

Neuartige hochbrechende Polymere für ophthalmologische Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg



von

Thorben Badur

aus Gießen

Marburg (Lahn), 2018

Die vorliegende Dissertation wurde von August 2014 bis Juli 2018 an der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Hampp angefertigt.

Hochschulkennziffer: 1180

Eingereicht am: 06.07.2018

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
angenommen am: 30.10.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 02.11.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. N. Hampp

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

„We can only see a short distance ahead,
but we can see plenty there that needs to be done.“

Alan Turing

Publikationen

Einzelne Teile und Ergebnisse der nachfolgenden Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht oder befinden sich aktuell in der Vorbereitung zur Veröffentlichung. Nachfolgend ist eine Übersicht dieser Publikationen dargestellt:

T. Badur, N. Bieniek, P. Szabo, N. Hampp

Optimization of high refractive index polymers and copolymers for ophthalmic applications, (2019) *in Vorbereitung*.

T. Badur, C. Dams, N. Hampp

High Refractive Index Polymers by Design, *Macromolecules*, 51(11) (2018) 4220-4228.

T. Badur, H.-C. Kim, N. Hampp

Photochemical Generation of Antimicrobial Ag-Nanoparticles in Intraocular Lenses, *Proc. SPIE 10078, Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XII*, (2017) 1007809-1-10.

N. Hampp, C. Dams, **T. Badur**, H. Reinhardt

TiO₂ Nanoparticles for Enhancing the Refractive Index of Hydrogels for Ophthalmological Applications, *Proc. SPIE 10078, Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XII*, (2017) 1007801-1-7.

S. Helmstetter, **T. Badur**, N. Hampp

High-Refractive Quinolinone-Based Polymers for Ophthalmic Devices, *J. Polym. Res.*, 23 (2016) 1-14.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit lag das Ziel auf dem Design, der Synthese und Charakterisierung neuartiger flexibler Polymere mit hohem Brechungsindex (*high refractive index*, HRI) zur Anwendung als Intraokularlinsen-Material (IOL). Um als ophthalmologisches Implantat einsetzbar zu sein, muss das Material zahlreiche Zielparameter physikalischer, medizinischer und chemischer Natur erfüllen. Die funktionellen Module dieses Multiparameterproblems beeinflussen sich gegenseitig. Es wurde gezeigt, dass das Polymerdesign in molekulare und funktionale Teilbereiche zerlegt und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für jede Komponente (HRI-Funktion, *Spacer*-Einheit, polymerisierbare Gruppe) separat optimiert werden kann.

Durch Variation der polymerisierbaren Gruppe wurden insgesamt zehn HRI-Homopolymere auf Methacrylat- und Siloxan-Basis synthetisiert, von denen fünf erstmalig beschrieben wurden. Die erhaltenen Brechungsindizes lagen im Bereich zwischen $n_D = 1,567 - 1,645$ mit ABBE-Zahlen von $v_A = 20,3 - 33,7$. Durch Austausch der Methacrylat- gegen Siloxan-Gruppen konnte die Flexibilität der Materialien signifikant erhöht und der Glaspunkt von $T_{g,PMA} = 66 - 110 \text{ °C}$ auf $T_{g,PSX} = -15 - 49 \text{ °C}$ abgesenkt werden. Ein Vergleich der Eigenschaften ermöglichte die Entwicklung eines einfachen Berechnungssystems zur Abschätzung der Kernparameter n_D , v_A und T_g vor Synthesebeginn. Zudem wurden wichtige Eigenschaften wie Transmission und Lichteinheit der Materialien ermittelt. Die Variation der aliphatischen *Spacer*-Länge erfolgte im Rahmen der Synthese von sechs Monomeren mit direkter Anbindung und 14 Monomeren mit *Spacern* der Form $-(CH_2)_s-$ im Bereich $s = 2 - 12$. Neben den jeweiligen Homopolymeren auf Acrylat- und Methacrylat-Basis wurden fünf Copolymere synthetisiert, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den physikalischen Trends sichtbar zu machen. Alle Parameter konnten durch gezielte Variation erreicht ($n_D = 1,551 - 1,633$; $v_A = 24,4 - 33,4$; $T_g = -26 - 149 \text{ °C}$) und rechnerische Zusammenhänge ermittelt werden. Neben Unterschieden zwischen den Polyacrylaten und Polymethacrylaten zeigte sich so eine Möglichkeit des Eigenschaften-*Tunings*. Diese Optimierungsmethode wurde erfolgreich auf andere HRI-Systeme übertragen. Auch für das Glistening-Verhalten der Polymere konnte eine starke Strukturabhängigkeit und somit die Möglichkeit einer Verbesserung ermittelt werden.

Eine Variation der HRI-Funktion erfolgte ausgehend von der Synthese von 16 Polyacrylaten und Polymethacrylaten mit Mono- und Biaryl-Einheit unterschiedlicher Substitution. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurden sechs neuartige, hoch transparente Polymere mit Triaryl-Funktion und aliphatischem *Spacer* der Länge $s = 2$ entwickelt. Da es sich bei den verwendeten Strukturen um Konstitutionsisomere handelt, konnten Einflüsse des Aufbaus auf die Eigenschaften ermittelt werden. Die Brechungsindizes lagen zwischen $n_D = 1,617 - 1,626$ ($v_A = 26,1 - 28,0$) mit Glaspunkten von $T_g = 47 - 62 \text{ °C}$. Abschließend wurde ein zusammenhängendes Bewertungs- und Berechnungssystem für die Eigenschaften von Copolymeren entwickelt, auf deren Basis flexible HRI-Materialien mit guter optischer Qualität synthetisiert wurden. Die mechanische Bearbeitbarkeit wurde durch die Anfertigung von Intraokularlinsen (IOLs) und *phaken* Intraokularlinsen (pIOLs) gezeigt. Abschließende Versuche im Tiermodell verliefen positiv. Die Entfaltbarkeit und Biokompatibilität der neu entwickelten Materialien lässt einen Einsatz als IOL-Materialien zu.

Abstract

The purpose of this thesis was the design, synthesis and characterization of novel flexible polymers with high refractive index (HRI) for application as intraocular lens (IOL) material. To be suitable as ophthalmic implant, the material needs to achieve several parameters of physical, medical and chemical nature. The components of this multi-parameter-system tend to interfere with each other. Therefore, the polymer design was disassembled into three segments (HRI group, spacer unit, polymerizable group) and analyzed separately regarding the relationship between chemical structure and physical properties.

Overall ten different HRI homopolymers based on a methacrylate backbone and siloxane backbone have been synthesized by variation of the polymerizable group. Five of them were described for the first time. The obtained refractive indices ranged between $n_D = 1.567 - 1.645$ with ABBE numbers $v_A = 20.3 - 33.7$. Substituting the methacrylate unit with a siloxane unit heavily increased the flexibility of the materials, resulting in a glass transition temperature decrease from $T_{g,PMA} = 66 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ to $T_{g,PSX} = -15 - 49\text{ }^\circ\text{C}$. By comparison of the properties, a straightforward calculation system for estimation of the core parameters n_D , v_A and T_g preliminary to the synthesis was developed. Furthermore, important characteristics like transmission in the ultraviolet and visible range and lightfastness of the materials were determined. The variation of the aliphatic spacer group was performed in a synthesis of six monomers with direct linkage and 14 monomers with spacer groups with an atomic structure of $-(\text{CH}_2)_s-$ in a range of $s = 2 - 12$. Besides the respective homopolymers of polyacrylate and polymethacrylate type, five copolymers were also synthesized to uncover differences and similarities in the physical trends. All core parameters were brought into range of the designated target ($n_D = 1.551 - 1.633$; $v_A = 24.4 - 33.4$; $T_g = -26 - 149\text{ }^\circ\text{C}$) using spacer alternation. Computational coherences between the parameters and physical differences between polyacrylates and polymethacrylates were determined. This enables the possibility of a tuning of the polymer properties, which was successfully applied to other HRI systems. The glistening affinity also showed a structural dependency, providing the opportunity for improvement.

The variation of the HRI group started with the synthesis of 16 different polyacrylates and polymethacrylates containing monoaryl and biaryl functions of different substitution. Six novel, highly transparent polymers with a triaryl ether function and aliphatic spacers ($s = 2$) were developed based on the gained experience. Since the used structures were constitutional isomers, the influence of the layout on the physical properties could be investigated. The refractive indices ranged from $n_D = 1.617 - 1.626$ ($v_A = 26.1 - 28.0$) with glass transition temperatures between $T_g = 47 - 62\text{ }^\circ\text{C}$. Concluding, a coherent scoring and calculation system for copolymers was developed. Based on this system, flexible HRI materials with good optical quality and low glass transition temperatures were synthesized. The machinability of these materials has been proven by preparation of intraocular lenses (IOLs) and *phakic* intraocular lenses (pIOLs). The unfolding process and biocompatibility examination also showed promising results in concluding tests in the animal model and qualifies the material for application in a novel IOL lens.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	8
Abstract	9
1. Einleitung	13
1.1 Grauer Star (Katarakt)	13
1.2 Katarakt-Operationen	14
1.3 Intraokularlinsen (IOLs)	15
1.4 Polymere Linsenmaterialien	18
1.5 Anforderungen an IOLs	21
2. Theoretischer Hintergrund	25
2.1 Brechungsindex und ABBE-Zahl	25
2.2 Hochbrechende Polymere	28
2.3 Phasenübergänge von Polymeren	32
2.4 Postoperative Komplikationen (Glistening)	38
2.5 Polymerisationsarten	40
2.6 Polymeradditive und -nachbearbeitung	44
3. Zielsetzung	47
3.1 Arbeitshypothese	47
3.2 Synthesestrategie	47
4. Ergebnisse und Diskussion	50
4.1 Einfluss der polymerisierbaren Gruppe	50
4.1.1 Physikalische Eigenschaften der HRI-Funktion	52
4.1.2 Spacer und polymerisierbare Gruppe	54
4.1.3 Physikalische Betrachtung der Monomere	55
4.1.4 Vorhersage der Monomer-Eigenschaften	59
4.1.5 Polymersynthese und Polymeranalytik	63
4.1.6 Vorhersage der Polymer-Eigenschaften	66
4.1.7 Optische Eigenschaften der HRI-Derivate	75
4.1.8 Alternative Route für HRI-Polysiloxane	81
4.1.9 Zusammenfassung Kapitel 4.1	84
4.2 Einfluss der Spacerlängenvariation	88
4.2.1 Vorauswahl der aromatischen HRI-Funktion	90
4.2.2 Darstellung der HRI-Monomere	92
4.2.3 Berechnung und Synthese der Polymersysteme	93
4.2.4 Thermische Eigenschaften der Polymere	97
4.2.5 Brechungsindex und ABBE-Zahl	100

4.2.6	Hydrophilie, Glistening und Lichtecktheit	109
4.2.7	Übertragung auf andere Polymersysteme.....	113
4.2.8	Zusammenfassung Kapitel 4.2.....	117
4.3	Einfluss der aromatischen HRI-Funktion.....	122
4.3.1	Synthese verknüpfter aromatischer Monomere	124
4.3.2	Charakterisierung der aromatischen Polymere.....	128
4.3.3	Synthese von Triarylether-Precursoren	134
4.3.4	Synthese von Triarylether-Polymeren	141
4.3.5	Eigenschaften der dargestellten Polymere.....	146
4.3.6	Polymerbewertung und Copolymerisation.....	151
4.3.7	Glisteningverhalten, Lichtecktheit und Biokompatibilität.....	158
4.3.8	Zusammenfassung Kapitel 4.3.....	163
5.	Zusammenfassung und Ausblick	166
6.	Experimenteller Teil.....	169
6.1	Materialien.....	169
6.2	Instrumentelle Methoden	169
6.3	Chemische Synthesen – Allyl-Precursor für HRI-Siloxane (1).....	171
6.3.1	Darstellung von <i>N</i> -Allyldiphenylamin (1.1).....	171
6.3.2	Darstellung von 9-Allyl-9 <i>H</i> -carbazol (1.2)	172
6.3.3	Darstellung von 4,4-Diphenylbut-1-en (1.3)	173
6.3.4	Darstellung von 9-Allyl-9 <i>H</i> -fluoren (1.4)	174
6.3.5	Darstellung von 2-(Allyloxy)-biphenyl (1.5)	175
6.4	Chemische Synthesen – HRI-Siloxan-Monomere (2)	176
6.5	Chemische Synthesen – Hydroxyethyl-HRI-Precursor (3)	180
6.5.1	Darstellung von <i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-diphenylamin (3.1).....	180
6.5.2	Darstellung von 9-(2-Hydroxyethyl)-9 <i>H</i> -carbazol (3.2)	181
6.5.3	Darstellung von 3,3-Diphenylpropan-1-ol (3.3)	182
6.5.4	Darstellung von 9-(2-Hydroxyethyl)-9 <i>H</i> -fluoren (3.4)	183
6.5.5	Darstellung von 2-(<i>o</i> -Biphenyl)oxyethanol (3.5)	184
6.6	Chemische Synthesen –HRI-Methacrylat-Monomere (4).....	185
6.7	Chemische Synthesen – Spacervariation bei PP-(Meth)Acrylaten (5 – 8)	189
6.7.1	Darstellung bromierter aliphatischer Spacer-Derivate (5).....	189
6.7.2	Darstellung der <i>o</i> -/ <i>m</i> -/ <i>p</i> -PP-Monomer-Precursor (6)	192
6.7.3	Darstellung der <i>o</i> -/ <i>m</i> -/ <i>p</i> -PP-(CH ₂) _{<i>s</i>} -Methacrylate (7)	197
6.7.4	Darstellung der <i>o</i> -/ <i>m</i> -/ <i>p</i> -PP-(CH ₂) _{<i>s</i>} -Acrylate (8).....	203
6.8	Chemische Synthesen – Bicyclische aromatische Precursor	209

6.8.1	Darstellung von 4-Hydroxybenzophenon-ethanol (9.1).....	209
6.8.2	Darstellung von 3-Phenoxy-benzylalkohol (9.2).....	210
6.8.3	Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyd (9.3).....	211
6.8.4	Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzylalkohol (9.4).....	212
6.9	Chemische Synthesen – Tricyclische HRI-Precursor, Typ A.....	213
6.9.1	Darstellung von 2-Phenylphenoxyethanol (10.1).....	213
6.9.2	Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-anisol (10.2).....	214
6.9.3	Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenol (10.3).....	215
6.10	Chemische Synthesen – Tricyclische HRI-Precursor, Typ B.....	216
6.10.1	Darstellung von [2/4]-([2/4]-Phenylphenoxy)-anisol (11).....	216
6.10.2	Darstellung von [2/4]-([2/4]-Phenylphenoxy)-phenol (12).....	220
6.10.3	Darstellung von [2/4]-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (12).....	224
6.11	Chemische Synthesen – Mono- und Bicyclische-(Meth)Acrylat-Monomere (14).....	226
6.12	Chemische Synthesen – Tricyclische-(Meth)Acrylat-Monomere.....	233
6.13	Kommerziell erhältliche Monomere.....	238
6.14	Polymerisationstechnik.....	240
6.12.1	Copolymer-Abmischung.....	240
6.12.2	Photochemische Polymerisation.....	240
6.12.3	Thermische Polymerisation.....	241
6.12.4	Polykondensation von SX-Monomeren.....	242
6.12.5	Hydrosilylierung der Allyl-Precursor.....	242
6.12.6	Polymernachbehandlung.....	243
6.15	Lichtechtheitstests.....	244
7.	Anhang.....	245
7.1	Abbildungen.....	245
7.2	Tabellen.....	250
8.	Verzeichnisse.....	251
8.1	Abkürzungsverzeichnis.....	251
8.2	Strukturverzeichnis.....	253
8.3	Literaturverzeichnis.....	258
	Danksagung.....	269
	Ehrenwörtliche Erklärung.....	270
	Lebenslauf.....	271

1. Einleitung

1.1 Grauer Star (Katarakt)

Die Katarakt ist eine schwere Augenerkrankung, welche die weltweit häufigste Ursache für Erblindungen darstellt.^[1] Sie wird durch eine Fehlfaltung oder Phasenseparation der Proteine in der menschlichen Augenlinse hervorgerufen. Diese Fehlfaltungen führen zu einer fortschreitenden Eintrübung der Linse (Abbildung 1) und langfristig zu einem totalen Sehverlust.^[2] Die auftretenden visuellen Beeinträchtigungen äußern sich in einem Schärfeverlust, in Doppelsichtigkeit, sowie verminderter Wahrnehmung von Kontrasten und Farben.^[3] Die zahlreichen Risikofaktoren für die Katarakt umfassen unter anderem Diabetes, Tabakkonsum, Einwirkung von Strahlung, Medikation oder Traumata.^[4,5] Die Zahl der betroffenen Patienten ist weltweit sehr hoch und betrug allein im Jahr 2010 in den USA etwa 24,4 Millionen.^[6] Nach bisherigen Berechnungen des *National Eye Institute* (NEI) wird sich die Anzahl der US-Patienten bis zum Jahr 2050 auf etwa 50 Millionen verdoppeln.^[6]



Abbildung 1: Patient mit weißem, angeborenen Katarakt.^[7]

In etwa 50% der Fälle ist die entstehende Trübung in der Linsenrinde (*Cataracta corticalis*) lokalisiert, in 30% der Fälle im Kern der Linse (*C. nuclearis*) und in den restlichen 20% der Fälle in dem hinteren subkapsulären Raum (*C. subcapsularis posterior*).^[3] Bislang besteht die einzige Behandlungsmethode in einem Austausch der natürlichen Linse durch eine Kunststoff-Prothese, der sogenannten Intraokularlinse (IOL). Während die ersten IOLs aus festem PMMA gefertigt wurden^[8], werden heutzutage flexible Linsen bevorzugt, welche über eine minimalinvasive Operation, der sogenannten *microincision cataract surgery* (MICS) eingesetzt werden können.^[9,10] Dabei wird die IOL gefaltet und in gerolltem Zustand über einen Injektor bzw. *shooter* implantiert. Eine schwerwiegende postoperative Komplikation, welche bei der Operation auftreten kann ist die Endophthalmitis, eine Entzündung im Augeninneren, welche nur schlecht zu behandeln ist.^[11] Durch die Möglichkeit eines minimalen Einschnitts bei der MICS kann die Gefahr einer Entzündungserscheinung stark verringert werden. Dennoch stellt diese Art der Applikation große Herausforderungen, besonders an die verwendeten Materialien. Der minimal mögliche Applikationsdurchmesser ergibt sich, bei gleichbleibender Brechkraft, maßgeblich aus den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Polymermaterials.

1.2 Katarakt-Operationen

Im Falle des Auftretens einer Katarakt, der Eintrübung der menschlichen Augenlinse mit starker Sehbeeinträchtigung, kann diese bislang nur operativ behandelt werden. Dabei wird die betroffene Linse des Patienten entfernt und durch eine Prothese ersetzt. Für die Entfernung der getrübten Linse sind drei verschiedene Operationsmethoden verbreitet, welche jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile bieten:

a) Intrakapsuläre Kataraktextraktion (ICCE)

Bei der intrakapsulären Kataraktextraktion wird die Linse komplett zusammen mit dem Kapselsack entfernt.^[12] Die künstliche Linse wird anschließend in die vordere oder in die hintere Augenkammer eingebracht. Eine Fixierung kann, aufgrund des fehlenden Kapselsackes, nur über eine Naht an der Leder- oder Regenbogenhaut erfolgen. Nachteilig bei dieser Methode ist zudem der große Einschnitt (8-10 mm) in die Hornhaut und damit verbundene Gefahren einer postoperativen Entzündung. Diese historisch wichtige Methode bietet, neben der ausbleibenden Gefahr eines Nachstars, heutzutage keine weiteren Vorteile mehr und findet daher ausschließlich vereinzelt in Entwicklungsländern Anwendung.^[13]

b) Extrakapsuläre Kataraktextraktion (ECCE)

Im Falle der extrakapsulären Kataraktextraktion wird die vordere Linsenkapsel durch einen Schnitt geöffnet und der Linsenkern ohne Zerkleinerung samt Rinde aus dem Auge entfernt bzw. abgesaugt.^[14] Vorteilig bei dieser Methode ist, dass der Kapselsack im Auge des Patienten verbleibt. Dieser kann beim nachfolgenden Einsetzen der künstlichen Linse als Halterung verwendet werden. Ein Nachteil ist hier ebenfalls der relativ große Schnitt (6-9 mm), welcher mittels einer Naht verschlossen werden muss. Diese Methode kommt zumeist bei besonders harten Linsen mit fortschreitender Trübung zum Einsatz, die schwer mittels Ultraschall zu zerkleinern sind.^[13]

c) Phakoemulsifikation (PHACO)

Die Phakoemulsifikation oder auch Linsenkernverflüssigung ist heutzutage die am häufigsten angewandte Methode zur Behandlung des grauen Stars^[15] und mit etwa 800.000 Operationen jährlich in Deutschland auch eine der häufigsten Operationen überhaupt.^[16] Bei dieser etablierten Methode wird der Linsenkern mittels Ultraschall zerkleinert und abgesaugt. Neuere Techniken setzen dabei auf den Einsatz eines gepulsten Er:YAG-Lasers anstelle von Ultraschallsonden und versprechen eine zusätzliche Schonung des Hornhaut-Gewebes.^[17] In beiden Fällen wird das zerkleinerte Linsenmaterial über eine Saug- und Spülvorrichtung entfernt und der Kapselsack des Auges bleibt intakt. Damit schaffen beide Methoden die nötigen Voraussetzungen für eine MICS, bei der die getrübte Linse über einen winzigen Einschnitt (etwa 1,8 mm) entfernt und die IOL über eine Öffnung gleicher Abmessungen mit einem Injektor implantiert werden kann.^[18]

1.3 Intraokularlinsen (IOLs)

Die Intraokularlinse (IOL) wird bereits seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt, um die natürliche Augenlinse im Falle von Erkrankungen zu ersetzen und die Sehkraft der Patienten wiederherzustellen. Im Jahre 1949 wurde die erste, damals noch starre IOL, vom britischen Arzt RIDLEY beim Menschen eingesetzt.^[8] Während die Linse aufgrund einer fehlenden faltbarkeit nur über einen großen Schnitt am Augapfel implantiert werden konnte, finden in der Neuzeit vermehrt minimalinvasive Techniken Anwendung. Neben den verschiedenen Operationstechniken wurden zudem neue Linsentypen entwickelt. Dabei kann sowohl eine Unterscheidung der Arten über den jeweiligen Implantationsort der Linse, als auch über die eingesetzten optischen Prinzipien erfolgen.^[12] Historisch sehr wichtig waren Iriscliplinsen, welche in die Öffnung der Pupille eingeklemmt wurden. Die IOL wurde dabei relativ unkompliziert mit Halteschlingen fixiert, jedoch war die Funktionsweise der Pupille eingeschränkt.^[19] Die von BINKHORST entwickelte erste Form der Iriscliplinse kam in Deutschland 1957 auf den Markt und inspirierte viele Wissenschaftler zur Entwicklung alternativer Linsentypen.^[20] Aufgrund der zahlreichen Nachteile spielt sie jedoch heutzutage in der Anwendung keine Rolle mehr.

Die sogenannten Vorderkammerlinsen werden vor der Iris implantiert und mittels Haptiken in den Winkeln der Vorderkammer fixiert.^[21] Dieser Linsentyp findet vor allem bei Patienten Anwendung, die über keinen intakten Kapselsack mehr verfügen. Häufigste Vertreter sind hierbei wiederum die *phaken* IOLs (pIOLs), welche zusätzlich zur natürlichen Augen- oder Intraokular-Linse implantiert werden, um Fehlsichtigkeit zu korrigieren. Aufgrund von diversen möglichen Komplikationen (u.a. Hornhautschäden oder Glaukom) wird dieser Implantationsort, zugunsten der Hinterkammer, heute seltener gewählt.^[22]

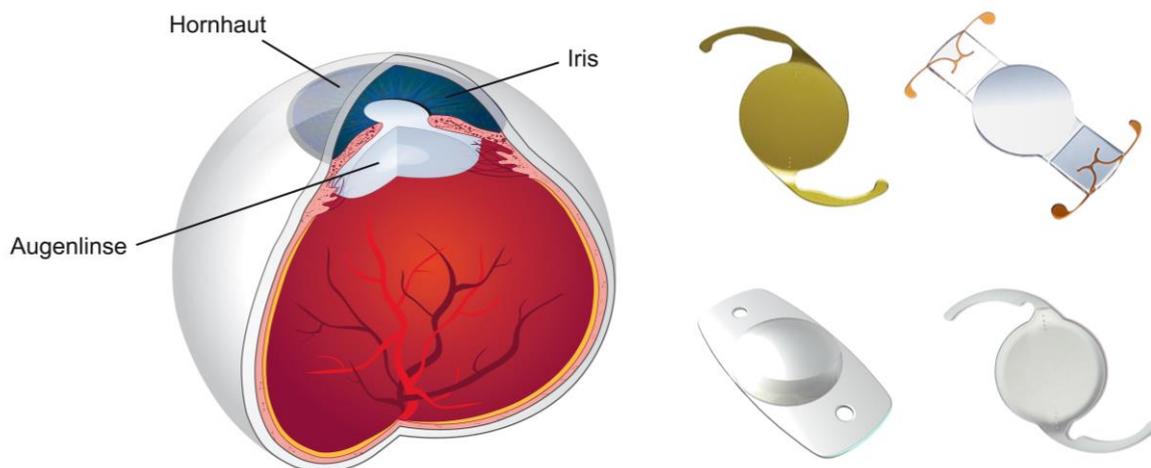


Abbildung 2: Schematischer Querschnitt des Auges (links)^[23] und Übersicht diverser kommerzieller Intraokularlinsentypen (rechts)^[24].

Hinterkammerlinsen sind die am häufigsten implantierte Linsenart (Abbildung 2) heutzutage.^[25] Sie besitzen eine der natürlichen Linse sehr ähnliche Optik und bieten die

aktuell anatomisch günstigste Möglichkeit zur Wiederherstellung der Sehkraft des Patienten. Sie können sowohl im Kapselsack, als auch im Hinterkammerwinkel fixiert werden, falls ersterer nicht mehr intakt ist.^[21] In beiden Fällen ist die Funktionsweise der Pupille nicht eingeschränkt und nachfolgende Lasertherapien sind weiterhin möglich. Auch wird die Gefahr von Hornhaut- und Netzhautschäden minimiert.^[12] Aufgrund des schlecht zugänglichen Implantationsortes stellen sich bei diesem Linsentyp besonders hohe Herausforderungen an die eingesetzten Materialien. Zudem ist, bei gewünschter Kapselsack-Fixierung, die Explantation der getrübten Linse über die extrakapsuläre Extraktion (ECCE) Pflichtvoraussetzung.

In Abhängigkeit des gewählten Implantationsortes stehen zahlreiche Linsentypen zur Auswahl, welche genau auf den Patienten abgestimmt werden können. Die einfachste und meist verbreitete Variante ist dabei die *monofokale* Intraokularlinse.^[26] Hierbei wird die IOL nach Ausmessung des Augapfels des Patienten auf eine gewünschte Dioptrienzahl eingestellt, d.h. ein definierter Brennpunkt festgelegt. Dies ermöglicht später die scharfe Wahrnehmung eines konkreten Entfernungsbereiches, welcher jedoch durch den Einsatz von Lese- oder Gleitsichtbrillen nachträglich erweitert werden kann. *Bi-* und *trifokale* IOLs ermöglichen hingegen deutliches Sehen in verschiedenen Entfernungen (Abbildung 3, links).^[27] Durch das Optik-Design mit zwei oder drei Brennpunkten kann die Wahrnehmungsqualität deutlich verbessert werden. Diese Linsentypen sind jedoch deutlich kostenintensiver. Weitere Spezialtypen der IOLs sind die *asphärischen* IOLs, welche es ermöglichen die Nachtsicht zu verbessern und *torische* IOLs zum Ausgleich einer Hornhautverkrümmung.^[27] Alle IOLs lassen sich zudem in die Kategorien der ein- oder mehrteiligen Linsen einteilen. Bei den einteiligen Linsen bestehen die Haptiken aus dem gleichen Material wie die Linse selbst und ihre Form ist aus dem Bulkmaterial herausgefräst. Die mehrteiligen Linsen bestehen in der Bearbeitungsphase zunächst nur aus dem optischen Linsenkörper an dem die Haptiken, bestehend aus einem anderen Polymermaterial, befestigt werden.^[28] Die am häufigsten verwendeten Materialien der Haptiken sind heutzutage Polypropylen und Polymethylmethacrylat.^[29]

Extreme Fehlsichtigkeit kann dabei heutzutage mittels sogenannter *phaken* IOLs behandelt werden (Abbildung 3, rechts).^[30] Diese werden zusätzlich zur noch vorhandenen körpereigenen Linse oder Intraokularlinse in die Vorder- oder Hinterkammer eingesetzt. Die extrem flachen und hochbrechenden Linsen stellen dabei eine minimalinvasive Alternative zur etablierten *Laser-in-situ-Keratomektomie* (LASIK), der aktuell häufigsten operativen Methode zur Korrektur von Fehlsichtigkeiten in der refraktiven Chirurgie, dar.^[30,31]

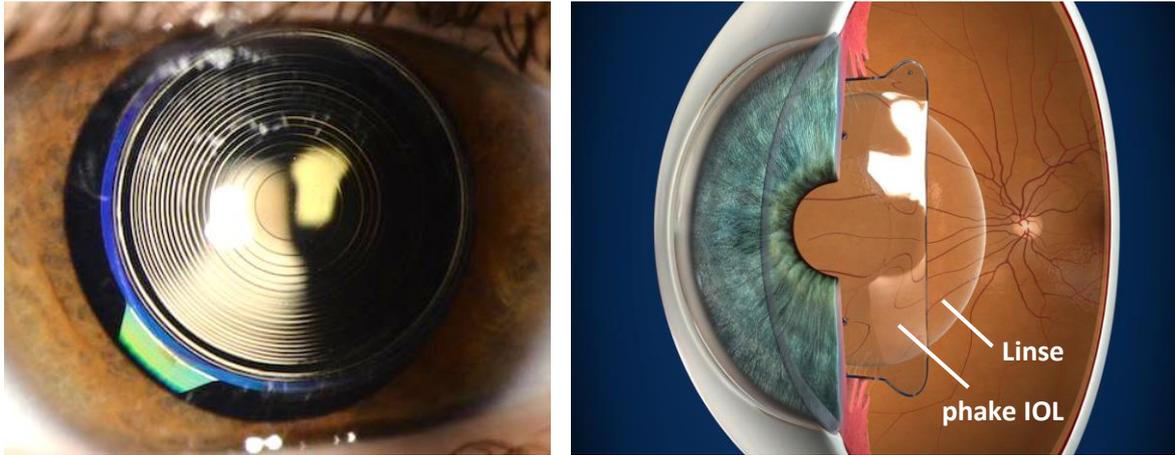


Abbildung 3: Implantierte multifokale IOL FineVision MicroF, PhysiOL (links)^[32] und schematische Darstellung der Position einer (menschlichen) Linse und phaken IOL, EVO Visian ICL (rechts)^[33].

Die aktuellen Forschungen auf dem Gebiet der Ophthalmologie befassen sich stark mit dem Bereich der *akkommodativen* Linsen. Die Erhaltung oder Wiederherstellung der Funktion der Ziliarmuskeln im Auge steht hier im Fokus und wird auf unterschiedliche Arten umgesetzt. Sogenannte *pseudoakkommodative* Linsen oder Ringwulstlinsen knicken bei Kontraktion des noch vorhandenen Muskels im Auge ein.^[21] Dadurch soll mindestens eine zweite Fokusebene realisiert werden können. Ähnlich verhält es sich bei den injizierbaren Intraokularlinsen, welche sich durch Füllung der noch intakten Augenkapsel mit flüssigem refraktiven Material realisieren lassen.^[34] Diese nutzen ebenfalls die noch vorhandene Ziliarmuskelaktivität zur Krümmungsänderung der Linse.

Rein physikalisch wird die Multifokalität bei der *Liqui-Lens* erzielt.^[35] Dabei handelt es sich um eine IOL, welche mit zwei viskosen, unmischarbaren Flüssigkeiten unterschiedlicher Brechungsindizes gefüllt ist. Bei horizontaler Ausrichtung des Kopfes passiert das ins Auge einfallende Licht nur eine der beiden Flüssigkeiten und führt so zum gewünschten Abbildungsverhalten auf der Netzhaut. Nach einem Senken des Kopfes, beispielsweise beim Betrachten eines Buches, verschieben sich beide Flüssigkeiten hintereinander, sodass durch Kombination beider refraktiver Flüssigkeiten andere Dioptrienzahlen der Linse erzielt und das Lesen ohne zusätzliche Sehhilfen ermöglicht werden soll.

Einige Forschungsgruppen widmen sich aktuell der Entwicklung von Linsen-Prothesen, welche in ihrer Anwendung über die reine Wiederherstellung der Sehkraft des Patienten hinausgehen. Die 2016 von *Ocumetics* vorgestellte bionische Linse verspricht eine Sehstärke, die nach der Operation um ein vielfaches höher ist, als die normale biologische Stärke.^[36] Brillen und Kontaktlinsen sollen dadurch für immer der Vergangenheit angehören. Noch einen Schritt weiter gehen die Entwickler von elektronischen Intraokularlinsen^[37,38], wie beispielsweise *ELENZA*.^[39]

Durch die Kombination von Flüssigkristallen, Schaltkreisen und Energiespeichern sollen *intelligente Optiken* produziert werden. Diese versprechen eine automatische Anpassung der Fokussierung, um eine scharfe Sicht über einen variablen Distanzbereich zu ermöglichen.^[40]

Doch die Kombination von Elektronik und polymeren optischen Materialien ist nicht neu. Vergleichbare Entwicklungen konnten in den letzten Jahren bereits auf dem Gebiet der Kontaktlinsen beobachtet werden. Im Gemeinschaftsprojekt von *Google* und *Novartis* werden *intelligente* Kontaktlinsen entwickelt, welche die Glukose-Konzentration der Tränenflüssigkeit messen und eine Überwachung des Blutzuckerspiegels für Diabetiker vereinfachen soll.^[41] Mit Hilfe von miniaturisierten elektrochemischen Sensoren, eingebettet in ein Polymerhydrogel, sollen neuartige Linsen für die personalisierte okuläre Diagnostik entwickelt werden, welche die gesammelten Informationen zudem noch drahtlos übertragen können. Gemeinsam haben alle genannten Fälle, dass die richtige Wahl, bzw. das richtige Design der polymeren Matrix, entscheidend für die zuverlässige Funktionsweise und den Erfolg der jeweiligen ophthalmologischen Elemente ist.

1.4 Polymere Linsenmaterialien

Neben den Operationsmethoden und den Intraokularlinsentypen wurden auch die eingesetzten Materialien in den letzten Jahrzehnten ständig weiterentwickelt. Dabei haben die Erkenntnisse auf dem Gebiet der Polymerwissenschaften die Fortschritte in den angeschlossenen wissenschaftlichen Bereichen der IOLs erst ermöglicht. Während die ersten IOLs noch unflexibel konstruiert und mit einigen Komplikationen verbunden waren, sind heutzutage unzählige IOL-Typen aus diversen Polymermaterialien erfolgreich im Einsatz. Die Klassen der verwendeten IOLs können dabei grob in vier Kategorien eingeteilt werden:^[26]

- Hydrophobe starre Acrylat-Polymere
- Hydrophobe faltbare Acrylat-Polymere
- Hydrophile faltbare Acrylat-Polymere
- Silikon-Elastomere

Die erste 1949 von RIDLEY in London implantierte IOL war aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gefertigt und lässt sich in die Kategorie der hydrophoben starren Acrylat-Polymere einteilen.^[8] Diese Materialien zeichnen sich durch eine extrem niedrige Wasseraufnahme (*water content*, $WC_{PMMA} < 1\%$) aus.^[42] Aufgrund der vorherrschenden Formstabilität des Materials ist ein großer Schnitt bei der Implantation als Vorder- oder Hinterkammerlinse erforderlich. IOLs aus PMMA sind jedoch heute noch immer global im Einsatz, da sie besonders kostengünstig sind und eine hohe Biokompatibilität aufweisen.^[43]

Für die minimalinvasiven Operationstechniken (**MICS**, Abbildung 4) kommen daher ausschließlich flexible, faltbare Linsen zur Anwendung. Die Flexibilität wird dabei durch die

Einstellung einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) gewährleistet. Während PMMA eine Glasübergangstemperatur von etwa $T_g = 104 \text{ °C}$ besitzt^[44], so ist für die faltbaren hydrophoben Linsen eine T_g unterhalb der Körpertemperatur zwingend erforderlich. Bei den hydrophilen Linsen, meist bestehend aus großen Teilen Polyhydroxyethylmethacrylat (PHEMA), wird die Absenkung des T_g durch die Einlagerung von Wasser ($WC_{\text{PHEMA}} = 38\%$) als interner Weichmacher erreicht.^[42] Dies führt zwangsläufig zu einer Absenkung der Brechungsindizes und dickerer Linsengeometrie.^[26] Für die Herstellung von Linsen mit hoher Dioptrienzahl und im Falle der *phaken* IOLs, welche in einem räumlich begrenzten Bereich Anwendung finden, ist daher die Verwendung von hochbrechenden, hydrophoben Materialien mit ausreichender Flexibilität erforderlich.^[29] Hydrophobe Acryl-IOLs bestehen aus Copolymeren hydrophober Acrylate und Methacrylate. Sie werden seit 1993 eingesetzt und sind wesentlich langlebiger als beispielsweise PMMA-IOLs.^[45]

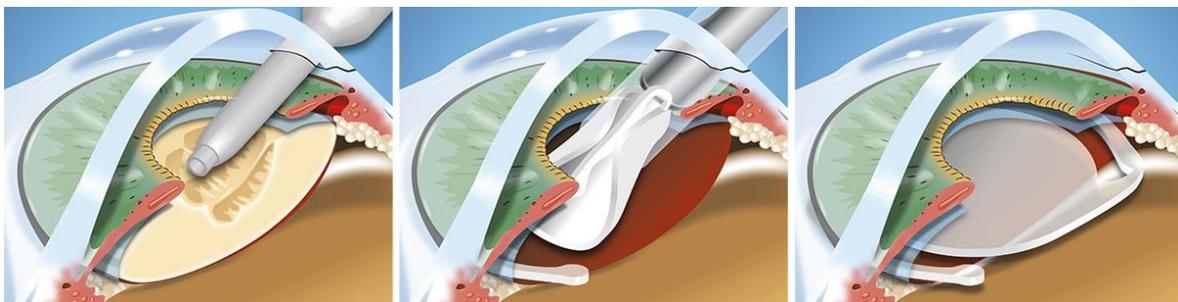


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Phakoemulsifikation (links) und IOL-Implantation im Rahmen einer Katarakt-Operation.^[46]

Eine weitere große, wenngleich heute seltener verwendete, Polymerklasse für den Einsatz als IOL-Material ist jene der Silikone. Silikonlinsen sind, trotz ihrer Hydrophobizität ($WC_{\text{PDMS}} < 1\%$), sehr flexibel und bieten niedrige Glasübergangstemperaturen.^[42] Die ersten Silikon-Linsen wurden in den 1970er Jahren implantiert^[47], bevor MAZZOCCO im Jahr 1984 mit den Silikon-Schiffchen-IOLs den Beginn der Faltlinsen Chirurgie einläutete.^[48] Die einfache Faltbarkeit ist auch bei niedrigen OP-Temperaturen gewährleistet, kann aber im Gegenzug zu einer unkontrollierten Entfaltung im Auge des Patienten führen, was einer der Gründe für rückläufige Anwendungszahlen ist.^[49]

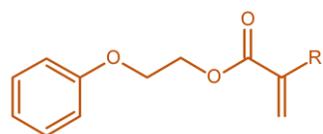
Darüber hinaus wurden mit den *implantable collamer lenses* (ICL) auch Linsen aus einem Copolymer von HEMA und bioverträglichem Collagen entwickelt.^[50] Diese Linse auf Collamer-Basis, welche als *EVO Visian ICL* in Form einer *phaken* IOL auf dem Markt ist, wurde weltweit bereits über 700.000 mal implantiert.^[51] Sie ist sehr weich, entfaltet sich daher gut im Auge und bindet körpereigenes Fibronectin.^[52] Durch diese Fibronectin-Schicht wird die Linse im Auge seltener als Fremdkörper erkannt und die Biokompatibilität erhöht sich.^[53]

In Tabelle 1 ist eine Übersicht kommerziell erhältlicher, hydrophober IOLs inklusive den Hauptpolymer-Bestandteilen ihrer chemischen Zusammensetzung, den entsprechenden Brechungsindizes bei 589 nm (n_D) und Glasübergangstemperaturen (T_g) dargestellt.^[54]

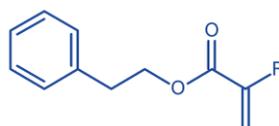
Tabelle 1: Übersicht einiger hydrophober IOLs, ihrer physikalischer Eigenschaften und der Hauptkomponenten ihrer chemischen Zusammensetzung (o.A.: ohne Angabe).^[54]

IOL	Hersteller	Zusammensetzung	n_D	$T_g / ^\circ\text{C}$
<i>AcrySof</i>	Alcon Laboratories (US)	Phenylethylacrylat Phenylethylmethacrylat	1,555	14 – 16
<i>Sensar AR40(e)</i>	Abbott Medical Optics (US)	Ethylacrylat Ethylmethacrylat Trifluoroethylmethacrylat	1,470	11 – 13
<i>AF-1 series</i>	Hoya Surgical Optics (JAP)	Phenylethylmethacrylat Butylacrylat Fluoroalkylmethacrylat	1,520	11
<i>XACT</i>	Advanced Vision Science (US)	Hydroxyethylmethacrylat Phenyletheracrylat Styrol	1,540	15 – 20
<i>HP 757SQ</i>	Aurolab (IND)	Ethylacrylat Ethylmethacrylat	1,470	9 – 13
<i>Acrylmex</i>	Aaren Scientific (US)	Butylacrylat Ethylmethacrylat Benzyl- <i>i</i> -propylpropenamid	1,490	o.A.
<i>Acrylic Aurium</i>	Medennium (US)	2-Phenoxyethylacrylat	1,560	o.A.
<i>Hydromax</i>	Carl Zeiss Meditec (GER)	2-Phenoxyethylacrylat	1,560	o.A.

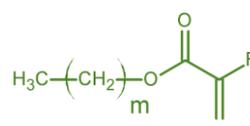
Chemische Strukturen der Monomere (R = H/CH₃):



Phenylether(meth)acrylat



Phenylethyl(meth)acrylat



Alkyl(meth)acrylat

Heutzutage finden vermehrt Phenylether- und Phenylethyl-Acrylate Anwendung als hydrophobes IOL-Material.^[54] Dies ermöglicht die Einstellung von Brechungsindizes von etwa $n_D = 1,55$ bei gleichzeitigen Glasübergangstemperaturen um $T_g = 15 ^\circ\text{C}$.^[54,55] Neben den genannten Bestandteilen ist der Einsatz von Additiven, wie Quervernetzern und Absorbern, für ophthalmologische Polymermaterialien zwingend erforderlich. Die Verwendung von Quervernetzern ermöglicht die Darstellung von Bulkpolymeren mit elastomeren Eigenschaften, welche bei Implantation faltbar sind und nach Injektion *shape-memory*-

Verhalten zeigen.^[56] Zum Schutz vor schädlicher Strahlung werden noch UV- und teilweise Blau-Absorber zugesetzt. In beiden Fällen werden diese Farbstoffe eingesetzt, um potentielle Schäden an den Lichtrezeptoren der Netzhaut zu vermeiden.^[27]

Die Herstellung einer IOL aus den monomeren Bestandteilen erfolgt dabei in der Regel über die folgenden Stufen:^[29]

- I. Vorbereitung der benötigten Monomere
- II. Abmischung der Copolymere, Additive und des Polymerisationsstarters
- III. Co-Polymerisation als Polymerplatte / in Form
- IV. Polymerbearbeitung (Schneiden, Drehen, Fräsen)
- V. Anbringung der Haptiken, falls mehrteilig
- VI. Nachkontrolle, Verpackung und Sterilisation

Zwischen den einzelnen Produktionsstufen existieren zahlreiche Abhängigkeiten, was eine genaue Abstimmung jeder einzelnen Komponente auf den Gesamtprozess notwendig macht. Die Wahl bzw. das Design der geeignetsten Monomere zur Anwendung für die ophthalmologischen Implantate legt hierbei den Grundstein für die gewünschten Eigenschaften. So wurden über die gesamte Entwicklungsgeschichte der IOLs zahlreiche Materialien zur Verwendung als Linse, Haptik oder Oberflächenbeschichtung (Heparin, Fluorierung) erprobt und bis heute optimiert.^[26,57]

1.5 Anforderungen an IOLs

Das Design von Polymermaterialien für den Einsatz als IOL ist stark an die entsprechenden Anwendungsparameter gekoppelt. Die gewünschten Materialeigenschaften werden dabei aus den verschiedenen Bereichen der Materialbearbeitung, Optik und Chirurgie festgelegt. Der Einsatz von hochbrechenden (*high refractive index*, HRI) Polymeren ermöglicht hierbei die Entwicklung moderner IOL-Typen, wie beispielsweise der pIOLs.^[4] Bedingt durch den begrenzten Raum in Auge, welcher sich im Alter zudem reduziert^[58], ist hier der Einsatz eines flexiblen Polymermaterials mit niedriger Glasübergangstemperatur, möglichst hoher ABBE-Zahl, hohem Brechungsindex und damit niedriger Materialdicke gewünscht.^[59] Die genannten Merkmale bilden dabei die drei zentralen Material-Herausforderungen, welche mit zahlreichen weiteren das Multiparametersystem IOL formen (Abbildung 5).

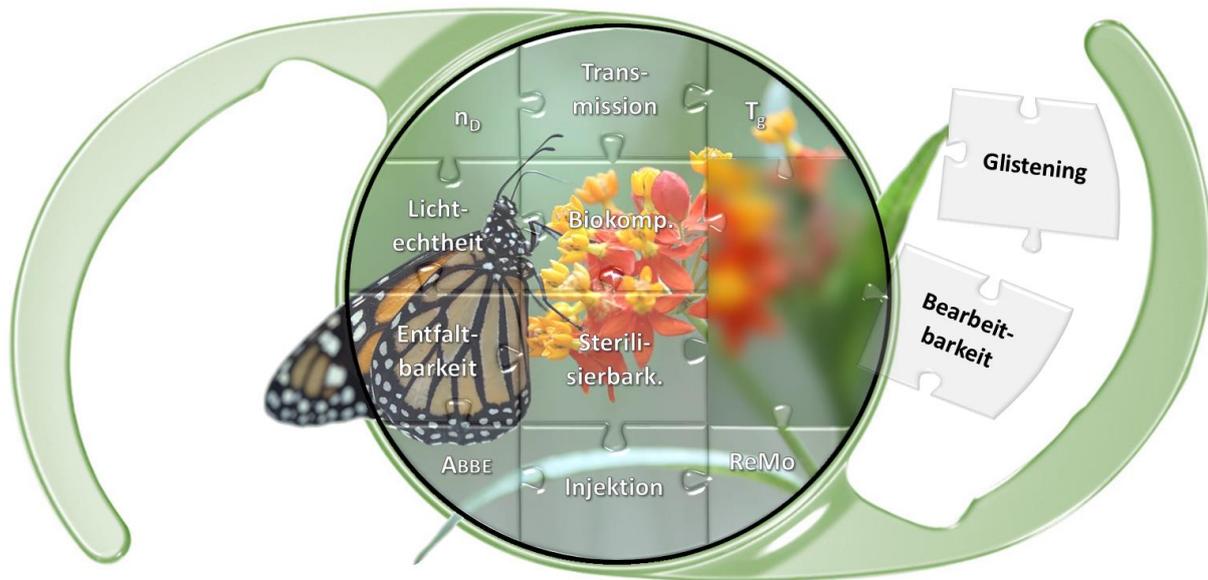


Abbildung 5: Übersicht der verschiedenen Kategorien des Multiparametersystems IOL.

Da die IOLs in der Regel über einen sehr langen Zeitraum im Körper des Patienten verbleiben, sind zahlreiche wichtige Materialeigenschaften definiert. Nur durch das gleichzeitige Erreichen aller erforderlichen Ziele, kann das entwickelte Polymermaterial im ophthalmologischen Bereich als IOL Anwendung finden. Neben unerlässlicher (chemischer / Dampf-) **Sterilisierbarkeit** ist hierbei der bereits erwähnte Grad an Flexibilität erforderlich, um das Material im Rahmen einer MICS nach aktuellem Stand der Technik einsetzen zu können.^[10] Dabei erfolgt die **Injektion** der IOL gefaltet und in gerolltem Zustand über die Hohnadel eines *shooters*. Um den Kontakt zwischen der Wandfläche des Injektors und dem Linsenmaterial zu verringern und somit das Gleitverhalten zu verbessern, werden dabei viskoelastische Lösungen, wie 2% Hydroxypropyl-methylcellulose, zugegeben.^[60] Die IOL muss mit diesen Materialien ebenfalls kompatibel sein. Zur Erreichung der Flexibilität wird die **Glasübergangstemperatur T_g** des verwendeten Polymers auf chemischer Ebene des Monomers und durch geschickte Abmischung auf einen Wert unterhalb der Körpertemperatur ($T_g < 35 \text{ }^\circ\text{C}$) oder gar Raumtemperatur ($T_g < 20 \text{ }^\circ\text{C}$) eingestellt. Letzteres ermöglicht zudem die Implantation in kühleren Operationssälen ohne nötiges Vorwärmen der IOL. Die Absenkung des Glaspunktes wiederum erschwert die **Bearbeitbarkeit**, da die IOLs, sofern sie nicht in speziellen Linsenformen polymerisiert werden^[54,61], noch zu optischen Körpern gedreht werden müssen. Die bei der Bearbeitung freiwerdenden Wärmemengen führen dazu, dass sich weiches Material mit einem niedrigen Glaspunkt leicht verformt und nicht präzise bearbeitet werden kann. Hier ist der Einsatz einer Kühleinheit erforderlich, um die gewünschte Zerspanung oder Fräsbearbeitung zu ermöglichen.^[62]

Nach Implantation der IOL muss die Entfaltung in einem akzeptablen Zeitraum und vor allem vollständig erfolgen. Die **Entfaltbarkeit** ist somit das Gegenstück zur IOL-Faltung mit

zusätzlicher Voraussetzung des *shape-memory*-Verhaltens. Nachteilig bei den einfachen PMMA-IOLs ist, dass sich, über einen längeren Zeitraum und durch den Einfluss von Kammerwasser, kleine Vakuolen im Inneren der Linse bilden können.^[63] Dieses Materialverhalten ist als **Glistening** bekannt und schränkt die Sehkraft des Patienten erneut massiv ein, was es zu vermeiden gilt. Bei hydrophilen IOLs wurde dieses Verhalten seltener beobachtet,^[64,65] da hier zumeist ausreichend Wasser in homogen verteilter Form vorliegt. Bei hydrophoben Acryl-IOLs kann der *Glistening*-Effekt ebenfalls auftreten, die Anfälligkeit lässt sich jedoch durch gezielte Wahl der Copolymere und Additive reduzieren.^[66,67]

Beim Einsatz moderner IOL-Typen, wie beispielsweise der *phaken* IOL, ergeben sich dabei noch zusätzliche Herausforderungen. Während bei *phaken* Vorderkammerlinsen die Gefahr von Endothelzellverlust besteht, stehen *phake* Hinterkammerlinsen in Verdacht frühzeitige Kataraktentwicklungen zu begünstigen.^[22] Die extrem flachen Linsendesigns, welche zur Verbesserung der Flüssigkeitszirkulation am Implantationsort beitragen,^[68] können dabei nur durch den Einsatz von Polymeren mit hohem **Brechungsindex n_D** realisiert werden. Der Brechungsindex gibt den Grad der Lichtbrechung bei Durchtritt durch ein optisches Material an. Hohe Werte ermöglichen das Design relativ dünner Linsen mit hoher Dioptrienzahl.^[69] Hohe n_D -Werte sind auch bei multifokalen IOLs gewünscht, da hier mehrere Brennpunkte auf engstem Raum realisiert werden müssen.^[70] Da der Brechungsindex jedoch wellenlängenabhängig ist, weist er stets eine gewisse Dispersion auf. Die Charakterisierung der Dispersion erfolgt über die **ABBE-Zahl v** und liegt für Intraokularlinsen typischerweise bei einem Wert von $v > 30$.^[71] Bei Materialien mit niedrigen ABBE-Zahlen können chromatische Aberrationen auftreten, welche zu störenden Farbsäumen bei der Betrachtung farbiger Elemente führen (Abbildung 6).^[69] Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis zwischen dem Brechungsindex und der ABBE-Zahl antiproportional ist.^[72] Daher muss bei der Synthese von polymeren IOL-Materialien stets ein Kompromiss zwischen hohem n_D und hohem v gewählt werden.



Abbildung 6: Visuelle Darstellung der chromatischen Aberration bei Betrachtung durch eine Optik mit niedriger ABBE-Zahl (links) und entsprechende Referenz mit hoher ABBE-Zahl (rechts).^[73]

Doch allein ein hoher Brechungsindex garantiert noch kein zufriedenstellendes optisches Ergebnis. Vielmehr muss gleichzeitig sichergestellt sein, dass die **Transmission** über den gesamten sichtbaren Bereich nicht beeinträchtigt ist. Dies erschwert die Verwendung von hochbrechenden aromatischen Systemen^[74,75] und Nanopartikeln^[76]. Gleichzeitig muss ebenfalls eine hohe **Lichtechtheit** der verwendeten Materialien gewährleistet sein, da die Linsen im Idealfall über Jahrzehnte im Auge des Patienten verbleiben. Eine lichtinduzierte Materialalterung verschlechtert die optischen Eigenschaften und ist somit zu verhindern. Dies wird durch den Einsatz von UV-Absorbern, meist Benzophenon- oder Benzotriazol-Derivate, erreicht, welche die energiereiche Strahlung unterhalb von $\lambda = 400$ nm absorbieren.^[29,77]

Eine weitere wichtige Grundvoraussetzung für den langfristigen erfolgreichen Einsatz einer IOL stellt die **Biokompatibilität** des Materials dar. Die entwickelte Polymermatrix darf keinesfalls eine Toxizität oder chemische Instabilität aufweisen.^[29] Doch die reine Inertheit des Materials genügt nicht, um die notwendige Verträglichkeit als Prothese zu erreichen. So kann der Körper das Polymer noch immer als Fremdkörper erkennen, wodurch sich Entzündungen und Epithelzellanhaftungen bilden, die zu einer Trübung der Kunstlinse (*anterior capsule opacification*, ACO) führen.^[78] Durch Beschichtungen der IOLs mit Heparin konnten postoperative Immunsystemreaktionen langfristig erfolgreich verringert werden.^[79,80]

Hinderlich im Zusammenhang mit der notwendigen Biokompatibilität sind verbleibende Rückstände des Monomers^[81], Starters^[82] oder der Additive in der fertigen Linse. Der Gehalt an niedermolekularen Verbindungen, besonders an Restmonomer (**ReMo**), das aus der Linse über einen längeren Zeitraum austreten kann, ist daher soweit zu reduzieren wie möglich. Bei kommerziell erhältlichen Linsen wird hier meist ein Wert deutlich unterhalb von 1% an Rückständen erreicht (*BenzFlex 26*: 0,50%^[62], PMMA: 0,22%^[83]). Eine Übersicht der zahlreichen physikalischen und chemischen Anforderungen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Gewünschte Eigenschaften des IOL-Materials.

Parameter	Zielwert
Brechungsindex	$n_D > 1,55$
Dispersion (ABBE-Zahl)	$v > 30$
Flexibilität, Faltbarkeit	$T_g < 35$ °C (20 °C)
Restmonomergehalt	$A \ll 1\%$
Transparenz (bei 500 nm)	$T_{500nm} > 90\%$
UV-Absorption (bei 400 nm)	$T_{400nm} < 10\%$
Lichtechtheit (<i>Suntest</i>)	sehr gut
Glistening-Neigung	sehr gering
Sterilisierbarkeit	erforderlich

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Brechungsindex und ABBE-Zahl

Wichtige Kenngrößen für optische Materialien, wie die im Falle der IOLs verwendeten Polymere, sind der Brechungsindex und seine wellenlängenabhängige Dispersion. Der Brechungsindex n ist über das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im Vakuum c_0 zu der in einem optischen dichteren Medium c_1 definiert (1).^[84]

$$n = \frac{c_0}{c_1} \quad (1)$$

Bewegt sich ein Lichtstrahl über die Grenzfläche zweier optischer Medien unterschiedlicher Dichte, so kann der Ein- und Ausfallswinkel in Relation zu den vorhandenen Brechungsindizes über das Gesetz von SNELLIUS (2) beschrieben werden.^[85] Das im Winkel α auf die Grenzfläche auftreffende Licht wird dabei anteilig reflektiert und transmittiert. Dabei können Streueffekte auftreten, die das Licht diffus in verschiedene Richtungen ablenken. Falls keine Streuung auftritt, so erfährt die Welle eine gerichtete Transmission bzw. gerichtete Reflexion.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} \quad (2)$$

Dabei ist α der Eintrittswinkel der Strahlung und β der Austrittswinkel des, an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien mit Brechungsindizes n_1 und n_2 , gebrochenen Strahls. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen des Mediums und der elektromagnetischen Strahlung führen zu gedämpften Schwingungen der vorhandenen Elektronen.^[86] Da die entwickelten Materialien für den Einsatz als IOL im sichtbaren Bereich des Spektrums wiederum keine signifikante Absorption zeigen sollten, kann dieser Anteil in der nachfolgenden Betrachtung vernachlässigt werden. Eine Anregung der Atome im Material hat die Abstrahlung einer Sekundärwelle mit verkürzter Wellenlänge zur Folge.^[87] Dieser Zusammenhang kann, im Falle von unpolaren Materialien mit induziertem Dipolmoment, durch die CLAUSIUS-MOSSOTTI-Relation^[88,89] bzw. LORENTZ-LORENZ-Gleichung^[90,91] (3) beschrieben werden.

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \propto \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (3)$$

Dabei beschreibt ω die Kreisfrequenz des eintreffenden Strahls und ω_0 die Eigenfrequenz der Elektronen des optischen Körpers mit dem Brechungsindex n . Die Frequenzabhängigkeit der Brechungsindizes ergibt sich durch das Verhältnis von ω_0^2 zu ω^2 .

Die Messung der Brechungsindizes kann dabei nach Anfertigung eines definierten optischen Elements aus dem entwickelten Material und anschließender Charakterisierung des Strahlengangs erfolgen.^[92] Klassischerweise wird sich dabei die Winkelabhängigkeit der Lichtbrechung zu Nutze gemacht. So hängt der reelle Teil n_r des komplexen Brechungsindex $n = n_r + ik$ eines optischen Materials in erster Linie von der Reflexion r desselben und dem Extinktionskoeffizienten k ab (4).^[93] Der Imaginärteil wiederum ist proportional zum Absorptionskoeffizienten bzw. der Absorption des Materials.

$$n_r = \frac{1+r}{1-r} + \sqrt{\frac{4r}{(1-r)^2} - k^2} \quad (4)$$

Ab Einstellung des definierten Winkels α_T kommt es zur Totalreflexion an der Grenzfläche zur Probe, wodurch nach Kenntnis von n_2 der Apparatur kann der Wert von n_1 (sofern $n_1 > n_2$) bestimmt werden kann. Im Falle von Mehrwellenlängen-Refraktometern ist somit die Erstellung von Dispersionskurven über einen breiten Messbereich möglich. Der Brechungsindex wird dabei meist bei einer der beiden Natrium-D-Linien, d.h. bei $\lambda_D = 589,6$ nm (D_1) bzw. bei $\lambda_D = 589,0$ nm (D_2) und Standardtemperatur ($T = 20$ °C) als $n_{D,20}$ angegeben.^[94,95]

Bei der Charakterisierung von Spektrometern wird das Auflösungsvermögen A des Prismas, d.h. die Fähigkeit zur spektralen Auftrennung, über die gesamte Dispersionskurve definiert (5).^[96]

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = B \times \left| \frac{dn}{d\lambda} \right| \quad (5)$$

B entspricht hierbei der Basislänge und $dn/d\lambda$ der Dispersion des eingesetzten Prismas. Im Falle von optischen Gläsern und Intraokularlinsen wurde jedoch historisch eine einfachere Art der Dispersions-Charakterisierung etabliert. Diese erfordert nicht die Bestimmung der dispersiven Eigenschaften über den gesamten Frequenzbereich des elektromagnetischen Spektrums, sondern orientiert sich an einigen konkreten Wellenlängen. Die Ausprägungsstärke der wellenlängenabhängigen Brechung kann für Gläser und Polymere über die ABBE-Zahl v ausgedrückt werden (6).^[97]

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (6)$$

Diese Kenngröße beschreibt das Verhältnis der Brechungsindizes an der Natrium-D-Linie nach FRAUNHOFER ($\lambda_D = 589,3$ nm) zu denen an der Wasserstoff-F- ($\lambda_F = 486,1$ nm) und Wasserstoff-C-Linie ($\lambda_C = 656,3$ nm). Die ABBE-Zahl stellt also den Kehrwert der optischen Dispersion dar. Dabei haben sich historisch zwei Definitionen der ABBE-Zahl entwickelt. Die *alte* Definition für v verwendet dabei die genannten Wellenlängen, während die ABBE-Zahl v_e nach der *neuen* Definition nach (7) über die Quecksilber-e-Linie bei ($\lambda_e = 546,1$ nm) charakterisiert wird.^[98]

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad (7)$$

Die Brechungsindizes $n_{F'}$ und $n_{C'}$ werden an der entsprechenden Cadmium-F'-Linie ($\lambda_{F'} = 480,0$ nm) und Cadmium-C'-Linie ($\lambda_{C'} = 643,8$ nm) angegeben. Eine niedrige Dispersion des optischen Materials resultiert in beiden Fällen in einer großen ABBE-Zahl.

Im Falle optischer Körper wird die Dispersion zudem über einen bestimmten Anwendungs-Wellenlängenbereich als Teildispersion oder *relative partial dispersion* angegeben (8).^[99] Die Bestimmung erfolgt ebenfalls relativ zu zwei festgelegten Sekundärwellenlängen $n_{F'}$ und $n_{C'}$.

$$P_{\lambda_1, \lambda_2} = \frac{n(\lambda_1) - n(\lambda_2)}{n_{F'} - n_{C'}} \quad (8)$$

Für Linsen ist eine möglichst hohe ABBE-Zahl wünschenswert, da nur so chromatische Aberrationen vermieden werden können.^[71] Chromatische Aberrationen sind Abbildungsfehler, welche das zu starke Aufspalten der einzelnen Farben in der Linse zur Folge haben und somit zu störenden Farbsäumen um Objekte und Abbildungen führt. Für klassische IOLs wurden dabei meist ABBE-Zahlen zwischen 37 und 55 realisiert.^[4,100] Diese IOL-Materialien wie PMMA ($n_D = 1,49$), Silikone ($n_D = 1,41 - 1,46$), Acrylate ($n_D = 1,43 - 1,55$) und Collamer ($n_D = 1,45$) weisen dabei gleichzeitig relativ niedrige Brechungsindizes auf.^[4]

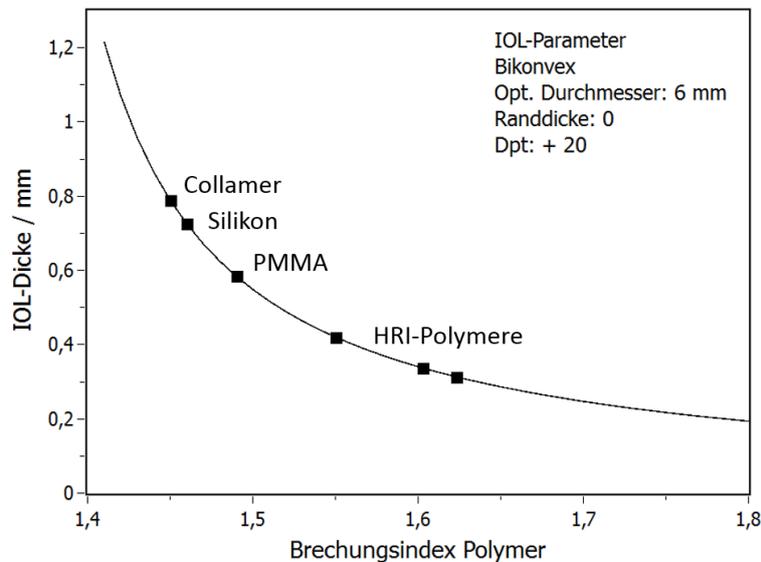


Abbildung 7: Berechnung des jeweils benötigten IOL-Durchmessers zur Erreichung einer Dioptrienzahl von 20 dpt bei Verwendung von polymeren Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes.

Die Brechungsindizes der in optischen Materialien verwendeten Polymeren wurden in den letzten Jahren stetig gesteigert. Sogenannte *high refractive index* Polymere rücken stark in den Fokus der Forschung.^[101–103] Die Anwendung von hochbrechendem Materialien bei IOLs ist sehr vorteilhaft, da sich der minimal mögliche Applikationsdurchmesser, bei gleichbleibender Brechkraft, maßgeblich aus den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Polymermaterials ergibt (Abbildung 7). Je höher der Brechungsindex, desto dünner können die IOLs gestaltet werden.

2.2 Hochbrechende Polymere

Hochbrechende (*high refractive index*, HRI) Polymere, gekennzeichnet durch einen Brechungsindex von $n_D > 1,50$ ^[100], sind dabei bereits erfolgreich in mehreren Gebieten wie LED-Ummantelungen, Beschichtungen gegen Reflexionen und optischen Bauteilen im Einsatz.^[71,104] Sie können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden. In der ersten, jene der *intrinsischen* HRI-Materialien, sind die hochbrechenden organischen Gruppen chemisch in die Polymerhaupt- oder -seitenkette eingebaut.^[105] Um den Brechungsindex zu erhöhen, werden hier Gruppen mit hoher molarer Refraktivität und kleinem molarem Volumen wie Aromaten, Halogene oder Schwefelatome eingesetzt.^[106] Die optischen Eigenschaften können hier durch geschickte Monomerwahl und Copolymerabmischung eingestellt werden. Die zweite Gruppe umfasst die Nanoverbundstoffe, bei der anorganische Nanopartikel in eine organische Polymer-Matrix eingebettet werden.^[107] Bei diesen Kompositen sorgen die eingebrachten Nanopartikel für eine Erhöhung der Elektronendichte und damit auch des Brechungsindizes im gesamten Material.^[108] In diesem Fall ist jedoch sicherzustellen, dass die notwendige Bearbeitbarkeit und Flexibilität des Materials für den Einsatz als IOL noch gewährleistet ist, sowie die Langzeitstabilität der Partikel sichergestellt ist.^[109] Bei Anwendung beider

Synthesestrategien erfolgt eine Erhöhung des Brechungsindex jedoch stets auf Kosten der ABBE-Zahl.^[100] Somit gilt es beim Design von HRI-IOL-Materialien die optischen Eigenschaften bestmöglich auszubalancieren.

Generell kann der Brechungsindex eines Monomers bzw. Polymers durch die geschickte Wahl der Substituenten erhöht werden. Aromatische und heteroaromatische Systeme weisen aufgrund ihres konjugierten π -Systems eine hohe Polarisierbarkeit auf und erhöhen daher automatisch den Brechungsindex. Ebenfalls lässt sich durch Einbringung eines Schwefel-, Phosphor-Atoms oder Halogens der RI zuverlässig erhöhen.^[105,110] Die theoretische Bestimmung des Brechungsindex n kann über die LORENTZ-LORENZ-^[90,91] bzw. CLAUDIUS-MOSSOTTI-Gleichung erfolgen (9).^[88,89]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \times N\alpha_{el} \quad (9)$$

N ist definiert als die Anzahl der polarisierbaren Einheiten pro Volumen und α_{el} beschreibt die elektronische Polarisierbarkeit derselben. Somit ist ein direkter Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex eines transparenten Materials und dem Grad seiner Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit gegeben (10).^[111]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{M} \times \rho = \frac{R}{M} \times \frac{M}{V} = \frac{R_M}{V_M} \quad (10)$$

Dabei beschreibt R die molekulare Refraktion, ρ die Dichte, M das Molekulargewicht und V das molekulare Volumen der sich wiederholenden Einheit im Polymer. Die Ausdrücke R/M und M/V können durch die molare Refraktion R_M und das molare Volumen V_M substituiert werden. Durch weiteres Umformen kann (10) nach n aufgelöst werden (11).^[106]

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2(R_M/V_M)}{1 - (R_M/V_M)}} \quad (11)$$

Durch Einbringung von Substituenten mit einer hohen molaren Refraktion und geringem molaren Volumen in das Polymer steigt folglich der Brechungsindex stark an. Durch Kombination verschiedener hochbrechender Gruppen in einem Polymer können zudem mögliche Synergieeffekte generiert werden, die einen weiteren positiven Effekt auf die refraktiven Eigenschaften haben.

Ein hoher Brechungsindex alleine reicht jedoch nicht für die Verwendbarkeit als IOL-Material aus. Darüber hinaus sind noch eine gute Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, sowie eine niedrige optische Dispersion, d.h. eine hohe ABBE-Zahl, erforderlich. Neben der experimentellen Bestimmung über den Quotienten der Refraktionen bei definierten FRAUNHOFER-Linien^[97] ((5) und (6)) kann die ABBE-Zahl v auch im Vorfeld theoretisch über den Brechungsindex n_D , die molare Refraktion R und die molare Dispersion ΔR abgeleitet werden (12).^[112]

$$v = \frac{6n_D R}{(n_D^2 + 2)(n_D + 1) \times \Delta R} \quad (12)$$

Die molare Refraktion und Dispersion eines Moleküls setzen sich dabei additiv aus den jeweils vorhandenen Gruppen zusammen. Dabei können die benötigten molaren Refraktionen und Dispersionen für zahlreiche funktionelle organische Gruppen der Literatur entnommen werden (Tabelle 3).^[113–115]

Tabelle 3: Vergleich der molaren Refraktion R_D und molaren Dispersion ΔR verschiedener funktioneller Gruppen, gesammelte Literaturwerte.^[113–115]

Substituent	R_D / (cm ³ /mol)	ΔR	Substituent	R_D / (cm ³ /mol)	ΔR
–H	1,100	0,023	–CN	5,415	0,083
O (–O–H)	1,525	0,006	–NC	6,136	0,129
O (–C–O–)	1,643	0,012	N (sec-aliph.)	2,499	---
–O–O–	4,035	0,052	N (tert-aliph.)	2,840	---
O (–C=O)	2,211	0,057	N (sec-arom.)	3,590	---
C=C	1,733	0,138	N (tert-arom.)	4,360	---
C≡C	2,336	0,114	Phenyl–	25,463	---
>C<	2,418	0,025	Naphthyl–	43,000	---
–Cl	5,967	0,107	–Si–	9,000	---
–Br	8,865	0,211	4-Ring	0,400	---
–I	13,900	0,482	S (S–H)	7,691	---
–CH ₂ –	4,711	0,072	S (S–S)	8,112	---

Zur Gewährleistung der nötigen Transparenz für ein IOL-Material ist es von Vorteil beim Polymer-Design auf die Verwendung einiger funktioneller Gruppen zu verzichten. Besonders sogenannte Auxochrome, welche über freie Elektronenpaare und einen +M-Effekt verfügen^[116], erhöhen die Elektronendichte in angrenzenden aromatischen Systemen. Hydroxy- und Aminogruppen zeigen beispielsweise eine solche Eigenschaft und bewirken damit eine bathochrome Verschiebung des Spektrums, d.h. zu höheren Wellenlängen. Auch die entsprechenden Antiauxochrome mit –M-Effekt^[116], beispielsweise Nitro-Funktionen,

können in Kombination mit Auxochromen eine bathochrome Verschiebung erzeugen. Dabei wird die Absorption eines organischen Moleküls im sichtbaren Bereich maßgeblich von den vorhandenen π -Elektronen (π - π^* -Übergang) und freien Elektronenpaaren (n - π^* -Übergang) hervorgerufen.^[116] Die Anregung des σ - σ^* -Übergangs benötigt sehr hohe Energien, befindet sich folglich im kurzwelligen Vakuum-UV-Bereich (120 – 150 nm) und spielt für die visuelle Wahrnehmung im Auge daher keine Rolle.^[116] Da umgekehrt die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO eines Moleküls mit Erweiterung des konjugierten π -Systems abnimmt^[117], ist weniger Energie zur Anregung erforderlich und es wird eine bathochrome Verschiebung beobachtet. Somit führt die Vergrößerung des aromatischen Systems eines HRI-Monomers durch die erhöhte Polarisierbarkeit zwar in der Regel zu einem höheren Brechungsindex, aber gleichzeitig steigt die Absorption des fertigen Polymers im sichtbaren Bereich stark an, was einen Einsatz als IOL-Material erschwert.

In der aktuellen Forschung werden vermehrt Phenylethyl(meth)acrylate und Phenylether(meth)acrylate beim Design hydrophober IOL-Materialien verwendet. Dies ermöglicht die Einstellung von Brechungsindizes bis zu $n_D = 1,555$ ($T_g = 15\text{ °C}$, *AcrySof SN60WF*, ALCON LABORATORIES)^[54] bzw. $n_D = 1,560$ ($T_g = 16\text{ °C}$, *Hydromax*, CARL ZEISS MEDITEC)^[54]. Zur weiteren Reduktion der Materialstärke der IOLs sind jedoch höhere Brechungsindizes vonnöten. Außerhalb des IOL-Bereichs wurden bereits zahlreiche HRI-Polymere für diverse Einsatzzwecke entwickelt.^[71,100,118–120] Besonders sind hier optische- und optoelektronische Anwendungen zu nennen, bei denen der Glaspunkt jedoch nicht unterhalb der Körpertemperatur angesetzt werden muss. So zeigen Polymere basierend auf Tetraphenylethan-Gruppen hohe Brechungsindizes ($n_D = 1,599$; $v = 28,1$), aber auch hohe Glasübergangstemperaturen ($T_g = 128\text{ °C}$, Abbildung 8).^[121]

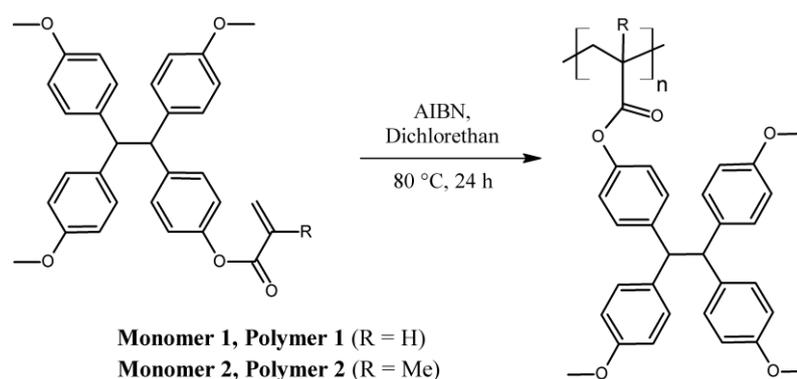


Abbildung 8: Polymerisation von 1,10,2,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethan (TPE, $n_{D,polymer.1} = 1,599$).^[121]

Wenn die aromatische Einheit direkt in das Polymerrückgrat eingebaut, beispielsweise im Falle von Polyphosphonaten, können noch höhere Brechungsindizes erreicht werden ($n_{550nm} = 1,639$; $T_g = 145\text{ °C}$).^[106] Durch Substitution der Sauerstoff- mit Schwefel-Einheiten,

bei gleichzeitiger Beibehaltung der aromatischen Einheiten in der Hauptkette, wird der Brechungsindex des Materials noch weiter erhöht ($n_D = 1,674$).^[122] Gleichzeitig muss eine Steigerung der Glasübergangstemperatur bis auf $T_g = 194 \text{ °C}$ in Kauf genommen werden. Einer der höchsten Brechungsindizes organischer Polymere wurde durch die Synthese von Poly(meth)acrylaten mit Carbazol-substituierten Seitenketten erreicht.^[123] In diesem Fall wurde die Anbindung der bromierten Carbazol-Derivate an das Polymerrückgrat über einen aliphatischen Spacer realisiert ($n_D = 1,74$; $T_g = 198 \text{ °C}$, Abbildung 9).

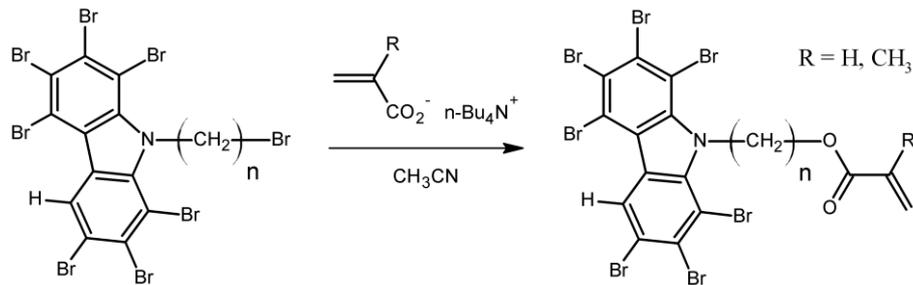


Abbildung 9: Darstellung eines HRI-Monomers auf der Basis von bromiertem Carbazol. Der Brechungsindex des Polymers mit $R = \text{CH}_3$ beträgt $n_D = 1,74$, bei einem T_g von 198 °C .^[123]

Eine weitere Gruppe von HRI-Polymeren trägt nicht nur eine einzelne, sondern kombiniert verschiedene aromatische Einheiten in der Seitenkette, was ebenfalls zu hochbrechenden Polymeren ($n_D = 1,631$) mit anhaltendem hohem Glaspunkt ($T_g = 123 \text{ °C}$) führt.^[124]

Dabei ist die Möglichkeit der nachträglichen Absenkung des Glaspunktes und eine Erhöhung der Flexibilität durch die Verwendung chemischer Weichmacher, wie sie oft bei hochbrechenden Carbazolen eingesetzt werden^[125], im Falle der IOL-Materialien nicht gegeben. Wasser findet Anwendung als Weichmacher in hydrophilen Linsen, die unhydratisiert einen Glaspunkt von meist $>100 \text{ °C}$ aufweisen, aber nach vollständiger Quellung bei Raumtemperatur weich und flexibel sind ($0 < T_g < \text{RT}$). Dies ist durch eine Wasseraufnahme von etwa 26%^[126] bei den kommerziellen hydrophilen Linsen möglich, zeigt jedoch bei stark hydrophoben Linsen mit $< 1\%$ Wassergehalt^[54] kaum Auswirkung. Die Absenkung des Glaspunktes erfolgt daher durch Copolymerisation mit flexiblen, meist aliphatischen Copolymeren.^[54]

2.3 Phasenübergänge von Polymeren

Polymere lassen sich, unabhängig von ihrer chemischen Struktur, nach der Anordnung ihrer Molekülketten in die Gruppe der kristallinen, teilkristallinen und amorphen Feststoffe einteilen.^[127] Beim Abkühlen einer Polymerschmelze nähern sich die Ketten langsam aneinander an, die Freiheit der Ketten wird eingeschränkt und es findet eine regelmäßige Anordnung in Form von Kristalliten statt. Diese Ordnung kann, aufgrund des hohen Molekulargewichts und der Verschlaufung der Polymerketten, zumeist nur partiell in

Domänen erfolgen.^[128] Die Ausprägung dieser Bereiche beeinflusst maßgeblich das physikalische Verhalten des gesamten Polymermaterials. Die Kristallinität k wird dabei allgemein über den molaren oder Massen-Anteil der kristallinen Bereiche ($m_{kr.}$) zum Gesamtpolymer, mit anteiligen amorphen Bereichen ($m_{am.}$), definiert (13).^[129]

$$k_m = \frac{m_{kr.}}{m_{ges.}} \quad \text{mit} \quad m_{ges.} = m_{kr.} + m_{am.} \quad (13)$$

Viele Polymere besitzen teilkristalline Eigenschaften ($k = 10 - 80\%$)^[130], was sich in einer Koexistenz von kristallinen und amorphen Bereichen äußert. Diese Bereiche im Polymer weisen unterschiedliche Brechungsindizes auf. Mit steigendem k erhöht sich damit die Anzahl der Grenzflächen, was zu einer stärkeren Lichtbrechung und zumeist trüben Polymeren führt.^[131] Niedrige Kristallinität und somit besseres optisches Verhalten können, wie im Falle von IOL-Materialien, durch die Einbringung von voluminösen Seitengruppen^[132], ataktische Polymerisation^[133] und den Einsatz von Quervernetzern^[134] realisiert werden.

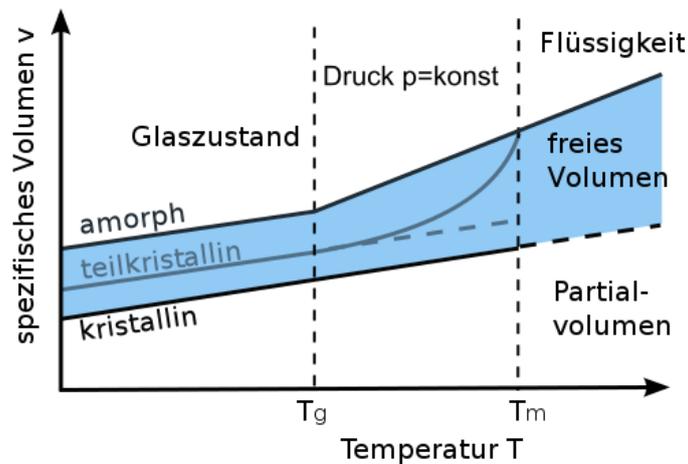


Abbildung 10: Verlauf des spezifischen Polymervolumens bei Temperaturänderung und Überschreitung der beiden Phasenübergänge T_g und T_m .^[135]

Als IOL-Materialien werden vornehmlich schwach quervernetzte Polymere, die sog. Elastomere, eingesetzt.^[136] Durch diese chemische Modifikation können sich keine Kristallisationskeime im Polymer ausbilden, das ungeordnete Material bleibt amorph. Hier kann, durch Erwärmen über die sogenannte Glasübergangstemperatur, ein Übergang zum gummiartigen Zustand erreicht werden.^[137] Der Übergang erfolgt jedoch, aufgrund der uneinheitlichen Struktur nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich und ist charakterisiert durch das Einsetzen oder Einfrieren der Kettensegmentbeweglichkeit.^[138] Die Glasübergangstemperatur wird zumeist über das Konzept des freien Volumens im Polymer beschrieben

(Abbildung 10).^[139] Bei Abkühlung eines elastischen Polymers tritt eine stetige Volumenverkleinerung der unbesetzten Bereiche zwischen den Kettensegmenten auf. Das freie Volumen erreicht am Glaspunkt sein Minimum und bleibt unterhalb nahezu konstant. Oberhalb des T_g setzt sich die gesamte Volumenänderung aus der Partialvolumenänderung und der Änderung des freien Volumens, in Abhängigkeit des thermischen Expansionskoeffizienten α_f , zusammen.^[140]

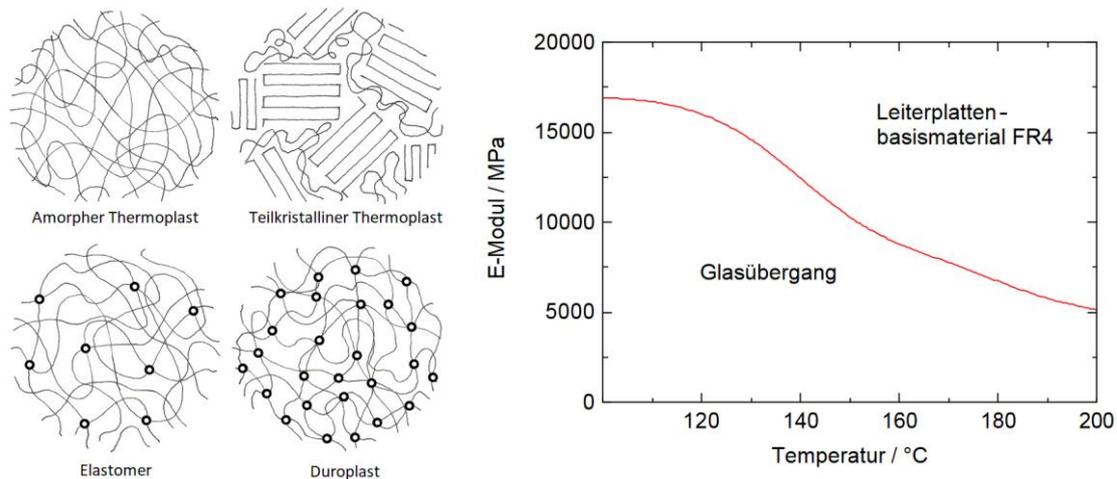


Abbildung 11: Molekulanordnung und Vernetzung in den verschiedenen Polymergruppen (links)^[141], Quervernetzungen durch Kreise symbolisiert; Typischer Messverlauf einer DMTA (rechts)^[142].

Eine etablierte Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist die dynamisch-mechanische Thermo-Analyse (DMTA, Abbildung 11).^[128] Dabei wird das zu messende Polymer in eine entsprechende Messapparatur eingespannt und bei gewählten Frequenzen mechanisch verformt. Da die mechanischen Eigenschaften sehr temperaturabhängig sind, ist eine exakte Temperierung der Probe entscheidend für die Messgenauigkeit.^[143] Die induzierte Verformung kann dabei auf Dehnung, Schub oder Biegung beruhen.^[144] Es folgt eine Auswertung der Phasenverschiebung und Amplitude der beobachteten Verformung gegenüber der eingebrachten, sinusförmig oszillierenden Kraft. Durch die signifikante Veränderung der Verformbarkeit bei Überschreitung des Glaspunktes kann dieser sehr genau bestimmt werden. Zudem ist es möglich das Speichermodul E' und das Verlustmodul E'' des eingesetzten Polymers temperatur- und zeitabhängig zu ermitteln.^[145] Die DMTA schafft somit die Möglichkeit einer umfassenden rheologischen Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von quervernetzten Polymeren.^[146,147] Nachteilig sind jedoch die relativ große Probenmenge und die genaue Probengeometrie, welche für eine verlässliche Analyse notwendig ist.

Gerade bei der aufwendigen Entwicklung neuartiger Polymermaterialien bietet sich daher der Einsatz von Methoden an, bei der bereits mittels Kleinstmengen eine Aussage über die interne Struktur eines quervernetzten Materials getroffen werden kann. Die dynamische

Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, **DSC**) stellt auf diesem Gebiet eine etablierte Methode dar, welche zahlreiche enthalpische Größen (Glas-, Schmelz-, Siede- und Zersetzungstemperatur) und Materialeigenschaften (Reinheit, Copolymer-Aufbau, Wärmekapazität) zu charakterisieren ermöglicht.^[148]

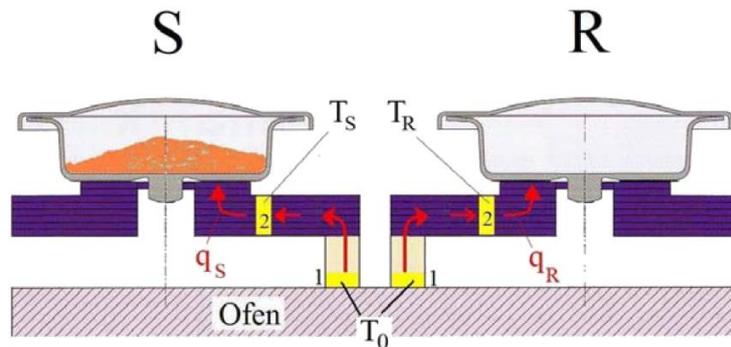


Abbildung 12: Schematischer Messaufbau eines DSC-Messensors mit Probentiegel (S) und Referenztiegel (R) oberhalb des elektrischen Ofens.^[149]

Temperaturinduzierte Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungen in einem Polymer sind in der Regel geprägt von einer Änderung der Wärmekapazität oder äußern sich in einem Enthalpieumsatz. Zur Charakterisierung dieser thermodynamischen Größen wird zumeist die DSC genutzt.^[148] Dabei wird eine definierte Menge Polymer in einen Probentiegel aus Aluminium eingewogen. Dieser wird, parallel zu einem Referenztiegel, in einer isolierten Probenkammer von einem elektrischen Ofen erhitzt (Abbildung 12). Bei Erhitzen beider Tiegel fließt Wärme vom Ofen der Temperatur T_0 in beide identisch aufgebauten Seiten der Apparatur. Das Erwärmen führt zur Ausbildung eines Temperaturgradienten zwischen Proben- und Referenzseite, wodurch der Wärmedifferenzstrom \dot{Q} , der sich aus den beiden Einzelströmen \dot{q}_S und \dot{q}_R ergibt, ermittelt werden kann (14).^[149,150]

$$\dot{Q} = \dot{q}_S - \dot{q}_R = \frac{T_S - T_0}{R} - \frac{T_R - T_0}{R} = \frac{T_S - T_R}{R} = \frac{\Delta T}{R} \quad (14)$$

Hier entspricht T_S und T_R der Temperatur auf Proben- bzw. Referenzseite und R dem spezifischen Wärmewiderstand, der sich aus der reziproken Wärmeleitfähigkeit und Sensorquerschnittsfläche ergibt. Die entsprechende Differenzwärmeleistung ΔQ ist definiert über die entsprechende zeitliche Ableitung des Differenzstroms (15).

$$\Delta Q = \int_{b_1}^{b_2} \dot{Q} dt \quad (15)$$

Der polymergefüllte Tiegel besitzt eine höhere Wärmekapazität und nimmt dabei mehr Wärme auf, als der Referenztiegel. Die Aufheizung oder Abkühlung beider Tiegel erfolgt dabei stets mit definierter Heizrate (Standard: ± 10 K/min)^[151] in einem festgelegten Temperaturbereich. Da Polymere zumeist eine thermische Vorgeschichte besitzen, werden zumeist mehrere Heiz- und Kühl-Zyklen durchgeführt. Durch eine anschließende Auftragung der geflossenen Wärmemenge bzw. Enthalpie gegen die vorherrschende Temperatur können die verschiedenen Phasenübergänge im Messbereich lokalisiert werden (Abbildung 13).

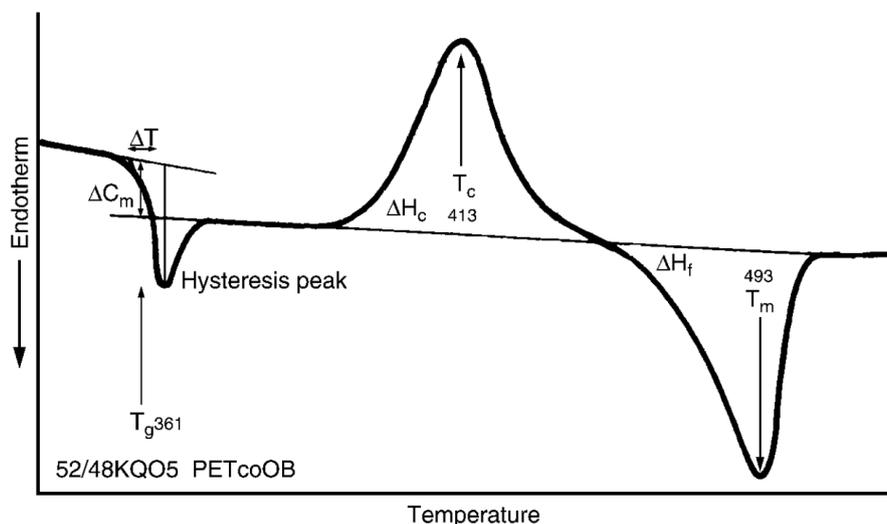


Abbildung 13: Verlauf der DSC-Messkurve^[152] eines statistischen Polyethylenterephthalat-p-Oxybenzoat-Copolymers (PETcoOB), gemessen mit einer Heizrate von 10 K/min. Eingezeichnet sind der Glaspunkt $T_g = 361$ K bei halber Wärmekapazitätserhöhung (ΔC_m), sowie der Punkt der Rekristallisation $T_c = 413$ K und Schmelzpunkt $T_m = 493$ K.^[137]

Bei klassischen Umwandlungen wird zwischen Übergängen 1. Ordnung, wie dem Schmelzpunkt, und Übergängen 2. Ordnung, wie beispielsweise dem kritischen Punkt, unterschieden. Zwischen diesen Bereichen befindet sich das Material dabei stets im thermodynamischen Gleichgewicht.^[153] Der Glasübergang hingegen zeigt zwar Parallelen zum Übergang 2. Ordnung, ist aber dennoch kein thermischer Gleichgewichtsübergang sondern kinetisch gesteuert. Der gemessene Übergangsbereich hängt stark von der Abkühl- und Aufheizrate ab und verbreitert sich, je niedriger diese Rate gewählt wird. Nach Überschreiten des endothermen Glasübergangs in den metastabilen Glas-Bereich kann, bei geeigneter chemischer Struktur und ausreichender Flexibilität des Polymers, eine Rekristallisation erfolgen. Dabei ordnen sich die amorphen Kettenbereiche an den energetisch günstigeren kristallinen Bereichen an und erreichen somit eine exotherme Erhöhung der Kristallinität im

gesamten Material. Der Schmelzpunkt, welcher die thermodynamische Überwindung der kristallinen Bereiche im Polymer beschreibt, kann im Falle der quervernetzten HRI-IOL-Materialien nicht beobachtet werden. Stattdessen geht das Material ab einer Temperatur oberhalb von etwa 200 °C ($T_{10,pEGPEA} = 360$ °C, $T_{10,pEGPEMA} = 199$ °C)^[154] direkt in die irreversible, exotherme Zersetzung über.

