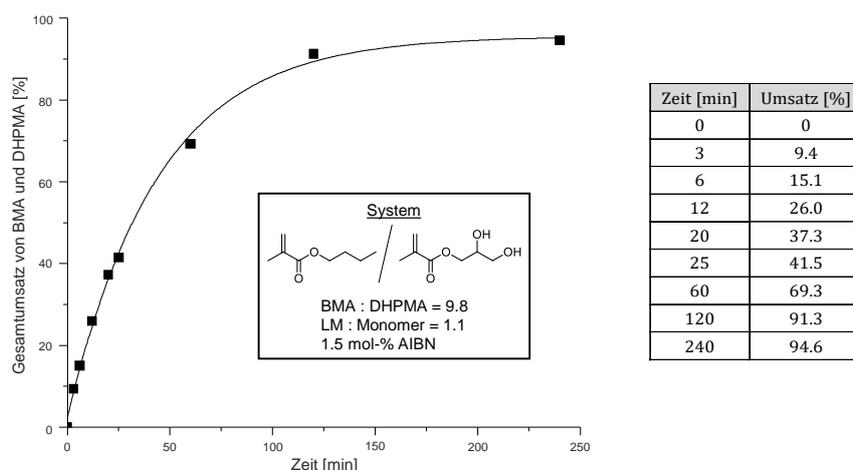


Abbildung 6.2 Umsatz-Zeit-Kurve der Copolymerisation von BMA und DHPMA, durchgeführt bei  $70^\circ\text{C}$  in DMF. Die Bestimmung des Gesamtumsatzes beider Monomere erfolgte über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Der Umsatz wurde hierbei mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung der H-Atome der Methylen- und Methyleneinheiten konnte der Umsatz der Monomere

nicht separat verfolgt werden, sondern musste gesamt betrachtet werden. Der Kurve ist zu entnehmen, dass der Umsatz beider Monomere nach 2 h etwa 90 % beträgt. Danach ist nur noch eine geringe Umsatzsteigerung zu beobachten. Nach 4 h Polymerisationszeit konnte ein Umsatz von etwa 95 % erreicht werden. In dieser Arbeit wurden infolgedessen die Polymerisationsansätze 4–5 h durchgeführt.

Für dieses Experiment ist in Abbildung 6.3  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit aufgetragen. Diese halb-logarithmische Auftragung ist sehr empfindlich auf eine Änderung der Konzentration des wachsenden Polymerradikals, wodurch die Polymerisationsrate beschrieben werden kann (siehe Gleichung 6.1 und 6.2).

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet] [M] \quad (\text{Gl. 6.1})$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P^\bullet] t \quad (\text{Gl. 6.2})$$

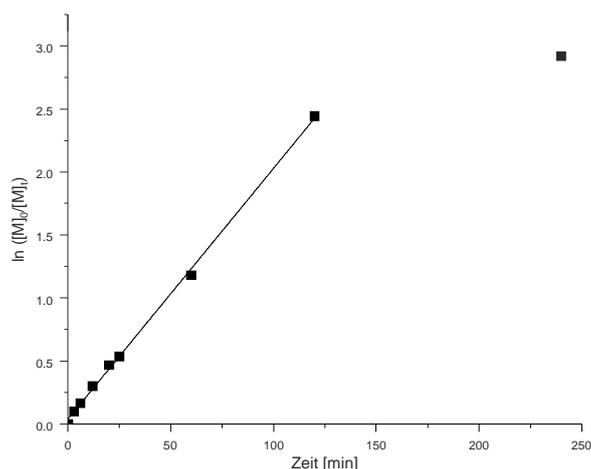


Abbildung 6.3 Halblogarithmische Auftragung von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit.

### 6.3 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers **cpBD40**

Copolymere, die nicht in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  löslich sind, wurden in  $\text{DMSO-d}_6$  NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 6.4 zeigt das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  am Beispiel von **cpBD40**. Hierin sind die Zuordnung der detektierten Signale sowie die zur Berechnung der Copolymerzusammensetzung herangezogenen Integrale veranschaulicht.

Das Integral  $I_1$  enthält die zwei H-Atome der Hydroxylgruppen und wird somit auf 2 normiert. Je nach Copolymerzusammensetzung variiert nun die Fläche unter dem Integral  $I_2$ . Durch die Festlegung, dass die DHPMA-Einheit gleich 1 entspricht, beinhaltet dieses Integral fünf H-Atome der DHPMA-Einheit. Der Rest ist auf zwölf H-Atome der BMA-Einheit zu verteilen, woraus schließlich der BMA-Anteil ermittelt werden kann.

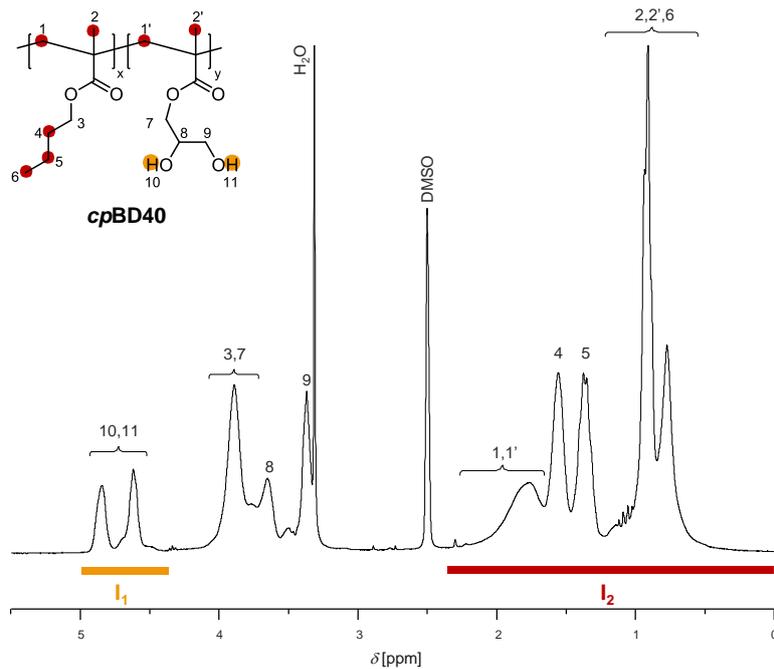


Abbildung 6.4  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *cpBD40*, gemessen in  $\text{DMSO-d}_6$ .

#### 6.4 Thermogravimetrische Analyse des Copolymers *cpBD40* und des Homopolymers *pD*

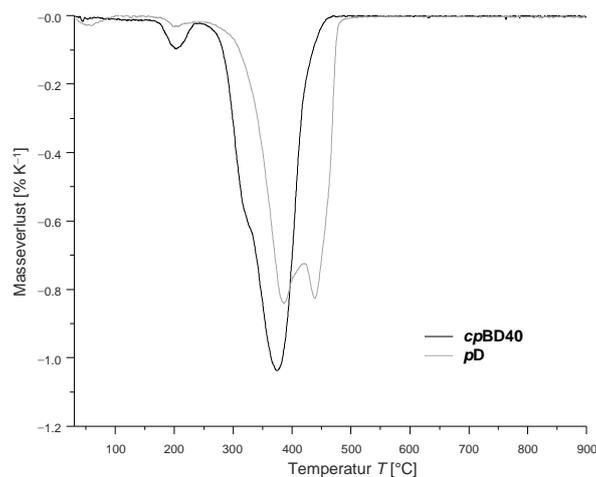


Abbildung 6.5 DTG-Kurven des Copolymers *cpBD40* sowie des Homopolymers *pD*.

#### 6.5 DSC-Untersuchungen des 1,2-Diol-basierenden Methacrylat-Copolymers *cpBD10\_2*

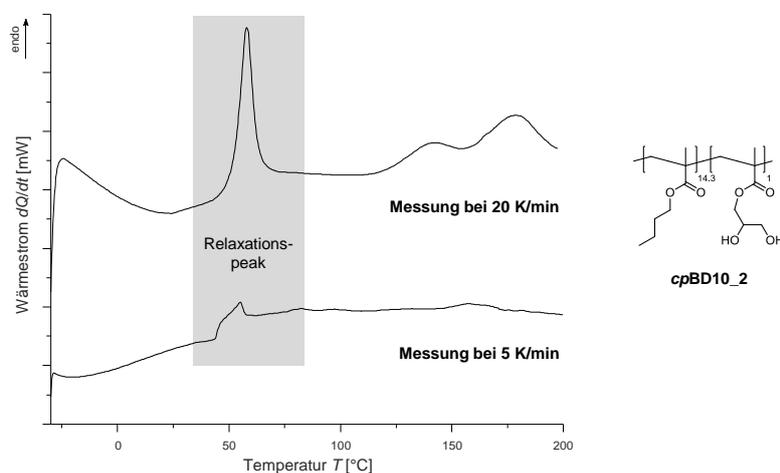


Abbildung 6.6 Die ersten Aufheizkurven der cyclischen Messungen von *cpBD10\_2*, bei 5 K/min bzw. 20 K/min.