Messtechnisch kann der Glaspunkt aus der DSC-Kurve über die Temperatur bei halber Stufenhöhe bzw. durch Ableitung und Bestimmung des Wendepunkts erhalten werden.^[153] Über den ermittelten Glaspunkt können direkte Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften gezogen werden. Beim Design von HRI-Polymeren für den Einsatz als IOL-Material spielt der Glaspunkt daher eine entscheidende Rolle. Die nötige Flexibilität für die MICS wird dabei nur bei einem T_g unterhalb der menschlichen Augentemperatur ($T_{\text{Eyelens}} = 32 - 35$ °C)^[155] erreicht. Niedrige Glaspunkte lassen sich realisieren durch:^[140,153]

- Wahl eines flexiblen Polymerrückgrats
- Gestaltung unpolarer Seitenketten
- Einsatz sterisch wenig anspruchsvoller Seitenketten
- Design eines stark verzweigten Polymers
- Einstellung eines niedrigen Vernetzungsgrads
- (Bildung kurzer Polymerketten mit niedriger Molmasse)

Zunächst hängt die Gesamtflexibilität des Polymers in großem Maße von der Flexibilität der Hauptkette ab. Polymethacrylate zeigen hier, durch die sterische Verzahnung, in der Regel höhere Glaspunkte auf, als die entsprechenden Polyacrylat-Derivate.^[156] Das Vorhandensein von großen Seitenketten reduziert die Kettenbeweglichkeit zusätzlich. Einen positiven Einfluss haben Ether- oder Esterbrücken, welche die Flexibilität sterisch anspruchsvoller Gruppen erhöhen und somit den Glaspunkt absenken können. Die Wahl unpolarer, kleiner Seitengruppen ist für die Erreichung eines niedrigen T_g ebenfalls von Vorteil.^[140] Bewährt ist zudem die Gestaltung eines stark verzweigten Polymers mit daraus resultierender niedriger Kristallisationsneigung.^[157] Durch die Wahl eines geeigneten Vernetzers und den Einsatz desselben in optimalen Konzentrationen können die mechanischen Eigenschaften im finalen Schritt, der Copolymerisation, noch einmal maßgeblich beeinflusst werden. Theoretisch ist eine Absenkung des Glaspunktes auch über die Darstellung kurzkettiger Polymere^[158,159] möglich, wobei es jedoch notwendig ist, auf den Einsatz eines Quervernetzers zu verzichten (FLORY-FOX-Gleichung, (16)^[160]).

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M} \quad (16)$$

Dabei beschreibt T_g^∞ den Glaspunkt eines Polymers mit infinitesimal großer molarer Masse, M die molare Masse des zu untersuchenden Polymers und K eine empirische Materialkonstante. Messtechnisch wird zudem bei geringerer Kühlrate ein niedriger Glasübergang in der DSC erreicht^[153], was jedoch für den späteren Anwendungszweck nicht relevant ist.

Die DSC bietet hierbei die Möglichkeit den Erfolg des flexiblen Polymerdesigns durch den Einsatz von Materialproben im mg-Bereich zu verifizieren. Sie ermöglicht einen Rückschluss auf den Kristallisationsgrad des Polymers, die spezifischen Wärmekapazität, sowie von Phasenübergängen (T_g und T_m) und der Zersetzungstemperatur.^[161] Über die Kombination einer Differenzkalorimetrie mit einer Thermogravimetrie kann mittels DSC-TG zudem der Massenverlust bei der Zersetzung ermittelt werden.

2.4 Postoperative Komplikationen (Glistening)

Nach dem Einsatz einer Intraokularlinse ist die visuelle Beeinträchtigung des Patienten in der Regel behoben und die Sehkraft wiederhergestellt. In einzelnen Fällen kann es jedoch vorkommen, dass selbst 8 – 15 Jahre nach der Operation noch Veränderungen an dem Implantat auftreten.^[63] Diese Veränderungen resultieren oft in einer erneuten Sehbeeinträchtigung und können nur durch eine Explantation behoben werden. Die Ursache dieser postoperativen Komplikationen kann sowohl material- als auch herstellungsbedingt oder durch die Operation selbst induziert sein.^[63,162] Probleme im Herstellungsprozess haben zu zahlreichen zeitlichen Degenerationen von hydrophoben PMMA-Linsen der 1980er Jahre geführt.^[63] Der bei Patienten zu beobachtende Effekt wurde aufgrund der kristallinen Ausprägung auch „*snowflake*“ genannt.^[163]

Bei einigen hydrophilen Linsen konnten auftretende Trübungen der Linse auf einen Restmonomergehalt an UV-Absorber zurückgeführt werden.^[164] Dieser instabile UV-Absorber führt zu einer Einlagerung von Ionen, welche die Linse milchig einfärben. Da in solchen Fällen vermehrt Calcium-Einlagerungen gefunden wurden^[165], wird diese Komplikation auch als Kalzifikation bezeichnet. Kalzifikationen können dabei sowohl im Linsen-Volumen als auch an der Oberfläche der IOL auftreten. In der nachfolgenden Tabelle **4** sind die verschiedenen Komplikationen nach ihrem Ort des Auftretens aufgelistet.

Tabelle 4: Postoperative Komplikationen, sortiert nach dem Entstehungsort im Auge und exemplarische Nennung verschiedener IOLs mit dieser Art von Komplikation.^[63,82]

Ort der Trübung	Art der Trübung	IOL-Beispiele	Material
Vorderer Kapselsack	a) <i>Anterior capsule opacification</i> (ACO)	AcrySof™ (Alcon) ^[166]	Hydrophob
	b) Silikonöl-Anhaftung an IOLs	CeeOn Edge 911A (Pharm. UpJohn) ^[167]	Silikon
Hinterer Kapselsack	a) <i>Posterior capsule opacification</i> (PCO)	LI41 U (Iolab) ^[168]	Silikon
IOL-Oberfläche	a) Granuläre Kalzifikation (Calcium)	Hydroview H60M (Bausch & Lomb) ^[169]	Hydrophil
	b) Milchige Oberflächentrübung	SC60B-OUV (MDR) ^[63]	Hydrophil
IOL-Volumen	a) Glistening (Eintrübung)	AcrySof™ (Alcon)^[170]	Hydrophob
	b) Degeneration des UV-Absorbers / Bildung von Ablagerungen (Calcium)	SC60B-OUV (MDR) ^[63]	Hydrophil
	c) Kristalline Veränderung durch zeitliche Degeneration, „snowflake“	UV304-01 (IOPTEX) ^[163]	Hydrophob
IOL-Zwischenraum	a) <i>Interlenticular opacification</i> (ILO), zwischen „piggyback“ IOLs ^[171]	AcrySof™ (Alcon) ^[172]	Hydrophob

Bei Glistening handelt es sich um eine Trübung des IOL-Linsenmaterials aufgrund von flüssigkeitsgefüllten Mikrovakuolen. Vermutet wird, dass Temperaturschwankungen während der Implantation die Bildung von Vakuolen begünstigt, welche anschließend im Auge des Patienten mit Flüssigkeit gefüllt werden.^[63] Das Glistening tritt dabei statistisch zwischen 1 Woche und 6 Monaten nach der Operation auf, wobei kein Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt und der Schwere der Trübung ermittelt werden konnte.^[82] Wichtigster Unterschied dieser optischen Beeinträchtigung zu den erstgenannten ist die Reversibilität.^[170] Dabei können die Wassereinschlüsse in der IOL durch Trocknung, ohne das Zurückbleiben von Salzen, wieder entfernt werden.

Dabei hängt das Ausmaß der Lichtstreuung nicht nur von der Größe und Anzahl der Vakuolen, sondern auch vom Brechungsindexunterschied zwischen der Matrix und der Flüssigkeit in den Vakuolen ab. Die Verpackung und damit die Mikroumgebung innerhalb der IOL stand lange Zeit im Verdacht eine Ursache für das Glistening darzustellen.^[173] Bei den AcrySof-Linsen von Alcon wurden daher die klassischen Linsenverpackungen (AcryPak) zugunsten sogenannter *wagon wheel*-Verpackungen (WW) ersetzt. Jedoch konnte in späteren Studien in beiden Fällen Glistening nachgewiesen werden, im Falle der WW-Verpackung aber nur unter Einfluss von Temperaturschwankungen.^[82,174] Die Temperaturänderungen, insbesondere die Geschwindigkeit derselben, spielen bei der Bildung des Glistening eine entscheidende Rolle. Eine abrupte Temperaturänderung begünstigt dabei die Bildung zahlreicher kleiner Vakuolen

gegenüber dem Wachstum von größeren, was zu einem deutlich stärker ausgeprägten Glistening-Verhalten führt (Abbildung 14).^[170]

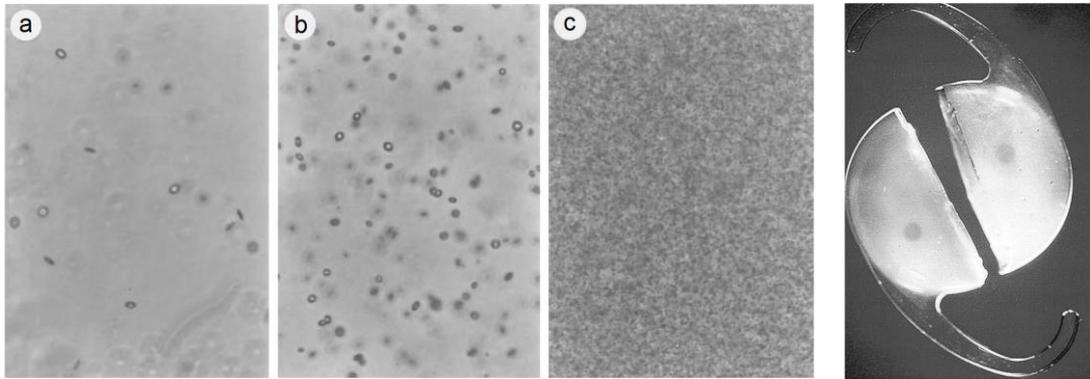


Abbildung 14: Mikroskopische Aufnahmen des Materials einer AcrySof IOL (links)^[170] nach gradueller Temperaturniedrigung von (a) 37 °C auf 23 °C, (b) 60 °C auf 23 °C und (c) abrupter Abkühlung von 60 °C auf 23 °C, sowie makroskopische Aufnahme einer explantierten IOL mit Glistening (rechts)^[63].

In der Vergangenheit haben sich viele Forschungen mit dem Thema Glistening beschäftigt, wobei entscheidende Fragen, wie die Möglichkeit zur universellen Vermeidung von Glistening in hydrophobem Polymer, noch nicht abschließend geklärt werden konnten. Glistening stellt einen wichtigen Materialparameter bei der Entwicklung von HRI-IOL-Materialien dar, wobei nicht nur die Matrix selbst einen starken Einfluss auf das Glistening-Verhalten hat, sondern der gesamte Herstellungsprozess.

2.5 Polymerisationsarten

Die bei der Polymerisation ablaufende Reaktion führt, durch den Umsatz von Monomereinheiten, zu einem Produkt mit hohem Molekulargewicht. Dieses entstehende Polymer kann sowohl kettenförmig als auch vernetzt aufgebaut sein. Gängige Methoden der Polymerisation können, nach ihrer Reaktionsart, in die beiden Klassen *step-growth* und *chain-growth* unterteilt werden.^[175] Bei diesen beiden 1953 von FLORY eingeführten Klassen steht der während der Polymerisation ablaufende Mechanismus im Vordergrund.^[176] Zuvor wurde von CAROTHERS 1929 die Unterscheidung zwischen Polymerisationen mit nur einem, hochmolekularem Produkt (Polyaddition)^[177] und Polymerisationen mit einem hoch- sowie einem niedermolekularem Produkt (Polykondensation)^[178] eingeführt. In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der *step-growth*- und *chain-growth*-Polymerisationen in verschiedenen Kategorien dargestellt.

Tabelle 5: Vergleich der beiden am häufigsten verwendeten Polymerisationsklassen.^[138,161,175]

	<i>step-growth</i>	<i>chain-growth</i>
Polymerisationsstart	Kein Initiator notwendig	Initiator benötigt
Mechanismus	Alle Moleküle sind ein potentieller Reaktionspartner	Reaktion findet nur an der <i>active site</i> statt (Kettenende)
Kettenwachstum	M _w steigt anfangs nur minimal, gegen Reaktionsende exponentiell	M _w steigt anfangs sehr stark und stetig über den gesamten Umsatz an
Reaktionsverlauf	Mechanismen nahezu unverändert	Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen
Restmonomer	Monomergehalt wird zu Beginn der Reaktion stark reduziert und sinkt stetig	Monomergehalt wird erst gegen Reaktionsende signifikant reduziert
Kettenende	Bleibt aktiv	Inaktiv nach Abbruch
Reaktionsbeispiele	Polykondensation, Polyaddition	Radikalische Polymerisation, Anionische / Kationische Pol.
Polymerbeispiele	PU, PC, PSX	PE, PP, PVC

Bei der **step-growth-Polymerisation** (Stufenwachstumsreaktion) läuft die Reaktion zum finalen Polymer schrittweise ab. Zu Beginn reagieren zwei Monomere unter Bildung eines Dimers miteinander, wobei in der Regel kein externer Starter benötigt wird, sondern die Funktionalität der Monomere selbst zur Verknüpfung ausreicht.^[138] Dabei muss ein Monomer mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen, um die Kettenbildung zu ermöglichen. Bei der Polykondensation findet die Reaktion zudem unter Abspaltung eines niedermolekularen Produktes, wie beispielsweise Wasser^[179], Chlorwasserstoff^[180] oder Ammoniak^[181], statt.

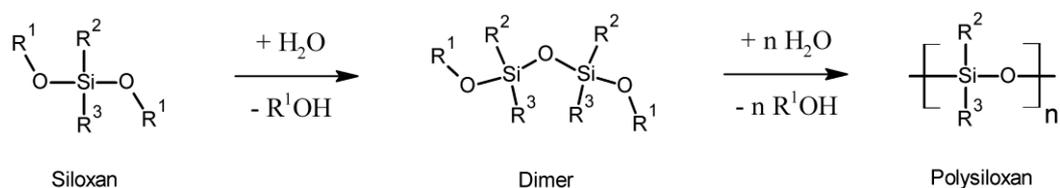


Abbildung 15: Polykondensation von Silan bzw. Siloxan zur Bildung eines vernetzten Polysiloxans.^[182]

Die weiteren Reaktionen können nun zwischen den gebildeten Dimeren, sowie allen weiteren Reaktionsstufen (Monomeren, Oligomeren, Polymeren) erfolgen, wobei stets die gleiche Reaktion abläuft, da die Kettenenden immer aktiv bleiben (Abbildung 15). Während somit das Monomer schnell abreagieren kann, steigt die mittlere Masse der Polymerketten nur

langsam.^[128] Hohe M_w sind somit bei *step-growth*-Polymerisationen nur durch lange Reaktionszeiten mit hohen Umsatzraten > 99% zu erreichen.

Bei der ***chain-growth*-Polymerisation** (Kettenwachstumsreaktion) läuft ebenfalls die Verknüpfung mehrerer Monomereinheiten zu Oligomeren und Polymeren ab. Im Unterschied zur Stufenwachstumsreaktion findet diese Anbindung jedoch nur am aktiven Kettenende, welches durch eine Initiierung aktiviert wird, statt.^[183] Die Initiierung wird dabei zumeist durch den katalytischen Einsatz eines Starters radikalischer^[184], anionischer^[184], kationischer^[185] oder koordinativer^[186] Natur ausgelöst. Charakteristisch ist zudem, dass das mittlere Molekulargewicht M_w sehr schnell ansteigt, während der Restmonomergehalt anfangs nur langsam absinkt. Je nach Wahl des Prozesses sind, in Abhängigkeit der vorherrschenden Viskosität und des Gelverhaltens, sehr hohe Polymerisationsgrade erzielbar.^[161] Bei der *chain-growth*-Polymerisation laufen, im Gegensatz zur *step-growth*-Polymerisation, unterschiedliche Reaktionsprozesse parallel ab, die in vier Kategorien eingeteilt werden können:^[138] Initiierung, Fortpflanzung, Übertragung und Abbruch.

Die **thermische radikalische Polymerisation** ist ein Spezialfall der *chain-growth*-Polymerisation. Sie wird unter Verwendung von Startern wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und Benzoylperoxid (BPO) durchgeführt. Der Zerfall der labilen (Azo-/ Peroxid-)Gruppe des thermischen Starters führt zur Bildung von (*tert*-Butyl-/ Phenyl-)Radikalen. Diese können, sofern sie nicht rekombinieren, die Monomereinheit angreifen und dort ein aktives Zentrum generieren (Initiierung).^[138] In Abbildung 16 ist schematisch die Radikalbildungsreaktion bei den genannten Startern dargestellt.

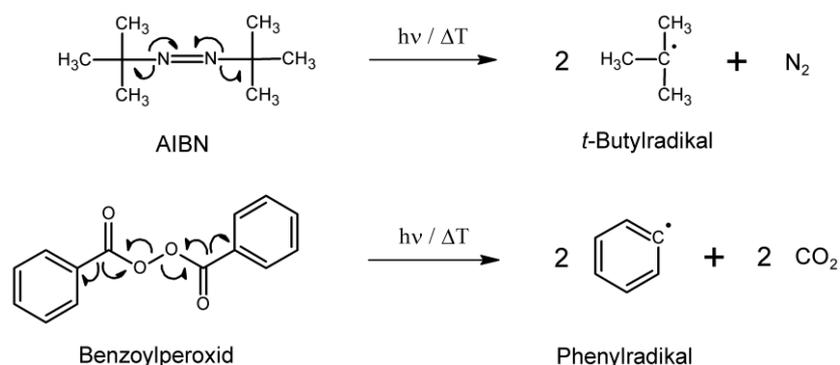


Abbildung 16: Radikalbildungsreaktion bei Verwendung der Starter AIBN und BPO.^[187]

Auch im Falle von PMMA-IOLs wird sehr häufig die thermische radikalische Polymerisation gewählt. Dabei konnten starke Indizien eines Zusammenhangs zwischen dem Glistening-Verhalten der IOL und dem Initiator gefunden werden.^[163,188] Im Falle eines unvollständigen

Polymerisationsprozesses verbleibt nicht aktiviertes AIBN im Polymermaterial. Unter dem Einfluss von UV-Strahlung kann dieses zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise nach der Implantation, zerfallen und Stickstoff im Material freisetzen.^[163] Die so entstehenden Keime für Glistening führen zu einer Eintrübung der Linse und starken visuellen Einschränkungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vermehrt die **photochemische radikalische Polymerisation** unter Einsatz von Campherchinon (CQ) und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDAB) zur Synthese von Poly(meth)acrylaten gewählt (Abbildung 17). Dieses Zweikomponentensystem, auch Typ-II-Initiator genannt,^[189] ist bereits im zahnmedizinischen Bereich etabliert und dient dort zur Aushärtung von Füllungen in betroffenen Zahnhohlräumen.^[190] Die Polymerisation des Füllmaterials wird auch hier durch den Einsatz von kurzwelligem Licht, zumeist über LED-Lampen mit einer Emission im Bereich um 470 nm und bei einer Leistung zwischen 450-1600 mW/cm² gestartet.^[191] Aufgrund der breiten medizinischen Anwendung bietet sich dieses System daher gut für eine Anwendung im Bereich der Synthese von IOL-Polymeren an.

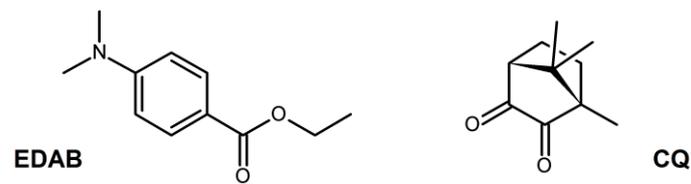


Abbildung 17: Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDAB, links) und Campherchinon (CQ, rechts).

Ein großer Vorteil ist hierbei die Anwendbarkeit der Polymerisation über einen sehr breiten Temperaturbereich. So können auch Homopolymere aus hochschmelzenden Monomeren ($T_m > 80\text{ °C}$) synthetisiert werden, während klassische thermische Starter hier sehr eingeschränkt sind. Auch die Notwendigkeit einer Polymerisationsoptimierung bei jeder Erstverwendung eines neuen Monomers hält sich stark in Grenzen. Die Polymerisationen laufen in der Regel mit hohen Umsätzen und ohne Ausbildung physiologisch schädlicher Rückstände ab,^[192] was sie auch für ophthalmologische Implantate sehr attraktiv macht. Mechanistisch wird dabei zunächst das CQ photochemisch aktiviert (siehe Abbildung 18).^[193]

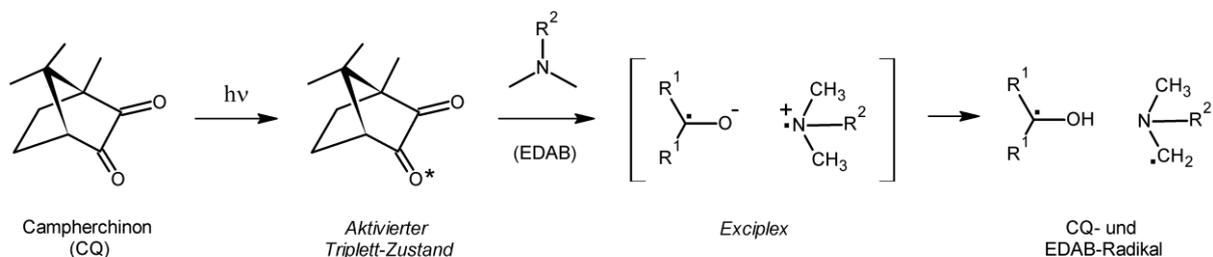


Abbildung 18: Photoaktivierte Radikalgenerierung beim Startersystem CQ + EDAB.^[193]

Aufgrund des kombinierten Einsatzes mit EDAB kann der entstandene Triplett-Zustand des CQ durch eine Wasserstoffübertragung gequencht werden.^[194] Das aktivierte EDAB-Radikal kann daraufhin den Kettenstart am Monomer initiieren, während eine Initiierung über das CQ-Radikal zwar möglich, aber nicht effizient ist.^[194,195] Entsprechende Kettenabbruchreaktionen mit aktiven Kettenenden sind an dieser Stelle deutlich wahrscheinlicher.

Ausgehend von einer aktiven Oligomer- oder Polymereinheit mit n Repetiereinheiten können verschiedene Reaktionen ablaufen.^[138] Bei der Kettenfortpflanzungsreaktion reagiert das soeben entstandene aktive Kettenende mit einem Monomer-Molekül, unter Bildung eines neuen aktiven Zentrums, zu einem aktiven Oligomer- oder Polymermolekül der Länge $n+1$. Die Kettentansferreaktion bricht die Ausgangs-Kette ab, aber das aktive Zentrum wird auf eine neue Einheit, beispielsweise eine andere Polymerkette, übertragen. Bei der Kettenabbruchreaktion rekombinieren oder disproportionieren aktive Zentren, was in jedem Fall den ablaufenden Polymerisationsprozess an dieser Stelle beendet.^[128]

2.6 Polymeradditive und -nachbearbeitung

Neben dem Quervernetzer werden Polymeren, welche als IOL-Material Anwendung finden sollen, noch weitere Additive zugesetzt. UV-Absorber stellen hier die am weitesten verbreitete Klasse dar.^[196,197] Sie dienen zur Abschirmung des Augeninneren und auch des Linsenmaterials selbst vor energiereicher, kurzwelliger Strahlung.^[198,199] Somit soll eine möglichst hohe Langzeitstabilität der optischen Prothese ermöglicht werden. In neueren Linsentypen werden vermehrt weitere Filter eingebaut, um eine möglichst naturgetreue Nachahmung der menschlichen Linse zu ermöglichen. So enthalten viele Intraokularlinsen neben dem UV-Absorber noch einen Blau-Absorber (Abbildung 19), welcher zusätzlich zum Schutz der Netzhaut eingesetzt wird.^[18,200]

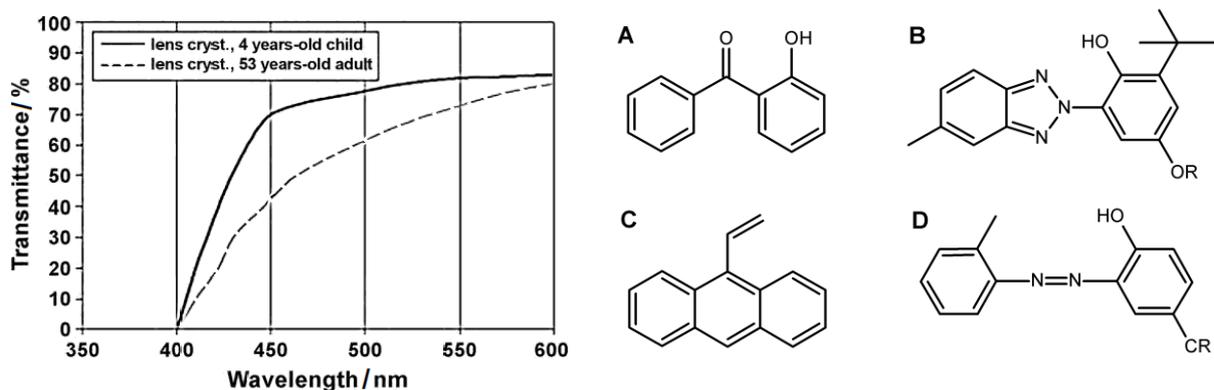


Abbildung 19: Transmissionsspektrum einer 4- und einer 53-Jahre alten menschlichen Augenlinse (links)^[201]; Grundstrukturen diverser UV-Absorber: (A) 2-Hydroxybenzophenon, (B) Benzotriazol, (C) 9-Vinylantracen und Grundstruktur eines Blauabsorbers: (D) 2-Hydroxyazobenzol.

Mit fortschreitendem Alter färbt sich die natürliche Linse durch Einlagerung eines Pigments zunehmend gelb ein, um die Netzhaut vor oxidativen Schäden zu schützen (Abbildung 19).^[202] Zwar existieren im Auge Schutzsysteme aus körpereigenen Antioxidantien, welche die photodynamische Schädigung weitestgehend verhindern können. Durch eine abnehmende Konzentration der Antioxidantien im hohen Alter verliert jedoch dieses Schutzsystem langsam an Wirkung.^[203] Bei Implantation einer IOL gilt es nun diese an die Absorption der natürlichen Linse anzupassen, um die Schutzwirkung weiterhin aufrecht zu erhalten. Dies gelingt durch die Verwendung von Blauabsorbern^[200], welche kovalent in das Polymergerüst eingebaut werden (Abbildung 20).



Abbildung 20: Injektor-System mit IOL (links, preloaded Accuject von Fa. MEDICEL, Abb. von Fa. POLYTECH-DOMILENS) und Blaufilter-IOL (rechts, Fa. POLYTECH-DOMILENS).^[18]

Eine weitere Folgeerscheinung, die nach einer Katarakt-Operation auftreten kann, ist der sogenannte Nachstar. Auf der hinteren Kapsel des Linsensacks kommt es dabei zu einer Trübung, die zu den gleichen Symptomen wie der graue Star selbst führt.^[18] Als Ursache werden hier verbleibende Linsenzellen vermutet. Der Nachstar tritt insgesamt relativ häufig auf (10-50%)^[204], kommt aber bei Patienten höheren Alters seltener vor.^[205] Die Nachstar-entfernung erfolgt zumeist chirurgisch mittels eines Nd:YAG-Lasers im Rahmen einer sogenannten Kapsulotomie.^[206] Durch Fortschritte im polymertechnischen Bereich wurden die Behandlungsmethoden deutlich erweitert. Somit kann auch über die Linse selbst der Nachstar therapiert oder die Wahrscheinlichkeit des Auftretens verringert werden. Entsprechende Oberflächenmodifikationen^[207] und Medikamentendepots^[208] in der IOL ermöglichen eine gezielte nicht-invasive Behandlung des Nachstars und stellen die Sehkraft des Patienten wieder her.

Wichtig ist zudem, dass auch lange nach Implantation des Polymermaterials keine Störung des Zielstoffwechsels auftritt. Intraokularlinsen stellen ein Implantat mit hoher Verweildauer im

menschlichen Körper dar, was extrem hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien stellt. Neben den inkompatiblen Polymeren, welche beim direkten Zellkontakt eine negative Reaktion auslösen, findet bei den kompatiblen Materialien eine Einteilung in drei verschiedene Kategorien statt:^[192,209]

- a) Biotolerant: Keine schädliche Reaktion oder Beeinträchtigung des Zellgewebes
- b) Bioinert: Keine erkennbare Interaktion zwischen dem Material und den Körperzellen
- c) Bioaktiv: Positive Reaktion des Organismus, Adhäsion von Gewebe möglich

Im Falle der IOLs wird das verwendete Polymermaterial zumeist *bioinert* gestaltet, d.h. es verhält sich extrem unreaktiv und löst maximal eine Verkapselungsreaktion des Körpers aus. Durch die Aufbringung von Beschichtungen, beispielsweise Heparin,^[82,210] kann dieses Material in die Kategorie der *bioaktiven* Implantate überführt werden. Aber nicht nur das verwendete Material der IOLs, sondern auch das Design derselben hat einen starken Einfluss auf die Biokompatibilität und kontrollierte Entfaltung des Implantats. So haben scharfkantige IOL-Designs sich beispielsweise als erfolgreich hinsichtlich der Vorbeugung vor der bereits erwähnten *posterior capsule opacification* (PCO) erwiesen.^[55] Unbestreitbar stellt der Fräs- und Drehprozess selbst einen zentralen Bestandteil der Polymernachbearbeitung dar. Hier konnten, durch die Bulkpolymerisation in Linsenformen, jedoch bereits Alternativen entwickelt werden, deren Anwendbarkeit in erster Linie von der erzielten Oberflächengüte des erhaltenen optischen Körpers abhängt.^[211] Fortschritte auf diesem Gebiet dienen darüber hinaus nicht nur der Beschleunigung des Prozesses, sondern ermöglichen es zudem die Produktionskosten um bis zu 90% senken.^[212] Die Kombination von modernen Polymermaterialien mit neu entwickelten Techniken sollte es daher in Zukunft ermöglichen die weltweite Versorgung von Patienten mit hochwertigen ophthalmologischen Implantaten zu verbessern.

3. Zielsetzung

3.1 Arbeitshypothese

Die kristalline, menschliche Linse besitzt etwa eine Dichte von $\rho = 1,08 \text{ mg/cm}^3$, einen Brechungsindex von $n_D = 1,40$ und eine ABBE-Zahl von $v = 47$.^[72,213] Beim Auftreten von schweren Sehfehlern, wie beispielsweise dem grauen Star, ist es möglich diese Linse durch eine künstliche Kunststoff-Prothese mit ähnlichen oder sogar besseren physikalischen Eigenschaften auszutauschen. Aufgrund der erhöhten Lebenserwartung werden auf diesem Gebiet die bereits äußerst hohen Patientenzahlen (24,4 Millionen US-Bürger im Jahr 2010)^[6] in der Zukunft weiter zunehmen. Darüber hinaus sind die Anforderungen an Intraokularlinsen-Materialien sind in den letzten Jahren stark gestiegen. So werden IOLs nicht mehr ausschließlich zur Vermeidung von Erblindungen, sondern auch zur Korrektur von Fehlsichtigkeiten eingesetzt. *Akkommodative* IOLs sind bereits seit über 25 Jahren Gegenstand der medizinischen Forschung, treten aber, ausgelöst durch die technischen Fortschritte, erst in den letzten Jahren wieder stärker in den Fokus.^[214,215] Die entsprechenden *phake IOLs* werden zusätzlich zur natürlichen oder künstlichen Linse eingesetzt und ermöglichen eine minimalinvasive Korrektur starker Fehlsichtigkeiten.^[216] Die biologisch vorhandenen Räume im Auge sind jedoch sehr begrenzt und somit gilt es sämtliche Funktionen dieser Hightech-Prothesen platzsparend unterzubringen. Ein wesentlicher Schlüssel hierbei ist der Brechungsindex, der das Design von IOLs mit geringeren Materialdicken und somit auch neue Einsatzgebiete derselben ermöglicht.

Das Ziel ist es ein transparentes HRI-Polymersystem zu gestalten, welches einen möglichst hohen Brechungsindex ($n_D \gg 1,50$) bei niedriger optischer Dispersion zeigt ($v > 30$).^[71] Gleichzeitig muss das Material einen Glasübergangspunkt unterhalb der Körpertemperatur besitzen, um minimalinvasiv implantierbar zu sein.^[217] Die Anwendbarkeit wird jedoch deutlich erleichtert bei einer Glasübergangstemperatur, welche die Raumtemperatur des OP-Saals nicht überschreitet ($T_{g,max} = 20\text{-}25 \text{ °C}$).^[61] Weitere essentielle Eigenschaften sind die UV-Stabilität und Biokompatibilität.^[218] Eine vollständige Übersicht aller relevanten Anforderungen an das IOL-Material kann Kapitel **1.5** entnommen werden. Nur im Falle des simultanen Erreichens aller erforderlichen Zielparameter kann das Polymer als IOL Anwendung finden. Eine zusätzliche Herausforderung ist hierbei die Antiproportionalität einiger physikalischer Eigenschaften des Multiparametersystems, wie beispielsweise Brechungsindex und ABBE-Zahl.^[72] Die Entwicklung vielversprechender Design-Strategien und die Synthese neuartiger HRI-Polymere, sowie deren Charakterisierung für die ophthalmologische Anwendung sind zentraler Bestandteil dieser Arbeit.

3.2 Synthesestrategie

Der typische Aufbau eines ophthalmologischen HRI-Monomers kann in drei Teile gegliedert werden. Die polymerisierbare Gruppe dient zum kovalenten Einbau des Monomers in das Polymerrückgrat. Dabei kann über die Art der verwendeten Gruppe die gewünschte Polymerisationsmethode festgelegt werden. Direkt anschließend an die polymerisierbare Gruppe ist eine zumeist aliphatische Spacer-Einheit. Sie stellt die Verbindung zwischen der

hochbrechenden Gruppe und dem Rückgrat her. Zudem können diverse mechanische und thermische Eigenschaften, wie der Glaspunkt und die Flexibilität des Polymers über die Wahl des verwendeten Spacers der Länge s eingestellt werden. Der letzte Teil besteht aus einem HRI-Strukturelement, welches maßgeblich die optischen Eigenschaften (Transmission, Refraktion) des Materials beeinflusst. In der nachfolgenden Abbildung **21** ist dieser Aufbau schematisch dargestellt.

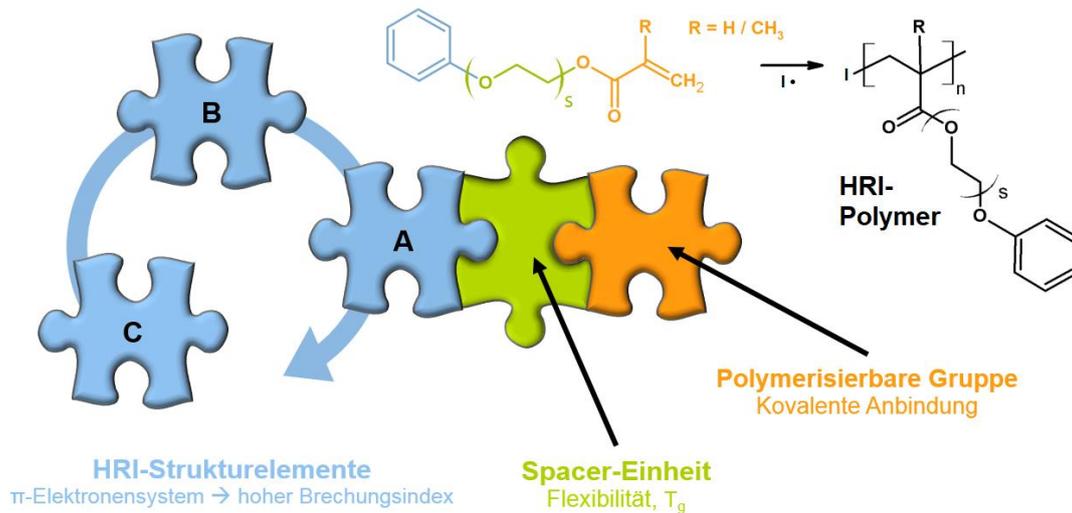


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines HRI-Polymeren zur Verwendung als IOL-Material, dargestellt ist eine strategische Variation des HRI-Strukturelements, sowie eine exemplarische Monomer-Struktur, die mittels Radikalstarter $I\cdot$ zum entsprechenden Polymer umgesetzt wird.

Während beim klassischen Polymer-Design der *trial-and-error*-Ansatz gewählt werden kann, ist dieser im vorliegenden Fall, aufgrund des komplexen Multiparametersystems, nicht zielführend. Es gilt somit die einzelnen Bestandteile des HRI-Systems zu variieren und dabei den entsprechenden Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften zu beurteilen, um generelle Designregeln für das finale HRI-Material ableiten zu können.

Dabei wurde zunächst der Einfluss der polymerisierbaren Gruppe (PG) auf die Kernparameter (n_D , v , T_g) untersucht. In Hinblick auf eine gute UV-Stabilität und ein niedriges Risiko in den nachfolgenden Biokompatibilitätstests wurde dabei bewusst auf die Verwendung von Schwefel-Gruppen verzichtet.^[219] Die neuartigen HRI-Polymeren wurden daher, angelehnt an etablierte IOL-Materialien, aus Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Silizium-tragenden funktionellen Gruppen aufgebaut. Durch die mittels PG-Variation gewonnenen Erfahrungen konnten die Variablen der weiteren Stufen eingeschränkt und nachfolgende Synthesen zielgerichtet optimiert werden. Im zweiten Schritt wurde die Spacer-Gruppe variiert, um die resultierenden Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften zu quantifizieren. Dabei wurden entsprechende Abhängigkeiten zwischen dem Spacer und

den Kernparametern des Materials abgeleitet. Zudem konnten Trends betreffend der Lichtechtheit und des Glistening-Verhaltens ermittelt und eine bevorzugte Spacerlänge für die Zielanwendung definiert werden.

Zuletzt wurde ein umfangreiches Portfolio aus Monoaryl- und Biaryl-Polymeren synthetisiert und vollständig charakterisiert, um den Einfluss des strukturellen Aufbaus der HRI-Gruppe auf die einzelnen Bereiche des Multiparametersystems zu bestimmen. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt um sechs neuartige Triaryl-HRI-Polymere mit ausgezeichneten refraktiven Eigenschaften zu designen und synthetisieren. Nach einer Evaluation der kombinierten Parameter wurden die besten Co-Monomere für das HRI-IOL-Material ermittelt. Neben einem theoretischen Vorhersagesystem für die Eigenschaften der Homopolymere konnte dabei ebenfalls eine Berechnungsmethode für die Abmischung der Copolymere unter Einbeziehung der notwendigen Polymeradditive entwickelt und erfolgreich getestet werden.

Abschließend konnten vielversprechende Copolymersysteme synthetisiert werden, welche die gesetzten Anforderungen für ophthalmologische Implantate erfüllen und partiell sogar deutlich übertreffen. Neben Polymerronden wurden auch optische Linsen und *phake* IOLs aus diesen Materialien gefertigt und somit die mechanische Bearbeitbarkeit bewiesen. Die im Rahmen dieses Projektes aufgezeigten systematischen und physikalischen Zusammenhänge sollten neue Impulse auf diesem Forschungsgebiet geben und es ermöglichen die zukünftige Entwicklung weiterer hochbrechender flexibler Polymere für optische Anwendungen zu beschleunigen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der polymerisierbaren Gruppe

Polysiloxane (PSX) und Polymethacrylate (PMA) werden im medizinischen Bereich, insbesondere als ophthalmologische Implantate, bereits seit mehreren Jahrzehnten eingesetzt.^[8] Die erste Silikon-basierte IOL wurde bereits 1978 von ZHOU in ein menschliches Auge implantiert.^[26] Als Linsenmaterial werden vornehmlich Polydimethylsiloxan (PDMS) und Poly(dimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan) (PDMDPS) eingesetzt. Die erzielten Brechungsindizes bewegen sich im Bereich zwischen $n_D = 1,41 - 1,46$.^[42] Die notwendigen Einschnitte bei der Implantation mit einem Injektor sind, aufgrund höherer Materialstärke, relativ groß ($\varnothing = 3,2 \text{ mm}$).^[220] Hydrophobe Linsen auf Acryl-Basis wiederum zeigen Brechungsindizes zwischen $n_D = 1,44 - 1,55$, was Einschnitte mit einem Durchmesser $\varnothing < 2.2 \text{ mm}$ ermöglicht.^[4] Hinsichtlich des Glaspunktes und der Flexibilität sind die Polysiloxane jedoch im Vorteil.^[221] Daher wurde das Konzept entwickelt die entsprechenden Vorzüge beider Strukturklassen durch geschicktes Polymerdesign miteinander zu verbinden. Dies geschieht durch die Anbindung stark refraktiver, d.h. leicht polarisierbarer Gruppen an ein Siloxan-Rückgrat.

Ausgangspunkt für die Synthesen der HRI-Polymere mit Variation der polymerisierbaren Gruppe ist das 9-Allylcarbazol-substituierte Polysiloxan, welches sich durch hohe Brechungsindizes und gute optoelektronische Eigenschaften auszeichnet.^[222-224] Auf diesem Gebiet werden zudem häufig Materialien auf Stilben-^[225], Fluoren-^[118] und Biphenyl-Basis^[226] eingesetzt. Alle genannten Polymere verbindet zudem eine hohe Glasübergangstemperatur T_g , welche es durch gezieltes Strukturdesign unter die Körpertemperatur abzusenken gilt. Der T_g wird hierbei unter anderem massiv von sterischen Eigenschaften der Seitengruppe, dem π -Stacking von Aromaten und dem freien Volumen im Polymer beeinflusst.^[157,227]

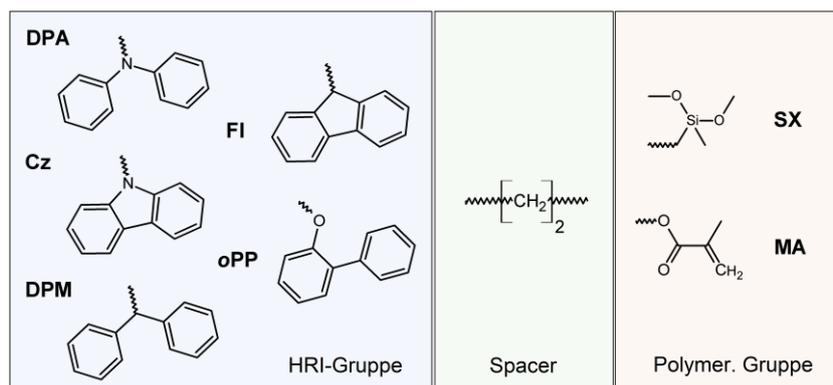


Abbildung 22: Übersicht der synthetisierten Methacrylat- (MA) und Siloxan- (SX) Monomere mit entsprechendem Aufbau der HRI-, Spacer- und polymerisierbaren Gruppe.

Der Aufbau eines typischen HRI-Monomers kann in drei Gruppen unterteilt werden: Hochbrechende HRI-Gruppe, flexible Spacer-Einheit und polymerisierbare Gruppe (Abbildung 22). Ausgehend von den genannten aromatischen Systemen als HRI-Einheit kann über die beiden anderen Funktionen eine Anpassung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere

des Glaspunktes erfolgen. Im Rahmen dieser ersten Studie wurde die aliphatische Spacer-Einheit jeweils konstant gehalten, um den direkten Einfluss der polymerisierbaren Gruppe auf die Polymereigenschaften zu ermitteln. Der bereits erwähnte Vorteil in der Flexibilität des Rückgrats^[221] sollte dabei eine deutliche Glaspunktabsenkung der Polysiloxane gegenüber den entsprechenden Polymethacrylaten bewirken. Neuartige Polysiloxane auf Carbazol-Basis^[228] wurden kürzlich für den Einsatz als IOL-Material entwickelt und bereits erfolgreich für die Anwendung getestet, wobei eine sehr gute Biokompatibilität festgestellt werden konnte.^[229,230] Dabei weisen die Polymere auf Carbazol-Basis zumeist eine deutliche Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts auf, was eine Einschränkung der optischen Qualität darstellt und auch die Einwicklung hochbrechender Copolymere durch die Limitierung der ABBE-Zahl verhindert.

Aus diesem Grund wurden für die HRI-Einheit verwandte Strukturen mit zwei aromatischen Benzolringen gewählt, welche auf diesem Gebiet im finalen Polymer bessere Eigenschaften zeigen sollten. Diphenylamin (DPA) weist eine dem Carbazol (Cz) sehr ähnliche elektronische Struktur auf, trägt jedoch zwei flexibel verknüpfte aromatische Einheiten, welche einen Vorteil in Bezug auf die thermo-mechanischen Eigenschaften bieten sollte. Durch einen formellen Austausch des Heteroatoms können die beiden Derivate Diphenylmethan (DPM) und Fluoren (FI) erhalten werden, welche aufgrund der reduzierten Polarität eine weitere Glaspunktabsenkung in den jeweiligen Polymeren induzieren sollte. Um den Einfluss der strukturellen Verknüpfung der HRI-Struktur zu bestimmen wurde *ortho*-Phenylphenol (*o*PP) in die Synthese zur vergleichenden Betrachtung mit aufgenommen. Die entsprechenden Strukturen der HRI-Monomere sind in nachfolgender Abbildung **23** dargestellt.

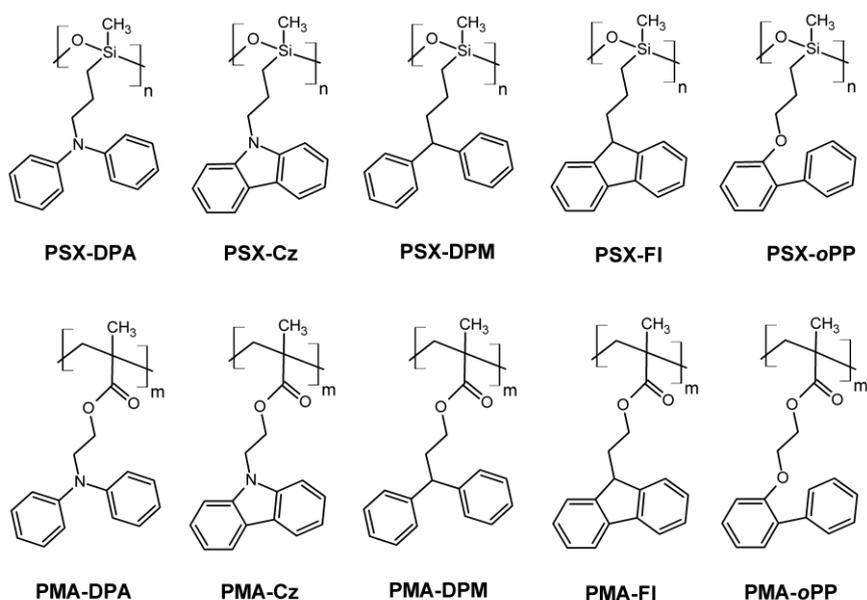


Abbildung 23: Struktureller Aufbau der fünf dargestellten HRI-Polysiloxane (oben) und ihrer entsprechenden Polymethacrylat-Derivate (unten).

4.1.1 Physikalische Eigenschaften der HRI-Funktion

Die theoretische Betrachtung des refraktiven Einflusses der HRI-Funktion erfolgt an dieser Stelle über das LORENTZ-LORENZ- bzw. CLAUDIUS-MOSSOTTI-Modell (Kapitel 2.2), basierend auf der Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit. Ausgehend vom strukturellen Aufbau der HRI-Gruppen kann das Molekulargewicht M der Strukturen erhalten werden. Die Dichte ρ jeder HRI-Gruppe wird ebenfalls theoretisch über eine Simulations-Software unter Verwendung additiver atomarer Inkremente berechnet.^[231] Die Dichte kann über Formel (17) in das molare Volumen V_m umgewandelt werden.

$$V_m = M/\rho \quad (17)$$

Die jeweiligen molaren Refraktionen R und molare Dispersionen ΔR werden ebenfalls über tabellierte, atomare Inkremente der einzelnen funktionellen Gruppen berechnet.^[113,114] In Tabelle 3 sind die einzelnen Literaturwerte für die jeweiligen Substituenten zusammengefasst. Nach Ermittlung der Refraktionen können der Brechungsindex n_D und die ABBE-Zahl v für die verschiedenen HRI-Gruppen über die LORENTZ-LORENZ-Gleichung berechnet werden (18).^[90,91]

$$n_D = \pm \sqrt{\frac{1 + 2R/V_m}{1 - R/V_m}} \quad (18)$$

Die benötigten molaren Dispersionen ΔR der funktionellen organischen Gruppen können zum Teil der Literatur entnommen oder, wie im vorliegenden Fall geschehen, über die gemessenen ABBE-Zahlen berechnet werden.^[113,114] Dies sollte eine genauere Vorhersage der optischen Eigenschaften der finalen Polymere ermöglichen. Die Ableitung der Dispersion erfolgt dabei über den gemessenen Brechungsindex n_D und die entsprechende ABBE-Zahl v nach Gleichung (19).^[112]

$$\Delta R = \frac{6n_D}{(n_D^2 + 2)(n_D + 1)} \cdot \frac{R}{v_{exp}} \quad (19)$$

In Tabelle 6 sind die gemessenen und berechneten physikalischen Eigenschaften der verwendeten HRI-Gruppen zusammengefasst. Die Feststoffe wurden dabei in geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen und über Konzentrationsreihen charakterisiert. Der Brechungsindex wurde mittels eines Mehrwellenlängenrefraktometers bei 20 °C bestimmt und die ABBE-Zahl über 3 verschiedene Wellenlängen nach Gleichung (6) berechnet.

Tabelle 6: Übersicht der physikalischen Eigenschaften der verwendeten HRI-Gruppen.

HRI group		DPA	Cz	DPM	FI	oPP
Molekulargewicht (M)	g/mol	169,23	167,21	168,24	166,22	170,21
Schmelzpunkt (T _m)	°C	53 ^[232]	244 ^[233]	25 ^[234]	115 ^[235]	59 ^[236]
Dichte (ρ)	g/cm ³	1,088	1,229	0,996	1,120	1,111
Mol. Volumen (V _m)	cm ³ /mol	155,4	135,9	168,8	148,3	153,1
Mol. Refraktion (R)	cm ³ /mol	55,62	56,37	55,56	53,79	52,72
Brechungsindex (n _{D,calc})	-	1,634	1,767	1,572	1,645	1,604
Brechungsindex (n _{D,20})	-	1,636 ^a	1,708 ^b	1,578	1,640 ^a	1,610 ^a
ABBE-Zahl (v)	-	19,4 ^a	17,3 ^b	28,1	21,6 ^a	23,1 ^a
Mol. Dispersion (ΔR)	cm ³ /mol	2,28	2,51	1,62	1,97	1,83
Farbe	-	farblos	beige	farblos	farblos	farblos

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

^a Ermittelt über eine Extrapolation von Verdünnungsreihen (VR) in Toluol.

^b Ermittelt über eine Extrapolation von VR in 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat.

Es zeigt sich, dass die gemessenen Brechungsindizes mit den theoretisch berechneten relativ gut übereinstimmen. Lediglich im Falle des Carbazols ergibt sich eine sichtbare Abweichung, was jedoch mit der steigenden Ungenauigkeit bei höherer Aromatizität korreliert. Zur Voraussage der optischen Transmission der finalen Polymere wurden UV/Vis-Spektren der HRI-Gruppen bei gleicher Konzentration in Acetonitril angefertigt (Abbildung 24).

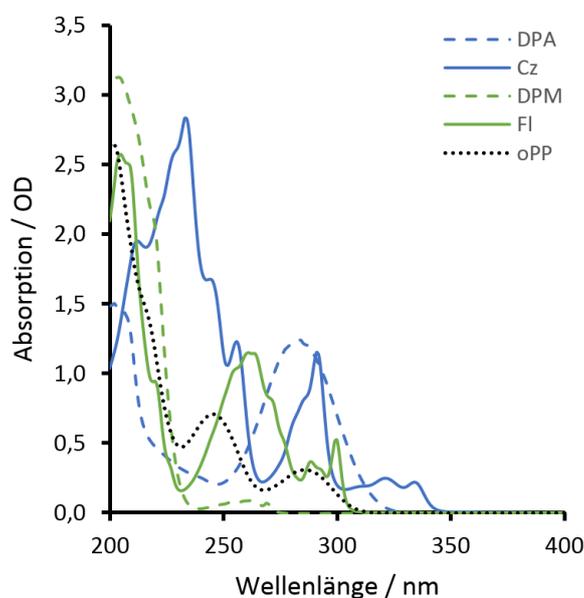


Abbildung 24: Vergleich der verwendeten HRI-Gruppen, gemessen in Acetonitril mit einer identischen Konzentration von $c = 0,055 \text{ mmol/L}$ ($T = 20 \text{ °C}$, Quarzglas-Küvette, $d = 10 \text{ mm}$).

4.1.2 Spacer und polymerisierbare Gruppe

Neben der HRI-Gruppe bestehen die angestrebten Monomere noch aus einem Spacer (Sp) und der polymerisierbaren Gruppe (PG). Diese werden, zur theoretischen Betrachtung und Vorhersage der Polymereigenschaften zu einer Einheit zusammengefasst (SPG). Dabei können rein formal die Struktureinheiten Dimethoxymethylpropylsilan (SX-Sp) und Ethylmethacrylat (MA-Sp) erhalten werden. Für diese Strukturen können ebenfalls die theoretischen Dichten, molaren Volumina und Brechungsindizes berechnet werden. In Tabelle 7 sind die theoretischen mit den experimentell gemessenen Eigenschaften zusammengefasst. Zum späteren Vergleich wurde ebenfalls die entsprechende Acrylat-Spezies Ethylacrylat (A-Sp) charakterisiert und mit aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden dabei mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) anhand des beobachteten Phasenübergangs bestimmt.

Tabelle 7: Physikalische Eigenschaften der polymerisierbaren Gruppe mit angebrachtem Spacer und den jeweils polymerisierten Einheiten auf (Meth)Acrylat und Siloxan-Basis.

SPG		SX-Sp	MA-Sp	A-Sp	PSX-Sp	PMA-Sp	PA-Sp
Molekulargewicht (M)	g/mol	148,28	114,14	100,12	---	---	---
Schmelzpunkt (T_m)	°C	-115	-75	-66	---	---	---
Dichte (ρ)	g/cm ³	0,842	0,906	0,913	0,932	1,090	1,132
Molares Volumen (V_m)	cm ³ /mol	176,0	125,9	109,6	113,3	104,8	88,6
Mol. Refraktion (R)	cm ³ /mol	42,05	31,18	26,71	28,79 ^a	29,45 ^a	24,98 ^a
Brechungsindex ($n_{D,calc}$)	-	1,393	1,409	1,402	1,442	1,478	1,477
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	-	1,394	1,414	1,406	1,433	1,483	1,471
ABBE-Zahl (v)	-	56,7	44,4	43,3	53,6	56,6	58,0
Molare Dispersion (ΔR)	cm ³ /mol	0,66	0,62	0,54	0,47	0,44	0,37
Glaspunkt (T_g)	°C	---	---	---	-122	62	-19
Farbe	-	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

^a Theoretische Berechnung nach Kondensation bzw. Addition der Monomereinheiten.

Die Siloxan-Spacer-Einheit bietet, mit einem niedrigeren Brechungsindex und deutlich höherem Molekulargewicht, zunächst weniger attraktive Start-Bedingungen für ein HRI-Polymer, als die Methacrylat-Spezies. Die Molekulargewicht-Verhältnisse sollten sich jedoch, bedingt durch die unterschiedlichen Polymerisationsmethoden (Kondensation und Addition), später umkehren. So ist das effektive Molekulargewicht der Repetier-Einheit im Polymer $M_{PMA-Sp} = 114,14$ g/mol bei den Methacrylaten und $M_{PSX-Sp} = 102,21$ g/mol bei den Siloxanen. Dies hat wiederum einen Einfluss auf den resultierenden Brechungsindex und Glaspunkt. Als Basis für die späteren Berechnungen wurden daher die verwendeten Monomere mit angebrachtem Spacer polymerisiert und ebenfalls vollständig charakterisiert (siehe Tabelle 7). Im Falle des Siloxans erfolgte dies über eine Polykondensation und im Falle der Methacrylat-, oder Acrylat-Monomere über eine freie radikalische Polyaddition.

4.1.3 Physikalische Betrachtung der Monomere

Ein, wie im vorliegenden Fall, aliphatischer Spacer hat keinen signifikanten elektronischen Einfluss auf die aromatische HRI-Einheit. Somit sollten sich die Absorptionseigenschaften der entsprechenden Monomere äquivalent zu denen der Ausgangsverbindungen verhalten. Dementsprechend wurden die optischen Eigenschaften der Monomere mithilfe der Werte der HRI- und SPG-Funktion, unter Annahme eines äquivalenten Beitrags, simuliert. Die theoretische molare Refraktion wurde durch Kombination beider Struktureinheiten, unter Berücksichtigung des molekularen Verlustes zweier R-H-Funktionen ($R^\circ = \text{C, O, N}$), berechnet. Die molaren Refraktionen R_{Monomer} konnten dabei über Gleichung (20) für jede Monomer-Struktur erhalten werden.

$$R_{\text{Monomer}} = R_{\text{HRI}} + R_{\text{SPG}} - R_{\text{RCT}} \quad (20)$$

R_{HRI} und R_{SPG} sind als molare Refraktionen der HRI- und SPG-Einheit definiert. Die entsprechende Kompensation der molekularen Differenz zwischen den beiden kombinierten Edukten und der Monomerstruktur erfolgt über R_{RCT} . Die Vorhersage der einzelnen Brechungsindizes kann mittels der über ACD/Labs simulierten molaren Volumen in Kombination mit Formel (18) erfolgen. Die ABBE-Zahlen v jedes Monomers kann ebenfalls theoretisch vorhergesagt werden. Dabei wird, wie im Falle der Refraktion, die molare Dispersion des Monomers aus den experimentell ermittelten Dispersionen von HRI und SPG hergeleitet (21).

$$v_{\text{Monomer}} = \frac{6n_{D,\text{calc}}(R_{\text{HRI}} + R_{\text{SPG}} - R_{\text{RCT}})}{(n_{D,\text{calc}}^2 + 2)(n_{D,\text{calc}} + 1) \cdot (\Delta R_{\text{HRI}} + \Delta R_{\text{SPG}} - \Delta R_{\text{RCT}})} \quad (21)$$

ΔR_{HRI} und ΔR_{SPG} stellen dabei die molare Dispersion von HRI und SPG dar und ΔR_{RCT} bringt den Kompensations-Anteil der chemischen Reaktion, d.h. die Strukturänderung, mit in die Rechnung ein.

Die experimentelle Umsetzung der fünf HRI-Strukturen zu den jeweiligen Siloxan- und Methacrylat-Monomeren wurde ebenfalls, in Vorbereitung auf die anschließende Polymerisation, durchgeführt. Dabei wurden die Synthesen analog ausgeführt und die Reaktionsbedingungen, insbesondere die eingesetzte Base, an die Acidität jeder einzelnen Struktur angepasst. Nach Deprotonierung mit einer geeigneten Base wurde über eine nucleophile Substitution mit 2-Chloretanol oder 2-Bromethanol der gewünschte aliphatische Methacrylat-HRI-Precursor dargestellt. Die erzielten Ausbeuten bewegten sich dabei zwischen 10,8% (9-(2-Hydroxyethyl)-9H-carbazol, 3.2) und 78,0% (2-(o-Biphenyl)oxyethanol, 3.5). Die gemessenen Reinheiten waren dabei stets > 97%. In Tabelle 8 ist eine Übersicht der

Ausbeuten, sowie Reinheiten und in Kapitel 6.5 eine detaillierte Beschreibung zu den einzelnen Reaktionen dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht der dargestellten HRI-Spacer-Precursor für Methacrylat-Monomere.

R =		DPA	Cz	DPM	FI	oPP
Methacrylat-Precursor [R-(CH ₂) ₂ -OH]	Ausbeute / %	42,6	10,8	42,0	21,7	78,0
	Reinheit / %	97,1	97,5	99,0	98,1	99,0
Siloxan-Precursor [R-CH ₂ -CH=CH ₂]	Ausbeute / %	84,0	77,0	95,1	94,1	99,0
	Reinheit / %	99,3	99,9	98,0	96,7	99,1

Die Spacer-Anbindung zur Darstellung der Siloxan-HRI-Precursor erfolgte analog. Dabei wurde jedoch Allylbromid eingesetzt, um die entsprechenden Allyl-Derivate der HRI-Strukturen zu generieren. Die einzelnen Synthesen sind in Kapitel 6.3 detailliert, inklusive aller Analysen zur Strukturaufklärung, dargestellt. In beiden Fällen wurden dabei vornehmlich ¹H- und ¹³C-spektroskopische Untersuchungen, sowie eine Massenspektrometrie eingesetzt. Die Berechnung der Reinheit erfolgte dabei jeweils über das ¹H-NMR-Spektrum. Es wurden fünf HRI-Allyl- und fünf HRI-Ethan-1-ol-Derivate als Precursor synthetisiert, wobei reaktionsunabhängig Trends im Umsatzverhalten (via HPLC) ermittelt werden konnten. So reagierten die Amine unter den gewählten Bedingungen messbar schlechter als ihre entsprechenden heteroatomfreien Derivate. Auch war der Umsatz bei den flexibel gestalteten Strukturen (DPA, DPM, oPP) deutlich besser, als bei den verbrückten Strukturen (Cz, FI). In allen Fällen konnten jedoch äußerst effektive Aufreinigungsmethoden für die einzelnen Strukturen ermittelt werden.

Im nachfolgenden Schritt wurden die synthetisierten Precursor zu den entsprechenden Monomeren umgewandelt. Bei den Allyl-Precursor-Systemen (1.1 – 1.5) wurde eine Hydrosilylierung an Dimethoxy(methyl)silan in Anwesenheit von Platin(0) durchgeführt. Diese Reaktion nach einer literaturbekannten Synthese für vinylsubstituiertes SX-Cz^[237] und die Anbindung von Allyl-Cumarinen^[238] konnte erfolgreich auf die anderen vier HRI-Derivate übertragen werden. Als Reaktionsvermittler wurde dabei der KARSTEDT-Katalysator (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan)^[239] eingesetzt. Er ermöglicht die effiziente Anbindung der polymerisierbaren Gruppe an die Allyl-Spezies über ein *anti*-MARKOVNIKOV-Addition (Abbildung 25).^[240]

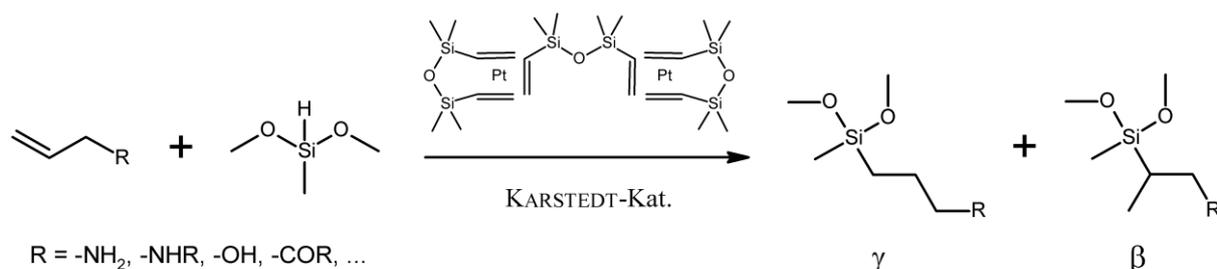


Abbildung 25: Darstellung der allgemeinen Funktionsweise des KARSTEDT-Katalysators.^[241]

Ausgehend von den Allyl-HRI-Precursoren wurde die Kupplungsreaktion bei 120 °C in trockenem Toluol durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionen über HPLC-Messungen überwacht und die Katalyse jeweils zum Zeitpunkt keiner weiteren Umsatzerhöhung abgebrochen. Dies trat, in Abhängigkeit der HRI-Precursor-Struktur, nach 8 h (DPM, FI), 16 h (oPP, DPA) oder 41 h (Cz) ein. Die jeweils erzielten Ausbeuten bewegten sich dabei zwischen 28,9% und 51,5%. Die vollständigen Synthesevorschriften sind Kapitel 6.4 zu entnehmen und führen, bei Anwendung der entwickelten Aufreinigungsmethoden, zu Reinheiten $\geq 97,5\%$ mit signifikanter γ -Selektivität. Die dargestellten Siloxan-Monomere wurden, hinsichtlich der relevanten physikalischen Parameter vollständig charakterisiert (Tabelle 9).

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der dargestellten Siloxan-Monomere.

Monomer		SX-DPA	SX-Cz	SX-DPM	SX-FI	SX-oPP
Molekulargewicht (M)	g/mol	315,48	313,47	314,49	312,48	316,47
mol.wt.% HRI-Gruppe (p)	%	53	53	53	53	53
Ausbeute	%	35,1	51,5	43,0	57,0	28,9
Reinheit	%	98,0	99,5	98,5	97,5	99,5
Schmelzpunkt (T _m)	°C	-65	-53	-72	-63	-64
Molares Volumen (V _m)	cm ³ /mol	305,0	297,1	317,0	300,3	309,7
Brechungsindex (n _{D,calc})	-	1,540	1,539	1,514	1,537	1,511
ABBE-Zahl (v _{calc})	-	27,1	24,4	35,2	29,7	31,3
Brechungsindex (n _{D,20})	-	1,556	1,587	1,529	1,562	1,541
ABBE-Zahl (v)	-	24,7	21,6	34,8	26,5	29,1
Farbe	-	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Es konnte beobachtet werden, dass die Anbindung der Dimethoxy(methyl)silyl-Gruppe lediglich im Falle des Carbazols einen deutlichen Einfluss auf die Schmelztemperatur der verwendeten Allyl-HRI-Derivate hat. Hier wurde eine Absenkung von T_m um 109 °C gemessen. Im Falle der restlichen vier Spezies mit einem niedrigen Ausgangs-Schmelzpunkt T_m < -60 °C

wurden nur geringe Abweichungen beobachtet. Somit scheinen sich die sterische Hinderung und energetische Wechselwirkung näherungsweise zu kompensieren.

Zur Darstellung der Acrylat-Spezies war eine andere Reaktionsführung vonnöten. Ausgehend von den vorbereiteten HRI-Ethylalkohol-Spezies (3.1 – 3.5) wurde eine nucleophile Substitution mit Methacryloylchlorid in Dichlormethan und Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt. Dabei konnten, durch die Salzbildung von Triethylammoniumchlorid, hohe Ausbeuten erzielt werden. Die Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte dabei stets säulenchromatographisch. Die detaillierten Synthesen und strukturchemischen Analysen sind in Kapitel 6.6 zusammengefasst. In Tabelle 10 ist eine Übersicht der erhaltenen physikalischen Monomer-Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 10: Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Methacrylat-Monomere.

Monomer		MA-DPA	MA-Cz	MA-DPM	MA-FI	MA-oPP
Molekulargewicht (M)	g/mol	281,35	279,33	280,36	278,34	282,33
mol.wt.% HRI-Gruppe (p)	%	60	59	60	59	60
Ausbeute	%	62,3	50,2	72,7	74,6	67,0
Reinheit	%	95,0	99,9	94,6	94,9	98,2
Schmelzpunkt (T_m)	°C	-60	80	-56	-33	-47
Molares Volumen (V_m)	cm ³ /mol	254,9	249,6	267,0	250,3	259,6
Brechungsindex (n_{calc})	-	1,580	1,585	1,547	1,577	1,545
ABBE-Zahl (v_{calc})	-	24,5	22,3	32,4	27,0	28,6
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	-	1,577	1,627 ^a	1,552	1,589	1,572
ABBE-Zahl (v)	-	24,0	20,5 ^a	32,3	24,8	26,6
Farbe	-	hellbraun	farblos	farblos	hellgelb	farblos

^a Bestimmt über eine Extrapolation der Messwerte oberhalb der Schmelztemperatur.

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Auffällig ist, dass sich der Glaspunkt des literaturbekannten Methacrylat-Monomers auf Carbazol-Basis deutlich oberhalb der Raumtemperatur befindet. Dabei stimmt der gemessene Wert $T_{m,MA-Cz} = 80$ °C gleichzeitig sehr gut mit den verfügbaren Daten ($T_{m,MA-Cz,lit.} = 76 - 83$ °C) überein.^[242,243] Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Werten wurden noch die theoretischen Zielwerte, berechnet nach der oben dargestellten Methode für Gleichung (4) und (5), bestimmt. Die berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Brechungsindizes und ABBE-Zahlen. Im Falle der ABBE-Zahlen sind die experimentellen Werte stets etwas niedriger, als angenommen. Dies resultiert höchst wahrscheinlich aus den zu Grunde liegenden Modellvereinfachungen, welche interatomare Wechselwirkungen größtenteils vernachlässigen.

4.1.4 Vorhersage der Monomer-Eigenschaften

Da die direkte Berechnung der Brechungsindizes zwar gute, aber nicht vollständig zufriedenstellende Ergebnisse liefert, wurde eine alternative Berechnungsmethode für n_D entwickelt. Diese basiert auf den anfangs gemessenen Werten für jede einzelne aromatische Einheit (HRI) und der entsprechenden Struktur aus polymerisierbarer- und Spacer-Funktion (SPG). Die entsprechenden Werte für die zusammengesetzten Monomere ergeben sich aus den jeweiligen Teilwerten unter Berücksichtigung entsprechender Rechenoperationen. Der Brechungsindex wird über eine Linearkombination beider Struktureinheiten erhalten. Mithilfe der molaren Massenanteile der jeweiligen HRI-Funktion im Monomer (p) und dem Anteil der SPG-Einheit ($1-p$) kann der Brechungsindex ermittelt werden. Dabei unterscheiden sich die theoretischen Edukte von den Monomeren durch den Verlust terminaler Bindungen des Typs ($R'-H$) sowie ($C-H$) und die Bildung einer neuen ($R'-C$)-Bindung in allen Fällen (Abbildung 26).

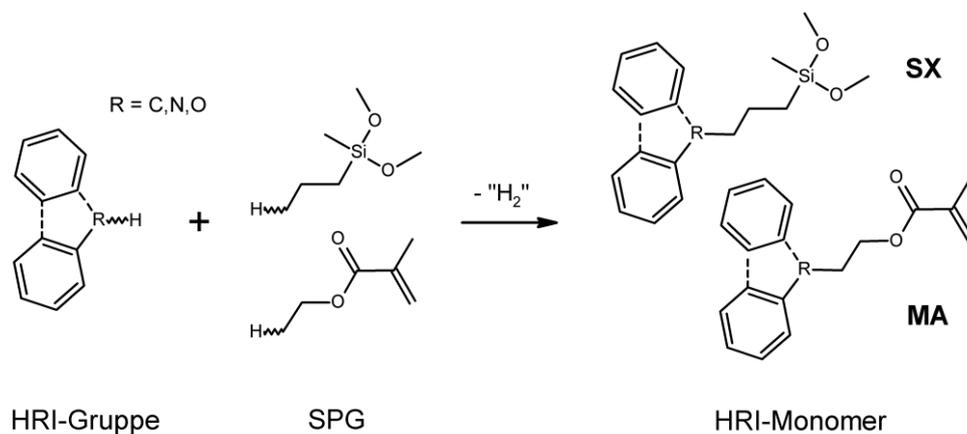


Abbildung 26: Schema der Kombination von HRI-Einheiten und Arylat- bzw. Siloxan-basierten SPG.

Durch diese strukturelle Änderung kann ein genereller Korrekturterm eingeführt werden, welcher die Brechungsindexänderung im gezeigten Modell bei formellem Verlust einer Einheit H_2 berücksichtigt. Die Ableitung dieses Terms erfolgt ausgehend von literaturbekannten Brechungsindizes reiner Alkane des Typs C_nH_{2n+2} hin (Tabelle 11).^[244,245]

Tabelle 11: Brechungsindizes verschiedener Alkane und Cycloalkane, Werte aus Literatur.^[244,245]

Kettenlänge n		5	6	7	8	9
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	linear	1,3575	1,3727	1,3878	1,3980	1,4050
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	zyklisch	1,4064	1,4262	1,4436	1,4586	---

Diese Daten wurden mit den entsprechenden Werten cyclischer Alkane der gleichen Kettenlänge n verglichen. Nach Anpassung beider tangentialer Funktionen $f(n)$ und $g(n)$ wurde die entsprechende Differenz bei $n = 0$ bestimmt (Abbildung 27).

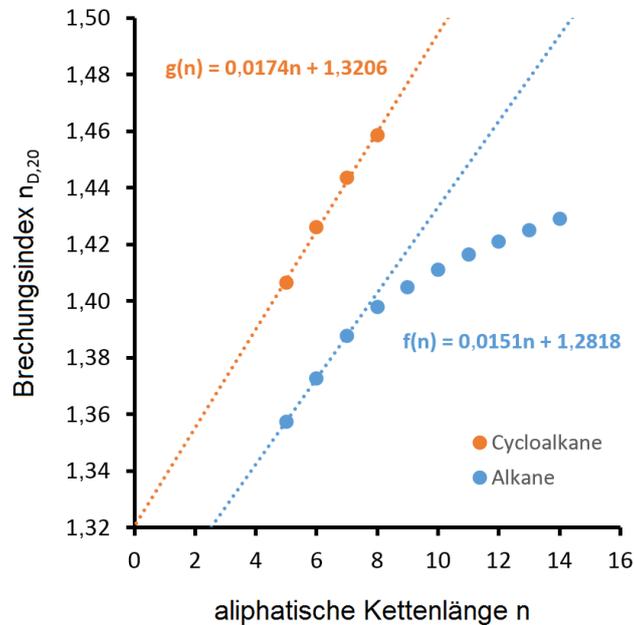


Abbildung 27: Anpassung der literaturbekannten Brechungsindizes von Alkanen und Cycloalkanen.

Diese Differenz entstammt schematisch der Bildung einer $R'-C$ -Bindung, bzw. der Brechungsindexerhöhung während des formellen Verlusts von H_2 . Der Wert dieses Terms errechnet sich nach Gleichung (22).

$$n_{R'-C} = g(n = 0) - f(n = 0) = 0,039 \quad (22)$$

Mittels dieses Terms, welcher sowohl im Falle der Methacrylate als auch Siloxane Anwendung findet, und Gleichung (23) wurden im Anschluss die entsprechenden Brechungsindizes $n_{D,WT\%}$ der verschiedenen Monomere berechnet.

$$n_{D,WT\%} = p \cdot n_{HRI} + (1 - p) \cdot n_{SPG} + n_{R'-C} \quad (23)$$

Dabei entspricht n_{HRI} dem Brechungsindex der HRI-Einheit und n_{SPG} dem Brechungsindex der Siloxan- bzw. Methacrylat-Funktion mit Spacer. Die entsprechenden Ergebnisse der Berechnung für alle zehn Monomere sind in Tabelle 12 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 12: Brechungsindizes der Siloxan- und Methacrylat-Monomere, nach theoretischer Berechnung ($n_{D,WT\%}$) und experimenteller Messung ($n_{D,exp.}$).

Monomer		$p = WT\%_{HRI}$	$n_{D,exp.}$	$n_{D,WT\%}$	$\Delta n_{D,WT\%}$	
SX	SX-DPA	53%	1,556	1,562	+0,006	+0,4%
	SX-Cz	53%	1,587	1,599	+0,012	+0,8%
	SX-DPM	53%	1,529	1,531	+0,002	+0,1%
	SX-FI	53%	1,562	1,563	+0,001	+0,1%
	SX-oPP	53%	1,541	1,548	+0,007	+0,5%
MA	MA-DPA	60%	1,577	1,586	+0,009	+0,6%
	MA-Cz	60%	1,627 ^a	1,629	+0,002	+0,1%
	MA-DPM	60%	1,552	1,551	-0,001	-0,1%
	MA-FI	59%	1,589	1,588	-0,001	-0,1%
	MA-oPP	60%	1,572	1,570	+0,002	+0,1%

^a Ermittelt über Extrapolation der Werte im Bereich der Schmelztemperatur.

Es kann eine sehr gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Werte mit den experimentell ermittelten Werten festgestellt werden (Abbildung 28). Dies stellt eine erste Bestätigung des vorgestellten Modells zur Vorhersage der Struktureigenschaften dar.

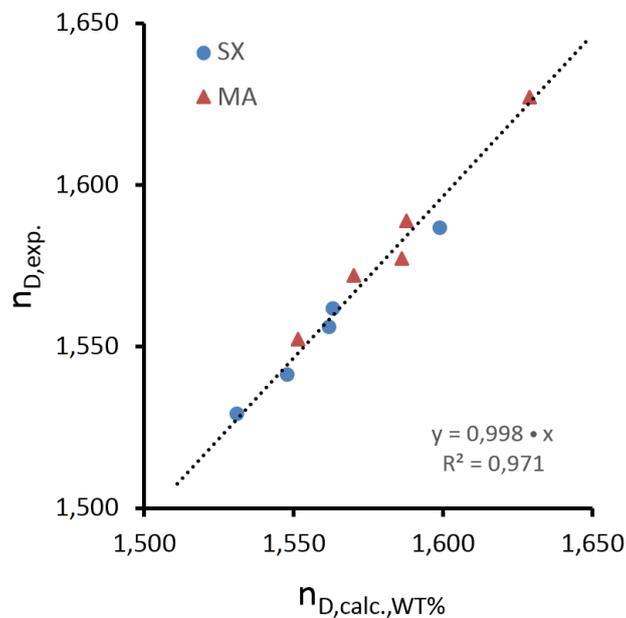


Abbildung 28: Vergleich der berechneten und experimentellen Werte für n_D der verschiedenen Monomere auf Siloxan- (SX) und Methacrylat-Basis (MA).

Auch die berechneten ABBE-Zahlen zeigen eine deutliche Optimierung hinsichtlich ihrer Korrelation zu den experimentell bestimmten Werten. So wurden die ABBE-Zahlen v , wie oben geschehen, nach Gleichung (21) berechnet, jedoch in diesem Fall unter Verwendung der

Brechungsindizes $n_{D,WT\%}$, welche über die dargestellte WT%-Methode ermittelt wurden (Tabelle 12). Dabei wurde die Genauigkeit der Vorhersage messbar verbessert. War im ersten Fall eine mittlere Abweichung von $\Delta v_{theo} = 7,0\%$ festgestellt worden, so konnte diese Differenz unter Verwendung der vorgestellten Strategie auf $\Delta v_{theo,WT\%} = 6,0\%$ gesenkt werden.

Auch hinsichtlich der thermischen Eigenschaften der Monomere konnte ein guter Zusammenhang zu den Eigenschaften der Ausgangsverbindungen ermittelt werden. So zeigt sich eine proportionale Abhängigkeit zwischen dem Schmelzpunkt der Monomere und der Schmelztemperatur der reinen HRI-Gruppe. Nach linearer Interpolation der beteiligten Größen konnten Steigung (*slope*) und Achsenversatz (*offset*) für die Monomere des Typs A nach Gleichung (24) berechnet werden.

$$T_{m,Monomer,A} = slope_A \cdot T_{m,HRI} + offset_A \quad (24)$$

$T_{m,Monomer,A}$ (in K) stellt hierbei den vom Schmelzpunkt der HRI-Gruppe ($T_{m,HRI}$ / K) abgeleiteten Schmelzpunkt des Monomers vom Typ A (SX oder MA) dar. MA-Cz wurde an dieser Stelle, da es bei Raumtemperatur im anderen Aggregatzustand ($T_m > 20$ °C) vorliegt, zunächst von der Betrachtung ausgeschlossen. Es konnten die entsprechenden Parameter $slope_{MA} = 0,281$ und $offset_{MA} = 129,665$ für die Methacrylate, sowie $slope_{SX} = 0,074$ und $offset_{SX} = 182,282$ für die Siloxane bestimmt werden. Zur Verdeutlichung des ermittelten empirischen Zusammenhangs wurden die Schmelzpunkte der Monomere unter Verwendung der genannten Parameter berechnet. Dabei zeigen sich für die erhaltenen Werte, mit einer Ausnahme, nur geringe Abweichungen von den jeweiligen Zielwerten (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der empirisch bestimmten mit den experimentell gemessenen Schmelzpunkten der Methacrylat- (MA) und Siloxan-Monomere (SX).

Monomer		DPA	Cz	DPM	FI	oPP
Schmelzpunkt (T_m) / °C		53 ^[232]	244 ^[233]	25 ^[234]	115 ^[235]	59 ^[236]
SX	$T_{m,berechnet}$ / °C	-67	-53	-69	-62	-66
	$T_{m,gemessen}$ / °C	-65	-53	-72	-63	-64
MA	$T_{m,berechnet}$ / °C	-52	(2)	-60	-34	-50
	$T_{m,gemessen}$ / °C	-60	80	-56	-33	-47

Obgleich die thermischen Eigenschaften der polymeren Materialien für den späteren Einsatzzweck deutlich relevanter erscheinen, so ermöglicht eine frühzeitige Einschätzung der Monomer-Eigenschaften bereits erste Aussagen zur Verarbeitbarkeit und zum Polymerisationsprozess, was eine Beschleunigung des Entwicklungsprozesses ermöglicht.

4.1.5 Polymersynthese und Polymeranalytik

Anschließend wurden die entsprechenden Polysiloxane und Polymethacrylate über die jeweiligen Polymerisationsprozesse, wie in Kapitel 6.14 ausgeführt, synthetisiert. In beiden Fällen wurden jeweils die reinen Homopolymere, zur Ermittlung der physikalischen Kernparameter, dargestellt. Die Polymerisation der Siloxane wurde durch die Zugabe von Schwefelsäure initiiert und die ablaufende Kondensationsreaktion thermisch unterstützt. Das Rohpolymer wurde im Vakuum bei höheren Temperaturen nachbehandelt, um verbleibende Monomer-Anteile zu reduzieren und einen möglichst hohen Umsatz zu erreichen.

Über den genannten Syntheseweg konnte das literaturbekannte Carbazol-substituierte Polysiloxan PSX-Pz erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.^[246] Es ist bereits gut beschrieben und zeigt herausragende Performance hinsichtlich seiner refraktiven und optoelektronischen Eigenschaften.^[222–224] Die ermittelte Glasübergangstemperatur und der Brechungsindex zeigten dabei sehr gute Übereinstimmungen mit den bekannten Werten.^[222,247,248] Es konnten ebenfalls das teilweise beschriebene Diphenylamin-substituierte Derivat^[225] PSX-DPA synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Zudem wurden drei neue Polymere, basierend auf Diphenylmethan (PSX-DPM), Fluoren (PSX-FI) und *ortho*-Phenylphenol (PSX-*o*PP) dargestellt. Dabei wurde der Prozess der Polykondensation über FT-IR-spektroskopische Messungen verfolgt und durch wiederholtes Wiegen die Menge an freigesetztem Methanol während der Umwandlung bestimmt. Im Falle einer vollständigen Polykondensation mit thermischer Nachbehandlung konnten keine Methanol-Rückstände oder verbleibende Methoxy-Gruppen im dargestellten Material nachgewiesen werden. Das Signal der –O–CH₃-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 2820 cm⁻¹ (Literatur: 2850 – 2810 cm⁻¹)^[249] verschwand im Laufe der Polymerisation vollständig. Die entsprechenden IR-Spektren von SX-*o*PP und PSX-*o*PP sind im Anhang, Abbildung 119, exemplarisch dargestellt.

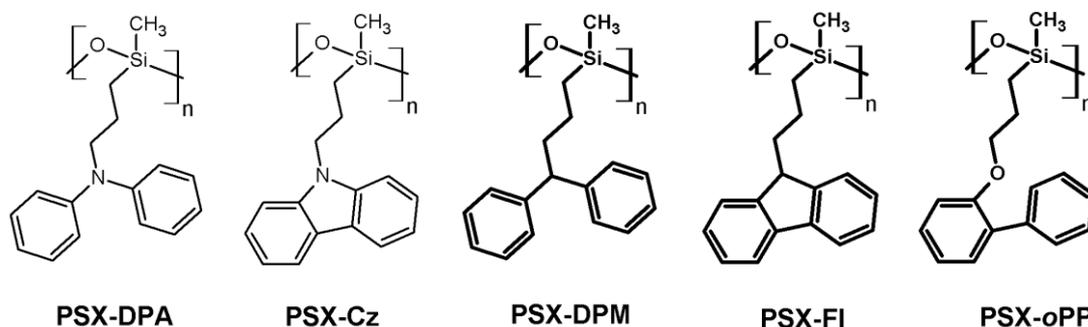


Abbildung 29: Struktureller Aufbau der synthetisierten HRI-Polysiloxane. Die erstmalig vorgestellten Polymere sind graphisch hervorgehoben.

Die erhaltenen Polymere (Abbildung 29) wurden in Hinblick auf die relevanten physikalischen Parameter vollständig charakterisiert. Dabei wurde, zur Ermittlung der UV-Stabilität bei täglichem Einsatz im Auge, ein Lichtechtheitstest über 353 h nach der in Kapitel 6.15 ausgeführten Methode und unter Verwendung von Blauwoll-Teststreifen als Referenzmaterial

durchgeführt. Diese Bestrahlungsdauer entspricht einer Exposition von 5,5 Jahren, bei durchschnittlich 8 Sonnenstunden pro Tag (DIN EN ISO 14971-5).^[250] Die zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur verwendeten DSC-Kurven ($\Delta T = 10$ K/min) können im Anhang (Abbildung 120) eingesehen werden. Die zusammengefassten Eigenschaften der HRI-Polysiloxane sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Physikalische Eigenschaften der über Polykondensation dargestellten Polysiloxane.

Polymer		PSX-DPA	PSX-Cz	PSX-DPM	PSX-FI	PSX-oPP
Kondensationsgrad (IR)	%	>99	98	>99	>99	>99
mol.wt.% HRI-Gruppe (p)	%	62	62	62	62	63
Glasübergang, Lit. ($T_{g,lit}$)	°C	---	51 ^[222,247]	---	---	---
Glasübergang ($T_{g,exp.}$)	°C	-11	49	-15	10	-7
Brechungsindex, Lit. ($n_{D,lit}$)	-	---	1,63 ^[248]	---	---	---
Brechungsindex, theo. ($n_{D,calc}$)	-	1,606	1,622	1,570	1,604	1,568
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	-	1,599	1,635	1,567	1,608	1,578
ABBE-Zahl (v)	-	23,1	20,3	32,7	24,6	27,7
Polymerfarbe	-	blau	braun	farblos	hellgelb	farblos
Lichtecktheit (Blauwoll, 353 h)	-	2	6 ^a	4	4	6

^a Über den alternativen Reaktionsweg (Hydrosilylierung) wurde eine Lichtecktheit entspr. Blauwoll-Kat. 2 bei gleichen Bedingungen ermittelt. Grauhinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Der finale Kondensations-Umsatz jedes Polymers war sehr vielversprechend und es konnten, im Falle des PSX-Cz, gute Übereinstimmungen der physikalischen Eigenschaften mit denen der Literatur ermittelt werden. Das überraschend gute Ergebnis des Lichtecktheitstests bei PSX-Cz kann auf die bereits vorhandene Färbung vor Beginn der Bestrahlung zurückgeführt werden, welche sich auch im Laufe des Prozesses kaum verändert hat. Aus diesem Grund wurden die UV-Stabilitätstests auch mit Polymerproben durchgeführt, welche über den alternativen Reaktionsweg (Kapitel 4.1.8) synthetisiert wurden. Dies führte im Falle des PSX-Cz, ausgehend von einem farblosen Polymer, zu einer finalen Lichtecktheit nach Blauwoll-Kategorie 2. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Amin-Spezies PSX-DPA in ihrer monomeren Form farblos ist, während sie sich nach Abschluss der Polymerisation, im zeitlichen Verlauf der Polymernachbehandlung, blau anfärbte. Dies lässt einen Rückschluss auf die Bildung von Nebenprodukten mit vergrößerten aromatischen Systemen zu, welche einen bathochromen Shift im sichtbaren Wellenlängenbereich zur Folge haben.

Die Methacrylat-Monomere hingegen wurden über eine photochemisch gestartete radikalische Polyaddition polymerisiert. Als Starter wurde das in der Zahnmedizin etablierte Zweikomponentensystem aus Campherchinon (CQ) und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDAB) verwendet und mit einem LED-Array bei 465 nm über 14 h bestrahlt. Die genaue

Vorgehensweise folgte dabei der in Kapitel **6.14** geschilderten Arbeitsvorschrift. Auf die im Vorfeld erfolgte Optimierung der photochemischen Polymerisation wird dort ebenfalls näher eingegangen.

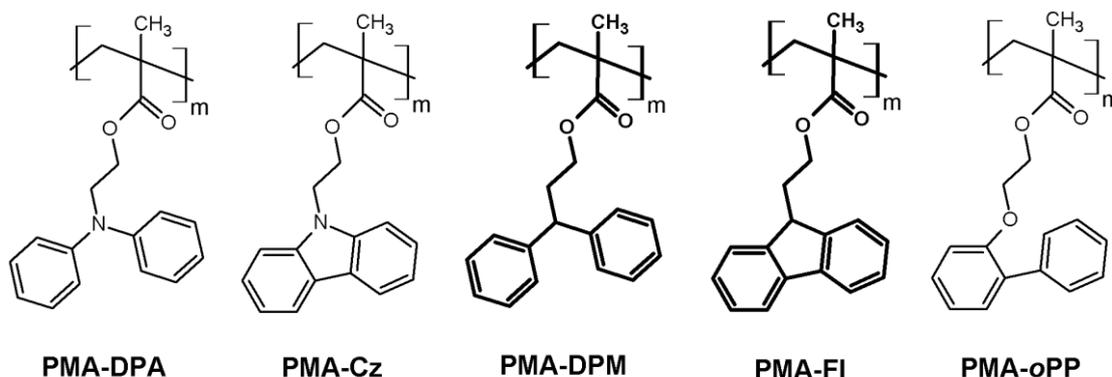


Abbildung 30: Strukturformeln der darstellten HRI-Polymethacrylate. Die neu vorgestellten Polymere sind graphisch hervorgehoben.

Die Methacrylate auf *ortho*-Phenylphenol- (PMA-oPP) und Carbazol-Basis (PMA-Cz) sind bereits im technischen Einsatz.^[251,252] Zusätzlich zu diesen konnten noch die HRI-Polymethacrylate auf Diphenylamin- (PMA-DPA)^[253] und die neuartigen auf Diphenylmethan- (PMA-DPM) und Fluoren-Basis (PMA-FI) synthetisiert werden. Die Polymethacrylate (Abbildung 30) wurden ebenfalls einer Nachbehandlung unterzogen. So wurde eine Extraktion mittels Acetonitril/*iso*-Propanol durchgeführt und die Polymerproben anschließend bei 80 °C vollständig getrocknet um verbleibendes Restmonomer zu entfernen. Die Polymere wurden mittels IR-Spektroskopie und HPLC-Analyse auf mögliche Rückstände überprüft. Die Abwesenheit der IR-Absorptionsbande bei 1630 – 1640 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) bestätigt, im Rahmen der Detektionsgrenze, die vollständige Entfernung des Restmonomers.

Die prognostizierten Werte des Brechungsindex $n_{D,\text{calc}}$ jedes Polymers wurden ermittelt über die unterschiedlichen Indizes bei verschiedenen Repetiereinheiten m . Angefangen von einem isolierten Monomer nimmt der Einfluss der Start- und Endgruppe des Moleküls mit steigendem Molekulargewicht kontinuierlich ab. Der theoretische Brechungsindex des Polymers konnte daher asymptotisch ($1 \leq m \leq 12$) angenähert werden. Die molare Refraktion R_{Polymer}/m jeder Repetiereinheit m in der Polymerkette wurde ausgehend vom Wert für R_{Monomer} unter Berücksichtigung der beiden unterschiedlichen Polymerisationsprozesse berechnet. Die Acrylate wurden radikalisch polymerisiert, was im Verlust einer Doppelbindung der monomeren Struktur resultiert. Die Siloxane durchlaufen eine Polykondensation, was den formellen Verlust einer $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe pro Monomereinheit zur Folge hat. Die entsprechenden Kompensationsfaktoren wurden ebenfalls bei den molaren Dispersionen berücksichtigt und führen, in Kombination mit den theoretischen Brechungsindizes $n_{D,\text{calc}}$, zu

den genannten Abbe-Zahlen v_{calc} . Ein Überblick der physikalischen Eigenschaften aller synthetisierter Polysiloxane und Polymethacrylate ist in Tabelle 14 bzw. Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Polymethacrylate.

Polymer		PMA-DPA	PMA-Cz	PMA-DPM	PMA-FI	PMA-oPP
Extrahierbare Anteile (HPLC)	%	0,40	0,18	0,02	1,05	0,02
mol.wt.% HRI-Gruppe (p)	%	60	59	60	59	60
Glasübergang, Lit. ($T_{g,\text{lit}}$)	°C	65 ^[253]	131 ^[254] 118 ^[251]	---	---	---
Glasübergang (T_g)	°C	69	110	66	81	62
Brechungsindex, Lit. ($n_{D,\text{lit}}$)	-	---	>1,625 ^[255]	---	---	---
Brechungsindex, theo. ($n_{D,\text{calc}}$)	-	1,630	1,657	1,592	1,629	1,590
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	-	1,614 ^a	1,645 ^b	1,588 ^a	1,631 ^b	1,607 ^a
ABBE-Zahl (v)	-	24,1 ^a	21,5 ^b	33,7 ^a	25,7 ^b	27,6 ^a
Polymerfarbe	-	braun	hellbraun	farblos	hellgelb	farblos
Lichtechtheit (Blauwoll, 353 h)	-	1	3	5	4	6

^a Bestimmt über eine Extrapolation der Messwerte unterhalb der Glasübergangstemperatur.

^b Bestimmt unter Verwendung von Diiodmethan als Kontaktflüssigkeit.

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Obwohl bei den Methacrylaten ebenfalls eine fast vollständige Polymerisation nachgewiesen werden konnte, zeigte sich die Glasübergangstemperatur von PMA-Cz etwas niedriger, als die Literaturwerte erwarten ließen (DSC-Kurven im Anhang, Abbildung 121). Dies lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einsatz des Quervernetzers zurückzuführen, welcher die Beweglichkeit der sterisch anspruchsvollen HRI-Einheit einschränkt und die Ausbildung von dichten π -Stacking-Zonen erschwert. Ein entsprechender Brechungsindex bei 20 °C ist, aufgrund der Sprödigkeit des Materials, der Literatur nur schwer zu entnehmen. Experimente mit Dünnschichten ($d \leq 21$ nm) zeigen jedoch einen Brechungsindex $n_D > 1,625$, was im Rahmen dieser Arbeit vollständig bestätigt werden kann.^[255]

4.1.6 Vorhersage der Polymer-Eigenschaften

Im Vergleich mit den dargestellten Monomeren konnten deutliche Zusammenhänge für die optischen Eigenschaften der HRI-Polymere abgeleitet werden. So zeigen zunächst alle genannten Polysiloxane einen größeren Anstieg des Brechungsindex n_D im Vergleich zu ihren monomeren Formen als die jeweiligen Polymethacrylate (siehe Abbildung 31). Der Verlust der Methoxy-Funktionen zwischen monomerer und polymerer Form resultiert in einer Erhöhung des prozentualen molaren Anteils der HRI-Gruppe (mol.wt.%) während der Polykondensation. Dies hat einen größeren Brechungsindexanstieg zur Folge, als alleinig durch die höhere Packungsdichte hervorgerufen.

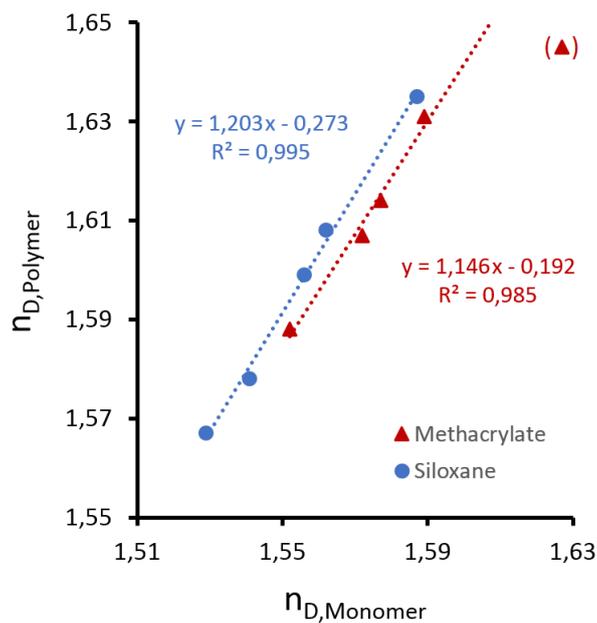


Abbildung 31: Ermittelter Zusammenhang der Brechungsindizes von Monomer und Polymer.

Während, aufgrund der identischen HRI-Gruppen in beiden Polymerarten, ein annähernd paralleler Kurvenverlauf erwartet wird, weichen die Steigungen beider Graphen in Abbildung 31, unter Einbeziehung aller Polymere, leicht voneinander ab. Dies resultiert hauptsächlich aus einem anderen Aggregatzustand der Monomere. So übersteigt die Schmelztemperatur von MA-Cz die Messtemperatur von 20 °C deutlich, was aufgrund des Phasenübergangs zu einer höheren Dichte und somit auch erhöhtem Brechungsindex in ihrer monomeren Form führt. Aus diesem Grund sind die Eigenschaften dieses Monomers in den folgenden Graphen und Betrachtungen teilweise ausgeklammert und dies auch graphisch verdeutlicht.

Hinsichtlich des Verlaufs der ABBE-Zahl konnte ebenfalls ein paralleler Verlauf zwischen der monomeren und polymeren Form der beiden verschiedenen Polymerarten ermittelt werden (Abbildung 32). In diesem Fall konnte der Wert des Monomers MA-Cz mit einbezogen werden, was darauf hinweist, dass die ABBE-Zahl weniger stark von Phasenübergängen, als von den eingesetzten Strukturtypen der HRI-Funktion abhängt. Während die Siloxan-Monomere messbar bessere ABBE-Zahlen als die entsprechenden Methacrylate aufweisen, kehrt sich dieser Effekt, aufgrund der bereits erwähnten Strukturänderung, nach der Polymerisation um.

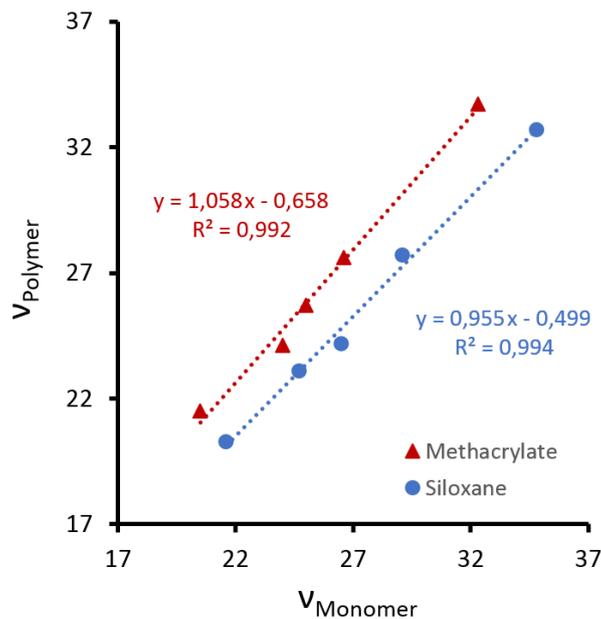


Abbildung 32: Vergleich zwischen den gemessenen ABBE-Zahlen der dargestellten Polymere und ihrer entsprechenden monomeren Strukturen.

Um das Design zukünftiger HRI-Polymere zu vereinfachen und die Auswahl zu beschleunigen, gilt es die ermittelten Zusammenhänge in die theoretischen Berechnungen zu übertragen. Die Brechungsindizes der verschiedenen Polymere wurden dabei auf gleichem Wege abgeleitet, wie bereits für die Monomere geschehen (Kapitel 4.1.4). Dabei wird jedoch vom Brechungsindex der bereits polymerisierten SPG-Einheiten ausgegangen, worauf im nächsten Schritt die jeweilige HRI-Einheit formell an das fertige Polymer-Rückgrat angebunden wird. Dafür wurden zunächst die Siloxan- und Methacrylat-Polymere mit angebundener aliphatischer Spacer-Einheit (Polyethylmethacrylat bzw. Polydimethoxy(dimethyl)siloxan) dargestellt. Die Darstellung erfolgte analog zur Polymerisation der synthetisierten HRI-Monomere auf Acrylat- und Siloxan-Basis. Nach Abschluss der obligatorischen Polymer-nachbehandlung wurden die physikalischen Eigenschaften der polymerisierten SPGs bestimmt (siehe Tabelle 7).

Die Brechungsindizes der HRI-Einheiten und polymerisierten SPGs wurden, gewichtet über ihren molaren Anteil, in den n_D der Polymere umgewandelt. Als Korrekturterm für die Anbindung der HRI-Gruppen, wurde der identische Faktor $n_{R^{\prime}-C} = 0,039$ angewandt wie im Falle der Monomere (22), jedoch unter Einsatz von n_{pSPG} anstelle von n_{SPG} (23). Die erhaltenen, theoretischen Brechungsindizes der Polymere sind in Tabelle 16 mit den experimentellen Daten verglichen. Zusätzlich ist die relative und prozentuale Abweichung der Berechnungen dargestellt.

Tabelle 16: Berechnete und experimentelle Brechungsindizes der Polysiloxane und Polymethacrylate.

Polymer		$\rho = \text{WT}\%_{\text{HRI}}$	$n_{D,\text{exp.}}$	$n_{D,\text{WT}\%}$	$\Delta n_{D,\text{WT}\%}$	
PSX	PSX-DPA	62%	1,599	1,602	+0,003	+0,2%
	PSX-Cz	62%	1,635	1,646	+0,011	+0,7%
	PSX-DPM	62%	1,567	1,566	-0,001	-0,1%
	PSX-FI	62%	1,608	1,604	-0,004	-0,2%
	PSX-oPP	63%	1,578	1,586	+0,008	+0,5%
PMA	PMA-DPA	60%	1,614 ^a	1,614	+0,000	+0,0%
	PMA-Cz	60%	1,645 ^b	1,657	+0,012	+0,7%
	PMA-DPM	60%	1,588 ^a	1,579	-0,009	-0,6%
	PMA-FI	59%	1,631 ^b	1,616	-0,015	-0,9%
	PMA-oPP	60%	1,607 ^a	1,599	+0,008	+0,5%

^a Ermittelt über Extrapolation der Messwerte im Bereich unterhalb von T_g der Polymere.

^b Ermittelt unter Verwendung von Diiodmethan als Kontaktflüssigkeit.

Die π - π -Wechselwirkungen im Polymer sind über theoretische Modelle nur schwer vorherzusagen. Daher sollte erwähnt werden, dass im vorliegenden Fall alle Polymere bis auf eines (PMA-Cz) sich während der Messung bereits im Übergangszustand zur glasähnlichen Phase befinden, was eine signifikante Erhöhung des freien Volumens zur Folge hat und die Dominanz der π - π -Wechselwirkungen stark reduziert. In Anbetracht der Unkompliziertheit und schnellen Durchführbarkeit dieses Modells stimmen die theoretischen Werte jedoch bereits sehr gut mit den experimentellen überein (Abbildung 33).

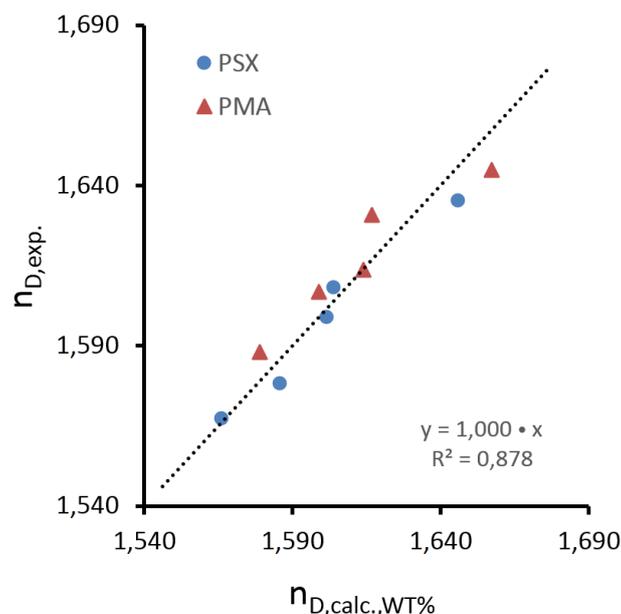


Abbildung 33: Zusammenhang zwischen den berechneten und experimentell erhaltenen Werten für n_D bei allen dargestellten HRI-Polysiloxanen und HRI-Polymethacrylaten.

Neben dem Brechungsindex stellt auch die ABBE-Zahl v einen wichtigen Kernparameter für Materialien zum optischen Einsatz dar. Daher ist auch eine präzise Vorhersage dieser Werte nützlich bei der Entwicklung neuer HRI-Polymere. Dabei können diese, ausgehend von den molaren Dispersionen ΔR der HRI-Einheit und SPG-Funktion, auf der Basis von tabellierten Werten, wie im Falle der Brechungsindizes, berechnet werden.^[113,114] Dennoch waren die Abweichungen, bei Verwendung dieser Werte, im vorliegenden Fall etwas zu hoch. Aus diesem Grund wurden zunächst auf Grundlage der experimentell ermittelten ABBE-Zahlen v_{exp} der HRI-Einheiten die entsprechenden molaren Dispersionen ΔR nach (25) berechnet.

$$\Delta R = \frac{6n_D}{(n_D^2 + 2)(n_D + 1)} \cdot \frac{R}{v_{exp}} \quad (25)$$

Die entsprechenden Werte wurden bereits in Tabelle 6 und Tabelle 7 für HRI-Einheiten und SPGs bzw. PSPGs zusammengefasst. Für die Synthese der Polymere wurden die Methacrylate dabei radikalisch polymerisiert, was im Verlust einer Doppelbindung pro Monomer-Einheit resultiert. Die Siloxane wurden wiederum über eine Polykondensationsreaktion umgesetzt, was bei der Reaktion zwischen zwei Monomeren den formellen Verlust einer Einheit Me_2O zur Folge hat (siehe Abbildung 34).

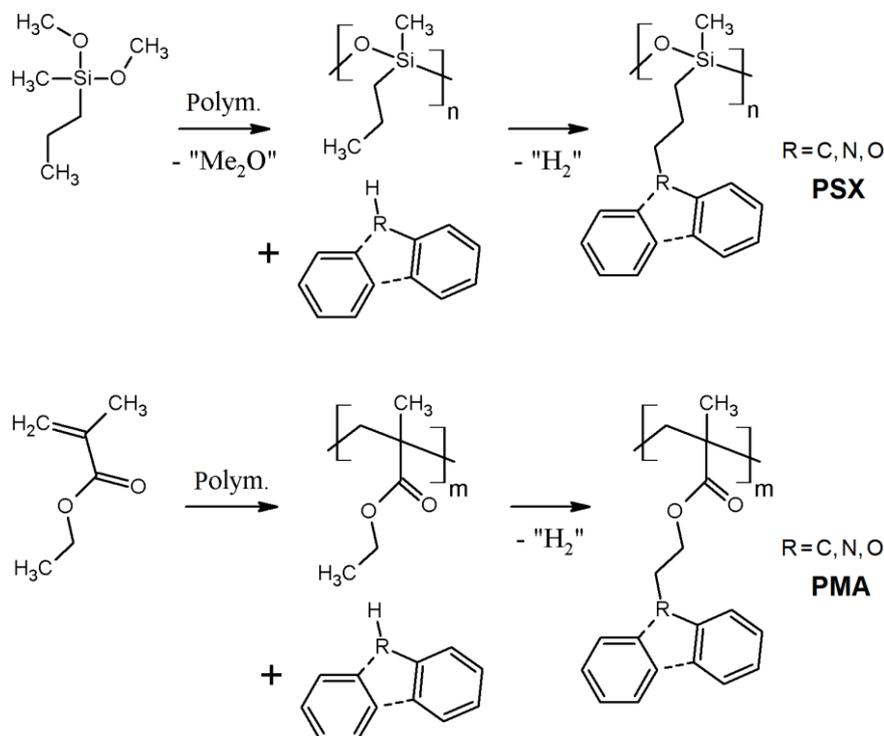


Abbildung 34: Theoretische Darstellung der zweistufigen Erzeugung von Methacrylat- (PMA) und Siloxan-Polymeren (PSX). Im ersten Schritt findet jeweils die Polymerisation statt, während auf der zweiten Stufe die Anbindung der HRI-Einheit erfolgt.

Zur theoretischen Berücksichtigung der strukturellen Änderungen während der Polymerisation wurde dabei der Korrekturterm P_{poly} für die molaren Refraktionen eingeführt. Diese Änderungen pro Repetiereinheit R/n können von den tabellierten Werten (Tabelle 3) für jede einzelne funktionelle Gruppe abgeleitet werden. Im Falle der radikalisch induzierten Additionsreaktion der Methacrylate gilt es dabei die Umwandlung einer sp^2 - in eine sp^3 -Spezies am terminalen C-Atom über den Term R_{PMA} zu berücksichtigen (26).

$$R_{\text{PMA}} = -1,733 \quad (26)$$

Die Polykondensation der Dimethoxysiloxane findet in Anwesenheit von H_2O und H^+ statt. Rechnerisch wird eine Einheit Me_2O pro an die Kette addiertem Monomer unter Bildung des Kondensationsproduktes generiert. Diese freigesetzte Spezies muss ebenfalls von der molaren Refraktion subtrahiert werden, was zu einem universellen Korrekturterm von R_{PSX} führt (27).

$$R_{\text{PSX}} = -(2 \cdot (3 \cdot 1,100 + 2,418) + 1,643) = -13,079 \quad (27)$$

Im zweiten Schritt der theoretischen Betrachtung findet die Anbindung der HRI-Einheit statt. Hierfür wurden verschiedene Korrekturterme für die molare Refraktion und molare Dispersion für jede aromatische Einheit abgeleitet. Dieses Modell berücksichtigt die individuellen Änderungen der Polarisierbarkeit und gilt sowohl für die (Poly)Siloxane, als auch (Poly)Methacrylate. Bei der Anbindung muss stets der Verlust einer aliphatischen C-H-Bindung miteinbezogen werden. Auf der Seite der HRI-Einheit führen verschiedene Startbedingungen hinsichtlich der R' -H-Bindung ($R' = N, C, O$) zu unterschiedlichen Korrekturtermen für die molare Refraktion ($R_{R'-C}$) and molare Dispersion ($\Delta R_{R'-C}$). Diese sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Korrekturterme für die molare Refraktion $R_{R'-C}$ und molare Dispersion $\Delta R_{R'-C}$ der fünf eingesetzten HRI-Einheiten.

HRI-Einheit	R'	PSPG	$R_{R'-C}$	$\Delta R_{R'-C}$
DPA	N	PSX / PMA	-1,430	+0,052
Cz	N	PSX / PMA	-1,430	+0,052
DPM	C	PSX / PMA	-2,200	-0,046
Fl	C	PSX / PMA	-2,200	-0,046
oPP	O	PSX / PMA	-2,082	-0,040

So führt beispielsweise die Substitution von *ortho*-Phenylphenol zum rechnerischen Verlust zweier Wasserstoffe und der Umwandlung eines phenolischen Sauerstoffes zu einer Ether-Funktion (28).

$$R_{O-C} = -(2 \cdot 1,100) + (1,643 - 1,525) = -2,082 \quad (28)$$

Diese Berechnung wurde für die Dispersionsänderung ΔR ebenfalls durchgeführt (29).

$$\Delta R_{O-C} = -(2 \cdot 0,023) + (0,012 - 0,006) = -0,040 \quad (29)$$

Die in Tabelle 17 zusammengefassten Korrekturterme wurden für jedes Polymer individuell in der nachfolgenden Vorhersage der ABBE-Zahlen angewandt.

$$v_{\text{Polymer}} = \frac{6 \cdot n_{D,\text{calc}} \cdot (R_{\text{HRI}} + R_{\text{PSPG}} + R_{\text{R'-C}})}{(n_{D,\text{calc}}^2 + 2) \cdot (n_{D,\text{calc}} + 1) \cdot (\Delta R_{\text{HRI}} + \Delta R_{\text{PSPG}} + \Delta R_{\text{R'-C}})} \quad (30)$$

Diese Korrekturfaktoren ermöglichen die Berechnung der ABBE-Zahlen der Polymere mittels Gleichung (30) unter Berücksichtigung der zuvor theoretisch ermittelten Brechungsindizes $n_{D,\text{WT}\%}$ über das vorgestellte Modell des prozentualen Anteils der HRI-Funktion. Die theoretisch berechneten ABBE-Zahlen sind in Tabelle 18 den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 18: Berechnete und experimentelle ABBE-Zahlen der Siloxan- und Methacrylat-Polymere.

Polymer		$v_{\text{exp.}}$	$v_{\text{WT}\%}$	$\Delta v_{\text{WT}\%}$	
PSX	PSX-DPA	23,1	23,9	+0,8	+3,5%
	PSX-Cz	20,3	21,9	+1,6	+7,9%
	PSX-DPM	32,7	33,1	+0,4	+1,2%
	PSX-FI	24,6	26,9	+2,3	+9,3%
	PSX-oPP	27,7	28,5	+0,8	+2,9%
PMA	PMA-DPA	24,1 ^a	24,2	+0,1	+0,4%
	PMA-Cz	21,5 ^b	22,1	+0,7	+2,8%
	PMA-DPM	33,7 ^a	33,5	-0,2	-0,6%
	PMA-FI	25,7 ^b	27,2	+1,5	+5,8%
	PMA-oPP	27,6 ^a	28,9	+1,3	+4,7%

^a Ermittelt über Extrapolation von Messwerten unterhalb des T_g des Polymers.

^b Ermittelt unter Verwendung von Diiodmethan als Kontaktflüssigkeit.

Es zeigt sich, dass die berechneten ABBE-Zahlen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Zwar wurden Abweichungen bis +9,3% ermittelt, jedoch entspricht dies nur einer absoluten Abweichung von $\Delta v = +2,3$, was bereits durch eine leichte Färbung des finalen Polymers hervorgerufen werden kann. Die mittlere Abweichung über alle Proben hingegen liegt nur bei $\Delta v_{\text{mittel}} = 0,97$. Die graphische Auftragung der theoretischen und experimentell ermittelten Werte erfolgt in Abbildung 35.

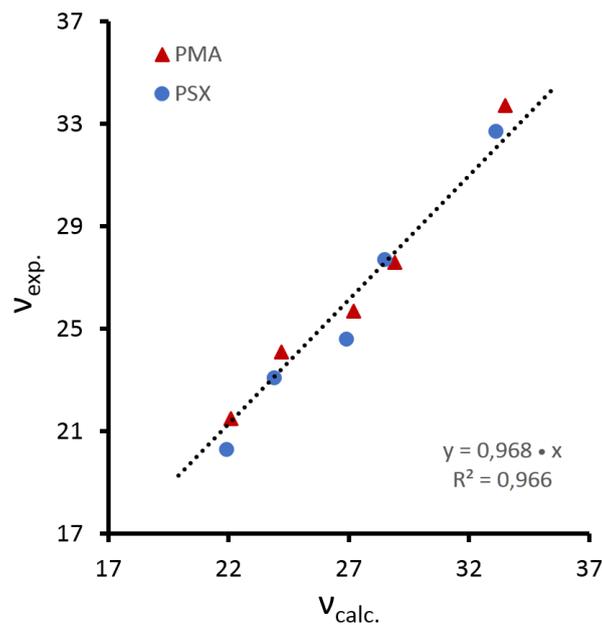


Abbildung 35: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten ABBE-Zahlen für alle synthetisierten, hochbrechenden Polysiloxane (PSX) und Polymethacrylate (PMA).

Abschließend sollen die thermischen Eigenschaften der dargestellten HRI-Polymere näher beleuchtet werden. Bei grundlegender Betrachtung wird deutlich, dass bereits zahlreiche Arbeiten zum Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt eines Polymers und seinem Glaspunkt bestehen.^[256–258] Da quervernetzte Polymere keinen Schmelzpunkt besitzen, beschränkt sich die Betrachtung auf den Glaspunkt dieser Materialien. In der Vergangenheit wurden bereits einige Modelle vorgestellt, welche eine theoretische Abschätzung des T_g basierend auf der Struktur der Repetiereinheit ermöglichen.^[259,260] Diese Vorhersagemodelle nutzen zum großen Teil ebenfalls additive Inkremente für die einzelnen Struktur-motive.^[227,261,262] Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Daten in der Regel gut überein, insbesondere im Falle aliphatischer Polymere und solcher mit aromatischen Einheiten im Polymerrückgrat. Sie unterscheiden sich aber stark in ihrem Rechenaufwand.^[263,264] Die Berechnung des T_g wird jedoch deutlich erschwert bei Polymeren mit steigender Seitengruppen-Größe und –Komplexität. Die Komplexität erhöht sich zudem mit steigender Anzahl verschiedener π - π -Wechselwirkungen, sowie dem Einbringen eines Vernetzers und die Anzahl verlässlicher tabellierter Inkremente für heterozyklische Strukturen ist beschränkt.^[227]

Ziel ist es daher, einen einfachen Zusammenhang basierend auf dem vorgestellten Designmodell herzuleiten, welcher sich auf die HRI-Funktion beschränkt und eine schnelle Vergleichbarkeit potentieller neuer Gruppen ermöglicht. Dabei wird vom gleichen Modell ausgegangen, welches bereits im Falle der Brechungsindizes Anwendung fand. Die HRI-Funktion wird schematisch an die polymerisierte SPG-Einheit angebunden, wobei sich die resultierende Wärmekapazität des Polymers auch proportional zu den vorhandenen Bindungen zusammensetzt. Zur Umwandlung der Schmelz- und Glaspunkte beider Ausgangskomponenten in den Glaspunkt des Polymers wurde ein Proportionalitätsfaktor S eingeführt ($0 < S < 1$). Der Offset C kompensiert den molekulargewichtsinduzierten Anstieg der Glasübergangstemperatur. Nach Einbeziehung des Anteils der HRI-Einheit p am Polymer kann somit Gleichung (31) aufgestellt werden.

$$T_{g,polymer} = (p \cdot T_{m,HRI} + (1 - p) \cdot T_{g,PSPG}) \cdot S + C \quad (31)$$

Unter Verwendung der in Tabelle 6 zusammengefassten Schmelzpunkte der HRI-Funktionen und der thermischen Eigenschaften der SPG in Tabelle 7 können jeweils die beiden Faktoren S und C für beide Polymerklassen empirisch abgeleitet werden. Diese betragen im Detail $S_{SX} = 0,486$, $S_{MA} = 0,356$ und $C_{SX} = 138$ K bzw. $C_{MA} = 224$ K. Aufgrund der geringen Massendifferenz der gewählten HRI-Einheiten kann p innerhalb einer Polymerklasse als nahezu konstant angesehen ($p_{SX} \approx 0,62$; $p_{MA} \approx 0,60$) und (31) im vorliegenden Fall zu (32) vereinfacht werden.

$$T_{g,polymer} = (T_{m,HRI} + T_{g,PSPG}) \cdot S_2 + C_2 \quad (32)$$

Die empirischen Faktoren des jeweiligen Polymertyps berechnen sich somit zu $S_{2,SX} = 0,301$, $S_{2,MA} = 0,214$ und $C_{2,SX} = 121$ K, $C_{2,MA} = 200$ K. Zur Überprüfung des Zusammenhangs wurden, unter Verwendung der ermittelten Parameter die Glaspunkte der Polymere berechnet. Die erhaltenen Werte für T_g zeigen nur geringe Abweichungen von den Zielwerten (Tabelle 19).

Tabelle 19: Vergleich der gemessenen mit den theoretisch berechneten Glasübergangstemperaturen.

Polymer		DPA	Cz	DPM	FI	oPP
PSX	$T_{g,berechnet} / ^\circ\text{C}$	-9	49	-17	10	-7
	$T_{g,gemessen} / ^\circ\text{C}$	-11	49	-15	10	-7
	ΔT_g	-0,8%	+0,0%	+0,8%	+0,0%	+0,0%
PMA	$T_{g,berechnet} / ^\circ\text{C}$	68	109	62	82	70
	$T_{g,gemessen} / ^\circ\text{C}$	69	110	66	81	65
	ΔT_g	+0,3%	+0,3%	+1,2%	-0,3%	-1,5%

Die nach Gleichung (31) ermittelten empirischen Werte für T_g sind dabei nahezu identisch. In Abbildung 36 sind die Zusammenhänge zwischen berechneten und gemessenen Werten nach Tabelle 19 graphisch dargestellt um die Größe des betrachteten Temperaturbereiches zu verdeutlichen. Die gemessenen DSC-Kurven der verschiedenen HRI-Polymere sind im Anhang, Abbildung 120 und Abbildung 121 dargestellt.

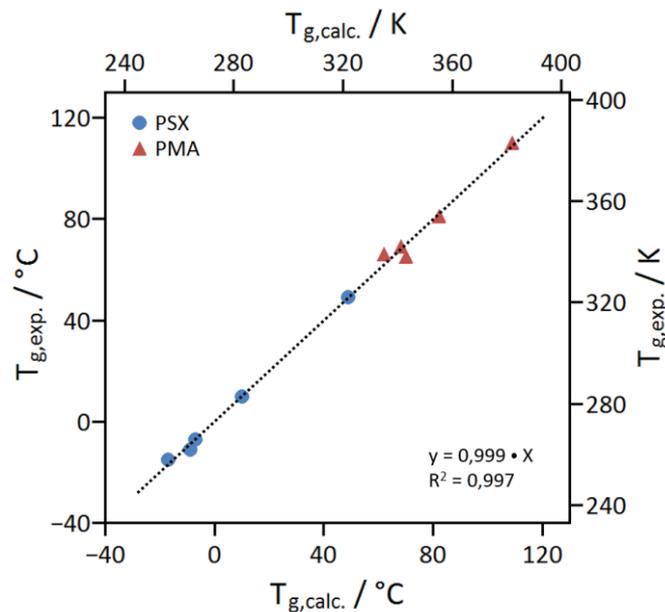


Abbildung 36: Vergleich der empirisch ermittelten Glasübergangstemperaturen $T_{g,calc.}$ und der experimentell ermittelten Werte für alle HRI-Polysiloxane und HRI-Polymethacrylate.

4.1.7 Optische Eigenschaften der HRI-Derivate

Da der Spacer und die polymerisierbare Gruppe keine Absorption im sichtbaren Bereich zeigen, so lässt sich die Absorption des finalen Polymers von den elektronischen Eigenschaften der HRI-Gruppe (Abbildung 24) ableiten. Bei Anbindung der Allyl-Funktion zur Darstellung der Siloxan-Precursor zeigen lediglich die beiden aminischen Strukturen auf Diphenylamin- und Carbazol-Basis eine deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums (Abbildung 37). Dies wird durch die Substitution an der Amin-Funktion hervorgerufen, welche eine stärkere Einbindung des freien Elektronenpaares in die Mesomerie ermöglicht. Auch bei Anbindung der polymerisierbaren Gruppe und Umwandlung zu den beiden Monomeren SX-DPA / SX-Cz kann ein *shift* in Richtung des sichtbaren Wellenlängenbereiches beobachtet werden. Dieser Effekt ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt, als im ersten Fall, da keine elektronische Modifikation durch direkte Substitution am aromatischen Ring erfolgt. Vielmehr kann hier eine Änderung der intermolekularen Wechselwirkungen als Ursache angenommen werden.

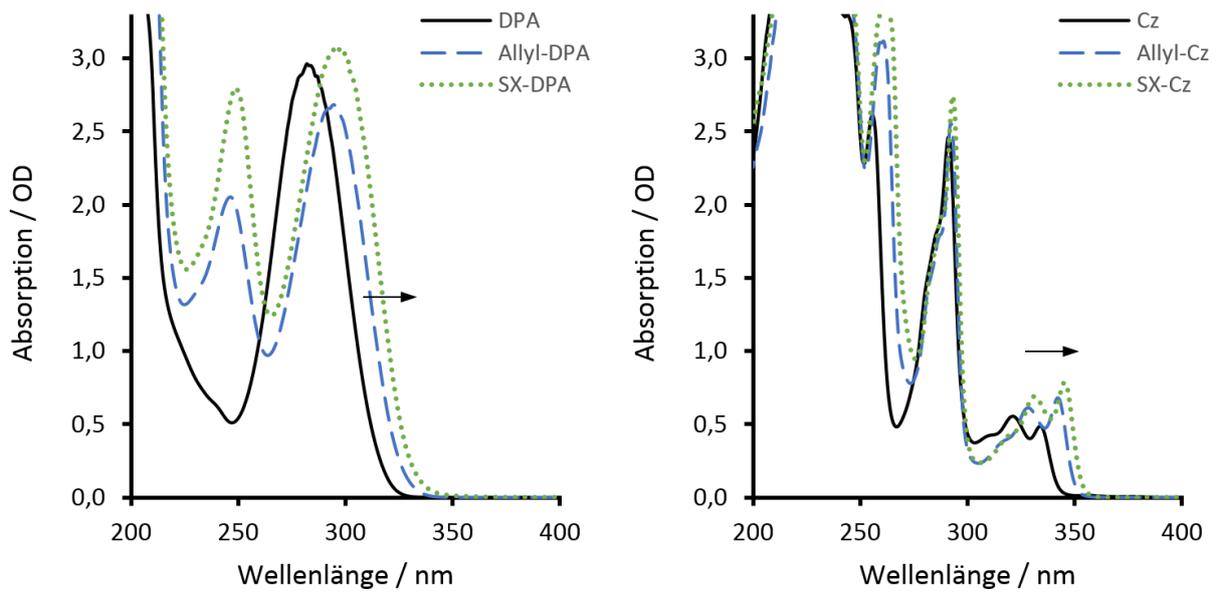


Abbildung 37: UV/Vis-Spektren der unterschiedlichen Reaktionsstufen des Diphenylamin- (links) und Carbazol-Siloxans (rechts), jeweils aufgenommen in einer Quarzglasküvette ($d = 10 \text{ mm}$) bei einer Konzentration von $c = 0,164 \text{ mmol/L}$ in ACN.

Die Betrachtung der Änderungen der Absorptionsspektren aller HRI-Funktionen im Verlauf der Polymersynthese ermöglichen bereits früh relevante Trends bei der Entwicklung der HRI-Polymere zu erkennen. So konnte im Falle der Precursor und Monomere von Diphenylmethan (Abbildung 38, links) und Fluoren (rechts) nur minimale Änderungen im Absorptionsverhalten ermittelt werden, da hier keine signifikante Änderung des aromatischen Systems erfolgt.

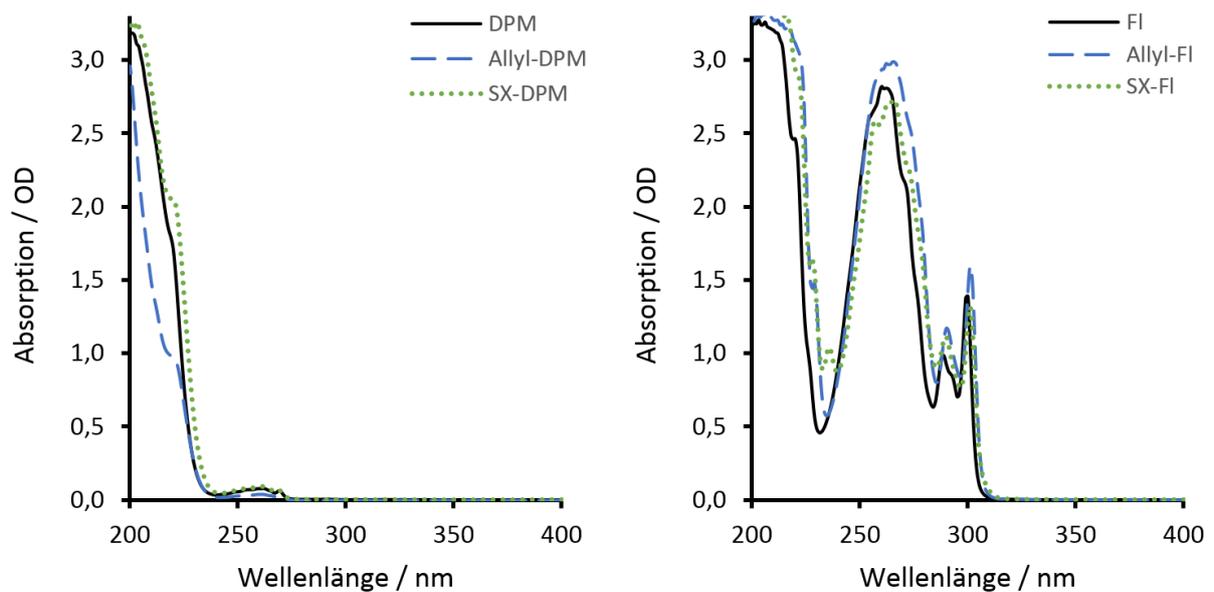


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der einzelnen Reaktionsstufen von Diphenylmethan-Siloxan (links) und Fluoren-Siloxan (rechts), jeweils mit $c = 0,164 \text{ mmol/L}$ in ACN.

So bleibt auch das Spektrum des *ortho*-Phenylphenols und seiner Derivate über alle Synthesestufen weitestgehend unverändert. Die entsprechenden Spektren der reinen HRI-Einheit, des Allyl-Precursors und des Siloxan-Monomers sind in Abbildung 39 vergleichend dargestellt.

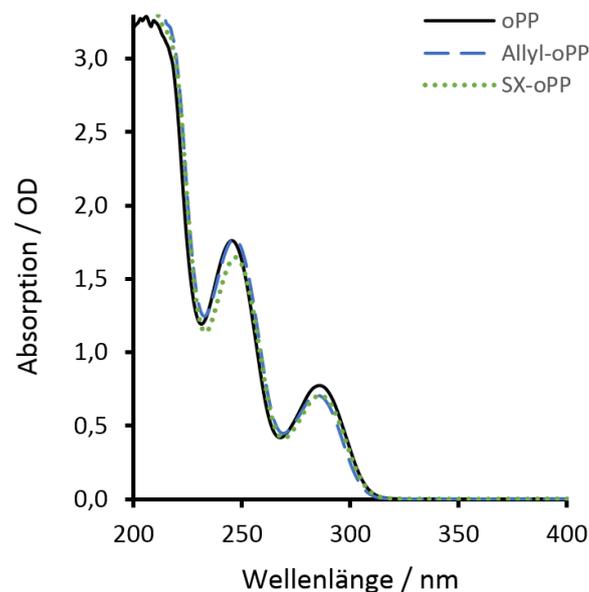


Abbildung 39: UV/Vis-Spektren der Reaktionsstufen des Siloxan-Monomers auf *ortho*-Phenylphenol-Basis, jeweils mit einer Konzentration von $c = 0,164 \text{ mmol/L}$ in ACN.

Im Falle der Methacrylat-Precursor und -Monomere wurden ähnliche Beobachtungen für die jeweiligen HRI-Gruppen gemacht. Auch hier zeigten die beiden aminischen Derivate die größte Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 380 und 780 nm. Beim Monomer MA-DPM konnte zudem eine geringe Langzeitstabilität festgestellt werden, was zu einer fortschreitenden Braunfärbung der Probe führte. Aus diesem Grund wurde das Monomer direkt nach der Aufreinigung zum entsprechenden Homopolymer umgesetzt.

Die jeweiligen Änderungen der Absorptions- und Transmissionseigenschaften, ausgehend von der reinen HRI-Gruppe, haben einen direkten Einfluss auf den Brechungsindex des finalen Polymers und dessen optische Dispersion. Beim Direktvergleich der UV/Vis-Spektren aller dargestellten Polysiloxane und Polymethacrylate (Abbildung 40) werden die jeweiligen Unterschiede deutlich. Die Polysiloxane wurden bei der Messung in Form von Dünnschichten mit einer Probenstärke von ca. 100 μm und die Polymethacrylate als 1,0 mm dicke Polymerplättchen eingesetzt.

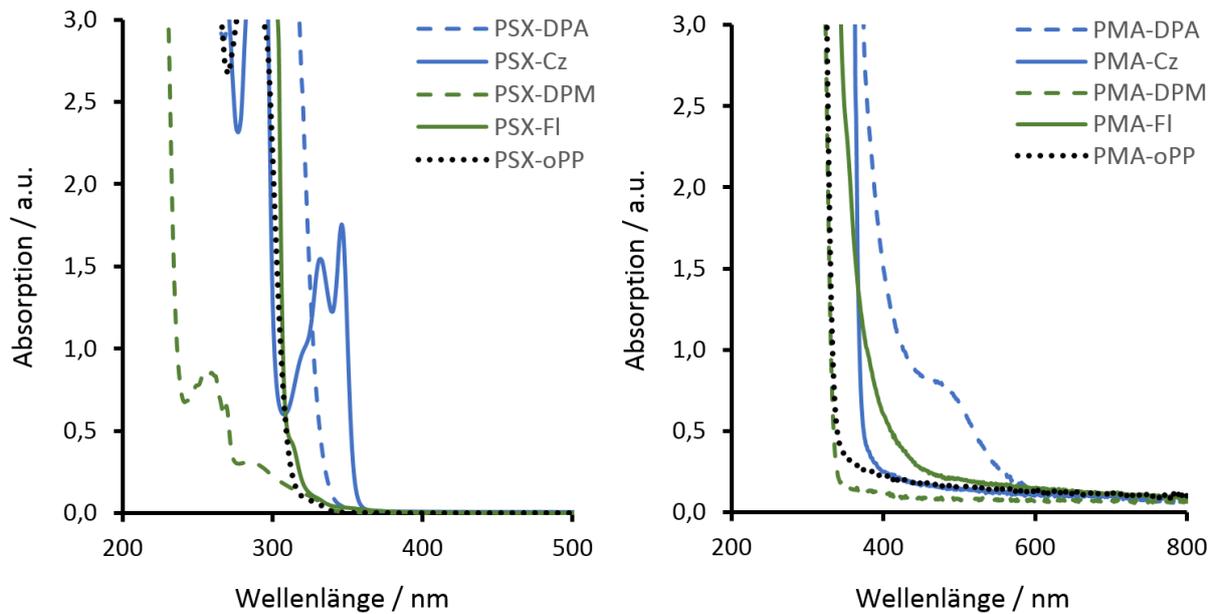


Abbildung 40: Überblick aller UV/Vis-Spektren der Polysiloxan-Dünnschichten ($d \approx 100 \mu\text{m}$, links) und der Polymethacrylat-Proben ($d = 1,0 \text{ mm}$, rechts), jeweils ohne zugesetzten UV-Absorber.

Die Messung der Brechungsindizes erfolgte in jedem Fall mittels eines digitalen Refraktometers. Dabei konnte die wellenlängenabhängige Refraktion über einen breiten Bereich des sichtbaren Spektrums bestimmt werden. Für das Design qualitativ hochwertiger Optiken, wie Intraokularlinsen, ist eine vollständige Beschreibung des Dispersionsverlaufs der verwendeten Materialien äußerst hilfreich. Die empirische SELLMIEIER-Gleichung^[265], welche eine weiterentwickelte Form der CAUCHY-Gleichung^[266] (33) darstellt, ermöglicht die genaue mathematische Beschreibung der Dispersion eines transparenten Festkörpers mithilfe verschiedener Koeffizienten. Bei der zugrundeliegenden Reihenentwicklung werden zumeist nur die ersten beiden Glieder angegeben, da diese bereits ausreichend genau sind.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (33)$$

Hier ist $n(\lambda)$ als Brechungsindex bei der Wellenlänge λ definiert. A, B und C stellen spezifische Koeffizienten dar, welche für jedes Material separat definiert sind. Die SELLMIEIER-Gleichung^[265] (34) liefert im UV- und IR-Bereich genauere Ergebnisse, weshalb sie bevorzugt verwendet wird.

$$n^2(\lambda) = A + B \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (34)$$

Hier beschreibt der Parameter A ($A \geq 1$) den Beitrag des UV-Terms. Der dimensionslose Parameter B definiert die Form des Brechungsindex im Bereich des sichtbaren Spektrums. λ_0 (in nm) ist die Resonanzwellenlänge des jeweiligen absorbierenden Moleküls. Da diese Gleichung für glasartige, nicht-absorbierende Materialien abgeleitet wurde, ergeben sich Abweichungen für spröde, teilweise farbige Polymere. Die flexiblen, transparenten Polysiloxane können auf diesem Wege jedoch äußerst gut beschrieben werden. Die mittels Mehrwellenlängenrefraktometer erhaltenen Brechungsindizes bei verschiedenen Wellenlängen wurden über einen SELLMIEIER-Fit, nach dem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus, bestmöglich angepasst. Eine Zusammenfassung der ermittelten Parameter ist in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Ermittelte Werte für die SELLMIEIER-Faktoren A, B und λ_0 .

Polymer		ABBE-Zahl v	A	B	λ_0
PSX	PSX-DPA	23,1	1,990	0,468	245,1
	PSX-Cz	20,3	2,121	0,424	268,2
	PSX-DPM	32,7	1,720	0,666	183,0
	PSX-FI	24,6	2,000	0,484	242,0
	PSX- <i>o</i> PP	27,7	1,840	0,565	212,0
PMA	PMA-DPA	24,1 ^a	2,140	0,369	252,0
	PMA-Cz	21,5 ^b	1,970	0,612	238,0
	PMA-DPM	33,7 ^a	1,460	0,983	158,0
	PMA-FI	25,7 ^b	1,990	0,525	230,0
	PMA- <i>o</i> PP	27,6 ^a	1,880	0,616	208,0

^a Bestimmt mittels Extrapolation von Messwerten unterhalb des T_g .

^b Bestimmt unter Verwendung von Diiodmethan als Kontaktflüssigkeit.

Die beiden Dispersionskurven der synthetisierten Polymethacrylate und Polysiloxane sind, inklusive der ermittelten SELLMIEIER-Anpassungen, in Abbildung 41 dargestellt. Während die Polysiloxane und Polymethacrylate auf Diphenylmethan-, Fluoren- und *ortho*-Phenylphenol-Basis näherungsweise parallel verlaufende Dispersionskurven aufweisen, so zeigen sowohl PSX-DPA als auch PMA-DPA, aufgrund der vorherrschenden Farbigekeit beider Materialien, abweichendes Verhalten. Der zu beobachtende Anstieg im Bereich höherer Energien führt zu relativ schlechten ABBE-Zahlen und Materialien geringer optischer Qualität ($v_{\text{PSX-DPA}} = 23,1$, $v_{\text{PMA-DPA}} = 24,1$). Das Carbazol-Derivat zeigt im Falle der HRI-Polysiloxane (PSX-Cz), wie erwartet, die stärkste bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums, bleibt jedoch als Polymethacrylat (PMA-Cz) deutlich hinter Diphenylamin zurück. Dies resultiert aus der bereits beobachteten mangelhaften Langzeitstabilität des PMA-DPA-Polymers unter Umwelteinflüssen.

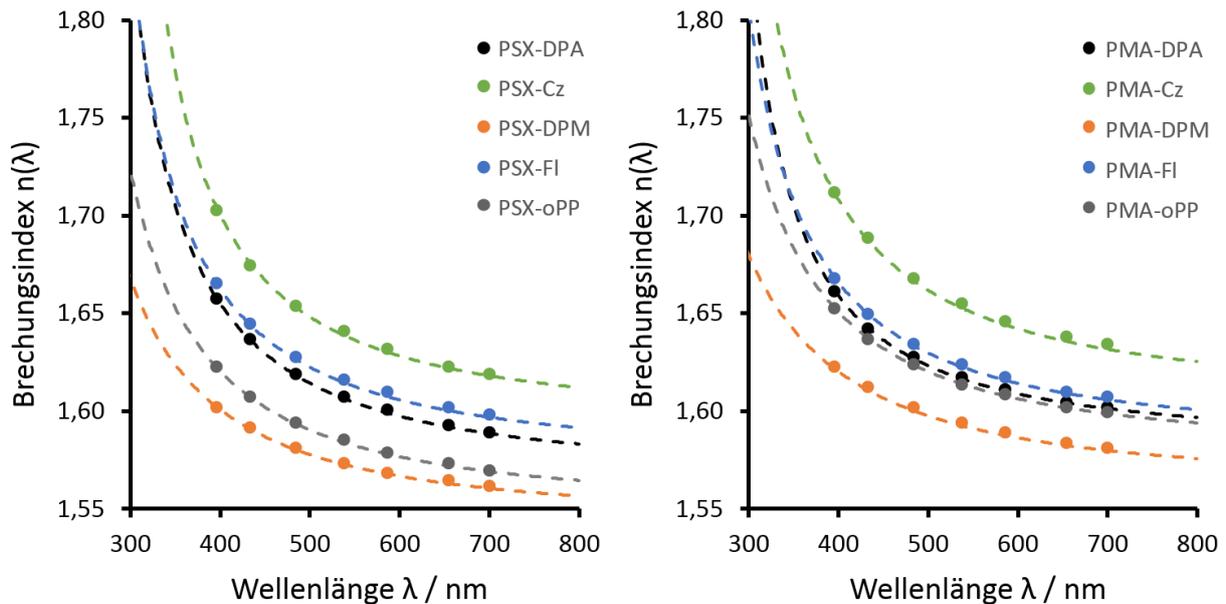


Abbildung 41: Wellenlängenabhängige Brechungsindizes der dargestellten Polysiloxane (links) und Polymethacrylate (rechts), mit entsprechenden SELLMIEIER-Anpassungen.

Während der Parameter A im Falle der experimentell ermittelten Daten nur einen begrenzten Einfluss auf die ABBE-Zahl zu haben scheint, zeigt sich zwischen dem Parameter B und v eine deutliche Korrelation. Der Verlauf der Dispersionskurve ergibt sich erst aus dem Zusammenspiel aller drei beteiligten Parameter. Dennoch zeigt sich, dass bei höheren Werten des SELLMIEIER-Parameters B unter den gewählten Voraussetzungen leichter bessere ABBE-Zahlen in den finalen Polymermaterialien erreicht werden können. Dies gilt sowohl für die Polymere auf Siloxan- als auch Methacrylat-Basis. Darüber hinaus konnten die Resonanzwellenlängen λ_0 jedes einzelnen Polymers ermittelt werden. Diese zeigen ebenfalls einen deutlichen Zusammenhang mit der ABBE-Zahl, welcher in diesem Fall antiproportional ausgeprägt ist.

In Abbildung 42 ist die Korrelation zwischen den gemessenen ABBE-Zahlen und den SELLMIEIER-Parametern B (links) und λ_0 (rechts) für jedes Polymer der beiden Strukturklassen dargestellt. Im Falle der Polymethacrylate wurde das spröde PMA-Cz, welches eine Glasübergangstemperatur deutlich oberhalb von 100 °C aufweist, von den gezeigten linearen Anpassungen ausgeschlossen. Hier werden, mit zunehmender Absorption des Polymers im sichtbaren Bereich, zudem die Anwendungsgrenzen der SELLMIEIER-Gleichung für transparente optische Materialien erreicht.

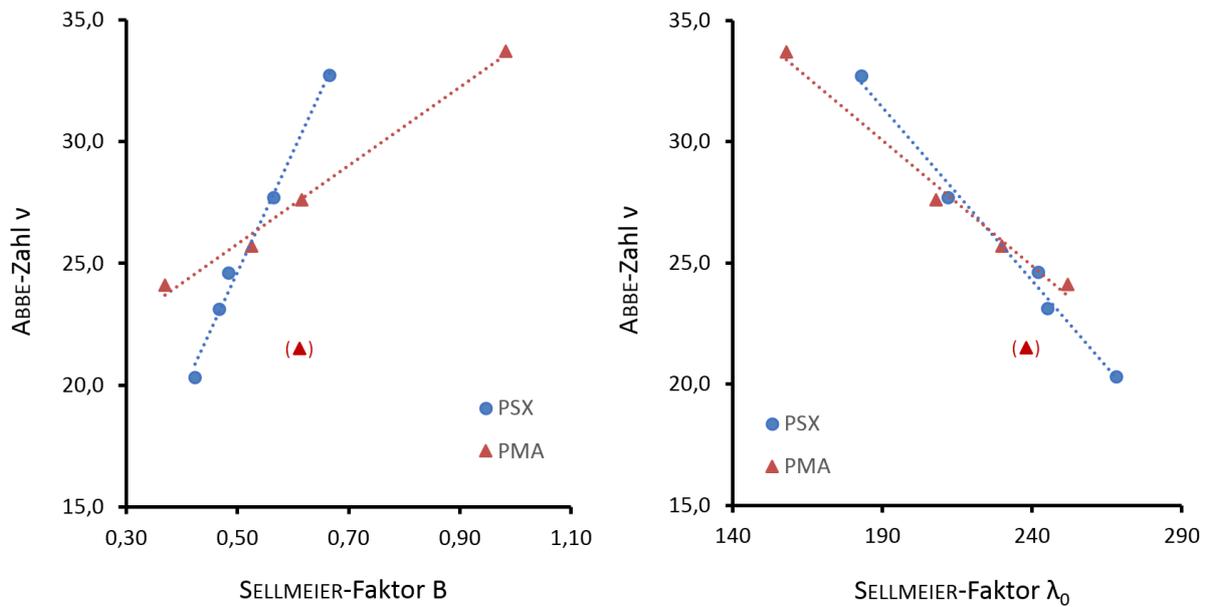


Abbildung 42: Experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen SELLMEIER-Faktor B (links) und der ABBE-Zahl bzw. dem Faktor λ_0 und v (rechts). Die Probe PMA-Cz wurde beim Fit nicht berücksichtigt.

4.1.8 Alternative Route für HRI-Polysiloxane

Die Darstellung der HRI-Polysiloxane wurde über zwei parallele Routen durchgeführt, um den Einfluss derselben auf die finalen Polymereigenschaften zu bewerten. Die erste Route verlief über eine Polykondensation der entsprechenden Siloxan-Precursor, während der alternative Pfad die Pfropfpolymerisation an ein bereits bestehendes Prepolymer vorsieht (Abbildung 43). Dabei wurden als HRI-Gruppen ebenfalls die Derivate Diphenylamin (R_1), Carbazol (R_2), Diphenylmethan (R_3), Fluoren (R_4) und *ortho*-Phenylphenol (R_5) eingesetzt.

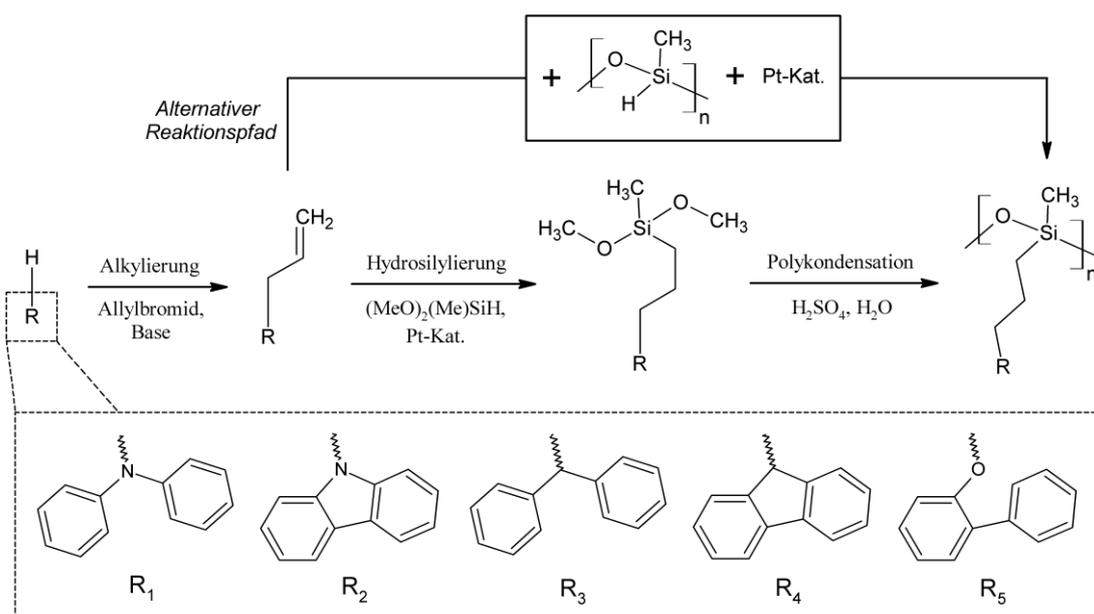


Abbildung 43: Reaktionsübersicht der beiden Routen zur Darstellung von HRI-PSX-Derivaten.

Die Alternativroute konnte ausgehend von den bereits dargestellten Allyl-Derivaten der HRI-Einheiten durchgeführt werden. Unter der Verwendung eines Platin-Katalysators wurde die Hydrosilylierungsreaktion mit Polymethylhydrosiloxan (PMHS, mittleres $M_w = 1900 \text{ g/mol}$) bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung durchgeführt. Die Umsatzrate jeder Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie, durch Vergleich der charakteristischen Si-H-Schwingung (2158 cm^{-1})^[237] im Verhältnis zur Si-O-Si-Schwingung (1082 cm^{-1})^[267], bestimmt. In Abbildung 44 ist der Umsatz zu Beginn der Reaktion dargestellt. Die Probenentnahme erfolgte dabei stets unter Argonatmosphäre.

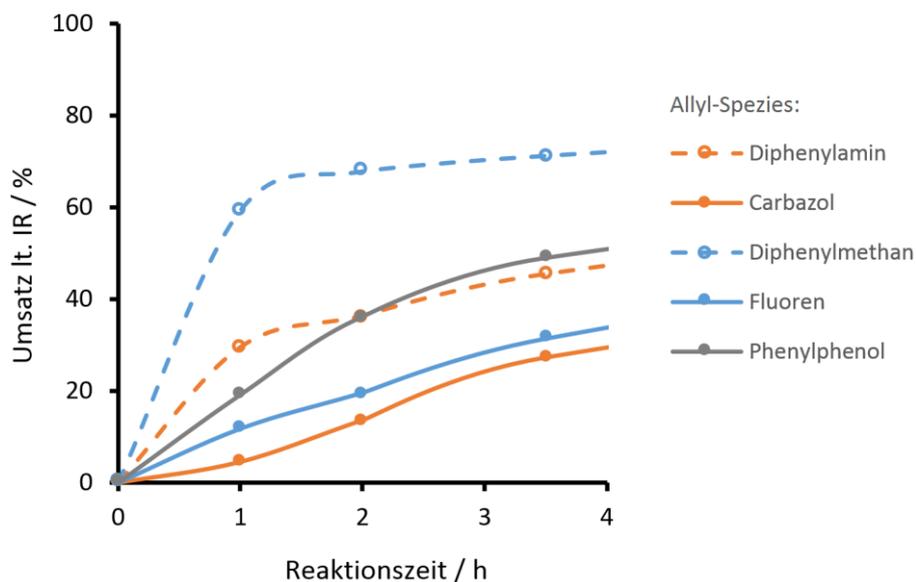


Abbildung 44: Umsatzbestimmung der Hydrosilylierung mittels IR-Spektroskopie über das Verhältnis der Si-H- (2158 cm^{-1}) zur Si-O-Si-Schwingung (1082 cm^{-1}), bei gewählter Referenz: 2325 cm^{-1} .

Es konnte beobachtet werden, dass die unflexiblen Allyl-Derivate von Fluoren und Carbazol zugleich die langsamsten Umsatzraten aufwiesen. Die verzweigten Allyl-Spezies auf Diphenylamin- und Diphenylmethan-Basis zeigten hier deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten. Darüber hinaus scheinen die Allyl-Derivate mit freien Elektronenpaaren die Funktion des Katalysators etwas zu verlangsamen, wofür der höhere Umsatz von DPM gegenüber *o*PP und DPA, bzw. Fl gegenüber Cz spricht.

Aufgrund der konstanten Durchmischung und eines Überschusses der reaktiven Allyl-Einheiten ist ein Absinken der Umsatzrate, wie er im gemessenen Zeitrahmen bereits bei DPA, DPM und *o*PP zu beobachten ist, am wahrscheinlichsten auf den sterischen Anspruch der angebotenen HRI-Funktion zurückzuführen. Mit steigender Anzahl bereits angebrachter HRI-Spacer-Einheiten an das Polymerbackbone sinkt der verfügbare Raum, welcher nicht nur für die nächste Allyl-Struktur, sondern auch den Pt-Katalysator-Komplex benötigt wird. Die Reaktion wurde soweit fortgesetzt, bis kein weiterer Umsatz mehr detektiert werden konnte ($t_{\text{max}} = 23 \text{ h}$). Dabei wurden Reaktionsumsätze von 86% bis >99% (IR) erreicht. Die Umsätze wurde auch über $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen bestimmt.^[241] Dabei wurde sowohl

das Signal der Si-H-Funktion bei $\delta = 4,72$ ppm verfolgt, als auch das Verhältnis zwischen der unsubstituierten CH_3 -Si-H-Einheit ($\delta = 0,21$ ppm) und der umgesetzten CH_3 -Si-R-Einheit gebildet. Die erhaltenen Umsätze können, zusammen mit den weiteren relevanten physikalischen Parametern, Tabelle 21 entnommen werden. Die unterschiedlichen Umsatzangaben resultieren aus der Messungenauigkeit der jeweils eingesetzten Analysemethode, folgen aber in beiden Fällen den gleichen Trends. Die exemplarischen IR-Spektren der zeitabhängigen Umsetzung zu PSX-oPP sind im Anhang, Abbildung 123 dargestellt.

Tabelle 21: Physikalische Eigenschaften der über Hydrosilylierung dargestellten Polysiloxane.

Polymer		PSX-DPA	PSX-Cz	PSX-DPM	PSX-FI	PSX-oPP
Umwandlungsrate (IR)	%	91	86	95	>99	>99
Umwandlungsrate (NMR)	%	85	83	85	92	95
mol.wt.% HRI-Gruppe (p)	%	62	62	62	62	63
Glasübergang, Lit. ($T_{g,lit}$)	°C	---	51 ^[222,247]	---	---	---
Glasübergang (T_g)	°C	-7	53	-13	24	-6
Brechungsindex, Lit. ($n_{D,lit}$)	-	---	1,63 ^[248]	---	---	---
Brechungsindex, theo. ($n_{D,calc}$)	-	1,604	1,622	1,570	1,604	1,568
Brechungsindex ($n_{D,20}$)	-	1,598	1,635	1,562	1,608	1,578
ABBE-Zahl (v)	-	23,2	20,4	32,8	23,8	27,5
Polymerfarbe	-	farblos	hellbraun	farblos	farblos	farblos
Lichtehtheit (Blauwoll, 353 h)	-	2	2	5	5	5

Grau hinterlegte Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Wie bereits im ersten Fall (Tabelle 14) konnte hier für PSX-Cz eine gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten Polymereigenschaften ($T_g = 51$ °C^[222], $n_D = 1,63$ ^[248]) erzielt werden. Darüber hinaus zeigen die über Hydrosilylierung dargestellten Polymere in ihren physikalischen Eigenschaften nur geringe Abweichungen von jenen, welche über Polykondensation synthetisiert wurden. Die gemessenen Brechungsindizes und ABBE-Zahlen sind fast identisch, trotz der leicht besseren Transmission im sichtbaren Bereich im Falle der über Ppropfpolymerisation dargestellten Polysiloxane. Die Unterschiede der gemessenen Glasübergangstemperaturen sind, mit Ausnahme des PSX-FI, ebenfalls marginal. Die entsprechenden DSC-Kurven können im Anhang (Abbildung 122) eingesehen werden. Lediglich im Rahmen der Lichtehtheitsmessungen konnten signifikant unterschiedliche Werte erhalten werden. So ergab der Test des zuvor dargestellten PSX-Cz eine UV-Stabilität der Blauwoll-Kategorie 6 (*sehr gut*) für das deutlich gefärbte Polymer, während für das vergleichbare Polysiloxan über die Alternativroute eine Kategorie 2 (*gering*) erhalten wurde. Die Färbung beider Proben nach 353 h Bestrahlung ist jedoch fast identisch, was zur Schlussfolgerung führt, dass in diesem speziellen Fall, beim Einsatz von Carbazol als HRI-Funktion, das Material durch die Polykondensation mit Nachbehandlung bereits beansprucht wurde.

4.1.9 Zusammenfassung Kapitel 4.1

Es konnte gezeigt werden, dass die Polymereigenschaften von hochbrechenden, amorphen Poly(meth)acrylaten und Polysiloxanen, bei Anwendung der vorgestellten Designstruktur und Methode, vor Synthesebeginn gut berechenbar sind. Dies gilt im Besonderen für die, im Rahmen einer Anwendung als ophthalmologisches Material, festgelegten Kernparameter n_D , v_A und T_g . Die Berechnungen können dabei ausgehend von der reinen aromatischen HRI-Einheit erfolgen und liefern mit hoher Genauigkeit Werte, die es erlauben die Eignung als IOL-Material noch vor der Polymersynthese abschätzen zu können (Abbildung 45).

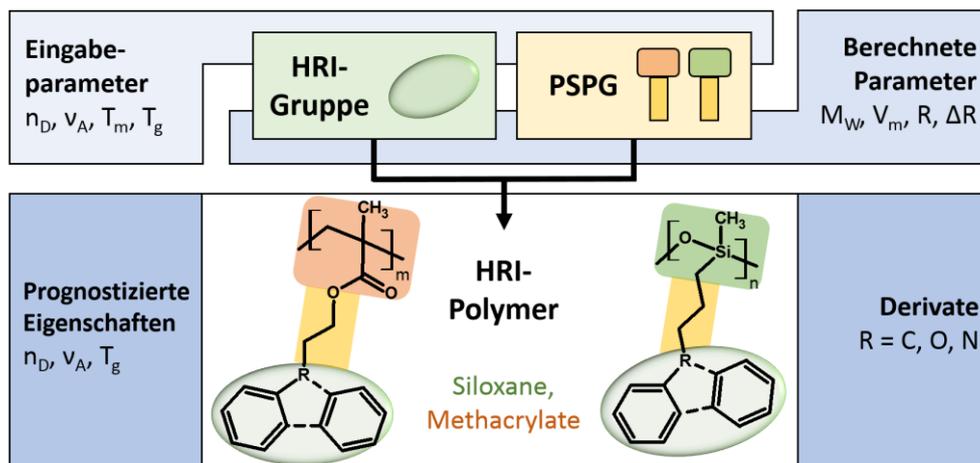


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur theoretischen Berechnung der einzelnen Polymereigenschaften von HRI-Siloxanen und HRI-Methacrylaten.

Zur Überprüfung dieser Berechnungsmethode wurden 10 verschiedene Polymere, von denen 5 zudem erstmalig beschrieben wurden, synthetisiert und vollständig charakterisiert. Es konnten das bekannte Polysiloxan auf Carbazol-Basis (PSX-Cz) reproduziert und das teilweise beschriebene Diphenylamin-Derivat (PSX-DPA) vollständig analysiert werden. Zudem wurden drei neue bi-aromatische Derivate auf Diphenylmethan- (PSX-DPM), Fluoren- (PSX-FI) und *ortho*-Phenylphenol- (PSX-*o*PP) Basis dargestellt. Darüber hinaus wurden auch die entsprechenden Methacrylat-Derivate (PMA-R) für jede HRI-Gruppe R synthetisiert. Dabei konnte sowohl ein direkter Vergleich zwischen den zwei verschiedenen Polymerarten gezogen, als auch der Einfluss einer minimalen strukturellen Änderung auf die polymeren Eigenschaften untersucht werden. Insgesamt zeichneten sich die Siloxan-Monomere gegenüber den Methacrylaten durch eine bessere Möglichkeit der destillativen Aufreinigung und Lagerstabilität aus. Die Polysiloxane wiederum konnten durch einen auffallend niedrigen Glaspunkt überzeugen, während die Polymethacrylate ein besseres Verhältnis von Brechungsindex zu ABBE-Zahl aufwiesen. Die HRI-Einheiten selbst unterschieden sich in der strukturellen Verknüpfung sowie den beteiligten Heteroatomen, was neben einer unterschiedlichen Acidität auch eine starke Auswirkung auf die optischen Eigenschaften zeigte (Abbildung 46).



Polymer **PSX-DPM**,
 $d = 250 \mu\text{m}$, fast farblos

Polymer **PSX-FI**,
 $d = 250 \mu\text{m}$, leicht gelb

Polymer **PSX-oPP**,
 $d = 250 \mu\text{m}$, farblos

Abbildung 46: Optischer Eindruck dreier Polysiloxan-Dünnschichten zwischen zwei Quarzglasplatten.

Die aminischen Derivate DPA und Cz zeigten höhere Brechungsindizes als die Heteroatom-freien Spezies DPM und FI mit kleineren π -Systemen, aber auch eine stärkere Absorption im sichtbaren Spektrum sowie geringere Lichtechtheit. Die verbrückten Systeme Cz und FI waren gleichzeitig jene mit der höchsten Refraktion, im Gegensatz zu den jeweils offen designten Derivaten.

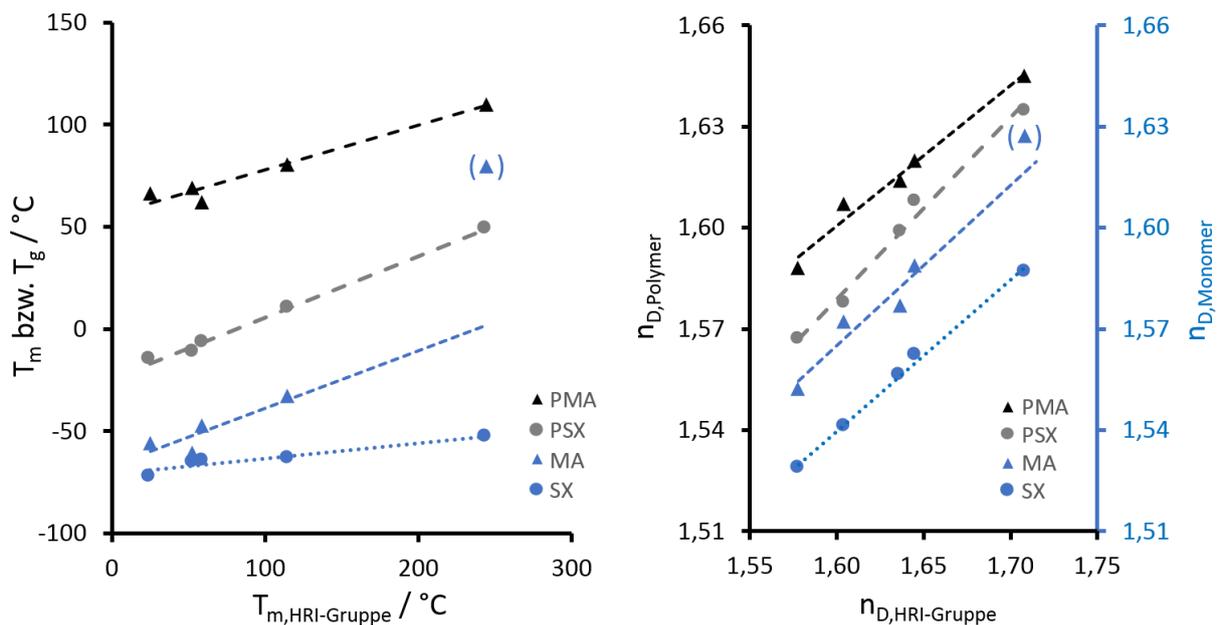


Abbildung 47: Vergleich der thermischen (links) und refraktiven (rechts) Eigenschaften der einzelnen Reaktionsstufen und Polymere mit denen der reinen HRI-Einheit. Im Falle der Monomere ist jeweils die Schmelz- (T_m) und im Falle der Polymere die Glas-Temperatur (T_g) aufgetragen.

Für die jeweils gemessenen Schmelztemperaturen der Monomere und Glasübergangstemperaturen der Polymere konnte eine starke Abhängigkeit von der Schmelztemperatur der eingesetzten HRI-Gruppen ermittelt werden (Abbildung 47, links). Dies ermöglicht bereits zu

Beginn des Entwicklungsprozesses die Bewertung und Selektion vielversprechender Polymere. Die angewandte Design-Strategie war ebenfalls erfolgreich. So konnte durch Synthese von Polymeren des Typs PSX im Vergleich zu PMA bei gleicher HRI-Einheit eine mittlere Glaspunktabsenkung von $\Delta T = -72$ °C erzielt werden. Über molekulare Modellierung wurden zudem die Brechungsindizes (Abbildung 47, rechts) und ABBE-Zahlen der Materialien mit hoher Genauigkeit vorhergesagt. Nachfolgend ist eine tabellarische Übersicht der theoretischen und experimentellen Kernparameter dargestellt (Tabelle 22).

Tabelle 22: Vergleich von Brechungsindex, ABBE-Zahl, Glasübergangstemperatur und Lichteichtheit (nach Blauwoll-Kategorie) der untersuchten HRI-Polymere.

Eigenschaften		$n_{D,exp.}$	$n_{D,WT\%}$	$v_{exp.}$	$v_{WT\%}$	$T_{g,exp.} / ^\circ C$	$T_{g,fit} / ^\circ C$	Blauwoll-Kategorie
Zielparameter		$n_D > 1,550$		$v > 30,0$		$T_g < 12$ C		
PSX	PSX-DPA	1,599	1,602	23,1	23,9	-11	-9	2
	PSX-Cz	1,635	1,646	20,3	21,9	49	49	2 ^a
	PSX-DPM	1,567	1,566	32,7	33,1	-15	-17	4
	PSX-FI	1,608	1,604	24,6	26,9	10	10	4
	PSX-oPP	1,578	1,586	27,7	28,5	-7	-7	6
PMA	PMA-DPA	1,614	1,614	24,1	24,2	69	68	1
	PMA-Cz	1,645	1,657	21,5	22,1	110	109	3
	PMA-DPM	1,588	1,579	33,7	33,5	66	62	5
	PMA-FI	1,631	1,616	25,7	27,2	81	82	4
	PMA-oPP	1,607	1,599	27,6	28,9	65	70	6

^a Ermittelt unter Verwendung von Polysiloxan, dargestellt über eine Hydrosilylierung (4.1.8).

Die Genauigkeit der Berechnungen lag im Mittel bei $\Delta n_D = 0,007$ (0,44%) im Falle der Brechungsindizes, bei $\Delta v = 0,96$ (3,92%) bei den ABBE-Zahlen und bei $\Delta T_g = 1,6$ (0,50%) für die Glaspunkte. Die in Tabelle 22 hervorgehobenen Werte erreichen in der jeweiligen Kategorie die festgelegten Zielparameter für den Einsatz als Homopolymer im ophthalmologischen Bereich. Zudem zeigten die Lichteichtheitstests, ohne zugefügten UV-Absorber, eine starke Abhängigkeit hinsichtlich der Stabilität der gewählten HRI-Struktur. Zur Überprüfung des Einflusses des Reaktionswegs auf die Polymereigenschaften wurden die genannten Polysiloxane ebenfalls über eine alternative Route dargestellt. Die Darstellung erfolgte durch Hydrosilylierung an bereits polymerisiertes PMHS und lieferte fast identische Ergebnisse hinsichtlich der untersuchten physikalischen Parameter, wie die zuvor über Polykondensation dargestellten Materialien.

Lediglich das Material PSX-DPM erfüllt als Homopolymer auf Anhieb alle festgelegten Kriterien zum Einsatz als IOL-Material. Im Falle der Siloxane erscheint vor allem die Erreichung der gewünschten ABBE-Zahl das Hauptproblem darzustellen, was aus einem, im Vergleich zu den

Polymethacrylaten, ungünstigeren Verhältnis aus molarer Refraktion und molarer Dispersion der Struktur resultiert. Im Falle der, für optische Bauteile, kritischen ABBE-Zahl konnte zudem eine starke Abhängigkeit vom *Faktor B* der wellenlängenabhängigen Anpassung über die SELLMIEIER-Gleichung ermittelt werden. Auch zeigte sich, dass eine Optimierung von v , ausgehend von einem schlechten Dispersions-Wert der verwendeten HRI-Gruppe nur schwer möglich ist. Aus diesen Gründen wurde sich, bei der weiteren Synthese von HRI-Polymeren, im Rahmen dieser Arbeit auf die Entwicklung neuartiger Materialien auf Acrylat- und Methacrylat-Basis fokussiert (Abbildung 48).



Abbildung 48: Übersicht synthetisierter Polymerronden aus hochbrechenden Polymethacrylaten, jeweils mit einer Probendicke von $d = 1 \text{ mm}$ und einem Durchmesser von $\varnothing = 8 \text{ mm}$.

Zentrales Problem bei den dargestellten Polymeren auf Methacrylat-Basis scheint die mangelnde Flexibilität, resultierend aus einer zu hohen Glasübergangstemperatur, darzustellen. Diese ist, für den Einsatz einer IOL im Rahmen einer MICS jedoch zwingend notwendig. Während in diesem Kapitel, zur besseren Vergleichbarkeit mit den entsprechenden Siloxanen, bewusst Methacrylate gewählt wurden, sollte sich bereits durch einen Austausch der polymerisierbaren Gruppe gegen eine Acrylat-Einheit der Glaspunkt messbar absenken lassen. Jedoch darf die eingestellte Glasübergangstemperatur auch nicht zu niedrig gewählt werden, da ansonsten eine erschwerte Bearbeitbarkeit der Linsen oder die, wie im Falle der Silikone, zu schnelle Entfaltung im Auge des Patienten^[49] die Folge sind. Entsprechendes Fein-Tuning der Eigenschaften der Poly(meth)acrylate kann über eine Copolymerisation mit geeigneten Monomeren oder, wie im nachfolgenden Kapitel **4.2** beschrieben, über eine Modifikation des verwendeten aliphatischen Spacers erfolgen.

4.2 Einfluss der Spacerlängenvariation

Es konnte gezeigt werden, dass durch geschickte Wahl der aromatischen HRI-Funktion die gewünschten Brechungsindizes ($n_D > 1,58$, Tabelle 15) für transparente Polymere erreichbar sind. Während die synthetisierten Polysiloxane zudem die erforderliche Flexibilität zeigen ($T_g < 20\text{ °C}$, Tabelle 14), ist bei den Poly(meth)acrylaten noch ein Tuning des Glaspunktes erforderlich. Nachfolgend soll daher die Frage geklärt werden inwiefern sich der aliphatische Spacer zur Absenkung des Glaspunktes eignet, welches die optimale Spacerlänge s für ein Modellsystem wäre und in welchem Ausmaß die anderen physikalischen Eigenschaften des Multiparametersystems durch diese Änderungen beeinflusst werden (Abbildung 49).

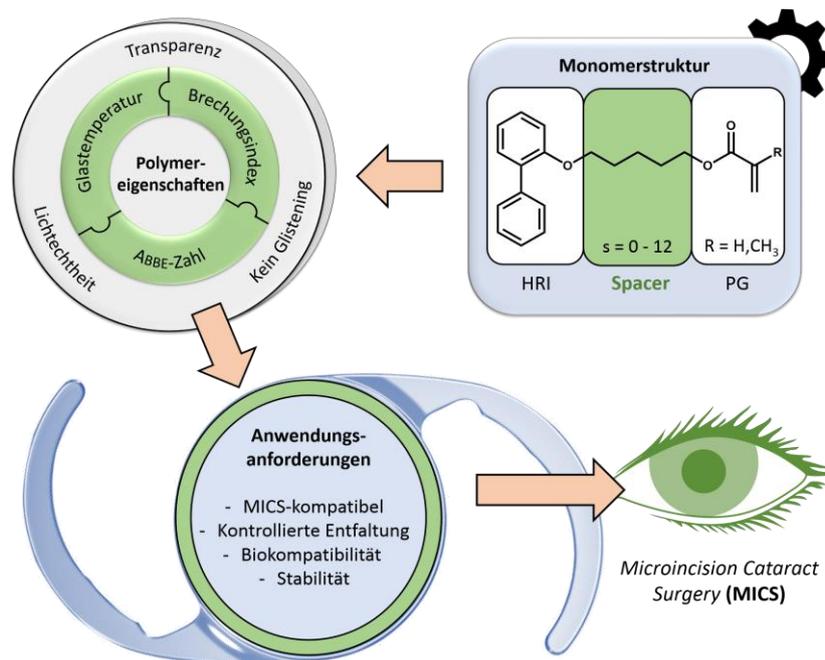


Abbildung 49: Schematischer Zusammenhang zwischen dem Monomer-Design, den resultierenden Polymereigenschaften und Anwendungsanforderungen einer IOL.

Bei der Betrachtung vorausgegangener Arbeiten auf dem Gebiet der seitengruppen-abhängigen Glasübergangstemperaturen und Brechungsindizes in der Literatur wird deutlich, dass diese hauptsächlich mit aliphatischen Monomeren und Polymeren durchgeführt wurden.^[111,268,269] Ein exemplarisches Beispiel ist in Abbildung 50 dargestellt. Mit zunehmender Länge des Spacers wird der Glaspunkt des resultierenden Polyacrylats und Polymethacrylats stetig weiter abgesenkt. Ab einer spezifischen Spacerlänge kann im Polymer jedoch kein weichmachender Effekt mehr beobachtet werden und die Glasübergangstemperatur steigt, aufgrund des hohen Molekulargewichts jeder einzelnen Monomereinheit, an.^[270,271] Neben der Flexibilität des Materials kann der aliphatische Spacer zudem die Reaktivität des Monomers während der Polymerisation beeinflussen.^[272,273] Auf dem Gebiet der Polymere mit aromatischen Seitengruppen steht die Spacermodifikation besonders bei flüssigkristallinen Materialien im Fokus.^[272,274,275] Hier ist eine ausreichend niedrige

Glasübergangstemperatur für die korrekte Funktionsweise ebenfalls essentiell. Nachteilig ist jedoch die hohe Kristallinität der Polymere, welche die Transmission massiv verschlechtert. Zudem sorgt die starke Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den mesogenen Gruppen für eine hohe Steifigkeit des Materials, was die Eignung als ophthalmologisches Implantat stark einschränkt. Dennoch können diese Polymere hinsichtlich der Spacermodifikation als gute Vergleichsmaterialien betrachtet werden.

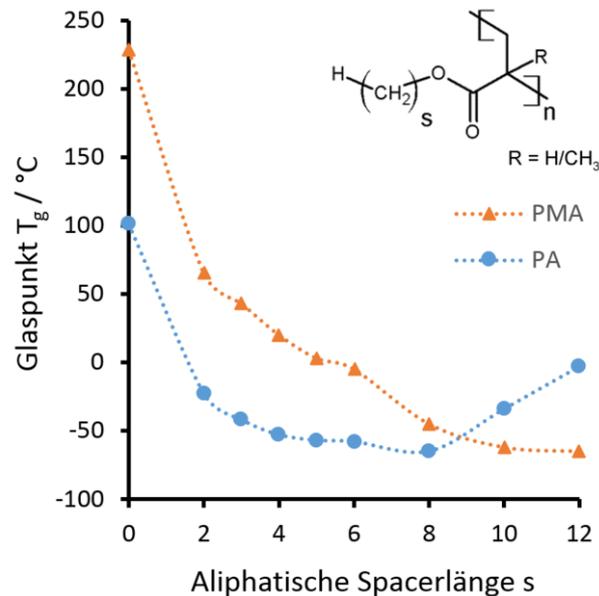


Abbildung 50: Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur von Poly(meth)acrylaten und der Zahl der C-Atome in ihrer aliphatischen Seitenkette, basierend auf Literaturdaten.^[270,271]

Ungeklärt bleibt jedoch, wie sich die anderen physikalischen Kernparameter verhalten, wenn der Glaspunkt durch eine Spacermodifikation gesenkt wird. Dies gilt insbesondere für die im vorliegenden Fall dargestellten quervernetzten Polymersysteme. Auch die jeweiligen Unterschiede der einzelnen Eigenschaften bei Verwendung einer Acrylat- oder Methacrylat-Einheit als polymerisierbare Gruppe bieten hier spannende Designmöglichkeiten. Da unterschiedliche physikalische Eigenschaften gleichzeitig erreicht werden müssen (Kapitel 1.5) und sich diese gegenseitig beeinflussen, wurde im Rahmen dieses Projektes eine große Palette verschiedener Polymerproben synthetisiert um generelle Trends ableiten zu können.

In diesem Abschnitt wurde, insbesondere aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften des dargestellten HRI-Polymethacrylats PMA-*o*PP (Tabelle 15), der Fokus auf biphenylische aromatische Systeme gelegt und zunächst sechs Homopolymere ohne Spacer synthetisiert um den geeigneten Startpunkt für das nachfolgende Screening festzulegen. Nach Auswahl der favorisierten Einheit wurden insgesamt 27 verschiedene quervernetzte Polyacrylate und Polymethacrylate, darunter auch entsprechende Copolymere, mit Spacerlängen $s = 2 - 12$ dargestellt. Die erhaltenen Materialien wurden vollständig charakterisiert um die ermittelten Zusammenhänge auf weitere hochbrechende Polymere anwenden zu können.

4.2.1 Vorauswahl der aromatischen HRI-Funktion

Im Vorfeld der Monomersynthese mit verschiedenen Spacerlängen wurden verschiedene HRI-Einheiten mit Fokus auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften getestet. Dabei wurden die *para*-, *meta*- und *ortho*-Konstitutionsisomere von Phenylphenol gewählt. Sie zeigten sich hinsichtlich der mittels LORENZ-LORENTZ-Gleichung^[71] bestimmten Brechungsindizes $n_{D,calc}$, in Kombination mit relativ niedrigen Schmelzpunkten (*o/m*) besonders vielversprechend. Entsprechende Polymere auf *para*-Phenylphenol-Basis sind dabei bereits auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien etabliert.^[276] Die in Tabelle **23** dargestellten Brechungsindizes der HRI-Einheiten wurden unter Zuhilfenahme tabellierter molarer Refraktionen und molarer Volumina, nach vorgestellter Methode, berechnet.^[231] Die entsprechenden Schmelz- und Siedetemperaturen wurden der Literatur entnommen.

Tabelle 23: Physikalische Eigenschaften der Konstitutionsisomere von Phenylphenol.

	Name	$n_{D,calc}$	$T_m / ^\circ C$	$T_b / ^\circ C$
4-PP	<i>para</i> -Phenylphenol	1,605	165 ^[277]	307 ^[277]
3-PP	<i>meta</i> -Phenylphenol	1,605	78 ^[278]	>300 ^[279]
2-PP	<i>ortho</i> -Phenylphenol	1,605	56 ^[232]	286 ^[244]

Die Acrylat- und Methacrylat-Monomere wurden über eine Reaktion zwischen den jeweiligen phenolischen HRI-Einheiten und Acryloylchlorid (AACl) bzw. Methacryloylchlorid (MAACl) in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase dargestellt. Dabei konnten überzeugende Ausbeuten im Bereich >77% erreicht werden. Diese Reaktionen führen zu sechs verschiedenen Monomeren, welche in Abbildung **51** schematisch dargestellt sind.

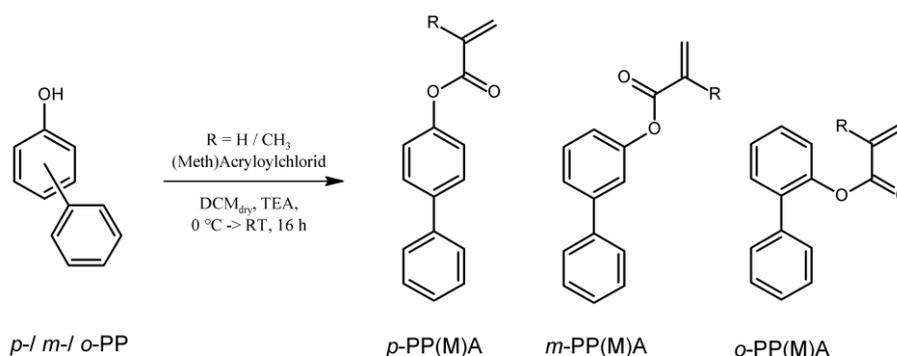


Abbildung 51: Synthetisierte Acrylate und Methacrylate auf *p*-, *m*-, und *o*-Phenylphenol-Basis.

Die detaillierte Synthese der einzelnen Monomere ist in Kapitel **6.7** dargestellt. Die aufgereinigten Monomere wurden photochemisch polymerisiert und hinsichtlich der drei Kernparameter T_g , n_D und v_A untersucht. Darüber hinaus wurden theoretische Berechnungen

der Brechungsindizes über die LORENZ-LORENTZ-Gleichung unter Zuhilfenahme von *ACD/Labs percepta*, für $m = 25$ Repetiereinheiten durchgeführt. Die jeweiligen Polymereigenschaften sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Polymere ohne Spacer.

Name	$n_{D,20}$	$n_{D,calc}$	v_A	$T_g / ^\circ C$	$T_{m,R-OH} / ^\circ C$
Poly- <i>p</i> -phenylphenol-acrylat	1,625 ^a	1,631	29,0	130	165 ^[277]
Poly- <i>m</i> -phenylphenol-acrylat	1,629 ^b	1,631	25,6	64	78 ^[278]
Poly- <i>o</i> -phenylphenol-acrylat	1,622 ^b	1,631	28,0	62	56 ^[232]
Poly- <i>p</i> -phenylphenol-methacrylat	1,633 ^a	1,618	24,4	149	165 ^[277]
Poly- <i>m</i> -phenylphenol methacrylat	1,630 ^b	1,618	25,4	82	78 ^[278]
Poly- <i>o</i> -phenylphenol-methacrylat	1,612 ^b	1,618	28,3	85	56 ^[232]

^a Ermittelt unter Verwendung von Diiodmethan als Kontaktflüssigkeit.

^b Bestimmt über lineare Extrapolation der Messwerte oberhalb von T_g .

Die dargestellten Polymere zeigen, mit einer Ausnahme, eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich. Im Falle des *p*-Acrylat-Polymers konnte, ausgelöst durch die Anordnung der mesogenen Gruppen, eine leichte Opaleszenz festgestellt werden, welche bei dem Methacrylat-Derivat jedoch ausbleibt. Die dirigierende Wirkung der Methyl-Einheit am Polymerrückgrat scheint hier eine solche Orientierung der Aromaten zu verhindern. Zwar zeigen die berechneten Brechungsindizes eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten, dennoch wird deutlich, dass die verwendete Berechnungsmethode keine sterische Information des Zielmoleküls berücksichtigt. Jedoch ist gerade das durch die Stereochemie beeinflusste π -Stacking der Aromaten maßgeblich für die Glasübergangstemperatur jedes Polymertyps verantwortlich. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 52 ein Direktvergleich zwischen zwei Polymeren auf *m*- und *p*-PP-Basis dargestellt.

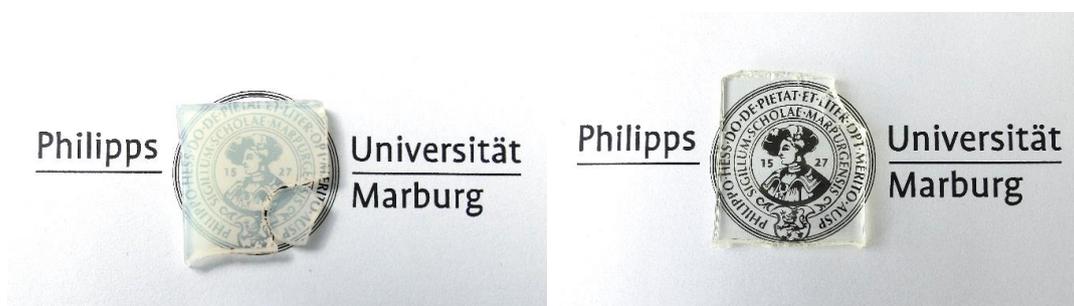


Abbildung 52: Visueller Vergleich zweier Polymerplatten ($d = 2$ mm) bestehend aus (links) leicht opakem Poly(*p*-Phenylphenol-Acrylat) und (rechts) transparentem Poly(*m*-Phenylphenol-Acrylat).

Bei allen Polymeren wurde ein Glasübergang deutlich oberhalb der Körpertemperatur gemessen. Nach direktem Vergleich der physikalischen Eigenschaften wurde das *ortho*-Phenylphenol-Derivat als Startpunkt für die nachfolgende Optimierung über die Spacer-

Einheit gewählt, da beide Polymere, zusammen mit den *meta*-Derivaten, die niedrigsten Glaspunkte und zudem die bessere ABBE-Zahl aufweisen.

4.2.2 Darstellung der HRI-Monomere

Die Synthese der Acrylat- und Methacrylat-Monomere mit aliphatischem Spacer und *ortho*-Phenylphenol-Einheit als HRI-Funktion wurde wie in Kapitel 6.7 beschrieben durchgeführt. Zunächst erfolgte eine Umsetzung der entsprechenden Alkandiole der Länge $s = 2 - 12$ zu den jeweiligen Bromalkanolen [1.s]. Dabei konnte in fast allen Fällen, mit Ausnahme des 2-Brom-1-ethanols, eine gute Ausbeute erzielt werden. Aus diesem Grund wurde bei der weiteren Synthese das kommerziell erhältliche 2-Chlor-1-ethanol als Edukt eingesetzt. Im nachfolgenden Schritt fand eine Anbindung des bromierten Spacers an die HRI-Einheit über eine WILLIAMSON-Ethersynthese statt. Auch hier wurden überzeugende Ausbeuten (65% – 88%) erreicht. Der schematische Reaktionsverlauf ist in Abbildung 53 dargestellt und die Ausbeuten jeder einzelnen Reaktionsstufe nach Aufreinigung können Tabelle 25 entnommen werden.

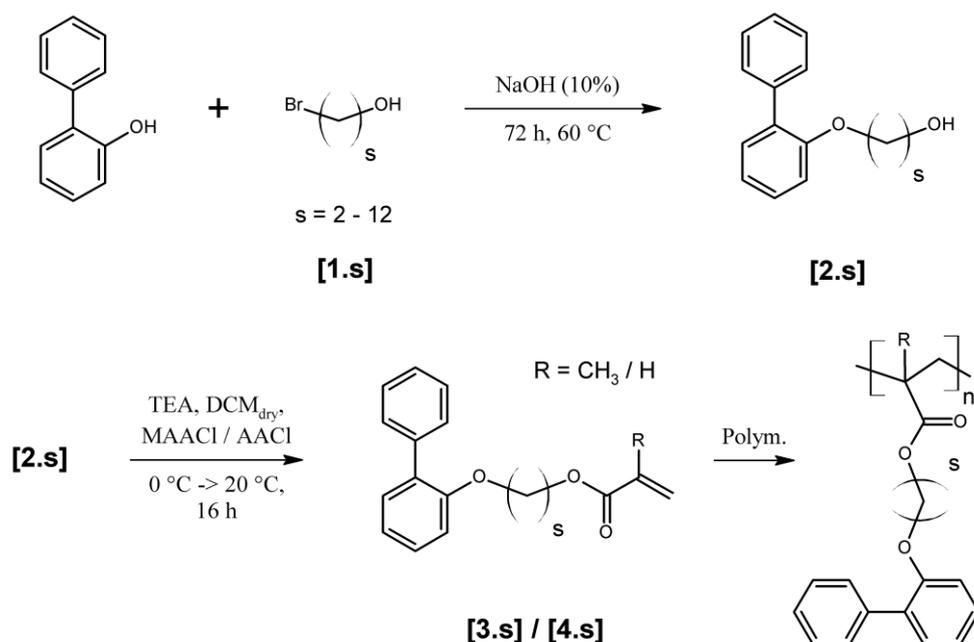


Abbildung 53: Reaktionsverlauf zur Darstellung von *ortho*-Phenylphenol-Methacrylaten [3.s] und *ortho*-Phenylphenol-Acrylaten [4.s] mit variabler aliphatischer Spacerlänge s .