## 6.6 DSC-Untersuchungen der BMA-co-SMA-Polymere und entsprechend entschützter Copolymere

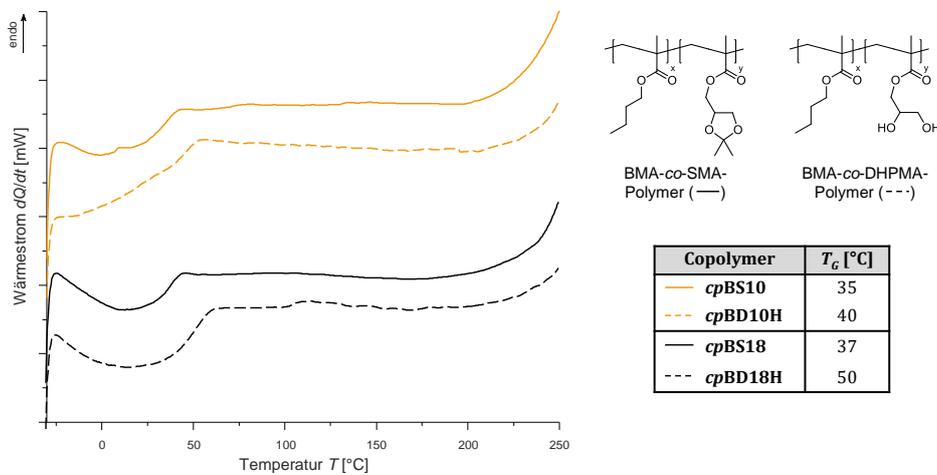


Abbildung 6.7 Vergleich der zweiten Aufheizkurve von cyclischen DSC-Messungen der Copolymere **cpBS10**, **cpBD10H**, **cpBS18** und **cpBD18H** in einem Temperaturfenster von -30–250 °C, Heizrate: 20 K/min.

## 6.7 ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen der 1,2-Diol-basierenden Methacrylate **cpBD10\_2** vs. **cpBD10H** und **cpBD18** vs. **cpBD18H**

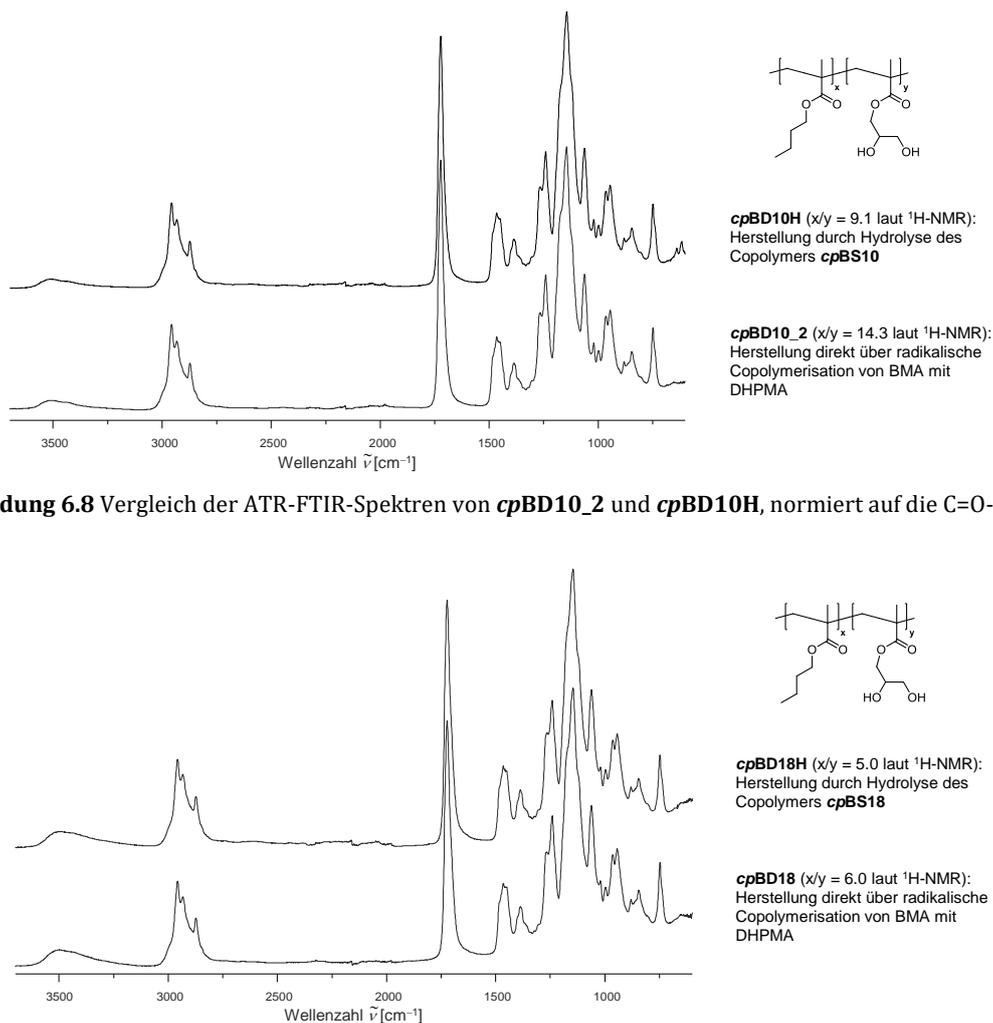
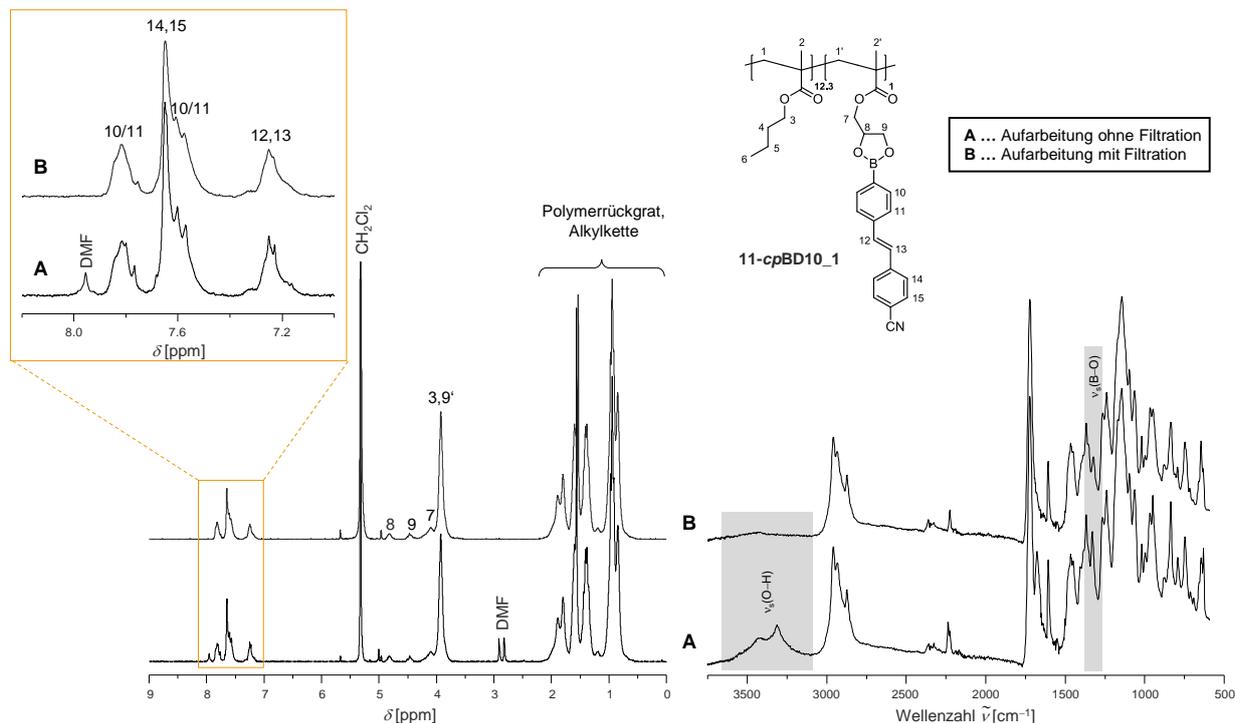


Abbildung 6.8 Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **cpBD10\_2** und **cpBD10H**, normiert auf die C=O-Bande.