Im Rahmen der Spacer-Anbindung an die HRI-Einheit konnten erste synthesesrelevante Erkenntnisse gewonnen werden. So war die jeweils erzielte Ausbeute der Monomer-Precursor [2.s], mit einer Ausnahme, etwa gleich gut (65% - 88%) und unabhängig von der Länge des angebondenen Spacers. Im Falle des Butanol-Spacers ($s = 4$) hingegen war es nicht möglich das gewünschte Produkt zu isolieren. Bei näherer Analyse mittels ¹H- und ¹³C-NMR nach vollständiger Auftrennung des Reaktionsgemisches konnte festgestellt werden, dass der

bromierte Butan-1,4-diol-Spacer fast ausschließlich zu Tetrahydrofuran umgesetzt wurde. Die intramolekulare Reaktion wurde begünstigt und führte zu einem stabilen Produkt mit niedriger Ringspannung.^[280] Lediglich das teilweise vorliegende Dibrom-Derivat reagierte mit einer bzw. zwei *ortho*-Phenylphenol-Einheiten unter Bildung von *o*PP-(CH₂)₄-Br und *o*PP-(CH₂)₄-*o*PP ab. Überraschenderweise ist die intramolekulare Reaktion im Falle des Brompentanols, obgleich der ebenfalls relativ niedrigen Ringspannung von Tetrahydropyran,^[280] nicht dominant, sodass die Anbindung an die HRI-Einheit mit hoher Ausbeute abläuft.

Die weiteren alkoholischen Precursor wurden in trockenem DCM mit Methacryloylchlorid und Acryloylchlorid unter Anwesenheit von TEA über die EINHORN-Variante^[281] der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion umgesetzt (Kapitel 6.7.3 und 6.7.4). Dabei kam trockenes Triethylamin als Hilfsbase zum Einsatz. Insgesamt wurden bei den Monomer-Synthesen zufriedenstellende Umsätze erreicht. Die mittleren Ausbeuten jeder einzelnen Reaktionsstufe der dargestellten Methacrylat- [3.s] und Acrylat-Monomere [4.s] (s = 0 - 12) sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Übersicht der ermittelten Ausbeuten bei Synthese der Spacer-Derivate 1.2 – 1.12, HRI-Spacer-Einheiten 2.2 – 2.12, Acrylat- und Methacrylat-Monomeren.

Edukt	s	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
		Br-(CH ₂) _s -OH [1.s]	<i>o</i> PP-(CH ₂) _s -OH [2.s]	<i>o</i> PP-(CH ₂) _s -MA [3.s]	<i>o</i> PP-(CH ₂) _s -A [4.s]
<i>ortho</i> -Phenylphenol	0	---	---	54%	62%
Ethan-1,2-diol	2	< 10% ^a	78%	67%	60%
Propan-1,3-diol	3	40%	73%	60%	56%
Butan-1,4-diol	4	68%	0%	---	---
Pentan-1,5-diol	5	78%	88%	65%	43%
Hexan-1,6-diol	6	80%	78%	71%	78%
Octan-1,8-diol	8	71%	65%	49%	37%
Decan-1,10-diol	10	58%	82%	42%	48%
Dodecan-1,12-diol	12	60%	83%	75%	75%

^a Aufgrund der geringen Ausbeute auf Stufe 1.2 wurde das kommerziell verfügbare Chloro-Derivat im nachfolgenden Reaktionsschritt eingesetzt.

*o*PP wird allgemein als Abkürzung für *ortho*-Phenylphenol verwendet.

Im Anschluss wurden alle aufgereinigten Monomere über eine freie radikalische Polymerisation zu ataktischen^[282], quervernetzten Polymeren umgesetzt. Die Polymerisation wurde photochemisch initiiert und wie in Kapitel 6.14 beschrieben durchgeführt. Unter Anwendung dieser Methode wurden entsprechende Homo- und Copolymere erhalten.

4.2.3 Berechnung und Synthese der Polymersysteme

Vor Durchführung der Polymersynthese wurden die erwarteten Brechungsindizes, ABBE-Zahlen und Glasübergangstemperaturen unter Anwendung der in Kapitel 4.1 vorgestellten

Methoden berechnet um später mögliche Abweichungen leichter einordnen zu können. Dabei wurde zunächst der Brechungsindex n_D unter Anwendung der bereits vorgestellten LORENTZ-LORENTZ-Gleichung in ihrer umgewandelten Form (35) berechnet.

$$n_D = \sqrt{\frac{1 + 2[R_D]/V_m}{1 - [R_D]/V_m}} \quad (35)$$

Die benötigten molaren Refraktionen und insbesondere molaren Volumina wurden dabei mittels der Software ACD/Labs^[231] berechnet. Die Simulation erfolgte über eine inkrementelle Erhöhung der Kettenlänge m ausgehend vom Dimer bis zum entsprechenden Polymer mit $m = 25$. Die Refraktion R_D/m pro Repetiereinheit m bleibt dabei in erster Näherung konstant. Der theoretische Brechungsindex n_D ist somit direkt vom berechneten Volumen V_m/m pro Einheit m abhängig. Eine exemplarische Darstellung der erhaltenen Parameter im Falle des Poly(oPP-(CH₂)₂-A) ist in Abbildung 54 dargestellt.

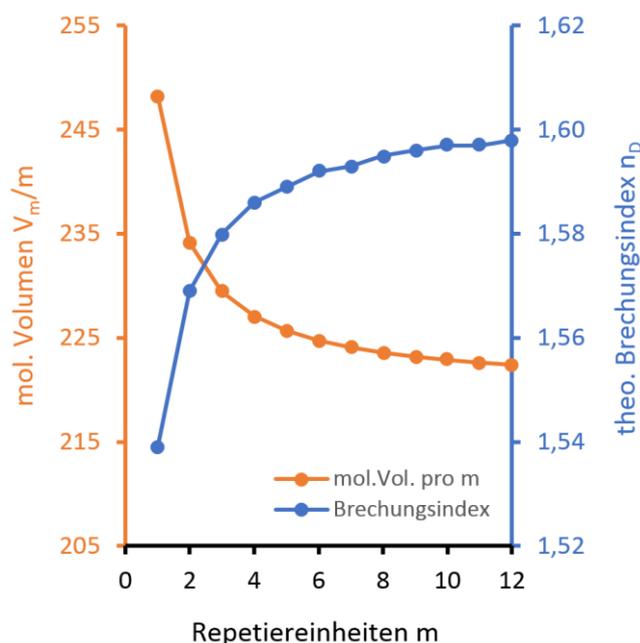


Abbildung 54: Theoretisch berechneter Verlauf von V_m/m und n_D des Materials Poly(oPP-(CH₂)₂-A), jeweils in Abhängigkeit der vorhandenen hypothetischen Repetiereinheiten m pro Polymerkette.

Die errechneten Werte für die Polymersysteme mit unterschiedlichen aliphatischen Kettenlängen sind in den nachfolgenden Kapiteln jeweils im Direktvergleich mit den experimentell erhaltenen Werten dargestellt. Die theoretische optische Dispersion, definiert über die ABBE-Zahl v , wurde wie bereits in Kapitel 4.1.6 beschrieben berechnet. Ausgehend vom errechneten

Brechungsindex n_D und der tabellierten molaren Refraktion R_D , sowie Dispersion ΔR wurde v_D nach (36) ermittelt.

$$v = \frac{6n_D}{(n_D^2 + 2)(n_D^2 + 1)} \times \frac{[R_D]}{\Delta R} \quad (36)$$

Dabei werden die literaturbekannten Werte hauptsächlich für Lösungen angewandt. Im Falle von amorphen Polymeren im glasförmigen Zustand ist jedoch eine ausreichende Flexibilität des Materials gewährleistet, sodass diese anwendbar sind. Im Falle von hochbrechenden aromatischen Einheiten ergibt sich jedoch ein größerer prozentualer Fehler, aufgrund der vorherrschenden intermolekularen Wechselwirkungen. Zur Ermittlung eines verlässlichen Ausgangswerts für ΔR der HRI-Einheit wurden vorab refraktive Messungen von *ortho*-Phenylphenol bzw. *ortho*-Methoxybiphenyl in Lösung bzw. Schmelze durchgeführt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Übersicht der experimentell ermittelten Ausgangsparameter für die Simulation. Der entsprechende ΔR -Wert der reinen Phenyl-Einheit ist unter ΔR_{Ph} angegeben.

Struktur	$n_{D,theo}$	$n_{D,20}$	v_A	R / cm^3	$\Delta R / \text{cm}^3$	$\Delta R_{Ph} / \text{cm}^3$
<i>ortho</i> -Phenylphenol ^a	1,604	1,610	23,0	52,72	1,856	0,922
<i>ortho</i> -Methoxybiphenyl	1,556	1,587	24,6	57,52	1,934	0,925
Toluol	1,499	1,497	31,3	31,07	0,844	---

^a Ermittelt durch Extrapolation einer Verdünnungsreihe in Toluol (s.o.).

Die grau hinterlegten Werte wurden mittels ACD/Labs berechnet.

Es zeigen sich, bei den beiden untersuchten Substanzen, nur minimale Abweichungen hinsichtlich des theoretischen ΔR -Werts der Phenyl-Einheit. In den nachfolgenden Berechnungen wurde dabei von $\Delta R_{Ph} = 0,925 \text{ cm}^3$ ausgegangen, da diese Messungen in Schmelze erfolgt sind und potentielle statistische Fehler geringer ausfallen sollten, als bei einer entsprechenden Verdünnungsreihe.

Die vorausgehende Abschätzung der Glasübergangstemperatur der Polymere wurde im nächsten Schritt, wie bereits zuvor im Falle der hochbrechenden Polysiloxane und Polymethacrylate (Kapitel 4.1.6), ausgehend von den thermischen Eigenschaften der hochbrechenden Einheit (HRI) und der angehängten Spacer-Gruppe mit polymerisierbarer Funktion (SPG) gewählt. Die T_g der Homo- und Copolymere wurden theoretisch abgeschätzt unter Verwendung der Schmelztemperatur der reinen phenolischen HRI-Einheit $T_{m,HRI}$, sowie der Glasübergangstemperatur der polymerisierten aliphatischen Acrylate und Methacrylate $T_{g,SPG}$ mit ihrer jeweiligen Kettenlänge s . Da die empirischen Faktoren S und C der beteiligten Gleichung (31) für das gewählte System vorab nicht verfügbar sind, werden diese auf $S = 1$

bzw. $C = 0$ gesetzt. Es wird also davon ausgegangen, dass sich die beiden Komponenten des Polymersystems in direkter Weise auf den Glaspunkt auswirken, wodurch Gleichung (31) zu (37) vereinfacht werden kann. Die benötigten Glasübergangstemperaturen jeder Polymergrundstruktur konnten dabei der Literatur entnommen werden.^[270,271]

$$T_{g,wt.\%} = p \cdot T_{m,HRI} + (1 - p) \cdot T_{g,PSPG} \quad (37)$$

Zu berücksichtigen ist der sinkende molare Massenanteil p der HRI-Einheit und somit auch der energetische Anteil derselben am Gesamtpolymer mit steigender aliphatischer Kettenlänge s . Damit ergeben sich jeweils unterschiedliche Werte für p im Falle der Acrylate bzw. Methacrylate (Abbildung 55).

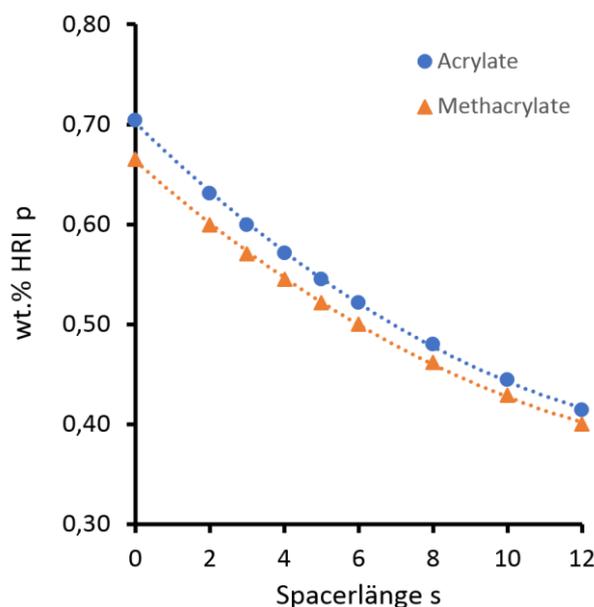


Abbildung 55: Massenanteil p der HRI-Einheit am Gesamtpolymer in Abhängigkeit der Spacerlänge s .

Unter Verwendung der jeweils ermittelten Werte für p können theoretische Werte der Glasübergangstemperaturen erhalten werden. Diese sind nachfolgend in Tabelle 27 zusammengefasst und werden in Kapitel 4.2.4 im direkten Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten ausführlich bewertet (Abbildung 57). Im Falle der Copolymere wurde jeweils von der gemittelten Kettenlänge s_{mittel} aller Monomere ausgegangen. Somit ist es möglich Abweichungen der experimentellen Daten vom idealisierten Verhalten der beiden unterschiedlichen Systeme zu erkennen.

Bei der Synthese der einzelnen Homo- und Copolymere wird analog zur in Kapitel 6.14 beschriebenen Vorschrift vorgegangen. Die jeweiligen Monomere werden vollständig aufgereinigt und in der präparierten Form photochemisch mit je 0,25 wt.% CQ und 0,25 wt.%

EDAB polymerisiert. Als Quervernetzer kommen stets 1,00 wt.% EGDMA zum Einsatz. Nach der Polymernachbehandlung werden die Polymere hinsichtlich ihrer Kernparameter vollständig charakterisiert und mit den theoretisch berechneten Eigenschaften verglichen. In nachfolgender Tabelle 27 ist eine Übersicht der synthetisierten Homo- (HP) und Copolymere (CP) mit ihrer jeweiligen Zusammensetzung und den berechneten Werten für n_D , v und T_g dargestellt.

Tabelle 27: Übersicht der Zusammensetzung und theoretischen Eigenschaften aller synthetisierten Polymere auf ortho-Phenylphenol-Basis mit variabler aliphatischer Spacerlänge s .

Polymer-Typ	Homo-/Copol.	s_{mittel}	$n_{D,\text{calc.}}$	$v_{\text{calc.}}$	$T_{g,\text{calc.}}/^\circ\text{C}$	Zusammensetzung
PA	HP	0,0	1,631	24,6	101	98,50 wt.% oPP-A
PA	HP	2,0	1,610	27,7	29	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₂ -A
PA	HP	3,0	1,600	28,6	19	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₃ -A
PA	CP	4,0	1,591	29,4	11	49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₂ -A, 49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₆ -A
PA	HP	5,0	1,583	30,2	6	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₅ -A
PA	HP	6,0	1,576	31,0	3	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₆ -A
PA	CP	7,0	1,571	31,6	---	49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₂ -A, 49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₂ -A
PA	CP	7,5	1,568	32,0	---	49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₃ -A, 49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₂ -A
PA	HP	8,0	1,565	32,3	-5	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₈ -A
PA	HP	10,0	1,556	33,5	7	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₀ -A
PA	HP	12,0	1,548	34,6	23	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₂ -A
PMA	HP	0,0	1,618	25,6	228	98,50 wt.% oPP-MA
PMA	HP	2,0	1,601	28,5	61	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₂ -MA
PMA	CP	2,5	1,597	29,0	---	49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₂ -MA, 49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₃ -MA
PMA	HP	3,0	1,592	29,4	52	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₃ -MA
PMA	CP	4,0	1,584	30,1	41	49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₃ -MA, 49,25 wt.% oPP-(CH ₂) ₅ -MA
PMA	HP	5,0	1,577	30,9	32	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₅ -MA
PMA	HP	6,0	1,571	31,6	27	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₆ -MA
PMA	HP	8,0	1,561	32,9	3	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₈ -MA
PMA	HP	10,0	1,552	34,0	-10	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₀ -MA
PMA	HP	12,0	1,546	35,0	-15	98,50 wt.% oPP-(CH ₂) ₁₂ -MA

4.2.4 Thermische Eigenschaften der Polymere

Nach der Synthese wurde die Glasübergangstemperatur für jedes Homo- und Copolymer mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K/min ermittelt. Dabei wurde das Minimum der ersten Ableitung der Wärmeflussdifferenz während der zweiten Abkühlkurve bestimmt. Nachfolgend sind die gemessenen Energiekurven der

quervernetzten Polyacrylat- und Polymethacrylat-Homopolymere mit $s = 2-12$ in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur aufgetragen (Abbildung 56).

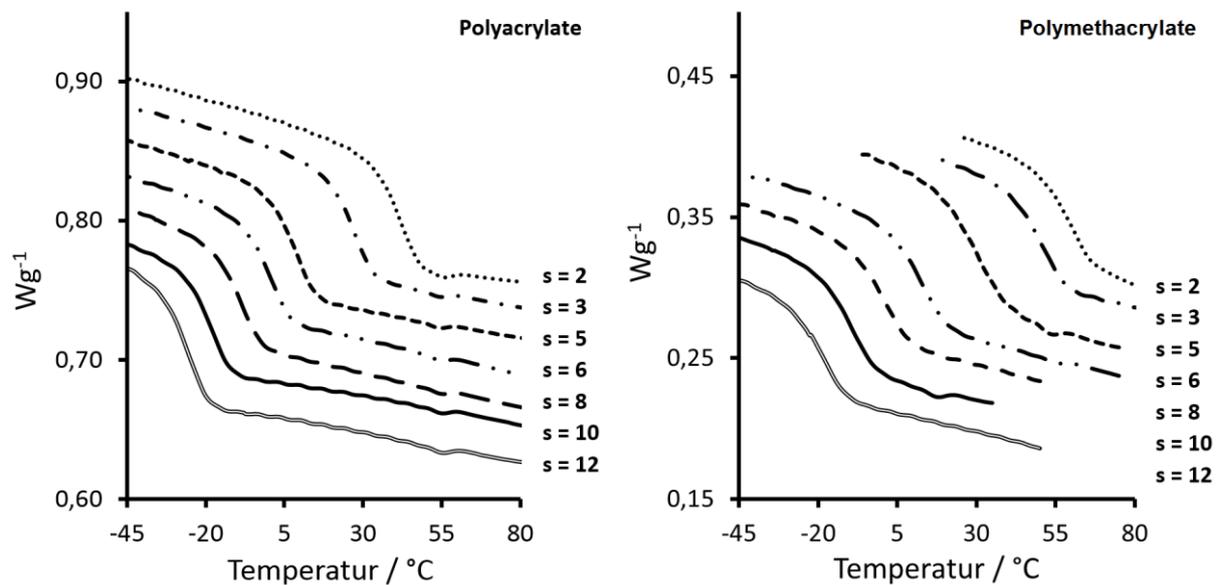


Abbildung 56: Vergleich der Energieflussdiagramme von Acrylat- und Methacrylat-Homopolymeren ($s = 2 - 12$), bestimmt über DSC-Messungen zwischen $-50^{\circ}C$ u. $100^{\circ}C$ bei einer Kühlrate von $10 K/min$.

Die DSC-Kurven der Homopolymere zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen der eingestellten Spacerlänge und der resultierenden Glasübergangstemperatur im Polymer. Zudem konnte, im Falle der Copolymeren, stets ein einzelner Phasenübergang ermittelt werden, was die Ausbildung statistischer Polymersysteme bestätigt. Lediglich Kleinstmengen an verbleibendem Edukt oPP konnten noch in den Polymerproben nachgewiesen werden. Im DSC-Thermogramm (Abbildung 56) sind diese nahe der charakteristischen Schmelztemperatur ($T_m = 56^{[232]}$) teilweise zu erkennen. Die mittels HPLC und Kalibrationsreihe ermittelten Anteile an oPP in den Polyacrylaten und Polymethacrylaten belaufen sich auf jeweils $< 0,1\%$ und sind daher für die weitere Betrachtung der physikalischen Eigenschaften nicht relevant. Mittels IR-Spektroskopie konnte zudem kein verbleibendes Acrylat- und Methacrylat-Restmonomer in den Proben nachgewiesen werden. Ein exemplarischer Vergleich der IR-Spektren im Bereich um das entsprechende Signal der terminalen $RCH=CH_2$ -Einheit bei 1636 cm^{-1} ist im Anhang, Abbildung 124, dargestellt. Die IR-Spektren bestätigen darüber hinaus noch die erfolgreiche Einbringung unterschiedlicher Anteile mol.wt.% aliphatischer Spacer in die Polymere (siehe Anhang, Abbildung 125).

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen ($ExPMA$, $ExPA$) sind in Abbildung 57 für jedes Homo- und Copolymer, aufgetragen gegen die mittlere Länge der jeweils eingeführten aliphatischen Spacerkette s_{mittel} , dargestellt. Ebenfalls gezeigt sind die erwarteten Glaspunkte ($TheoPMA$, $TheoPA$), welche nach dem in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Schema berechnet wurden.

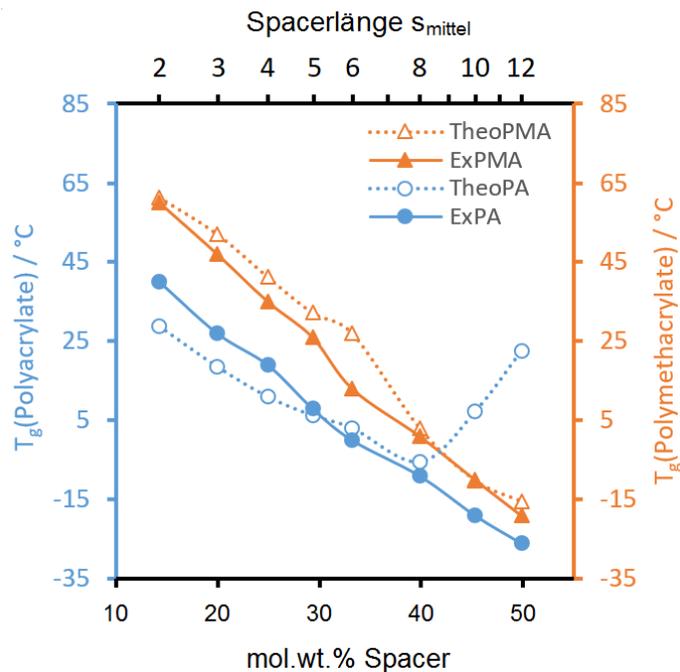


Abbildung 57: Glasübergangstemperaturen T_g verschiedener Homo- und Copolymere von ortho-Phenylphenol-Derivaten auf Acrylat- und Methacrylat-Basis in Abhängigkeit der jeweiligen aliphatischen Spacerlänge s_{mittel} , bestimmt über DSC-Messungen.

Auffällig ist, dass alle Glaspunkte mit steigender Spacer-Kettenlänge weiter absinken. Im Falle der aliphatischen Polymere konnte, wie in Abbildung 50 gezeigt, ein lokales Minimum bei $s = 8$ für die Acrylate und $s = 12$ für die Methacrylate ermittelt werden.^[269] Dies führt auch zu dem berechneten theoretischen Anstieg des T_g im Falle der Polyacrylate (TheoPA) für $s > 8$. Generell kann die Änderung des Glaspunktes, wie bereits diskutiert, als eine Verdünnung der HRI-Einheit mit einer niedrig schmelzenden Spezies betrachtet werden. Dies wird durch den nahezu linearen Verlauf der Glaspunkte in Abhängigkeit zum jeweiligen Anteil der aromatischen Funktion p bzw. mol.wt.% Spacer (Abbildung 57) deutlich.

Im vorliegenden Fall scheint die HRI-Gruppe einen stärkeren energetischen Einfluss auszuüben als der verwendete aliphatische Spacer. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten, in Form von π -Stacking, sind bis zu dieser Kettenlänge stärker ausgeprägt, als die jeweiligen VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den aliphatischen Kettensegmenten. Selbst bei einer Kettenlänge von $s = 12$ kann nur ein leichtes Abflachen der beiden Kurven beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde eine signifikante Abweichung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten für die Polyacrylate mit $s > 8$ ermittelt. Der entsprechende Differenzplot ist in Abbildung 58 dargestellt und zeigt deutlich die beiden genannten, auffälligen Messwerte.

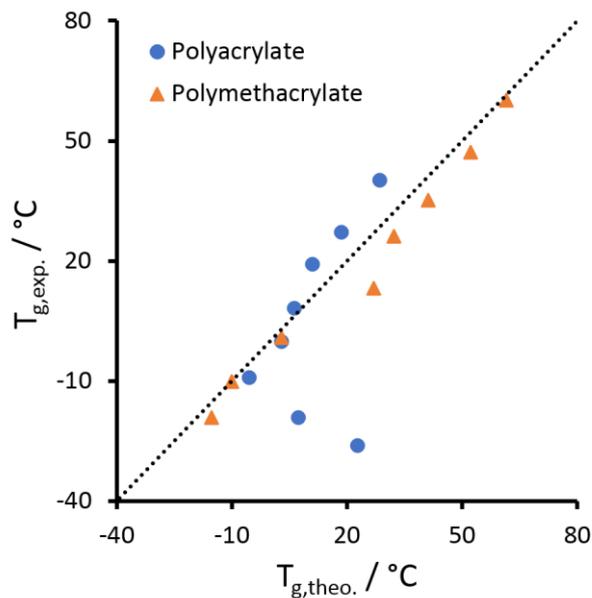


Abbildung 58: Abweichung zwischen den theoretisch berechneten ($T_{g,theo.}$) und experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen ($T_{g,exp.}$) der synthetisierten Poly(meth)acrylate.

Abgesehen von den beiden genannten Werten kann jedoch eine recht gute Genauigkeit der Vorhersage der Glaspunkte über die gezeigte Methode festgestellt werden. Insbesondere, da die Rechnung ohne die Anwendung empirischer Korrekturfaktoren erfolgt ist. Im Falle der Polyacrylate beträgt hier, unter Berücksichtigung der Polymere im Bereich $s = 2 - 8$, die mittlere Abweichung $\Delta T_g = 1,9\%$. Im Falle der Polymethacrylate sind es über den gesamten Bereich ($s = 2 - 12$) sogar nur $\Delta T_g = 1,6\%$.

Die Polymethacrylate wiederum zeigen in jedem Fall einen signifikant höheren T_g als die Polyacrylate, hervorgerufen durch eine sterische Hinderung der Kettensegmentbeweglichkeit über die Methylgruppen des Polymerrückgrats. Dieser Effekt ist jedoch mit steigender Kettenlänge der Seitengruppe weniger stark ausgeprägt wodurch sich die T_g beider Polymergruppen stetig einander annähern. In vergleichbaren, literaturbekannten Polymer-systemen mit Biphenyl-Einheiten konnte ebenfalls ein Abwärtstrend der Glasübergangstemperatur beobachtet und individuelle Minima derselben für die Acrylat- und Methacrylate-Derivate bis zu einer Spacerlänge von $s = 11-12$ beobachtet werden.^[274]

4.2.5 Brechungsindex und ABBE-Zahl

Neben den thermischen Charakteristika wurden ebenfalls die optischen Eigenschaften der synthetisierten HRI-(Meth)Acrylate, angefangen bei Brechungsindex und ABBE-Zahl, bestimmt. Der Brechungsindex $n(\lambda, T)$ wurde temperaturabhängig mittels eines beheizbaren Mehrwellenlängenrefraktometers bestimmt und wird typischerweise bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ oder $35\text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Im Falle der Polymerproben mit hohen Glasübergangstemperaturen T_g konnte der

$n_{D,20}$ -Wert nicht direkt gemessen werden, sondern wurde jeweils über eine lineare Anpassung unterhalb des T_g bestimmt (calc., Abbildung 59).

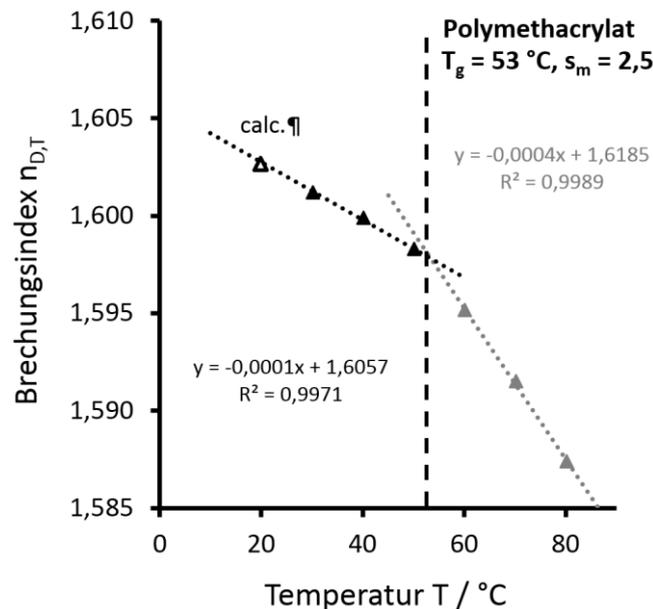


Abbildung 59: Gemessene temperaturabhängige Brechungsindizes eines Methacrylat-Copolymers ($s_{\text{mittel}} = 2,5$) mit linearen Anpassungen unterhalb und oberhalb des ermittelten Glaspunktes T_g .

Der Brechungsindex eines Polymers wird, vereinfacht dargestellt, durch das Verhältnis zwischen molarer Refraktion jeder Komponente und dem molaren Volumen bestimmt.^[106] Das molare Volumen wiederum ist für jede Temperatur T über den Ausdehnungskoeffizienten γ_A für die Substanz A definiert.^[283] Der Ausdehnungskoeffizient, welcher selbst temperaturabhängig ist, kann über einen gewählten Temperaturbereich als konstant definiert werden. Große Unterschiede für γ_A ergeben sich jedoch zwischen den einzelnen Aggregatzuständen, wie beispielsweise dem festen und glasähnlichen Zustand ober- bzw. unterhalb der Glasübergangstemperatur. Somit unterliegt auch das spezifischen Volumen, durch den eingebrachten Beitrag des freien Volumens oberhalb von T_g ,^[284] an diesem Punkt einer Änderung hinsichtlich seiner Proportionalität zu T . Daher ist es möglich die Glasübergangstemperatur T_g eines Polymers über die Dimensionsänderungen eines Dünnsfilms oder den Verlauf der Brechungsindizes im Bulkmaterial bei verschiedenen Temperaturen abzuschätzen.^[285–287] Dies trifft auch im vorliegenden Fall der Polyacrylate und Polymethacrylate zu, wo bereits starke Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften vom Glaspunkt deutlich geworden sind.

Nach Anlegung zweier Tangenten an die gemessenen, temperaturabhängigen Brechungsindizes ergibt sich über den Schnittpunkt die Glasübergangstemperatur, welche in jedem Fall dem via DSC ermittelten T_g entspricht. Zudem konnten über diese Methode die Werte für n_D

bei 20 °C auch im Falle harter Polymere mit einem $T_g > 50$ °C extrapoliert werden. Zuvor wurden, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, sowohl der Brechungsindex als auch die ABBE-Zahl der beteiligten Polymere theoretisch berechnet. Die gemessenen optischen Eigenschaften zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den prognostizierten Werten (Abbildung 60).

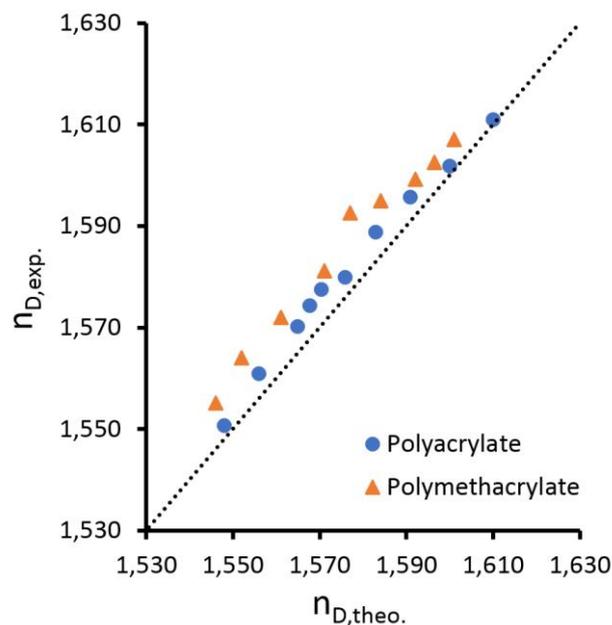


Abbildung 60: Vergleich der theoretisch berechneten Brechungsindizes mit den experimentell bestimmten Werten aller dargestellten Poly(meth)acrylate auf ortho-Phenylphenol-Basis.

Im Falle beider Polymertypen sind die relativen Abweichungen zu den jeweiligen theoretischen Werten sehr gering. Jedoch zeigt sich für die Polyacrylate insgesamt eine etwas bessere Genauigkeit. Die größte Abweichung ergibt sich für ein Polymethacrylat-Derivat und liegt lediglich bei $\Delta(n_D) = 1,0\%$. Zum Direktvergleich sind in Abbildung 61 die jeweiligen Brechungsindizes in Abhängigkeit der jeweiligen mittleren Spacerlänge s dargestellt.

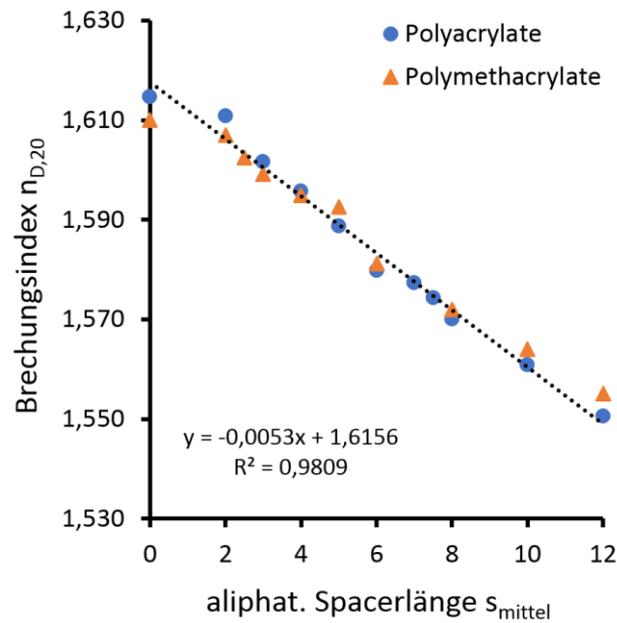


Abbildung 61: Gemessene Brechungsindizes der Polyacrylate und Polymethacrylate auf oPP-Basis bei $\lambda = 589,2 \text{ nm}$ und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der mittleren aliphatischen Spacerlänge s_{mittel} .

Die gemessenen Brechungsindizes aller Polymere zeigen, wie in Abbildung 61 dargestellt, eine lineare Abhängigkeit von der gewählten Spacerlänge. Dabei wurden nur minimale Abweichungen zwischen den Acrylat- und Methacrylat-Spezies ermittelt. Diese divergieren dabei zudem in beide Richtungen. Im Falle der ABBE-Zahl konnten größere Unterschiede beobachtet werden, insbesondere bei Derivaten mit kürzeren Kettenlängen (Abbildung 62).

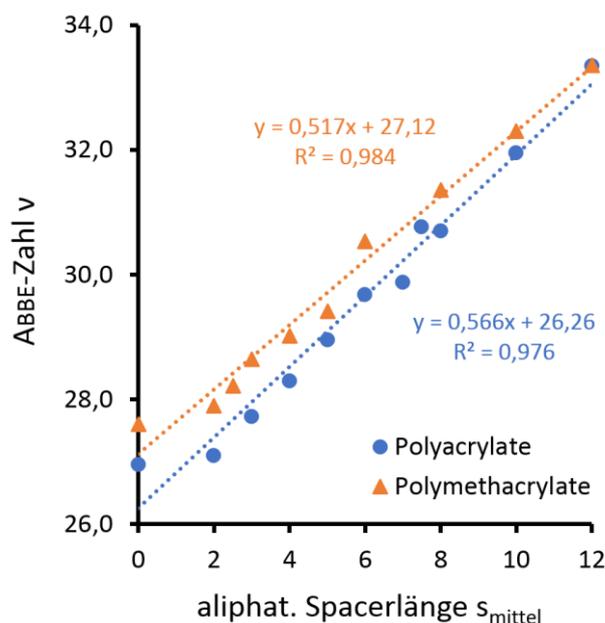


Abbildung 62: Vergleich zwischen den ermittelten ABBE-Zahlen aller Homo- und Copolymeren auf oPP-Basis in Abhängigkeit ihrer mittleren aliphatischen Spacer-Kettenlänge s_{mittel} .

Der Zusammenhang zwischen molekularer Struktur des Polymers und Brechungsindex n_D ergibt sich, wie bereits in Kapitel **2.1** und **2.2** ausgeführt, über die molare Refraktion R_D und das molare Volumen V_m nach (11).^[71] Die ABBE-Zahl v wiederum hängt von dem jeweiligen Brechungsindex n_D des Materials und der molaren Dispersion ΔR ab (12).^[112] Da der Brechungsindex im Falle der Spacer-Variation beim gewählten *ortho*-Phenylphenol-System linear verläuft (Abbildung **61**) und sich die molare Refraktion R_D stets um einen konstanten Faktor für einen Spacer der Länge $n+1$ verändert, gilt für die ABBE-Zahl ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Kettenlänge n (Abbildung **62**). Nach der traditionellen Definition der ABBE-Zahl v (6) ergibt sich selbige aus dem Quotienten von n_D (bei 589,3 nm) und dem Brechungsindex bei zwei weiteren Wellenlängen.^[97]

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}; n_D = n_{589,3 \text{ nm}}, n_F = n_{486,1 \text{ nm}}, n_C = n_{656,3 \text{ nm}} \quad (6)$$

Zwischen ABBE-Zahl und Brechungsindex ist somit ein exponentieller Trend zu erwarten, welcher experimentell auch beobachtet werden kann (Abbildung **63**). Hier wird auch ein direkter Unterschied zwischen den synthetisierten Polyacrylaten und Polymethacrylaten deutlich. So zeigen die Polymethacrylate der *ortho*-Phenylphenol-Spezies bei gleichem Brechungsindex stets eine bessere ABBE-Zahl als die entsprechenden Polyacrylat-Derivate.

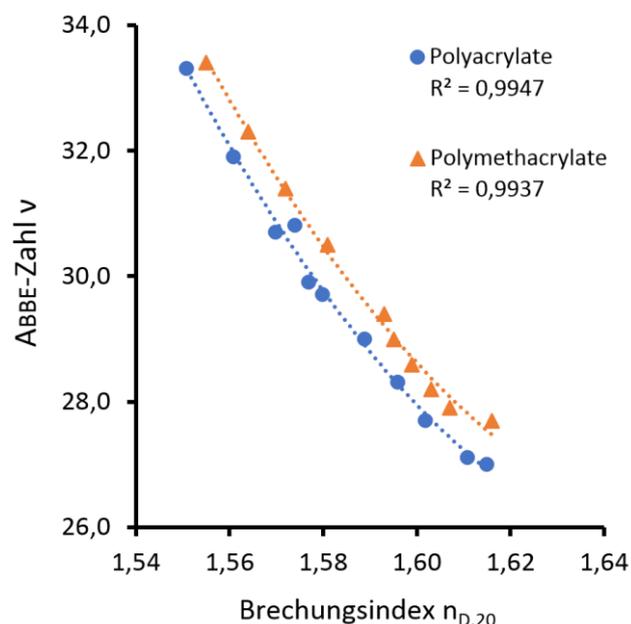


Abbildung 63: Ermittelte ABBE-Zahlen v in Abhängigkeit zu den gemessenen Brechungsindizes $n_{D,20}$ der synthetisierten Polyacrylate und Polymethacrylate.

Eine Verdünnung des HRI-Edukts *ortho*-Phenylphenol in Acetonitril (Abbildung **64**, links) zeigt einen vergleichbaren, nichtlinearen Zusammenhang zwischen der ABBE-Zahl und dem

Brechungsindex. Der Einbau einer längeren aliphatischen Spacerkette entspricht einer molekularen Verdünnung mit einer niedrigbrechenden Spezies, mit den daraus resultierenden, positiven Änderungen der ABBE-Zahl. Dies zeigt sich auch im Absorptionsspektrum der Materialien. Bei einer direkten Anbindung der HRI-Einheit an das Polymerrückgrat ist ein bathochromer *shift* des UV/Vis-Spektrums im Vergleich zur reinen *ortho*-Phenylphenol-Einheit messbar ($s = 0$). Die entsprechenden Polymethacrylate mit HRI-Einheit und aliphatischem C₆- bzw. C₁₂-Spacer zeigen, relativ zum erstgenannten, eine Spektren-Verschiebung in Richtung höherer Energien (Abbildung 64, rechts).

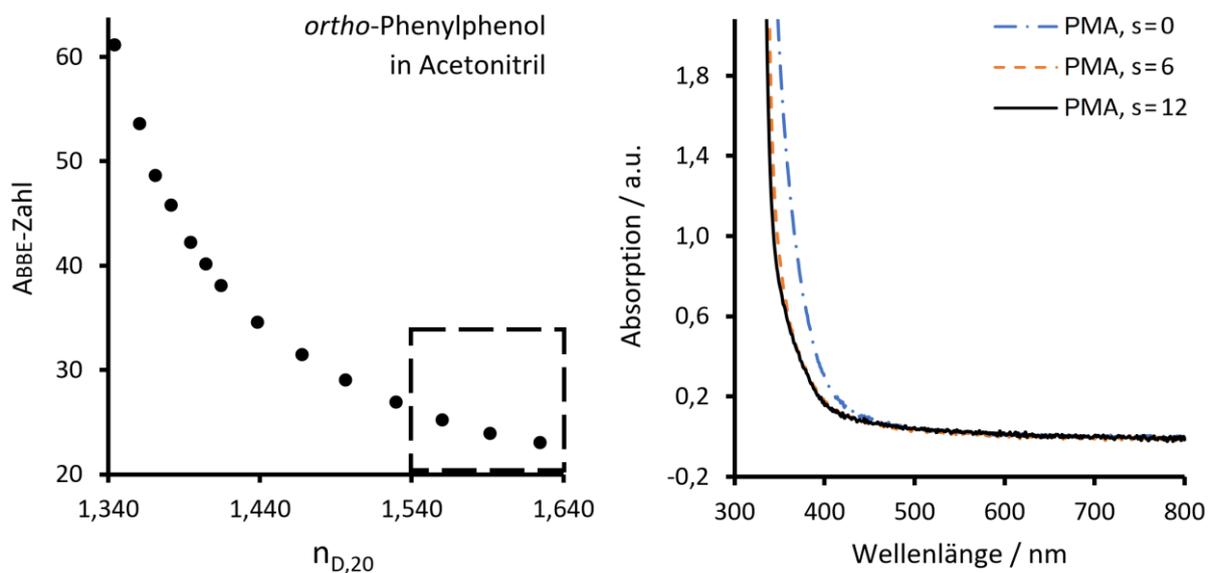


Abbildung 64: Links: Verhältnis zwischen ABBE-Zahl und Brechungsindex in einer Verdünnungsreihe. Der in Abbildung 63 betrachtete Wertebereich ist graphisch hervorgehoben. Rechts: UV/Vis-Spektren von Polymethacrylaten auf *ortho*-Phenylphenol-Basis ($d = 2 \text{ mm}$) mit unterschiedlicher Spacerlänge s .

Somit scheinen, bei gleicher Reinheit, die gezeigten Differenzen der optischen Dispersion aus einer prinzipiellen strukturellen Differenz beider Polymertypen zu resultieren. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden bereits zuvor die verschiedenen ABBE-Zahlen auf der Basis von tabellierten molekularen Dispersionen und theoretischen Brechungsindizes berechnet (Kapitel 4.2.3). In Abbildung 65 ist der entsprechende Vergleich der theoretisch berechneten Werte für v mit den experimentell über ein Mehrwellenlängenrefraktometer bestimmten Werten dargestellt.

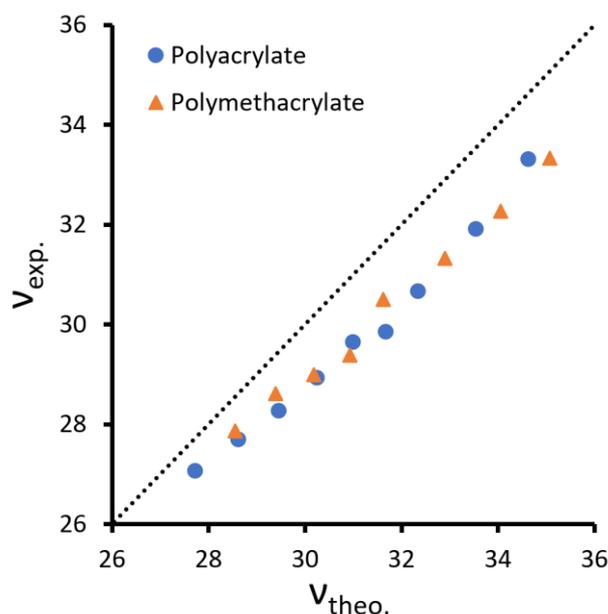


Abbildung 65: Experimentell ermittelte ABBE-Zahlen $v_{exp.}$ im Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten $v_{theo.}$ für alle synthetisierten Homo- und Copolymersysteme mit aliphatischem Spacer und ortho-Phenylphenol als HRI-Einheit.

Die experimentellen Werte zeigen eine leichte Abweichung von den berechneten ABBE-Zahlen. Dabei werden, die Spacer-freien Polymere ausgenommen, niedrigere Werte für v erhalten, als erwartet. Zudem steigt die Divergenz mit zunehmender ABBE-Zahl leicht an, was auf einen systematischen Fehler im aliphatischen Term bei der theoretischen Berechnung hindeutet. Zur besseren Vergleichbarkeit aller berechneten und experimentell bestimmten Werte sind diese in Tabelle 28 und Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 28: Übersicht der berechneten und experimentellen optischen Eigenschaften der synthetisierten Homopolymere (HP) und Copolymere (CP) auf Acrylat-Basis sowie deren Abweichungen.

Polymer-Typ	Homo-/Copol.	S_{mittel}	$V_{calc.}$	$V_{exp.}$	$V_{Diff.}$	$n_{D,calc.}$	$n_{D,exp.}$	$n_{D,Diff.}$
PA	HP	0,0	24,6	28,0	+3,4	1,631	1,622	-0,009
PA	HP	2,0	27,7	27,1	-0,6	1,610	1,611	+0,001
PA	HP	3,0	28,6	27,7	-0,9	1,600	1,602	+0,002
PA	CP	4,0	29,4	28,3	-1,1	1,591	1,596	+0,005
PA	HP	5,0	30,2	29,0	-1,2	1,583	1,589	+0,006
PA	HP	6,0	31,0	29,7	-1,3	1,576	1,580	+0,004
PA	CP	7,0	31,6	29,9	-1,7	1,571	1,577	+0,006
PA	CP	7,5	32,0	30,8	-1,2	1,568	1,574	+0,006
PA	HP	8,0	32,3	30,7	-1,6	1,565	1,570	+0,005
PA	HP	10,0	33,5	31,9	-1,6	1,556	1,561	+0,005
PA	HP	12,0	34,6	33,3	-1,3	1,548	1,551	+0,003

Tabelle 29: Übersicht der berechneten und experimentell ermittelten optischen Eigenschaften der synthetisierten Homopolymere (HP) und Copolymere (CP) auf Methacrylat-Basis, mit Abweichungen.

Polymer-Typ	Homo-/Copol.	s_{mittel}	$v_{\text{calc.}}$	$v_{\text{exp.}}$	$v_{\text{Diff.}}$	$n_{\text{D,calc.}}$	$n_{\text{D,exp.}}$	$n_{\text{D,Diff.}}$
PMA	HP	0,0	25,6	28,3	+2,7	1,618	1,612	-0,006
PMA	HP	2,0	28,5	27,9	-0,6	1,601	1,607	+0,006
PMA	CP	2,5	29,0	28,2	-0,8	1,597	1,603	+0,006
PMA	HP	3,0	29,4	28,6	-0,8	1,592	1,599	+0,007
PMA	CP	4,0	30,1	29,0	-1,1	1,584	1,595	+0,011
PMA	HP	5,0	30,9	29,4	-1,5	1,577	1,593	+0,016
PMA	HP	6,0	31,6	30,5	-1,1	1,571	1,581	+0,010
PMA	HP	8,0	32,9	31,4	-1,5	1,561	1,572	+0,011
PMA	HP	10,0	34,0	32,3	-1,7	1,552	1,564	+0,012
PMA	HP	12,0	35,0	33,4	-1,6	1,546	1,555	+0,009

Die Ergebnisse bestätigen zum einen, dass die optischen Eigenschaften innerhalb dieser Polymerserie mit hoher Genauigkeit vorhergesagt werden können. Dabei wurde hinsichtlich der Brechungsindizes eine systematische Abweichung in Richtung höherer Messwerte erhalten. Da die ABBE-Zahl sowohl theoretisch als auch messtechnisch aus diesen resultiert zeigten sich hier durchweg niedrigere Werte als erwartet. Als eine mögliche Ursache kann hier der rechnerisch nicht berücksichtigte Einsatz des Quervernetzlers EGDMA angesehen werden. Zwar ist dieser selbst aliphatischer Natur, was nach der Beimischung eine leichte Absenkung des n_{D} zur Folge hätte. Jedoch erhöht er auch gleichzeitig, durch kovalente Bindung der einzelnen Polymerketten, die Dichte des Gesamtsystems. Dies führt zu einem insgesamt deutlich höheren Brechungsindex und kompensiert zudem den erwähnten Verdünnungseffekt. Zum anderen scheinen sich die Copolymersysteme hinsichtlich ihrer experimentellen optischen Eigenschaften äquivalent zu den theoretischen Materialien mit der Spacerlänge s_{mittel} zu verhalten. Dies gilt, zumindest im Rahmen des untersuchten Systems, unabhängig von der Ähnlichkeit der eingesetzten Spacerlängen (siehe Zusammensetzung, Tabelle 27) und ermöglicht ein präzises Feintuning der Polymereigenschaften.

Abschließend wurde die ermittelte wellenlängenabhängige Dispersion der einzelnen Polymerproben mittels der SELLMIEYER-Gleichung^[265] angepasst. Die Kenntnis der jeweiligen Koeffizienten ermöglicht eine genaue Beschreibung des optischen Verhaltens der unterschiedlichen Materialien mit erfolgter Spacer-Variation. Die Funktions-Anpassung erfolgte dabei entsprechend der in Kapitel 4.1.7 dargestellten Methode nach Gleichung (34). Da die optimierten Gleichungsparameter sehr stark von den Messwerten im kurzwelligen Bereich abhängen, zeigt sich der Zusammenhang deutlich besser im Falle der hauptsächlich weichen Polyacrylate, da alle Werte experimentell genau bestimmbar sind. Die mathematisch erhaltenen Parameter sind in Tabelle 30 den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 30: Physikalische Eigenschaften der Polyacrylate mit entsprechenden Faktoren der jeweiligen SELLMIEIER-Anpassung. Die Polymere, welche einen $T_g \geq 20$ °C aufweisen, sind grau hervorgehoben.

Polymer	s_{mittel}	SELLMEIER-Parameter			Gemessene Eigenschaften		
		A	B	λ_u	n_D	v_A	$T_g / ^\circ\text{C}$
P(oPP-(CH ₂) ₂ -A)	2,0	1,890	0,604	212,0	1,607	27,0	40
P(oPP-(CH ₂) ₃ -A)	3,0	1,830	0,651	203,0	1,602	27,7	27
P(oPP-(CH ₂) ₂ -A-co-oPP-(CH ₂) ₆ -A)	4,0	1,850	0,615	205,0	1,596	28,0	20
P(oPP-(CH ₂) ₅ -A)	5,0	1,900	0,539	213,0	1,589	29,0	8
P(oPP-(CH ₂) ₆ -A)	6,0	1,840	0,582	201,0	1,580	31,0	0
P(oPP-(CH ₂) ₂ -A-co-oPP-(CH ₂) ₁₂ -A)	7,0	1,790	0,617	198,0	1,577	31,0	0
P(oPP-(CH ₂) ₃ -A-co-oPP-(CH ₂) ₁₂ -A)	7,5	1,770	0,629	195,0	1,574	30,8	-4
P(oPP-(CH ₂) ₈ -A)	8,0	1,710	0,671	185,0	1,568	31,8	-9
P(oPP-(CH ₂) ₁₀ -A)	10,0	1,720	0,648	187,0	1,561	31,9	-19
P(oPP-(CH ₂) ₁₂ -A)	12,0	1,600	0,737	173,0	1,551	33,3	-26

Wie bereits im Falle der HRI-Polysiloxane und HRI-Polymethacrylate konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der gemessenen ABBE-Zahl v und den berechneten SELLMIEIER-Faktoren ermittelt werden (Abbildung 66). Zudem kann eine direkte Unterscheidung zwischen den Materialien, welche einen Glaspunkt < 20 °C bzw. ≥ 20 °C haben, erfolgen. Die erwarteten ABBE-Zahlen der Polymere im festen Zustand sind nach dem beschriebenen Zusammenhang deutlich höher, als die tatsächlich gemessenen, was den massiven Einfluss von T_g auf v_A an dieser Stelle bestätigt. Für die Polymere im Glaszustand hingegen ergibt sich die Möglichkeit durch eine Parameterbestimmung im frühen Stadium des Entwicklungsprozesses Strukturen zu selektieren, welche eine niedrige Dispersion im finalen Material gewährleisten.

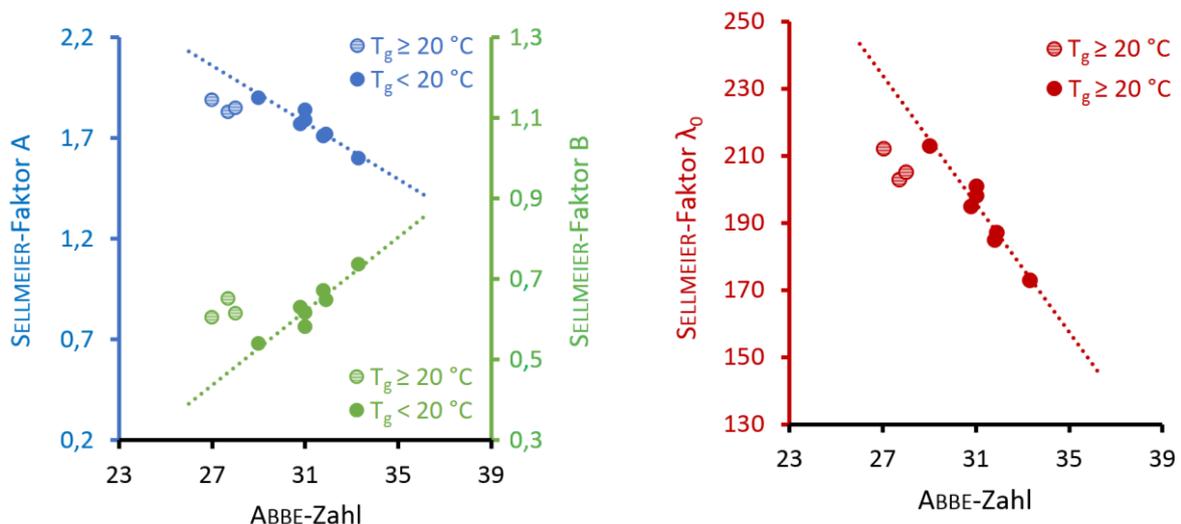


Abbildung 66: Gemessene ABBE-Zahlen im Vergleich mit den ermittelten SELLMIEIER-Faktoren aller Polyacrylate auf ortho-Phenylphenol-Basis mit aliphatischem Spacer ($2 \leq s \leq 12$).

4.2.6 Hydrophilie, Glistening und Lichtehtheit

Um eine vollständige Beurteilung der synthetisierten Polymere hinsichtlich des Einsatzes als IOL-Material geben zu können, sind weitere Tests betreffend der Glistening-Eigenschaften und Lichtehtheit notwendig. Neben den Glistening-Tests in physiologischer Kochsalzlösung wurden Kontaktwinkelmessungen mit bi-distilliertem Wasser durchgeführt. In beiden Fällen wurden Polymerronden der synthetisierten Polymere in den Dimensionen $\varnothing = 16$ mm und $d = 1,0$ mm eingesetzt. Die Kontaktwinkel wurden unter Standardbedingungen ($T = 20$ °C, $p = 1,013$ bar) und nach der *sitting-drop*-Methode mit jeweils einer identischen Menge Wasser bestimmt. Nach jeweils 5 Messungen wurde der entsprechende Mittelwert des Winkels für diese Polymerronde berechnet. Darüber hinaus wurden Polymer-Quellungen mit Wasser und Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Die Polymerronden wurden in *HPLC-grade* ACN für 7 Tage bei 25 °C eingelegt und konstant gewogen. Die zusammengefassten Ergebnisse der Quelltests und Kontaktwinkelmessungen sind in Abbildung 67 dargestellt.

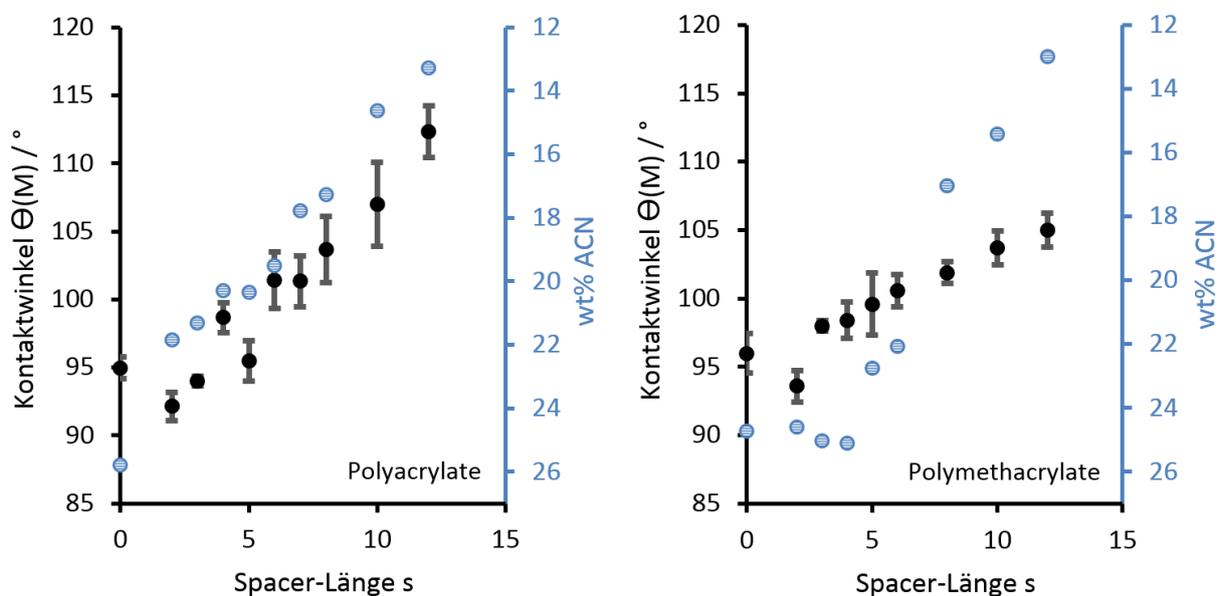


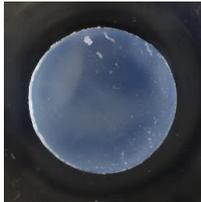
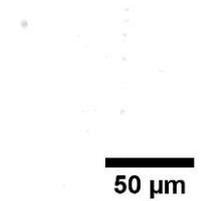
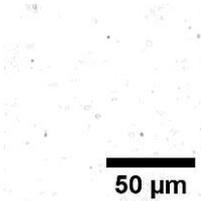
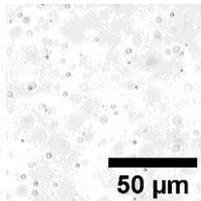
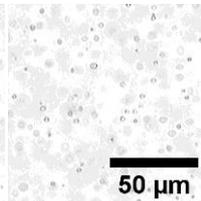
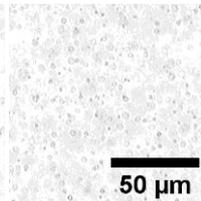
Abbildung 67: Kontaktwinkelmessungen (mit bidest. H_2O), sowie prozentuale ACN-Aufnahme der Polyacrylate (links) und Polymethacrylate (rechts) bei 25 °C in Abhängigkeit der Spacerlänge.

Bei den Kontaktwinkelmessungen konnte eine klare Korrelation des resultierenden Winkels zur Spacerlänge im Falle beider Polymerreihen beobachtet werden. Der Trend der steigenden Hydrophobizität mit zunehmender aliphatischer Kettenlänge s konnte ebenfalls über die prozentuale Massenaufnahme an ACN bestätigt werden. Die Lösungsmittelaufnahme wurde hierbei über Gleichung (38) bestimmt.^[288]

$$A_s = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \text{ wt\%} \quad (38)$$

Die Aufnahme A_s errechnet sich aus der Massendifferenz der Probe im trockenen W_d und gequollenen Zustand W_s . Im Direktvergleich beider Charakterisierungsmethoden zeigen sich einige Unterschiede. So weisen die Polymethacrylate gegenüber den Polyacrylaten niedrigere Kontaktwinkel im Falle der Proben mit $s = 8, 10, 12$ auf. Die Hydrophobizität der Matrix wiederum nimmt, wie auch bei den Polyacrylaten mit steigender aliphatischer Kettenlänge s stetig zu. Die Aufnahme von ACN bleibt hier zwischen den beiden Polymerarten im ähnlichen Bereich. Da die Kontaktwinkelmessung jedoch nicht alleine durch die Zusammensetzung der verwendeten Matrix, sondern auch die Hydrophilie an der Oberfläche beeinflusst wird, scheint diese im Falle der langkettigen Methacrylate höher auszufallen. Zu beachten ist, dass der Quellgrad eines Polymers über die FLORY-REHNER-Gleichung^[289] unmittelbar mit dem Quervernetzungsgrad zusammenhängt. So wurde stets die gleiche Menge an EGDMA eingesetzt, aber der tatsächliche Vernetzungsgrad hängt von den verwendeten Monomeren ab. Die kurzkettigen Polymethacrylate zeigen im Vergleich mit den Polyacrylaten eine etwas höhere ACN-Aufnahme. Der verantwortliche, niedrigere Quervernetzungsgrad resultiert dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit aus einer sterischen Hinderung der Methacrylat-Funktion während der Polymerisation. Abweichungen des Quervernetzungsgrads im niedrigen %-Bereich haben jedoch nur sehr geringen Einfluss auf die refraktiven Eigenschaften^[290] oder die Glasübergangstemperatur^[291].

Tabelle 31: Einordnung der Polymermaterialien in verschiedene Glistening-Kategorien, nach Anzahl der Vakuolen in der Fokusebene. Die Polymere wurden je 24 h bei 40 °C und 2,5 h bei 32 °C in isotonischer Kochsalzlösung temperiert und unter dem Mikroskop betrachtet (Objektiv: 20x / 0,5).

Kategorie	0	1	2	3	4
Exemplarische Abbildung					
Aufnahme, 20x Vergrößerung					
Vakuolen pro 0,2 mm ²	0 – 20	20 – 300	300 – 600	600 – 1000	> 1000
Mittelwert	10	160	450	800	> 1000

Zur Überprüfung der Glistening-Neigung wurden die Ronden der dargestellten Polymere einzeln in Rollrandgläsern mit 5 mL isotonischer Kochsalzlösung (0,9% NaCl) versetzt und für

24 h bei 40 °C inkubiert, bevor sie auf 32 °C abgekühlt und für 2,5 h bei dieser Temperatur gehalten wurden.^[292] Die Beurteilung des Glistening erfolgte mittels eines optischen Mikroskops, bei 20x Vergrößerung (NA = 0,5) unter Auszählung der entstandenen Vakuolen in der Fokusebene und pro 0,2 mm².

Während die genaue Entstehung von Glistening ist noch nicht vollständig aufgeklärt ist, besteht weitestgehend Einigkeit darüber, dass es sich um flüssigkeitsgefüllte^[63] Vakuolen oder „Taschen“ handelt, welche wahrscheinlich Wasser^[293] beinhalten. Der Brechungsindexunterschied zwischen den zahlreichen Mikrovakuolen ($d \geq 1 \mu\text{m}$) und der Polymermatrix verursacht dabei die Lichtstreuung.^[294] Bei den untersuchten Proben zeigten lediglich solche mit einer Glasübergangstemperatur von $T_g \leq 27 \text{ °C}$ Glistening-Verhalten unter den gewählten Bedingungen. Somit war der Test positiv für alle Polymethacrylate mit $s \geq 5$ und für alle Polyacrylate mit $s \geq 3$. Da das Phänomen noch nicht umfassend verstanden ist, werden von kommerziellen Linsenherstellern stets eigene, empirische Tests verwendet um das Glistening zu induzieren. Um nicht nur quantitative, sondern qualitative Aussage über das Glistening-Verhalten der Materialien treffen zu können, wurden die Proben daher verschiedenen Temperaturprofilen ausgesetzt und das Verhalten beobachtet. Der Temperaturgradient wurde dabei stückweise erhöht und die Proben jeweils nach 24 h in isotonischer NaCl-Lösung bei $T_1 = 30 \text{ °C}$, $T_2 = 35 \text{ °C}$ und $T_3 = 40 \text{ °C}$ auf $T_0 = 25 \text{ °C}$ abgekühlt (2,5 h). In Kombination mit eigens festgelegten Glistening-Kategorien (siehe Tabelle 31) erfolgte die Beurteilung der Schwere des Glistening. Für eine differenzierte Betrachtung erfolgte dabei die Einordnung einer Vakuolenzahl zwischen zwei Kategorien, falls diese um maximal 5% vom Grenzwert abweicht. Eine Übersicht der Ergebnisse beider Polymertypen ist in Abbildung 68 dargestellt.

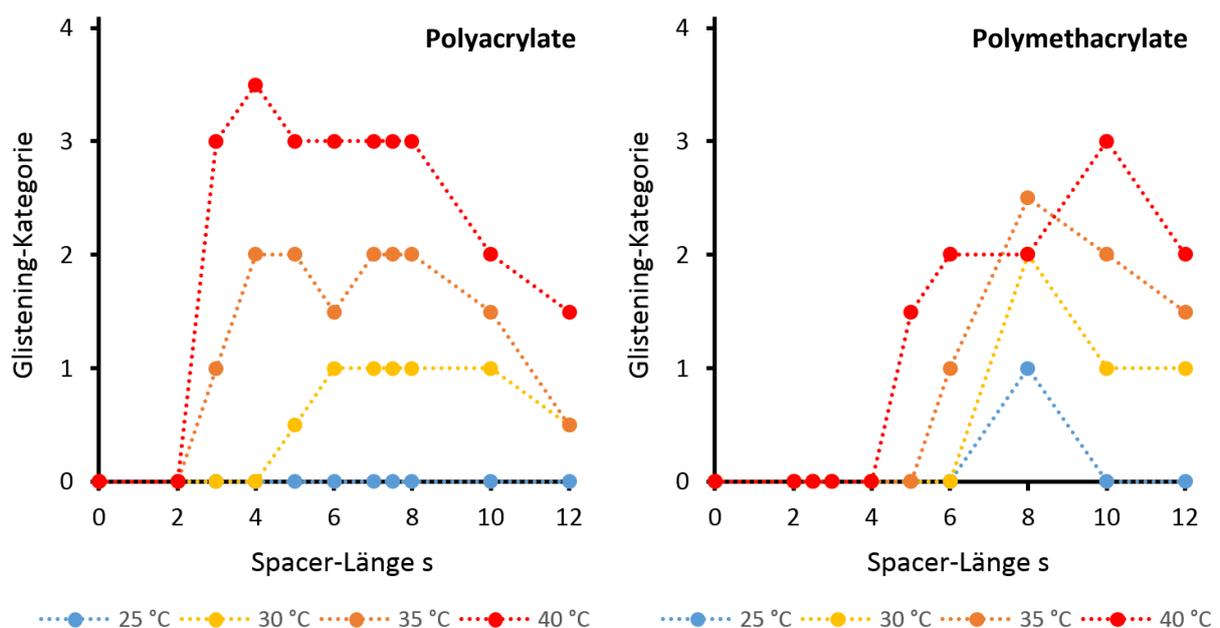


Abbildung 68: Ergebnisse der Glistening-Tests (bei 25 °C) der dargestellten Polymerproben ausgehend von der gezeigten Starttemperatur bei 30 °C, 35 °C und 40 °C. Die Einordnung erfolgte über mikroskopische Untersuchung nach den in Tabelle 31 festgelegten Kategorien.

Es konnte festgestellt werden, dass im Falle von Polymethacrylaten und besonders Polyacrylaten mit steigender aliphatischer Kettenlänge $s > 8$ die Glistening-Neigung merklich abnimmt. Die mittlere Partikelgröße beträgt dabei in allen Fällen unverändert etwa $d = 3,0 \mu\text{m}$. In Kombination mit den gemessenen Kontaktwinkeln legt das die Vermutung nahe, dass eine geringere Wasseraufnahme der langkettigen Polymere die Ausbildung zahlreicher Vakuolen verhindert. Besonders die Polymere mit einem Kontaktwinkel von $\Theta \gg 100^\circ$ zeigen hier besseres Glistening-Verhalten.

Auf der anderen Seite zeigten die Polymere mit kurzen Spacer-Einheiten ($s = 2 - 6$) ab einer gewissen Temperaturdifferenz einen sprunghaften Anstieg der Vakuolenzahl und damit eine starke Trübung. Daraus ergibt sich, dass bereits kleine Änderungen der Polymerhydrophilie, selbst im Fall eines hydrophoben Poly(meth)acrylats, und des Glaspunktes entscheidend für das Glistening-Verhalten und den späteren Einsatz als IOL-Material sind. Bei gleichem Vernetzer-Anteil und identischer Polymerisationstechnik kann die Anpassung hier, wie gezeigt, über die Änderung der aliphatischen Spacerlänge erfolgen. Vor dem ophthalmologischen Einsatz kann zudem eine weitere Optimierung über zugesetzte Additive im Rahmen der Copolymerisation erfolgen. Dieser Aspekt wird im Kapitel **4.3.7** noch einmal genauer beleuchtet.

Um eine langjährige Verweildauer des fertigen IOL-Materials im Auge zu simulieren, wurden Lichtechtheits- bzw. UV-Stabilitätstests der Polymere durchgeführt. Dabei kamen Blauwollstreifen als Referenzmaterial zum Einsatz. Bei dem Test wurden alle Proben mit einer Intensität von $I = 500 \text{ W/m}^2$ bestrahlt und jeweils nach 61,5 h, 132,0 h, 198,5 h und 266,0 h mit einem Farbmessgerät analysiert. Die erhaltenen Werte im $[L^*, a^*, b^*]$ -Farbraum wurden, nach Formel (39)^[295], in den entsprechenden Farbabstand ΔE zum Zeitpunkt t umgerechnet.

$$\Delta E_{t,0} = \sqrt{(L_t^* - L_0^*)^2 + (a_t^* - a_0^*)^2 + (b_t^* - b_0^*)^2} \quad (39)$$

Dabei konnten die Messungen vor Bestrahlung, zum Zeitpunkt $t = 0$, jeweils als Referenz eingesetzt werden (L_0^*, a_0^*, b_0^*). Die erhaltenen ΔE -Werte wurden mit den entsprechenden Blauwollstreifen in ihren 8 verschiedenen Kategorien unter gleichen Bestrahlungsbedingungen verglichen und in die höchstmögliche Kategorie eingeordnet, die sie erreichen. Die detaillierten Ergebnisse der ΔE -Messungen können dem Anhang, Tabelle **48** entnommen werden. Nachfolgend sind in Tabelle **32** die Ergebnisse in Form der jeweiligen Lichtechtheits-Kategorien der synthetisierten Polymerproben zusammengefasst.

Tabelle 32: Ergebnisse der Lichtecktheits tests mit den entsprechenden Blauwoll-Kategorien aller Acrylat- und Methacrylat-Polymere auf oPP-Basis, nach 266 h bei einer Bestrahlung mit 500 W/m².

s_{mittel}	0	2	2,5	3	4,0	5	6	7,0	7,5	8	10	12
Methacrylate	5	6	6	5	5	5	5	---	---	5	5	5
Acrylate	6	6	---	5	5	5	5	6	5	6	5	6

Die synthetisierten Copolymere sind durch den Einsatz einer Dezimalzahl für s gekennzeichnet.

Nach der DIN-Norm 53952 ist eine Probe der Kategorie 5 als "gut" und eine der Kategorie 6 als "sehr gut" definiert.^[296] Es zeigt sich, dass der Einbau einer längeren aliphatischen Kette, welcher einer molekularen Verdünnung der HRI-Einheit entspricht, keinen signifikanten Einfluss auf die UV-Stabilität des synthetisierten Polymers hat. Während, wie in Abbildung 64 gezeigt, die Direktanbindung ohne Spacer zu einem leicht bathochromen Shift der Absorption und somit höheren Energieeintrag in diesem Bereich führt, sind hier hinsichtlich der Lichtecktheit keine Einbußen zu den Polymeren mit Spacer messbar. Auch die erzeugten Copolymersysteme sind allesamt mindestens der Kategorie 5 zuzuordnen und zeigen keine stabilitätstechnischen Auffälligkeiten. Der Photostabilitätstest über den gesamten Zeitraum von 266,0 h entspricht dabei nach DIN EN ISO 14971-5^[250] einer Bestrahlungsdauer von 4,2 Jahren bei durchschnittlich 8 h Sonnenexposition pro Tag. Auch nach diesem Zeitraum war strukturell keine Änderung der Polymerproben nachweisbar, was durch einen Vergleich der IR-Spektren vor- und nach Bestrahlung deutlich wird. Dem finalen Polymer zur Weiterverarbeitung als IOL wird zudem verpflichtend noch ein UV-Absorber zugesetzt welcher die UV-Stabilität des Materials weiter erhöht. Die erhaltenen Daten der vorgestellten HRI-Homopolymere sind somit hinsichtlich der geplanten Anwendung sehr vielversprechend.

4.2.7 Übertragung auf andere Polymersysteme

Durch die umfangreichen thermischen und optischen Charakterisierungen des gewählten Modellsystems konnten einige generelle Zusammenhänge zwischen den drei Kernparametern für IOL-Materialien abgeleitet werden. Die Optimierung des Glaspunktes der Polymere über eine Verlängerung des aliphatischen Spacers hatte in jedem Fall eine Absenkung des Brechungsindex zur Folge. Jedoch verlief dieser Zusammenhang im gemessenen Modellbereich $0 \leq s \leq 12$ nicht linear, sondern vielmehr exponentiell (Abbildung 69). Auch wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den Polyacrylaten und Polymethacrylaten festgestellt. Während beide Derivate zunächst, bis zu einer Spacerlänge von $s = 5$, parallel verlaufen, so zeigten sich oberhalb dieser Marke die Methacrylate überraschenderweise überlegen hinsichtlich des genannten Verhältnisses. Die Ursache liegt hier wohl in der deutlich schlechteren Ausgangsposition der sterisch anspruchsvolleren Polymethacrylate, welche stärker von der durch den aliphatischen Spacer dazugewonnenen Flexibilität profitieren.

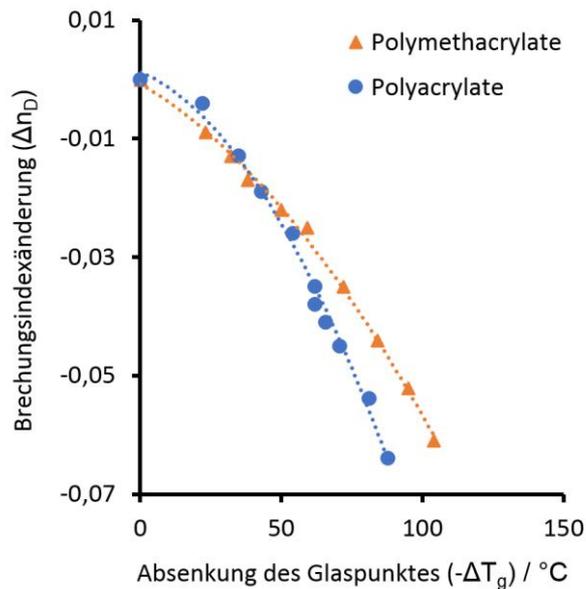


Abbildung 69: Gemessene Brechungsindexänderung im Verhältnis zur erreichten Glaspunkt-Absenkung der synthetisierten Polyacrylate und Polymethacrylate durch Spacermodifikation.

Zur Überprüfung einer generellen Anwendbarkeit des gezeigten Zusammenhangs zur Berechnung und zum Design flexibler HRI-IOL-Materialien können zuvor in der Arbeitsgruppe veröffentlichte Daten von Umbelliferon-basierten Polymeren eines vergleichbaren Aufbaus mit verschiedenen aliphatischen Kettenlängen genutzt werden (Abbildung 70).^[297–299]

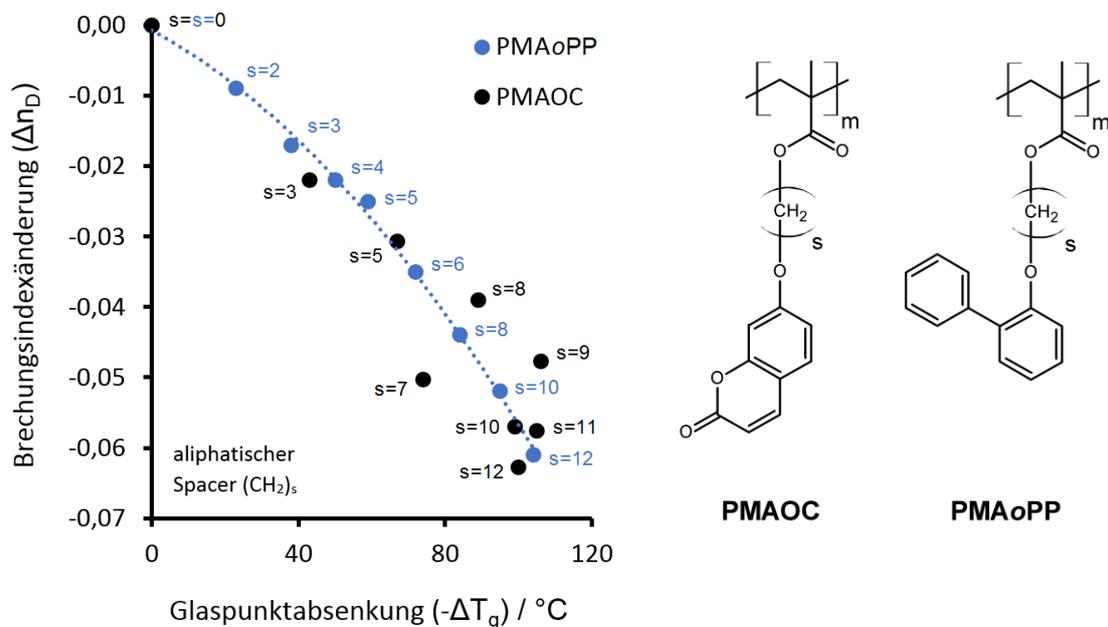


Abbildung 70: Vergleich zwischen der ermittelten Brechungsindexänderung bei Optimierung von T_g über einen aliphatischen Spacer der Länge s (PMAoPP) und synthetisierten Polymethacrylaten auf Umbelliferon-Basis (PMAOC), ebenfalls mit einem aliphatischen Spacer der Struktur (CH₂)_s.^[297–299]

Beim Vergleich des ermittelten Zusammenhangs zwischen der Spacerlänge und den Kernparametern mit den neu gewählten Polymerproben (PMAOC) zeigt sich eine Bestätigung des Modells. Zwar sind Ausreißer erkennbar (siehe PMAOC, $s = 7$), aber unter Berücksichtigung der strukturell unterschiedlichen HRI-Einheiten können sehr gute Näherungen getroffen werden. Essentiell ist sicherlich die Beibehaltung des gewählten Aufbaus aus HRI-Einheit, Spacer und polymerisierbarer Gruppe. Unter diesen Voraussetzungen bieten die gezeigten Methoden eine einfache Möglichkeit zur Optimierung neuartiger HRI-Polymere hinsichtlich der genannten Parameter. Durch Verlängerung der aliphatischen Spacerkette können sowohl die Glasstemperatur T_g , als auch die ABBE-Zahl (Abbildung 71) verbessert werden, um die anvisierten Ziele für IOL-Implantate erreichbar zu machen.

Nach Bestimmung der entsprechenden Abhängigkeiten zwischen den drei Kernparametern anhand des Modellsystems *ortho*-PP-(CH₂)_s-A/MA wurden die idealen Spacer-Längen für die isomeren Polymere auf *meta*- und *para*-Phenylphenol-Basis berechnet, welche notwendig sind um als Homopolymer die gesetzten Anforderungen als IOL-Material zu erfüllen. Letztere wurden dabei konkret als $T_g \leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D \geq 1,580$ und $v_A \geq 30$ definiert.

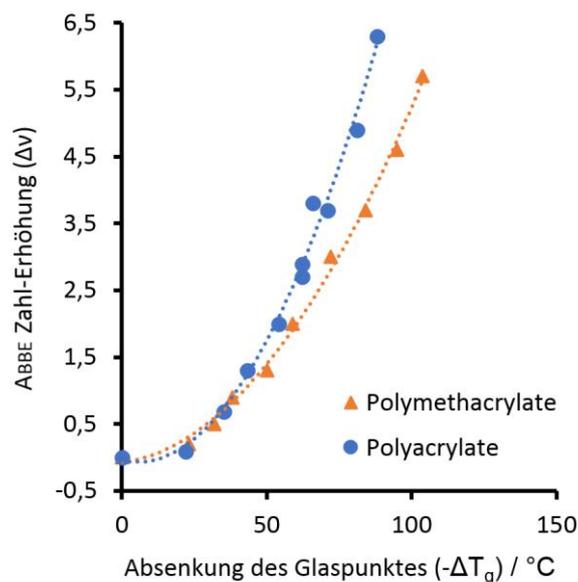


Abbildung 71: Ermittelte ABBE-Zahl-Verbesserung relativ zur Absenkung des Glaspunktes während der aliphatischen Spacer-Anpassung für die dargestellten Polyacrylate und Polymethacrylate.

Ausgehend von den physikalischen Eigenschaften der direkt angebotenen Polyacrylate und Polymethacrylate (Tabelle 24) beider HRI-Einheiten (*m*-PP, *p*-PP) wurden dabei die theoretischen Werte von T_g , n_D und v_A über die ermittelten Abhängigkeiten berechnet. Als geeignete Kettenlänge der aliphatischen Spacer konnte dabei $s = 6$ im Falle des *meta*-Derivats und $s = 12$ im Falle des *para*-Derivats berechnet werden. Die entsprechenden *Precursor* und Monomere wurden anschließend synthetisiert und nach identischer Methode photochemisch

polymerisiert, um die gewünschten Polymere zu erhalten. Die experimentell bestimmten Eigenschaften der Materialien sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Optische und thermische Eigenschaften der synthetisierten Polymere, basierend auf isomeren HRI-Einheiten mit optimierten Spacerlängen.

HRI-Einheit	s	Art	$n_{D,exp.}$	$v_{exp.}$	$T_g / ^\circ C$	$T_{m,HRI} / ^\circ C$	Eigenschaften
<i>o</i> -Phenylphenol	6	A	1,580	29,7	0	56	amorph
<i>o</i> -Phenylphenol	6	MA	1,581	30,7	13	56	amorph
<i>m</i> -Phenylphenol	6	A	1,586	29,7	0	78	amorph
<i>m</i> -Phenylphenol	6	MA	1,589	29,4	14	78	amorph
<i>p</i> -Phenylphenol	6	A	1,668 ^a	21,1 ^a	42	165	krist., $T_c = 52 ^\circ C$
<i>p</i> -Phenylphenol	6	MA	1,588	29,0	50	165	amorph
<i>p</i> -Phenylphenol	12	A	1,618 ^a	29,9 ^a	53	165	krist., $T_c = 65 ^\circ C$
<i>p</i> -Phenylphenol	12	MA	--- ^b	--- ^b	71	165	krist., $T_c = 98 ^\circ C$

^a Ermittelt über Messungen unterhalb der Glasübergangstemperatur und *clearing*-Temperatur.

^b Konnte aufgrund der hohen Kristallinität und Lichtstreuung der Probe nicht bestimmt werden.

Es konnte ermittelt werden, dass die anvisierten Anwendungsparameter im Falle der Polymere auf *ortho*- und *meta*-Phenylphenol-Basis jeweils bei einer präferierten Kettenlänge von $s = 6$ erreicht werden. Die erhaltenen Werte der unbekanntenen *meta*-Derivate entsprechen fast vollständig den gesetzten Erwartungen. Die synthetisierten Polymere auf Basis des mesogenen *para*-PP hingegen zeigen spezielles Verhalten hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, insbesondere bei Temperaturwechsel (Abbildung 72).

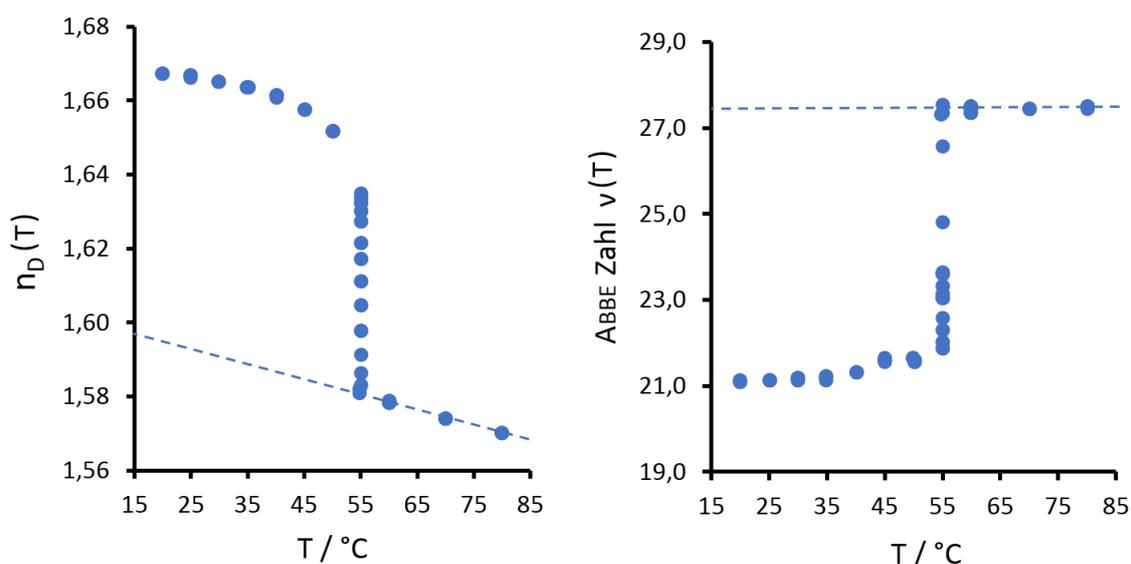


Abbildung 72: Temperaturabhängiger Brechungsindex- (links) und ABBE-Zahl-Verlauf (rechts) eines Homopolymers bestehend aus Poly(*para*-phenylphenol-hexylacrylat).

Es konnten, über lichtmikroskopische Untersuchungen auf einer beheizbaren Probenfläche, die *clearing*-Temperaturen T_c der dargestellten Polymere ermittelt werden. Unterhalb dieser Temperatur ordnen sich die kristallinen Bereiche der Polymere direkt aneinander an. Das ansonsten transparente Polymer wird opak und zeigt, aufgrund der starken Dichteerhöhung, zudem andere Messergebnisse hinsichtlich des Verlaufs von n_D und v_A . Die Anlagerung der mesogenen aromatischen Einheiten führt zu höheren Brechungsindizes und niedrigeren $ABBE$ -Zahlen als theoretisch angenommen. Zudem erhöht sich der gestreute Anteil des Lichtes im sichtbaren Bereich stark, was einerseits zu leichten Verfälschungen der Messergebnisse führen kann, aber zumindest das Material unterhalb dieser T_c grundsätzlich für ophthalmologische Anwendungen im geplanten Sinne disqualifiziert. Die gemessenen Werte für T_c sind, bei den betroffenen Polymeren, in Tabelle 33 zusammengefasst. Für das vorgestellte Optimierungsmodell ist daher die Einsetzbarkeit im Falle von Polymeren mit mesogener HRI-Einheit limitiert. Dies gilt insbesondere für IOL-Materialien, da hier eine niedrige Kristallinität und hohe Transparenz gewährleistet sein muss (Abbildung 73).

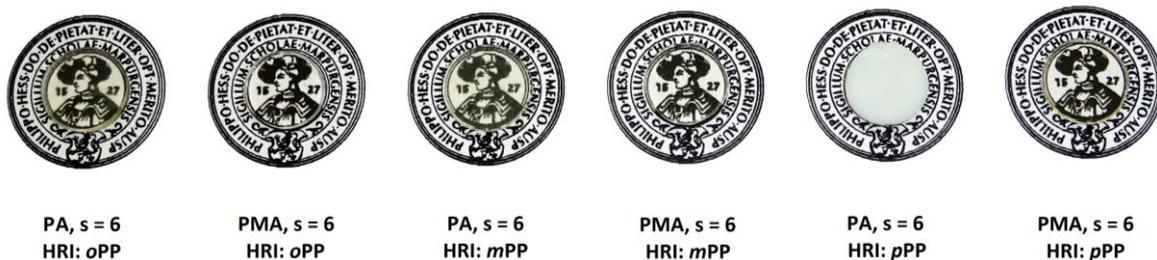


Abbildung 73: Übersicht von Ronden der verschiedenen Polymere bei 25 °C mit *ortho*-, *meta*-, bzw. *para*-Phenylphenol (*oPP*, *mPP*, *pPP*) als HRI-Gruppe. Die eingebrachten Spacer sind $-(CH_2)_{s=6}-$ Einheiten und die Polymere entsprechend auf Acrylat- (PA) und Methacrylat- (PMA) Basis.

4.2.8 Zusammenfassung Kapitel 4.2

Zur Optimierung der Eigenschaften eines Polymersystems zum Einsatz als ophthalmologisches Implantat können verschiedene Ansätze gewählt werden. Im vorliegenden Kapitel lag der Schwerpunkt auf dem Einbau und der Modifikation eines aliphatischen Spacers in der Polymerstruktur zur Einstellung der physikalischen Kernparameter T_g , n_D und v . Dafür wurden zunächst 6 Homopolymere auf der Basis von Biphenyl-Isomeren ohne Spacer-Einheit synthetisiert. Dieses *Screening* dient der Festlegung eines vielversprechenden Ausgangspunktes zur nachfolgenden Optimierung via Spacervariation. Nach vollständiger Charakterisierung wurde das *ortho*-Phenylphenol-Isomer als HRI-Einheit ausgewählt und im Anschluss 14 verschiedene quervernetzte Poly(meth)acrylat-Homopolymere mit Spacerlängen zwischen $s = 2 - 12$ synthetisiert. Zudem wurden noch 5 binäre Copolymere aus den dargestellten Monomeren abgemischt, um mögliche Unterschiede in den Trends sichtbar zu machen.

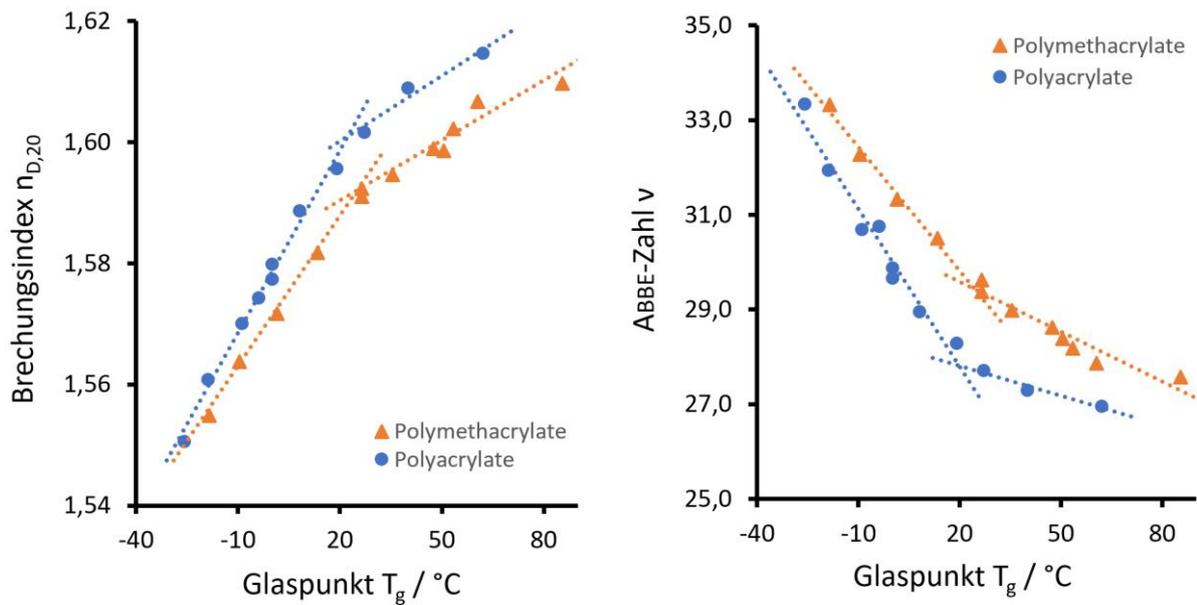


Abbildung 74: Vergleich der Brechungsindizes (links) und ABBE-Zahlen (rechts) in Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur für alle synthetisierten Homo- und Copolymere auf ortho-Phenylphenol-Basis. Pro Datenreihe (A/MA) wurden jeweils zwei lineare Anpassungen vorgenommen.

Vor der Darstellung der Polymere wurden dabei die theoretisch nach LORENTZ-LORENZ erwarteten optischen Eigenschaften unter Verwendung der experimentellen Daten der HRI-Einheit berechnet. Nach der Polymersynthese zeigten sich relativ gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten und nach umfassender Charakterisierung der Polymere konnten zudem generelle Abhängigkeiten zwischen den drei Parametern T_g , n_D und v_A abgeleitet werden. Auch hier konnten signifikante Unterschiede zwischen den Polyacrylaten und Polymethacrylaten ermittelt werden. Während lediglich ein kleiner Brechungsindexunterschied zwischen den Polymeren der Acrylate und Methacrylate in Abhängigkeit ihrer Spacerlänge s beobachtet werden konnte, ist der Einfluss auf die Glasübergangstemperatur immens. Bei Auftragung des jeweiligen Brechungsindex bei 20 °C in Abhängigkeit des gemessenen T_g (Abbildung 74, links), wird der relative Vorteil der Polyacrylate deutlich. Während für die ABBE-Zahlen wiederum nur kleine Unterschiede erwartet werden, kann eine deutliche Verbesserung mit steigenden Kettenlängen beobachtet werden. Auch die Unterschiede zwischen beiden Polymerklassen waren deutlich messbar. Hinsichtlich des Verhältnisses von ABBE-Zahl zu Glaspunkt zeigten die Polymethacrylate überraschend bessere Ergebnisse als die Polyacrylate (Abbildung 74, rechts).

Wie erwähnt steigt die Komplexität des vorgestellten Multiparametersystems aufgrund der direkten Abhängigkeiten von T_g , n_D und v_A , welche für flexible optische Materialien gleichermaßen relevant sind, zusätzlich an. Um diese Abhängigkeiten final zu visualisieren, wurden relative Bereiche für die drei Parameter eingeführt (Tabelle 34). Der 50%-Wert innerhalb der definierten Grenzen wurde in jedem Fall als Zielwert festgelegt, welcher jedes Material erreichen sollte, um als Homopolymer für die IOL-Anwendung einsetzbar zu sein.

Wichtig ist, auf die Achsenumkehrung bei T_g hinzuweisen, da hier das Polymer unter dem kritischen Wert von 25 °C bleiben sollte, um eine ausreichende Flexibilität zu gewährleisten.

Tabelle 34: Festgelegte Bereiche für jeden Kernparameter auf der relativen Spider-Plot-Auftragung.

Kategorie	Einheit	0%	50%	100%
Glasübergangstemperatur (T_g)	°C	100	25	-50
Brechungsindex ($n_{D,20}$)		1,530	1,580	1,630
ABBE-Zahl (v_A)		25,0	30,0	35,0

In Abbildung 75 sind die gemessenen Eigenschaften jedes Homopolymers in einem *Spider-Plot* dargestellt. Der Bereich mit als unzureichend eingeordneten Parametern (< 50%) ist auf jeder Achse markiert, wodurch sich in Summe der dargestellte rote Wertebereich ergibt.

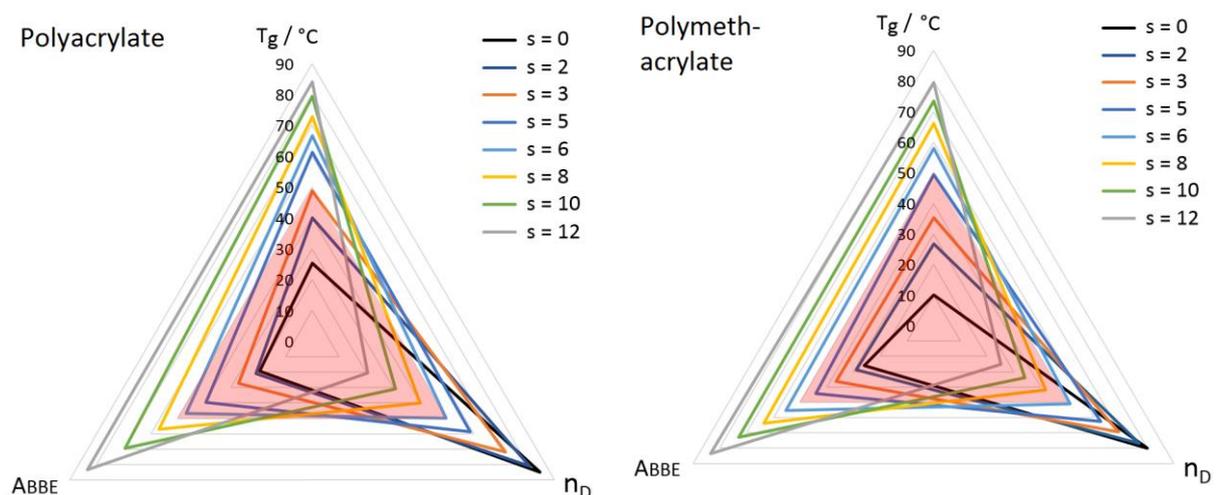


Abbildung 75: Spider-Plot aller drei Kernparameter zur Visualisierung ihrer direkten Abhängigkeit auf Basis der Polyacrylat- (links) und Polymethacrylat- (rechts) Homopolymere mit oPP als HRI-Einheit. Die relativen Grenzen sind jeweils $100\text{ °C} \geq T_g \geq -50\text{ °C}$, $1,530 \leq n_D \leq 1,630$ und $25,0 \leq v_A \leq 35,0$.

Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine Optimierung des gewählten Polymers hinsichtlich seiner Eigenschaften im gewählten Einsatzgebiet, ausgehend von einem spröden, direkt angebundenen Polyacrylat bzw. Polymethacrylat. Diese Methode wurde überprüft durch Anwendung auf die zwei verbleibenden *meta*- und *para*-Isomere der vorgestellten Biphenyl-HRI-Einheit. Unter Verwendung der gesammelten Daten wurden die nötigen Spacerlängen entsprechend berechnet, dass jene Polymere mit dem höchsten Brechungsindex und ausreichender Flexibilität ($T_g < 35\text{ °C}$) erhalten werden. Im Falle der amorphen Polymere wurden die gewünschten Werte nach der Synthese erreicht, wobei die

ABBE-Zahl, durch ein Absinken unter $v = 30$ hier das limitierende Element darstellte. Dies

macht sie sehr attraktiv für die Entwicklung neuartiger IOLs, da die erreichten Brechungsindizes gleichzeitig deutlich höher sind, als bei jenen Materialien, die aktuell eingesetzt werden. Die Polymere mit mesogener Einheit (*para*-Phenylphenol) zeigen aufgrund der hohen Kristallinität erhebliche Abweichungen von den berechneten Eigenschaften. So konnte in den entsprechenden Fällen eine *Clearing*-Temperatur ermittelt werden, welche den transparenten Bereich des Materials definiert (Abbildung 73), sowie starken Einfluss auf n_D und v zeigt.

Abgesehen von den Kernparametern wurden weitere anwendungsspezifische Eigenschaften der Polymere untersucht. So konnte ein deutlicher Trend hinsichtlich des Glistening-Verhaltens der synthetisierten Materialien ermittelt werden, welcher aus dem vorherrschenden Glaspunkt und der jeweiligen Hydrophilie resultiert. Letzterer wurde über Kontaktwinkelmessungen und temperaturabhängige Quellversuche ermittelt. Die UV-Stabilität der Polymere war äußerst zufriedenstellend und erreichte im Einzelfall mindestens eine Bewertung von „gut“ (Kat. 5+, DIN-Norm 53952), unabhängig von der gewählten aliphatischen Spacerlänge.

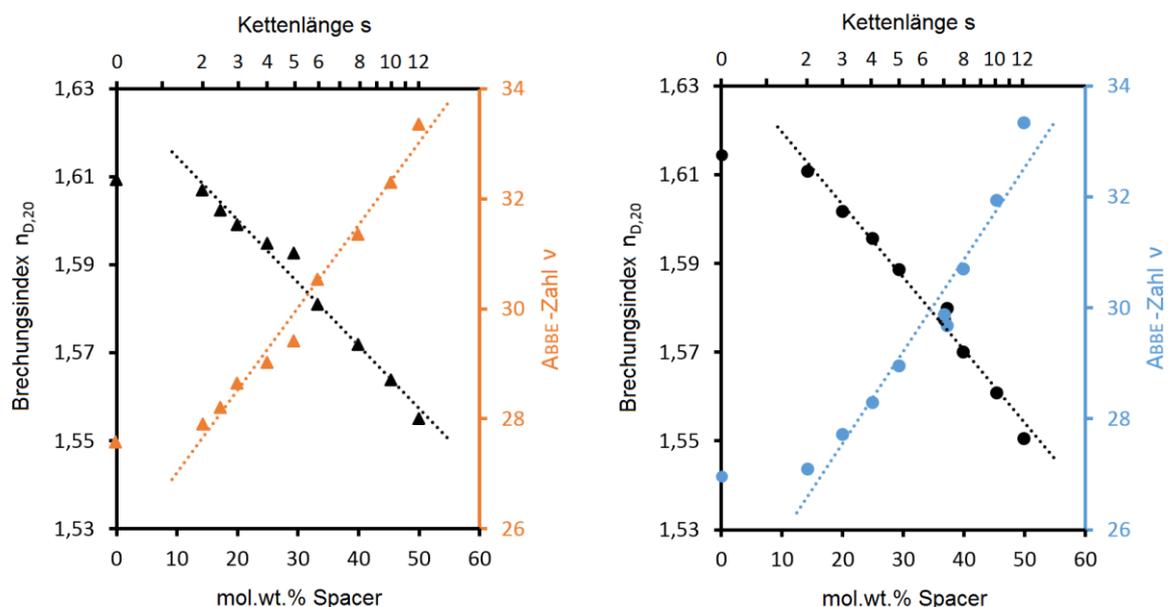


Abbildung 76: Vergleich zwischen den gemessenen Brechungsindizes n_D und ihrer ABBE-Zahlen v aller Methacrylat- (links) und Acrylat- (rechts) Polymere in Abhängigkeit ihres prozentualen Spacer-Anteils.

Hinsichtlich der dargestellten binären Copolymere zeigt sich ein Verhalten entsprechend der mittleren Kettenlänge $s_{\text{mittel}} = p_1 \cdot s_1 + p_2 \cdot s_2$ mit den prozentualen Massenanteilen p_1 und p_2 , sowie den aliphatischen Kettenlängen s_1 und s_2 beider Monomere. Bei Verwendung des gezeigten dreigliedrigen Aufbaus aus HRI-Einheit, Spacer und polymerisierbarer Gruppe ergeben sich die ermittelten, näherungsweise linearen Abhängigkeiten des T_g , n_D und v vom

molaren Gewichtsanteil des Spacers am Gesamtpolymer. Eine graphische Darstellung erfolgt in Abbildung **76** für die Polymethacrylate (links) und Polyacrylate (rechts).

Dies ermöglicht es, die Flexibilität eines gewählten Polymers durch Absenkung des T_g ausreichend zu erhöhen um als IOL-Material einsetzbar zu sein. Auf die Verwendung externer Weichmacher kann, wie bereits erwähnt, im Falle dieser medizinischen Implantate nicht zurückgegriffen werden. Die gezeigte Strategie kann als Ergänzung zur üblichen Copolymerisation gesehen werden (siehe Kapitel **4.3**) ohne dabei Nachteile wie Monomer-Unverträglichkeiten hinsichtlich Löslichkeit oder Reaktivität aufzuweisen. Durch weitere Fortschritte auf diesem Gebiet sollte es möglich sein die Entwicklung neuartiger flexibler HRI-Materialien für optische Anwendungen zu beschleunigen, um den gestiegenen medizinischen Bedarf auf diesem Gebiet zu decken.

4.3 Einfluss der aromatischen HRI-Funktion

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde bereits ausführlich auf die Einflüsse der polymerisierbaren Gruppe und der Spacer-Einheit auf die anwendungsrelevanten Parameter eines Polymers für den ophthalmologischen Einsatz eingegangen. Zudem wurden zahlreiche neuartige Polymere vorgestellt, welche sich unterschiedlich gut geeignet für diesen Einsatzzweck zeigten. Abschließend gilt es, über gezielte Variation der hochbrechenden Einheit ideale funktionelle Gruppen für die Anwendung in ophthalmologischen Polymeren zu ermitteln. Ziel ist, ein unter den gewählten Bedingungen möglichst hochbrechendes Polymer mit relativ niedrigem Glaspunkt zu designen, welches im Anschluss über Polymerisation mit geeigneten Co-Monomeren noch einem Feintuning unterzogen werden kann.

Dabei soll zunächst die präferierte Größe des aromatischen Systems festgelegt werden. Je größer das konjugierte π -System, desto bathochromer verschoben ist in der Regel das Absorptionsspektrum. Dies hat wiederum, wie bereits gezeigt, einen negativen Einfluss auf die ABBE-Zahl des Materials. Hier gilt es, die optimale Balance zwischen den gegenläufigen Einheiten Refraktion und Dispersion zu finden. Keinesfalls sollte das Polymer die Sicht beeinträchtigen, daher sind die HRI-Einheiten, welche im Bereich zwischen 390 – 780 nm^[300] absorbieren, bereits zu Anfang auszuschließen. Zu diesem Zweck wurden spektroskopische Messungen verschiedener organischer Derivate angefertigt (Abbildung 77), um im Rahmen des nachfolgenden *Screenings* einen favorisierten Startpunkt für die Synthese der HRI-Gruppe auszuwählen.

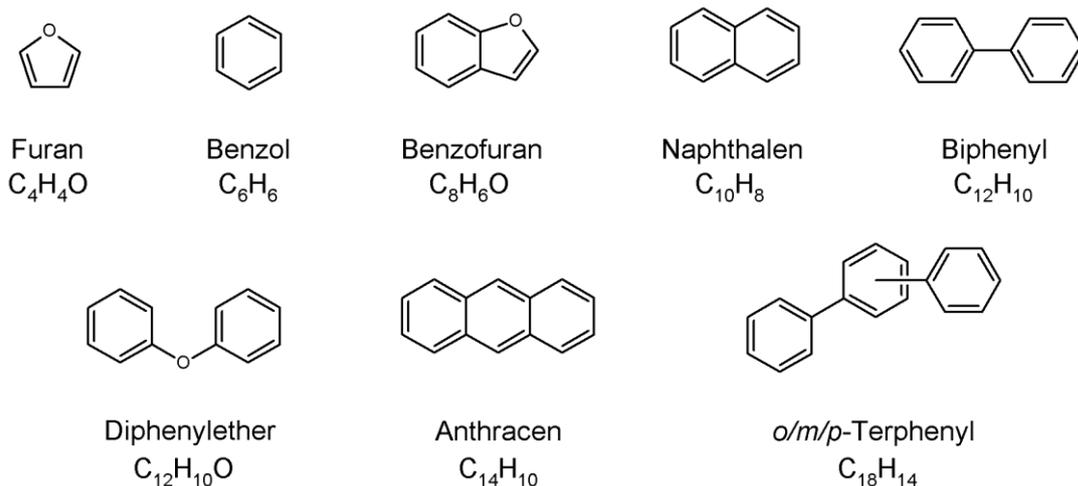


Abbildung 77: Strukturen und Summenformeln verschiedener Mono-, Bi- und Triaryl-Verbindungen.

Zur ersten Einschätzung der optischen Eigenschaften wurden UV/Vis-Spektren der verschiedenen aromatischen Verbindungen aufgenommen. Die gemessenen Spektren der gezeigten Verbindungen sind in Abbildung 78 zusammengefasst. Die Spektren wurden dabei im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm bis 800 nm mit einer Probenkonzentration von

jeweils 0,40 mmol/L aufgenommen. Die Lösungen wurden in einer Quarzglasküvette der Dicke $d = 10$ mm bestrahlt.

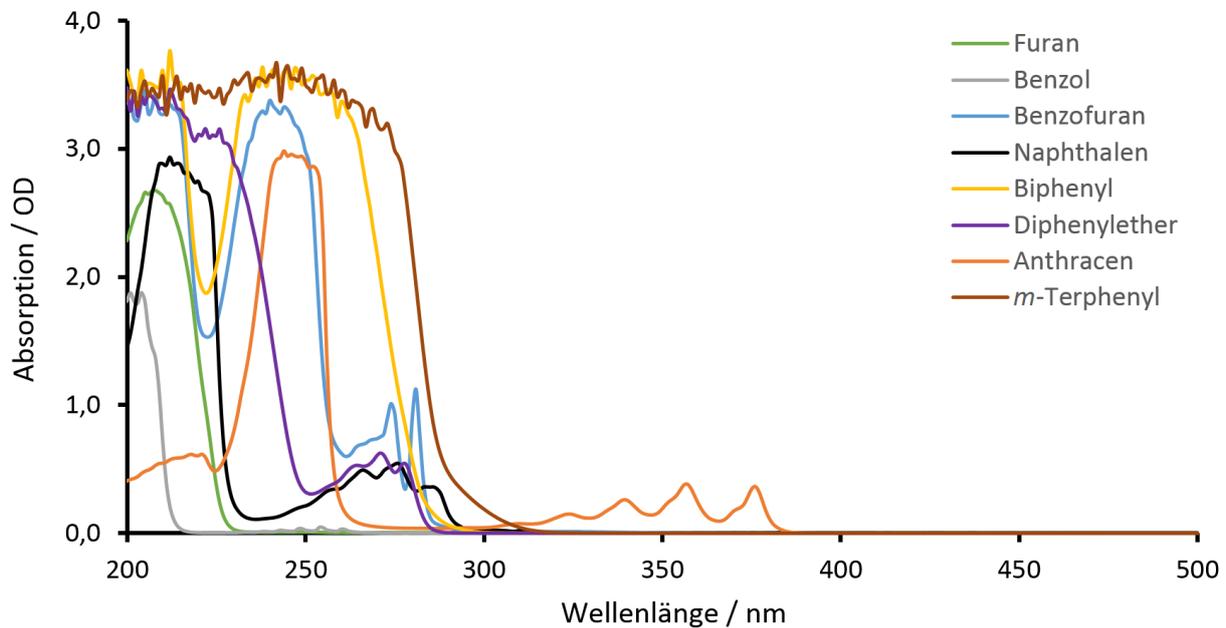


Abbildung 78: Vergleich der UV/Vis-Spektren verschiedener aromatischer Verbindungen mit unterschiedlicher Ringgröße und Verknüpfung, bei identischer Konzentration ($d = 10$ mm, $c = 0,40$ mmol/L in $ACN_{HPLC-grade}$).

Wie erwartet zeigt das anellierte Ringsystem des Anthracens, bestehend aus drei aromatischen Ringen, bereits eine starke Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Auch die Terphenyl-Spezies absorbiert bereits unterhalb von $\lambda = 300$ nm. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt, wenn die HRI-Einheit zur Polymersynthese an den gewählten Spacer angebunden wird. Wie zuvor beobachtet ist hier der bathochrome *Shift* am stärksten bei direkter Anbindung an die polymerisierbare Einheit über eine Ester-Funktion (Kapitel 4.2.5).

Vielversprechend hinsichtlich der Absorptionsspektren sind die Biaryl-Derivate Benzofuran, Naphthalen, Diphenylether und das bereits vorgestellte Biphenyl. Während das Verhältnis von Refraktion R zu Dispersion ΔR , aufgrund der eingegrenzten Atomauswahl, in allen Fällen sehr ähnlich ist, so stehen bei den verbleibenden aromatischen Einheiten primär die thermischen Eigenschaften im Vordergrund. Auf diese kann insbesondere durch Wahl der Verknüpfungsart der beteiligten aromatischen Gruppen Einfluss genommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei die anellierte, sowie starre und bewegliche Verknüpfung näher untersucht. In Kapitel 4.1.5 konnte gezeigt werden, dass die starr verknüpften Spezies deutlich höhere Glaspunkte aufweisen, als die beweglich verknüpften Derivate (Vgl. Tabelle 15). Das anellierte aromatische System sollte sich dabei im Polymer ähnlich verhalten, wie das starr verknüpfte, jedoch mit leichten Einbußen von T_g und v_A aufgrund des erleichterten π -Stackings zwischen den planaren Aromaten.

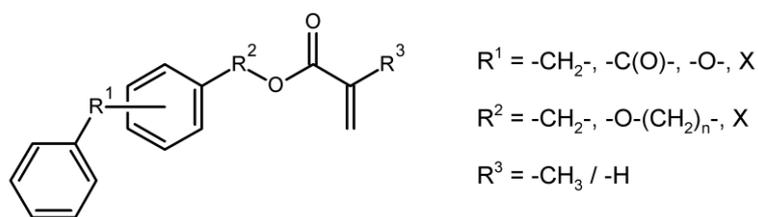


Abbildung 79: Schematische Darstellung des Aufbaus eines flexiblen Monomers mit Biaryl-Einheit.

Hinsichtlich der Eignung als HRI-Einheit für ein flexibles Polymer hatte sich bei den Biaryl-Spezies bereits das beweglich verknüpfte *ortho*-Phenylphenol und Diphenylmethan positiv hervorgetan (Kapitel 4.1.5). Die Designstrategie für eine vielversprechende HRI-Gruppe geht daher von flexibel verknüpften, nicht anellierten aromatischen Einheiten mit einer Ringgröße C_6 aus. Ein exemplarisches Schema für ein mögliches Monomer ist in Abbildung 79 dargestellt.

4.3.1 Synthese verknüpfter aromatischer Monomere

Ausgehend von der festgelegten Design-Strategie wurden zahlreiche Monomere mit flexibel verknüpften HRI-Funktionen, bestehend aus zwei aromatischen Benzolringen, dargestellt. Durch die möglichst einfache Gestaltung sollen zunächst generelle Abhängigkeiten zwischen der gewählten Struktur, Substitution und den resultierenden Eigenschaften der fertigen Polymere abgeleitet werden. Im ersten Abschnitt steht die Verknüpfung beider aromatischer Ringe im Vordergrund. Dafür wird zunächst auf den Spacer verzichtet und die Monomere, ausgehend von kommerziell erhältlichen, oder zumindest über wenige Stufen darstellbaren, aromatischen Alkoholen synthetisiert. Zur experimentellen Untersuchung wurden eine Ether-, eine Keto- und eine Alkyl-Gruppe als verknüpfende Einheit zwischen beiden Aromaten ausgewählt. Zu erwarten ist, dass die beiden Derivate mit Ether- und Alkyl-Einheit aufgrund der besseren Drehbarkeit hinsichtlich des Glaspunktes überlegen sind. Die Spezies mit Keto-Gruppe wiederum sollte einen höheren Brechungsindex als die zuvor genannten aufweisen.

Zur Klärung der Frage wie groß der quantitative Gewinn des Verhältnisses von Brechungsindex zu Flexibilität (nach T_g) im Falle der Einbringung einer zweiten aromatischen Einheit im Polymer ist, wird zudem das entsprechende Monomer auf Phenoxybenzylalkohol-Basis synthetisiert um den Vergleich zum kommerziell verfügbaren Monomer auf Benzyl-Basis (BnMA) zu ermöglichen. In Abbildung 80 sind die entsprechenden Monomere, sowie ein schematischer Syntheseweg dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde dabei im Falle der Monomer- und Polymerabkürzungen auf das Präfix der Substitution verzichtet. Die Unterscheidbarkeit ist durch die Wahl der Abkürzungen jedoch weiterhin gewährleistet.

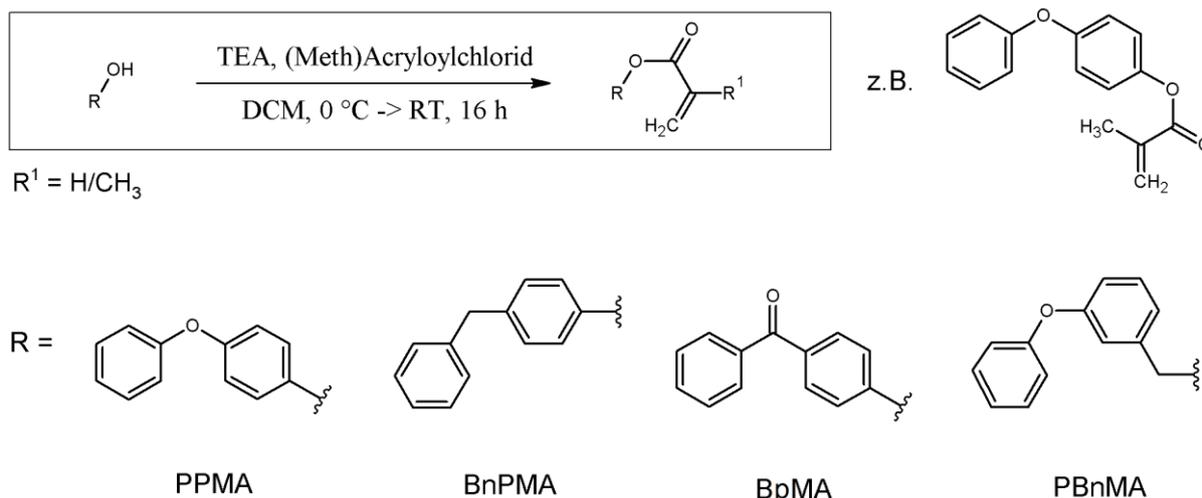


Abbildung 80: Reaktionsübersicht zur Darstellung von Monomeren mit direkter Anbindung an eine Biaryl-Einheit über einen einstufigen Mechanismus.

Für die Synthese von *para*-Phenoxybenzylmethacrylat (PBnMA), *para*-Benzylphenylmethacrylat (BnPMA), *para*-Benzophenonmethacrylat (BpMA) und *para*-Phenoxyphenylmethacrylat (PPMA) wurde dabei jeweils der entsprechende alkoholische Precursor verwendet (siehe Kapitel 6.11). Die eingesetzten Alkohole wurden zuvor im Vakuum intensiv getrocknet und in einer ausreichenden Menge trockenem Dichlormethan unter Schutzgas-Atmosphäre mit (Meth)Acryloylchlorid und Triethylamin als Hilfsbase in der EINHORN-Variante einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion^[281] umgesetzt. Nach Reaktionsende wurden die Monomere dabei allesamt säulenchromatographisch aufgereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Vor der photochemischen radikalischen Polymerisation, welche nach der in Kapitel 6.14 beschriebenen Methode erfolgte, wurden die Monomere vollständig charakterisiert.

Im Falle zweier der vier vorgestellten HRI-Einheiten wurden zudem die entsprechenden Polymere mit aliphatischer Spacer-Einheit synthetisiert. Es konnte bereits gezeigt werden, dass der Spacer einen massiven Einfluss auf die Kernparameter hat. Als optimale aliphatische Spacerlänge wurde hier $s = 2$ festgelegt, um den Brechungsindexverlust zu minimieren und dennoch einen hohen Gewinn hinsichtlich der Flexibilität bzw. des Glaspunktes zu erhalten (Abbildung 69). Durch Synthese der Polymere mit Spacer-Einheit kann ein direkter Vergleich mit den zuvor dargestellten Derivaten erfolgen. Auf gleichem Wege wurde auch das Monomer MPEMA mit *ortho*-Methoxyphenol-Einheit synthetisiert um die Vergleichbarkeit eines substituierten Derivats mit kommerziell erhältlichem Ethylenglycolphenylethermethacrylat (EGPEMA) zu ermöglichen. Die entsprechende Syntheseroute der drei Monomere mit flexibler Spacer-Einheit ist schematische in Abbildung 81 dargestellt.

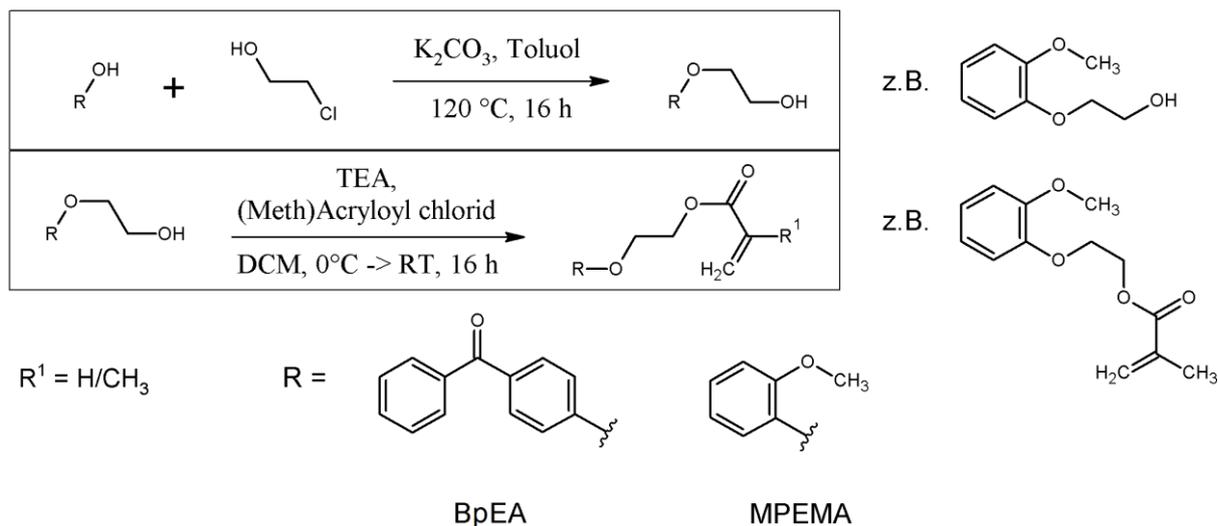


Abbildung 81: Reaktionsübersicht zur zweistufigen Darstellung von Monomeren mit aromatischer HRI-Einheit und aliphatischem Spacer, $s = 2$.

Die Synthese der Monomere *para*-Benzophenon-ethylenglycolacrylat (BpEA) und *ortho*-Methoxyphenol-ethylenglycolmethacrylat (MPEMA) erfolgte dabei über eine zweistufige Route. Zunächst wurden die jeweiligen Phenol-Derivate in trockenem Toluol gelöst und mittels Kaliumcarbonat über eine WILLIAMSON Ethersynthese mit 2-Chlorethanol zu den jeweiligen Precursoren mit Spacer umgesetzt (Kapitel 6.8). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung der einzelnen Precursor konnten die Monomere über eine Umsetzung mit (Meth)Acryloylchlorid und Triethylamin in trockenem Dichlormethan synthetisiert werden (Kapitel 6.11). Über chromatographische Aufreinigung an Kieselgel wurden die entsprechenden Monomere in guter Reinheit erhalten und anschließend charakterisiert.

Für das Monomer MPEMA soll hier zudem eine Alternativroute vorgestellt werden, welche sich, neben der erstgenannten, ebenfalls für die Darstellung von HRI-Monomeren mit Spacer eignet. Dabei entfällt die Synthese eines HRI-Precursors mit Spacer, sondern die HRI-Einheit wird direkt an die Spacer-tragende polymerisierbare Gruppe (SPG) angebunden. Beim gewählten Spacer der Länge $s = 2$ kommt hier Hydroxyethylacrylat (HEA) bzw. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) zum Einsatz. Die Kupplungsreaktion erfolgt über eine MITSUNOBU-Reaktion bei der das zugesetzte Triphenylphosphin (PPh_3) zunächst mit Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zur entsprechenden Betain-Spezies reagiert. Die Betain-Spezies deprotoniert das phenolische Guajacol und bildet im nächsten Schritt mit einem der beiden Edukte über die Hydroxygruppe ein Intermediat. Das deprotonierte Guajacol greift nucleophil an und es bildet sich, unter Abspaltung von Triphenylphosphoniumoxid, der entsprechende Ether (Abbildung 82). Da auf diesem Wege zwei verschiedene Produkte gebildet werden können, sind hier Konzentration und Zugabereihenfolge der Edukte entscheidend. Es konnte experimentell ermittelt werden, dass die Kupplungsreagenzien nicht in der Lage sind, zwei HEMA- oder HEA-Einheiten zu verbinden. Daher wurde dieses Reagenz in der Reaktionslösung

vorgelegt und im leichten Überschuss (1,5 eq) eingesetzt. Zuletzt erfolgt die Zugabe des Guajacols (1,0 eq) und die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt (detaillierte Reaktionsbeschreibung in Kapitel 6.11). Eine deutlich bevorzugte Bildung des gewünschten MPEMA-Monomers konnte via HPLC nachgewiesen werden. Die Ausbeute nach Aufarbeitung betrug dennoch lediglich 23,8%, da sich die Abtrennung der gebildeten Nebenprodukte als anspruchsvoll erwies. Mittels zweier säulenchromatographischer Aufreinigungen an Kieselgel konnte jedoch eine Reinheit von 99,0% erzielt werden. Inwiefern die hier vorgestellte Alternativroute für die Darstellung eines gewünschten Monomers geeignet ist, muss daher in jedem Fall individuell beurteilt werden. Bei guter Trennbarkeit aller Reaktionsprodukte bietet sich die Möglichkeit der Einsparung eines Reaktionsschrittes inklusive dessen Aufarbeitung.

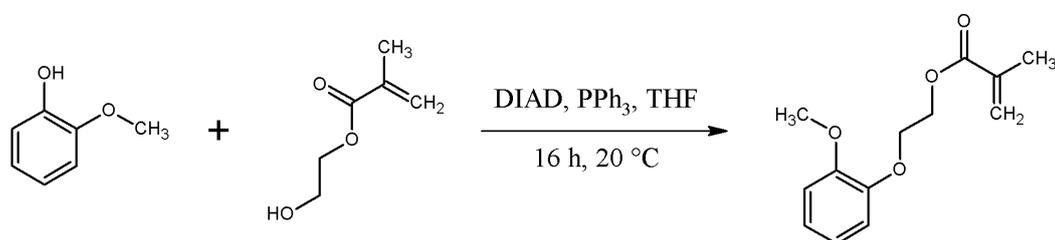


Abbildung 82: Synthese des Monomers MPEMA auf Guajacol-Basis, über eine Diisopropylazodicarboxylat-vermittelte MITSUNOBU-Reaktion mit Triphenylphosphan und HEMA in Tetrahydrofuran.

Über die dargestellte Struktur auf Guajacol-Basis kann nach Polymerisation und im Vergleich mit Poly(ethylenglycolphenylethermethacrylat) der Einfluss einer Methoxy-Substitution auf die thermischen und optischen Eigenschaften eines Polymers ermittelt werden. Zu erwarten ist eine Absenkung der Glasübergangstemperatur bei minimaler Änderung des Brechungsindex, da sich die Polarisierbarkeit des gesamten Moleküls leicht erhöht, aber gleichzeitig das π -Stacking der aromatischen Einheit aufgrund der sterischen Hinderung erschwert werden sollte.

Abschließend soll auch das kommerzielle Benzylacrylat bzw. Benzylmethacrylat modifiziert werden. Durch die kombinierte Substitution mit Methoxy- und Benzyloxy-Einheit wird, nach den bereits genannten, zu erwartenden Einflüssen, eine Optimierung beider Parameter T_g und n_D angestrebt. Als Ausgangspunkt der Synthese bietet sich hier der Naturstoff Vanillin an, welcher bereits eine Methoxy-Substitution am Aromaten aufweist und zudem zwei weitere, unterschiedliche funktionelle Gruppen bietet, um selektive Reaktionen zu ermöglichen. So kann die Benzylbromid-Substitution über eine WILLIAMSON-Ethersynthese direkt via nucleophile Angriff an der Hydroxy-Funktion erfolgen. Im nächsten Schritt wurde das Aldehyd mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkohol reduziert und der gewünschte HRI-Precursor erhalten. Nach Umsetzung mit Acryloylchlorid und Methacryloylchlorid konnten die gezeigten HRI-Monomere erstmals synthetisiert werden (Abbildung 83).

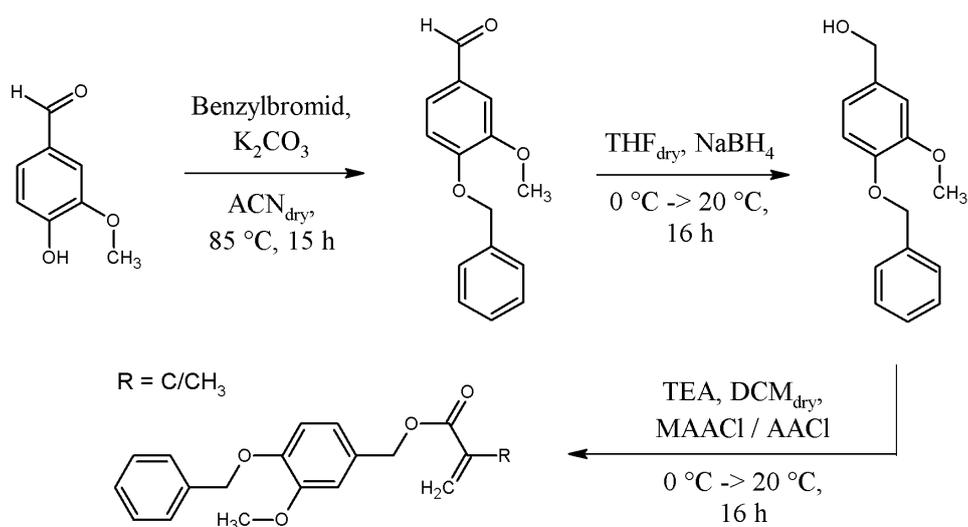


Abbildung 83: Dreistufige Syntheseroute zur Darstellung der Monomere BnMBnA und BnMBnMA, ausgehend vom Naturstoff Vanillin.

Zuletzt wurden die dargestellten Monomere auf identischem Wege polymerisiert. Die angewandte Prozedur ist in Kapitel 6.14 ausführlich dargestellt. Dabei wurden die entgasten und getrockneten Monomere jeweils mit 0,5 wt.% eines photochemischen Startersystems, bestehend aus Campherchinon und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (50:50), versetzt. Als Quervernetzer wurde zudem je 1,0 wt.% Ethylenglycoldimethacrylat hinzugefügt. Nach Filtration über einen 0,5 μm PTFE-Spritzenfilter wurden die Monomer-Lösungen in vorbereitete Polymerisationsformen mit definierten Abmessungen gefüllt und, nach einem weiteren Entgasungsprozess, für 14 h mit einem LED-Array ($\lambda_{\text{max}} = 465\text{ nm}$) bestrahlt. Die Polymere wurden zudem einer Nachbehandlung unterzogen, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Eigenschaften zu gewährleisten. Zusätzlich zu den eigens synthetisierten Monomeren wurden noch vier weitere, kommerziell erhältliche Monomere als Vergleichssubstanzen eingesetzt. Dies waren namentlich Benzylacrylat (BnA), Benzylmethacrylat (BnMA), Ethylenglycol-phenyletheracrylat (EGPEA) und Ethylenglycol-phenylethermethacrylat (EGPEMA). Die für den Einsatz als IOL-Material wichtigen UV-Absorber 2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethylacrylat (UV-416) und 4-Benzoyl-3-hydroxyphenyl-2-methacrylat (UV-282) wurden ebenfalls miteinbezogen. Die Polymerisation dieser Monomere fand, im Anschluss an eine säulenchromatographische Aufreinigung zur Abtrennung von Verunreinigungen und Stabilisatoren (zumeist MEHQ), ebenfalls nach der vorgestellten Prozedur statt.

4.3.2 Charakterisierung der aromatischen Polymere

Da in diesem Kapitel die vergleichende Betrachtung der experimentell erhaltenen physikalischen Eigenschaften zwecks Strukturoptimierung im Vordergrund steht, kann auf

eine vorangestellte theoretische Berechnung verzichtet werden. Die Charakterisierung aller dargestellten Polymere startet ausgehend von einer IR-spektroskopischen Untersuchung. Zur Gewährleistung eines niedrigen Restmonomergehalts im Material wurden die Polymere im Anschluss an die Nachbehandlung hinsichtlich ihres IR-Transmissionspektrums mit den jeweiligen Monomeren verglichen. Eine relative Kalibration erfolgte dabei stets anhand der Carbonylbande bei 1724 cm^{-1} . Die terminale olefinische Einheit der Acrylat- und Methacrylat-Gruppe kann im Bereich um 1636 cm^{-1} detektiert werden. Ein entsprechendes IR-Spektrum ist exemplarisch in Abbildung 84 dargestellt.

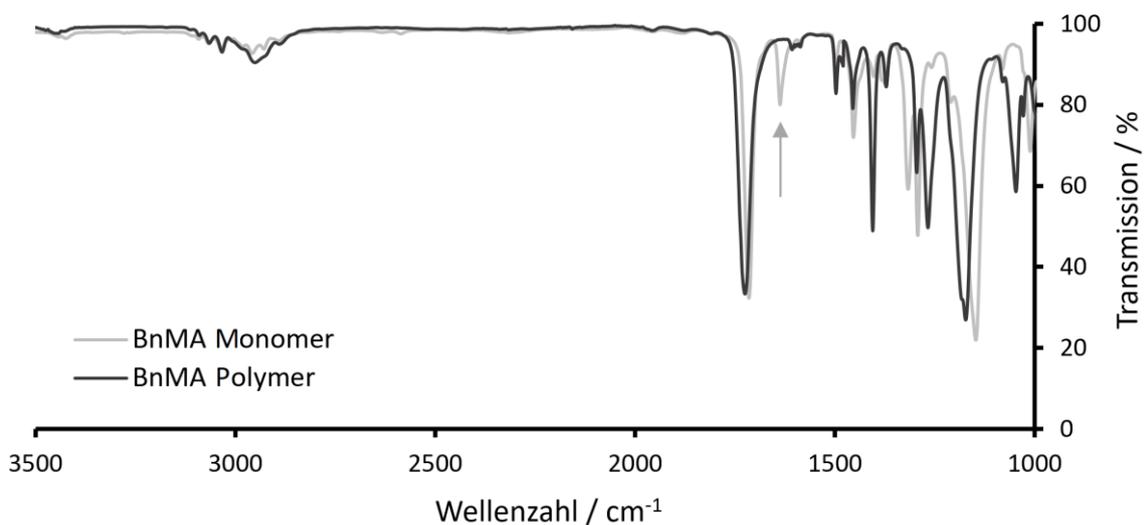


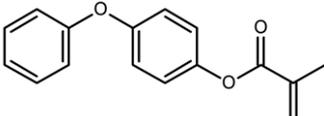
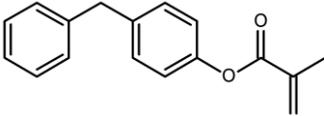
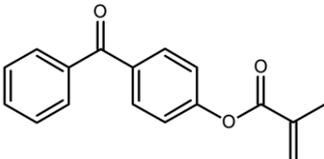
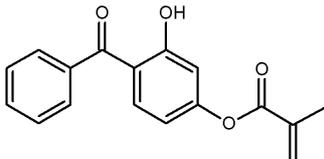
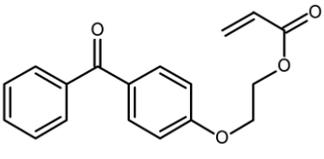
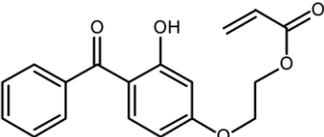
Abbildung 84: IR-Spektrum des Monomers BnMA und des entsprechenden Homopolymers, mit Kennzeichnung des Signals der terminalen olefinischen Einheit bei 1636 cm^{-1} .

Die Abwesenheit dieser olefinischen Bande gewährleistet für alle vorgestellten Polyacrylate und Polymethacrylate einen hohen Polymerisationsgrad. Im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode kann, in allen Fällen, von einem Restmonomergehalt $\ll 1\%$ ausgegangen werden. Um eine ideale Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten und eine sehr hohe Genauigkeit der gemessenen Eigenschaften zu erhalten, durchliefen alle Proben noch der entsprechenden Polymernachbehandlung um den Restmonomergehalt weiter abzusenken. Die dargestellten Polymere wurden via DSC untersucht, um die jeweiligen Glasübergangstemperaturen T_g zu ermitteln. Aufgrund der Detektion jeweils eines einzelnen Phasenübergangs im gesamten Messbereich kann die Beobachtung unterstützt werden, dass die synthetisierten Proben als reine Homopolymere vorliegen. Die Glasübergangstemperatur wurde, wie bereits zuvor, über den Wendepunkt der zweiten Abkühlkurve (-10 K/min) bestimmt.

Die optischen Eigenschaften der Polymere wurden ebenfalls bestimmt. Dabei lag der Schwerpunkt erneut auf dem wellenlängenabhängigen Brechungsindex. Zur besseren Vergleichbarkeit findet auch hier standardmäßig eine Charakterisierung über den $n_{D,20}$ -Wert statt.

Die optische Dispersion wiederum ergibt sich aus der jeweiligen ABBE-Zahl. Einen direkten Einfluss auf die Dispersion hat die optische Transmission, welche im sichtbaren Wellenlängenbereich vollständig gewährleistet sein sollte. Zur Überprüfung wurden entsprechende UV/Vis-Messungen der Polymerroden und Polymerplatten angefertigt, welche nachfolgend dargestellt sind. Übersichten der ermittelten Eigenschaften aller genannten HRI-Monomere und -Polymere können ebenfalls den nachfolgenden Tabellen entnommen werden. Der Fokus der in Tabelle 35 zusammengestellten Proben liegt dabei auf der Variation der Verknüpfung zweier aromatischer Einheiten im Polymer.

Tabelle 35: Übersicht der Monomer- und Polymereigenschaften verschiedener Proben mit HRI-Einheit. Dargestellt sind die Ausbeute (Ausb.) und Reinheit (Reinh.) der Monomere vor der Polymerisation. Die Kernparameter der jeweiligen Homopolymere sind in den rechten Spalten zusammengefasst.

Abkürzung	Monomer		Homopolymer			
	Struktureller Aufbau	Ausb.	Reinh.	T _g / °C	n _{D,20}	v _A
PPMA		68,0%	98,5%	45	1,600	29,0
BnPMA		42,0%	99,0%	91	1,597	31,5
BpMA		75,9%	99,3%	50	1,609	25,9
UV-282 (UV-Abs.)		---	>99% ^a	95	1,640	19,0
BpEA		12,9%	99,2%	49	1,607	27,0
UV-416 (UV-Abs.)		---	98% ^a	60	1,629	19,2

^a Reinheitsangabe des jeweiligen Herstellers, da kommerzielle Monomere.

Als Vergleichssubstanzen wurden hier die beiden genannten UV-Absorber gewählt. Diese zeigen, aufgrund ihrer mesomeren Grenzstruktur^[301], eine deutliche spektrale Verschiebung

in Richtung Vis-Bereich mit gewünschter Absorptionskante bei 340 nm in polymerer Form. Die anderen synthetisierten Polymere sind, mit Ausnahme beider Derivate auf Benzophenon-Basis (BpMA, BpEA), nahezu farblos. Eine spektrale Übersicht relevanter Polymere ist in Abbildung 85 dargestellt. Hier bestätigt sich der optische Eindruck einer Absorption beider Derivate mit Benzophenon-HRI-Einheit unterhalb von 400 nm. Somit erweisen sich diese als Basismaterial für IOL-Linsen ungeeignet. Die Polymere von PPA, PPMA und BnPMA wiederum zeigen eine Absorptionskante bei 340 nm, in Kombination mit einer hohen Transmission im Vis-Bereich, was sie für den Einsatz als ophthalmologische Implantat qualifiziert.

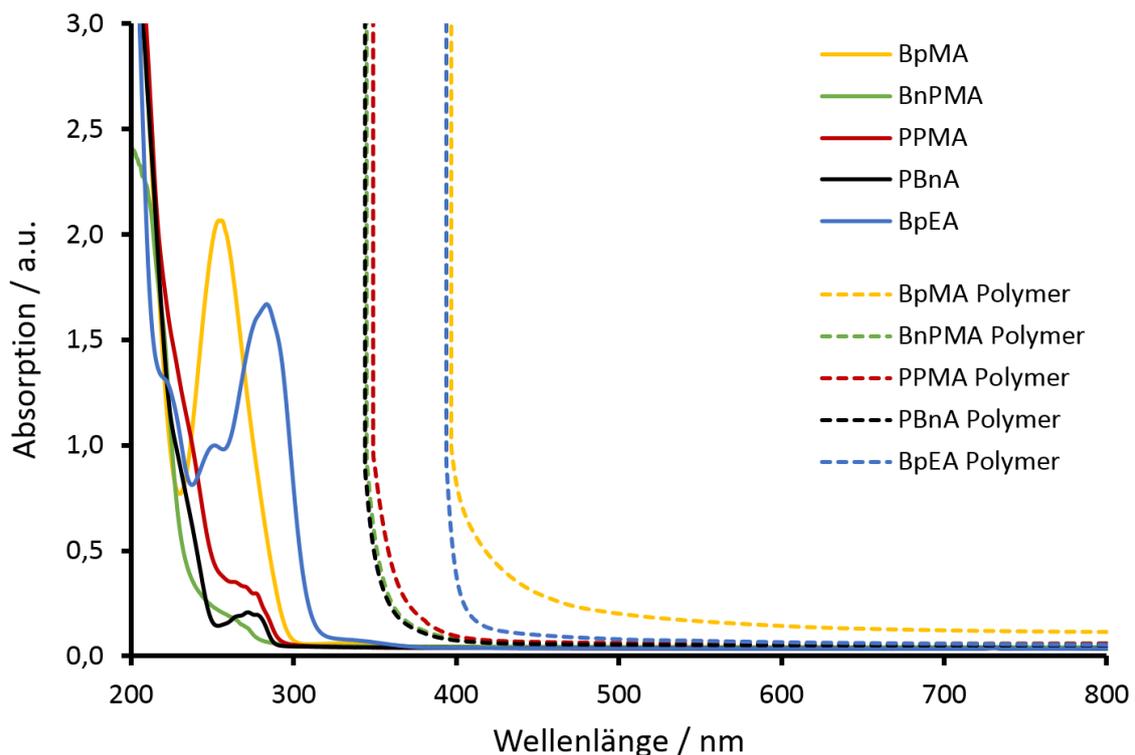
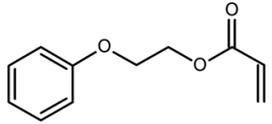
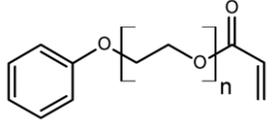
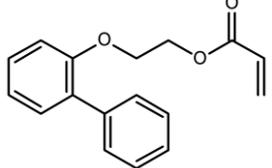
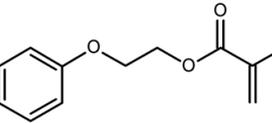
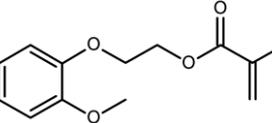


Abbildung 85: UV/vis-Spektren einer Auswahl synthetisierter HRI-Monomere und -Polymere. Die Konzentration der Monomere beträgt 0,10 mmol/L, gelöst in Acetonitril ($d_{05} = 10$ mm). Die Polymerronden weisen eine durchschnittliche Materialstärke von $d = 2$ mm auf.

Bei Analyse der ermittelten physikalischen Kernparameter wird deutlich, dass die Verknüpfung der Aromaten über eine Ether-Funktion sich deutlich vorteilhafter hinsichtlich der Glasübergangstemperatur erweist, als über eine Keto- oder Alkyl-Einheit. Der Vergleich des Verhältnisses von n_D zu v der beiden Homopolymere von PPMA und BpMA bestätigt auch hier die bessere Eignung des Derivats auf Ether-Basis. Im direkten Vergleich der polymeren Proben von PPMA und BnPMA zeigt sich die Alkyl-Verknüpfung noch ein wenig vorteilhafter (vgl. UV/Vis-Spektrum in Abbildung 85), wobei jedoch deutliche Abstriche hinsichtlich des T_g gemacht werden müssen. Die Polymerderivate auf Benzophenon-Basis zeigen im Gesamtüberblick das schlechteste Verhältnis von Refraktion zu Dispersion der gezeigten Proben. Auch durch den Einbau eines Alkyl-Spacers und die resultierende Absenkung des aromatischen

Anteils im Polymer war es nicht möglich die mangelhafte ABBE-Zahl, d.h. die schlechten Ausgangsbedingungen, ausreichend zu kompensieren. Im nächsten Abschnitt erfolgt ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Monomere und Polymere mit phenolischer HRI-Einheit und aliphatischem Spacer. Die entsprechenden Proben der aus kommerziellen Quellen bezogenen Monomere EGPEA, PEGPEA und EGPEMA sind hier ebenso vertreten wie die eigenen Monomere oPPEA und MPPEA, sowie deren Homopolymere (Tabelle 36).

Tabelle 36: Übersicht der Eigenschaften von Monomeren (links) und deren Homopolymere (rechts) mit phenolischer HRI-Einheit auf Acrylat- und Methacrylat-Basis.

Abkürzung	Monomer		Homopolymer			
	Struktureller Aufbau	Ausb.	Reinh.	T _g / °C	n _{D,20}	v _A
EGPEA		---	>93% ^a 98,6% ^b	13	1,561	36,1
PEGPEA (n ≈ 4)		---	n.b. ^a >95% ^b	-34	1,524	41,7
oPPEA ^c		60,0%	98,9%	40	1,611	27,1
EGPEMA		---	>85% ^a 97,3% ^b	36	1,560	36,6
MPPEA		23,8	99,0%	32	1,563	35,9

^a Reinheitsangabe des jeweiligen Herstellers, da kommerzielle Monomere;

^b Reinheit nach säulenchromatographischer Aufreinigung, ermittelt über NMR;

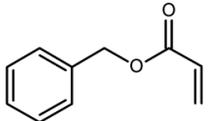
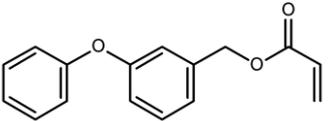
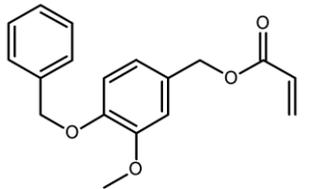
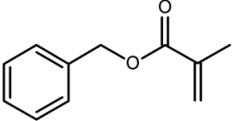
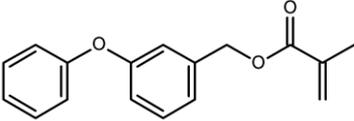
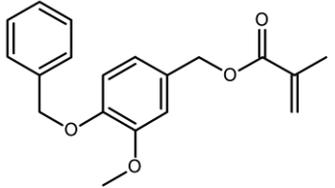
^c Übertrag der ermittelten Monomer- und Polymereigenschaften aus Kapitel 4.2.

Obleich deutlich geringer als erwartet ($\Delta T_g = -4$ °C), kann der positive Einfluss der Methoxy-Substitution am Aromaten auf die Glasübergangstemperatur bestätigt werden. Die Erhöhung des Molekulargewichts scheint dem Vorteil des erschwerten π -Stackings entgegenzuwirken. Im Vergleich mit dem bereits in Kapitel 4.2 vorgestellten Homopolymer von 2-(ortho-Phenylphenoxy)ethyl-acrylat konnte hier, durch den Einsatz einer Biphenyl-Einheit, bei nur geringer Glaspunkterhöhung, eine deutliche Steigerung des n_D erzielt werden. Das Verhältnis

von n_D zu v ist bei PMAoPP wiederum nicht ausreichend, um bei der gewünschten Abbildungsleistung ($v \geq 30$) eine Brechkraft $n_D > 1,60$ zu ermöglichen. Das Polymer PEGPEA wurde wiederum in Vorbereitung auf die nachfolgende Copolymerisation angefertigt.

Als weitere Variation erfolgte die Anbindung der HRI-Einheiten nicht über einen phenolischen, sondern einen benzylichen Alkohol. Die Entkopplung des Aromaten von der Ester-Einheit sollte, durch Aussetzen des +M-Effekts, zu einer Verringerung der Elektronendichte im Aromaten führen. Die resultierende hypsochrome Verschiebung des Spektrums müsste, nach den gewonnenen Erkenntnissen, eine Verbesserung der ABBE-Zahl zur Folge haben. Eine Übersicht der Polymere mit Benzylacrylat-Kernstruktur ist in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Übersicht von Eigenschaften der synthetisierten Monomere und Polymere mit HRI-Einheiten auf Benzylderivat-Basis. Erfasst sind sowohl Ausbeute (Ausb.), als auch Reinheit (Reinh.) der Monomere. Die Kernparameter der jeweiligen Homopolymere sind rechts dargestellt.

Abkürzung	Monomer		Homopolymer			
	Struktureller Aufbau	Ausb.	Reinh.	$T_g / ^\circ\text{C}$	$n_{D,20}$	v_A
BnA		---	>97% ^a 97,0% ^b	5	1,567	34,5
PBnA		55,5%	99,6%	13	1,603	29,7
BnMBnA		33,9%	98,8%	33	1,594	30,4
BnMA		---	>98% ^a 99,1% ^b	50	1,570	33,0
PBnMA		84,5%	95,9%	37	1,597	30,5
BnMBnMA		50,4%	95,7%	52	1,595	30,7

^a Reinheitsangabe des jeweiligen Herstellers, da kommerzielle Monomere;

^b Reinheit nach säulenchromatographischer Aufreinigung, ermittelt über NMR.

Es zeigt sich beim Direktvergleich der Polymere von PPA/PBnA, sowie der Polymere von PPMA/PBnMA, dass die erwartete Verbesserung optischen Eigenschaften eintritt. Zwar wurde in beiden Fällen eine minimale Absenkung von n_D registriert, das Verhältnis von n_D zu v hingegen ist merklich besser geworden. Die Monomere PPMA (Tabelle 35) und PBnA (Tabelle 37) weisen die gleiche Summenformel auf. Die resultierenden refraktiven und dispersiven Eigenschaften des Homopolymers von PBnA sind leicht verbessert, was ebenfalls für den besseren strukturellen Aufbau dieses Monomers hinsichtlich der gewünschten Parameter spricht. Die gemessenen Unterschiede hinsichtlich der Glasübergangstemperaturen fallen noch deutlicher aus und machen PBnA zu einem vielversprechenden Monomer. Die gemessene Differenz zwischen den Polymeren der beiden genannten Konstitutionsisomeren PPMA und PBnA beträgt $\Delta T_g = 32 \text{ }^\circ\text{C}$. Die entsprechenden UV/Vis-Spektren der vorgestellten Verbindungen sind in Abbildung 86 zusammengefasst.

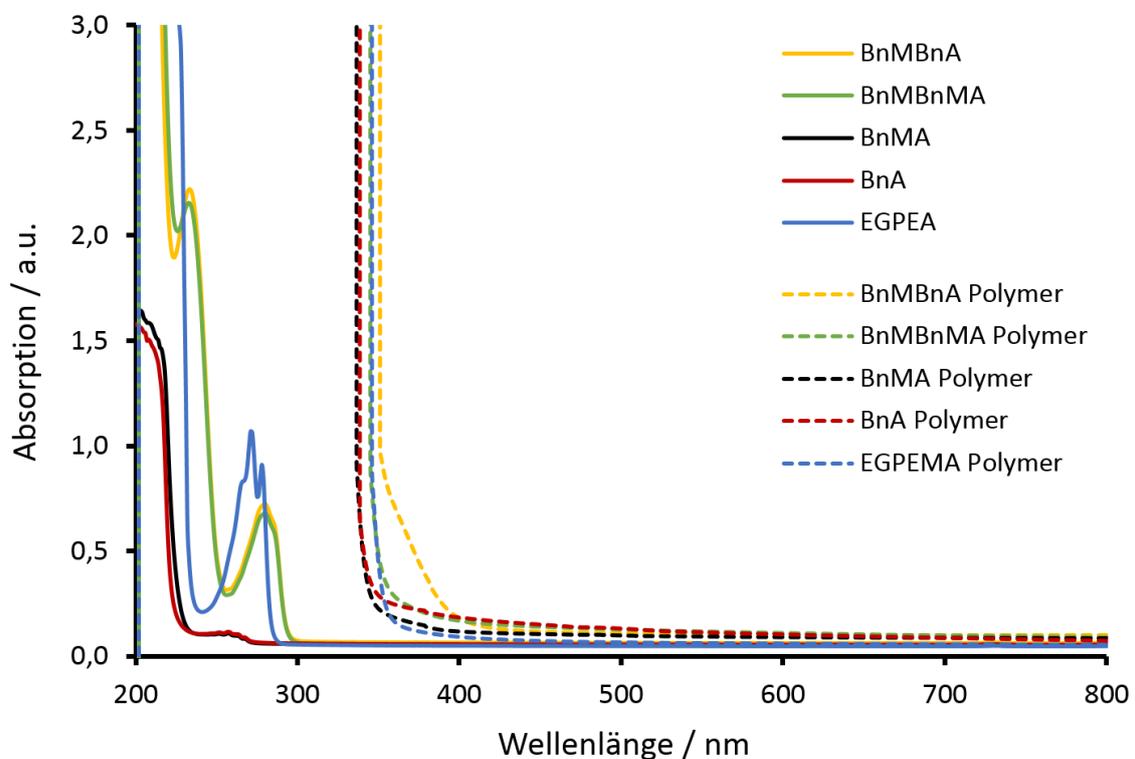


Abbildung 86: UV/Vis-Spektren verschiedener HRI-Monomere und -Homopolymere. Die Monomere wurden in ACN mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0,20 mmol/L aufgenommen ($d_{AS} = 10 \text{ mm}$). Die Dicke der gemessenen Polymerronden betrug im Durchschnitt $d = 2 \text{ mm}$.

4.3.3 Synthese von Triarylether-Precursoren

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass bereits mit Polymeren, welche zwei aromatische Einheiten pro Repetiereinheit tragen, Brechungsindizes von $n_{D,20} > 1,60$ erreicht werden können. Durch die Erhöhung des molaren HRI-Anteils (p) pro Monomereinheit von 48,3% (Poly-EGPEA, $n_D = 1,561$) bzw. 45,1% (Poly-EGPEMA, $n_D = 1,560$) auf 63,1% (PA-oPP, $n_D = 1,611$) bzw. 59,9% (PMA-oPP, $n_D = 1,607$) wurde jeweils eine Steigerung von $\Delta p = 14,8\%$

erzielt. Dies hatte auch den gewünschten Anstieg der Refraktion zur Folge ($n_D + 0,05$). Aufgrund der gewählten Designstrategie flexibel verknüpfter Aromaten wurden zudem zufriedenstellende ABBE-Zahlen erreicht. Nachteilig bleibt lediglich der geringe Freiraum in den refraktiven Eigenschaften zur Durchführung einer Copolymerabmischung. Da die gemessenen Brechungsindizes den Zielwert nur knapp überschreiten, kann nur ein geringer Anteil eines zweiten Monomers zugesetzt werden um eine Optimierung der verbleibenden Anwendungsparameter, wie beispielsweise des Glistening-Verhaltens, vorzunehmen. Ziel ist die Synthese statistischer, quervernetzter Copolymersysteme zum Feintuning der Eigenschaften. Erreicht werden kann dies durch eine weitere Erhöhung des aromatischen Anteils pro Monomereinheit durch Einbringung einer Benzyl-Einheit. Während der relative Gewinn pro eingebrachter HRI-Einheit mit jeder weiteren Gruppe abnimmt, so kann dennoch eine rechnerische Steigerung von bis zu $\Delta p = 8,5\%$ erzielt werden.

Es konnte für das in Kapitel 4.1 gewählte Design-Konzept bereits eine Korrelation zwischen dem Schmelzpunkt der HRI-Einheit und den thermischen Eigenschaften des fertigen HRI-Polymers gezeigt werden. Angestrebtes Ziel ist daher der Aufbau einer HRI-Gruppe bestehend aus aromatischen Einheiten, welche sterischen Hinderungen ausgesetzt sind. Dies müsste die Erreichung niedriger Schmelzpunkte der HRI-Einheit und damit ebenfalls niedriger Glaspunkte im Polymer begünstigen. Während zur Einschränkung der π - π -Wechselwirkungen zumeist sterisch anspruchsvolle aliphatische Gruppen wie beispielsweise *tert*-Butyl-Funktionen^[302,303] eingesetzt werden, senken diese gleichzeitig den Wert von p und verringern somit n_D . Daher gilt es die Hinderung intramolekular und möglichst ohne Substituenten zu erzielen. Als verknüpfendes Element wurde die Ether-Funktion gewählt, welche sich hinsichtlich der optischen Eigenschaften und Materialflexibilität auf Basis eines niedrigen Glasübergangsbereiches vorteilhaft zeigte.

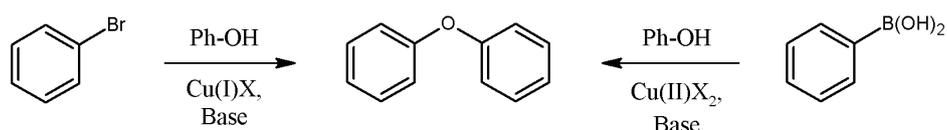


Abbildung 87: Mögliche Syntheserouten zu einem Diarylether mittels Cu(I)- bzw. Cu(II)-Katalysator.

Der Aufbau von Phenoxyphenyl-Verbindungen kann dabei über verschiedene literaturbekannte Syntheserouten erfolgen (Abbildung 87). In den letzten Jahren wurde vermehrt die kupfer-katalysierte ULLMANN-Kupplung eingesetzt und in diesem Zuge weiterentwickelt.^[304,305] Dabei wird das entsprechende phenolische Nucleophil durch eine geeignete Base deprotoniert und mit dem gewünschten Arylbromid umgesetzt. Durch die Zugabe von stabilisierenden Spezies oder den Einsatz eines Hybridmaterials wird eine Reaktion mit weniger als stöchiometrischen Mengen des Kupferkatalysators ermöglicht.^[306] Das Kupfer(I)-halogenid bildet mit der nucleophilen Verbindung eine aktive Spezies, welche mit dem Arylhalogenid zum jeweiligen Produkt umgesetzt werden kann (Abbildung 88).

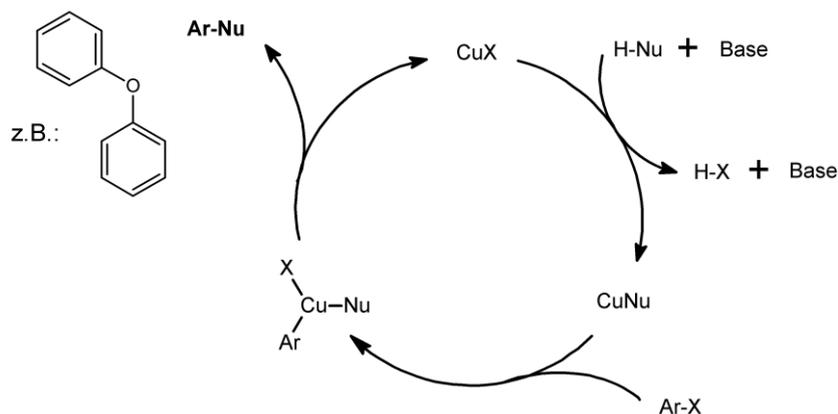
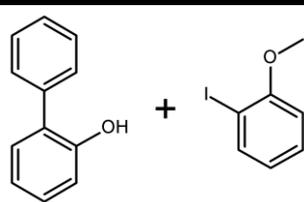
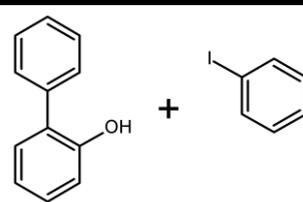
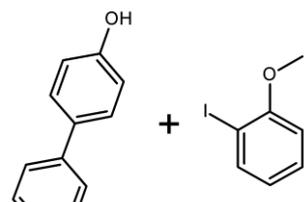
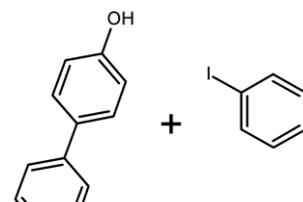


Abbildung 88: Mechanismus der ULLMANN-Kupplung mittels Kupfer(I)halogenid CuX .

Alternativ kann die Synthese von Arylethern auch ausgehend von den entsprechenden Boronsäure-Derivaten und der Phenol-Verbindung unter Einsatz eines zweiwertigen Kupferkatalysators Cu(II)X_2 erfolgen (Abbildung 87).^[307] Das Phenol agiert hierbei als Nucleophil und über eine reduktive Eliminierung wird die gewünschte Zielverbindung erhalten. Im vorliegenden Fall wurde sich für eine direkte ULLMANN-Kupplung entschieden, welche unter anderem den Vorteil bietet bei wiederholter Anwendung, im Rahmen einer mehrstufigen Synthese, das erhaltene Zwischenprodukt nicht zuvor zum Boronsäure-Derivat umsetzen zu müssen.

Da die Zieleigenschaften des zu synthetisierenden Polymers im Rahmen der Anwendungsparameter genau definiert sind, gilt es hier das bestmögliche Verhältnis aus Brechungsindex zu Materialflexibilität (bzw. Glaspunkt) zu erzielen. Für das notwendige Screening der Triaryl-HRI-Einheiten müssen zunächst die entsprechenden Isomere synthetisiert werden. Die Wichtigkeit der sterischen Anordnung konnte im vorausgegangenen Kapitel 4.2 bereits gezeigt werden. Während die Polymere auf *ortho*- und *meta*-Phenylphenol-Basis ähnliche Eigenschaften zeigten, so verhielt sich das mesogene *para*-Phenylphenol im Polymer gänzlich anders. Aufgrund der guten Übereinstimmung der untersuchten physikalischen Eigenschaften beider erstgenannten Isomere, wird sich bei der nachfolgenden Synthese auf zwei von drei Derivaten beschränkt. Dies reduziert jedoch die mögliche Produktmatrix deutlich von neun auf vier Isomere. Um nun die gewünschten phenolischen Triarylether zu erhalten, müssen dabei zunächst die Methoxy-geschützten Derivate synthetisiert werden (Tabelle 38), da sonst ein breites Produktgemisch aus Polyaryl-Einheiten erhalten wird. Da die molare Refraktion für alle Isomere identisch ist, kann mittels LORENTZ-LORENZ-Gleichung^[90,91] kein Favorit vorausberechnet werden. Daher gilt es experimentell jene HRI-Einheiten mit der besten Performance zu ermitteln.

Tabelle 38: Übersicht der jeweiligen Reaktionspartner zur Darstellung isomerer Triarylether-Derivate.

	Ar-X: <i>ortho</i> -Iodanisol	Ar-X: <i>para</i> -Iodanisol
H-Nu: <i>ortho</i> -Phenylphenol	 (11.1)	 (11.2)
H-Nu: <i>para</i> -Phenylphenol	 (11.3)	 (11.4)

Vor Synthesebeginn der unterschiedlichen, methoxy-geschützten HRI-Isomere, welche die Grundlage für die jeweiligen Monomer-Precursor bilden, wurde zunächst die geeignete Kombination aus Katalysatorspezies, Lösungsmittel und Ligand für das gewählte System ermittelt. Dafür wurden exemplarisch 4-Iodanisol und 2-Phenylphenol als Edukte ausgewählt. Die Kupplungen fanden stets unter Schutzgasatmosphäre und mit trockenen Reagenzien statt. Dafür wurden zunächst jeweils 1,5 g (1,0 eq) *ortho*-Phenylphenol mit der gewählten Base für 16 h bis 18 h in etwa 50 mL des genannten Lösungsmittels refluxiert (Tabelle 39). Nach Zugabe von 1,0 eq des Arylhalogenids, des Katalysators und Liganden wurde das Reaktionsgemisch erneut für 16 – 18 h unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der jeweilige Reaktionsumsatz mittels HPLC-Messungen in ACN/Wasser bestimmt.

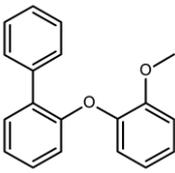
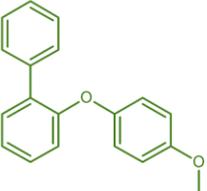
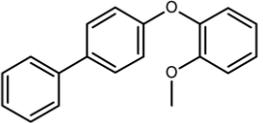
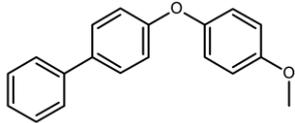
Tabelle 39: Übersicht der Katalyse-Tests zur Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy)-anisol, Umsatz jeweils nach 16 – 18 h Reaktionsdauer, bestimmt über HPLC-Messung.

Nr.	Arylhalogenid	LSGM	eq	Kat.	eq	Ligand	eq	Base	Umsatz
1	4-Iodanisol	Toluol	0,1	CuI	0,1	Pyridin	4,0	KOH	0%
2	4-Iodanisol	DMF	0,1	Cu ₂ O	0,1	Pyridin	4,0	K ₂ CO ₃	< 1%
3	4-Bromanisol	DMF	0,1	CuBr	0,1	Pyridin	4,0	K ₂ CO ₃	0%
4	4-Iodanisol	DMF	0,1	Cu ₂ O	0,1	Collidin	4,0	K ₂ CO ₃	< 1%
5	4-Iodanisol	DMSO	0,1	CuI	0,1	Fe(Acac) ₃	4,0	K ₂ CO ₃	4%
6	4-Bromanisol	Toluol	0,1	CuI	0,5	1-Butylim.	4,0	K ₂ CO ₃	30%
7	4-Bromanisol	Toluol	0,1	CuI	0,5	1-Butylim.	2,0	K ₂ CO ₃	31%
8	4-Iodanisol	Toluol	0,1	CuI	0,5	1-Butylim.	2,0	K₂CO₃	43%

Als phenolisches Nucleophil kam durchgehend *ortho*-Phenylphenol (1,0 eq) zum Einsatz.
Abk.: LSGM = Lösungsmittel, Kat. = Katalysator, 1-Butylim. = 1-Butylimidazol.

Es konnte zunächst ermittelt werden, dass das Katalysator-System aus Cu(I) unter Verwendung von Pyridin als Ligand unter allen Bedingungen keinen signifikanten Umsatz zeigte. Aus diesem Grund wurde Collidin, nach einer literaturbekannten Vorschrift^[308,309], als Ligand eingesetzt, jedoch weiterhin ohne Erfolg. Unter Verwendung eines Fe(Acac)₃-Liganden wurden erstmals moderate Umsätze (4% / 18 h) erhalten. 1-Butylimidazol erwies sich hier als deutlich geeigneter zur Realisierung der gewählten Reaktion (30% / 18 h). Auch wurde Toluol als favorisiertes Lösungsmittel ausgewählt, da es im Anschluss an die Reaktion am leichtesten zu entfernen war und dennoch hohe Umsätze ermöglichte. Zudem konnte ermittelt werden, dass eine Verringerung der Basenmenge von 4,0 eq auf 2,0 eq zu keinen Umsatzeinbußen, aber einem besseren Rührverhalten der Reaktionsmischung führte. Abschließend wurde von der Brom- auf die entsprechende Iod-Arylverbindung gewechselt, da letztere erfahrungsgemäß eine bessere Abgangsgruppe zur Verfügung stellen sollte.^[310] Dies konnte über die HPLC-Messungen der Lösung nach 18 h Reaktionszeit (43%) bestätigt werden.

Tabelle 40: Dargestellte Triarylether nach ULLMANN-Kupplung mit entsprechenden Ausbeuten nach 72 h Reaktionsdauer, inclusive der gemessenen Schmelzpunkte der jeweiligen Isomere / Edukte.

		Eingesetztes Arylhalogenid (Ar-X)	
		<i>ortho</i> -Iodanisol $T_m = -78\text{ °C}$	<i>para</i> -Iodanisol $T_m = 51\text{ °C}$
Eingesetztes phenolisches Nucleophil (H-Nu)	<i>ortho</i> -Phenylphenol $T_m = 57\text{ °C}$	 Ausbeute: 46% $T_m = 58\text{ °C}$	 Ausbeute: 81% $T_m = 50\text{ °C}$
	<i>para</i> -Phenylphenol $T_m = 165\text{ °C}$	 Ausbeute: 03% ^a $T_m = 84\text{ °C}$	 Ausbeute: 20% $T_m = 124\text{ °C}$

^a Nach 476 h Reaktionsdauer wurde ein Umsatz von 16,6% via HPLC ermittelt.

Auf Basis der ermittelten Reaktionskomponenten und -bedingungen wurden die zwei gewählten Arylhalogenide und zwei Phenylphenol-Isomere zu den vier bereits beschriebenen Triarylether-Produkten umgesetzt. Die ausführliche Reaktionsbeschreibung inklusive aller Einwaagen und vollständiger Charakterisierung der Verbindungen ist Kapitel 6.10 zu entnehmen. In Tabelle 40 sind die Ausbeuten der Synthesen nach jeweils 72 h Reaktionszeit mit nachfolgender destillativer Aufreinigung, sowie die ermittelten Schmelzpunkte der Derivate zusammengefasst.

Zu beobachten ist, dass die Ausbeute bei der Umsetzung von *ortho*-Iodanisol in beiden Fällen schlechter ist, als bei *para*-Iodanisol und dass umgekehrt die Reaktion mit *ortho*-Phenylphenol bessere Ausbeuten liefert, als mit *para*-Phenylphenol. Der +M-Effekt der Methoxy-Einheit überwiegt seinem –I-Effekt und stabilisiert somit eine Abgangsgruppe in *ortho/para*-Position. Zusätzlich kommen noch Konzentrationseffekte ins Spiel, da die *para*-Phenyleinheit eine sehr schlechte Löslichkeit aufweist. Die stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bewirken, dass selbst nach 72 h bei 120 °C noch nicht alle Reaktionen vollständig abgelaufen sind. Dies zeigt sich besonders im Falle des *ortho-para*-Derivats (**11.3**). Hier bieten die Schmelzpunkte der Zwischenprodukte dieser mehrstufigen Synthese bereits eine erste Möglichkeit zur Wahl der favorisierten Isomere.

Im Anschluss wurden die Methoxy-Triarylether-Isomere durch eine Entschützungs-Reaktion in die jeweiligen phenolischen Precursor umgewandelt (Kapitel **6.10.2**). Bei gewünschter selektiver Entschützung einer Methoxyfunktion kommt häufig Bortribromid zum Einsatz.^[288] Auch im vorliegenden wird Fall dieses Reagenz eingesetzt und damit die entsprechenden Demethylierungen durchgeführt. Nach Zugabe des gelösten BBr₃ zu dem jeweiligen geschützten Triarylether in trockenem DCM, wurde das Reaktionsgemisch über 16 h von -78 °C auf 20 °C aufgewärmt. Im Anschluss konnte das jeweils gebildete Dibrom-Organoboran mit Wasser gequenchet und die Phenol-Spezies erhalten werden. Für den Reaktionsablauf sind dabei verschiedene uni- und bimolekulare Mechanismen vorgeschlagen, von denen einer der populärsten, welcher 2013 von SOUSA und SILVA beschrieben wurde^[311], nachfolgend in Abbildung **89** dargestellt ist.

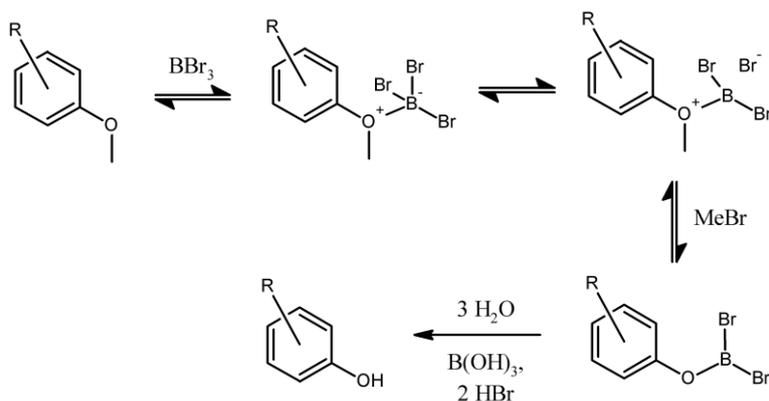


Abbildung 89: Vorgeschlagener unimolekularer Mechanismus nach SOUSA und SILVA.^[311]

Darüber hinaus wurden die Methoxy-Spaltungen zum Vergleich auch unter Einsatz von Pyridinhydrochlorid (Py·HCl) über 40 h bei 160 °C in der Schmelze durchgeführt. Bei diesem Reagenz erfolgt ebenfalls nur die Spaltung des Methoxy-Ethers, während phenolische Ether in der Regel nicht angegriffen werden.^[312] Diese, von PREY beschriebene Methode, ist aktuell mechanistisch noch weitestgehend ungeklärt. In Tabelle **41** sind die erhaltenen Ausbeuten A der jeweiligen Entschützungen zusammengefasst.

Tabelle 41: Ausbeuten der Methoxy-Entschützung mittels BBr_3 und $Py\cdot HCl$ nach der Aufreinigung und Schmelzpunkte der erhaltenen phenolischen Triarylether.

	Edukt	A(BBr_3)	A($Py\cdot HCl$)	$T_m / ^\circ C$
11.1	<i>ortho</i> -(<i>ortho</i> -Phenylphenoxy)-anisol (10.1)	71,3%	90,2%	-9
11.2	<i>para</i> -(<i>ortho</i> -Phenylphenoxy)-anisol (10.2)	66,0%	79,6%	154
11.3	<i>ortho</i> -(<i>para</i> -Phenylphenoxy)-anisol (10.3)	66,2%	77,3%	110
11.4	<i>para</i> -(<i>para</i> -Phenylphenoxy)-anisol (10.4)	68,6%	59,5%	155

Es fällt auf, dass die Demethylierung mit Pyridinhydrochlorid in der Mehrzahl der Fälle höhere Ausbeuten nach der Aufarbeitung liefert. Vorteilhaft ist hier ebenfalls die einfache Handhabung der beteiligten Reagenzien. Im Falle des hochschmelzenden 4-(4-Phenylphenoxy)-anisol stellt sich jedoch, höchst wahrscheinlich aufgrund der schlechteren Löslichkeit, bei Verwendung von $Py\cdot HCl$ eine niedrigere Ausbeute ein, als bei Verwendung von BBr_3 . Zudem zeigt die Umsetzung mit BBr_3 in allen Fällen eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit und ist bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen, während die Entschützung mit $Py\cdot HCl$ für den gleichen Umsatz über 30 h benötigt.

Die beim Einsatz von BBr_3 erhaltenen Ausbeuten lassen zudem einen Rückschluss auf die abgelaufene Reaktion zu. So beträgt die Ausbeute, bei Zugabe von 1,1 eq BBr_3 selbst nach Aufreinigung noch deutlich über 50%. Die vorgestellten bimolekularen Mechanismen können aus diesem Grund hier nicht dominant ablaufen. Stattdessen kann das in Abbildung 89 vorgestellte Schema nach SOUSA und SILVA^[311] als plausibel eingestuft werden. Als weitere Möglichkeit ergibt sich der von KOSAK postulierte Mechanismus, welcher eine Rückbildung von BBr_3 bei Demethylierung eines Arylderivats zulässt.^[313]

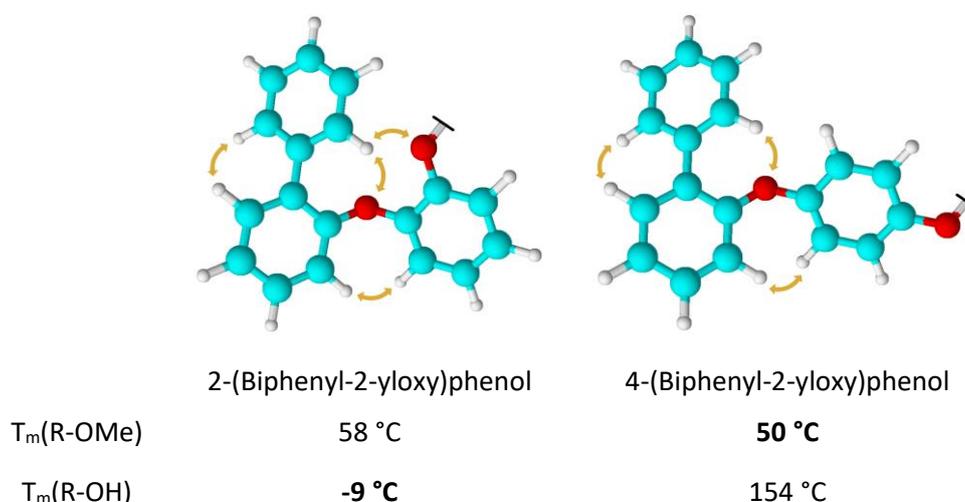


Abbildung 90: Vergleich der räumlichen Anordnung, möglicher sterischer Hinderungen und der gemessenen Schmelzpunkte der favorisierten Triarylether-Precursoren zum Einsatz als HRI-Einheit.

Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Daten zum Schmelzverhalten der synthetisierten Isomere offenbart zwei potentielle Favoriten für die Umsetzung zum HRI-Monomer. Dabei liegen die Schmelzpunkte beider geschützten Derivate relativ nah beieinander, während die phenolischen Spezies deutliche Unterschiede zeigen. Daher fällt die Wahl auf beide in Abbildung 90 gezeigten HRI-Strukturen, insbesondere um im Vergleich der finalen Eigenschaften zu klären, auf welcher Stufe des Reaktionswegs bereits verlässliche Prognosen gegeben werden können. Das Design und die Synthese der jeweiligen Homopolymere sind im nachfolgenden Kapitel detailliert beschrieben.

4.3.4 Synthese von Triarylether-Polymeren

Ausgehend von den favorisierten Triaryl-HRI-Einheiten (Abbildung 90) wurde das Design der flexiblen, hochbrechenden Polyacrylate und Polymethacrylate gestaltet. Dabei wurde erneut ein aliphatischer Spacer eingeführt, welcher eine ausreichende Flexibilität des Materials bei gleichzeitiger Beibehaltung eines hohen Brechungsindex gewährleisten sollte ($s = 2$). Zur Entwicklung des Materials mit der besten Performance muss geklärt werden, inwiefern der gewählte Aufbau einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere hat. Neben der klassischen, in Abbildung 21 dargestellten Struktur ist ebenfalls denkbar die HRI-Einheit zu trennen und wiederum über den Spacer im Monomer zu verbinden. Zu ermitteln ist, ob der integrierte Spacer durch die räumliche Trennung der aromatischen Einheiten das π -Stacking verschlechtert und somit zu einem niedrigeren T_g führt, oder ob er im Gegenteil den ermittelten positiven Effekt der internen sterischen Hinderung beim entwickelten Triarylether aushebelt. Für die umfassende Betrachtung und Beantwortung dieser Fragestellung wurden insgesamt 6 verschiedene Acrylat- und Methacrylat-Monomere synthetisiert (Abbildung 91).

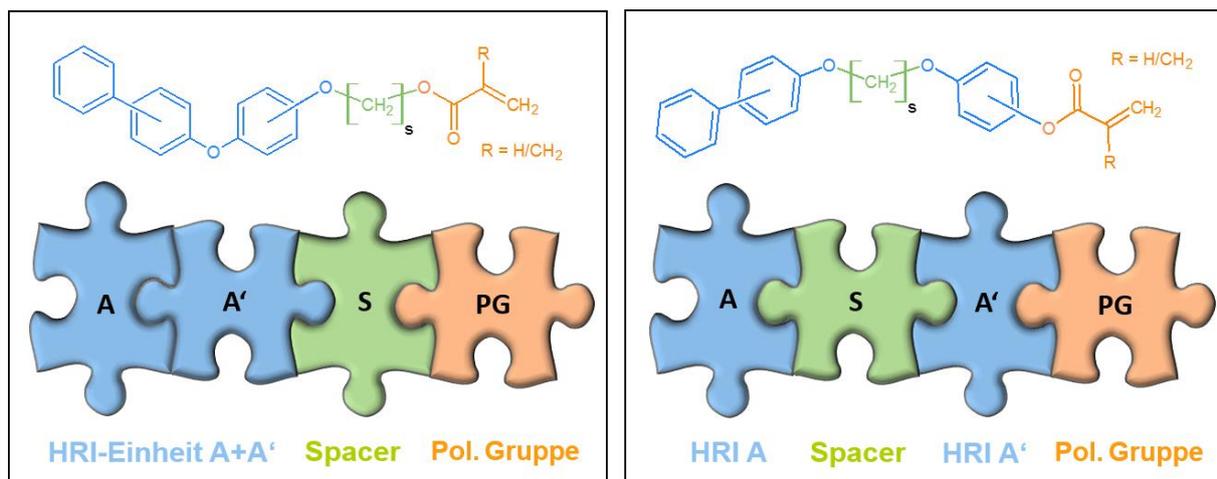


Abbildung 91: Variation des Aufbaus einer hochbrechenden Monomerstruktur, bestehend aus einem Triarylether-System, zur Ermittlung des Einflusses auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere.

Die Synthese der beiden Monomere *ortho*-Biphenyloxy-*para*-phenoxy-ethylacrylat (Bi4PhEA) und *ortho*-Biphenyloxy-*para*-phenoxy-ethylmethacrylat (Bi4PhEMA) startet ausgehend von *ortho*-Phenylphenol, nach der in Kapitel 4.3.4 dargestellten Methode. Das nach Ethersynthese und Demethylierung erhaltene 4-(2-Phenylphenoxy)-phenol weist eine schlechte Löslichkeit in Aceton auf. Als geeignetes Lösungsmittel wurde hier trockenes DMF, mit einer geringen Menge an Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBAC, 0,01 eq), ermittelt. Die nachfolgende WILLIAMSON Ethersynthese zur Anbindung eines Spacers der Länge $s = 2$ erfolgt durch Zugabe von 2-Chlorethanol nach Deprotonierung mit Cäsiumcarbonat. Dabei konnte in guter Ausbeute (74%) und hoher Reinheit (99%) das gewünschte 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol als farbloses Öl erhalten werden. Die genaue Synthesevorschrift kann Kapitel 6.10.3 entnommen werden. Die Anbindung der polymerisierbaren Gruppen erfolgte abschließend mit (Meth)Acryloylchlorid in trockenem THF nach klassischer Methode unter Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase. Somit konnten, in hoher Ausbeute, die Monomere Bi4PhEMA (86%) und Bi4PhEA (88%) erhalten werden (Abbildung 92). Da bei allen nachfolgenden Monomer- und Polymersynthesen die favorisierte Biphenyl-2-ol-Einheit zum Einsatz kommt, erfolgt die Abkürzung durch die Vorsilbe „Bi-“ ohne weitere Angabe der stereochemischen Information.

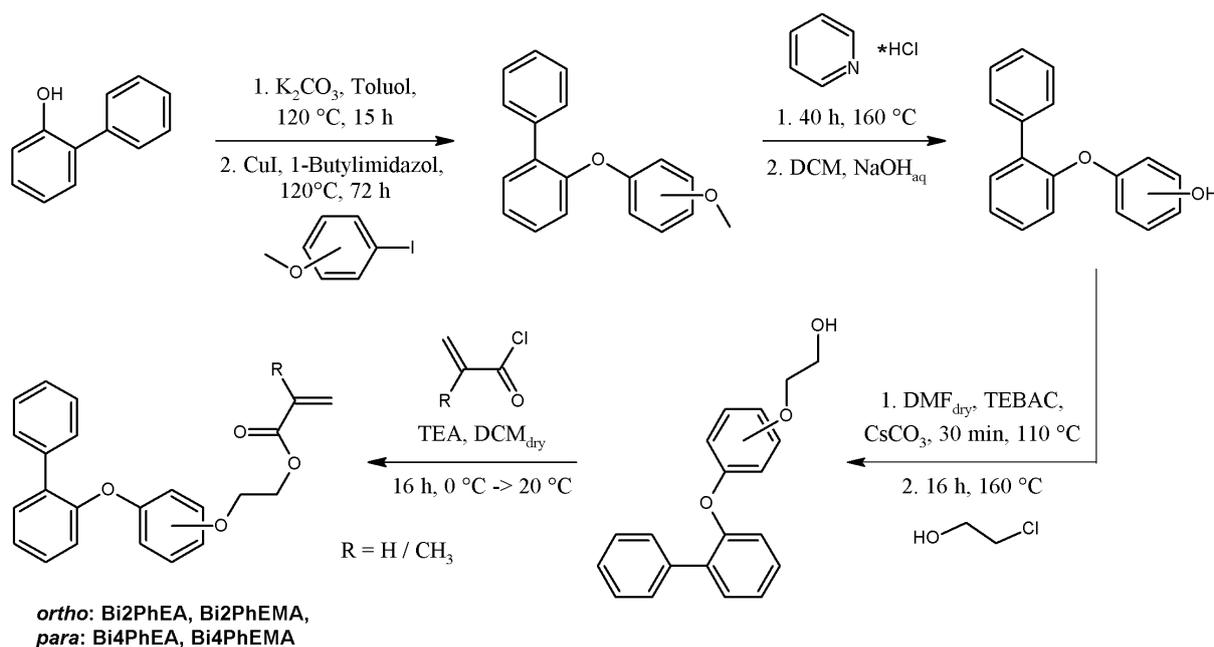


Abbildung 92: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Triaryl-Monomere Bi4PhEMA und Bi4PhEA, sowie ihrer isomeren Derivate Bi2PhEA und Bi2PhEMA.