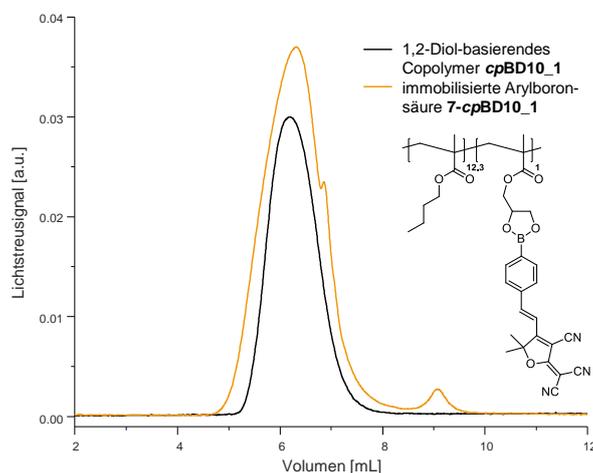
Abbildung 6.9 Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **cpBD18** und **cpBD18H**, normiert auf die C=O-Bande.

## 6.8 $^1\text{H-NMR}$ - sowie ATR-FTIR-Spektroskopie der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **11-cpBD10\_1** nach Aufarbeitung ohne (A) bzw. mit Filtration (B)



**Abbildung 6.10** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (links) sowie der ATR-FTIR-Spektren (rechts) der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **11-cpBD10\_1** nach Aufarbeitung ohne (A) bzw. mit Filtration (B).

## 6.9 GPC-Eluogramm der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** im Vergleich zu dem des Ausgangscopolymers



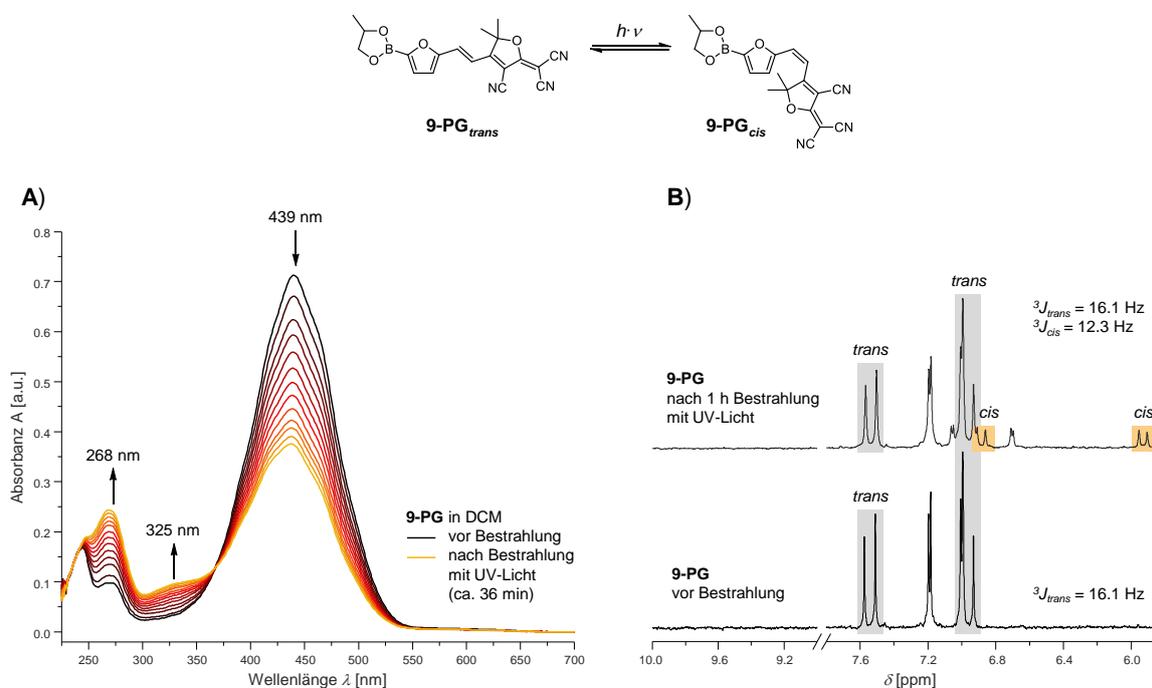
**Abbildung 6.11** Vergleich der GPC-Eluogramme der immobilisierten chromophoren Arylboronsäure **7-cpBD10\_1** und des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1**.

## 6.10 UV/vis- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Modellverbindung **9-PG**

Bei UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen der Modellverbindung **9-PG** wurde beobachtet, dass die Absorbanz der bathochromen UV/vis-Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$ ) nach wiederholter Bestrahlung mit UV-Licht abnimmt. Um sicherzugehen, ob es sich bei diesem hypochromen Effekt um einen Abbau des Chromophors oder um eine *trans*→*cis*-Isomerisierung handelt,

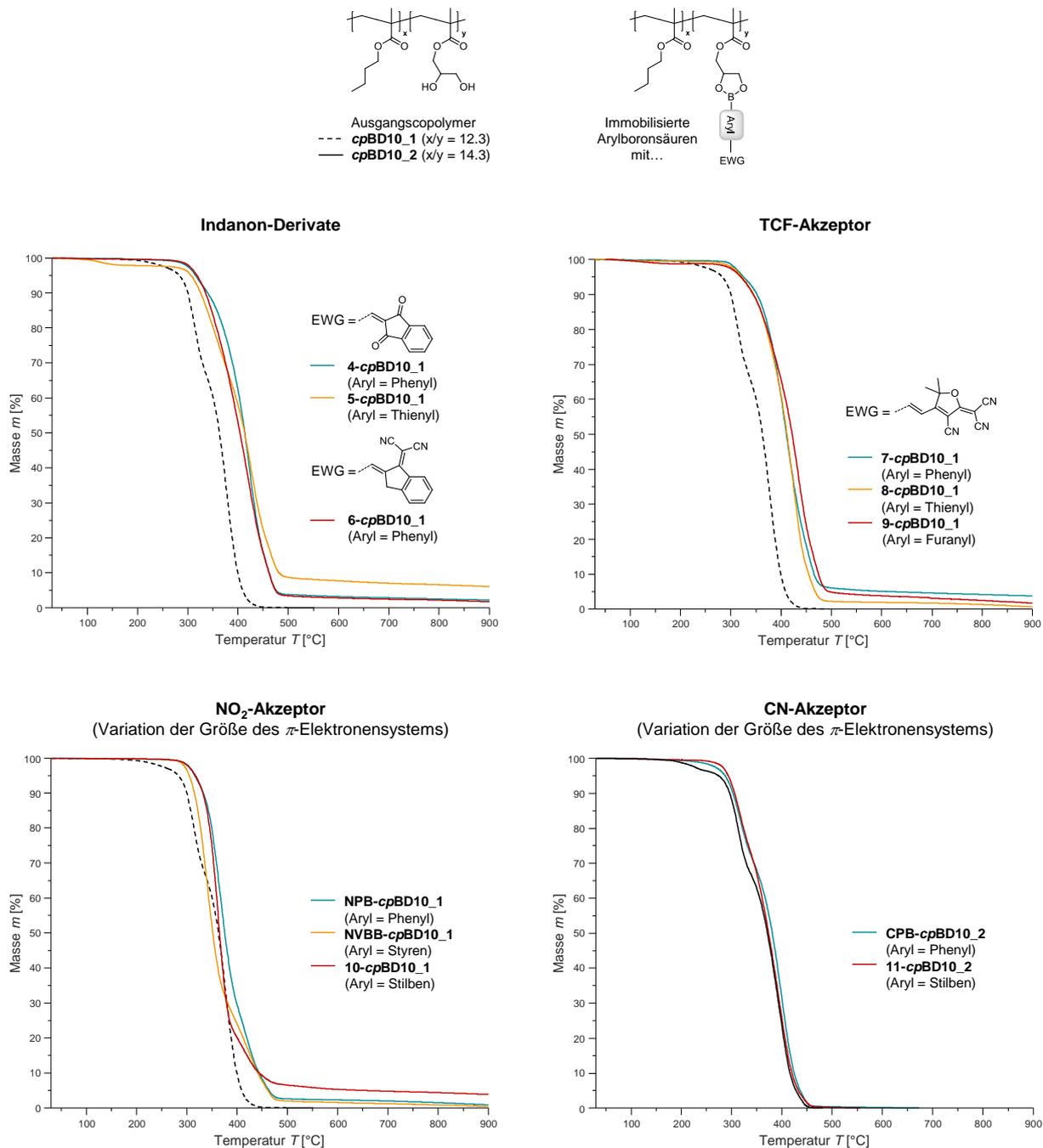
wurden zum einen UV/vis-Absorptionsspektren einer frisch hergestellten Lösung von **9-PG** in DCM cyclisch aufgenommen (Abbildung 6.12, (A)). Die UV/vis-Absorptionsspektren von **9-PG** zeigen in Abhängigkeit von der Zeit eine Abnahme der  $n-\pi^*$ -Absorption bei 439 nm sowie eine Zunahme der  $\pi-\pi^*$ -Absorption bei 268 nm und 325 nm. Zudem gibt es einen isosbestischen Punkt bei 367 nm. Die mit UV-Licht bestrahlte Farbstofflösung wurde anschließend einige Stunden im Dunkeln aufbewahrt und ebenfalls UV/vis-spektroskopisch untersucht. Die erhaltene UV/vis-Absorptionsbande weist dabei keinen Unterschied zu dem in Abbildung 6.12 (A) dargestellten Anfangsspektrum auf und bestätigt die Rückreaktion des *cis*- zum *trans*-Isomers.