Die Darstellung der isomeren Monomere *ortho*-Biphenyloxy-*ortho*-phenoxy-ethylacrylat (Bi2PhEA) und *ortho*-Biphenyloxy-*ortho*-phenoxy-ethylmethacrylat (Bi2PhEMA) erfolgt analog. Dabei kommt auf der ersten Reaktionsstufe 2-Iodanisol anstelle von 4-Iodanisol zum Einsatz, wodurch über die nächsten Stufen die entsprechenden Isomere synthetisiert werden können (siehe Kapitel 6.10). Die Charakterisierung aller Monomere erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -

^{13}C -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie. Die jeweiligen NMR-Spektren der genannten Monomere sind im Anhang in Abbildung 126 (Bi4PhEA, Bi4PhEMA) und Abbildung 127 (Bi2PhEA, Bi2PhEMA) dargestellt. Zudem konnten die Strukturen mittels ESI-MS nachgewiesen werden. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Analyseergebnisse kann im Syntheseteil (Kapitel 6.12) der entsprechenden Monomere eingesehen werden.

Die Monomere konnten in hoher Reinheit erhalten werden und wurden abschließend photochemisch nach bekannter Methode, unter Einsatz von CQ und EDAB, sowie 1,0% EGDMA als Quervernetzer, polymerisiert. Dabei konnten klare, fast farblose Polymere erhalten werden, welche nachfolgend (Bi4PhEMA und B4PhEA in Abbildung 93) dargestellt sind.



Abbildung 93: Synthetisierte Homopolymere von Bi4PhEMA (links) und Bi4PhEA (rechts), dargestellt über photochemische radikalische Polymerisation. Die mittlere Materialstärke beträgt je 2,0 mm.

Die beiden Homopolymere der Monomere Bi2PhEMA und Bi2PhEA zeigen ebenfalls eine hohe Transparenz und zudem keinerlei Färbung (Abbildung 94). Die physikalischen Eigenschaften der synthetisierten Triaryl-HRI-Polymere sind im nachfolgenden Kapitel im Detail dargestellt.



Abbildung 94: Struktureller Aufbau und Erscheinungsbild der dargestellten Homopolymere von Bi2PhEMA (links) und Bi2PhEA (rechts), bei einer mittleren Materialstärke von 2,0 mm.

Die beiden Monomere mit integriertem Spacer, *ortho*-Biphenyloxy-ethoxy-*para*-phenyl-methacrylat (BiE4PhMA) und *ortho*-Biphenyloxy-ethoxy-*para*-phenyl-acrylat (BiE4PhA) wurden auf ähnlichem Wege wie die bereits beschriebenen Monomere Bi4PhEMA und Bi4PhEA synthetisiert. Dabei wurde lediglich die Reihenfolge der unterschiedlichen Reaktionsstufen variiert um die entsprechenden Konstitutionsisomere zu erhalten. Die gesamte Syntheseroute bis zum phenolischen Derivat ist in Kapitel 6.9 dargestellt.

Ausgehend von 2-Phenylphenol wurde zunächst direkt der Spacer, nach bereits vorgestellter Methode angebunden (Kapitel 6.7.2). Die ULLMANN-Kupplung erfolgt somit am Derivat mit vorhandener aliphatischer Spacer-Einheit der Länge $s = 2$. Die eingesetzten Reagenzien und Äquivalente wurden dabei zunächst, im Vergleich zur zuvor vorgestellten Route, beibehalten. Dabei konnte jedoch, nach 16 h Reaktionsdauer mit 4-Iodanisol, nur 12,8% Umsatz via HPLC ermittelt werden. Es erfolgte durch Substitution von CsCO_3 durch Kalium-*tert*-butanolat, eine Anpassung der Base an die gesunkene Acidität des Edukts. Dabei konnten, nach gleicher Reaktionszeit, ein Umsatz von 96,0% (via HPLC) ermittelt werden. Nach der Aufreinigung wurde jedoch eine etwas geringere Ausbeute als im Falle der phenolischen Spezies erhalten. Es konnten, 61% 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-anisol mit 99% Reinheit als farbloser Feststoff synthetisiert werden (Kapitel 6.9.2). Die Demethylierung wurde, aufgrund der dargestellten Vorversuche, ebenfalls mit Py·HCl vorgenommen. Nach 16 h bei 160 °C war die Reaktion beinahe vollständig abgelaufen und es war kein weiterer Umsatz zu beobachten. Es konnten, nach Aufarbeitung, 66% des phenolischen Precursors erhalten werden.

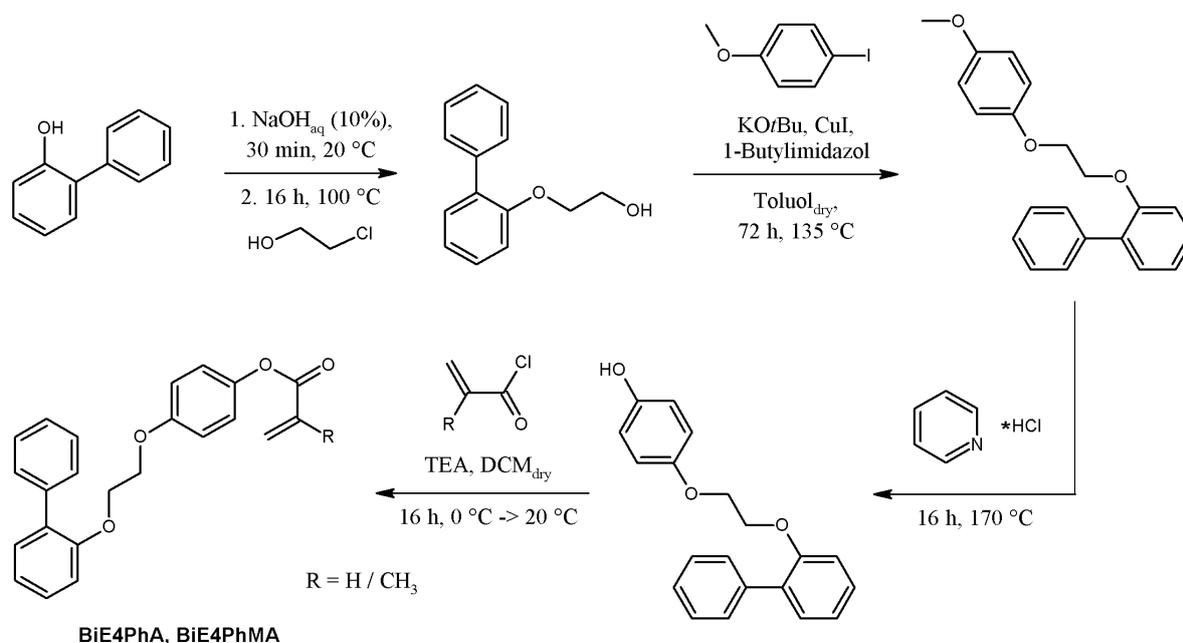


Abbildung 95: Syntheseroute zur Darstellung der beiden Monomere BiPh4EMA und BiPh4EA.

Die Veresterung zur Generierung der Monomere erfolgte in THF durch Zugabe von (Meth)Acryloylchlorid und Triethylamin. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde mit 82% Ausbeute BiE4PhMA und mit 79% Ausbeute BiE4PhA erhalten. Die gesamte Syntheseroute über alle Stufen ist in Abbildung 95 dargestellt. Die Identifikation der Monomere erfolgte via $^1\text{H-NMR}$ (siehe Anhang, Abbildung 128), $^{13}\text{C-NMR}$ und ESI-MS. Die Charakterisierung erfolgte via IR- und UV/Vis-Spektroskopie. Die hochreinen Monomere wurden ebenfalls photochemisch polymerisiert. Nach Abschluss der Polymernachbehandlung konnten transparente, fast vollständig farblose Polymerplatten mit einer mittleren Probenstärke von 2 mm erhalten werden (Abbildung 96). Ein Vergleich der Absorptionsspektren aller vorgestellten, neuartigen Homopolymere mit isomeren Triaryl-HRI-Einheiten ist in Abbildung 97 dargestellt.



Abbildung 96: Homopolymere von BiE4PhMA (links) und BiE4PhA (rechts), nach photochemischer radikalischer Polymerisation. Die mittlere Stärke der Polymerplatten beträgt jeweils 2,0 mm.

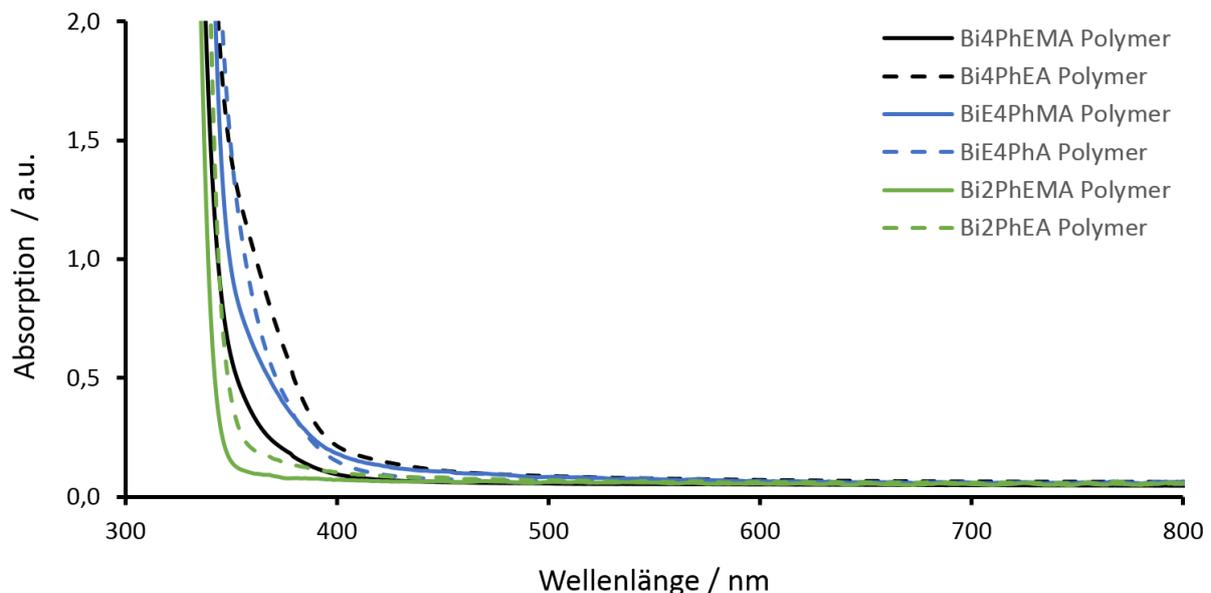


Abbildung 97: Übersicht der Absorptionsspektren der synthetisierten Homopolymere auf Triaryl-Basis.

4.3.5 Eigenschaften der dargestellten Polymere

Die sechs neuartigen Triarylether-Polymere wurden anschließend vollständig charakterisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als ophthalmologisches Material untersucht. Dabei wurde der Brechungsindex über einen Bereich von 399,0 nm bis 702,5 nm bei 7 verschiedenen Wellenlängen und 20 °C gemessen. Neben der Refraktion bei $\lambda_D = 589,3$ nm (n_D) wurde auch die ABBE-Zahl der verschiedenen Materialien und das Absorptionsverhalten im sichtbaren und UV-Wellenlängenbereich bestimmt. Die zusammengefassten Ergebnisse sind, mit den jeweiligen Strukturmotiven, in Tabelle 42 dargestellt.

Tabelle 42: Ermittelte Eigenschaften der dargestellten Polyacrylate und Polymethacrylate basierend auf konstitutionsisomeren Triarylethern mit aliphatischen Spacern der Länge $s = 2$.

	pBi2PhEMA	pBi4PhEMA	pBiE4PhMA	pBi2PhEA	pBi4PhEA	pBiE4PhA
Polymerstruktur						
Σ(Ausb.)	22%	41%	27%	20%	42%	26%
Formel	$[C_{24}H_{22}O_4]_m$	$[C_{24}H_{22}O_4]_m$	$[C_{24}H_{22}O_4]_m$	$[C_{23}H_{20}O_4]_m$	$[C_{23}H_{20}O_4]_m$	$[C_{23}H_{20}O_4]_m$
wt.% HRI	69,8%	69,8%	69,8%	72,5%	72,5%	72,5%
T_g / °C	61	59	59	47	48	62
n_{D,20}	1,617	1,617	1,626	1,619	1,621	1,618
v_A	27,7	27,1	26,7	26,2	26,1	28,0
Lichtecht.	6	5	6	6	6	6
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

Zunächst kann bei allen synthetisierten Polymeren eine ausgezeichnete Transparenz und hohe Lichtehtigkeit festgestellt werden. Betrachtet man die Absorptionskante der Materialien und definiert einen Referenzwert von 0,5 a.u., so wurde dieser jeweils bei einer Wellenlänge im Bereich von 342 – 380 nm erreicht. Selbst das Material mit dem größten bathochromen Absorptions-Shift absorbiert maßgeblich außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereiches, weshalb jedes der dargestellten Isomere fast vollständig farblos erscheint. Die entsprechenden UV/Vis-Spektren der Polymere sind in Abbildung 97 zusammengefasst. Generell kann bei den Polyacrylaten eine stärkere Rotverschiebung festgestellt werden, als bei den vergleichbaren Polymethacrylaten. Diese Beobachtung konnte erst auf der Stufe der Polymere gemacht werden. Bei den Monomeren zeigt hier das Acrylat- und Methacrylat-

Derivat der gleichen Struktur eine fast identische Absorption. Bei Vergleich der Transmissionsspektren (Abbildung 98) der Polymere konnte dies in den überwiegenden Fällen bestätigt werden.

Ursache dieser Beobachtung kann eine größere Flexibilität der Polymerkette sein, welche eine bessere Annäherung zwischen den aromatischen Teilen ermöglicht. Die auftretenden Wechselwirkungen haben einen leichten bathochromen *shift* zur Folge. Die optische Qualität der Materialien im Vis-Bereich scheint dabei jedoch nicht beeinträchtigt zu sein. Um feststellen zu können, wie hoch die Transparenz der Materialien tatsächlich ist, muss jedoch zunächst der Intensitätsverlust der Strahlung an den Grenzflächen theoretisch berechnet werden.

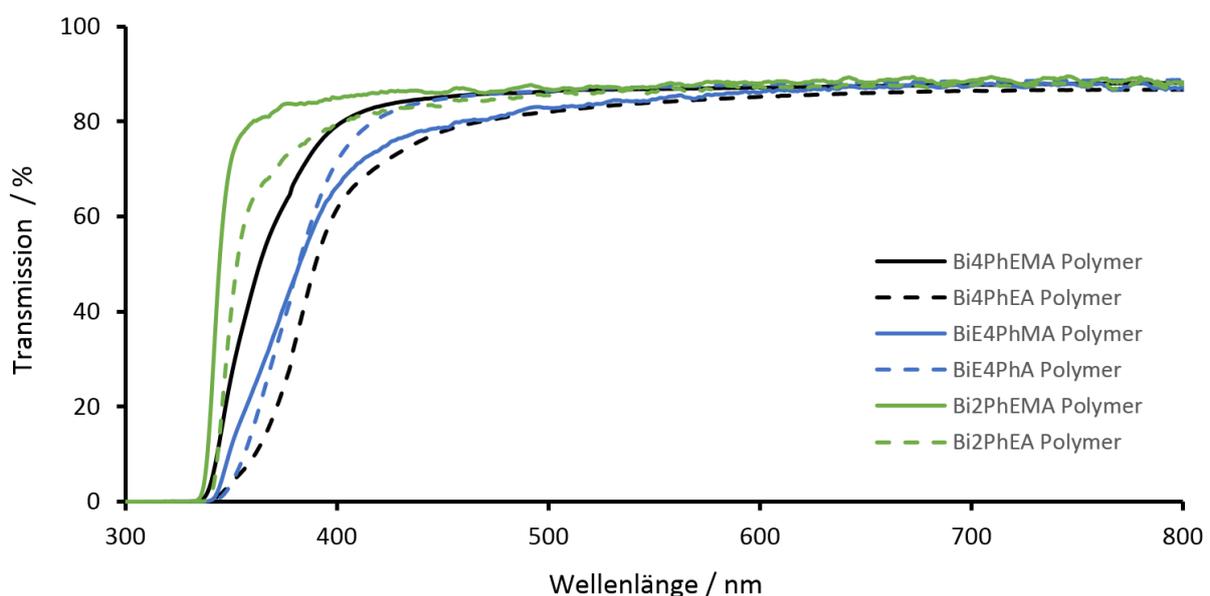


Abbildung 98: Transmissionsspektren der Polymethacrylate *pBi4PhEMA*, *pBiE4PhMA* und *pBi2PhEMA*, sowie ihrer Derivate mit Polyacrylat-Einheit, jeweils mit einer mittleren Probenstärke von 2,0 mm.

Beim Durchdringen der Polymerronde erfährt die elektromagnetische Welle mit der Ausgangsintensität I_0 und der Wellenlänge λ eine Abschwächung.^[99] Zunächst wird an der Grenzfläche zum optisch dichteren Material ein Teil der Strahlung reflektiert. Dieser Anteil hängt maßgeblich von der Brechungsindexdifferenz zwischen dem Polymermaterial und der umgebenden Substanz, hier Luft, ab. Wie bereits erläutert, spielt auch der Eintrittswinkel, nach Gleichung (2), eine entscheidende Rolle. Daher muss gewährleistet sein, dass sich die Probe orthogonal zum eintreffenden Strahl befindet. In das Material selbst tritt Strahlung der Intensität I_0 ein. Der generelle Verlauf des betrachteten Phänomens ist in Abbildung 99 veranschaulicht.

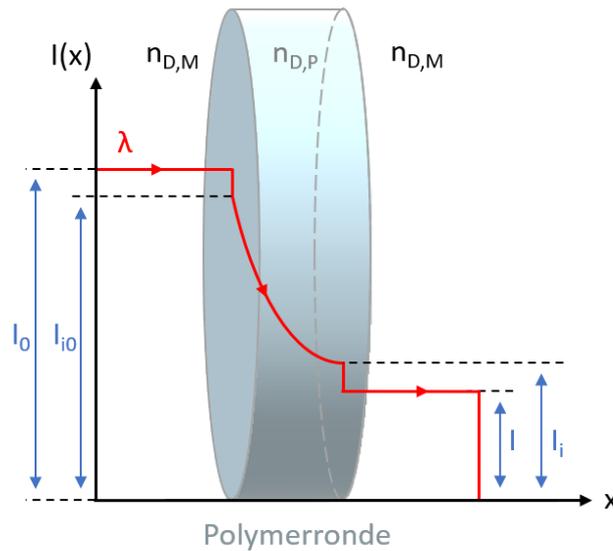


Abbildung 99: Schematische Darstellung des Intensitätsverlaufs einer elektromagnetischen Welle der Wellenlänge λ bei der Transmission durch eine Polymerronde (Brechungsindex $n_{D,P}$), welche von einem optisch dünneren Medium umgeben ist (Brechungsindex $n_{D,M}$).

Im Material kann ein exponentieller Intensitätsverlust durch Absorption auftreten. In Fällen geringer Absorption kann dieser Prozess über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz^[138] beschrieben werden (40). Dies gilt nur im Falle eines geringen Anteils, d.h. einer geringen Konzentration von Einheiten pro Gesamtvolumen, welche bei der betrachteten Wellenlänge λ absorbieren.

$$I_i = I_{i0} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (40)$$

Es ergibt sich eine Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration c und Probendicke d . Nach Durchtritt durch das Polymerbulkmaterial tritt der verbleibende Rest der Strahlung an der Gegenseite der Ronde wieder aus (I_i). Dort tritt der erwähnte Intensitätsverlust erneut auf, wobei von der gleichen Brechungsindexdifferenz ausgegangen werden kann. Die maximale prozentuale Transmission $T_{D,max}$ berechnet sich somit über die zweifache Abschwächung der Intensität der eingebrachten elektromagnetischen Welle an beiden Grenzflächen nach (41).^[314]

$$T_{D,max} = (1 - 2 \cdot R') \cdot 100 = \left(1 - 2 \cdot \left(\frac{n_{D,P} - n_{D,M}}{n_{D,P} + n_{D,M}} \right)^2 \right) \cdot 100 \quad (41)$$

Hier ist $n_{D,P}$ der Brechungsindex des verwendeten Materials bei 589 nm und $n_{D,M}$ der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Im Falle der durchgeführten Messungen in Luft

beträgt der Wert dieser Variablen $n_{D,M} = 1,000$. Im Auge des Patienten kann wiederum rechnerisch ein höherer maximaler Wert für die Transmission erreicht werden, da die isotonische Lösung, welche die Linse umgibt, näherungsweise einen Brechungsindex von $n_{D,M} = 1,346$ aufweist. Durch die geringere Differenz zwischen den Brechungsindizes tritt auch weniger Verlust an beiden Grenzflächen auf. Die mittels UV/Vis-Spektroskopie messbare, absolute Transmission einer Probe berechnet sich dabei nach (42).^[99]

$$T_{abs} = \frac{I}{I_0} \quad (42)$$

I entspricht dabei der Strahlungsintensität nach Einwirkung aller genannten Effekte und I_0 der Ausgangsintensität. Die Differenz zwischen der theoretischen maximalen Transmission $T_{D,max}$ nach Gleichung (44) und der spektrometrisch ermittelten Transmission T_{abs} (45) entspricht dem tatsächlichen Intensitätsverlust im Polymervolumen, welcher insbesondere im Falle von optischen Materialien so gering wie möglich sein sollte. Zur quantitativen Beurteilung wurden alle theoretischen und experimentellen Transmissionen der sechs neuartigen HRI-Polymere gegenübergestellt und der jeweilige Unterschied ermittelt. In Tabelle 43 sind die experimentelle Transmissionen (Abbildung 98) der Polymere bei 589 nm den berechneten Werten gegenübergestellt. Dabei konnte die erste optische Beurteilung bestätigt werden, dass die neuartigen Polymere, trotz ihrer hohen Brechkraft, eine überragende Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen.

Tabelle 43: Berechnete und experimentelle Werte für die Transmission der HRI-Polymere an Luft.

Polymername	$n_{D,20}$	v_A	$\lambda_{50\%} / \text{nm}$	$\lambda_{10\%} / \text{nm}$	$T_{D,max} / \%$	$T_{D,exp} / \%$	$\Delta T_D / \%$
pBi2PhEMA (70)	1,607	27,7	345	338	89,16	88,14	-1,02
pBi4PhEMA (63)	1,617	27,1	382	349	88,88	85,97	-2,91
pBiE4PhMA (61)	1,626	26,7	363	343	88,63	87,09	-1,56
pBi2PhEA (71)	1,621	26,2	352	343	88,77	87,30	-1,47
pBi4PhEA (64)	1,621	26,1	382	356	88,77	87,71	-1,06
pBiE4PhA (62)	1,618	28,0	390	361	88,86	84,97	-3,89

Auf die refraktiven Eigenschaften scheint die unterschiedliche Anordnung der Komponenten in der Repetiereinheit hingegen nur eine geringe Auswirkung zu haben. Die Brechungsindizes bewegen sich hier im Bereich zwischen $n_D = 1,617 - 1,626$ ohne einen klaren Trend hinsichtlich Acrylat und Methacrylat zu zeigen. Die ABBE-Zahlen der verschiedenen Polymere verhalten sich analog. Die Verläufe der Brechungsindizes über die gemessenen Wellenlängen im Bereich 399,0 – 702,5 nm sind nachfolgend in Abbildung 100 dargestellt.

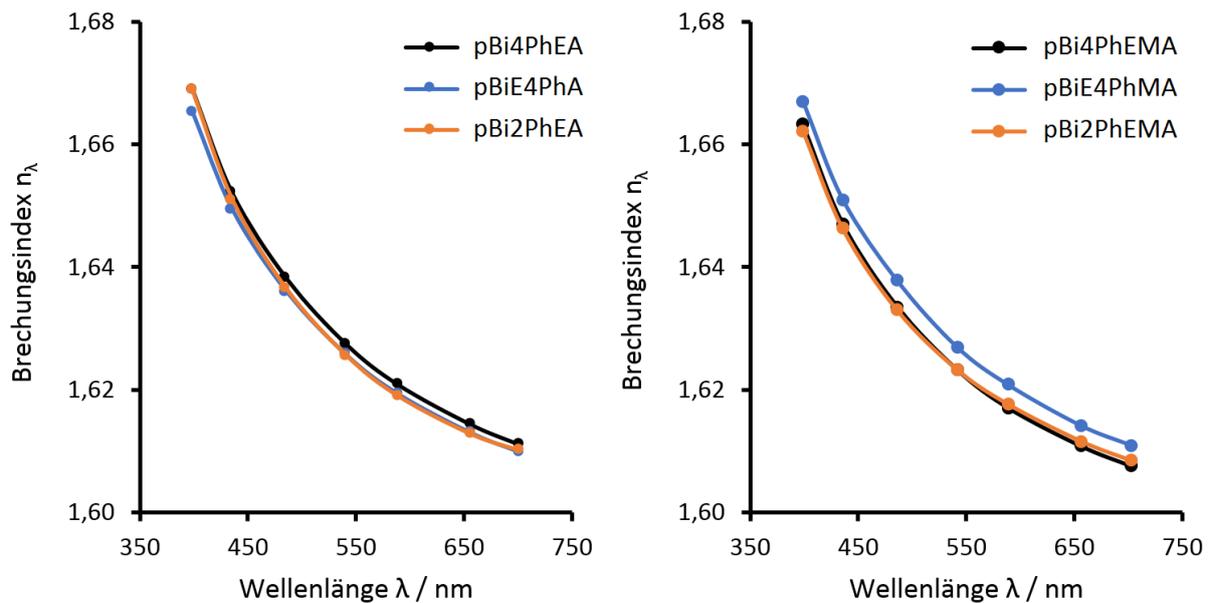


Abbildung 100: Brechungsindexverläufe der dargestellten Triaryl-Polyacrylate (links) und Triaryl-Polymethacrylate (rechts), in Abhängigkeit der Wellenlänge, jeweils ermittelt bei 20 °C.

Deutlicher wirken sich die Unterschiede im Strukturdesign auf die thermischen Eigenschaften der Materialien aus. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen (vgl. Tabelle 42) liegen in 4 Fällen nahe 60 °C, sind jedoch bei pBi2PhEA und pBi4PhEA mit 47/48 °C deutlich niedriger. Die Anbindung einer aromatischen Einheit in unmittelbarer Nachbarschaft des Polymerrückgrats scheint in den vorliegenden Fällen bei pBiE4PhA und pBiE4PhMA die Beweglichkeit desselben so stark einzuschränken, dass die vorhandene Methylgruppe des Methacrylates keine zusätzliche Anhebung des Glaspunktes zur Folge hat. Darüber hinaus erweist sich, auch im direkten Vergleich mit den zuvor thematisierten Polymeren mit Biaryl-Einheit, die gewählte Strategie zur Erzielung eines relativ niedrigen Glaspunktes durch intramolekulare sterische Hinderung in der HRI-Einheit als erfolgreich. Die größte Flexibilität wird hier durch die Anbindung einer zusammenhängenden HRI-Funktion mit Spacer an ein Acrylat-Rückgrat erreicht. In Bezug auf die vorausgehende Abschätzung der thermischen Eigenschaften konnte festgestellt werden, dass dies, aufgrund der ähnlichen Ausgangs- und Endwerte der Strukturen auf 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy- und 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-Basis, wohl bereits auf der ersten Stufe der Synthese möglich ist. Natürlich stellt dies nur eine einzelne Beobachtung, aber auch bereits ein erstes Indiz dar.

Die vorgestellten neuartigen Triaryl-Polymere weisen einen Brechungsindex auf, welcher sich deutlich oberhalb von $n_D = 1,600$ bewegt. Die erhaltenen T_g sind zudem ausreichend niedrig, um sie über gezielte Copolymerisation in den Zielbereich $T_g < 35$ °C zu bringen. Dies hätte gleichzeitig eine Optimierung der ABBE-Zahl zur Folge, welche wiederum, durch gezielte Wahl der synthetisierten HRI-Einheit, auf einen komfortablen Startwert gebracht werden konnte. In der in Abbildung 101 erfolgten graphischen Auftragung der Triaryl- mit den zuvor dargestellten Monoaryl- und Biaryl-Polymeren wird dies noch einmal verdeutlicht.

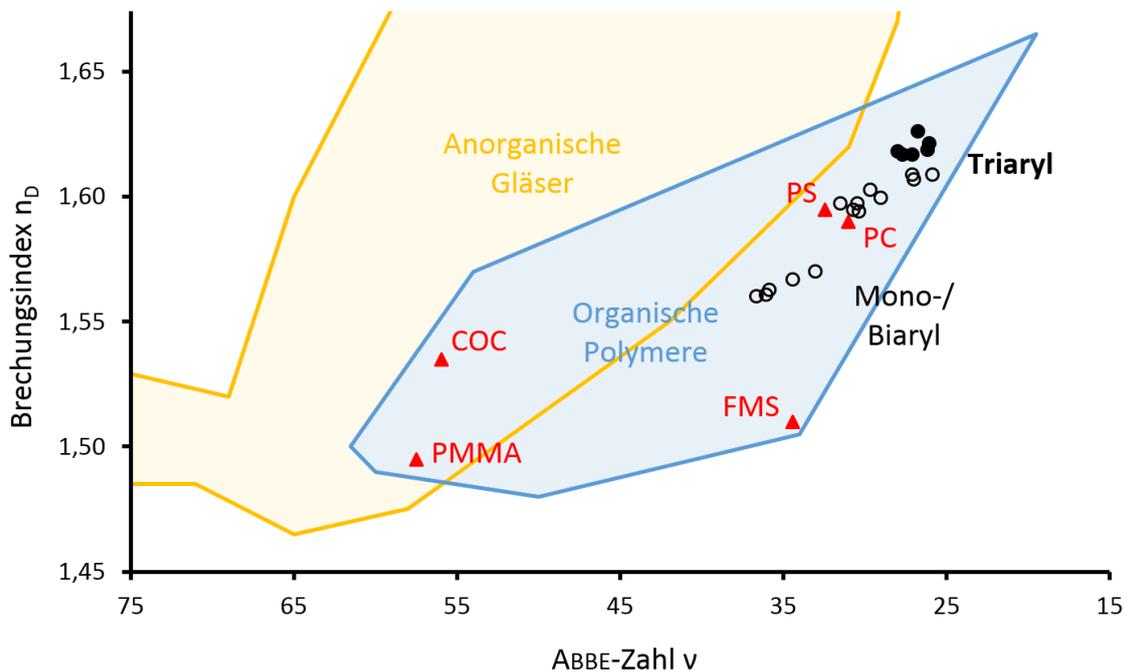


Abbildung 101: Vergleich der optischen Eigenschaften der dargestellten HRI-Polyacrylate und HRI-Polymethacrylate. Es wurden zudem die bekannten Bereiche^[315] der organischen Polymere und anorganischen Gläser markiert und literaturbekannte Materialien^[99] eingezeichnet.

Als Referenzen wurden in der dargestellten graphischen Auftragung die literaturbekannten Materialien^[99] Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), sowie Polytrifluormethylstyrol (FMS)^[316] und Cycloolefin-Copolymere (COC)^[317] gewählt. Die neuartigen Materialien auf Triaryl-Basis zeigen, hinsichtlich ihrer Refraktiven Eigenschaften, eine überdurchschnittliche Performance und bewegen sich dabei im oberen Grenzbereich der organischen Polymersysteme. Zur gleichzeitigen Erreichung aller anwendungsrelevanten Ziele ist jedoch weiterhin eine Copolymerisation erforderlich. Welche der jeweiligen Monomere sich dabei zum Einsatz in einem solchen Copolymersystem eignen, muss aufgrund des komplexen Verhältnisses von n_D , v_A und T_g zunächst berechnet werden. Im Anschluss können über eine Copolymerisation vielversprechende Materialien für den ophthalmologischen Einsatz synthetisiert werden.

4.3.6 Polymerbewertung und Copolymerisation

In den vorausgegangenen Kapiteln wurden zahlreiche neuartige Polymere vorgestellt, welche zur besseren Ableitung der physikalischen Abhängigkeiten und genauen Charakterisierung zumeist als Homopolymere dargestellt wurden. Zur abschließenden Feineinstellung der physikalischen Eigenschaften sind jedoch eine Copolymerisation mit geeigneten Monomeren und die vorgeschriebene Zugabe eines UV-Absorbers vonnöten. Um den Syntheseaufwand zu

minimieren wurden dabei zunächst alle 62 in dieser Arbeit vorgestellten HRI-Polymere (Abbildung 102) hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz im gewünschten Copolymer-System eingestuft.

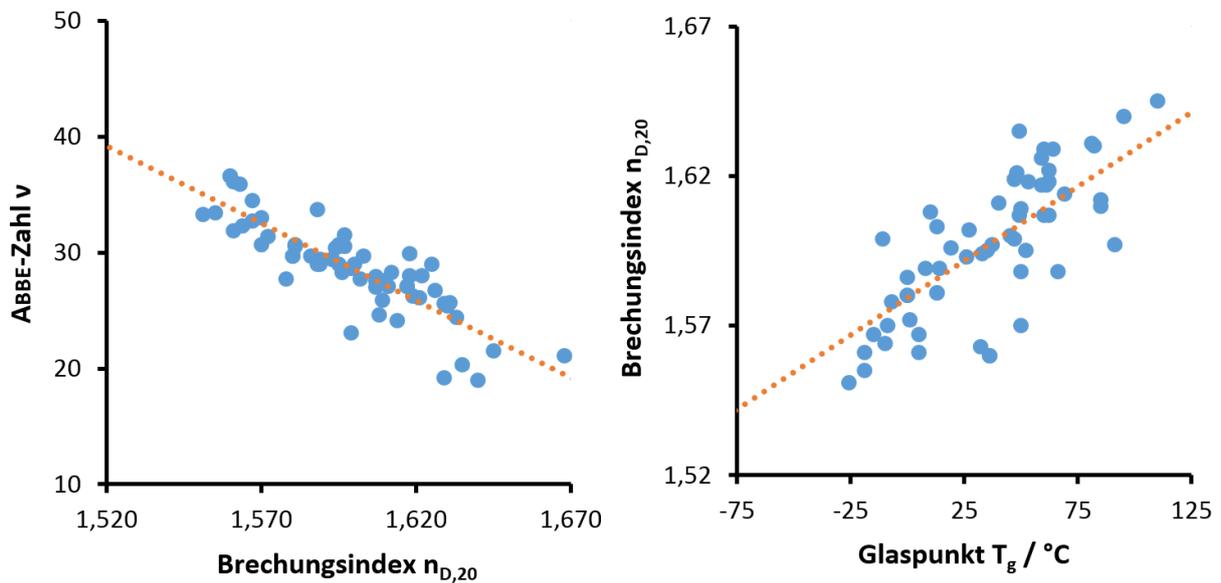


Abbildung 102: Physikalische Eigenschaften der 62, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Homopolymere.

Aufgrund der direkten Abhängigkeit der drei Kernparameter stellt die Wahl der favorisierten HRI-Monomere eine mehrdimensionale Herausforderung dar. Durch die Entwicklung eines *Scoring-Systems* zur Bewertung der Eigenschaften konnten geeignete Kandidaten für den Einsatz im Copolymer ausgewählt werden. Die Einordnung erfolgte dabei jeweils prozentual im Rahmen gewählter Grenzwerte für n_D , v_A und T_g nach (43).

$$P_{n,v,T}(a) = \frac{a - (v_A, n_D, T_g)_0}{(v_A, n_D, T_g)_1 - (v_A, n_D, T_g)_0} * 100 \quad (43)$$

Die Performance P des Materials ergibt sich dabei für jeden der drei Kernparameter aus dem Eigenwert a_v , a_n , a_T in Relation zu den oberen $(v_1, n_1, T_{g,1})$ und unteren $(v_0, n_0, T_{g,0})$ Grenzen. Die bei der Berechnung eingesetzten Grenzwerte der Parameter sind in Tabelle 44 dargestellt. Zu beachten ist die inverse Betrachtung im Falle des Glaspunktes, da hier anwendungsbedingt niedrigere Werte bevorzugt werden. Der jeweilige Wert bei $w = 0,5$ (50%) entspricht dabei der angestrebten Zieleigenschaft eines Materials mit bestmöglichem Brechungsindex bei ausreichender ABBE-Zahl und Faltbarkeit unter OP-Bedingungen.

Tabelle 44: Gewählte Grenzwerte für die Berechnung der Polymerperformance hinsichtlich n_D , v_A , T_g .

w	n_w	v_w	$T_{g,w} / ^\circ\text{C}$
1	1,650	50,0	-100
0,5	1,600	30,0	25
0	1,550	10,0	150

Durch eine gleichzeitige Auftragung der Faktoren P_v gegen P_n und P_T gegen P_n ist es möglich die Kernparameter jedes einzelnen HRI-Polymeres simultan miteinander zu vergleichen (Abbildung 103). Zudem wird, anhand der 62 synthetisierten Homopolymere unterschiedlicher Struktur, die starke Abhängigkeit der beteiligten Parameter voneinander graphisch verdeutlicht.

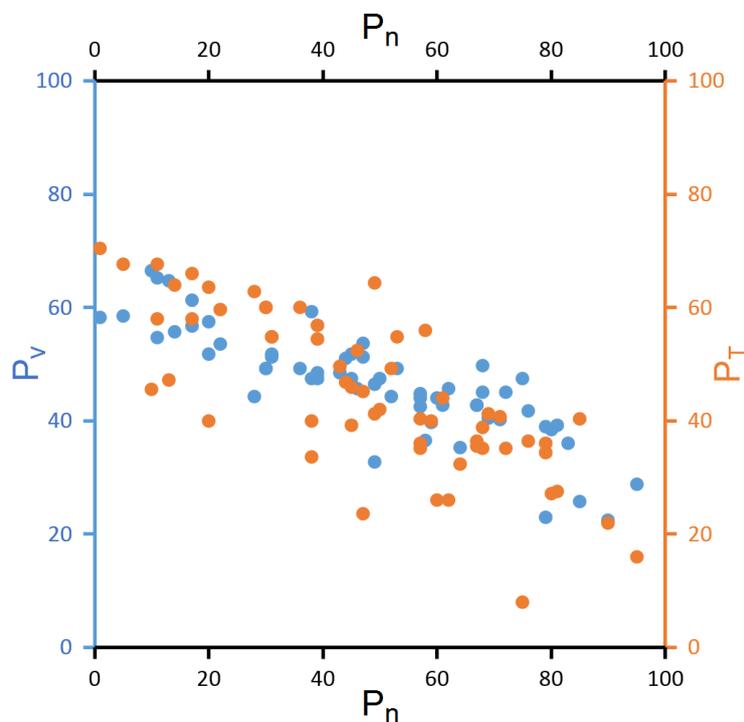


Abbildung 103: Graphische Darstellung der Parameter P_v und P_T , jeweils in Abhängigkeit von P_n für alle synthetisierten Homopolymere.

Ein Wert von $P_{n,v,T} > 50$ verdeutlicht hierbei, dass das Material hinsichtlich der gesetzten Anforderungen überdurchschnittlich gute Eigenschaften aufweist. Aus Gründen der Kompatibilität werden alle kristallinen Polymere und Siloxane von der Bewertung ausgeschlossen, was die Auswahl auf 54 Homopolymere beschränkt. Um eine ganzheitliche Beurteilung zur Eignung als Copolymer abgeben zu können ist jedoch eine mehrdimensionale Betrachtung der Werte notwendig. Das Polymer ist umso höher einzustufen, je näher die einzelnen Performance-Werte dem 50%-Ziel sind, bzw. sie dieses übertreffen. Gleichzeitig sollte das Homopolymer aber ausgeglichene Ausgangsvoraussetzungen bieten, um somit eine

gute Abmischung zu ermöglichen. Dies erfolgt durch die Einführung eines Gesamtbewertungsfaktors A_{HP} für jedes Homopolymer. Dieser berechnet sich über das Skalarprodukt mit dem Zielvektor (50, 50, 50) oder wie im vorliegenden Fall mit dem Einheitsvektor (1, 1, 1), wodurch eine nachfolgende Skalierung der Werte um 1/50 vermieden werden kann. Entscheidend für die Höhe der Bewertung ist hier die Länge des Vektors (P_n , P_v , P_T) des Homopolymers HP, sowie die Höhe der Parallelität zum angestrebten Zielvektor, wie in Gleichung (44) beschrieben.

$$A_{HP} = \overrightarrow{P_{HP}} \cdot \vec{V} = \begin{pmatrix} P_n(n_D) \\ P_v(v_A) \\ P_T(T_g) \end{pmatrix}_{HP} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = P_n(n_D) + P_v(v_A) + P_T(T_g) \quad (44)$$

Über ein *Ranking* anhand des A-Wertes können vielversprechende Monomere bzw. Homopolymere selektiert werden. Im nachfolgenden Histogramm wird die Verteilung aller Werte deutlich (Abbildung 104).

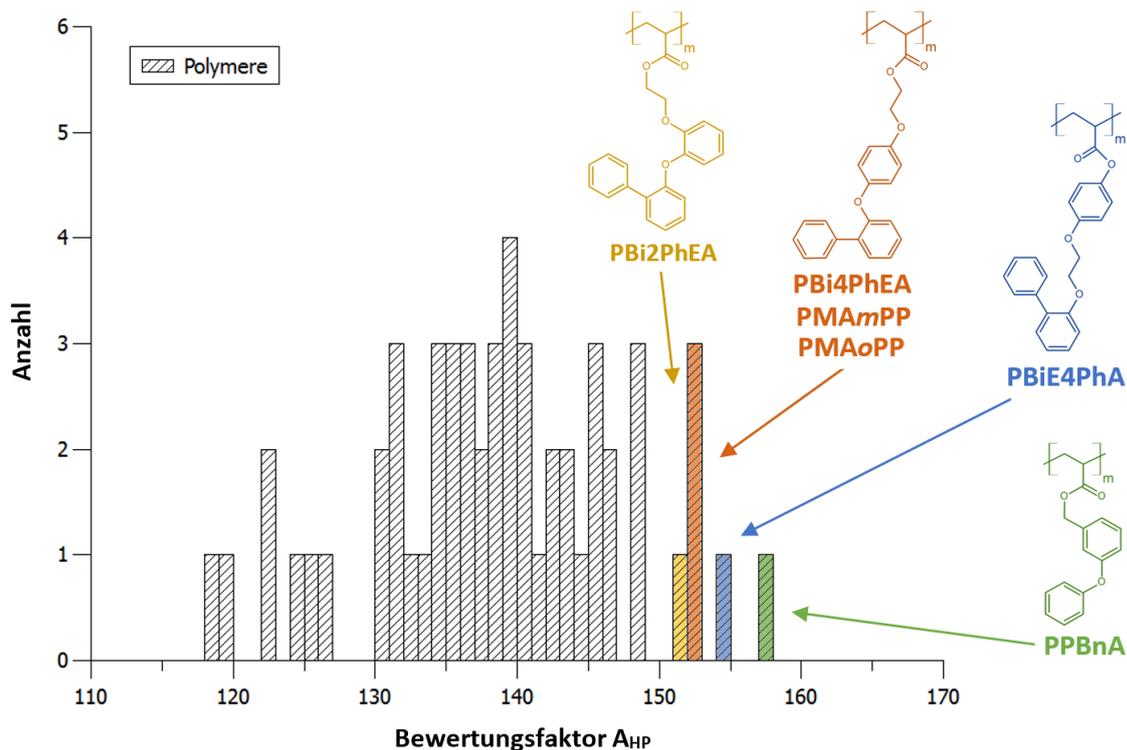


Abbildung 104: Histogramm der Homopolymere, eingeordnet nach ihrem jeweiligen Wert für A_{HP} .

Es zeigt sich, dass die synthetisierten Polyacrylate mit Triaryl-Einheit (PBI4PhA, PBI4PhEA, PBI2PhEA) in den gewählten Grenzen einen hohen Wert für A_{HP} aufweisen. Damit liefern sie gute Voraussetzungen für eine Feinabstimmung der anwendungsrelevanten Parameter über Copolymerisation. Als weitere geeignete HRI-Polymere wurden das benzyliche PPBnA und die beiden Biphenyl-tragenden Polymere ohne Spacer PMAmPP und PMAoPP gekennzeichnet

(siehe Kapitel 4.2). Direkt dahinter wurde das Polymer PoPPEA mit $A_{\text{PoPPEA}} = 148$ eingeordnet. Als geeignete Co-Monomere zur Abmischung wurden darüber hinaus EGPEA, PEGPEA und BnA ausgewählt, welche sich bei der Synthese von ophthalmologischen Materialien bereits im Einsatz bewährt haben.^[54]

Um den Syntheseaufwand potentieller Copolymere zu minimieren, wurde ein theoretisches Berechnungsmodell entwickelt, welches stichprobenartig untersucht und im Anschluss optimiert wurde. Die Berechnungen starten dabei ausgehend von dem bereits vorgestellten Modell der gewichtsanteiligen Partizipation aller Einzelkomponenten am Gesamtsystem. Für ein binäres System, bestehend aus Monomer 1 und Monomer 2, kann danach für das resultierende Copolymer (CP) ein Zusammenhang nach Gleichung (45) aufgestellt werden:

$$\begin{pmatrix} n_D \\ v_A \\ T_g \end{pmatrix}_{CP} = p_{HP1} \cdot \begin{pmatrix} n_D \\ v_A \\ T_g \end{pmatrix}_{HP1} + (1 - p_{HP1}) \cdot \begin{pmatrix} n_D \\ v_A \\ T_g \end{pmatrix}_{HP2} \quad (45)$$

Dabei stellt p_{HP1} den Anteil des Monomers 1 am Gesamtsystem und $p_{HP2} = (1 - p_{HP1})$ den entsprechenden Anteil des Monomers 2 dar. Für die entsprechenden physikalischen Parameter werden jeweils die Werte der Homopolymere HP1 und HP2 eingesetzt. Für ein allgemeines System bestehend aus m Monomeren kann die Gleichung (48) dabei wie folgt erweitert werden (46).

$$\begin{pmatrix} n_D \\ v_A \\ T_g \end{pmatrix}_{CP} = \sum_{x=1}^{x=m} p_{HP(x)} \cdot \begin{pmatrix} n_D \\ v_A \\ T_g \end{pmatrix}_{HP(x)} \quad (46)$$

Auch hier gilt für jedes einzelne Monomer $0 < p_{HP(x)} < 1$. Auf Grundlage dieser Formel wurden zehn verschiedene Copolymere synthetisiert und es konnten bei der anschließenden Charakterisierung gute Übereinstimmungen mit den theoretisch berechneten Werten erhalten werden. Besonders der Brechungsindex zeigte mit einer mittleren Abweichung $\Delta n_D = 0,002$ eine sehr hohe Genauigkeit der Vorhersage. Im Falle der ABBE-Zahl gab es jedoch, insbesondere bei größeren Differenzen zwischen den einzelnen Termen, erkennbare Abweichungen zwischen den theoretisch berechneten und den gemessenen Werten. Diese Abweichungen konnten, wie in unserer Veröffentlichung gezeigt^[318], durch die Berücksichtigung jeder einzelnen Wellenlänge im theoretischen Copolymer und der nachfolgenden Umwandlung in die resultierende ABBE-Zahl, signifikant reduziert werden. Die entsprechende Rechenoperation ist in Gleichung (47) dargestellt.

$$v_{A,CP} = \frac{\sum(p_{HP(x)} \cdot n_{D,HP(x)}) - 1}{\sum(p_{HP(x)} \cdot n_{F,HP(x)}) - \sum(p_{HP(x)} \cdot n_{C,HP(x)})} \quad (47)$$

Mittels dieser Anpassung war es möglich die mittlere Abweichung in der Berechnung von anfänglichen $\Delta v_{A,1} = 0,9$ (3,48%) auf nunmehr $\Delta v_{A,2} = 0,3$ (0,95%) zu senken. Die berechneten Glasübergangstemperaturen zeigten relativ gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten, wurden aber dennoch der Überprüfung einer möglichen Verbesserung unterzogen. Hinsichtlich der Berechnung der Glasübergangstemperatur von statistischen Copolymersystemen sind verschiedene Modelle literaturbekannt. Die GIBBS-DIMARZIO-Theorie^[319] geht im Falle der quervernetzten Polymere von einem Quasikristall aus und beschreibt den Zusammenhang zwischen den Glasübergangstemperaturen der beiden Homopolymere $T_{g,HP1}$, sowie $T_{g,HP2}$ und dem Glaspunkt des Copolymers T_g nach der bereits verwendeten Gleichung (48).

$$T_g = p_{HP1} \cdot T_{g,HP1} + p_{HP2} \cdot T_{g,HP2} \quad (48)$$

Die jeweiligen Anteile der beiden Monomere am Gesamtsystem ergeben sich über p_{HP1} und p_{HP2} mit $p_{HP1} + p_{HP2} = 1$. Eine Variation der genannten Theorie stellt die Fox-Gleichung^[320] dar. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen dem T_g eines statistischen Copolymer-Systems und den Glaspunkten der mischbaren Monomere HP1 und HP2 über Gleichung (49).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{p_{HP1}}{T_{g,HP1}} + \frac{p_{HP2}}{T_{g,HP2}} \quad (49)$$

Weiterhin wurden noch die GORDON-TAYLOR^[140] und KWEI-Gleichung^[321] definiert, welche jedoch von experimentell ermittelte Parameter zur Berechnung benötigen, was eine universelle Einsetzbarkeit für neue Monomere limitiert. Aus diesem Grund wurde die Fox-Gleichung hinsichtlich einer Anwendbarkeit im vorliegenden Berechnungssystem überprüft. Für die ursprüngliche Berechnung nach (45) ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung von $\Delta T_{g,1} = 3,1$ K (1,13%). Durch Substitution des T_g -Terms mit (49) konnte diese Abweichung auf $\Delta T_{g,2} = 2,2$ K (0,81%) reduziert werden.

Unter Verwendung des Berechnungssystems in seiner finalen Form wurden für ein Copolymer bestehend aus $m \leq 9$ Monomeren die theoretischen Werte der möglichen Mischungen berechnet. Um den Rechenaufwand zu reduzieren wurden für die beteiligten Monomer-Anteile Schrittweiten von 5,0 wt.% ($p_{HP(x)} + 0,050$) gewählt. In der nachfolgenden Abbildung

105 sind 2,2% der berechneten Copolymer-Systeme ($\Sigma > 15.000$) exemplarisch über das jeweilige Verhältnis von ABBE-Zahl zu Brechungsindex dargestellt.

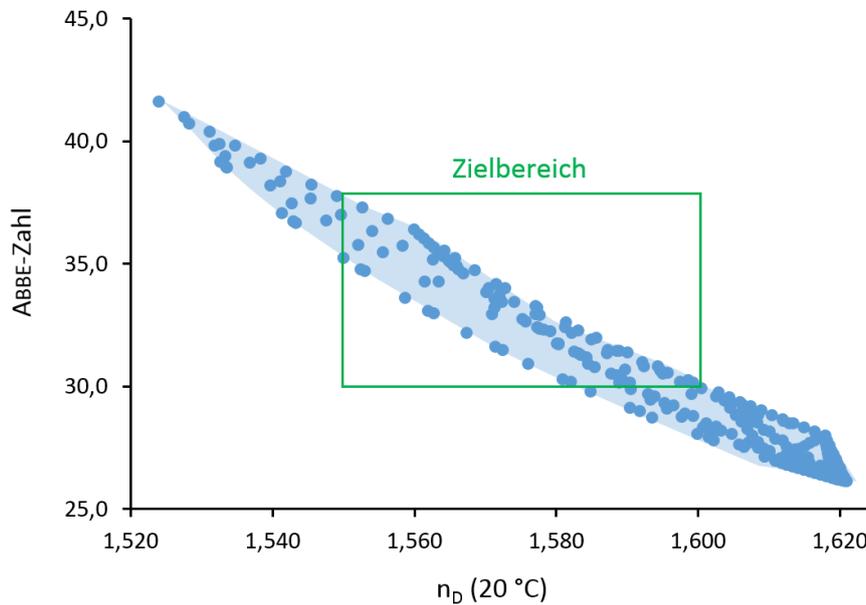


Abbildung 105: Übersicht der theoretisch einstellbaren Wertepaare aus Brechungsindex und ABBE-Zahl im Falle einer statistischen Copolymerisation der zuvor festgelegten Monomere.

Es wurden verschiedene binäre Copolymersysteme mit vielversprechenden Parametern berechnet, von denen sieben verschiedene nachfolgend vorgestellt werden (Tabelle 45).

Tabelle 45: Übersicht der synthetisierten binären Copolymere bestehend aus den Monomeren M1 und M2 im jeweiligen Mischungsverhältnis $VH_{wt.}\%$ inklusive der theoretisch berechneten Werte.

Cop	M1	M2	$VH_{wt.}\%$	$n_{D,calc.}$	$n_{D,exp.}$	$v_{A,calc.}$	$v_{A,exp.}$	$T_{g,calc.}/$ °C	$T_{g,exp.}/$ °C
A	BiE4PhA	EGPEA	15:85	1,570	1,570	34,4	33,9	19	19
B	BiE4PhA	EGPEA	20:80	1,572	1,574	33,2	33,3	22	19
C	BiE4PhA	EGPEA	25:75	1,575	1,578	33,2	32,4	24	22
D	Bi2PhEA	EGPEA	25:75	1,576	1,575	32,6	32,5	21	20
E	Bi4PhEA	EGPEA	35:65	1,582	1,583	31,7	31,5	24	22
F	OPPEA	EGPEA	45:55	1,584	1,582	31,1	30,6	25	23
G	PBnA	EGPEA	65:35	1,588	1,587	31,6	31,3	13	16

Es zeigt sich auch im Falle dieser Polymere eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentell ermittelten Werten. Neben den drei genannten Kernparametern ist es jedoch erforderlich die weiteren anwendungsrelevanten Materialeigenschaften (Glistening, Lichtehtheit) zu bestimmen, bevor es als IOL eingesetzt werden kann.

4.3.7 Glisteningverhalten, Lichteinheit und Biokompatibilität

Während IOL-Materialien auf der Basis von hochbrechenden, hydrophoben Polymeren die Vorteile der MICS und niedriger PCO-Raten bieten, so leiden sie zumeist unter der Gefahr des Ausbildens von Glistening.^[201] Der Glistening-Test ist somit obligatorisch für neu entwickelte Polymere zur ophthalmologischen Anwendung. Zunächst wurden daher alle Polymerproben für 24 h bei 40 °C und anschließend für 2,5 h bei 32 °C in isotonischer Kochsalzlösung temperiert.^[292] Nach Auszählung der Vakuolen pro Fläche wurden die Materialien entsprechend der in Tabelle 31 festgelegten Glistening-Kategorien eingeordnet (Tabelle 46).

Tabelle 46: Vergleich der synthetisierten Copolymere, ihre Glaspunkte und Glistening-Neigung.

Polymer	CopA	CopB	CopC	CopD	CopE	CopF	CopG
T _g / °C	19	19	22	20	22	23	16
Glistening-Kat. (Tabelle 31)	0,5	1	1	1	0,5	1	2

Die Polymere zeigen allesamt eine relativ niedrige Glistening-Neigung. Es stellt sich nun die Frage ob es möglich ist CopG, welches hier den höchsten Wert aufweist, entsprechend zu modifizieren, um eine bessere Bewertung zu erhalten. Da kommerziell erhältliche Linsen auf Basis hydrophober Polymere ein verbessertes Glistening-Verhalten bei Einbringung eines gewissen Anteils von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, 0,1 – 10 mol%)^[293] in die Copolymer-Matrix zeigen, wurde die Eignung dieser Strategie bei den vorliegenden Polymersystemen ebenfalls untersucht.

Neben der Glistening-Beurteilung über mikroskopische Aufnahmen und Auszählung von Vakuolen wurden dabei Streulichtmessungen mittels ULBRICHT-Kugel vorgenommen. Dafür wurde der Transmissions-Port der Kugel mit einer beheizbaren Küvette mit isotonischer Kochsalzlösung ausgestattet, was eine Temperaturregelung im Bereich zwischen 25 °C und 40 °C mit 1 °C Genauigkeit ermöglichte. Es wurde jeweils die Basis-Monomermischung von CopG mit 0 wt% - 25 wt% HEMA versehen, unter identischen Bedingungen polymerisiert und nachbehandelt. Die zu untersuchenden Polymerronden wurden erneut für 24 h bei 40 °C gehalten und anschließend für 2,5 h auf 32 °C abgekühlt. Die Messungen der diffusen Transmission erfolgten bei offenem Reflexions-Port und wurden mit Referenzmessungen der totalen Transmission (Reflexions-Port mit Weißstandard) verglichen. In Abbildung 106 sind die entsprechenden wellenlängenabhängigen Streulichtanteile bei einem Temperaturgradienten von 35 °C auf 27 °C (links) und 40 °C auf 32 °C (rechts) dargestellt.

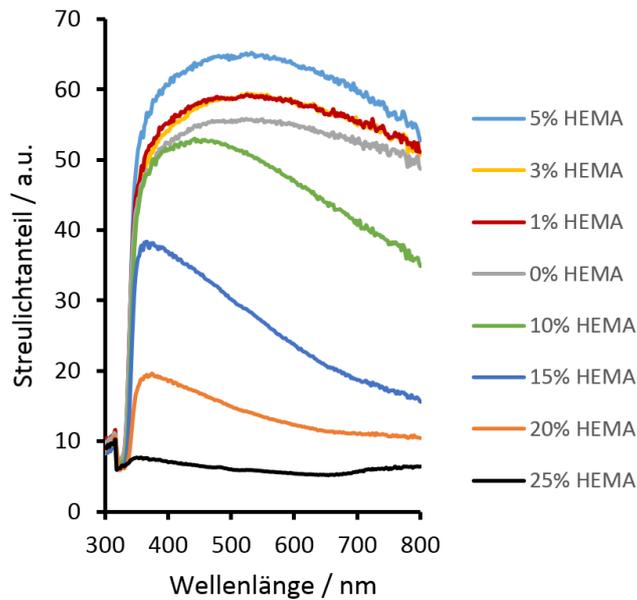


Abbildung 106: Relative Streulichtmessung an Polymerronden der Materialstärke $d = 1 \text{ mm}$ mit variablem HEMA-Anteil nach 24 h bei 40 °C und weiteren 2,5 h bei 32 °C.

Die Messungen zeigen zunächst einen deutlichen Anstieg des relativen Streulichtanteils im Vergleich zur reinen CopC-Probe. Bis zu einer Zugabe von 5 wt.% steigt dabei die Intensität der gestreuten Strahlung in beiden Fällen deutlich an. Dies bestätigt die Beobachtung in Kapitel 4.2.6, dass die Schwere des Glistenings mit steigender Wasseraufnahme im Falle der vorliegenden, äußerst hydrophoben Matrix zunimmt.

Gleichzeitig wird deutlich, dass das Polymer CopE, hervorgerufen durch den hohen Anteil an Triaryl-Monomer, bereits eine ausreichend hohe Hydrophobizität besitzt, um die Wasseraufnahme und damit die Ausbildung von Glistening zu unterdrücken. Parallel zeigt sich ab einer Zugabe von 10 wt.% HEMA die Möglichkeit das Wasser durch die ausreichende Ausbildung hydrophiler Bereiche im Polymer zu verteilen und damit wiederum das Glistening zu vermeiden. Dieser Optimierungsweg hat jedoch einen Brechungsindexverlust zur Folge, weshalb die entsprechenden Vorteile abgewogen werden müssen. Alternativ kann auch ein anderes Copolymer gewählt werden, welches im Grundzustand bereits eine sehr niedrige Glistening-Tendenz aufweist (z.B. CopE).

Die vorgestellten HRI-Copolymere wurden zunächst ohne zugesetzten UV-Absorber polymerisiert. Dies diente einerseits der genauen Charakterisierung der reinen Matrix, aber gleichzeitig auch einer Überprüfung der Materialstabilität im Lichtechtheitstest. Diese wurden für alle Copolymere CopA bis CopG nach der in Kapitel 6.15 beschriebenen Methode durchgeführt. Dabei konnte allen Polymeren nach einer simulierten Bestrahlungsdauer von 4,2 Jahren eine Blauwoll-Kategorie 6, d.h. eine sehr gute Lichtechtheit, bescheinigt werden.

Beim Einsatz von Arylestern besteht darüber hinaus die Möglichkeit des Auftretens einer Photo-FRIES-Umlagerung.^[322] Während die klassische FRIES-Reaktion eine elektrophile Umlagerung darstellt und nur unter LEWIS-Säure-Katalyse durchgeführt werden kann^[323], so läuft die Photo-Variante dieser Reaktion über einen radikalischen Mechanismus ab.^[324] Da keine weiteren Reagenzien vonnöten sind, reicht bereits eine photochemische Aktivierung eines labilen Phenylesters mit UV-Strahlung aus, um die Reaktion zu initiieren (Abbildung 107).

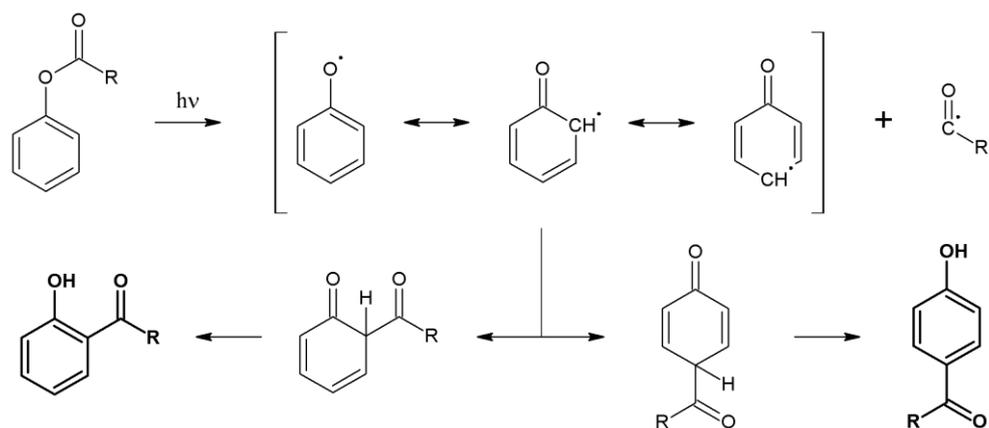


Abbildung 107: Postulierter mechanistischer Ablauf der Photo-FRIES-Umlagerung eines Phenylesters unter Bildung des entsprechenden *ortho*- und *para*-Produkts.^[324]

Neben dem dargestellten *ortho*- und *para*-Produkt können bei der Photo-FRIES-Umlagerung strukturabhängig Polymere oder weitere Nebenprodukte gebildet werden. Bei den Copolymeren CopA, CopB und CopC kam das Arylester-tragende Monomer BiE4PhA zum Einsatz. Aus diesem Grund wurden die im Suntest bestrahlten Proben, trotz hoher Lichtintensitätswerte, noch strukturell mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnten nach 266 h Bestrahlung bei einer durchschnittlichen Umgebungstemperatur von 50 °C keine strukturellen Änderungen der Materialien festgestellt werden. Ein Vergleich der IR-Spektren von CopB jeweils vor und nach dem Suntest ist in Abbildung 108 dargestellt.

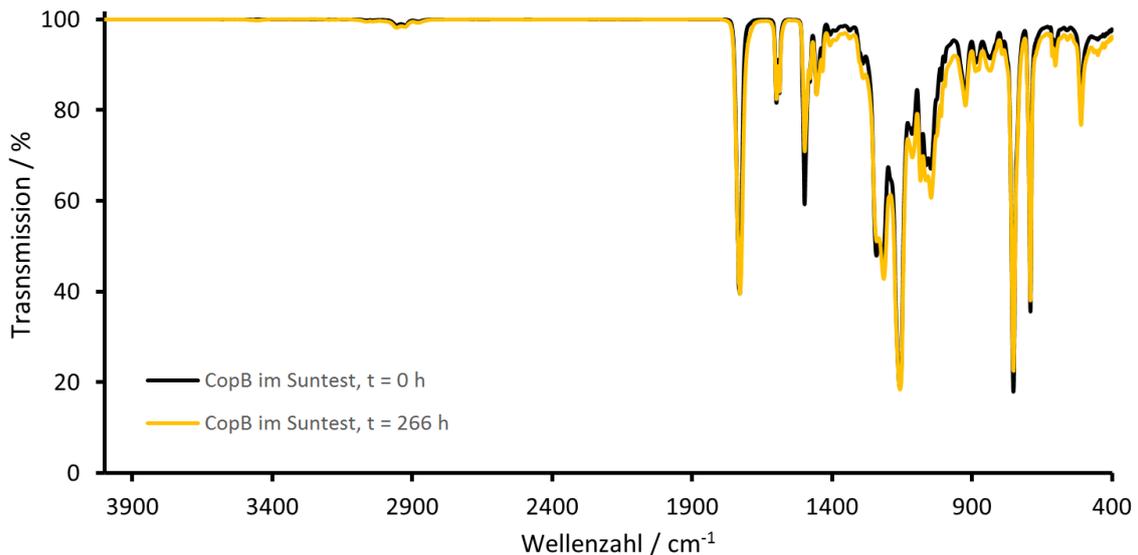


Abbildung 108: IR-Spektren des Copolymers CopB vor und nach 266 h UV-Bestrahlung.

Die beobachtete Stabilität resultiert höchst wahrscheinlich aus der hohen Substitution der Aromat- bzw. Acrylkomponente. Die sterische Einschränkung während der Reaktion hat ein massives Absinken des Umsatzes zur Folge. Da die photochemische Umlagerung zur Bildung von freien Hydroxygruppen führt, würde sich über die erhöhte Hydrophilie zudem ein verändertes Glistening-Verhalten einstellen. Dies konnte, unter Anwendung des beschriebenen Tests zwischen $T_0 = 40\text{ °C}$ und $T_1 = 32\text{ °C}$, nicht beobachtet werden. Auch in abschließenden Hydrolyse-Tests zeigten sich die vorgestellten Copolymere unauffällig. Es konnten, nach 7 Tagen in wässrigen Lösungen der pH-Werte 4, 7 und 10 keine freigesetzten Spaltprodukte via HPLC ermittelt werden.



Abbildung 109: Hydrophobe IOL aus hochbrechendem Acrylat-Copolymer bei Beladung eines Injektors für die MICS-Implantation.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der vorgestellten und weiterer Copolymere, welche unter Anwendung der entwickelten Berechnungsgrundlage synthetisiert wurden, war es möglich Biokompatibilitätsversuche im Tiermodell durchzuführen. Dafür wurden die dargestellten Polymerronden zunächst über einen gekühlten Dreh- und Fräsprozess zu Intraokularlinsen verarbeitet und anschließend einem obligatorischen Sterilisationsschritt mit Ethylenoxid-Begasung unterzogen. In Abbildung **109** ist eine solche IOL nach erfolgter Beladung des Injektors (Fa. *medice!*) dargestellt.



Abbildung 110: Links: Versuch zur Biokompatibilität einer phaken IOL aus einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten HRI-Polymer; Rechts: Makroaufnahme der pIOL aus zwei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln.

Neben den klassischen, monofokalen IOLs wurden zudem noch *phake* IOLs aus den entwickelten Polymermaterialien hergestellt und im Tiermodell getestet (Abbildung **110**). Die Veröffentlichung der wissenschaftlichen Ergebnisse aus dem Tierversuch erfolgt in fachbezogener Literatur.

4.3.8 Zusammenfassung Kapitel 4.3

Eine *phake* Intraokularlinse wird zur natürlichen Augenlinse oder einer bereits vorhandenen Intraokularlinse hinzu implantiert, um Fehlsichtigkeiten zu korrigieren. Da im Kapselsack und der Vorderkammer kein zusätzliches Element angedacht ist, muss das verwendete Material einen höchstmöglichen Brechungsindex aufweisen um geringe Linsendicken zu ermöglichen (Abbildung 111). Aus diesem Grund stellt der Brechungsindex n_D den zentralen Parameter der Eigenschaftsoptimierung via HRI-Modifikation dar.

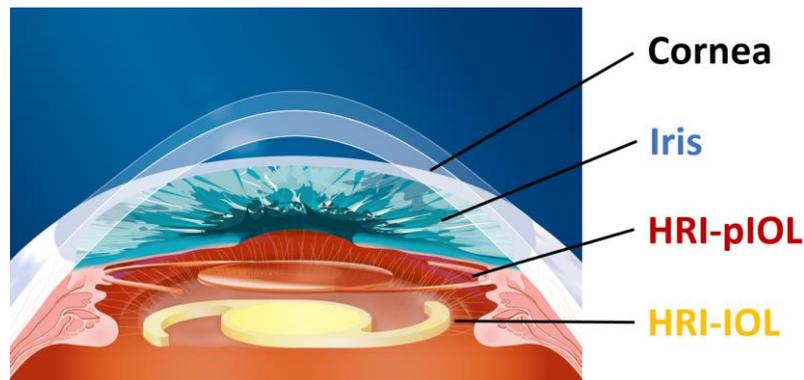


Abbildung 111: Schematische Darstellung eines Auges mit möglichen Implantationsorten einer klassischen und einer phaken Intraokularlinse.^[23]

Das Monomer-Design startete dabei ausgehend von Mono- und Biaryl-Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen Verknüpfungen über eine Ether-, Alkyl- oder Carbonyl-Einheit oder direkte Anbindung. Es wurden zehn verschiedene Monomere synthetisiert und über photochemische Polymerisation mit CQ und EDAB zu den entsprechenden quervernetzten Polyacrylaten und Polymethacrylaten umgesetzt. In den Vergleich wurden noch sechs kommerziell erhältliche Monomere mit einbezogen, welche nach gleicher Methode polymerisiert wurden. Die Polymere wurden im Anschluss sowohl thermisch via DSC, als auch optisch über ein Mehrwellenlängenrefraktometer und Transmissionsmessungen charakterisiert. Bei den Polymeren mit Carbonyl-Einheit konnte ein großer bathochromer *Shift* gegenüber den anderen Einheiten beobachtet werden, welcher eine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zur Folge hatte. Die Glasübergangstemperaturen T_g dieser Materialien waren ebenfalls erhöht. Ein gutes Zusammenspiel der Kernparameter T_g , n_D und v_A zeigten die Polymere mit interner Carbonyl-Verknüpfung oder direkter Anbindung der aromatischen Einheit.

Auf dieser Basis wurden nachfolgend stereoisomere Triaryl-Einheiten über eine Kupfer(I)-katalysierte ULLMANN-Kupplung aufgebaut. Ziel war dabei die Generierung von Strukturen, welche einen internen Weichmacher-Effekt durch sterische Hinderung der aromatischen Einheiten aufweisen. Dabei wurden zunächst die Reaktionsbedingungen, namentlich der Katalysator, der Ligand und die eingesetzte Base variiert, um eine schnellstmögliche Umsetzung zu erzielen. Die Kupplung von *ortho/para*-Phenylphenol und *ortho/para*-Iodanisol

zur Synthese von vier verschiedenen Triarylethern verlief dennoch mit stark divergierenden Reaktionsumsätzen und Schmelzpunkten im Bereich zwischen $T_m = 50\text{ °C} - 124\text{ °C}$. Letztere wurden, aufgrund der Erkenntnisse aus den vorherigen Kapiteln, genutzt um eine Selektion hinsichtlich eines bestmöglichen thermischen Ausgangspunktes vorzunehmen. Die gewählten HRI-Einheiten wurden, nach erfolgreicher Entschützung mit Pyridinhydrochlorid, über eine WILLIAMSON-Ethersynthese mit einem aliphatischen Spacer der Länge $s = 2$ versehen um den refraktiven Verlust möglichst gering zu halten.

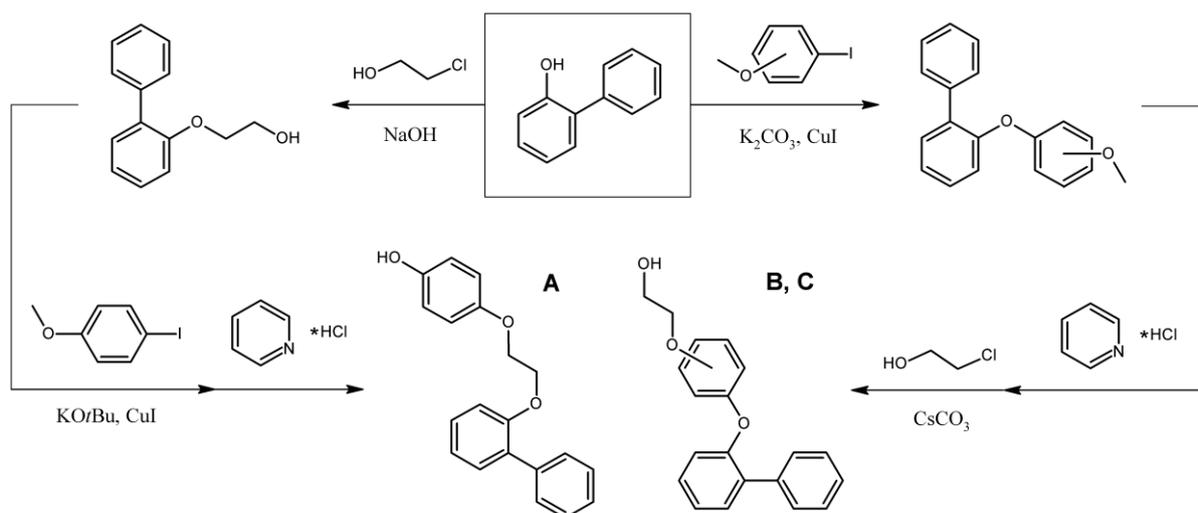


Abbildung 112: Schematischer Reaktionsüberblick zur Synthese der drei HRI-Spacer-Einheiten [2/4]-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (B, C) und 4-(2-Phenylphenoxy)-ethoxy-phenol (A).

Zudem erfolgte eine Alternierung des Monomer-Designs. Dabei wurde der Spacer nicht an die Triaryl-Einheit angebracht, sondern in diese integriert (Abbildung 112). Ausgehend von diesen drei HRI-Einheiten mit Spacer wurden sechs neuartige Polyacrylate und Polymethacrylate synthetisiert. Die erhaltenen Materialien wurden vollständig charakterisiert. Dabei konnten hinsichtlich des Brechungsindex geringe Unterschiede gemessen werden ($n_D = 1,617 - 1,626$). Die Materialien waren allesamt hoch transparent und farblos, wobei die Polyacrylate in Relation zu den Polymethacrylaten ein leicht bathochromen *shift* hinsichtlich ihrer Absorptionsbande aufwiesen. Die optische Abbildungsqualität, veranschaulicht über die ABBE-Zahl, war in Relation zur hohen Brechkraft sehr vielversprechend ($v_A = 26,1 - 28,0$). Strukturabhängige Unterschiede zeigten sich vor allem bei den thermischen Eigenschaften. So bewegten sich die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Polymere im Bereich zwischen $T_g = 47 - 62\text{ °C}$, wobei die beiden Proben PBi2PhEA und PBi4PhEA die niedrigsten T_g zeigten. Das Polyacrylat PBiE4PhA mit integriertem Spacer hingegen wies den höchsten T_g auf, was den Erfolg der gewählten Designstrategie zur Weichmachung über sterische Hinderungen in der HRI-Einheit bestätigt. Zudem zeigten sich die synthetisierten Strukturen sehr UV-stabil. Bei einem Lichtechtheitstest von 4,2 Jahren simulierter Sonnenexposition (8 h/d) erreichten fünf von sechs Polymeren die Blauwooll-Kategorie 6 (*sehr gut*).

Obgleich der subjektiv guten Eigenschaften der dargestellten Polymere mit Triaryl-Einheit bedarf es einer mathematischen Eignungsbeurteilung für den Einsatz als Monomer in einer Copolymerisation, welche eine Feinjustierung der physikalischen Parameter ermöglicht. Bei dieser Beurteilung wurden alle 62 im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Homopolymere miteinbezogen. Das *Ranking* der Polymere erfolgte dabei nach einem eigens entwickelten Bewertungssystem auf Basis der drei Kernparameter innerhalb gewählter Grenzwerte.

Um geeignete Copolymer-Mischungen für die favorisierten Monomere zu ermitteln, wurde ein Berechnungsmodell für die wichtigen Kernparameter T_g , n_D , v_A entwickelt. Nach der Charakterisierung von zuvor simulierten Referenzpolymeren konnte das Modell entsprechend verbessert und eine hohe finale Genauigkeit mit mittleren Abweichungen von $\Delta T_g = 2,2$ K, $\Delta n_D = 0,002$ und $\Delta v_A = 0,3$ erzielt werden. Es konnten flexible und hoch transparente HRI-Copolymere synthetisiert werden, welche die anfangs definierten Zieleigenschaften (Tabelle 2) vollständig erfüllten und teilweise deutlich übertrafen (Tabelle 47).

Tabelle 47: Vergleich der Eigenschaften dreier im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter Copolymere unter Einsatz neuartiger Triaryl-Polyacrylate. M1 und M2 sind die Monomere der binären Systeme.

Cop	M1	M2	VH _{wt.%}	$n_{D,exp.}$	$v_{A,exp.}$	$T_{g,exp.}/^{\circ}C$
C	BiE4PhA	EGPEA	25:75	1,578	32,4	22
D	Bi2PhEA	EGPEA	25:75	1,575	32,5	20
E	Bi4PhEA	EGPEA	35:65	1,583	31,5	22

Durch die Erstellung von optischen Körpern (Abbildung 113) wurde gezeigt, dass die mechanische Bearbeitbarkeit der neuen Materialien ebenfalls gewährleistet ist. Zudem konnten Materialien mit niedriger Glistening-Neigung und hoher Lichteinheit synthetisiert, sowie abschließend Biokompatibilitätstests von IOLs und pIOLs durchgeführt werden.

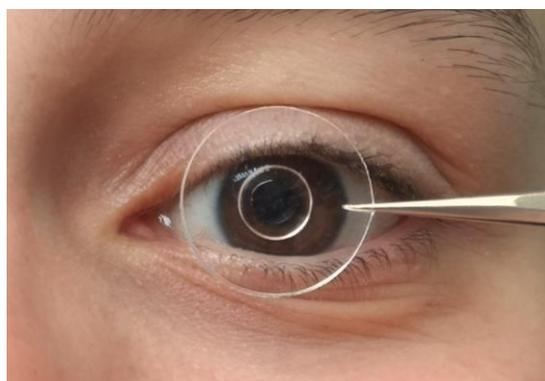


Abbildung 113: Auge mit optischem Saturnring aus dem eigens synthetisierten HRI-Copolymer CopE.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war zu gleichen Teilen das strukturtechnische Design, die organische Synthese und die vollständige Charakterisierung von neuartigen flexiblen Polymermaterialien für ophthalmologische Anwendungen. Im Fokus standen hier, neben klassischen IOLs zur Behandlung des grauen Stars (Abbildung 114), *phake* IOLs. Da diese zusätzlich zur natürlichen Linse in das Auge implantiert werden und bevorzugt zwischen Kapselsack und Iris platziert werden, erfordern sie besonders hohe Brechungsindizes, um eine geringe Materialstärke der pIOLs zu ermöglichen. Die Anwendungsparameter müssen alle Teilbereiche berücksichtigen, die Materialbearbeitung, die Optik und die Chirurgie. Erforderlich sind flexible Polymermaterialien mit niedriger Glasübergangstemperatur ($T_g < 20\text{ °C}$), hoher ABBE-Zahl ($v_A > 30$) und hohem Brechungsindex ($n_D > 1,55$). In diesem Multiparametersystem stehen die einzelnen physikalischen Werte zumeist in antiproportionalem Zusammenhang, was eine gleichzeitige Verbesserung aller Eigenschaften sehr schwierig macht. Aus diesem Grund wurden die einzelnen Funktionseinheiten des dreigliedrigen Monomer-Designs (HRI-Funktion, *Spacer*-Einheit, polymerisierbare Gruppe) separat voneinander hinsichtlich der vorherrschenden Struktur-Eigenschaft-Beziehungen untersucht um somit den Aufbau von vielversprechenden Polymeren zu ermöglichen.

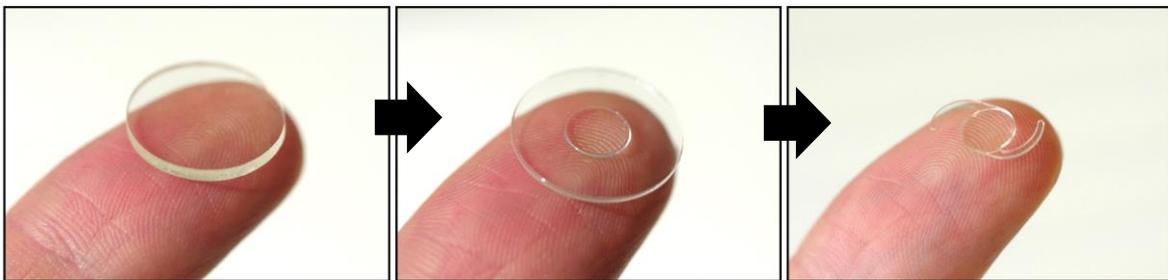


Abbildung 114: Fertigungsprozess eines Polymers von der gestanzten Ronde (links) über einen sog. Saturnring mit optischem Element (mitte) bis zur fertigen IOL (rechts) nach dem Fräsprozess.

Bei der Variation der polymerisierbaren Gruppe wurden sowohl Polysiloxane als auch Polymethacrylate synthetisiert. Die Materialien wurden dabei ausgehend von den aromatischen Einheiten Diphenylamin (DPA), Carbazol (Cz), Fluoren (Fl), Diphenylmethan (DPM) und ortho-Phenylphenol (oPP) dargestellt (Abbildung 115). Es konnten insgesamt zehn Polymere synthetisiert werden, von denen hier fünf erstmalig beschrieben sind. Die erzielten Brechungsindizes bewegten sich zwischen $n_{D,PSX-DPM} = 1,567$ und $n_{D,PMA-Cz} = 1,645$. Es wurden ABBE-Zahlen zwischen $v_{A,PSX-Cz} = 20,3$ und $v_{A,PMA-DPM} = 33,7$ realisiert. Die erhaltenen Glaspunkte variierten zwischen bei $T_{g,PMA-Cz} = 110\text{ °C}$ bis $T_{g,PSX-DPM} = -15\text{ °C}$. Die Charakterisierung wurde vervollständigt durch Transmissions- und Lichtechtheitsmessungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften von hydrophoben, amorphen Polymeren der genannten Klassen vor Synthesebeginn nach in dieser Arbeit entwickelten theoretischen Konzepten vorherberechnet werden können. Hier wurden durchschnittliche Abweichungen

von nur $\Delta n_D = 0,007$ (0,44%), $\Delta v = 0,96$ (3,92%) und $\Delta T_g = 1,6$ (0,50%) erzielt. Dies ermöglicht eine deutliche Beschleunigung der Polymerentwicklung durch frühzeitige Selektion vielversprechender Komponenten.

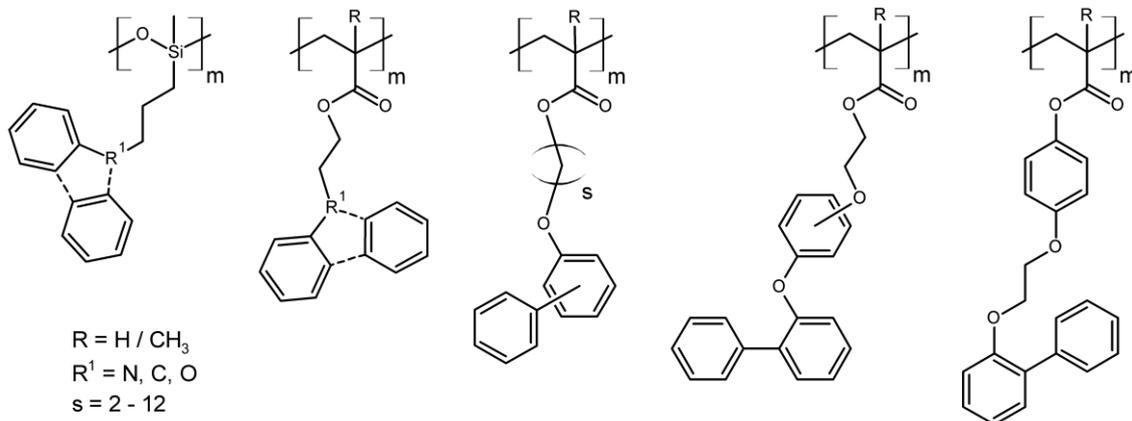


Abbildung 115: Übersicht einiger zentraler, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter HRI-Polymere.

Der Einfluss des Spacers auf die relevanten Anwendungsparameter wurde durch Variation der aliphatischen Kette $-(CH_2)_s-$ von zuvor selektiertem *ortho*-Phenylphenol-Alkylacrylat und -Methacrylat untersucht. Nach der Synthese von sechs Homopolymeren ohne Spacer auf der Basis von Biphenyl-Isomeren wurden 14 Homopolymere (Abbildung 115) mit Spacerlängen zwischen $s = 2 - 12$ und wiederum fünf binäre statistische Copolymersysteme realisiert. Die zuvor erfolgte Berechnung der optischen Eigenschaften zeigte sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Zwischen den Klassen der Polyacrylate und Polymethacrylate wurden Unterschiede hinsichtlich der Änderung von n_D , v_A und T_g festgestellt. Die ermittelten Brechungsindizes der HRI-Materialien bewegten sich hier zwischen $n_D = 1,551 - 1,633$ bei einer ABBE-Zahl von $v_A = 24,4 - 33,4$. Der größte Einfluss zeigte sich auf die Glasübergangstemperatur. Hier konnten Werte im Bereich zwischen $T_g = -26 - 149$ °C gemessen werden. Durch gezielte Variation des Spacers wurden die Zielparameter im Falle einer Spacerlänge von $s = 6$ für beide Klassen erfüllt. Die ermittelten mathematischen Zusammenhänge zwischen Spacer-abhängiger Glaspunktabsenkung, ABBE-Zahl-Verbesserung und Brechungsindexänderung wurden auf Polymere mit *meta*-Phenylphenol- und *para*-Phenylphenol-Einheiten übertragen und experimentell überprüft. Es zeigte sich eine gute Anwendbarkeit im Falle von amorphen Systemen, um neben der Möglichkeit einer Copolymerisation ein Feintuning der physikalischen Eigenschaften vorzunehmen.

Ausgehend von den zuvor festgestellten Abhängigkeiten wurde das Design flexibel verknüpfter HRI-Gruppen am Beispiel von zehn Polyacrylaten und Polymethacrylaten mit Biaryl-Einheit demonstriert. Diese wurden zu sechs neuartigen, hoch transparenten Polymeren mit Triaryl-Einheit weiterentwickelt (Abbildung 115). Die konstitutionsisomeren

Materialien zeigen strukturabhängige Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften. Die erhaltenen Brechungsindizes bewegten sich im Bereich $n_D = 1,617 - 1,626$, in Verbindung mit einer ABBE-Zahl von $v_A = 26,1 - 28,0$ und Glaspunkten zwischen $T_g = 47 - 62$ °C. Auf der Grundlage eines selbst entwickelten Bewertungssystems wurden alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymere nach ihrer potentiellen Eignung als Copolymer für das gewünschte Zielmaterial eingeordnet. Die genaue Einstellung der physikalischen Eigenschaften erfolgte über Abmischung bei der Copolymerisation. Durch Anwendung der gezeigten Berechnungsmethode für die Kernparameter eines ophthalmologischen HRI-Copolymers konnten sieben verschiedene, vielversprechende Materialien berechnet und synthetisiert werden. Die erhaltenen Polymere erwiesen sich dabei als hochbrechend, flexibel und äußerst transparent im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Materialien zeigten hohe UV-Stabilität, niedrige bis keine Glistening-Neigung und einen Restmonomergehalt deutlich unterhalb des festgelegten Grenzwertes (1 wt%). Die synthetisierten Polymerronden konnten durch gekühlte Dreh- und Fräsprozesse (*cryo lathing*) zu Saturnringen und weiter zu IOLs verarbeitet (Abbildung 116).



Abbildung 116: Saturnring eines neuartigen Copolymers auf Triaryl-Basis mit hoher optischer Transparenz. Das hochbrechende Material ($n_D = 1,583$) zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität ($T_g = 22$ °C), eine gute Abbildungsleistung ($v_A = 31,5$) und hohe UV-Beständigkeit (BW: 6) aus.

Durch die aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der IOLs, insbesondere in den Bereichen phaker, multifokaler oder akkommodierender Linsen, hat sich der Bedarf an modernen Hochleistungsmaterialien stark erhöht. Die gewonnenen Erkenntnisse auf dem Gebiet des Polymerdesigns für ophthalmologische Anwendungen und die gezeigten Zusammenhänge zwischen Struktur und Anwendungsparametern eröffnen neue Designstrategien und ermöglichen eine massive Beschleunigung der Materialentwicklung. Die entwickelten Konzepte sind nicht auf das Gebiet der ophthalmologischen Implantate beschränkt, sondern können universell Anwendung finden, wo hochbrechende, flexible und transparente Polymermaterialien benötigt werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Materialien

Alle genannten Chemikalien waren, sofern nicht anders bezeichnet, zumindest von analysenreiner Qualität. Die Chemikalien wurden über kommerzielle Quellen bezogen und in den entsprechenden Reaktionen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die technischen Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG und die trockenen Lösungsmittel aus kommerziellen Quellen erhalten. Die beteiligten Hersteller der Reagenzien umfassen, in alphabetischer Reihenfolge:

- ABCR (Karlsruhe, Deutschland)
- ALFA AESAR (Karlsruhe, Deutschland)
- MERCK (Darmstadt, Deutschland)
- CARL ROTH (Karlsruhe, Deutschland)
- SIGMA ALDRICH (München, Deutschland)
- THERMO FISCHER SCIENTIFIC + ACROS (Waltham, USA)
- TH.GEYER (Renningen, Deutschland)
- VWR (Darmstadt, Deutschland)

Die selbst dargestellten Verbindungen wurden, sofern in flüssigem Zustand, unter Licht- und Luftausschluss bis zu ihrer Verwendung gekühlt gelagert. Die Darstellung der Precursor für nachfolgende Reaktionsstufen wurde stets mehrfach ausgeführt und die Produkte, bei gleicher Reinheit, vereint.

6.2 Instrumentelle Methoden

Molekülberechnungen wurden mit Hilfe der Software *ACD/Physchem Profiler*, *ACD/Labs percepta*, Version 2016.2 von ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT INC. (Toronto, USA) durchgeführt und im Text als ACD/Labs abgekürzt.

Alle NMR-Messungen wurden in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei kamen hauptsächlich Dimethylsulfoxid d_6 (SIGMA ALDRICH) und Dichlormethan d_2 (SIGMA ALDRICH) zum Einsatz. Die Spektren wurden mittels eines AV-300 (BRUKER) bei 300 MHz (^1H -NMR), 75 MHz (^{13}C -NMR) und 100 MHz (^{29}Si -NMR) aufgenommen. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software *TopSpin*, Version 3.2 der BRUKER BIOSPIN GMBH ausgewertet. Dabei wurden die Spektren stets auf das Lösungsmittelsignal kalibriert ($^1\text{H}_{\text{DMSO}}$: $\delta = 2,50$ ppm; $^{13}\text{C}_{\text{DMSO}}$: $\delta = 39,52$ ppm; $^1\text{H}_{\text{CDCl}_3}$: $\delta = 7,26$ ppm; $^{13}\text{C}_{\text{CDCl}_3}$: $\delta = 77,16$ ppm; $^1\text{H}_{\text{CD}_2\text{Cl}_2}$: $\delta = 5,32$ ppm; $^{13}\text{C}_{\text{CD}_2\text{Cl}_2}$: $\delta = 53,84$ ppm).

Die UV-Vis-Spektren wurden mittels eines *Lambda 1050* oder *Lambda 35* Spektrometers (PERKIN ELMER) und dabei, sofern nicht anders vermerkt, im Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm mit einer *scan rate* von 100 nm/min aufgenommen. Im Falle der Analyse von Polymeren wurde ein Halter für plattenförmige Proben (Objektträger) eingesetzt. Bei der Messung von Lösungen wurden stets Quarzglasküvetten (HELLMA, Dicke: 1,0 cm) verwendet.

Bei den Streuungsmessungen kam eine Ulbricht-Kugel des Typs *150MM RSA ASSY* (LABSPHERE) und Reflexions-Standards des Typs *Spectralon USRS-99-020* (LABSPHERE) zum Einsatz.

IR-Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs *Spectrum Two* (PERKIN ELMER) im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 600 cm^{-1} mit einer *scan rate* von 0,2 cm/sec angefertigt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Messungen (HPLC) wurden mit Hilfe einer *UltiMate 3000* (DIONEX) mit *Nucleosil C18 reversed phase* Säule (5 μm , 250 mm x 4 mm, MACHEREY-NAGEL) als stationäre Phase durchgeführt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch von Acetonitril:Wasser (75:25) mit 300 $\mu\text{L}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ H_3PO_4 eingesetzt.

Bei Messungen der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) kam ein *DSC 1 STAR^e* (METTLER TOLEDO) zum Einsatz. Bei der Standard-Prozedur wurden etwa 10-20 mg der zu untersuchenden Probe in einem geschlossenen 40 μL -Aluminiumpfännchen (METTLER TOLEDO) mit einer Rate von 10 K/min über zwei Zyklen erhitzt bzw. abgekühlt. Die Glasübergangstemperatur wurde, sofern nicht anders beschrieben, über den Wendepunkt der zweiten Abkühlkurve bestimmt. Der Wendepunkt konnte wiederum über die erste Ableitung dieser Kurve ermittelt werden. Die Schmelzpunkte wurden ebenfalls via DSC ermittelt, wobei hier das Maximum des endothermen Schmelzpeaks in der jeweiligen Heizkurve bestimmt wurde.

Brechungsindex- und ABBE-Zahl-Bestimmungen wurden zwischen 20 °C und 80 °C mit einem *DSR- λ* Multiwellenlängenrefraktometer (SCHMIDT+HAENSCH) durchgeführt. Die verwendeten Wellenlängen waren 399,0 / 435,8 / 486,1 / 541,5 / 589,3 / 656,3 / 702,5 nm.

Die Massenspektren wurden mittels *LTQ-FT Ultra* (THERMO FISCHER SCIENTIFIC) und einer *linear trap* Ionenfalle (LTQ) in Kombination mit einem *FT-ICR* angefertigt. Als Ionisationsmethode wurde die Elektronensprayionisation (ESI) gewählt.

Die Lichtechtheitsmessungen wurden unter Verwendung eines *Suntest XLS+* (ATLAS) mit eingesetztem Filter Typ F und Blauwollstreifen (DEK – DEUTSCHE ECHTHEITSKOMMISSION, NMP 511) nach DIN EN ISO 105 B01 – B06, Kategorie 1 – 8 als Referenzmaterial durchgeführt. Die $L^*a^*b^*$ -Farbwerte der Proben wurden mittels eines *color-guide 45/0* Farbmessgeräts (BYK GARDNER) bestimmt.

Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden mit Kieselgel 60 (0,063 – 0,200 mm, 70 – 230 mesh ASTM) als stationäre Phase vorgenommen. Die jeweils verwendeten Laufmittel- und Laufmittelgemische für die mobile Phase sind in den entsprechenden Kapiteln entsprechend vermerkt. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (0,20 mm) beschichteten Aluminiumkarten Typ *ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄* (MACHEREY-NAGEL) durchgeführt. Die Betrachtung der getrennten Substanzen erfolgte unter UV-Licht bei 254 nm oder nach Anfärben mit einer KMnO_4 -Lösung.

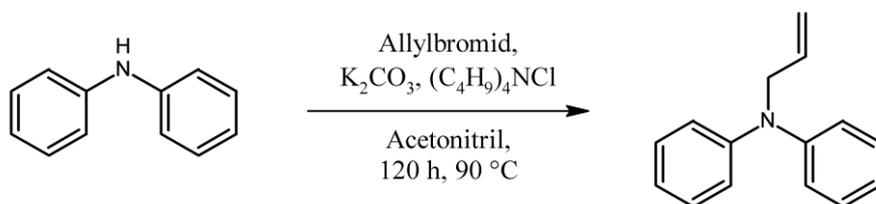
Die thermischen Polymerisationen, sowie Trocknungen der extrahierten Polymere wurden in einem Umluft-Ofen (*TK LE 117*, EHRET) mit vorgegebenem Temperaturprofil durchgeführt.

6.3 Chemische Synthesen – Allyl-Precursor für HRI-Siloxane (1)

Die Synthese der nachfolgenden Allyl-Precursor wurde analog durchgeführt, mit kleineren Anpassungen der verwendeten Base an die jeweilige Acidität der beteiligten HRI-Strukturen.

- Heteroatom-tragende Precursor: Die Reaktionen der Precursor-Synthese für Edukte mit Heteroatomen wurden an in der Literatur bekannte Vorschriften für Diphenylamin^[325], Carbazol^[95] und Phenylphenol^[326] angelehnt.
- Heteroatom-freie Precursor: Die Synthese der heteroatom-freien Precursor wurde analog zu Vorschriften für Diphenylmethan^[327] und Fluoren^[328] durchgeführt.

6.3.1 Darstellung von *N*-Allyldiphenylamin (1.1)



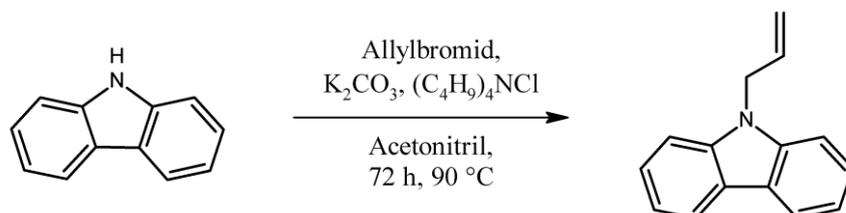
Diphenylamin (10,03 g, 59,3 mmol), trockenes gemörsertes Kaliumcarbonat (20,46 g, 148,0 mmol), Tetrabutylammoniumchlorid (1,11 g, 4,0 mmol) und Allylbromid (13,2 mL, 152,0 mmol) wurden in Acetonitril (120 mL) unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren für 120 h bei 90 °C refluxiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Pentan und Triethylamin (98:2) aufgereinigt, bevor durch Destillation verbleibende Unreinheiten entfernt wurden (0,06 mbar, 86 – 100 °C). Es konnten 10,40 g *N*-Allyldiphenylamin (49,69 mmol, 84,0% Ausbeute, 99,3% Reinheit) als leicht gelbes Öl erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,28-7,21 (*m*, 4H, 4x $CH_{arom.}$), 7,01-6,98 (*m*, 4H, 4x $CH_{arom.}$), 6,94-6,88 (*m*, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 5,97-5,85 (*m*, 1H, $-CH=CH_2$), 5,25-5,18 (*m*, 1H, $-CH=CHH_a$), 5,15-5,10 (*m*, 1H, $-CH=CHH_b$), 4,37-4,34 (*m*, 2H, $-N-CH_2-$).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 147,4 ($C_{arom.}$), 134,5 ($CH_2=CH-$), 129,2 ($C_{arom.}$), 121,0 ($C_{arom.}$), 120,3 ($C_{arom.}$), 116,2 ($CH_2=CH-$), 54,0 ($-CH_2-N-$).

R_f (Pentan:Et₃N 98:2): 0,60.

6.3.2 Darstellung von 9-Allyl-9H-carbazol (1.2)



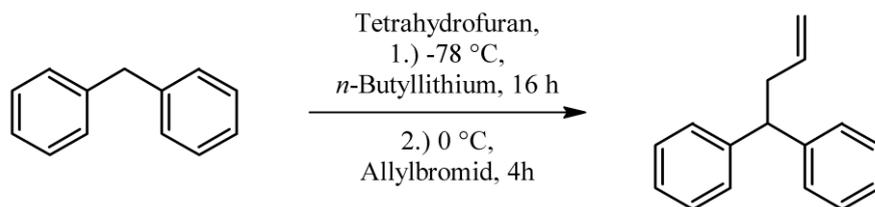
Carbazol (10,06 g, 60,2 mmol) wurde mit Tetrabutylammoniumchlorid (1,05 g, 3,8 mmol), Allylbromid (10,2 mL, 118,1 mmol) und trockenem gemörserten Kaliumcarbonat (19,95 g, 138,2 mmol) in 90 mL trockenem Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde für 72 h bei 90 °C gerührt bevor das braune Rohprodukt gemörsert und mit eiskaltem Methanol gewaschen wurde. Der erhaltene Feststoff wurde in Diethylether mehrfach umkristallisiert und abschließend im Vakuum getrocknet. Es konnten 9,60 g 9-Allyl-9H-carbazol (46,31 mmol, 77,0% Ausbeute, 99,9% Reinheit) als weißer Feststoff erhalten werden.

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8,17-8,15 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,57-7,55 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,47-7,41 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,23-7,18 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 6,05-5,93 (m, 1H, $CH_2=CH-$), 5,13-4,93 (m, 4H, $CH_2=CH-CH_2-$).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 139,9 ($C_{arom.}$), 133,1 ($CH_2=CH-$), 125,6 ($C_{arom.}$), 122,1 ($C_{arom.}$), 120,2 ($C_{arom.}$), 118,8 ($C_{arom.}$), 116,3 ($CH_2=CH-$), 109,3 ($C_{arom.}$), 44,5 ($-CH_2-N-$).

R_f (Pentan:Et $_3$ N 99:1): 0,47.

6.3.3 Darstellung von 4,4-Diphenylbut-1-en (1.3)



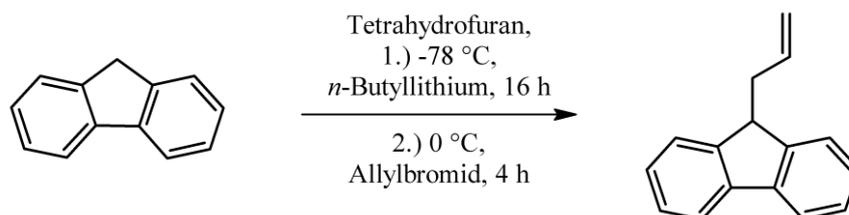
Diphenylmethan (9,9 mL, 59,4 mmol) wurde in einem Schutzgaskolben in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (28,0 mL, 2,5 M in Hexan, 70,0 mmol) langsam über 20 Minuten hinzugetropt. Die Lösung wurde für 16 h gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit langsam auf Raumtemperatur. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wurde Allylbromid (6,2 mL, 71,7 mmol) tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung für 4 h gerührt. Die Lösung wurde mit 10 mL H₂O gequenchet, mit Diethylether zweifach extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden eingengt. Das verbleibende Öl wurde in Diethylether aufgenommen, doppelt mit Brine gewaschen und nach Trocknung über Magnesiumsulfat im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Pentan:Et₃N 99:1). Es wurden 11,78 g 4,4-Diphenylbut-1-en (56,55 mmol, 95,1% Ausbeute, 98,0% Reinheit) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 7,33-7,24 (*m*, 8H, 8x CH_{arom.}), 7,18-7,12 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 5,74-5,60 (*m*, 1H, CH₂=CH-), 5,07-5,00 (*m*, 1H, CH_aH=CH-), 4,93-4,89 (*m*, 1H, CH_bH=CH-), 4,05 (*t*, 1H, -CH₂-CH-), 2,81 (*m*, 2H, -CH₂-CH-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 144,6 (C_{arom.}), 136,8 (CH₂=CH-), 128,2 (C_{arom.}), 127,6 (C_{arom.}), 125,9 (C_{arom.}), 116,3 (CH₂=CH-), 50,3 (-CH₂-CH-), 38,9 (-CH₂-CH-).

R_f (Pentan:Et₃N 99:1): 0,50.

6.3.4 Darstellung von 9-Allyl-9H-fluoren (1.4)



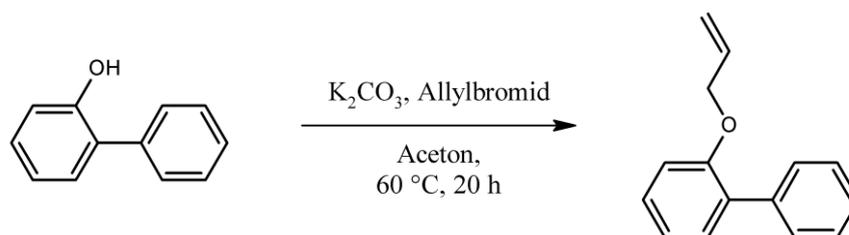
Fluoren (10,06 g, 60,3 mmol) wurde in trockenem Tetrahydrofuran (150 mL) unter Argonatmosphäre gelöst. Nach Abkühlen auf -78 °C wurde *n*-Butyllithium (28,0 mL, 2,5 M in Hexan, 70,0 mmol) tropfenweise über 20 min zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h lang gerührt und währenddessen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Allylbromid (6,2 mL, 71,7 mmol) wurde, nach erneutem Abkühlen auf 0 °C, tropfenweise zur Lösung zugegeben und das Gemisch für 4 h gerührt. Nach Quenchen der Reaktion mit 10 mL H₂O wurde die Lösung doppelt mit Diethylether extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach Waschen mit Brine, Trocknung über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Produkt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Pentan:Et₃N 99:1) aufgereinigt. Es konnten 11,70 g 9-Allyl-9H-fluoren (56,72 mmol, 94,1% Ausbeute, 96,7% Reinheit) als gelbes Öl erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 7,86-7,84 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,61-7,58 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,39-7,28 (*m*, 4H, 4x CH_{arom.}), 5,66-5,52 (*m*, 1H, CH₂=CH-), 5,00-4,87 (*m*, 2H, CH₂=CH-), 4,04 (*t*, 1H, -CH₂-CH-), 2,72 (*m*, 2H, -CH₂-CH-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 146,4 (C_{arom.}), 140,4 (C_{arom.}), 135,3 (CH₂=CH-), 126,9 (C_{arom.}), 126,8 (C_{arom.}), 124,5 (C_{arom.}), 119,8 (C_{arom.}), 117,0 (CH₂=CH-), 46,1 (-CH₂-CH-), 36,6 (-CH₂-CH-).

R_f (Pentan:Et₃N 99:1): 0,50.

6.3.5 Darstellung von 2-(Allyloxy)-biphenyl (1.5)



2-Phenylphenol (10,00 g, 58,8 mmol) und trockenes, gemörsertes Kaliumcarbonat (20,30 g, 146,9 mmol) wurden in 100 mL Aceton gelöst. Nach Zugabe von Allylbromid (12,7 mL, 146,9 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels HPLC-Messungen und DC überprüft. Nach 20 h wurde die Reaktionslösung über einen BÜCHNER-Trichter abfiltriert und eingengt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan:Et₃N 99:1) und getrocknet. Es konnten 12,24 g 2-(Allyloxy)-biphenyl (58,2 mmol, 99,0% Ausbeute, 99,1% Reinheit) als farbloses Öl isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta(\text{ppm}) = 7,52\text{-}7,48$ (m, 2H, 2x CH_{arom.}), $7,43\text{-}7,38$ (m, 2H, 2x CH_{arom.}), $7,35\text{-}7,29$ (m, 3H, 3x CH_{arom.}), $7,11\text{-}7,09$ (m, 1H, CH_{arom.}), $7,06\text{-}7,01$ (m, 1H, CH_{arom.}), $6,05\text{-}5,93$ (m, 1H, CH₂=CH-), $5,34\text{-}5,26$ (m, 1H, CH_aH=), $5,21\text{-}5,16$ (m, 1H, CH_bH=), $4,59\text{-}4,56$ (m, 2H, -CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): $\delta(\text{ppm}) = 154,9$ (C_{arom.}), $138,1$ (C_{arom.}), $133,6$ (CH₂=CH-), $130,4$ (C_{arom.}), $130,0$ (C_{arom.}), $129,2$ (C_{arom.}), $128,7$ (C_{arom.}), $127,8$ (C_{arom.}), $126,7$ (C_{arom.}), $120,9$ (C_{arom.}), $116,6$ (CH₂=CH-), $113,0$ (C_{arom.}), $68,4$ (-CH₂-O-).

R_f (Pentan:Et₃N 99:1): 0,40.

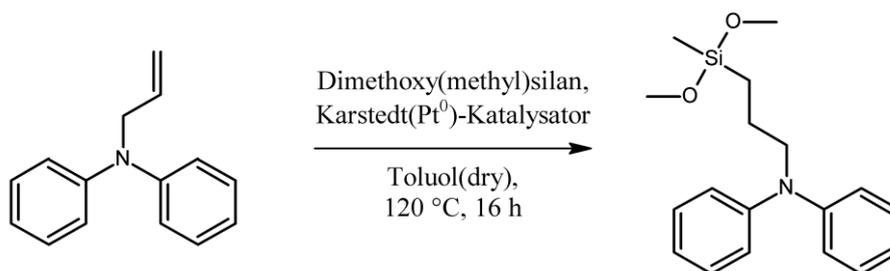
6.4 Chemische Synthesen – HRI-Siloxan-Monomere (2)

Die Synthese der Siloxan-Monomere erfolgt, abgesehen von der Aufreinigung, über eine einheitliche Prozedur, unabhängig von der angebotenen HRI-Spezies. Der jeweilige Allyl-Precursor (**1.1** – **1.5**, 1,0 eq) wurde in einen Schutzgaskolben überführt und im Vakuum vollständig getrocknet. Nach Lösen des Edukts in einer geeigneten Menge trockenem Toluol (70 – 100 mL) folgte die Zugabe des KARSTEDT-Katalysators (1,0 mL, Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Xylol, ca. 2% Pt) und des Dimethoxy(methyl)silans (DMMS, 2,3 eq). Das Reaktionsgemisch wurde auf 120 °C erhitzt und mittels HPLC-Messung der Fortschritt der Reaktion überwacht.

	Produkt	Eingesetztes Edukt	M _{Edukt} / g	n _{Edukt} / mmol	V _{Toluol} / mL	V _{DMMS} / mL	t / h
2.1	SX-DPA	<i>N</i> -Allyldiphenylamin (1.1)	11,00	52,56	100	15,0	16
2.2	SX-Cz	9-Allyl-9 <i>H</i> -carbazol (1.2)	11,00	53,07	70	15,8	41
2.3	SX-DPM	4,4-Diphenylbut-1-en (1.3)	11,00	52,80	100	15,0	8
2.4	SX-FI	9-Allyl-9 <i>H</i> -fluoren (1.4)	11,00	53,33	100	14,9	8
2.5	SX- <i>o</i> PP	2-(Allyloxy)-biphenyl (1.5)	10,98	52,22	100	15,0	16

In obenstehender Tabelle sind die jeweiligen Einwaagen und Volumina der Reagenzien und Lösungsmittel für die Synthese der Siloxan-Monomere zusammengefasst. Den nachfolgenden Abschnitten können die Aufreinigungsprozeduren, sowie die Ausbeuten und Analysen zu jedem einzelnen Derivat entnommen werden.

a) Synthese von *N*-(Diphenyl)-3-aminopropyl-dimethoxy(methyl)silan (2.1, SX-DPA)



Nach 16 h konnte kein weiterer Umsatz detektiert werden und das Produkt wurde mittels fraktionierter Destillation bei 0,001 mbar von den verbleibenden Bestandteilen getrennt. Es konnten 5,81 g *N*-(Diphenyl)-3-aminopropyl-dimethoxy(methyl)silan (18,43 mmol, 35,1% Ausbeute, 98,0% Reinheit) als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,28\text{-}7,23$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,96-6,88 (*m*, 6H, 6x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,65 (*t*, 2H, $-\text{N-CH}_2-$), 3,38 (*s*, 6H, $-\text{O-CH}_3$), 1,59 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,59 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2-$), 0,01 (*s*, 3H, $-\text{Si-CH}_3$).

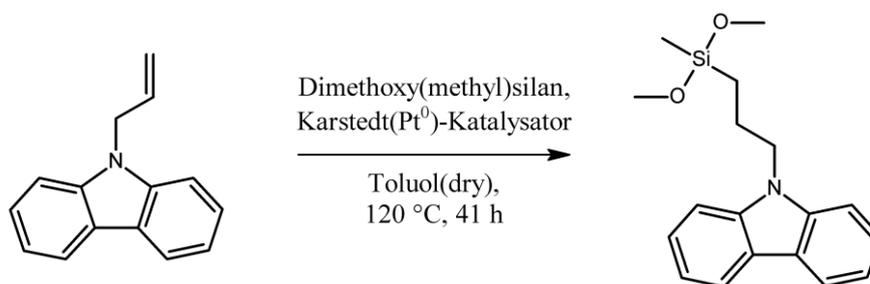
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 147,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 54,0 ($-\text{CH}_2\text{-N-}$), 49,5 ($-\text{Si-(O-CH}_3)_2$), 20,1 ($-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 9,6 ($-\text{Si-CH}_2-$), -5,8 ($-\text{Si-CH}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = -1,51$.

MS (ESI+): 316,1728, berechnet: 316,1727 ($\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si} + \text{H}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -65$ °C.

b) *Synthese von 3-(9H-Carbazol)-1-dimethoxy(methyl)silyl-propan (2.2, SX-Cz)*



Nach 41 h erfolgte eine Abtrennung des verbleibenden Dimethoxy(methyl)silans sowie die Aufreinigung des Rohprodukts destillativ bei 0,001 mbar. Es wurden 8,57 g 3-(9H-Carbazol)-1-dimethoxy(methyl)silyl-propan (27,35 mmol, 51,5% Ausbeute, 99,5% Reinheit) als leicht gelb gefärbtes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 8,14$ (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,60 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,47-7,42 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,21-7,16 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,36 (*t*, 2H, $-\text{N-CH}_2-$), 3,35 (*s*, 6H, 2x $-\text{O-CH}_3$), 1,80 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,60 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2-$), 0,01 (*s*, 3H, $-\text{Si-CH}_3$).

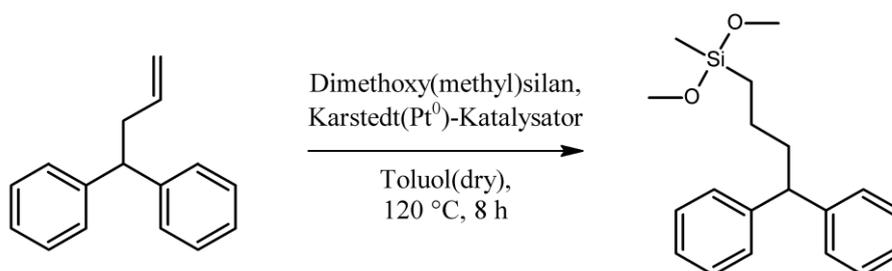
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 140,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 109,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 49,6 ($-\text{Si-(O-CH}_3)_2$), 44,7 ($-\text{CH}_2\text{-N-}$), 22,0 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 10,1 ($-\text{Si-CH}_2-$), -5,9 ($-\text{Si-CH}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = -1,76$.

MS (ESI+): 336,1392, berechnet: 336,1390 ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si} + \text{Na}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -53$ °C.

c) *Synthese von 4,4-Diphenyl-1-dimethoxy(methyl)silyl-butan (2.3, SX-DPM)*



Nach 8 h wurden die verbleibenden, niedrig siedenden Edukte im Vakuum entfernt und das Rohprodukt destillativ bei 0,001 mbar aufgereinigt. Es konnten 7,13 g 4,4-Diphenyl-1-dimethoxy(methyl)silyl-butan (22,67 mmol, 43,0% Ausbeute, 98,5% Reinheit) als farbloses Öl isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,31-7,23 (*m*, 8H, 8x *CH*_{arom.}), 7,17-7,11 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 3,94 (*t*, 1H, -*CH-CH*₂-), 3,34 (*s*, 6H, 2x -*O-CH*₃), 2,03 (*m*, 2H, -*CH-CH*₂-), 1,23 (*m*, 2H, -*Si-CH*₂-*CH*₂-), 0,60 (*t*, 2H, -*Si-CH*₂-), 0,04 (*s*, 3H, -*Si-CH*₃).

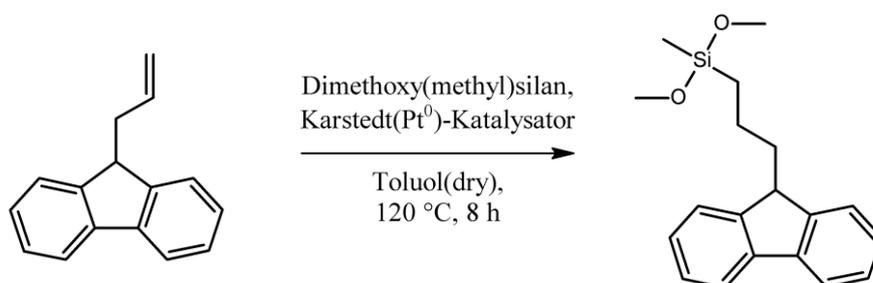
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 145,2 (*C*_{arom.}), 128,4 (*C*_{arom.}), 127,6 (*C*_{arom.}), 125,9 (*C*_{arom.}), 50,2 (-*CH-CH*₂-), 49,5 (-*Si-(O-CH*₃)₂), 38,2 (-*CH-CH*₂-), 20,7 (-*CH*₂-*CH*₂-), 12,4 (-*Si-CH*₂-), -5,7 (-*Si-CH*₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = -1,45.

MS (ESI+): 337,1593, berechnet: 337,1593 (C₁₉H₂₆O₂Si + Na⁺).

Schmelzpunkt: T_m = -72 °C.

d) *Synthese von 9-(3-(Dimethoxymethylsilyl)propyl)-9H-fluoren (2.4, SX-FI)*



Nach 8 h konnte kein weiterer Umsatz festgestellt werden (HPLC). Die niedrig siedenden Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über fraktionierte Destillation bei 0,001 mbar aufgereinigt. Es konnten 9,49 g 9-(3-(Dimethoxy-methylsilyl)propyl)-9H-fluoren (30,38 mmol, 57,0% Ausbeute, 97,5% Reinheit) als farbloses Öl dargestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,86\text{--}7,84$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,56–7,54 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,39–7,29 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,99 (*t*, 1H, $-\text{CH-CH}_2-$), 3,33 (*s*, 6H, 2x $-\text{O-CH}_3$), 2,00 (*m*, 2H, $-\text{CH-CH}_2-$), 1,15 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,52 (*t*, 2H, $-\text{Si-CH}_2-$), 0,05 (*s*, 3H, $-\text{Si-CH}_3$).

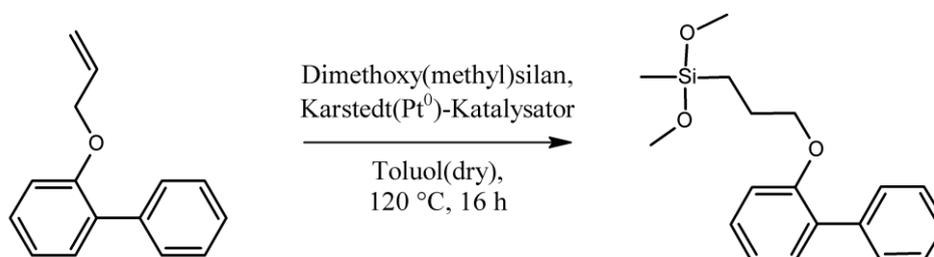
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 147,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 140,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 124,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 49,5 ($-\text{Si-(O-CH}_3)_2$), 46,7 ($-\text{CH-CH}_2-$), 35,7 ($-\text{CH-CH}_2-$), 18,4 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 12,9 ($-\text{Si-CH}_2-$), -5,7 ($-\text{Si-CH}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = -1,57$.

MS (ESI+): 335,1437, berechnet: 335,1438 ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si} + \text{Na}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -63$ °C.

e) *Synthese von 3-(o-Biphenoxy)-1-dimethoxy(methyl)silyl-propan (2.5, SX-oPP)*



Nach 16 h konnte kein weiterer Umsatz detektiert werden und die verbleibenden Edukte wurden vom Rohprodukt mittels fraktionierter Destillation bei 0,001 mbar abgetrennt. Es konnten 4,77 g 3-(o-Biphenoxy)-1-dimethoxy(methyl)silyl-propan (15,07 mmol, 28,9% Ausbeute, 99,5% Reinheit) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,52\text{--}7,49$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41–7,36 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34–7,28 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08–6,98 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,93 (*t*, 2H, $-\text{O-CH}_2-$), 3,38 (*s*, 6H, 2x $-\text{O-CH}_3$), 1,66 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,62 (*m*, 2H, $-\text{Si-CH}_2-$), 0,02 (*s*, 3H, $-\text{Si-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 155,4$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 138,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 69,8 ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), 49,6 ($-\text{Si-(O-CH}_3)_2$), 22,2 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 8,7 ($-\text{Si-CH}_2-$), -5,8 ($-\text{Si-CH}_3$).

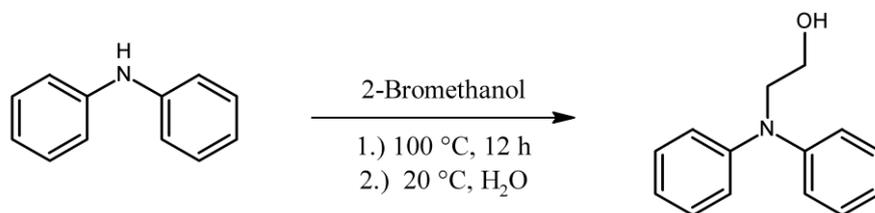
$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = -1,39$.

MS (ESI+): 339,1387, berechnet: 339,1387 ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si} + \text{Na}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -64$ °C.

6.5 Chemische Synthesen – Hydroxyethyl-HRI-Precursor (3)

6.5.1 Darstellung von *N*-(2-Hydroxyethyl)-diphenylamin (3.1)



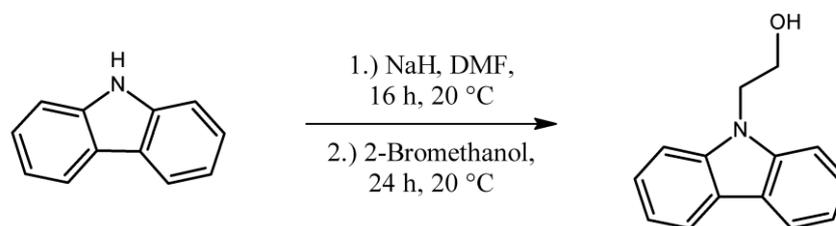
Trockenes Diphenylamin (10,00 g, 59,1 mmol, 0,5 eq als Base) wurde unter Argonatmosphäre in einem Schutzgaskolben bei 100 °C geschmolzen. Nach der Zugabe von 2-Bromethanol (2,1 mL, 29,6 mmol) zur Schmelze wurde das Reaktionsgemisch für 12 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 20 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert und die organischen Phasen vereint. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Pentan:EtOAc 10:1) und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Es konnten 2,70 g *N*-(2-Hydroxyethyl)-diphenylamin (12,6 mmol, 42,6% Ausbeute, 97,1% Reinheit) als leicht braunes Öl erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,28-7,22 (*m*, 4H, 4x *CH*_{arom.}), 7,01-6,99 (*m*, 4H, 4x *CH*_{arom.}), 6,93-6,89 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 4,76 (*t*, 1H, -OH), 3,76 (*t*, 2H, -CH₂-N-), 3,57 (*q*, 2H, -CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 147,6 (*C*_{arom.}), 129,2 (*C*_{arom.}), 120,9 (*C*_{arom.}), 120,5 (*C*_{arom.}), 57,7 (-CH₂-OH), 53,2 (-CH₂-N-).

R_f(Pentan:EtOAc 8:1): 0,21, (DCM): 0,30.

6.5.2 Darstellung von 9-(2-Hydroxyethyl)-9H-carbazol (3.2)



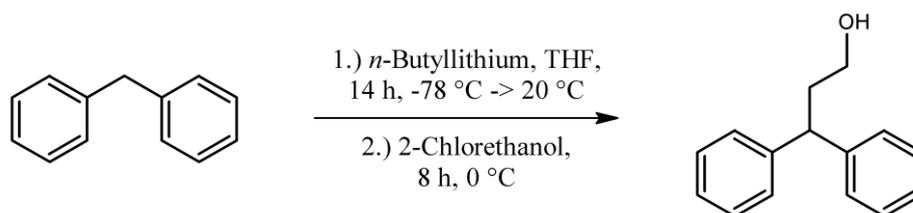
Gemörsertes Carbazol (10,08 g, 60,3 mmol) wurde unter vermindertem Druck vollständig getrocknet und zu einem Schutzgaskolben mit trockenem Natriumhydrid (1,45 g, 60,3 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 mL trockenem Dimethylformamid versetzt und für 16 h bei 20 °C unter Argon gerührt. Nach der Zugabe von 2-Bromethanol (4,7 mL, 66,3 mmol) wurde die Lösung für weitere 24 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde langsam in 1000 mL kaltes, destilliertes Wasser eingetropft und der ausgefallene weiße Feststoff von der Lösung über Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wurde vom Lösungsmittel befreit und anschließend säulenchromatographisch mit DCM als Laufmittel aufgereinigt. Es wurden 1,38 g 9-(2-Hydroxyethyl)-9H-carbazol (6,5 mmol, 10,8% Ausbeute, 97,5% Reinheit) als weißer, farbloser Feststoff dargestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 8,15\text{-}8,12$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,62\text{-}7,59$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,46\text{-}7,40$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,21\text{-}7,16$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,86$ (*t*, 1H, -OH), $4,43$ (*t*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-N-}$), $3,79$ (*q*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 140,4$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $125,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $122,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $118,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $109,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $59,4$ (- $\text{CH}_2\text{-OH}$), $45,2$ (- $\text{CH}_2\text{-N-}$).

R_f (Pentan:EtOAc 8:1): 0,14, (DCM): 0,27.

6.5.3 Darstellung von 3,3-Diphenylpropan-1-ol (3.3)



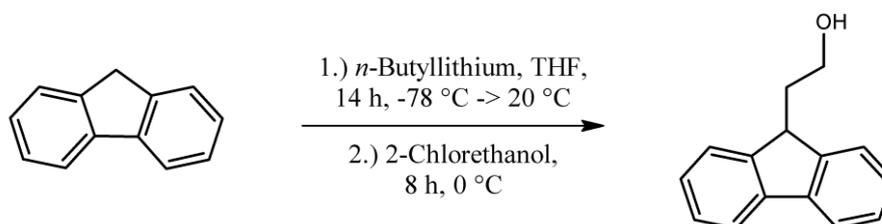
Diphenylmethan (10,1 mL, 59,4 mmol) wurde in einem Schutzgaskolben vollständig getrocknet und in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise *n*-Butyllithium (28,5 mL, 2,5 M in Hexan, 71,3 mmol) über 15 Minuten zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 14 h unter Schutzgas gerührt und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurde 2-Chlorethanol (4,7 mL, 71,3 mmol) zur Lösung zugetropft und diese für 8 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 50 mL destilliertem Wasser gequencht und das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, mit gleicher Menge Brine zweifach gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die finale Aufreinigung erfolgte, nach Lösungsmittelextraktion, über Säulenchromatographie in Dichlormethan. Nach Trocknung konnten 5,30 g 3,3-Diphenylpropan-1-ol (25,0 mmol, 42,0% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als gelbes Öl erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 7,32-7,24 (*m*, 8H, 8x *CH*_{arom.}), 7,18-7,12 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 4,49 (*t*, 1H, -OH), 4,11 (*t*, 1H, -CH-), 3,33 (*q*, 2H, -CH₂-OH), 2,20 (*q*, 2H, -CH₂-CH-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 145,1 (*C*_{arom.}), 128,3 (*C*_{arom.}), 127,6 (*C*_{arom.}), 125,9 (*C*_{arom.}), 58,8 (-CH₂-OH), 46,6 (-CH-), 38,0 (-CH₂-CH-).

R_f (Pentan:EtOAc 8:1): 0,20, (DCM): 0,33.

6.5.4 Darstellung von 9-(2-Hydroxyethyl)-9H-fluoren (3.4)



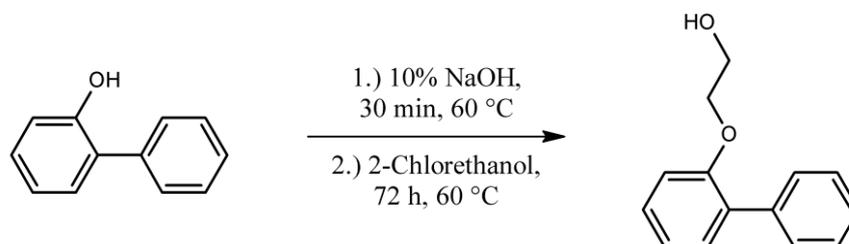
Zuvor getrocknetes Fluoren (10,05 g, 60,2 mmol) wurde unter Argon-Atmosphäre in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf -78 °C wurde *n*-Butyllithium (28,7 mL, 2,5 M in Hexan, 71,9 mmol) langsam über 15 Minuten zugegeben. Die Lösung wurde für 14 h gerührt und währenddessen auf Raumtemperatur aufgewärmt. 2-Chlorethanol (4,8 mL, 71,9 mmol) wurden, nach Abkühlen auf 0 °C, zur Reaktionslösung zugegeben und für weitere 8 h gerührt. Die Reaktion wurde gequenchet durch die Zugabe von 50 mL destilliertem Wasser. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit gleicher Menge Brine doppelt gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet bevor das Rohprodukt abschließend säulenchromatographisch mit Dichlormethan aufgereinigt wurde. Es konnten 2,75 g 9-(2-Hydroxyethyl)-9H-fluoren (13,1 mmol, 21,7% Ausbeute, 98,1% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,87\text{-}7,84$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,60\text{-}7,58$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,39\text{-}7,29$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,62$ (*t*, 1H, -OH), $4,07$ (*t*, 1H, -CH-), $3,49$ (*q*, 2H, - CH_2 -OH), $2,03$ (*q*, 2H, - CH_2 -CH-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 147,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $140,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $124,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $119,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $58,3$ (- CH_2 -OH), $43,9$ (-CH-), $36,2$ (- CH_2 -CH-).

R_f (Pentan:EtOAc 8:1): 0,14, (DCM): 0,25.

6.5.5 Darstellung von 2-(*o*-Biphenyl)oxyethanol (3.5)



Fein gemörsertes *ortho*-Phenylphenol (10,00 g, 58,8 mmol) wurde in einem, mit Rückflusskühler ausgestattetem, Rundkolben in 10%iger wässriger Natriumhydroxid-Lösung (42,4 mL, 117,5 mmol) gelöst. Das Gemisch wurde für 30 min auf 60 °C erhitzt. 2-Chlorethanol (7,8 mL, 117,5 mmol) wurde langsam zur Reaktionslösung zugeführt und diese für 72 h bei 60 °C gerührt. Nach Reaktionsende wurde die Lösung auf 20 °C abgekühlt und zweifach mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden doppelt mit gleicher Menge Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch unter Verwendung von Dichlormethan als mobile Phase aufgereinigt. Es konnten 9,80 g 2-(*o*-Biphenyl)oxyethanol (45,8 mmol, 78,0% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als kristalliner, weißer Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,58\text{-}7,55$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,42\text{-}7,37$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,34\text{-}7,29$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,13\text{-}7,10$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,05\text{-}7,00$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,76$ (*t*, 1H, -OH), $4,03$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), $3,67$ (*dt*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $138,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $130,4$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $113,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $69,9$ ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), $59,5$ ($-\text{CH}_2\text{-OH}$).

R_f (Pentan:EtOAc 8:1): 0,14, (DCM): 0,25.

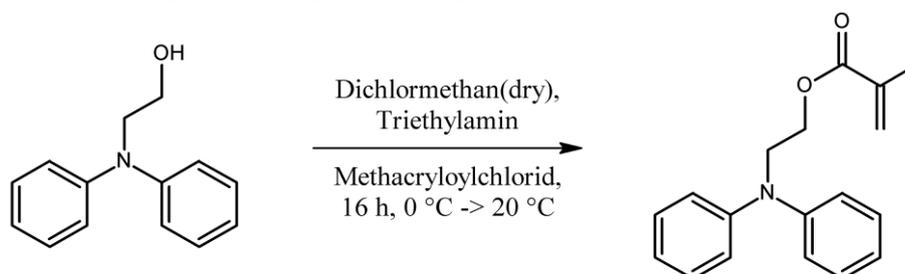
6.6 Chemische Synthesen –HRI-Methacrylat-Monomere (4)

Ausgehend von den synthetisierten Hydroxyethyl-HRI-Precursoren (3) wurden die entsprechenden HRI-Methacrylate über eine identische Route dargestellt. Dafür wurde das jeweilige Hydroxyethyl-Derivat (3.1 – 3.5, 1,0 eq) vollständig getrocknet und in einem Schutzgaskolben unter Argon in einer geeigneten Menge trockenem Dichlormethan (80 – 160 mL) gelöst. Trockenes Triethylamin (TEA, 1,05 eq) wurde langsam bei 0 °C zur Lösung zugegeben. Im Anschluss wurde Methacryloylchlorid (MAACl, 1,05 eq) tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden weitere 100 mL Dichlormethan (bzw. 200 mL im Falle von MA-Cz und MA-FI) zur Reaktionslösung zugegeben. Die organische Phase wurde zweifach mit gleicher Menge Brine gewaschen, bevor sie über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit wurde.

	Produkt	Eingesetztes Edukt	M _{Edukt} / g	n _{Edukt} / mmol	V _{DCM} / mL	V _{TEA} / mL	V _{MAACl} / mL
4.1	MA-DPA	<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-diphenylamin (3.1)	9,98	46,8	80	6,8	4,7
4.2	MA-Cz	9-(2-Hydroxyethyl)-9 <i>H</i> -carbazol (3.2)	9,97	47,2	160	6,9	4,8
4.3	MA-DPM	3,3-Diphenylpropan-1-ol (3.3)	10,10	47,6	80	6,9	4,9
4.4	MA-FI	9-(2-Hydroxyethyl)-9 <i>H</i> -fluoren (3.4)	10,01	47,6	160	6,9	4,9
4.5	MA- <i>o</i> PP	2-(<i>o</i> -Biphenyl)-oxyethanol (3.5)	10,04	46,9	80	6,8	4,7

In der Tabelle sind die entsprechenden Einwaagen und Volumina der Reagenzien und Lösungsmittel zur Synthese der Methacrylat-Monomere dargestellt. Die Aufreinigungsmethoden, sowie Analysen und Ausbeuten können den nachfolgenden Abschnitten entnommen werden.

a) Synthese von Diphenylaminoethyl-methacrylat (4.1, MA-DPA)



Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten 8,20 g Diphenylaminoethylmethacrylat (29,1 mmol, 62,3% Ausbeute, 95,0% Reinheit) als hellbraunes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,29\text{-}7,23$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,01-6,99 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,95-6,91 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,87 (*m*, 1H, = $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,60 (*m*, 1H, = CHH_{cis}), 4,29 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N-}$), 4,04 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 1,78 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

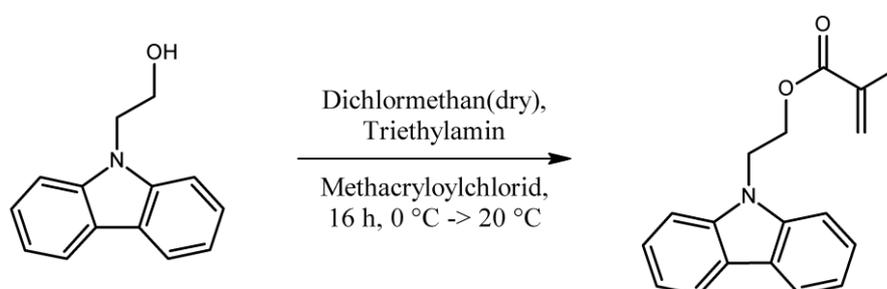
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ ($-\text{COO-}$), 147,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135,6 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 129,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,9 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 121,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 62,0 ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), 49,8 ($-\text{CH}_2\text{-N-}$), 17,8 ($-\text{CH}_3$).

$R_f(\text{DCM})$: 0,88, (Pentan:EtOAc 8:1): 0,78.

MS (ESI+): 282,1490, berechnet: 282,1489 ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{H}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -60$ °C.

b) Synthese von 2-Carbazolyethyl-methacrylat (4.2, MA-Cz)



Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie in Dichlormethan von den Nebenprodukten abgetrennt. Nach anschließendem einmaligem Umkristallisieren in Dichlormethan konnte das Produkt in hoher Reinheit erhalten werden. Es wurden 6,62 g 2-Carbazolyethyl-methacrylat (23,7 mmol, 50,2% Ausbeute, 99,9% Reinheit) in Form eines weißen, kristallinen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 8,15\text{-}8,13$ (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,67-7,64 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,47-7,42 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,23-7,18 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,74 (*s*, 1H, = $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,51 (*m*, 1H, = CHH_{cis}), 4,74 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N-}$), 4,47 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 1,64 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

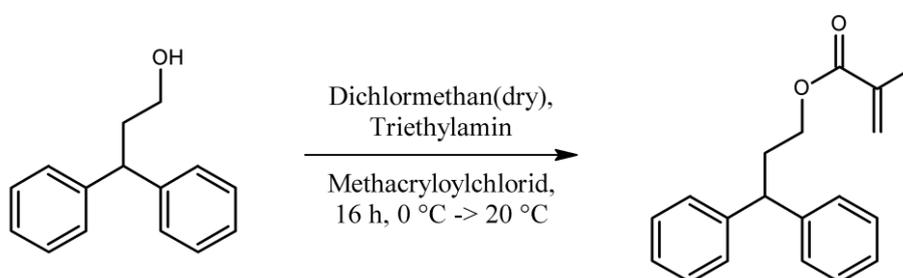
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,3$ ($-\text{COO-}$), 140,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135,4 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 126,0 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 125,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 109,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 62,8 ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), 41,2 ($-\text{CH}_2\text{-N-}$), 17,7 ($-\text{CH}_3$).

$R_f(\text{DCM})$: 0,85, (Pentan:EtOAc 8:1): 0,57.

MS (ESI+): 280,1333, berechnet: 280,1343 ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2 + \text{H}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = 86$ °C.

c) *Synthese von 3,3-Diphenylpropyl-methacrylat (4.3, MA-DPM)*



Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Nebenprodukte säulenchromatographisch unter Verwendung von Pentan:Ethylacetat (9:1) als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 9,70 g 3,3-Diphenylpropyl-methacrylat (34,6 mmol, 72,7% Ausbeute, 94,6% Reinheit) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,35\text{-}7,25$ (*m*, 8H, 8x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,19-7,14 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,99 (*m*, 1H, = $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,63 (*m*, 1H, = CHH_{cis}), 4,10 (*t*, 1H, - CH-CH_2 -), 4,01 (*t*, 2H, - CH_2 -O-), 2,41 (*q*, 2H, - CH_2 -CH-), 1,85 (*s*, 3H, - CH_3).

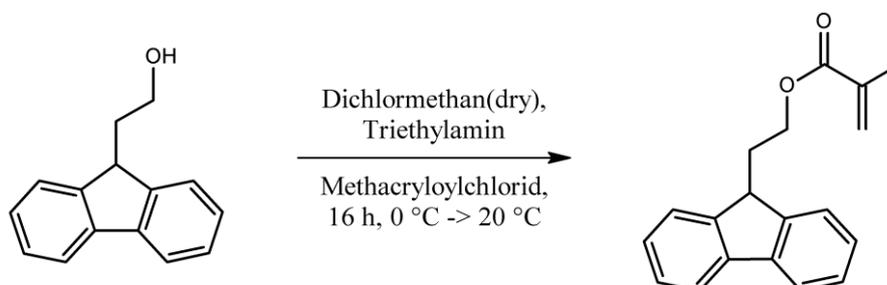
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,4$ (-COO-), 144,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135,8 (-C=CH₂), 128,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,1 (-C=CH₂), 125,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 62,8 (-CH₂-O-), 47,2 (-CH-CH₂-), 33,4 (-CH-CH₂-), 17,9 (-CH₃).

$R_f(\text{DCM})$: 0,85, (Pentan:EtOAc 8:1): 0,81.

MS (ESI+): 303,1357, berechnet: 303,1356 ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -56$ °C.

d) *Synthese von 9H-fluoren-9-ethyl-methacrylate (4.4, MA-FI)*



Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Silicagel in Pentan:Ethylacetat (9:1) aufgereinigt. Es wurden 9,88 g 9H-Fluoren-9-ethyl-methacrylat (35,5 mmol, 74,6% Ausbeute, 94,9% Reinheit) als hellgelbes Öl synthetisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,88\text{-}7,86$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,61-7,59 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,30 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,74 (*m*, 1H, = $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,52 (*m*, 1H, = CHH_{cis}), 4,13 (*t*, 1H, - $\text{CH-CH}_2\text{-}$), 3,93 (*t*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-O-}$), 2,42 (*q*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CH-}$), 1,71 (*s*, 3H, - CH_3).

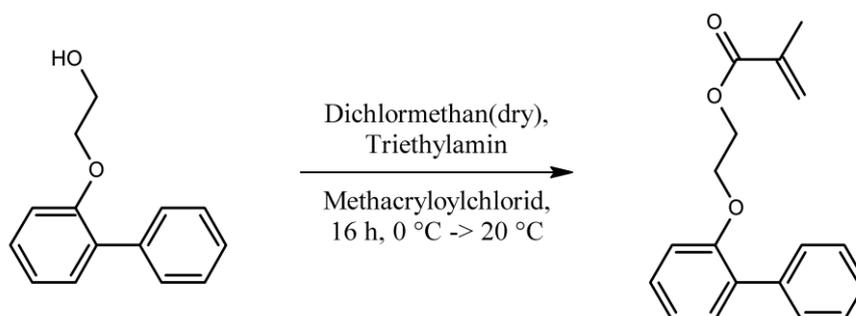
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,3$ (- COO-), 146,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 140,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135,5 (- C=CH_2), 127,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,5 (- C=CH_2), 124,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 61,5 (- $\text{CH}_2\text{-O-}$), 44,1 (- $\text{CH-CH}_2\text{-}$), 30,5 (- $\text{CH-CH}_2\text{-}$), 17,7 (- CH_3).

$R_f(\text{DCM})$: 0,88, (Pentan:EtOAc 8:1): 0,78.

$\text{MS}(\text{ESI}^+)$: 279,1381, berechnet: 279,1380 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -48\text{ }^\circ\text{C}$.

e) *Synthese von o-Biphenyloxyethyl-methacrylat (4.5, MA-oPP)*



Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch an Silicagel mit Pentan:Ethylacetat (8:1) als Laufmittel. Es konnten 7,77 g *o*-Biphenyloxyethyl-methacrylat (31,4 mmol, 67,0% Ausbeute, 98,2% Reinheit) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,52\text{-}7,49$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,39-7,29 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,16-7,13 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,02 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,01 (*m*, 1H, = $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,69 (*m*, 1H, = CHH_{cis}), 4,37 (*t*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,26 (*t*, 2H, - $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,87 (*s*, 3H, - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,3$ (- COO-), 154,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135,7 (- C=CH_2), 130,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,9 (- C=CH_2), 121,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,0 (- $\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 62,8 (- $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 17,8 (- CH_3).

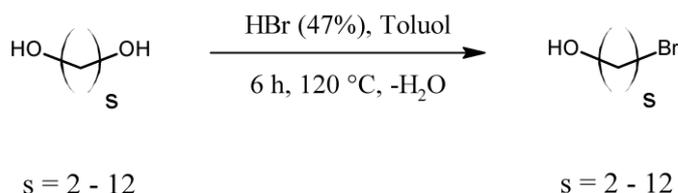
$R_f(\text{DCM})$: 0,83, (Pentan:EtOAc 8:1): 0,68.

$\text{MS}(\text{ESI}^+)$: 283,1330, berechnet: 283,1329 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}^+$).

Schmelzpunkt: $T_m = -47\text{ }^\circ\text{C}$.

6.7 Chemische Synthesen – Spacervariation bei PP-(Meth)Acrylaten (5 – 8)

6.7.1 Darstellung bromierter aliphatischer Spacer-Derivate (5)



Die Synthese der bromierten aliphatischen Spacer wurde für jede Kettenlänge s über eine identische Route durchgeführt. Es wurden je 60,0 g des jeweiligen aliphatischen Diols (1,00 eq) in einer ausreichenden Menge Toluol gelöst. Bis zu einer Kettenlänge von $s = 6$ wurden dabei 400 mL und darüber hinaus 600 mL bzw. 800 mL Toluol eingesetzt.

	Eingesetztes Diol	s	$m_{\text{Diol}} / \text{g}$	$n_{\text{Spacer}} / \text{mol}$	$V_{\text{Toluol}} / \text{mL}$	$V_{\text{HBr}} / \text{mL}$
5.1	HO-(CH ₂) ₂ -OH	2	60,0	0,967	400	113
5.2	HO-(CH ₂) ₃ -OH	3	60,0	0,788	400	92
5.3	HO-(CH ₂) ₅ -OH	5	60,0	0,576	400	67
5.4	HO-(CH ₂) ₆ -OH	6	60,0	0,508	400	59
5.5	HO-(CH ₂) ₈ -OH	8	60,0	0,410	600	48
5.6	HO-(CH ₂) ₁₀ -OH	10	60,0	0,344	600	40
5.7	HO-(CH ₂) ₁₂ -OH	12	60,0	0,297	800	35

Nach Zugabe von 1,00 molaren Äquivalenten 47% Bromwasserstoffsäure (HBr) wurde der Rundkolben mit einem Wasserabscheider und Rückflusskühler ausgestattet und das Reaktionsgemisch bei 120 °C gerührt. Die Reaktionszeit war hier entscheidend für die Ausbeute, da bei höheren Reaktionszeiten doppelt substituierte Bromalkane entstehen können. Der Reaktionsverlauf wurde über die abgeschiedene Wassermenge überwacht und unmittelbar vor Erreichung der theoretisch vorhandenen Wassermenge bei vollständigem Umsatz abgebrochen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase mit einer äquivalenten Menge Brine zweifach gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

a) Synthese von 2-Brom-1-ethanol (5.1)

Ausbeute: 10,90 g (9%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 5,06$ (s, 1H, -OH), 3,67 (t, 2H, -CH₂-Br), 3,45 (t, 2H, -CH₂-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 61,6$ (C_{alk.}), 35,6 (C_{alk.}).

b) *Synthese von 3-Brom-1-propanol (5.2)*

Ausbeute: 43,81 g (40%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 4,68$ (s, 1H, -OH), 3,56 (t, 2H, -CH₂-Br), 3,49 (t, 2H, -CH₂-OH), 1,93 (t, 2H, -CH₂-CH₂-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 58,4$ (C_{alk.}), 35,5 (C_{alk.}), 31,9 (C_{alk.}).

c) *Synthese von 5-Brom-1-pentanol (5.3)*

Ausbeute: 75,29 g (78%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 4,30$ (s, 1H, -OH), 3,51 (t, 2H, -CH₂-Br), 3,39 (t, 2H, -CH₂-OH), 1,80 (tt, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1,45-1,38 (m, 4H, -(CH₂)₂-CH₂-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 60,5$ (C_{alk.}), 35,1 (C_{alk.}), 32,3 (C_{alk.}), 32,3 (C_{alk.}), 27,4 (C_{alk.}), 24,6 (C_{alk.}).

d) *Synthese von 6-Brom-1-hexanol (5.4)*

Ausbeute: 73,55 g (80%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 4,23$ (s, 1H, -OH), 3,52 (t, 2H, -CH₂-Br), 3,38 (t, 2H, -CH₂-OH), 1,79 (tt, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1,45-1,26 (m, 6H, -(CH₂)₃-CH₂-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 60,5$ (C_{alk.}), 35,1 (C_{alk.}), 32,3 (C_{alk.}), 32,3 (C_{alk.}), 27,4 (C_{alk.}), 24,6 (C_{alk.}).

e) *Synthese von 8-Brom-1-octandiol (5.5)*

Ausbeute: 61,07 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 4,24$ (s, 1H, -OH), 3,51 (t, 2H, -CH₂-Br), 3,37 (t, 2H, -CH₂-OH), 1,79 (tt, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1,42-1,27 (m, 10H, -(CH₂)₅-CH₂-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 60,7$ (C_{alk.}), 35,0 (C_{alk.}), 32,5 (C_{alk.}), 32,2 (C_{alk.}), 28,8 (C_{alk.}), 28,1 (C_{alk.}), 27,5 (C_{alk.}), 25,4 (C_{alk.}).

f) *Synthese von 10-Brom-1-decanol (5.6)*

Ausbeute: 47,31 g (58%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 4,03$ (s, 1H, $-\text{OH}$), 3,50 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 3,37 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 1,79 (tt, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1,42-1,26 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 60,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 34,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 27,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

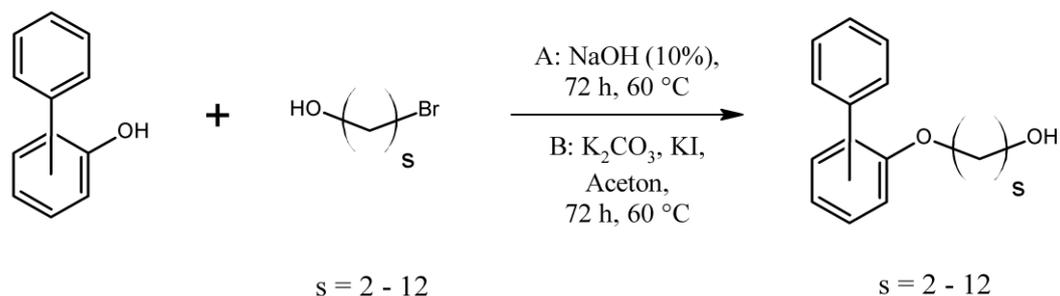
g) *Synthese von 12-Brom-1-dodecanol (5.7)*

Ausbeute: 47,52 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 4,03$ (s, 1H, $-\text{OH}$), 3,48 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 3,37 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 1,79 (tt, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1,42-1,25 (m, 18H, $-(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 60,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 34,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 27,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

6.7.2 Darstellung der *o*-/*m*-/*p*-PP-Monomer-Precursor (6)



Für die Synthese der PP-Monomer-Precursor wurden, unabhängig von der eingesetzten Spacerlänge s , stets 50,0 g der jeweiligen Halogenalkohol-Spezies (1,00 eq) in flüssiger oder fester Form eingesetzt. Im Falle der Biphenyl-Einheit wurden, aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit, zwei verschiedene Deprotonierungsmethoden gewählt. Im Falle des *ortho*- und *meta*-Phenylphenols wurden 1,00 eq des gemörsterten Edukts in 10%iger wässriger Natriumhydroxid-Lösung (2,00 eq) bei 60 °C unter Rühren gelöst. Nach der Zugabe des jeweiligen halogenierten Spacers (2,00 eq, **5.2** – **5.7**) wurde die Apparatur mit einem Rückflusskühler ausgestattet und das Reaktionsgemisch für 72 h bei 60 °C gerührt. Aufgrund des unzureichenden Umsatzes bei der Darstellung von Bromethanol **5.1** wurde bei Synthese des 2-(*o*-Biphenyloxy)ethanols **6.1** kommerziell erhältliches Chlorethanol als Reagenz eingesetzt. Die jeweils eingesetzten Mengen sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

	Eingesetzter Spacer	m_{sp}/g	n_{sp}/mol	PP	m_{pp}/g	n_{pp}/mol	V_{NaOH}/mL
6.1	HO-(CH ₂) ₂ -Cl	50,0	0,621	<i>o</i> -PP	52,8	0,310	224,0
6.2	HO-(CH ₂) ₃ -Br (5.2)	50,0	0,360	<i>o</i> -PP	30,6	0,180	130,0
6.3	HO-(CH ₂) ₅ -Br (5.3)	50,0	0,299	<i>o</i> -PP	25,2	0,148	108,0
6.4	HO-(CH ₂) ₆ -Br (5.4)	50,0	0,276	<i>o</i> -PP	23,5	0,138	100,0
6.5	HO-(CH ₂) ₈ -Br (5.5)	50,0	0,239	<i>o</i> -PP	20,4	0,120	86,0
6.6	HO-(CH ₂) ₁₀ -Br (5.6)	50,0	0,211	<i>o</i> -PP	17,9	0,105	76,0
6.7	HO-(CH ₂) ₁₂ -Br (5.7)	50,0	0,189	<i>o</i> -PP	16,0	0,094	68,0
6.8	HO-(CH ₂) ₆ -Br (5.4)	50,0	0,276	<i>m</i> -PP	23,5	0,138	100,0

Nach Reaktionsende wurde die Lösung auf 20 °C abgekühlt und zweimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit insgesamt 300 mL Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, um das Rohprodukt zu erhalten.

Im Falle des *para*-Phenylphenols wurden, aufgrund schlechter Löslichkeit des phenolischen Edukts, jeweils 2,2 eq K₂CO₃ anstelle von NaOH eingesetzt. Als Lösungsmittel kam 1 L Aceton zum Einsatz. Zusätzlich wurden 0,08 eq KI zugegeben bevor das Reaktionsgemisch für 72 h bei 60 °C gerührt wurde. Die Lösung wurde heiß filtriert, um verbleibendes Carbonat zu entfernen und das Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM) von den Nebenprodukten getrennt.

	Eingesetzter Spacer	m _{sp} / g	n _{sp} / mol	PP	m _{pp} / g	n _{pp} / mol	m _{K₂CO₃} / g
6.9	HO-(CH ₂) ₆ -Br (5.4)	50,0	0,276	<i>p</i> -PP	23,5	0,138	41,6
6.10	HO-(CH ₂) ₁₂ -Br (5.7)	50,0	0,189	<i>p</i> -PP	16,0	0,094	28,5

Das Rohprodukt wurde abschließend destillativ aufgereinigt, um verbleibende Edukte zu entfernen. Bei 0,001 mbar Druck und 80 °C konnten *o*-Phenylphenol und *m*-Phenylphenol vollständig entfernt und bei höheren Temperaturen jeweils das Produkt aufgefangen werden. Verbleibendes *p*-Phenylphenol wurde bei 150 °C und 0,001 mbar abgetrennt. In vereinzelt Fällen wurde zusätzlich eine säulenchromatographische Trennung mit DCM vorgenommen, um die vollständige Aufreinigung zu gewährleisten. So konnten alle PP-Monomer-Precursor in hohen Ausbeuten und Reinheiten von stets > 99% (via HPLC) dargestellt werden.

a) *Synthese von 2-(o-Biphenyloxy)ethanol (6.1)*

Ausbeute: 51,81 g (78%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 7,58-7,55 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,42-7,37 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,34-7,29 (*m*, 3H, 3x CH_{arom.}), 7,13-7,10 (*m*, 1H, 1x CH_{arom.}), 7,05-7,00 (*m*, 1H, 1x CH_{arom.}), 4,76 (*t*, 1H, -OH), 4,03 (*t*, 2H, -CH₂-O-), 3,67 (*dt*, 2H, -CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 155,5 (C_q), 138,1 (C_q), 130,4 (C_q), 129,9 (C_{arom.}), 129,2 (C_{arom.}), 128,7 (C_{arom.}), 127,9 (C_{arom.}), 126,7 (C_{arom.}), 120,8 (C_{arom.}), 113,1 (C_{arom.}), 69,9 (C_{alk.}), 59,5 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 237,0883, berechnet: 237,0886 (C₁₄H₁₄O₂ + Na⁺).

b) *Synthese von 3-(o-Biphenyloxy)propanol (6.2)*

Ausbeute: 30,02 g (73%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 7,52-7,49 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,42-7,37 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,33-7,28 (*m*, 3H, 3x CH_{arom.}), 7,11-7,09 (*m*, 1H, 1x CH_{arom.}), 7,04-6,99 (*m*, 1H, 1x CH_{arom.}), 4,48 (*t*, 1H, -OH), 4,05 (*t*, 2H, -CH₂-O-), 3,52-3,46 (*m*, 2H, -CH₂-OH), 1,79 (*tt*, 2H, -CH₂-CH₂-O-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $130,4$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $64,8$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $57,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $32,1$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 251,1043, berechnet: 251,1043 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

c) *Synthese von 5-(o-Biphenyloxy)pentanol (6.3)*

Ausbeute: 33,41 g (88%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,51-7,48$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,42-7,37$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,34-7,28$ (m , 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,11-7,08$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,04-6,99$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,33$ (t , 1H, $-\text{OH}$), $3,97$ (t , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), $3,37$ (dt , 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), $1,69-1,60$ (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1,44-1,35$ (m , 4H, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $130,3$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $67,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $60,6$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $32,0$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,5$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $22,0$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 279,1352, berechnet: 279,1356 ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

d) *Synthese von 6-(o-Biphenyloxy)hexanol (6.4)*

Ausbeute: 29,03 g (78%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,51-7,48$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,42-7,37$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,33-7,28$ (m , 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,10-7,07$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,03-6,99$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,32$ (s , 1H, $-\text{OH}$), $3,96$ (t , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), $3,40-3,36$ (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), $1,67-1,59$ (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1,44-1,35$ (m , 6H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $130,3$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $67,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $60,6$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $32,5$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,1$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 293,1513, berechnet: 293,1512 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

e) *Synthese von 8-(o-Biphenyloxy)octanol (6.5)*

Ausbeute: 23,28 g (65%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,47$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,41-7,36$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,34-7,28$ (m , 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,10-7,07$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,04-6,98$ (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,31$ (t , 1H, $-\text{OH}$), $3,96$ (t , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), $3,40-3,34$ (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), $1,67-1,58$ (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1,46-1,24$ (m , 10H, $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), 138,2 (C_q), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 60,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 321,1826, berechnet: 321,1825 ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

f) *Synthese von 10-(o-Biphenyloxy)decanol (6.6)*

Ausbeute: 28,10 g (82%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,51-7,47$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,35 (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,31-7,27 (m , 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,07-7,04 (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,97 (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,32 (t , 1H, $-\text{OH}$), 3,93 (t , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3,42-3,36 (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1,65-1,56 (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,43-1,22 (m , 14H, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), 138,2 (C_q), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 60,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 349,2137, berechnet: 349,2138 ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

g) *Synthese von 12-(o-Biphenyloxy)dodecanol (6.7)*

Ausbeute: 27,66 g (83%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,49$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,36 (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,28 (m , 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,10-7,07 (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,04-6,98 (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,30 (s , 1H, $-\text{OH}$), 3,96 (t , 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3,40-3,34 (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1,67-1,58 (m , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,42-1,23 (m , 18H, $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,5$ (C_q), 138,2 (C_q), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 60,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 32,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 29,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 377,2450, berechnet: 377,2451 ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

h) *Synthese von 6-(m-Biphenyloxy)hexanol (6.8)*

Ausbeute: 11,95 g (32%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,66-7,64$ (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,47-7,42 (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,38-7,32 (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,21-7,16 (m , 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,93-6,90 (m , 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$CH_{\text{arom.}}$), 4,34 (s, 1H, -OH), 4,02 (t, 2H, -CH₂-O-), 3,41 (t, 2H, -CH₂-OH), 1,77-1,68 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O-), 1,49-1,32 (m, 6H, -(CH₂)₃-CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 159,2 (C_q), 141,6 (C_q), 140,1 (C_q), 129,9 (C_{arom.}), 128,7 (C_{arom.}), 127,4 (C_{arom.}), 126,7 (C_{arom.}), 118,8 (C_{arom.}), 113,4 (C_{arom.}), 112,7 (C_{arom.}), 67,4 (C_{alk.}), 60,6 (C_{alk.}), 32,5 (C_{alk.}), 28,8 (C_{alk.}), 25,4 (C_{alk.}), 25,2 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 293,1525, berechnet: 293,1512 (C₁₈H₂₂O₂ + Na⁺).

i) *Synthese von 6-(p-Biphenyloxy)hexanol (6.9)*

Ausbeute: 25,02 g (67%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,62-7,56 (m, 4H, 4x CH_{arom.}), 7,44-7,39 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,32-7,27 (m, 1H, 1x CH_{arom.}), 7,02-6,99 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 4,33 (t, 1H, -OH), 4,00 (t, 2H, -CH₂-O-), 3,43-3,37 (m, 2H, -CH₂-OH), 1,77-1,68 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O-), 1,49-1,31 (m, 6H, -(CH₂)₃-CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 158,3 (C_q), 139,8 (C_q), 132,3 (C_q), 128,7 (C_{arom.}), 127,7 (C_{arom.}), 126,6 (C_{arom.}), 126,1 (C_{arom.}), 114,8 (C_{arom.}), 67,5 (C_{alk.}), 60,6 (C_{alk.}), 32,4 (C_{alk.}), 28,7 (C_{alk.}), 25,4 (C_{alk.}), 25,2 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 293,1513, berechnet: 293,1512 (C₁₈H₂₂O₂ + Na⁺).

j) *Synthese von 12-(p-Biphenyloxy)dodecanol (6.10)*

Ausbeute: 16,66 g (50%).

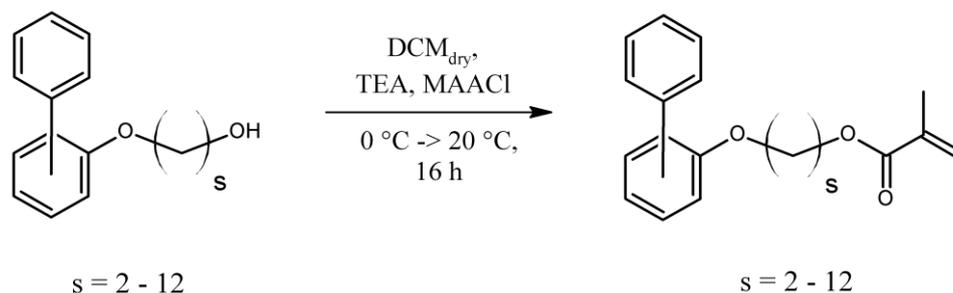
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,62-7,55 (m, 4H, 4x CH_{arom.}), 7,45-7,40 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,32-7,27 (m, 1H, 1x CH_{arom.}), 7,03-6,98 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 4,29 (t, 1H, -OH), 4,00 (t, 2H, -CH₂-O-), 3,40-3,33 (dt, 2H, -CH₂-OH), 1,77-1,67 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O-), 1,44-1,25 (m, 18H, -(CH₂)₉-CH₂-OH).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7,58-7,51 (m, 4H, 4x CH_{arom.}), 7,44-7,39 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,32-7,27 (m, 1H, 1x CH_{arom.}), 6,99-6,94 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 4,00 (t, 2H, -CH₂-O-), 3,61-3,57 (m, 2H, -CH₂-OH), 1,84-1,75 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O-), 1,55-1,26 (m, 18H, -(CH₂)₉-CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 159,3 (C_q), 141,2 (C_q), 133,7 (C_q), 129,1 (C_{arom.}), 128,4 (C_{arom.}), 127,0 (C_{arom.}), 127,0 (C_{arom.}), 115,2 (C_{arom.}), 68,6 (C_{alk.}), 63,3 (C_{alk.}), 33,3 (C_{alk.}), 30,1 (C_{alk.}), 30,0 (C_{alk.}), 29,9 (C_{alk.}), 29,8 (C_{alk.}), 29,7 (C_{alk.}), 26,5 (C_{alk.}), 26,2 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 377,2465, berechnet: 377,2451 (C₂₄H₃₄O₂ + Na⁺).

6.7.3 Darstellung der *o*-/*m*-/*p*-PP-(CH₂)_s-Methacrylate (7)



Die *o*-/*m*-/*p*-PP-Acrylate mit variabler aliphatischer Kettenlänge wurden jeweils ausgehend von dem Precursor (Prec.) gleicher Länge **6.1** – **6.10** dargestellt. Im Falle der Monomere ohne Spacer ($s = 0$) ging die Reaktion vom reinen Phenylphenol aus.

	Monomer-Precursor	s	m _{Prec.} / g	n _{Prec.} / mmol	V _{MAACl} / mL	V _{TEA} / mL
7.1	HO- <i>o</i> -PP	0	10,0	58,75	5,9	8,6
7.2	HO-(CH ₂) ₂ - <i>o</i> -PP (6.1)	2	10,0	46,67	4,7	6,8
7.3	HO-(CH ₂) ₃ - <i>o</i> -PP (6.2)	3	10,0	43,80	4,4	6,4
7.4	HO-(CH ₂) ₅ - <i>o</i> -PP (6.3)	4	10,0	39,01	3,9	5,7
7.5	HO-(CH ₂) ₆ - <i>o</i> -PP (6.4)	6	10,0	36,99	3,7	5,4
7.6	HO-(CH ₂) ₈ - <i>o</i> -PP (6.5)	8	10,0	33,51	3,4	4,9
7.7	HO-(CH ₂) ₁₀ - <i>o</i> -PP (6.6)	10	10,0	30,63	3,1	4,5
7.8	HO-(CH ₂) ₁₂ - <i>o</i> -PP (6.7)	12	10,0	28,21	2,8	4,1
7.9	HO- <i>m</i> -PP	0	10,0	58,75	5,9	8,6
7.10	HO-(CH ₂) ₆ - <i>m</i> -PP (6.8)	6	10,0	36,99	3,7	5,4
7.11	HO- <i>p</i> -PP	0	10,0	58,75	5,9	8,6
7.12	HO-(CH ₂) ₆ - <i>p</i> -PP (6.9)	6	10,0	36,99	3,7	5,4
7.13	HO-(CH ₂) ₁₂ - <i>p</i> -PP (6.10)	12	10,0	28,21	2,8	4,1

Nach Einwaage von 10,0 g des entsprechenden Precursors (1,00 eq) wurde dieser in einem Schutzgaskolben unter vermindertem Druck getrocknet und in 40 mL trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Es wurde Triethylamin (TEA, 1,05 eq) zugegeben und ebenfalls im Reaktionsgemisch gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde Methacryloylchlorid (MAACl, 1,05 eq) tropfenweise zugegeben und unter Lichtausschluss gerührt. Während der Reaktionszeit von 16 h erwärmte sich die Lösung dabei langsam auf Raumtemperatur. Die Reaktion wurde auf Eis gegossen und nach Neutralisation mit je 80 mL Dichlormethan zweimal extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie in Dichlormethan aufgereinigt. Die entsprechenden Monomer-Ausbeuten bei unterschiedlichen Spacerlängen sind nachfolgend zusammengefasst.

a) *Synthese von (o-Biphenyloxy)-methacrylat (7.1)*

Ausbeute: 10,84 g (77%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,51-7,46 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,39 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34-7,28 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,11-7,09 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,05-7,00 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,11 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,77 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 1,85 (*m*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 163,9 (C_q), 147,2 (C_q), 136,8 (C_q), 135,7 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,5 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,8 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 121,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 17,8 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 261,0885, berechnet: 261,0886 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

b) *Synthese von 2-(o-Biphenyloxy)ethyl-methacrylat (7.2)*

Ausbeute: 7,77 g (67%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,53-7,48 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,38-7,29 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,16-7,13 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,02 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,01 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,69 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,37 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,26 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), 1,87 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 166,3 (C_q), 154,9 (C_q), 137,9 (C_q), 135,7 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,5 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,8 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 121,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 62,8 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,8 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 305,1152, berechnet: 305,1148 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

c) *Synthese von 3-(o-Biphenyloxy)propyl-methacrylat (7.3)*

Ausbeute: 7,76 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,51-7,46 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,39 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34-7,28 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,11-7,09 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,05-7,00 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,01 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,62 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,18 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,06 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), 2,01 (*tt*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,86 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 166,4 (C_q), 155,2 (C_q), 138,1 (C_q), 135,8 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,4 (C_q), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,5 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 120,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 64,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 61,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,8 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 319,1310, berechnet: 319,1305 ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

d) *Synthese von 5-(o-Biphenyloxy)pentyl-methacrylat (7.4)*

Ausbeute: 5,60 g (44%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50\text{-}7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,42-7,35 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34-7,27 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,10-7,07 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,04-6,99 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,99 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,64 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,06 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ $\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,97 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,86 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,72-1,54 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1,46-1,35 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), 155,4 (C_q), 138,1 (C_q), 135,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,4 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 120,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 27,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 22,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 347,1622, berechnet: 347,1618 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

e) *Synthese von 6-(o-Biphenyloxy)hexyl-methacrylat (7.5)*

Ausbeute: 8,88 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50\text{-}7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,35 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,33-7,26 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,05 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-6,98 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,00 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,63 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,04 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ $\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,94 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,86 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,65-1,52 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1,39-1,28 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), 155,5 (C_q), 138,2 (C_q), 136,0 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,3 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 24,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 361,1780, berechnet: 361,1774 ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

f) *Synthese von 8-(o-Biphenyloxy)octyl-methacrylat (7.6)*

Ausbeute: 6,01 g (49%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50\text{-}7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,35 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34-7,27 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,10-7,07 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,01 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,65 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,07 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ $\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,96 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,87 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,65-1,56 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1,35-1,26 (*m*, 8H, 4x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), $155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $136,0$ (C_{olefin}), $130,3$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $125,4$ (C_{olefin}), $120,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $67,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $64,2$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,5$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,5$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,0$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,3$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,2$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $17,9$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 367,2274, berechnet: 367,2268 ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3 + \text{H}^+$).

g) *Synthese von 10-(o-Biphenyloxy)decyl-methacrylat (7.7)*

Ausbeute: 5,12 g (42%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,36-7,31$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,28-7,23$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,02-6,94$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $6,00$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), $5,58$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), $4,05$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), $3,89$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), $1,85$ (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), $1,62-1,51$ (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1,28-1,18$ (*m*, 12H, 6x $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,4$ (C_q), $155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $136,0$ (C_{olefin}), $130,2$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $125,1$ (C_{olefin}), $120,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $67,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $64,1$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,8$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,6$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,6$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,0$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $17,8$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 417,2408, berechnet: 417,2400 ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

h) *Synthese von 12-(o-Biphenyloxy)dodecyl-methacrylat (7.8)*

Ausbeute: 8,91 g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,39-7,34$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,31-7,26$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,07-7,04$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,02-6,97$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $6,00$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), $5,63$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), $4,06$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), $3,93$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), $1,86$ (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), $1,65-1,54$ (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1,33-1,20$ (*m*, 16H, 8x $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,4$ (C_q), $155,5$ (C_q), $138,2$ (C_q), $136,0$ (C_{olefin}), $130,3$ (C_q), $129,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $125,3$ (C_{olefin}), $120,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $112,7$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $67,7$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $64,2$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,9$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,8$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,8$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,6$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $28,0$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,4$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $25,3$ ($\text{C}_{\text{alk.}}$), $17,9$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 445,2714, berechnet: 445,2713 ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

i) *Synthese von (m-Biphenyloxy)-methacrylat (7.9)*

Ausbeute: 12,10 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,71\text{-}7,67$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,61-7,57 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,54-7,45 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,36 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,20-7,16 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,32-6,31 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,92-5,91 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 1,85 (*m*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,3$ (C_q), 151,1 (C_q), 141,6 (C_q), 139,0 (C_q), 135,3 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,6 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 124,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 18,0 (C_{methyl}).

MS (APCI+): 239,1074, berechnet: 239,1067 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

j) *Synthese von 6-(m-Biphenyloxy)hexyl-methacrylat (7.10)*

Ausbeute: 8,77 g (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,66\text{-}7,64$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,47-7,42 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,38-7,33 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,21-7,14 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,93-6,90 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,00 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,64 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,10 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ $\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,03 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,87 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,76-1,59 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1,49-1,37 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), 159,1 (C_q), 141,6 (C_q), 140,0 (C_q), 135,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,4 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 118,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 361,1783, berechnet: 361,1774 ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

k) *Synthese von (p-Biphenyloxy)-methacrylat (7.11)*

Ausbeute: 11,98 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,73\text{-}7,66$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,50-7,45 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,34 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,29-7,20 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,30 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,92 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 2,02 (*m*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,2$ (C_q), 150,1 (C_q), 139,3 (C_q), 137,8 (C_q), 135,2 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 128,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 18,0 (C_{methyl}).

MS (APCI+): 239,1074, berechnet: 239,1067 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

l) *Synthese von 6-(p-Biphenyloxy)hexyl-methacrylat (7.12)*

Ausbeute: 8,65 g (69%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,62\text{-}7,56$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,40 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,27 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,99 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,02-6,01 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,66-5,65 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,11 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,00 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,87 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,76-1,61 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1,51-1,31 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), 158,3 (C_q), 139,8 (C_q), 136,0 (C_{olefin}), 132,4 (C_q), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,4 (C_{olefin}), 114,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 361,1779, berechnet: 361,1774 ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

m) *Synthese von 12-(p-Biphenyloxy)dodecyl-methacrylat (7.13)*

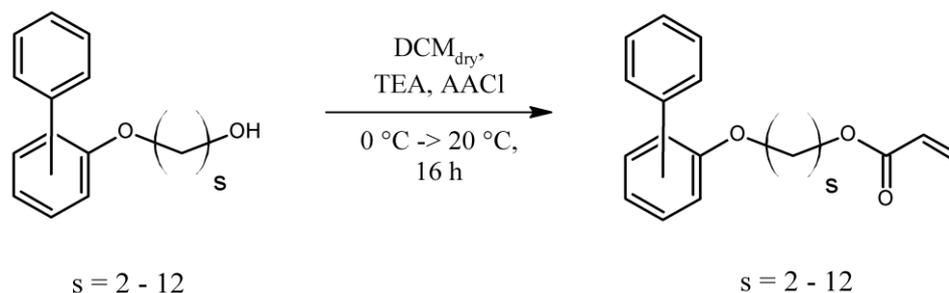
Ausbeute: 10,70 g (90%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,62\text{-}7,55$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,39 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,33-7,27 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,98 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,01-6,00 (*m*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,66-5,64 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,08 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,99 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,87-1,87 (*m*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,76-1,67 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 1,63-1,55 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 1,44-1,26 (*m*, 16H, 8x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,5$ (C_q), 158,3 (C_q), 139,8 (C_q), 136,0 (C_{olefin}), 132,3 (C_q), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,4 (C_{olefin}), 114,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,8 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 445,2725, berechnet: 445,2713 ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.7.4 Darstellung der *o*-/*m*-/*p*-PP-(CH₂)_s-Acrylate (8)



Die Synthese der *o*-/*m*-/*p*-PP-Acrylate mit variabler aliphatischer Kettenlänge wurde in allen Fällen ausgehend von dem jeweiligen Precursor (Prec.) **6.1** – **6.10**, bzw. den reinen *ortho*-/*meta*- und *para*-Phenylphenol für $s = 0$, durchgeführt.

	Monomer-Precursor	s	m _{Prec.} / g	n _{Prec.} / mmol	V _{AACL} / mL	V _{TEA} / mL
8.1	HO- <i>o</i> PP	0	10,0	58,75	4,9	10,6
8.2	HO-(CH ₂) ₂ - <i>o</i> PP (6.1)	2	10,0	46,67	4,0	6,8
8.3	HO-(CH ₂) ₃ - <i>o</i> PP (6.2)	3	10,0	43,80	3,8	6,4
8.4	HO-(CH ₂) ₅ - <i>o</i> PP (6.3)	4	10,0	39,01	3,5	5,8
8.5	HO-(CH ₂) ₆ - <i>o</i> PP (6.4)	6	10,0	36,99	3,2	5,4
8.6	HO-(CH ₂) ₈ - <i>o</i> PP (6.5)	8	10,0	33,51	2,8	5,0
8.7	HO-(CH ₂) ₁₀ - <i>o</i> PP (6.6)	10	10,0	30,63	2,6	4,6
8.8	HO-(CH ₂) ₁₂ - <i>o</i> PP (6.7)	12	10,0	28,21	2,4	4,2
8.9	HO- <i>m</i> -PP	0	10,0	58,75	4,9	10,6
8.10	HO-(CH ₂) ₆ - <i>m</i> -PP (6.8)	6	10,0	36,99	3,2	5,4
8.11	HO- <i>p</i> -PP	0	10,0	58,75	4,9	10,6
8.12	HO-(CH ₂) ₆ - <i>p</i> -PP (6.9)	6	10,0	36,99	3,2	5,4
8.13	HO-(CH ₂) ₁₂ - <i>p</i> -PP (6.10)	12	10,0	28,21	2,4	4,2

Es wurden jeweils 10,0 g des entsprechenden Precursors (1,00 eq) in einem Schutzgaskolben vorgelegt und vollständig getrocknet. Das Edukt wurde in 40 mL trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Nach Zugabe von Triethylamin (TEA, 1,05 eq) wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Im Anschluss wurde trockenes Acryloylchlorid (AACL, 1,05 eq) zugetropft und die Lösung für 16 h lichtgeschützt gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf Eis gegossen, neutralisiert und zweifach mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Die jeweils erhaltenen Ausbeuten der verschiedenen Monomere sind nachfolgend, nach aufsteigender Kettenlänge sortiert, zusammengefasst.

a) *Synthese von (o-Biphenyloxy)-acrylat (8.1)*

Ausbeute: 9,45 g (72%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,49\text{-}7,44$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,43-7,41 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,38 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,37-7,31 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,28-7,25 (*dd*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,43-6,37 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,28-6,19 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6,06-6,02 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 147,2$ (C_{q}), 136,8 (C_{q}), 134,1 (C_{q}), 133,5 (C_{olefin}), 130,6 (C_{q}), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,3 (C_{olefin}), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (ESI+): 247,0730, berechnet: 247,0729 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

b) *Synthese von 2-(o-Biphenyloxy)ethyl-acrylat (8.2)*

Ausbeute: 7,54 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,52\text{-}7,48$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,38-7,26 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,15-7,13 (*d*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,03 (*dt*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,37-6,30 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,24-6,15 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,99-5,95 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,40-4,37 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,27-4,24 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,2$ (C_{q}), 154,9 (C_{q}), 137,8 (C_{q}), 131,7 (C_{olefin}), 130,5 (C_{q}), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 (C_{olefin}), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 62,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 291,0992, berechnet: 291,0989 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

c) *Synthese von 3-(o-Biphenyloxy)propyl-acrylat (8.3)*

Ausbeute: 6,88 g (56%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50\text{-}7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,42-7,37 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,28 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,13-7,10 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,06-7,00 (*dt*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,34-6,28 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,19-6,10 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,94-5,90 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,20-4,16 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,09-4,05 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 2,05-1,96 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_{q}), 155,2 (C_{q}), 138,0 (C_{q}), 131,4 (C_{olefin}), 130,4 (C_{q}), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,2 (C_{olefin}), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 64,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 61,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 305,1148, berechnet: 305,1147 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

d) *Synthese von 5-(o-Biphenyloxy)pentyl-acrylat (8.4)*

Ausbeute: 5,32 g (43%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,50-7,47 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,41-7,36 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,34-7,27 (*m*, 3H, 3x *CH*_{arom.}), 7,11-7,08 (*d*, 1H, *CH*_{arom.}), 7,04-7,00 (*dt*, 1H, *CH*_{arom.}), 6,34-6,27 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{trans}), 6,19-6,10 (*m*, 1H, -CH=CH₂), 5,95-5,91 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{cis}), 4,09-4,05 (*t*, 2H, -CH₂-O-C_{arom.}), 4,00-3,96 (*t*, 2H, -CH₂-O-CO), 1,72-1,56 (*m*, 4H, 2x -CH₂-CH₂-O-), 1,45-1,35 (*m*, 2H, -CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 165,4 (C_q), 155,4 (C_q), 138,1 (C_q), 131,2 (C_{olefin.}), 130,3 (C_q), 129,9 (C_{arom.}), 129,2 (C_{arom.}), 128,7 (C_{arom.}), 128,3 (C_{olefin.}), 127,8 (C_{arom.}), 126,7 (C_{arom.}), 120,7 (C_{arom.}), 112,7 (C_{arom.}), 67,6 (C_{alk.}), 63,9 (C_{alk.}), 28,2 (C_{alk.}), 27,7 (C_{alk.}), 22,1 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 333,1464, berechnet: 333,1461 (C₁₈H₁₈O₃ + Na⁺).

e) *Synthese von 6-(o-Biphenyloxy)hexyl-acrylat (8.5)*

Ausbeute: 9,41 g (78%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,50-7,46 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,41-7,36 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,34-7,27 (*m*, 3H, 3x *CH*_{arom.}), 7,10-7,07 (*d*, 1H, *CH*_{arom.}), 7,03-6,98 (*dt*, 1H, *CH*_{arom.}), 6,34-6,28 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{trans}), 6,20-6,11 (*m*, 1H, -CH=CH₂), 5,94-5,90 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{cis}), 4,09-4,04 (*t*, 2H, -CH₂-O-C_{arom.}), 3,99-3,94 (*t*, 2H, -CH₂-O-CO), 1,68-1,53 (*m*, 4H, 2x -CH₂-CH₂-O-), 1,41-1,26 (*m*, 4H, 2x -CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 165,4 (C_q), 155,4 (C_q), 138,1 (C_q), 131,2 (C_{olefin.}), 130,3 (C_q), 129,9 (C_{arom.}), 129,2 (C_{arom.}), 128,7 (C_{arom.}), 128,4 (C_{olefin.}), 127,7 (C_{arom.}), 126,7 (C_{arom.}), 120,7 (C_{arom.}), 112,8 (C_{arom.}), 67,6 (C_{alk.}), 63,9 (C_{alk.}), 28,4 (C_{alk.}), 28,0 (C_{alk.}), 25,1 (C_{alk.}), 24,9 (C_{alk.}).

MS (ESI+): 347,1619, berechnet: 347,1619 (C₂₁H₂₄O₃ + Na⁺).

f) *Synthese von 8-(o-Biphenyloxy)octyl-acrylat (8.6)*

Ausbeute: 4,45 g (37%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,50-7,47 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,41-7,36 (*m*, 2H, 2x *CH*_{arom.}), 7,34-7,27 (*m*, 3H, 3x *CH*_{arom.}), 7,10-7,07 (*d*, 1H, *CH*_{arom.}), 7,04-6,98 (*dt*, 1H, *CH*_{arom.}), 6,34-6,28 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{trans}), 6,20-6,11 (*m*, 1H, -CH=CH₂), 5,94-5,90 (*dd*, 1H, -CH=CH*H*_{cis}), 4,11-4,06 (*t*, 2H, -CH₂-O-C_{arom.}), 3,98-3,94 (*t*, 2H, -CH₂-O-CO), 1,65-1,56 (*m*, 4H, 2x -CH₂-CH₂-O-), 1,32-1,25 (*m*, 8H, 4x -CH₂-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_q), 155,5 (C_q), 138,2 (C_q), 131,2 (C_{olefin}), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 (C_{olefin}), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,2 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 375,1926, berechnet: 375,1931 ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

g) *Synthese von 10-(o-Biphenyloxy)decyl-acrylat (8.7)*

Ausbeute: 5,66 g (48%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,35 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,27 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,06 (*d*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-6,98 (*dt*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,34-6,28 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6,20-6,11 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,93-5,89 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 4,11-4,06 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,97-3,93 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), 1,66-1,54 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,31-1,22 (*m*, 12H, 6x $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_q), 155,5 (C_q), 138,2 (C_q), 131,2 (C_{olefin}), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 (C_{olefin}), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,8 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 403,2244, berechnet: 403,2244 ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

h) *Synthese von 12-(o-Biphenyloxy)dodecyl-acrylat (8.8)*

Ausbeute: 8,85 g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,50-7,47$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,35 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,27 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,05 (*d*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,98 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,34-6,28 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6,20-6,10 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,92-5,89 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 4,10-4,06 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 3,96-3,92 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), 1,66-1,54 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,32-1,21 (*m*, 16H, 8x $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_q), 155,5 (C_q), 138,2 (C_q), 131,1 (C_{olefin}), 130,3 (C_q), 129,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 (C_{olefin}), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,8 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 431,2556, berechnet: 431,2557 ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

i) *Synthese von (m-Biphenyloxy)-acrylat (8.9)*

Ausbeute: 11,59 g (88%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,70\text{-}7,67$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,61-7,57 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,54-7,44 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,36 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,20-7,17 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,60-6,54 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,48-6,39 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6,18-6,14 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 164,1$ (C_q), 150,8 (C_q), 141,7 (C_q), 139,0 (C_q), 133,5 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 124,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (ESI+): 247,0730, berechnet: 247,0729 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

j) *Synthese von 6-(m-Biphenyloxy)hexyl-acrylat (8.10)*

Ausbeute: 9,48 g (79%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,65\text{-}7,52$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,46-7,41 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,36-7,31 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,19-7,14 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,91-6,88 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,34-6,28 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,18-6,09 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,90-5,86 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,12 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,00 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 1,78-1,59 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-}$), 1,51-1,39 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) =$ Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit des Monomers in DMSO- d_6 konnte keine vollständige Auswertung des $^{13}\text{C-NMRs}$ erfolgen.

MS (ESI+): 347,1627, berechnet: 347,1618 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

k) *Synthese von (p-Biphenyloxy)-acrylat (8.11)*

Ausbeute: 11,99 g (91%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,73\text{-}7,66$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,50-7,45 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,40-7,35 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,29-7,26 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,60-6,53 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,48-6,39 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6,19-6,15 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 164,1$ (C_q), 149,7 (C_q), 139,3 (C_q), 137,9 (C_q), 133,6 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 128,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,4 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (APCI+): 225,0916, berechnet: 225,0910 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

l) *Synthese von 6-(p-Biphenyloxy)hexyl-acrylat (8.12)*

Ausbeute: 4,00 g (33%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,62-7,56 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,40 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,27 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,99 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,35-6,29 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,21-6,12 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,95-5,90 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,12 (*t*, 2H, – $\text{CH}_2\text{O-C}_{\text{arom.}}$), 4,00 (*t*, 2H, – $\text{CH}_2\text{O-CO}$), 1,78-1,60 (*m*, 4H, 2x – $\text{CH}_2\text{–}$), 1,50-1,37 (*m*, 4H, 2x – $\text{CH}_2\text{–}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 165,5 (C_q), 158,3 (C_q), 139,8 (C_q), 132,4 (C_q), 131,2 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 64,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 28,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 25,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 347,1619, berechnet: 347,1618 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

m) *Synthese von 12-(p-Biphenyloxy)dodecyl-acrylat (8.13)*

Ausbeute: 10,10 g (88%).