Zum anderen wurde die Modellverbindung **9-PG** sowohl vor als auch nach Bestrahlung mit UV-Licht  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abbildung 6.12, (B)). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor Bestrahlung mit UV-Licht zeigt lediglich einen Signalsatz mit zwei Dubletts für die H-Atome des Furanrings sowie zwei Dubletts für die *trans*-ständige Doppelbindung der Stilbeneinheit ( $^3J_{\text{trans}} = 16.1$  Hz). Bereits nach 5 min Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 254$  nm, 366 nm) wird hingegen ein weiterer Signalsatz beobachtet, der dem *cis*-Isomer ( $^3J_{\text{trans}} = 12.3$  Hz) zugeordnet werden kann. Nach einer Stunde Bestrahlung liegen etwa 16 % der Verbindung **9-PG** als *cis*- und 84 % als *trans*-Isomer vor. Die UV/vis- sowie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen belegen somit einen *trans*→*cis*-Photoisomerisierungsprozess, ein Abbau des Chromophors kann ausgeschlossen werden.



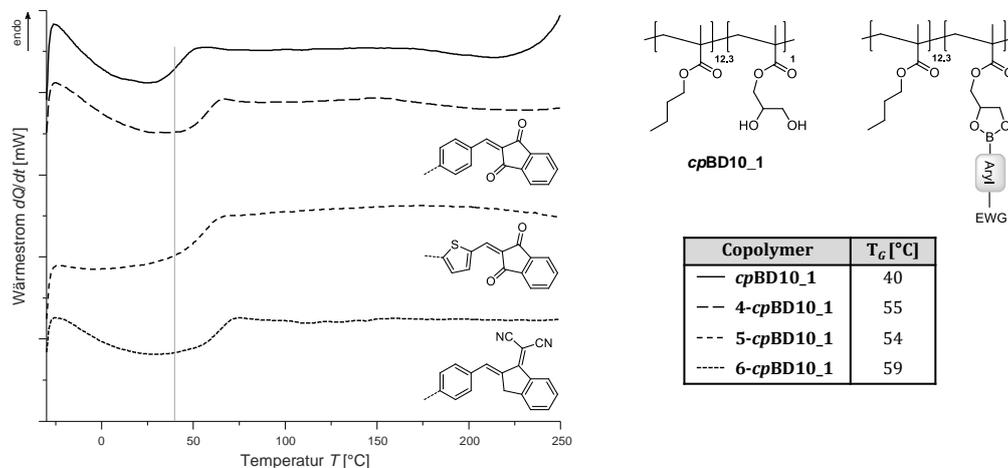
**Abbildung 6.12** UV/vis-Absorptionsspektren für die photochemische *trans*→*cis*-Isomerisierung von **9-PG** in DCM durch Bestrahlung mit UV-Licht ( $t = 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36$  min) (A) sowie Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9-PG** vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 254$  nm, 366 nm), gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (B).

## 6.11 TGA-Untersuchungen der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren

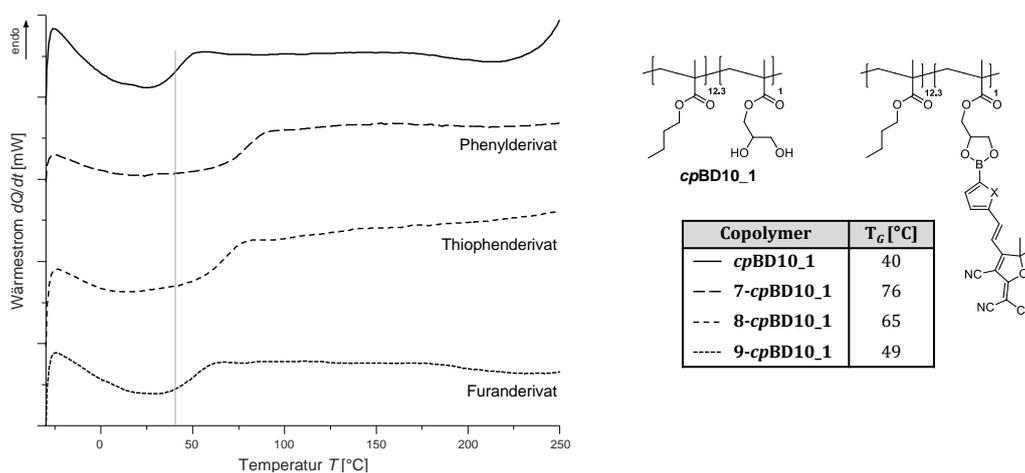


**Abbildung 6.13** TGA-Thermogramme der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren; Temperaturprogramm: 30–900 °C, Heizrate: 20 K/min, danach Halten für 10 min bei 900 °C, unter Helium-Atmosphäre.

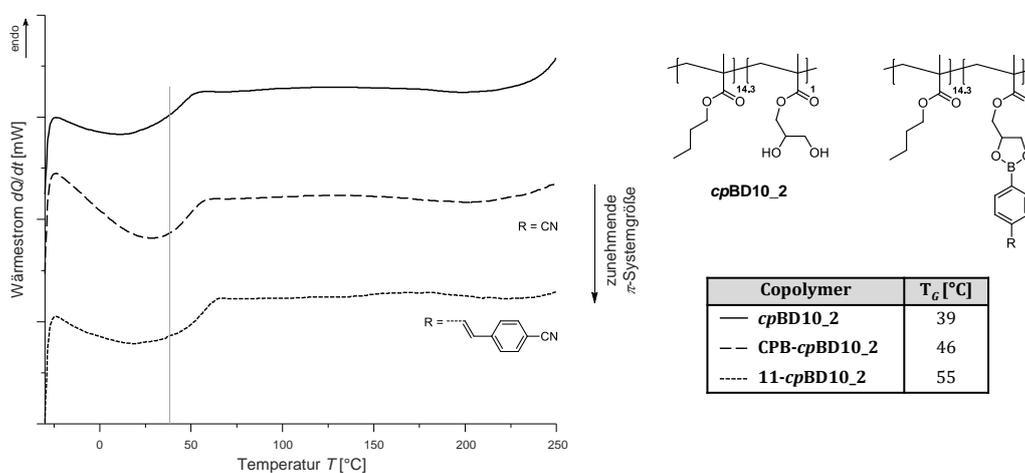
## 6.12 DSC-Untersuchungen der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren



**Abbildung 6.14** DSC-Untersuchungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **4-cpBD10\_1**–**6-cpBD10\_1** im Vergleich zu der des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1**; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.



**Abbildung 6.15** DSC-Untersuchungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **7-cpBD10\_1**–**9-cpBD10\_1** im Vergleich zu der des Ausgangscopolymers **cpBD10\_1**; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.



**Abbildung 6.16** DSC-Untersuchungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren **CPB-cpBD10\_2** und **11-cpBD10\_2** im Vergleich zu der des Ausgangscopolymers **cpBD10\_2**; gezeigt ist jeweils die zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung in einem Temperaturbereich von -30–250 °C.

### 6.13 GPC-Messungen der immobilisierten chromophoren Arylboronsäuren 10-*cp*BD5-0.6 bis 10-*cp*BD18-0.6 im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangscopolymeren

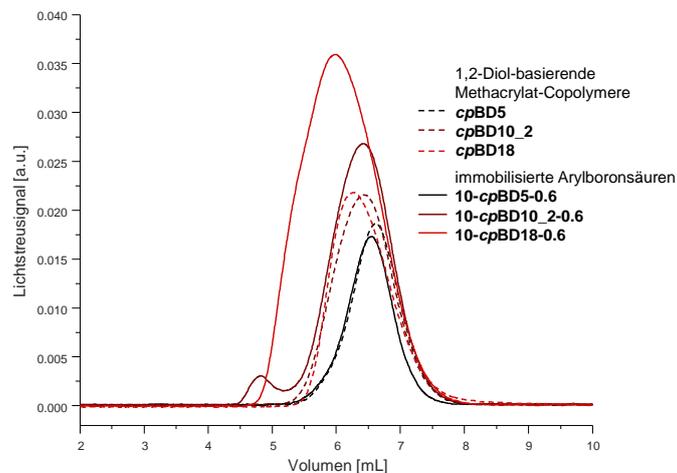


Abbildung 6.17 GPC-Vergleich von 10-*cp*BD5-0.6–10-*cp*BD18-0.6 mit denen der jeweiligen Ausgangscopolymere.

### 6.14 UV/vis-Spektroskopie der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren und der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte

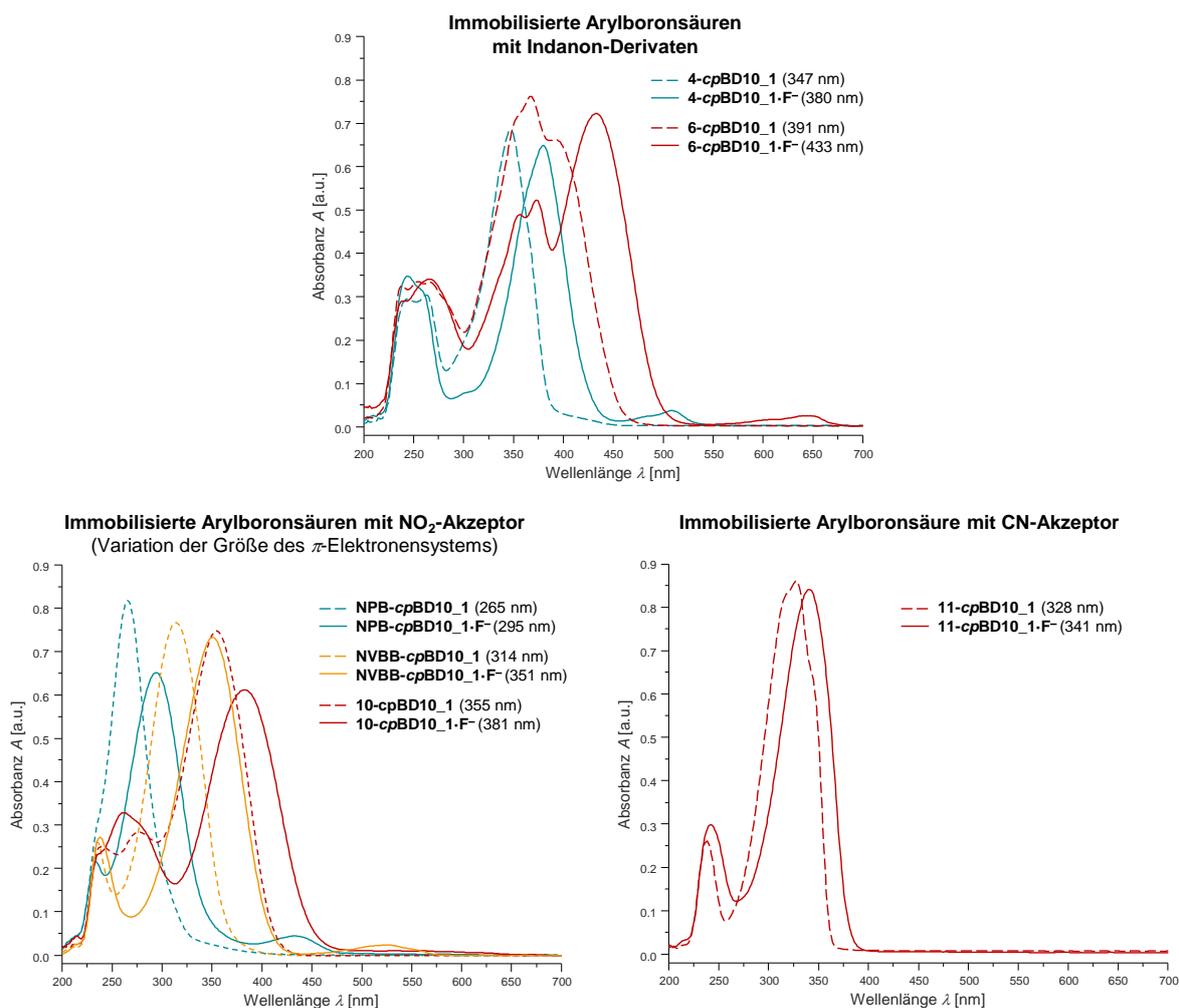


Abbildung 6.18 UV/vis-Absorptionsspektren der immobilisierten mit unterschiedlichen Akzeptorsystemen ausgestatteten Arylboronsäuren sowie die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] P. Gründler, *Chemische Sensoren: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer-Verlag, Berlin, **2012**.
- [2] F. Hüning, *Sensoren und Sensorschnittstellen*, Walter de Gruyter, Berlin, Boston, **2016**.
- [3] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 519–541.
- [4] W. Simon, *Chim. Int. J. Chem.* **1990**, *44*, 395–396.
- [5] O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10048–10049.
- [6] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431–2432.
- [7] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532.
- [8] P. A. Gale, R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3219–3244.
- [9] N. H. Evans, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11908–11948.
- [10] N. Kaur, G. Kaur, U. A. Fegade, A. Singh, S. K. Sahoo, A. S. Kuwar, N. Singh, *Trends Anal. Chem.* **2017**, *95*, 86–109.
- [11] T. Neumann, Y. Dienes, T. Baumgartner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 495–497.
- [12] M. Boiocchi, L. Del Boca, D. E. Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16507–16514.
- [13] B. Liu, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2681.
- [14] C. J. Woods, S. Camiolo, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. A. King, P. A. Gale, J. W. Essex, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8644–8652.
- [15] S. Yun, H. Ihm, H. G. Kim, C.-W. Lee, B. Indrajit, K. S. Oh, Y. J. Gong, J. W. Lee, J. Yoon, H. C. Lee, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2467–2470.
- [16] B. Chetia, P. K. Iyer, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 94–97.
- [17] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**.
- [18] Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2036–2040.
- [19] Z. M. Hudson, X.-Y. Liu, S. Wang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 300–303.
- [20] A. Ito, K. Kawanishi, E. Sakuda, N. Kitamura, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3940–3953.
- [21] Z.-B. Sun, S.-Y. Li, Z.-Q. Liu, C.-H. Zhao, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1131–1138.
- [22] S.-Y. Li, Z.-B. Sun, C.-H. Zhao, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8705–8717.
- [23] C. R. Cooper, *Chem. Commun.* **1998**, 1365–1366.
- [24] A. Yuchi, J. Sakurai, A. Tatebe, H. Hattori, H. Wada, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *387*, 189–195.
- [25] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **2002**, *301*, 111–116.
- [26] K. M. K. Swamy, Y. J. Lee, H. N. Lee, J. Chun, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8626–8628.
- [27] R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1106–1123.
- [28] Z. Guo, I. Shin, J. Yoon, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5956–5967.
- [29] C. Bresner, J. K. Day, N. D. Coombs, I. A. Fallis, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2006**, 3660–3667.
- [30] A. Oehlke, A. A. Auer, I. Jahre, B. Walfort, T. Rüffer, P. Zoufalá, H. Lang, S. Spange, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4328–4339.
- [31] A. Oehlke, Dissertation, TU Chemnitz, **2010**.
- [32] A. Oehlke, A. A. Auer, K. Schreiter, N. Friebe, S. Spange, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17890–17896.
- [33] G. Gómez-Jaimes, V. Barba, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1075*, 594–598.
- [34] J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, B. Wang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11205–11209.
- [35] R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2325–2330.

- [36] M. Meiland, T. Heinze, W. Guenther, T. Liebert, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 257–263.
- [37] H. Nishimura, N. Donkai, T. Miyamoto, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3045–3050.
- [38] P. M. Barros, I. V. P. Yoshida, M. A. Schiavon, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3444–3450.
- [39] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere - Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [40] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure - Von der Synthese bis zur Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, **2016**.
- [41] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1877**, *188*, 42–104.
- [42] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1880**, *200*, 21–96.
- [43] R. Vieweg, F. Esser, *Kunststoff-Handbuch - Polymethacrylate*, Carl Hanser Verlag, München, **1975**.
- [44] P. F. Holmes, M. Bohrer, J. Kohn, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 787–796.
- [45] S. Loshaek, T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3544–3550.
- [46] G. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**.
- [47] N. Y. Kaloforov, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1977**, *11*, 733–750.
- [48] P. E. Baillagou, D. S. Soong, *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 232–244.
- [49] K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Polym. J.* **1986**, *18*, 395–402.
- [50] M. Krajnc, I. Poljanšek, J. Golob, *Polymer* **2001**, *42*, 4153–4162.
- [51] M. J. Scorch, R. Dhib, A. Penlidis, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5647–5661.
- [52] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1992**.
- [53] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2324–2329.
- [54] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [55] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [56] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [57] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [58] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572–7573.
- [59] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [60] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [61] J. Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [62] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074.
- [63] G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
- [64] D. A. Shipp, *J. Macromol. Sci. Part C* **2005**, *45*, 171–194.
- [65] Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Astolfi, L. Greci, P. Tordo, D. Bertin, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108–3114.
- [66] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1999**.
- [67] M. Schwartz, R. Baumstark, *Dispersionen für Bautenfarben: Acrylatsysteme in Theorie und Praxis*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, **2001**.
- [68] Abbildung "Tachometer" wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <http://corporate.evonik.com/en/products/pages/default.aspx>.
- [69] Abbildung „Kunststoffverglasung“ wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <http://www.db-bauzeitung.de/wp-content/uploads/4/3/434804.jpg>.

- [70] Abbildung „Kontaktlinsen“ wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <https://images.lifeline.de/img/beauty-und-styling/origs76952/3459477900-w1500-h1500/Auge-kontaktlinse.jpg>.
- [71] Abbildung „Lampenabdeckung“ wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <http://corporate.evonik.com/en/products/pages/default.aspx>.
- [72] Abbildung „Zahnprothese“ wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <https://www.zahn-zahnarzt-berlin.de/upload/totalprothese.jpg>.
- [73] Abbildung „Spielwürfel“ wurde am 09. September **2017** heruntergeladen bei <https://pixabay.com/en/cube-red-fall-random-lucky-number-635353/>.
- [74] M. Save, J. V. M. Weaver, S. P. Armes, P. McKenna, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1152–1159.
- [75] V. Compañ, P. Tiemblo, F. García, J. M. García, J. Guzmán, E. Riande, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3783–3791.
- [76] G. Gates, J. P. Harmon, J. Ors, P. Benz, *Polymer* **2003**, *44*, 207–214.
- [77] P. Soulounganga, C. Marion, F. Huber, P. Gerardin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 743–749.
- [78] H. Chigira, A. Manabe, K. Itoh, S. Wakumoto, T. Hayakawa, *Dent. Mater. J.* **1989**, *8*, 194–199.
- [79] H. Chigira, K. Itoh, T. Tachikawa, S. Wakumoto, H. Hisamitsu, *J. Dent.* **1998**, *26*, 157–163.
- [80] Y. Liu, R. Mao, M. B. Huglin, P. A. Holmes, *Polymer* **1995**, *36*, 4287–4292.
- [81] S. E. Shaw, T. Russo, D. H. Solomon, G. G. Qiao, *Polymer* **2006**, *47*, 8247–8252.
- [82] S. O. Kyeremateng, E. Amado, J. Kressler, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3380–3391.
- [83] G. Beinert, G. Hild, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 2069–2077.
- [84] L. Leemans, R. Fayt, P. Teyssié, H. Uytterhoeven, W. De Winter, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2187–2193.
- [85] H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1994**, *27*, 35–39.
- [86] H. Zhang, E. Ruckenstein, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4738–4744.
- [87] E. Amado, C. Augsten, K. Mäder, A. Blume, J. Kressler, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9486–9496.
- [88] S. O. Kyeremateng, T. Henze, K. Busse, J. Kressler, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2502–2511.
- [89] B. Kaur, L. D’Souza, L. A. Slater, T. H. Mourey, S. Liang, R. H. Colby, W. T. Ford, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3810–3816.
- [90] V. J. Cunningham, A. M. Alswieleh, K. L. Thompson, M. Williams, G. J. Leggett, S. P. Armes, O. M. Musa, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5613–5623.
- [91] K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1083–1084.
- [92] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050.
- [93] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3891–3893.
- [94] C. J. Ward, P. Patel, T. D. James, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 462–470.
- [95] C. J. Ward, P. Patel, T. D. James, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 477–479.
- [96] W. Ni, H. Fang, G. Springsteen, B. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1999–2007.
- [97] D. B. Cordes, S. Gamsey, Z. Sharrett, A. Miller, P. Thoniyot, R. A. Wessling, B. Singaram, *Langmuir* **2005**, *21*, 6540–6547.
- [98] S. Gamsey, N. A. Baxter, Z. Sharrett, D. B. Cordes, M. M. Olmstead, R. A. Wessling, B. Singaram, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6321–6331.
- [99] J. W. Lee, J.-S. Lee, Y.-T. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6485–6487.
- [100] S. Gamsey, A. Miller, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, L. C. Hirayama, S. Pradhan, R. A. Wessling, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1278–1286.
- [101] A. Schiller, R. A. Wessling, B. Singaram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6457–6459.
- [102] Y. Egawa, R. Miki, T. Seki, *Materials* **2014**, *7*, 1201–1220.
- [103] S. D. Bull, M. G. Davidson, J. M. H. van den Elsen, J. S. Fossey, A. T. A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, T. D. James, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 312–326.
- [104] E. Amado, J. Kressler, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1532–1544.
- [105] Y. Zhang, D. Chu, M. Zheng, T. Kissel, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2752.

- [106] D. A. Nedosekin, N. V. Saranchina, A. V. Sukhanov, N. A. Gavrilenko, I. V. Mikheev, M. A. Proskurnin, *Appl. Spectrosc.* **2013**, *67*, 709–717.
- [107] N. A. Gavrilenko, S. V. Muravyov, S. V. Silushkin, A. S. Spiridonova, *Measurement* **2014**, *51*, 464–469.
- [108] N. A. Gavrilenko, N. V. Saranchina, M. A. Gavrilenko, *Procedia Chem.* **2014**, *10*, 97–102.
- [109] N. A. Gavrilenko, N. V. Saranchina, *J. Anal. Chem.* **2009**, *64*, 226–230.
- [110] A. R. Ferhan, L. Guo, X. Zhou, P. Chen, S. Hong, D.-H. Kim, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 4094–4099.
- [111] A. Sukhanov, A. Ovsyannikova, N. Gavrilenko, N. Saranchina, *Procedia Eng.* **2016**, *168*, 477–480.
- [112] L. Y. Heng, E. A. H. Hall, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 42–51.
- [113] A. Petropoulou, K. Christodoulou, C. Polydorou, T. Krasia-Christoforou, C. Riziotis, *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600453.
- [114] L. Wang, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *611*, 97–102.
- [115] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [116] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607.
- [117] D. G. Hall, *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [118] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
- [119] A. Wakamiya, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170–3173.
- [120] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375.
- [121] S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1413–1424.
- [122] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [123] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313–322.
- [124] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [125] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219.
- [126] K. Umezawa, A. Matsui, Y. Nakamura, D. Citterio, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1096–1106.
- [127] B. Kulyk, S. Taboukhat, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, M. Karpierz, B. Sahraoui, *Dyes Pigments* **2017**, *137*, 507–511.
- [128] M. Lequan, R. M. Lequan, K. Chane-ching, A. Callier, M. Barzoukas, A. Fort, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1992**, *1*, 243–247.
- [129] M. Charlot, L. Porrès, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 600–606.
- [130] K. Suzuki, S. Kubo, K. Shizu, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, H. Kaji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231–15235.
- [131] K. Hofmann, S. Spange, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5049–5055.
- [132] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6834–6840.
- [133] J. T. Suri, D. B. Cordes, F. E. Cappuccio, R. A. Wessling, B. Singaram, *Langmuir* **2003**, *19*, 5145–5152.
- [134] Y. Liu, J. Zhu, Y. Xu, Y. Qin, D. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11141–11145.
- [135] K. Lacina, P. Skládal, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10246–10252.
- [136] M. Li, W. Zhu, F. Marken, T. D. James, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14562–14573.
- [137] R. Ting, C. W. Harwig, J. Lo, Y. Li, M. J. Adam, T. J. Ruth, D. M. Perrin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4662–4670.
- [138] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [139] A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749.
- [140] R. J.-P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, T. Deforth, W. S. Siebert, *Chem. Commun.* **1998**, 963–964.
- [141] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- [142] X. Yin, F. Guo, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Macromolecules* **2016**, *49*, 537–546.

- [143] M. Nicolas, B. Fabre, J. Simonet, *Chem. Commun.* **1999**, 1881–1882.
- [144] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 865–868.
- [145] M. Nicolas, B. Fabre, G. Marchand, J. Simonet, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 1703–1710.
- [146] M. Nicolas, B. Fabre, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *509*, 73–79.
- [147] E. Shoji, M. S. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12486–12493.
- [148] P. Huh, S.-C. Kim, Y. Kim, Y. Wang, J. Singh, J. Kumar, L. A. Samuelson, B.-S. Kim, N.-J. Jo, J.-O. Lee, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3602–3607.
- [149] H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5792–5793.
- [150] A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4273–4276.
- [151] C.-H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898–3900.
- [152] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838.
- [153] D. Reitzenstein, C. Lambert, *Macromolecules* **2009**, *42*, 773–782.
- [154] F. Yakuphanoglu, B. F. Şenkal, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 722–726.
- [155] F. Cheng, F. Jäkke, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2122–2132.
- [156] M. Hartmann, H. Carlsohn, J. Pauls, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 131–144.
- [157] F. Jäkke, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 293–307.
- [158] A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5446–5452.
- [159] J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Polymer* **2011**, *52*, 4631–4643.
- [160] D. Roy, B. S. Sumerlin, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 529–532.
- [161] F. Cheng, E. M. Bonder, F. Jäkke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17286–17289.
- [162] C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Large, F. Kajzar, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 265–270.
- [163] M. J. Farrall, J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3877–3882.
- [164] C. Caze, N. El Moulaj, P. Hodge, C. J. Lock, J. Ma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 345–349.
- [165] C. Franot, G. B. Stone, P. Engeli, C. Spöndlin, E. Waldvogel, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 2755–2766.
- [166] Y. Qin, G. Cheng, A. Sundararaman, F. Jäkke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12672–12673.
- [167] Y. Qin, G. Cheng, O. Achara, K. Parab, F. Jäkke, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7123–7131.
- [168] Y. Qin, V. Sukul, D. Pagakos, C. Cui, F. Jäkke, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8987–8990.
- [169] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885.
- [170] K. Parab, A. Doshi, F. Cheng, F. Jäkke, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5961–5967.
- [171] H. Kuhtz, F. Cheng, S. Schwedler, L. Böhling, A. Brockhinke, L. Weber, K. Parab, F. Jäkke, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 555–559.
- [172] X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7219–7224.
- [173] G. R. Chalfont, D. H. Hey, K. S. Y. Liang, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1971**, 233–245.
- [174] W. N. E. van Dijk-Wolthuis, O. Franssen, H. Talsma, M. J. van Steenbergen, J. J. Kettenes-van den Bosch, W. E. Hennink, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6317–6322.
- [175] N. García, J. Guzmán, E. Riande, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2225–2231.
- [176] K. C. Park, K. Yoshino, H. Tomiyasu, *Synthesis* **1999**, *1999*, 2041–2044.
- [177] M. Schnurch, M. Holzweber, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, *Green Chem.* **2007**, *9*, 139–145.
- [178] A. Fehérvári, E. B. Gyevi, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1982**, *18*, 431–444.
- [179] J. Brandrup, E. H. Immergut, in *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, **1989**, S. II-95 ff.
- [180] R. Holyst, A. Bielejewska, J. Szymański, A. Wilk, A. Patkowski, J. Gapiński, A. Żywociński, T. Kalwarczyk, E. Kalwarczyk, M. Tabaka, N. Ziębacz, S. Wiczorek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9025–9032.

- [181] N. Grassie, J. R. MacCallum, *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2*, 983–1000.
- [182] S. Özlem, J. Hacaloglu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 161–169.
- [183] E. Dudognon, A. Bernès, C. Lacabanne, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3988–3992.
- [184] J. W. Mays, E. Siakali-Kioulafa, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3530–3531.
- [185] S.-W. Kuo, W.-P. Liu, F.-C. Chang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5165–5173.
- [186] M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.* **1952**, *2*, 493–500.
- [187] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
- [188] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3152–3155.
- [189] I. M. Kalogeras, W. Brostow, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47*, 80–95.
- [190] R. C. Beavis, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 653–659.
- [191] M. W. F. Nielen, *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 309–344.
- [192] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- [193] T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 205–209.
- [194] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601.
- [195] F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2050–2057.
- [196] M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- [197] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Struktur, Synthese, Eigenschaften*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [198] F. García, J. L. de la Peña, J. J. Delgado, N. García, J. Guzmán, E. Riande, P. Calle, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1843–1853.
- [199] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Verlag Sauerländer AG, Frankfurt am Main, Aarau, **1988**.
- [200] B. M. Trost, I. Fleming, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, **1992**, S. 341–394.
- [201] R. Nishiyabu, P. Anzenbacher, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 359–362.
- [202] W. Wang, A. D. Q. Li, *Bioconjug. Chem.* **2007**, *18*, 1036–1052.
- [203] Y. A. Sonawane, S. B. Phadtare, B. N. Borse, A. R. Jagtap, G. S. Shankarling, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1456–1459.
- [204] J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87–99.
- [205] R. Davis, S. Abraham, N. P. Rath, S. Das, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1368–1372.
- [206] L. Viau, O. Maury, H. L. Bozec, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 125–128.
- [207] C. D. Roy, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 784–790.
- [208] Y. M. Shapiro, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, *29*, 20–22.
- [209] A. A. Fuller, H. R. Hester, E. V. Salo, E. P. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2935–2938.
- [210] L. M. Klingensmith, M. M. Bio, G. A. Moniz, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8242–8245.
- [211] C.-Y. Lee, S.-J. Ahn, C.-H. Cheon, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12154–12160.
- [212] P. A. Cox, A. G. Leach, A. D. Campbell, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9145–9157.
- [213] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [214] G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045–3051.
- [215] S. Liu, M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 603–607.
- [216] S. Li, M. Li, J. Qin, M. Tong, X. Chen, T. Liu, Y. Fu, S. Wu, Z. Su, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 589–596.
- [217] J.-Y. Park, S.-Y. Lee, S.-Y. Gwon, N.-S. Yoon, Y.-A. Son, S.-H. Kim, *Fibers Polym.* **2012**, *13*, 159–161.
- [218] M. Ipuy, C. Billon, G. Micouin, J. Samarut, C. Andraud, Y. Bretonniere, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3641–3648.

- [219] M. Ipuy, Y.-Y. Liao, E. Jeanneau, P. L. Baldeck, Y. Bretonniere, C. Andraud, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 766–779.
- [220] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.
- [221] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.
- [222] G. A. Molander, R. Figueroa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6135–6140.
- [223] G. A. Molander, J. Ham, B. Canturk, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 821–824.
- [224] K. Hofmann, Dissertation, TU Chemnitz, **2008**.
- [225] A. B. Morgan, J. L. Jurs, J. M. Tour, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1257–1268.
- [226] J. Schurz, *Physikalische Chemie der Hochpolymeren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1974**.
- [227] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300.
- [228] R. Bernardini, A. Oliva, A. Paganelli, E. Menta, M. Grugni, S. D. Munari, L. Goldoni, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 750–751.
- [229] S. Solé, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2004**, 1284–1285.
- [230] T. W. Hudnall, M. Melaïmi, F. P. Gabbai, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2747–2749.
- [231] S. Miyasaka, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3467–3469.
- [232] O. M. Cabarcos, C. J. Weinheimer, J. M. Lisy, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5–8.
- [233] M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2007**, 1133–1135.
- [234] A. R. Lippert, G. C. Van de Bittner, C. J. Chang, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 793–804.
- [235] K. M. Engle, L. Pfeifer, G. W. Pidgeon, G. T. Giuffredi, A. L. Thompson, R. S. Paton, J. M. Brown, V. Gouverneur, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5293–5302.
- [236] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958–3984.
- [237] R. G. Winkler, M. Gold, P. Reineker, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3731–3734.
- [238] J. H. Man, D. K. Shin, Y. L. Won, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 154–156.
- [239] O. R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6492–6495.
- [240] K. Oguchi, K. Sanui, N. Ogata, Y. Takahashi, T. Nakada, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 449–452.
- [241] B. Gierczyk, M. Kaźmierczak, G. Schroeder, A. Sporzyński, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1056–1072.
- [242] A. M. Asiri, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 907–915.
- [243] M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2393–2400.
- [244] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [245] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3597–3607.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 22.03.2018

.....

Nadine Friebe

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Nadine Friebe
Geburtsdatum	27.06.1988
Geburtsort	Pirna
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### Ausbildung und beruflicher Werdegang

09/1994–06/1998	Besuch der Wilhelm-Busch-Grundschule Zittau
09/1998–06/2000	Besuch der Parkschule (Mittelschule) Zittau
09/2000–06/2005	Besuch des Richard-von-Schlieben-Gymnasiums Zittau
09/2005–07/2006	Besuch des Christian-Weise-Gymnasiums Zittau Leistungskurse: Chemie und Deutsch Abschluss: Abitur
10/2006–08/2011	Studium an der Technischen Universität Chemnitz Studiengang: Diplom-Chemie mit der Spezialisierung Synthesechemie Diplomarbeit zum Thema: „Entwicklung neuer photolabiler Monomerbausteine für Dentalmaterialien“ (Prof. Dr. S. Spange)
03/2009–04/2009	Praktikum an der Technischen Universität Graz zum Thema: „Darstellung eines biologisch unbedenklichen Sn-Katalysators sowie dehydrogenierende Polymerisation von Diorganozinndihydriden“ (Prof. Dr. F. Uhlig)
10/2011–09/2017	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Chemnitz
10/2017–03/2018	Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Jena
10/2011–02/2018	Promotion zum Thema: „Polymethacrylat-gebundene chromophore Arylboronsäuren und deren Komplexbildungsverhalten gegenüber Fluorid-Ionen“ an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. S. Spange)

## Liste der Publikationen und Poster

### Publikationen:

N. Friebe, K. Schreiter, J. Kübel, B. Dietzek, N. Moszner, P. Burtscher, A. Oehlke, S. Spange, **Fluorosolvatochromism of furanyl- and thiophenyl-substituted acetophenones.** *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5171–5179.

A. Oehlke, A. A. Auer, K. Schreiter, N. Friebe, S. Spange, **Highly Lewis Acidic Arylboronate Esters Capable of Colorimetric Turn-on Response.** *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17890–17896.

N. Friebe, A. Oehlke, S. Spange, **Polymer Analogous Reactions of 1,2-Diol-based Methacrylate-Copolymers with Chromophoric Boronic Acids.** *Macromolecules.* – in preparation.

### Poster:

A. Richter, N. Friebe, C. Siegel, R. Rinberg, S. Spange, 14<sup>th</sup> European Polymer Congress, 16.–21. Juni 2013, Pisa, Italien

**"Hydrophobization of cellulosic fiber materials and their characterization"**

A. Richter, N. Friebe, C. Siegel, R. Rinberg, B. Bucheld, S. Wagenführ, S. Spange, 9. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 3.–5. September 2013, Zeulenroda

**„Modifizierung von Naturfasern zur verbesserten Haftvermittlung in biobasierten Faser-verbundwerkstoffen und deren Verwendung als Leichtbaumaterialien“**

N. Friebe, K. Schreiter, J. Kübel, B. Dietzek, N. Moszner, P. Burtscher, A. Oehlke, S. Spange, 10. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 2.–4. September 2014, Leipzig

**„Funktionalisierte Acetophenone als Komponenten für fluoreszierende Hybridschichten“**

N. Friebe, A. Oehlke, K. Trommler, K. Schreiter, S. Spange, 4<sup>th</sup> International Symposium Frontiers in Polymer Science, 20.–22. Mai 2015, Riva del Garda, Italien

**„A modular concept for fabrication of externally switchable chromophoric boronate ester-hybridmaterials“**

N. Friebe, A. Oehlke, K. Schreiter, K. Trommler, S. Spange, Würzburg Summer School 2016 on Molecular Boron Chemistry, 25.–29. Juli 2016

**„Chromophoric Boronic Acid-Functionalized Methacrylate-Copolymers“**

# Danksagung

*„Es ist ein lobenswerter Brauch: Wer was Gutes bekommt, der bedankt sich auch.“*

von Wilhelm Busch

An dieser Stelle möchte ich einige dankende Worte an diejenigen Personen aussprechen, ohne deren fachliche oder moralische Unterstützung die vorliegende Doktorarbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater *Prof. Dr. Stefan Spange* für die Möglichkeit dieses interessante und vor allem vielschichtige Thema in seinem Arbeitskreis bearbeiten zu können. Insbesondere möchte ich mich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die gewährte Forschungsfreiheit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank an *Prof. Dr. Thomas Heinze* (Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

*Dr. Alexander Oehlke* danke ich für die vorangegangenen ausführlichen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der chromophoren Arylboronsäureester, durch die ich inspiriert wurde und auf denen z.T. meine Arbeit aufbaut.

Für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, Anregungen und kritischen Betrachtungsweisen möchte ich mich bei *Dr. Katja Schreiter, Dr. Katja Trommler, Dr. Susanne Höhne, Dr. Andreas Seifert* und *Dr. Alexander Oehlke* bedanken.

*Dr. Andreas Seifert* fühle ich mich besonders für die Einweisung am NMR-Spektrometer sowie die Aufnahme von DOSY- und Festkörper-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. *Sindy Oschatz, Dr. Andreas Seifert* und *Kevin Nagel* danke ich zudem für die durchgeführten NMR-Messungen im Arbeitskreis für Organische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Klaus Banert bzw. *Dr. Dominique Miesel* und *Dr. Philipp Kitschke* für die Durchführung einiger NMR-Messungen im Arbeitskreis für Anorganische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Heinrich Lang.

*Dr. Steffen Hemeltjen* und *Patricia Tonn* danke ich für die Einweisung am IR-Spektrometer des Arbeitskreises für Physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Werner Goedel.

Vielen Dank auch an die Analytikabteilung des Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden e.V. Hier möchte ich vor allem *Christina Harnisch* und *Dr. Alben Lederer* für die Messungen mittels GPC sowie der sachkundigen Unterstützung bei der Auswertung danken. Zudem bedanke ich mich bei *Anja Caspari* für die durchgeführten DLS-Messungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

*Judith Streif* und *Daniel Uhlig* danke ich für die Messung der thermogravimetrischen Analysen, die am Arbeitskreis für Physikalische Chemie angefertigt wurden. Für die Messungen mittels TGA-MS

danke ich *Dr. Susann Anders* und *Carola Mende* (Arbeitskreis Strukturleichtbau/Kunststoffverarbeitung, Prof. Dr.-Ing. Lothar Kroll).

Weiterer Dank gebührt *Dr. Lysann Kaßner* für die Einweisung an der DSC sowie *Mandy Martin* und *Judith Streif* für die Unterstützung bei den zahlreichen DSC-Messungen.

*Nicole Fritz*, von der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Lehrstuhl für Organische Chemie II, Prof. Dr. Ulrich S. Schubert), ist zu danken für die durchgeführten ESI- und MALDI-TOF-Messungen.

*Janine Freytag*, *Ute Stöß* (Arbeitskreis Anorganische Chemie) sowie *Brigitte Kempe* (Arbeitskreis Organische Chemie) danke ich für die gemessenen Elementaranalysen.

*Dr. Katja Schreiter* sowie *Dr. Franziska Riedel* möchte ich für die Einweisung und Unterstützung bei den UV/vis- bzw. Fluoreszenz-Messungen danken. Für die Problembewältigung bei aufgetretenen Wehwehchen des UV/vis-Spektrometers danke ich außerdem *Dr. Alexander Schade*.

Für die technische Unterstützung sowie der Beschaffung spezieller Chemikalien und Geräten bedanke ich mich bei *Simone Kehr*. Auch *Mandy Martin* und *Judith Streif* danke ich für den reibungsfreien Ablauf durch die Bereitstellung aller benötigten Dinge im oberen Labor. Der gesamten *Arbeitsgruppe Polymerchemie* danke ich für das angenehme Arbeitsklima und der guten Zusammenarbeit.

Bei den fleißigen KorrekturleserInnen *Dr. Lysann Kaßner*, *Dr. Katja Schreiter*, *Dr. Susanne Höhne* *Dr. Dominique Miesel* sowie *Kevin Nagel* möchte ich mich für die konstruktiven Verbesserungsvorschläge sowie die dafür investierte Zeit bedanken.

*Prof. Dr. Klaus Lunkwitz*, *Clara Arnhold* und meinen Freunden danke ich für die vielen motivierenden und aufbauenden Worte während der gesamten Promotionszeit. Vor allem an *Domi*, *Jule*, *große Katja*, *kleine Katja*, *Lysann*, *Roli* und *Susi* geht ein großer Dank für die willkommene Abwechslung in den Frühstückspausen, beim donnerstagabendlichen Keramikmalen, bei der „Dinnerrunde ...Wann? Wo?“ oder beim Rumhopsen im Wasser. Außerdem möchte ich der *Sauna-Desserteur-Runde* für die zahlreichen lustigen Abende sowie diversen sportlich herausfordernden Ereignisse danken.

Nicht unerwähnt bleiben darf natürlich auch das Verständnis, die Geduld sowie die moralische Unterstützung meiner *Familie* während der gesamten Promotionszeit. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle von ganzem Herzen bedanken. Ein ganz großes Danke gilt dabei meinem Freund *Thomas*, der in schwierigen Zeiten immer ein offenes Ohr für mich hatte und mich in meinem Vorhaben ermutigte. Besonders in den letzten Monaten bei der Erstellung dieser Doktorarbeit musste er auf viel gemeinsame Zeit verzichten und mir stets den Rücken freihalten. **DANKE FÜR ALLES!**