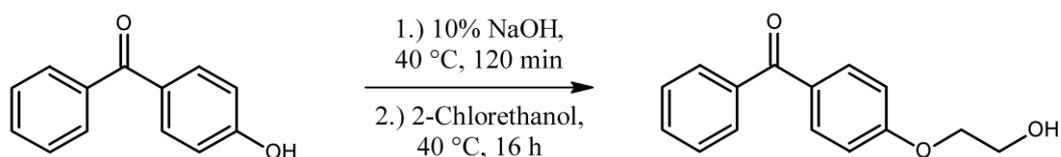
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,62-7,55 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,40 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,32-7,27 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-6,98 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,34-6,28 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,20-6,11 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,94-5,90 (*m*, 1H, – $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,09 (*t*, 2H, – $\text{CH}_2\text{O-C}_{\text{arom.}}$), 3,99 (*t*, 2H, – $\text{CH}_2\text{O-CO}$), 1,76-1,67 (*m*, 2H, – $\text{CH}_2\text{–}$), 1,64-1,55 (*m*, 2H, – $\text{CH}_2\text{–}$), 1,43-1,26 (*m*, 16H, 8x – $\text{CH}_2\text{–}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): Aufgrund zu niedriger Löslichkeit des Monomers in DMSO- d_6 , CD_2Cl_2 und CDCl_3 konnten keine ausreichend hohen Konzentrationen für ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

MS (ESI+): 431,2571, berechnet: 431,2557 ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.8 Chemische Synthesen – Bicyclische aromatische Precursor

6.8.1 Darstellung von 4-Hydroxybenzophenon-ethanol (9.1)



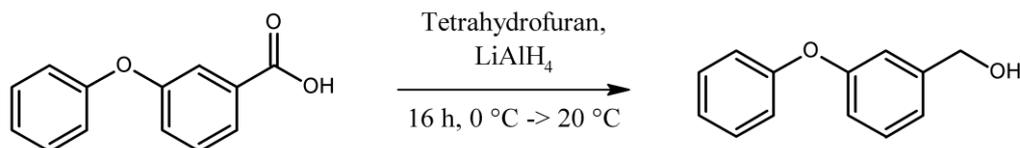
4-Hydroxybenzophenon (25,1 g, 126,6 mmol) wurde in einem Rundkolben in 10%iger wässriger Natriumhydroxid-Lösung (100,9 mL, 252,2 mmol) gelöst. Die Lösung wurde für 120 min bei 40 °C gerührt bevor die tropfenweise Zugabe von 2-Chlorethanol (16,9 mL, 252,2 mmol) erfolgte. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 40 °C gerührt, bevor erneut 10%ige Natriumhydroxyd-Lösung (10,0 mL) zum quenchen zugegeben wurde. Das Rohprodukt wurde mit insgesamt 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde doppelt mit 200 mL Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration vollständig vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen Kristalle wurden mit kaltem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 14,74 g 4-Hydroxybenzophenon-ethanol (60,8 mmol, 48,0% Ausbeute, 99,6% Reinheit) als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,75\text{-}7,63$ (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,57\text{-}7,52$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,11\text{-}7,08$ (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $4,93$ (*t*, 1H, -OH), $4,10$ (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), $3,77\text{-}3,72$ (*dt*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 194,4$ (C=O), $162,5$ (C_q), $137,8$ (C_q), $132,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $132,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,2$ (C_q), $129,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,4$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $69,9$ ($-\text{O-CH}_2-$), $59,4$ ($-\text{CH}_2\text{-OH}$).

MS (ESI+): 265,0834, berechnet: 265,0835 ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.8.2 Darstellung von 3-Phenoxy-benzylalkohol (9.2)



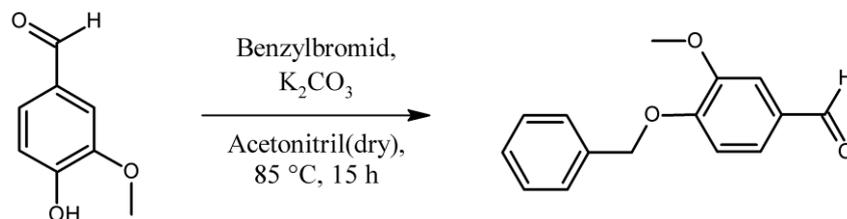
3-Phenoxybenzoesäure (24,96 g, 116,5 mmol) wurden in einen Schutzgaskolben überführt und intensiv getrocknet. Das Edukt wurde vollständig in 250 mL trockenem Tetrahydrofuran vollständig. Diese Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und zu einer zweiten Lösung, bestehend aus Lithiumaluminiumhydrid (13,29 g, 350,1 mmol) in 200 mL trockenem THF, bei 0 °C unter ständigem Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Gemisch tropfenweise zu 500 mL Eiswasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Filtration unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch unter Verwendung eines Laufmittelgemischs aus Pentan und Ethylacetat (9:1). Nach Lösungsmittelextraktion konnten 18,46 g 3-Phenoxy-benzylalkohol (92,2 mmol, 79,1% Ausbeute, 96,3% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,41\text{-}7,30$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,16-7,06 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,02-6,96 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,89-6,85 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,22 (*t*, 1H, -OH), 4,49-4,47 (*d*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 156,7$ (C_q), 156,7 (C_q), 145,0 (C_q), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 62,4 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$).

MS (APCI+): 223,0732, berechnet: 223,0730 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

6.8.3 Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyd (9.3)



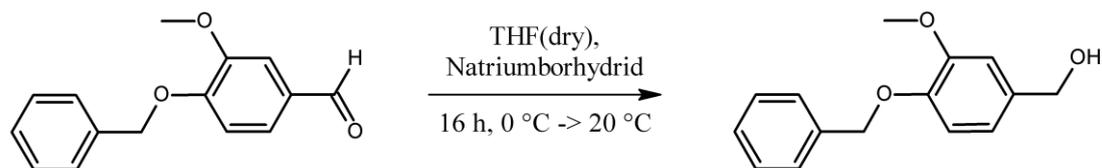
Getrocknetes Vanillin (29,83 g, 196,10 mmol) wurde unter Argon in einem Schutzgaskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler in 400 mL trockenem Acetonitril gelöst. Nach der Zugabe von gemörsertem Kaliumcarbonat (54,20 g, 392,17 mmol) wurde die Suspension auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und für 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Reines Benzylbromid (25,6 mL, 215,53 mmol) wurde im Anschluss tropfenweise über einen Zeitraum von 60 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch refluxierte für weitere 14 h bei einer Ölbadtemperatur von $85\text{ }^\circ\text{C}$. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtrativ vom verbleibenden Feststoff getrennt und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit DCM als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 3,10 g 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyd (10,1 mmol, 34,4% Ausbeute, 99,9% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 9,84$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{O}$), 7,55-7,52 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,48-7,35 (m, 6H, 6x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,28-7,25 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,22 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3,84 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 191,3$ (C_q), 153,2 (C_q), 149,4 (C_q), 136,3 (C_q), 129,8 (C_q), 128,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 109,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 70,0 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 55,6 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 265,0832, berechnet: 265,0835 ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.8.4 Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzylalkohol (9.4)



Das synthetisierte 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyd **9.3** (17,5 g, 72,2 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. In einem zweiten Schutzgaskolben wurde Natriumborhydrid (5,3 g, 140,86 mmol) in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Es folgte die langsame Zugabe der 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyd-Lösung und das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 20 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde in 100 mL Methanol gelöst und die Reaktion durch die Zugabe von 100 mL Wasser gequenchet. Nach dem vollständigen Entfernen der organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das gebildete Rohprodukt in DCM aufgenommen, mit gleicher Menge an Wasser ausgeschüttelt und von der wässrigen Phase abgetrennt. Die konzentrierte organische Phase wurde abschließend mittels Säulenchromatographie an Silicagel in DCM aufgereinigt. Es konnten 16,4 g 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzylalkohol (67,1 mmol, 93,0% Ausbeute, 99,7% Reinheit) als weißer Feststoff synthetisiert werden.

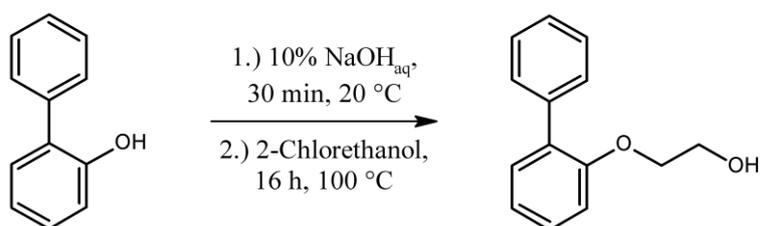
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,45\text{-}7,29$ (m, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,97-6,95 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,81-6,78 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,07 (t, 1H, -OH), 5,05 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 4,43-4,41 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3,76 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 149,0$ (C_q), 146,5 (C_q), 137,3 (C_q), 135,6 (C_q), 128,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 110,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 70,0 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 62,8 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 55,5 (C_{methyl}).

$\text{MS (ESI}^+)$: 267,0994, berechnet: 267,0992 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.9 Chemische Synthesen – Tricyclische HRI-Precursor, Typ A

6.9.1 Darstellung von 2-Phenylphenoxyethanol (10.1)



2-Phenylphenol (25,1 g, 147,5 mmol) wurde in 10% wässriger Natriumhydroxydlösung (130 mL, 325,0 mmol) gelöst. Nach 30 Minuten wurde 2-Chlorethanol (20 mL, 300,6 mmol) langsam unter konstantem Rühren zugetropft. Die Lösung wurde für 16 h bei 100 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung dreifach mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2x 100 mL Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch auf Silicagel mit Dichlormethan als Lösungsmittel aufgereinigt. Es konnten 26,0 g 2-Phenylphenoxyethanol (121,3 mmol, 82,3% Ausbeute, 99,9% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm) = 7,55-7,51 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,44-7,39 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,36-7,29 (*m*, 3H, 3x CH_{arom.}), 7,09-7,02 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 4,07 (*t*, 2H, 2x -CH₂-O-C_{arom.}), 3,84-3,78 (*m*, 2H, -CH₂-OH), 1,75 (*t*, 1H, -OH).

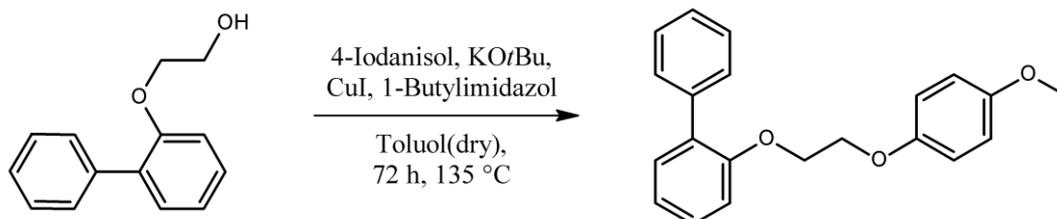
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 7,58-7,55 (*m*, 2H, CH_{arom.}), 7,42-7,37 (*m*, 2H, CH_{arom.}), 7,34-7,28 (*m*, 3H, CH_{arom.}), 7,13-7,10 (*m*, 1H, CH_{arom.}), 7,05-6,99 (*m*, 1H, CH_{arom.}), 4,76 (*t*, 1H, -OH), 4,02 (*t*, 2H, -CH₂-CH₂-OH), 3,67 (*dt*, 2H, -CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm) = 156,0 (C_q), 139,0 (C_q), 131,7 (C_q), 131,2 (C_{arom.}), 129,8 (C_{arom.}), 129,1 (C_{arom.}), 128,5 (C_{arom.}), 127,4 (C_{arom.}), 121,9 (C_{arom.}), 113,7 (C_{arom.}), 70,7 (-CH₂-CH₂-OH), 61,7 (-CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 155,5 (C_q), 138,1 (C_q), 130,4 (C_{arom.}), 129,9 (C_q), 129,2 (C_{arom.}), 128,7 (C_{arom.}), 127,9 (C_{arom.}), 126,7 (C_{arom.}), 120,8 (C_{arom.}), 113,1 (C_{arom.}), 69,9 (-CH₂-CH₂-OH), 59,5 (-CH₂-OH).

MS (ESI⁺): 237,0886, berechnet: 237,0886 (C₁₄H₁₄O₂ + Na⁺).

6.9.2 Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-anisol (10.2)



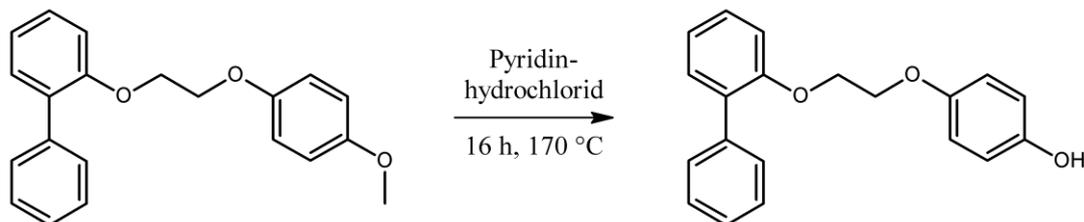
Das dargestellte 2-Phenylphenoxyethanol **10.1** (26,8 g, 125,1 mmol) wurde vollständig getrocknet und zusammen mit 4-Iodanisol (29,3 g, 125,2 mmol), (28,5 g, 254,0 mmol), Kupfer(I)iodid (2,5 g, 13,1 mmol) und 1-Butylimidazol (8,0 mL, 60,9 mmol) in 200 mL trockenem Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Schutzgas für 72 h bei 135 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abdekantiert. Die Lösung wurde mittels Unterdrucks über Silicagel (h = 8 cm, d = 3 cm) filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene gelbe Feststoff in Diethylether umkristallisiert. Es konnten 24,3 g 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-anisol (75,8 mmol, 60,6% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,58-7,55 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,37-7,25 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,18-7,16 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,08-7,03 (*m*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,90-6,82 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,33-4,30 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{Biph.}}$), 4,21-4,18 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{Phen.}}$), 3,70 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 155,2 (C_q), 153,5 (C_q), 152,3 (C_q), 138,0 (C_q), 130,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,9 (C_q), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,0 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 66,9 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 55,3 ($-\text{O}-\text{CH}_3$).

MS (ESI+): 343,1305, berechnet: 343,1305 ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.9.3 Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenol (10.3)



Das synthetisierte 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-anisol **10.2** (9,40 g, 29,4 mmol) wurde gründlich mit feinkörnigem Pyridinhydrochlorid (23,0 g, 199,0 mmol) gemischt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 170 °C gerührt. Aufgrund der Sublimationsneigung wurde dabei sowohl eine kleine Kolbengröße gewählt als auch selbiger sehr tief in das beheizte Ölbad eingetaucht. Die Schmelze wurde nach Ablauf der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rückstand wurde mit Wasser und DCM vollständig extrahiert. Nach anschließender zweifacher Extraktion der wässrigen Phase mit DCM konnten alle organischen Phasen vereint und vom Lösungsmittel befreit werden. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 5,98 g 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenol (19,5 mmol, 66,4% Ausbeute, 97,3% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 8,91$ (s, 1H, -OH), 7,57-7,55 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,37-7,25 (m, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,17-7,15 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,07-7,02 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,78-6,73 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,68-6,64 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,31-4,28 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{Biph.}}$), 4,17-4,13 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{Phen.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 155,2$ (C_q), 151,4 (C_q), 151,2 (C_q), 138,0 (C_q), 130,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,9 (C_q), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,0 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI+): 329,1144, berechnet: 329,1148 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

6.10 Chemische Synthesen – Tricyclische HRI-Precursor, Typ B

6.10.1 Darstellung von [2/4]-([2/4]-Phenylphenoxy)-anisol (11)

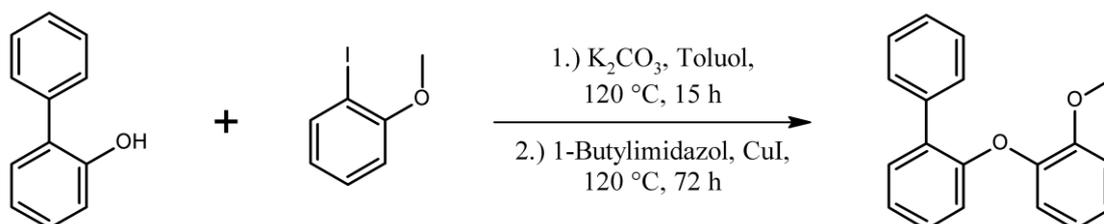
Die vier Phenylphenoxyanisol-Isomere wurden über analoge Routen, bei jeweiligem Einsatz der entsprechenden *ortho*- oder *para*-Derivate [2/4], synthetisiert. Die allgemeine Vorschrift der Cu(I)-katalysierten Ether-Kupplungsreaktion ist nachfolgend exemplarisch beschrieben.

Getrocknetes [2/4]-Phenylphenol (22,50 g, 105,0 mmol, 1,0 eq) wurde mit gemörsertem Kaliumcarbonat (29,03 g, 210,0 mmol, 2,0 eq) in 80 mL trockenem Toluol in einem mit Rückflusskühler ausgestattetem Dreihalskolben unter Argonatmosphäre suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bzw. 24 h bei 120 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnten mit [2/4]-Iodanisol (13,7 mL / 24,58 g, 105,4 mmol, 1,0 eq), 1-Butylimidazol (6,2 mL, 52,5 mmol, 0,5 eq) und Kupfer(I)iodid (2,00 g, 10,5 mmol, 0,1 eq) die verbleibenden Reagenzien zugegeben werden. Das Gemisch wurde daraufhin für weitere 72 h bei 120 °C refluxiert. Die Lösung wurde, nach Abkühlen, über eine Fritte mit Silicagel ($\varnothing = 4$ cm, h = 10 cm) filtrativ aufgereinigt. Im Anschluss wurden noch einmal 80 mL Toluol über die Fritte zugegeben und die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

	HRI	$m_{\text{HRI}} / \text{g}$	Anisol-Deriv.	$m_{\text{Anisol}} / \text{g}$	$V_{\text{Anisol}} / \text{mL}$	$V_{\text{ButIm}} / \text{mL}$	$m_{\text{CuI}} / \text{g}$	t_{1+2} / h
11.1	2-PP	22,50	2-Iodanisol	---	13,7	6,2	2,00	15 + 72
11.2	2-PP	22,50	4-Iodanisol	24,58	---	6,2	2,00	15 + 72
11.3	4-PP	22,49	2-Iodanisol	---	13,7	6,2	2,05	24 + 72
11.4	4-PP	22,49	4-Iodanisol	24,58	---	6,2	2,02	24 + 72

Der obenstehenden Tabelle sind die genauen Einwaagen und Reaktionszeiten jeder einzelnen Synthese zu entnehmen. Die anschließende Aufarbeitung jedes Rohprodukts ist in den weiteren Kapiteln individuell beschrieben.

a) Synthese von 2-(2-Phenylphenoxy)-anisol (11.1)



Das erhaltene gelbe Rohprodukt wurde destillativ aufgereinigt. Bei einer Temperatur von 160 °C und 0,003 mbar wurde das Produkt von den verbleibenden Rückständen und Nebenprodukten getrennt. Es konnten 13,30 g 2-(2-Phenylphenoxy)-anisol (48,1 mmol, 45,8% Ausbeute, 99,4% Reinheit) als weißer Feststoff erhalten werden.

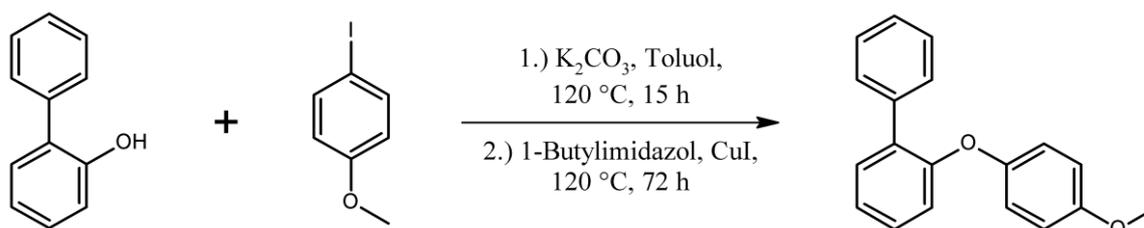
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,64\text{-}7,62$ (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,44-7,39 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,32 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,19-7,11 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,99-6,90 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,66-6,63 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,73 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 154,4$ (C_q), 151,0 (C_q), 144,0 (C_q), 137,6 (C_q), 130,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,6 (C_q), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 55,7 ($-\text{O}-\text{CH}_3$).

MS (ESI+): 299,1053, berechnet: 299,1043 ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

T_m (DSC, 10 K/min): 58 °C.

b) Synthese von 4-(2-Phenylphenoxy)-anisol (11.2)



Nach filtrativer Aufreinigung und Entfernung des Lösungsmittels wurde das erhaltene gelbe Rohprodukt destillativ von verbleibenden Reagenzien und Nebenprodukten getrennt. Bei 140 °C und 0,003 mbar konnte das Produkt in sauberer Form erhalten werden. Es wurden 23,55 g 4-(2-Phenylphenoxy)-anisol (85,1 mmol, 81,0% Ausbeute, 99,3% Reinheit) in Form eines farblosen Feststoffes synthetisiert.

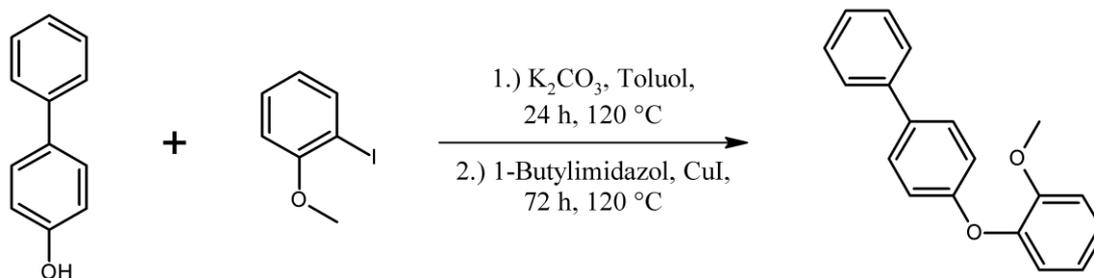
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,57\text{-}7,54$ (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,46-7,37 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,29 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,22-7,17 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,91 (m, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,88-6,85 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,71 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 155,1$ (C_q), 154,1 (C_q), 150,2 (C_q), 137,4 (C_q), 132,1 (C_q), 130,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 55,3 ($-\text{O}-\text{CH}_3$).

MS (ESI+): 299,1045, berechnet: 299,1043 ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{Na}^+$).

T_m (DSC, 10 K/min): 50 °C.

c) Synthese von 2-(4-Phenylphenoxy)-anisol (11.3)



Nach Reaktionsende wurde die Reaktionslösung wie beschrieben filtrativ aufgereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die einzelnen Komponenten mittels fraktionierter Destillation im Hochvakuum voneinander getrennt. Bei einer Temperatur von 130 °C und 0,030 mbar wurde das phenolische Edukt zurückgewonnen und als abschließend bei 150 °C (0,030 mbar) das Produkt in hoher Reinheit erhalten. Es konnten 1,10 g 2-(4-Phenylphenoxy)-anisol (4,0 mmol, 3,0% Ausbeute, 99,1% Reinheit) in Form eines leicht gelben Feststoffes erhalten werden. Nach Verlängerung der Reaktionsdauer auf 24 h + 476 h konnte die Ausbeute auf 16,6% erhöht und 6,07 g Produkt (21,9 mmol) erhalten werden.

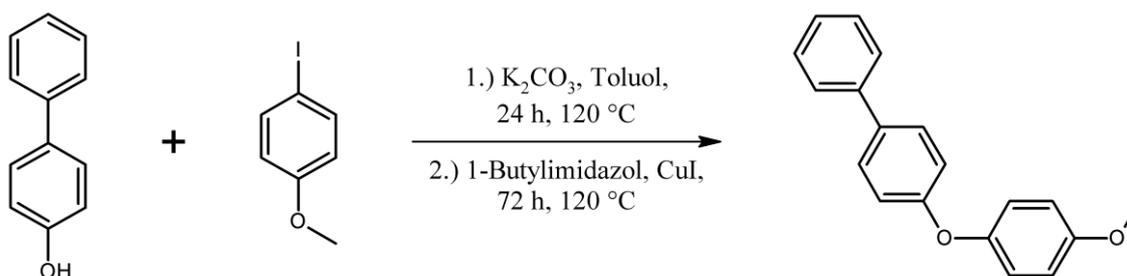
1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 7,61-7,59 (m, 4H, 4x $CH_{arom.}$), 7,46-7,41 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,34-7,29 (m, 1H, 1x $CH_{arom.}$), 7,27-7,17 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,11-7,08 (m, 1H, 1x $CH_{arom.}$), 7,03-6,97 (m, 1H, 1x $CH_{arom.}$), 6,91-6,89 (m, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 3,76 (s, 3H, -O- CH_3).

^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 157,6 (C_q), 151,5 (C_q), 143,3 (C_q), 139,6 (C_q), 134,0 (C_q), 128,8 ($C_{arom.}$), 127,9 ($C_{arom.}$), 126,9 ($C_{arom.}$), 126,3 ($C_{arom.}$), 125,8 ($C_{arom.}$), 121,9 ($C_{arom.}$), 121,1 ($C_{arom.}$), 116,2 ($C_{arom.}$), 113,5 ($C_{arom.}$), 55,6 (-O- CH_3).

MS (APCI+): 276,1152, berechnet: 276,1145 ($C_{19}H_{16}O_2$).

T_m (DSC, 10 K/min): 84 °C.

d) Synthese von 4-(4-Phenylphenoxy)-anisol (11.4)



Das gewonnene, kristalline Rohprodukt wurde unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend via Destillation aufgereinigt. Es konnten die verbleibenden Edukte und

Nebenprodukte bei 0,003 mbar und einer Temperatur bis zu 120 °C abgetrennt werden, bevor bei höheren Temperaturen das Produkt abgeschieden wurde. Es konnten 5,82 g 4-(4-Phenylphenoxy)-anisol (21,1 mmol, 20,1% Ausbeute, 99,5% Reinheit) als weiße, kristalline Plättchen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,66\text{-}7,61$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,47\text{-}7,42$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,35\text{-}7,30$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,07\text{-}7,03$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,01\text{-}6,97$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $3,76$ (*s*, 3H, $-\text{O-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 157,7$ (C_q), $155,8$ (C_q), $149,2$ (C_q), $139,5$ (C_q), $134,5$ (C_q), $128,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $126,3$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $120,9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $117,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $115,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $55,4$ ($-\text{O-CH}_3$).

MS (APCI+): 276,1145, berechnet: 276,1145 ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$).

T_m (DSC, 10 K/min): 124 °C.

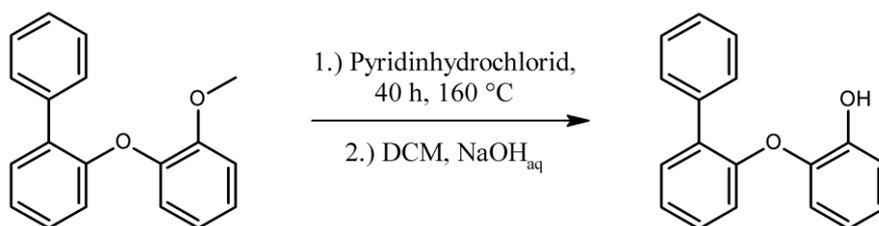
6.10.2 Darstellung von [2/4]-([2/4]-Phenylphenoxy)-phenol (12)

Die Methoxy-Entschützung der aromatischen Triarylether-Derivate wurde auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen realisiert. Als klassisches Entschützens-Reagenz kam hier Bortribromid zum Einsatz, welches bereits bei ähnlichen Strukturen erfolgreich angewendet wurde.^[288] Darüber hinaus wurden zum Vergleich die entsprechenden Methoxy-Spaltungen auch unter Verwendung von Pyridinhydrochlorid in Schmelze durchgeführt. Auch bei diesem Reagenz ist bekannt, dass eine Spaltung von phenolischen Ethern in der Regel nicht erfolgt.^[312]

	Edukt	A(BBr ₃)	A(Py·HCl)
12.1	2-(2-Phenylphenoxy)-anisol (11.1)	71,3%	90,2%
12.2	4-(2-Phenylphenoxy)-anisol (11.2)	66,0%	79,6%
12.3	2-(4-Phenylphenoxy)-anisol (11.3)	66,2%	77,3%
12.4	4-(4-Phenylphenoxy)-anisol (11.4)	68,6%	59,5%

In der dargestellten Tabelle sind die erhaltenen Ausbeuten **A** der jeweiligen Entschützen zusammengefasst. Für den darauffolgenden Syntheseabschnitt wurden jene Reaktions- und Aufarbeitungswege ausgewählt, welche die höchste Produktausbeute gezeigt haben.

a) Synthese von 2-(2-Phenylphenoxy)-phenol (12.1)



2-(2-Phenylphenoxy)-anisol **11.1** (11,40 g, 41,3 mmol) wird in einen Rundhalskolben überführt und mit Pyridinhydrochlorid (11,92 g, 103,1 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter leicht vermindertem Druck auf 160 °C erhitzt und konstant gerührt. Nach 24 h konnten 90% Umsatz via HPLC ermittelt werden. Nach 40 h wurde die Reaktion bei 95% Umsatz abgebrochen und die Schmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Überführen des Rohprodukts in Lösung konnte durch die Zugabe von NaOH erleichtert werden. Die Extraktion erfolgte somit mit 300 mL (2,0%) NaOH-Lösung und 300 mL DCM. Die wässrige Lösung wurde im Anschluss neutralisiert und erneut mit gleicher Menge an DCM extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in Pentan:Toluol (1:1) umkristallisiert. Es konnten 9,76 g 2-(2-Phenylphenoxy)-phenol (37,2 mmol, 90,2% Ausbeute, 97,3% Reinheit) in Form einer farblosen, viskosen Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 9,52$ (s, 1H, -OH), 7,71-7,68 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,40 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,30 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,28-7,23 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,15-7,10 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,04-6,95 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,92-6,89 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,81-6,76 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,69-6,66 (m, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

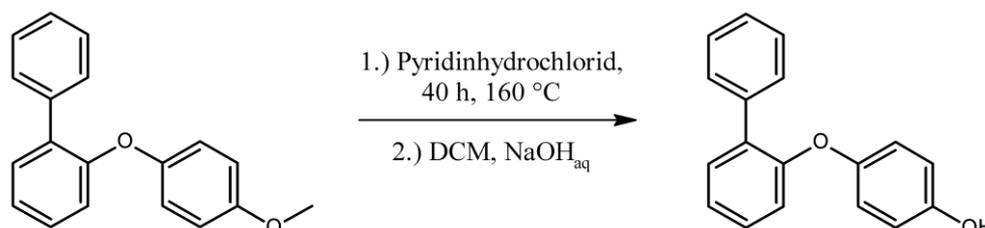
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 154,6$ (C_q), 149,0 (C_q), 143,0 (C_q), 137,7 (C_q), 130,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,6 (C_q), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (APCI-): 261,0921, berechnet: 261,0919 ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2$).

R_f -Wert (DCM): 0,79.

T_m (DSC, 10 K/min): -9 °C.

b) Synthese von 4-(2-Phenylphenoxy)-phenol (12.2)



Das dargestellte 4-(2-Phenylphenoxy)-anisol **11.2** (9,40 g, 34,0 mmol) wurde mit trockenem Pyridinhydrochlorid (9,80 g, 85,0 mmol) gemischt. Die Reaktionsschmelze wurde in einem geschlossenen Rundhalskolben bei leichtem Unterdruck für 40 h bei 160 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rückstand konnte 250 mL NaOH-Lösung (2,0%) und 250 mL DCM vollständig extrahiert werden. Die wässrige Phase wurde neutralisiert, ein weiteres Mal mit DCM ausgeschüttelt, die organischen Phasen vereint und vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde dreifach in Dichlormethan umkristallisiert und die erhaltenen Kristalle mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung konnten 6,14 g 4-(2-Phenylphenoxy)-phenol (23,4 mmol, 79,6% Ausbeute, 98,3% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

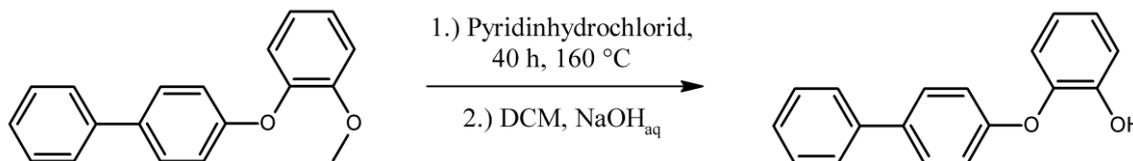
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 9,26$ (s, 1H, -OH), 7,56-7,54 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,43-7,38 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,28 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,19-7,14 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,83-6,80 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,74-6,71 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 154,6$ (C_q), 153,4 (C_q), 148,6 (C_q), 137,5 (C_q), 131,7 (C_q), 130,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 117,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (APCI-): 261,0921, berechnet: 261,0925 ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2$).

T_m (DSC, 10 K/min): 154 °C.

c) Synthese von 2-(4-Phenylphenoxy)-phenol (12.3)



Getrocknetes 2-(4-Phenylphenoxy)-anisol **11.3** (3,50 g, 12,7 mmol) wurde zusammen mit Pyridiniumhydrochlorid (3,70 g, 32,0 mmol) in einen Rundhalskolben überführt. Das Reaktionsgemisch wurde, unter leicht vermindertem Druck, auf 160 °C erhitzt und für 40 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurde die Schmelze auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Gemisch aus verdünnter Natronlauge (100 mL, 2%) und Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die neutralisierte wässrige Phase wurde doppelt mit gleicher Menge an DCM extrahiert und die organischen Phasen, nach Vereinigung derselben, vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Toluol umkristallisiert und anschließend getrocknet. Es konnten 3,18 g 2-(4-Phenylphenoxy)-phenol (9,8 mmol, 77,3% Ausbeute, 97,8% Reinheit) als farbloser Feststoff erhalten werden.

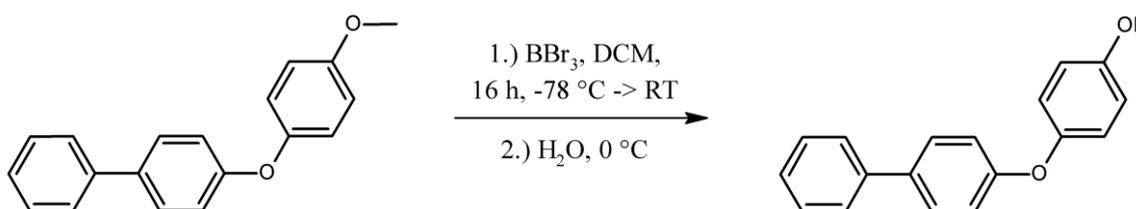
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9,53 (s, 1H, 1x -OH), 7,62-7,58 (m, 4H, 4x CH_{arom.}), 7,46-7,41 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,34-7,29 (m, 1H, 1x CH_{arom.}), 7,10-6,97 (m, 3H, 3x CH_{arom.}), 6,93-6,90 (m, 2H, 2x CH_{arom.}), 6,87-6,81 (m, 1H, 1x CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 157,7 (C_q), 149,4 (C_q), 142,3 (C_q), 139,7 (C_q), 133,9 (C_q), 128,8 (C_{arom.}), 127,8 (C_{arom.}), 126,8 (C_{arom.}), 126,3 (C_{arom.}), 125,6 (C_{arom.}), 122,1 (C_{arom.}), 119,7 (C_{arom.}), 117,3 (C_{arom.}), 116,4 (C_{arom.}).

MS (APCI+): Die Masse konnte mittels APCI(+/-), ESI(+/-) und EI(-) nicht detektiert werden.

T_m (DSC, 10 K/min): 110 °C.

d) Synthese von 4-(4-Phenylphenoxy)-phenol (12.4)



Getrocknetes 4-(4-Phenylphenoxy)-anisol **11.4** (7,62 g, 27,6 mmol) wurde in einem Schutzgaskolben in 160 mL Dichlormethan unter Argon gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C abgekühlt und 30,4 mL Bortribromid (1 M in DCM, 30,4 mmol) langsam

tropfenweise zugegeben. Nach 16 h Rühren und langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 600 mL Eiswasser eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde via Kältefiltration von der verbleibenden Flüssigkeit getrennt und im Anschluss zweifach in Toluol umkristallisiert. Nach vollständiger Trocknung wurden 4,96 g 4-(4-Phenylphenoxy)-phenol (18,9 mmol, 68,6% Ausbeute, 98,6% Reinheit) als kristalline, farblose Plättchen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 9,37$ (*s*, 1H, 1x -OH), 7,63-7,60 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,46-7,41 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,35-7,30 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,98-6,92 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,82-6,79 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 158,1$ (C_q), 153,9 (C_q), 147,7 (C_q), 139,6 (C_q), 134,2 (C_q), 128,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 117,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

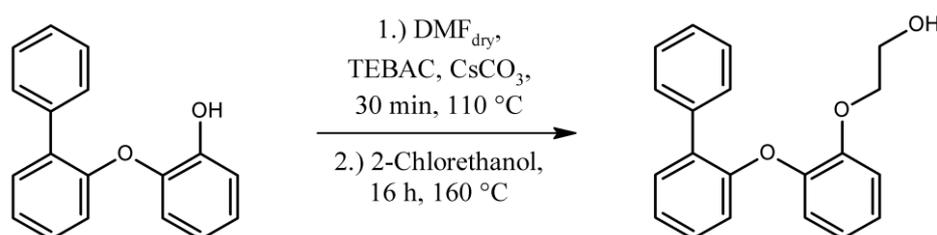
MS (ESI+): 263,1073, berechnet: 263,1067 ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

T_m (DSC, 10 K/min): 154 °C.

6.10.3 Darstellung von [2/4]-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (12)

Vor Durchführung der weiteren Synthesestufen zu den jeweiligen HRI-Polymeren wurden die erhaltenen aromatischen Triarylether-Precursor hinsichtlich der besten Ausgangsbedingungen für ein Material mit niedrigem T_g selektiert. Dabei zeigten die Derivate auf 2-PP-Basis deutlich niedrigere Schmelzpunkte als die 4-PP-Derivate. Die Vorgehensweise zur Anbringung eines aliphatischen C_2 -Spacers ist hierbei fast identisch.

a) Darstellung von 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (13.1)



Getrocknetes 2-(2-Phenylphenoxy)-phenol **12.1** (9,00 g, 34,3 mmol) wurde in einem Mehrhalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter in 100 mL trockenem Dimethylformamid gelöst. Nach der Zugabe von Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBAC, 0,39 g, 1,7 mmol) und trockenem Cäsiumcarbonat (25,15 g, 77,2 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf 110 °C erhitzt und für 30 min gerührt. 2-Chlorethanol (3,5 mL, 52,6 mmol) wurden über einen Tropftrichter über 30 min zugegeben und die Lösung anschließend für 16 h bei 160 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum destillativ entfernt und der verbleibende Feststoff in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und filtrativ vom Rückstand abgetrennt. Die Aufreinigung des Rohprodukts wurde säulenchromatographisch an Silicagel in DCM durchgeführt. Es konnten 6,30 g 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (20,56 mmol, 60,0% Ausbeute, 99,8% Reinheit) als hellgelbes viskoses Öl erhalten werden.

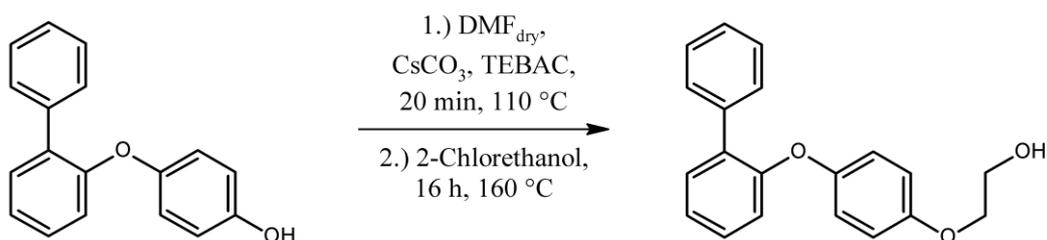
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,68-7,65 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,43-7,38 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,34-7,24 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,17-7,09 (m, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,97-6,89 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,72-6,69 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,71 (t, 1H, -OH), 3,97 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3,60-3,54 (dt, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 154,5 (C_q), 150,3 (C_q), 144,7 (C_q), 137,6 (C_q), 130,9 (C_q), 130,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 124,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 70,2 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 59,5 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI+): 329,1157, berechnet: 329,1148 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

R_f -Wert (DCM): 0,18.

b) Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (13.2)



4-(2-Phenylphenoxy)-phenol **12.2** (20,32 g, 77,5 mmol) wurde getrocknet und in einem Mehrhalskolben in 100 mL trockenem Dimethylformamid gelöst. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet, Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBAC, 0,88 g, 3,9 mmol) sowie Cäsiumcarbonat (56,79 g, 174,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 min bei 110 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurde 2-Chlorethanol (7,8 mL, 116,20 mmol) langsam tropfenweise über 30 min zugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei 160 °C refluxiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit 200 mL Dichlormethan extrahiert und filtrativ vom verbleibenden Feststoff getrennt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 17,50 g 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethanol (57,12 mmol, 73,7% Ausbeute, 99,2% Reinheit) als hellgelbes viskoses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,56-7,54 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,46-7,38 (*m*, 3H, 3x CH_{arom.}), 7,36-7,30 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,22-7,17 (*m*, 1H, CH_{arom.}), 6,90 (*s*, 4H, 4x CH_{arom.}), 6,88-6,85 (*m*, 1H, CH_{arom.}), 4,83 (*t*, 1H, -OH), 3,94 (*t*, 2H, -CH₂-CH₂-OH), 3,70 (*dt*, 2H, -CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 154,6 (C_q), 154,1 (C_q), 150,1 (C_q), 137,4 (C_q), 132,1 (C_q), 131,0 (C_{arom.}), 128,9 (C_{arom.}), 128,1 (C_{arom.}), 127,1 (C_{arom.}), 123,5 (C_{arom.}), 119,6 (C_{arom.}), 118,4 (C_{arom.}), 115,6 (C_{arom.}), 69,9 (C_{aliph.}), 59,6 (C_{aliph.}).

MS (ESI+): 329,1148, berechnet: 329,1148 (C₂₀H₁₈O₃ + Na⁺).

6.11 Chemische Synthesen – Mono- und Bicyclische-(Meth)Acrylat-Monomere (14)

Die Synthese der bicyclischen Monomere erfolgte stets ausgehend von den alkoholischen HRI-Einheiten. Die generelle Vorgehensweise war dabei, abgesehen von 14.9, in jedem Fall identisch. Das entsprechende Edukt (Alk., 1,00 eq) wurde vollständig entgast und getrocknet. Unter Schutzgasatmosphäre erfolgte die Zugabe einer geeigneten Menge trockenen Dichlormethans (DCM). Es folgte die Zugabe von Triethylamin (TEA, 1,05 eq) bei Raumtemperatur. Die jeweils eingesetzten Volumina und Massen sind in nachfolgender Tabelle für jedes einzelne Monomer zusammengefasst. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt und jeweils Acryloylchlorid bzw. Methacryloylchlorid (AACl/MAACl, 1,05 eq) tropfenweise zugegeben. Nach 16 h Reaktionszeit und Erwärmung auf 20 °C wurde die Lösung auf 150 mL Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit je 100 mL DCM zweifach extrahiert und die vereinigten organischen Phasen vom Lösungsmittel befreit, um das Rohprodukt zu erhalten.

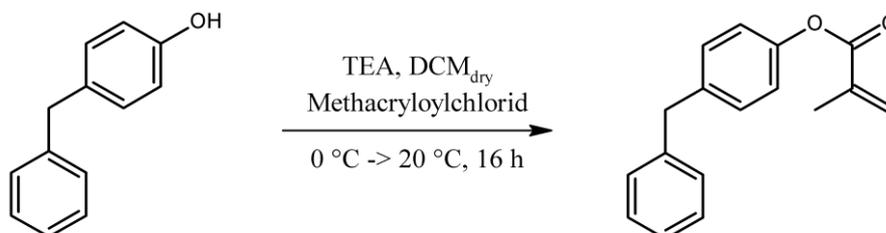
Im Falle des Guajacols (14.9) wurde eine andere Syntheseroute gewählt. Hier erfolgte die Umsetzung des phenolischen Edukts mit Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mittels Triphenylphosphan (PPh₃) und Azodicarbonsäurediisopropylester (DIAD) in einer MITSUNOBU-Reaktion. Unter Schutzgas wurden dabei HEMA (7,35 mL, 60,44 mmol, 1,5 eq) und PPh₃ (10,56 g, 40,26 mmol, 1,0 eq) in 50 mL trockenem THF gelöst. Nach der Zugabe von DIAD (8,70 mL, 41,77 mmol, 1,1 eq) wurde unmittelbar Guajacol (4,45 mL, 40,28 mmol, 1,0 eq) bei Raumtemperatur zugetropft und für 16 h gerührt. Somit konnte ein Reaktionsschritt eingespart werden, während die Aufarbeitung des Rohprodukts, wie nachfolgend dargestellt, sich deutlich aufwändiger gestaltet.

	Eingesetzter Alkohol	m _{Alk./} g	n _{Alk./} mmol	V _{DCM/} mL	V _{TEA/} mL	V _{MAACl/} mL	V _{AACl/} mL
14.1	4-Benzylphenol	5,00	27,14	60	4,00	2,80	---
14.2	4-Phenoxyphenol	5,00	26,85	60	3,90	2,75	---
14.3	4-Hydroxybenzophenon	5,00	25,22	100	3,70	2,60	---
14.4	3-Phenoxybenzylalkohol (9.2)	4,50	22,47	60	3,30	2,35	---
14.5	4-(Benzyloxy)-3-methoxy- benzylalkohol (9.4)	5,00	20,47	80	3,00	2,10	---
14.6	4-Hydroxybenzophenon- ethanol (9.1)	3,00	12,38	80	1,60	---	1,05
14.7	3-Phenoxybenzylalkohol (9.2)	4,00	19,97	60	3,00	---	1,70
14.8	4-(Benzyloxy)-3-methoxy- benzylalkohol (9.4)	5,00	20,47	80	3,00	---	1,75
14.9	Guajacol	5,00	40,28	50 ^a	--- ^a	--- ^a	--- ^a

^a Die Synthese erfolgte unter Verwendung von Hydroxyethylmethacrylat (siehe 14.9) in THF.

Die Tabelle fasst die entsprechenden Einwaagen der einzelnen Komponenten jeder Monomer-Synthese zusammen. Nachfolgend sind jeweils einzeln die Aufreinigungsmethoden der HRI-Monomere und deren Ausbeuten dargestellt.

a) Darstellung von 4-Benzylphenylmethacrylat (14.1, BnPMA)



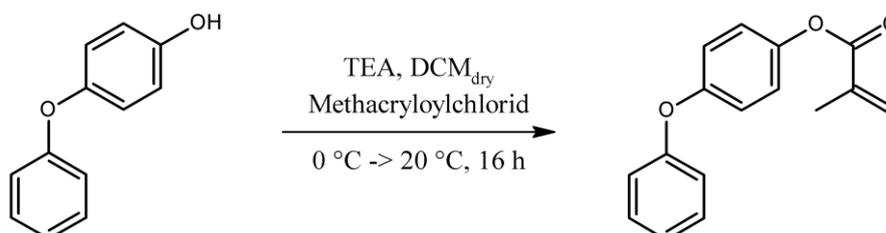
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan:Pentan (1:1) aufgereinigt. Es konnten 2,88 g 4-Benzylphenylmethacrylat (11,4 mmol, 42,0% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,32\text{-}7,19$ (m, 7H, 7x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,10-7,05 (m, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,26 (s, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,86 (t, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 3,95 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,99 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 165,3$ (C_q), 148,8 (C_q), 141,0 (C_q), 138,8 (C_q), 135,3 (C_{olefin}), 129,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,5 (C_{olefin}), 126,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 40,3 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 18,0 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 253,1222, berechnet: 253,1223 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}^+$).

b) Darstellung von 4-Phenoxyphenylmethacrylat (14.2, PPMA)



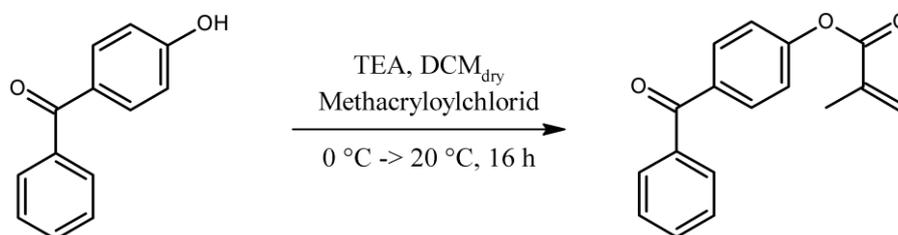
Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Dabei wurde ein Laufmittelgemisch von Dichlormethan:Pentan (1:1) eingesetzt. Es wurden 4,63 g 4-Phenoxyphenylmethacrylat (18,2 mmol, 68,0% Ausbeute, 98,5% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,43\text{-}7,38$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,22\text{-}7,13$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,08\text{-}7,01$ (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $6,28$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), $5,89$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), $2,00$ (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_q), $156,7$ (C_q), $154,2$ (C_q), $146,1$ (C_q), $135,2$ (C_{olefin}), $130,1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $127,7$ (C_{olefin}), $123,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $123,2$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $119,4$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $118,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $18,0$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 255,1016, berechnet: 255,1016 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}^+$).

c) Darstellung von 4-Hydroxybenzophenon-methacrylat (14.3, BpMA)



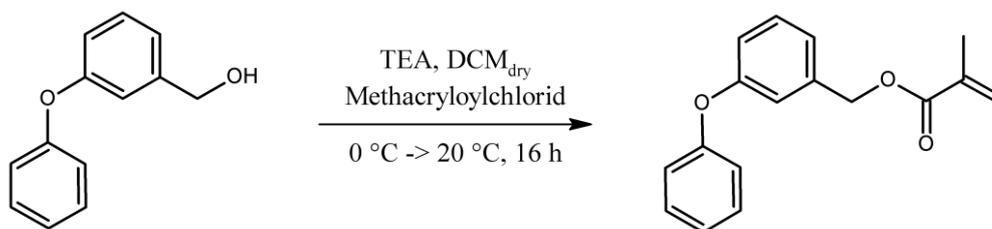
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan:Pentan 1:1 von den Nebenprodukten abgetrennt. Es konnten 5,10 g 4-Hydroxybenzophenon-methacrylat (19,2 mmol, 75,9% Ausbeute, 99,3% Reinheit) in Form eines farblosen Feststoffes dargestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,85\text{-}7,80$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,76\text{-}7,73$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,70\text{-}7,66$ (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,60\text{-}7,55$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7,41\text{-}7,36$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $6,33$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), $5,95$ (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), $2,02$ (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 194,7$ (C_q), $164,8$ (C_q), $153,9$ (C_q), $137,0$ (C_q), $135,0$ (C_{olefin}), $134,5$ (C_q), $132,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $131,3$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $129,5$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,6$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $128,2$ (C_{olefin}), $122,0$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $17,9$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 267,1014, berechnet: 267,1016 ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}^+$).

d) Darstellung von 3-Phenoxybenzyl-methacrylat (14.4, PBnMA)



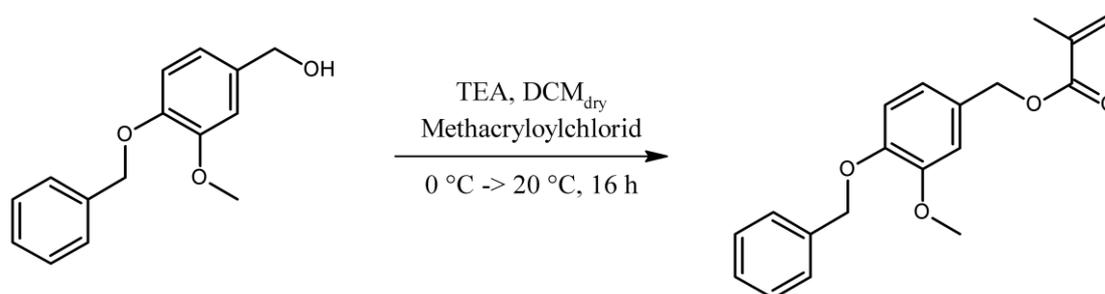
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan:Pentan 1:1 aufgereinigt. Es konnten 5,10 g 3-Phenoxybenzyl-methacrylat (19,0 mmol, 84,5% Ausbeute, 95,9% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,42-7,36 (*m*, 3H, 3x $CH_{arom.}$), 7,18-7,13 (*m*, 2H, 2x $CH_{arom.}$), 7,04-7,00 (*m*, 3H, 3x $CH_{arom.}$), 6,96-6,93 (*m*, 1H, 1x $CH_{arom.}$), 6,05 (*s*, 1H, -C(CH₃)=CHH_{trans}), 5,69 (*t*, 1H, -C(CH₃)=CHH_{cis}), 5,17 (*s*, 2H, -CH₂-), 1,88 (*s*, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 166,3 (C_q), 156,9 (C_q), 156,3 (C_q), 138,4 (C_q), 135,7 ($C_{olefin.}$), 130,1 ($C_{arom.}$), 130,1 ($C_{arom.}$), 126,1 ($C_{olefin.}$), 123,7 ($C_{arom.}$), 122,4 ($C_{arom.}$), 118,9 ($C_{arom.}$), 117,8 ($C_{arom.}$), 117,4 ($C_{arom.}$), 65,2 ($C_{aliph.}$), 17,9 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 291,0990, berechnet: 291,0992 ($C_{17}H_{16}O_3 + Na^+$).

e) Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzyl-methacrylat (14.5, BnMBnMA)



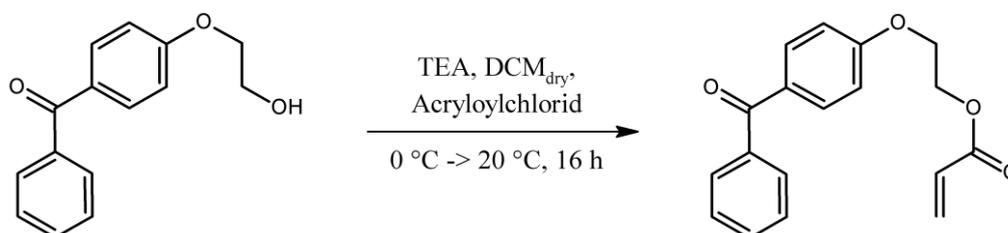
Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde via Säulenchromatographie an Kieselgel und unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 3,22 g 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzyl-acrylat (10,3 mmol, 50,4% Ausbeute, 95,7% Reinheit) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,45\text{-}7,32$ (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-7,01 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,92-6,89 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,04 (*m*, 1H, $\text{C}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,69 (*m*, 1H, $\text{C}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 5,08 (*s*, 4H, 2x $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 3,77 (*s*, 3H, $-\text{O-CH}_3$), 1,89 (*s*, 3H, C-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,4$ (C_q), 149,0 (C_q), 147,7 (C_q), 137,1 (C_q), 135,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 128,8 (C_q), 128,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 120,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 112,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 69,9 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 65,9 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 55,6 (C_{methyl}), 18,0 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 335,1263, berechnet: 335,1254 ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

f) Darstellung von 4-Hydroxybenzophenon-ethoxy-acrylat (14.6, BpEA)



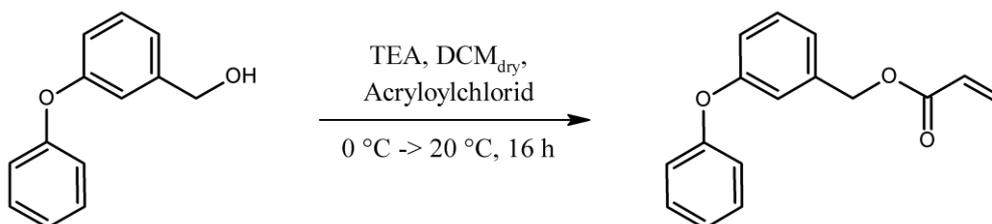
Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie und unter Verwendung von Dichlormethan als mobile Phase aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das saubere Produkt erhalten werden. Es wurden 0,98 g 4-Hydroxybenzophenon-ethoxy-acrylat (3,3 mmol, 26,8% Ausbeute, 99,2% Reinheit) in Form einer leicht gelben, viskosen Flüssigkeit synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,76\text{-}7,63$ (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,58-7,53 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,14 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,40-6,33 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,27-6,16 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,99-5,96 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,50-4,47 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,37-4,35 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 194,4$ (C_q), 165,4 (C_q), 161,8 (C_q), 137,7 (C_q), 132,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132,0 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 129,6 (C_q), 129,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 114,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,1 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$), 62,6 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI+): 319,0938, berechnet: 319,0941 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

g) Darstellung von 3-Phenoxybenzyl-acrylat (14.7, PBnA)



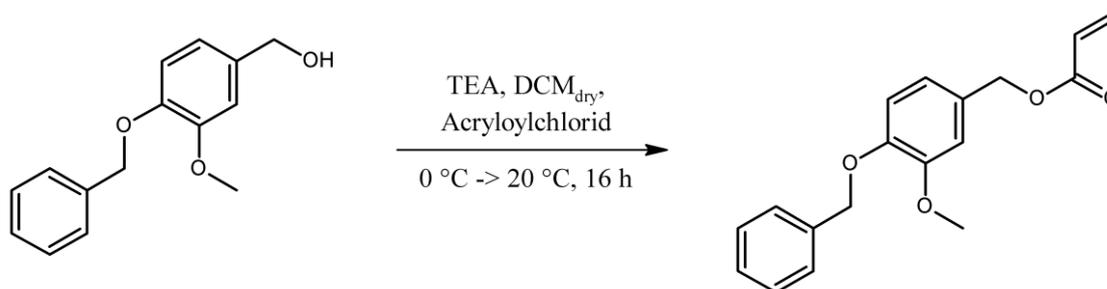
Das Rohprodukt konnte an Kieselgel mittels Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt werden. Es wurden 2,82 g 3-Phenoxybenzyl-acrylat (11,1 mmol, 55,5% Ausbeute, 99,6% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,42\text{-}7,36$ (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,16-7,12 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-7,00 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,97-6,93 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,39-6,33 (*m* 1H, - $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,26-6,17 (*m*, 1H, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,98-5,94 (*m*, 1H, - $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 5,17 (*s*, 2H, - CH_2 -).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 165,2$ (C_q), 156,8 (C_q), 156,3 (C_q), 138,2 (C_q), 131,9 (C_{olefin}), 130,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,0 (C_{olefin}), 123,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 117,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 117,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 65,1 ($\text{C}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI+): 277,0832, berechnet: 277,0835 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{Na}^+$).

h) Darstellung von 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzyl-acrylat (14.8, BnMBnA)



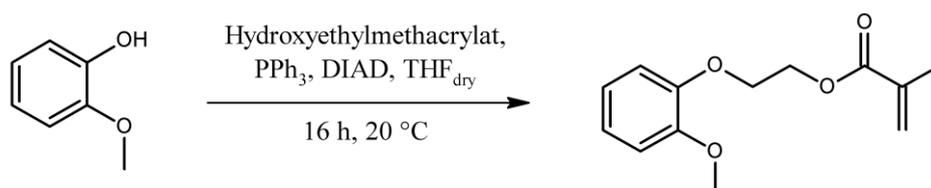
Das isolierte Rohprodukt konnte säulenchromatographisch mittels Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt werden. Es wurden 2,07 g 4-(Benzyloxy)-3-methoxybenzyl-acrylat (6,9 mmol, 33,9% Ausbeute, 98,8% Reinheit) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,45\text{-}7,32$ (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,03-7,01 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,92-6,89 (*d*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,38-6,32 (*m*, 1H, - $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,25-6,16 (*m*, 1H, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,96-5,93 (*m*, 1H, - $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 5,09 (*s*, 4H, 2x - $\text{CH}_2\text{-O}$ -), 3,77 (*s*, 3H, - O-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C_q), $149,0$ (C_q), $147,7$ (C_q), $137,1$ (C_q), $131,7$ (C_{olefin}), $128,6$ (C_{arom}), $128,4$ (C_q), $128,3$ (C_{olefin}), $127,8$ (C_{arom}), $127,7$ (C_{arom}), $121,0$ (C_{arom}), $113,4$ (C_{arom}), $112,6$ (C_{arom}), $69,9$ (C_{aliph}), $65,8$ (C_{aliph}), $55,6$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 321,1094, berechnet: 321,1097 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

i) Darstellung von 2-Methoxyphenyl-ethyl-methacrylat (14.9, MPEMA)



Die nach der MITSUNOBU-Reaktion erhaltene Reaktionslösung wurde auf 150 mL Eiswasser gegossen und neutralisiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde zunächst mit reinem DCM säulenchromatographisch aufgereinigt. Dabei konnte eine Reinheit von 90% (HPLC) erzielt werden. Über eine zweite Säulenchromatographie an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch von Pentan:DCM 1:1, wurde das Produkt von verbleibenden Nebenprodukten getrennt. Es konnten 2,26 g 2-Methoxyphenyl-ethyl-methacrylat (9,6 mmol, 23,8% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,01\text{-}6,84$ (*m*, 4H, $4 \times \text{CH}_{\text{arom}}$), $6,03\text{-}6,02$ (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), $5,69\text{-}5,68$ (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), $4,42\text{-}4,39$ (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom}}$), $4,23\text{-}4,20$ (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), $3,74$ (*s*, 3H, $-\text{O-CH}_3$), $1,88$ (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 166,4$ (C_q), $149,4$ (C_q), $147,8$ (C_q), $135,7$ (C_{olefin}), $125,9$ (C_{olefin}), $121,6$ (C_{arom}), $120,7$ (C_{arom}), $114,6$ (C_{arom}), $112,7$ (C_{arom}), $66,8$ (C_{aliph}), $63,2$ (C_{aliph}), $55,6$ (C_{methyl}), $17,8$ (C_{methyl}).

MS (ESI+): 259,0948, berechnet: 259,0941 ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

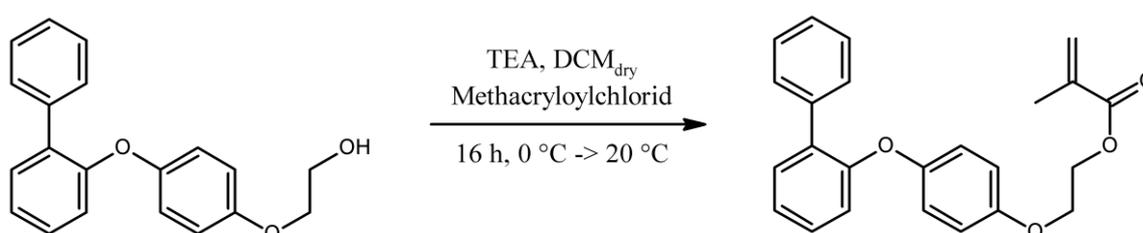
6.12 Chemische Synthesen – Tricyclische-(Meth)Acrylat-Monomere

Die Umsetzung der aromatischen Triarylether-Präkursor zu den entsprechenden (Meth)Acrylat-Monomeren fand, unabhängig von der jeweiligen Struktur, über einen identischen Mechanismus statt. Zunächst wurde der dargestellte alkoholische HRI-Präkursor (1,00 eq) in einem Schutzgaskolben vollständig entgast und getrocknet. Anschließend wurde er, unter Argon-Atmosphäre, in trockenem Dichlormethan (DCM) gelöst und trockenes Triethylamin (TEA, 1,05 eq) zugegeben. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurde das entsprechende Acryloyl- bzw. Methacryloylchlorid (AACl/MAACl, 1,05 eq) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 16 h gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Vor der Aufreinigung des jeweiligen Monomers wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter Lichtausschluss bei einer Wasserbadtemperatur von 35 °C im Unterdruck entfernt.

	Eingesetztes Edukt	m _{Aik.} / g	n _{Aik.} / mmol	V _{DCM} / mL	V _{TEA} / mL	V _{MAACl} / mL	V _{AACl} / mL
15.1	4-(2-Phenylphenoxy)- phenoxy-ethanol (13.2)	2,99	9,76	40	1,40	1,00	---
15.2	4-(2-Phenylphenoxy)- phenoxy-ethanol (13.2)	3,06	9,99	40	1,50	---	0,85
15.3	4-(2-Phenylphenoxy- ethoxy)-phenol (10.3)	3,00	9,79	40	1,40	1,00	---
15.4	4-(2-Phenylphenoxy- ethoxy)-phenol (10.3)	2,50	8,16	40	1,20	---	0,70
15.5	2-(2-Phenylphenoxy)- phenoxy-ethanol (13.1)	2,00	6,53	30	1,00	0,70	---
15.6	2-(2-Phenylphenoxy)- phenoxy-ethanol (13.1)	3,00	9,79	50	1,40	---	0,85

In der dargestellten Tabelle sind die entsprechenden Einwaagen der unterschiedlichen Monomer-Synthesen zusammengefasst und nachfolgend jeweils einzeln die finalen Aufreinigungsschritte und Ausbeuten dargestellt.

a) Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylmethacrylat (15.1, Bi4PhEMA)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mittels Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 3,15 g 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethyl-methacrylat (8,41 mmol, 86,2% Ausbeute, 98,2% Reinheit) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

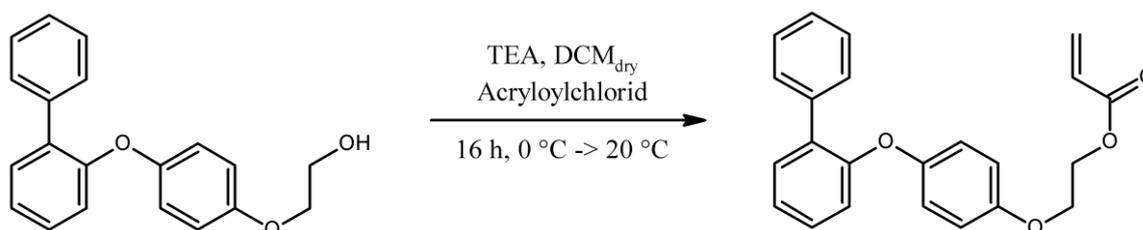
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 7,58-7,54$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,25 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,17 (*dt*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,92-6.86 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,10 (*s*, 1H, $\text{C}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,58 (*q*, 1H, $\text{C}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,46-4,43 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,19-4,16 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$), 1,94 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 167,5$ (C_q), 155,0 (C_q), 155,0 (C_q), 151,7 (C_q), 138,4 (C_q), 136,7 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 133,4 (C_q), 131,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,9 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 123,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,1 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 63,5 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 18,5 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 397,1411, berechnet: 397,1410 ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

R_f (DCM): 0,70.

b) Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylacrylat (15.2, Bi4PhEA)



Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie, unter Verwendung eines Laufmittelgemischs aus DCM :Pentan (1:1), aufgereinigt. Es wurden 3,11 g 4-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethyl-acrylat (8,63 mmol, 88,4% Ausbeute, 99,5% Reinheit) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

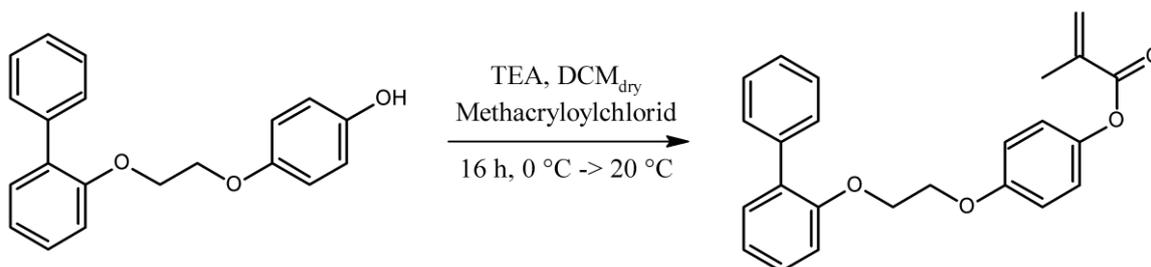
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 7,58-7,54$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,45-7,25 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,17 (*dt*, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,92-6,83 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,38 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,14 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,83 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,47-4,44 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,19-4,16 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 166,3$ (C_q), 155,0 (C_q), 154,9 (C_q), 151,7 (C_q), 138,4 (C_q), 133,4 (C_q), 131,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 131,3 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 129,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,6 ($\text{C}_{\text{olefin.}}$), 128,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 120,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119,2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,0 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 63,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 383,1256, berechnet: 383,1254 ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

R_f (DCM): 0,76.

c) Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenylmethacrylat (15.3, BiE4PhMA)



Der erhaltene Rückstand wurde in wenig DCM aufgenommen und säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 3,00 g 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenyl-methacrylat (8,01 mmol, 81,8% Ausbeute, 98,3% Reinheit) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

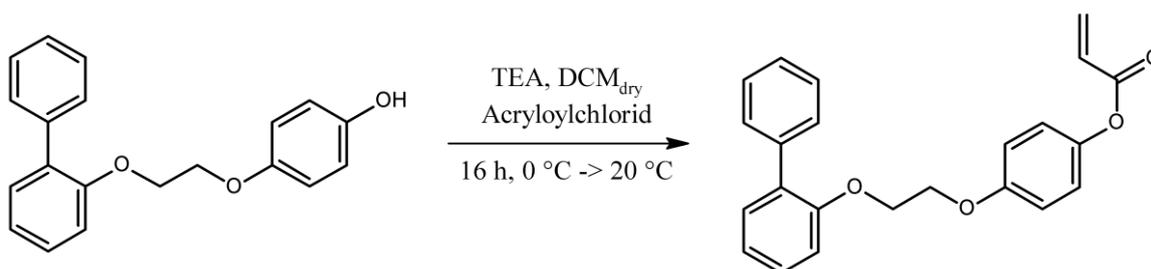
¹H-NMR (300 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm) = 7,60-7,56 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 7,39-7,27 (*m*, 5H, 5x CH_{arom.}), 7,10-7,00 (*m*, 4H, 4x CH_{arom.}), 6,95-6,89 (*m*, 2H, 2x CH_{arom.}), 6,31 (*s*, 1H, -CH=CH_{trans}), 5,75 (*q*, 1H, -CH=CH_{cis}), 4,34-4,31 (*m*, 2H, -CH₂-O-C_{arom.}), 4,27-4,23 (*m*, 2H, -CH₂-O-CO), 2,05 (*s*, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm) = 166,5 (C_q), 156,8 (C_q), 156,0 (C_q), 145,2 (C_q), 138,8 (C_q), 136,5 (C_{olefin.}), 131,5 (C_q), 131,4 (C_{arom.}), 130,0 (C_{arom.}), 129,1 (C_{arom.}), 128,3 (C_{arom.}), 127,3 (C_{arom.}), 127,1 (C_{olefin.}), 122,9 (C_{arom.}), 121,9 (C_{arom.}), 115,7 (C_{arom.}), 113,5 (C_{arom.}), 67,7 (C_{alk.}), 67,6 (C_{alk.}), 18,6 (C_{methyl}).

MS (ESI+): 397,1412, berechnet: 397,1410 (C₂₄H₂₂O₄ + Na⁺).

R_f (DCM): 0,75.

d) Darstellung von 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenylacrylat (15.4, BiE4PhA)



Das gewonnene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 2,32 g 4-(2-Phenylphenoxy-ethoxy)-phenylacrylat (6,44 mmol, 78,9% Ausbeute, 99,0% Reinheit) als farbloser Feststoff gewonnen werden.

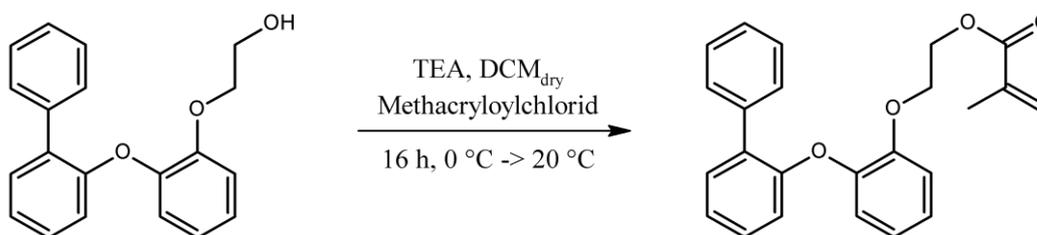
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 7,60\text{-}7,56$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,39-7,26 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,10-7,01 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,95-6,89 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,54 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,31 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,98 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,34-4,31 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{arom.}}$), 4,26-4,23 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DCM-d_2): $\delta(\text{ppm}) = 165,2$ (C_q), 156,9 (C_q), 156,0 (C_q), 144,9 (C_q), 138,8 (C_q), 132,5 (C_{olefin}), 131,5 (C_q), 131,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,4 (C_{olefin}), 128,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 113,5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 67,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 67,6 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

MS (ESI+): 383,1255, berechnet: 383,1254 ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

R_f (DCM): 0,85.

e) Darstellung von 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylmethacrylat (15.5, Bi2PhEMA)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel, unter Verwendung von DCM als Laufmittel, aufgereinigt. Es wurden 2,12 g 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylmethacrylat (5,67 mmol, 86,8% Ausbeute, 94,9% Reinheit) in Form einer farblosen Flüssigkeit isoliert.

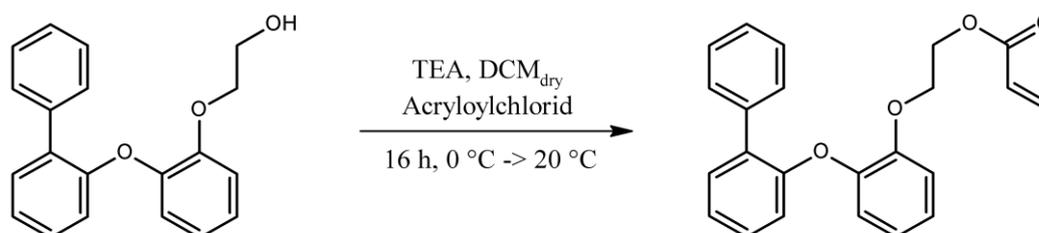
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,67\text{-}7,63$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,43-7,27 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,24-7,08 (*m*, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,00-6,92 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,70-6,65 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5,86 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5,55 (*s*, 1H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,30-4,21 (*m*, 4H, 2x $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1,75 (*s*, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 166,3$ (C_q), 154,6 (C_q), 149,9 (C_q), 144,4 (C_q), 137,7 (C_q), 135,4 (C_{olefin}), 130,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,6 (C_q), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,5 (C_{olefin}), 127,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,4 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 62,9 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 17,7 (C_{methyl}).

$\text{MS (ESI}^+)$: 397,1414, berechnet: 397,1410 ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

R_f (DCM): 0,69.

f) Darstellung von 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylacrylat (15.6, Bi2PhEA)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM als Laufmittel aufgereinigt. Es konnten 2,88 g 2-(2-Phenylphenoxy)-phenoxy-ethylacrylat (8,03 mmol, 82,0% Ausbeute, 99,4% Reinheit) als farblose Flüssigkeit dargestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 7,64\text{-}7,61$ (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,41-7,20 (*m*, 5H, 5x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,18-7,10 (*m*, 3H, 3x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,00-6,93 (*m*, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,68-6,65 (*m*, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,23-6,17 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6,07-5,98 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,88-5,84 (*m*, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 4,25-4,24 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$), 4,21-4,20 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$).

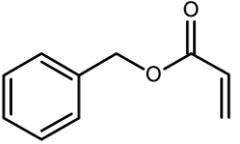
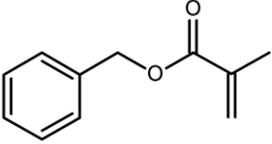
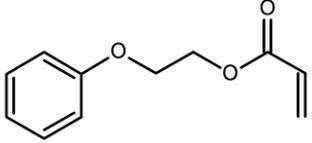
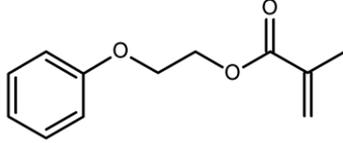
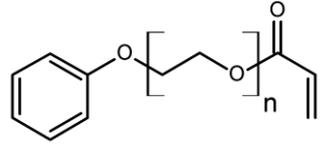
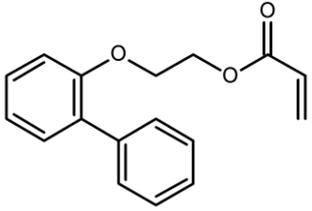
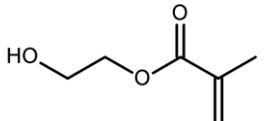
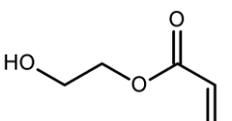
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 165,2$ (C_q), 154,5 (C_q), 149,8 (C_q), 144,4 (C_q), 137,6 (C_q), 131,5 (C_{olefin}), 130,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 130,6 (C_q), 129,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128,6 (C_{olefin}), 128,0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126,9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125,1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122,7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121,3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 115,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 114,8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 66,3 ($\text{C}_{\text{alk.}}$), 62,7 ($\text{C}_{\text{alk.}}$).

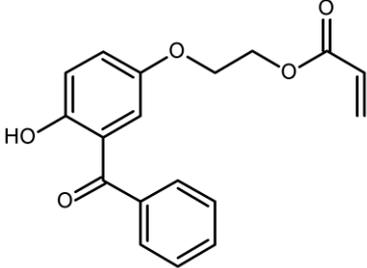
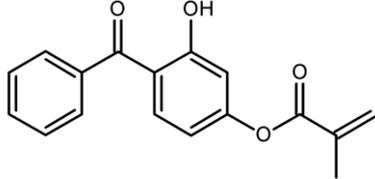
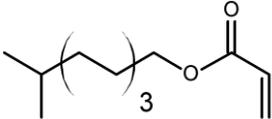
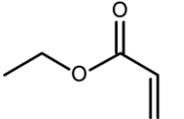
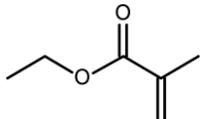
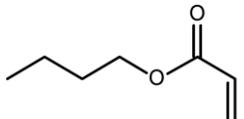
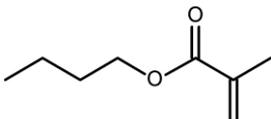
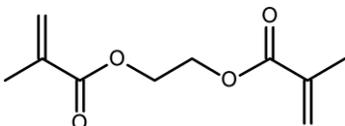
$\text{MS (ESI}^+)$: 383,1264, berechnet: 383,1254 ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{Na}^+$).

R_f (DCM): 0,83.

6.13 Kommerziell erhältliche Monomere

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige Acrylat- und Methacrylat-Monomere aus kommerziellen Quellen bezogen. Die Monomere waren von unterschiedlicher Reinheit und wurden in stabilisierter Form, welche meist über einen Zusatz von 4-Methoxyphenol (MEHQ) realisiert wurde, erhalten. Somit mussten die Monomere jeweils vor der Verwendung säulenchromatographisch unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt werden. Nachfolgend sind die entsprechenden Strukturen mit Herstellerbezeichnung und angegebener Reinheit zusammengefasst.

Abkürzung	Struktur	M / g/mol	CAS	Hersteller	Reinheit
BnA		162,19	2495-35-4	TCI	>97%
BnMA		176,22	2495-37-6	ALFA AESAR	98%
EGPEA		192,21	48145-04-6	TCI	>93%
EGPEMA		206,24	10595-06-9	SIGMA ALDRICH	>83%
PEGPEA		mittel: 324 (n ≈ 4)	56641-05-5	SIGMA ALDRICH	n.b.
M1142		268,30	72009-86-0	MIWON	99%
HEMA		130,14	868-77-9	EVONIK	99,6%
HEA		116,12	818-61-1	ALFA AESAR	97%

UV-416		312,32	16432-81-8	SIGMA ALDRICH	98%
UV-282 (Acrymer)		282,30	2035-72-5	ALFA AESAR	99%
iDA		212,33	1330-61-6	SIGMA ALDRICH	n.b.
EA		100,12	140-88-5	ACROS ORGANICS	99,5%
EMA		114,14	97-63-2	ACROS ORGANICS	99%
nBuA		128,17	141-32-2	ACROS ORGANICS	99%
nBuMA		142,20	97-88-1	ACROS ORGANICS	99%
EGDMA		198,22	97-90-5	ACROS ORGANICS	98%

n.b.: Reinheit nicht bekannt.

6.14 Polymerisationstechnik

Die Polymerisation der unterschiedlichen Monomere wurde thermisch oder photochemisch im Falle der Acrylate und Methacrylate realisiert. Zur Synthese von in der Ophthalmologie anwendbaren Polymeren ist die Quervernetzung zwingend erforderlich. Dies resultiert nicht nur aus der Polymernachbehandlung über Extraktion, sondern auch der Bearbeitbarkeit und Formstabilität beim späteren Einsatz im Auge des Patienten. Bei kommerziellen Linsen finden unter anderem EGDMA, Diethylenglycol-dimethacrylat (DEGDMA) und 1,4-Butandioldiacrylat (BDDA) Anwendung.^[61] Zur besseren Vergleichbarkeit der ermittelten physikalischen Parametern in den unterschiedlichen Bereichen wurde, im Rahmen dieser Arbeit, eine konstanter Quervernetzer-Struktur festgelegt. Die Menge des eingesetzten Quervernetzers wirkt sich ebenfalls messbar auf die physikalischen Eigenschaften des finalen Polymers aus. Um eine konzentrationsbedingte Abweichungen ausschließen zu können wurde der Quervernetzer-Anteil des eingesetzten Ethylenglycol-dimethacrylats (EGDMA), angelehnt an kommerziell eingesetzte Konzentrationen^[329,330], konstant bei 1 gew.% gehalten.

Die Polysiloxane wurden über eine Polykondensationsreaktion und Hydrosilylierung dargestellt. Die technische Darstellung der Polymere und deren Nachbehandlung sind nachfolgend in den Teilbereichen dargestellt.

6.12.1 Copolymer-Abmischung

Die Abmischung mehrerer Monomere zur Erzeugung von Copolymersystemen erfolgte nach den in den jeweiligen Kapiteln beschriebenen Gewichtsverhältnissen. Die Monomere wurden in aufgereinigter Form eingesetzt und unter Lichtausschluss in Rollrandgläser abgewogen. Nach 60-minütiger Durchmischung auf einem Taumelschüttler wurden die Lösungen noch einmal für 30 min im Ultraschallbad entgast. Die Zugabe von Starter und Quervernetzer, sowie die anschließende Filtration verliefen wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

6.12.2 Photochemische Polymerisation

Der photochemische Starter bestand aus gleichen Massenanteilen von Campherchinon (CQ) und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDAB). Dieses System wurde aus der Zahnmedizin adaptiert, wo es bereits lange Zeit erfolgreich zur Aushärtung von Füllungen eingesetzt wird^[193] und somit bereits biomedizinische Beurteilung zur Kompatibilität vorliegen.

Die aufgereinigten Monomere oder Monomer-Mischungen wurden vor der Verwendung vollständig getrocknet und entgast. Es wurden jeweils 1,5 wt.% eines photochemischen Startersystems zugegeben. Dieses Startersystem wurde im Vorfeld aus 50 wt.% Campherchinon und 50 wt.% Ethyl-4-dimethylaminobenzoat angesetzt. Als Quervernetzer wurden der Monomerlösung noch 1,0 wt.% Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) zugesetzt. Die Lösungen wurden ausreichend gemischt und über einen 0,5 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert bevor sie in eine vorbereitete Polymerisationsform überführt wurden. Diese Polymerisationsform besteht aus zwei PET-Folien (*Melinex*, DuPont TEIJIN FILMS) mit einer

Silikontrennmatte (*VMQ-Platte transparent*, REIFF) als Spacer. Diese Trennmatte, welche die Proportionen der synthetisierten Platte festlegt, wurde in Dicken zwischen 0,1 und 0,5 mm, standardmäßig mit 0,2 mm eingesetzt.

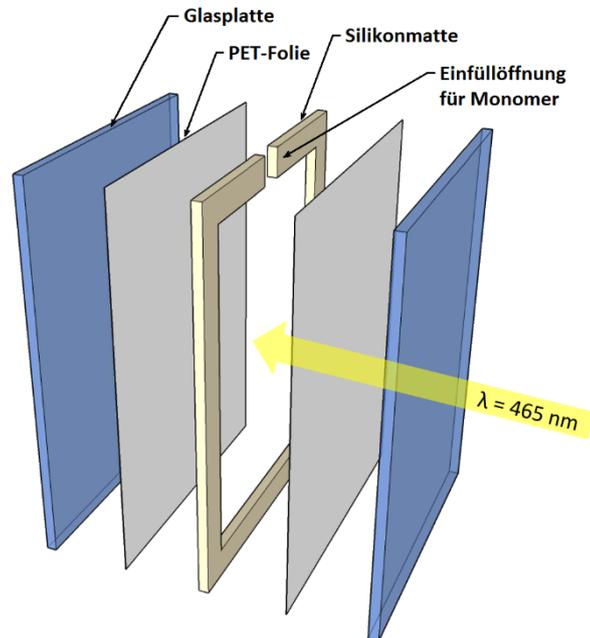


Abbildung 117: Schematische Darstellung des Aufbaus zur photochemischen Polymerisation.

Die Form wird von zwei Glasplatten stabilisiert, welche von außen über mehrere Metallklammern fixiert werden (Abbildung 117). Die vorbereitete Monomerlösung wurde mittels eines Spritzenfilters über den vorhandenen Zugang in der Silikonmatte zwischen die beiden PET-Folien injiziert. Die Form wurde in einem Vakuumtrockenschrank (VT 6025, HERAEUS) auf 50 °C erwärmt, bei 200 mbar entgast und mit Argon gespült. Dieser Vorgang wurde jeweils noch 2x wiederholt bevor die photochemische Polymerisation über ein LED-Array (100 LEDs, 100 W_{el}, $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$) gestartet wurde. Nach Abschluss der Bestrahlung unter Inertgas-Atmosphäre wurden die erhaltenen Polymere aus der Form entnommen, einer Nachbehandlung unterzogen und abschließend hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Für die verschiedenen Methoden mussten unterschiedliche Proben-Geometrien eingehalten werden. Die Polymerplatten wurden entsprechend in verschiedenen Materialstärken polymerisiert und Ronden mit 8 mm bzw. 16 mm Durchmesser aus den Rohplatten ausgestanzt.

6.12.3 Thermische Polymerisation

In den genannten Fällen wurde zum Teil auch eine thermische Polymerisation der dargestellten oder kommerziellen (Meth)Acrylat-Monomere durchgeführt. Dafür wurde das aufgereinigte Monomer zunächst mit 1,00 gew.% Quervernetzer (EGDMA) und 0,125 gew.%

thermischem Starter (AIBN / BPO) versetzt. Die Lösung wurde ausreichend gemischt und anschließend über einen 0,5 µm PTFE-Spritzenfilter in die vorbereitete Polymerisationsform gefüllt. Hier wurde ebenfalls der oben beschriebene Aufbau einer Form mit Glasplatten und PET-Trennfolie eingesetzt. Bis zum Reaktionsstart wurde die Lösung 20 min lang über eine Kanüle mit Argon gespült und verschlossen. Die Polymerisation wurde in einem Umluft-Ofen (TK LE 117, EHRET) mit vorgegebenem Temperaturprofil initiiert (72 h, 60 °C). Nach Beendigung der Prozedur wurden die erhaltenen Polymere nachbehandelt und vollständig charakterisiert.

6.12.4 Polykondensation von SX-Monomeren

Die Darstellung der Polysiloxane über eine Kondensationsreaktion wurde für jedes Dimethoxy-Monomer über einen identischen Prozessablauf durchgeführt.^[331] Dafür wurde der entsprechende Dimethoxysilan-Precursor (je 3,17 mmol) zunächst in einem Schutzgaskolben entgast und mit Argon gespült. Nach Zugabe von Schwefelsäure (1,09 mmol, 0,5 mol/L) wurde die Reaktion für 2 h bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wurden 5 mL Toluol zugegeben und die Lösung für weitere 48 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C und Filtration über einen 0,5 µm PTFE-Filter wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Die Polymere wurden bei 150 °C für 12 h nachbehandelt.

Auf der Basis vorangegangener Tests wurde die Schwefelsäure-katalysierte Kondensation den metall-katalysierten Varianten vorgezogen. Zudem ergibt sich hier ein Vorteil bei der Nachbehandlung, da die größtenteils toxischen Katalysatoren^[332–334], vor der Verwendung als IOL-Material über aufwändige Prozesse vollständig entfernt werden müssten um eine potentielle Gefahr für den Patienten auszuschließen. Eine alternative Syntheseroute, welche von den dargestellten Allyl-Derivaten der HRI-Strukturen ausgeht, wurde ebenfalls durchgeführt. Dabei wurde eine Kupplung der Allyleinheiten mittels Platin-Katalysator an polymeres Methylhydrosiloxan (PMHS) durchgeführt. Ein Vorteil hierbei ist die Wahl der bevorzugten mittleren Kettenlänge über das eingesetzte PMHS.

6.12.5 Hydrosilylierung der Allyl-Precursor

Die Darstellung der HRI-Polysiloxane fand, neben der säurekatalysierten Polykondensation, auch über eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung statt. Die entsprechenden Allyl-Strukturen wurden an Polymethylhydrosiloxan (PMHS) mit bekannter mittlerer Kettenlänge angebunden. Dabei wurde die Hydrosilylierung mittels eines Dichlorodicyclopentadienyl-Platin-Katalysators nach literaturbekannter Synthese durchgeführt.^[335] Diese Syntheseroute wurde für das Propyl-carbazol-substituierte Polysiloxan-Derivat (PSX-Cz) von STROHRIEGL *et al.* vorgestellt.^[246]

Zunächst wurden sowohl die jeweilige Allyl-Spezies (5,00 mmol) als auch das PMHS (1900 g/mol, 0,17 mmol, entspr. durchschnittlich 31,6 Si-H/Kette) vollständig getrocknet und entgast. Die Reagenzien wurden in 5 mL trockenem Toluol gelöst und mit einer vorbereiteten Lösung von Dichlorodicyclopentadienyl-Platin in Toluol (0,0005 mmol Pt) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 60 °C erhitzt und für 23 h unter Argonatmosphäre gerührt. Die

verbleibenden Rückstände an Toluol und HRI-Allyl-Derivaten wurden im Vakuum bei 150 °C entfernt. Nach jeweils 48 h waren die Polymere vollständig aufgereinigt und bereit für die weiteren Analysen.

6.12.6 Polymernachbehandlung

Nach Abschluss der thermischen oder photochemischen Polymerisation wurden die erhaltenen Polymerproben, sofern nicht anders vermerkt, nachbehandelt. Dabei wurden jeweils 5 mL Isopropanol (*HPLC-grade*) bzw. 5 mL eines Gemisches aus Isopropanol und Acetonitril pro 50 mg Polymermaterial eingesetzt. Die Ronden oder Platten wurden in einem Glasgefäß unter Lichtausschluss bei 35 °C gequollen wobei das Lösungsmittel in diesem Zeitraum nach je 24 h gewechselt wurde. Die erhaltenen Lösungen wurden mittels HPLC auf eventuell freigesetzte Substanzen untersucht. Nach 3 Tagen wurde, falls keine Freisetzung mehr detektiert werden konnte, die Polymerprobe aus dem Lösungsmittel entnommen und bei 85 °C in einem Heißluftofen (*VO 200*, MEMMERT) mit Membranpumpe (*PM 200*, MEMMERT) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies dauerte im Durchschnitt etwa 6 Tage. Die abschließende Qualitätskontrolle der erhaltenen Polymerproben wurde mittels IR-Spektroskopie durchgeführt, um eine vollständige Entfernung niedermolekularer Nebenprodukte oder Edukte aus dem Polymer zu gewährleisten.

6.15 Lichtechtheitstests

Für die Lichtechtheitstests wurden die gewählten Polymerproben in Rondenform ($\varnothing = 8$ mm oder 16 mm) ausgestanzt und für mehrere Tage in einem *Suntester* (XLS+, ATLAS) bestrahlt. Dabei wurden die Proben breitbandigem Licht mit einer Intensität von 500 W/m^2 ausgesetzt. Als Referenzmaterial für die UV-Beständigkeit wurden parallel genormte Blauwoll-Teststreifen der Kategorie 1 – 8 bestrahlt und die $[L^*, a^*, b^*]$ -Farbwerte der Proben in Zeitabständen mittels eines Farbmessgeräts bestimmt. Somit konnten, unter Verwendung der vorgestellten Gleichung (39)^[295], die entsprechenden Abweichungen $\Delta E_{t,0}$ der einzelnen Farbwerte zum Zeitpunkt t zu den Ausgangswerten des Polymers berechnet werden.

$$\Delta E_{t,0} = \sqrt{(L_t^* - L_0^*)^2 + (a_t^* - a_0^*)^2 + (b_t^* - b_0^*)^2} \quad (39)$$

Als Referenz wurden dabei die Werte (L_0^*, a_0^*, b_0^*) des jeweiligen Materials zum Zeitpunkt $t = 0$ eingesetzt. Graphisch lässt sich der ΔE -Wert als die Länge des resultierenden Vektors zwischen den Farbwerten zum Zeitpunkt $t = x$ und $t = 0$ im dreidimensionalen Raum darstellen (siehe Abbildung 118).

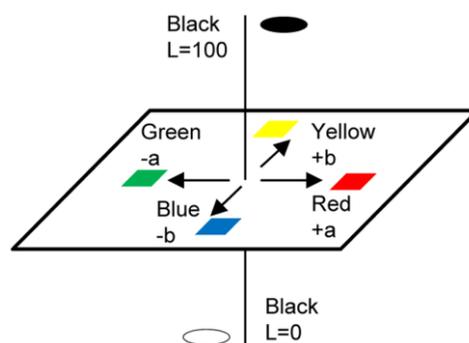


Abbildung 118: Graphische Darstellung des Lab-Farbraums.^[336]

Ausgehend von den erhaltenen ΔE -Werten konnten die jeweiligen Proben relativ zu den 8 verschiedenen Lichtechtheitskategorien der Blauwollstreifen eingeordnet werden. Dabei wurde jeweils die erreichte Mindestkategorie angegeben. Nach DIN-Norm 53952 sind die Kategorien absteigend als *hervorragend* (8), *vorzüglich* (7), *sehr gut* (6), *gut* (5), *ziemlich gut* (4), *mäßig* (3), *gering* (2) und *sehr gering* (1) bewertet.^[296]

Die Belichtungszeit kann im Anschluss, bei bekannter Leistung, in eine vergleichbare Strahlungsexpositionsdauer bei 8 Sonnenstunden am Tag umgerechnet werden. Eine Bestrahlung über 192 h im *Suntester* bei 500 W/m^2 entspricht etwa einer Umwelt-Exposition über einen Zeitraum von 3 Jahren nach DIN EN ISO 14971-5.^[250,337] Für *in vivo* Simulationen sind ebenfalls entsprechende Umrechnungen möglich.^[218]

7. Anhang

7.1 Abbildungen

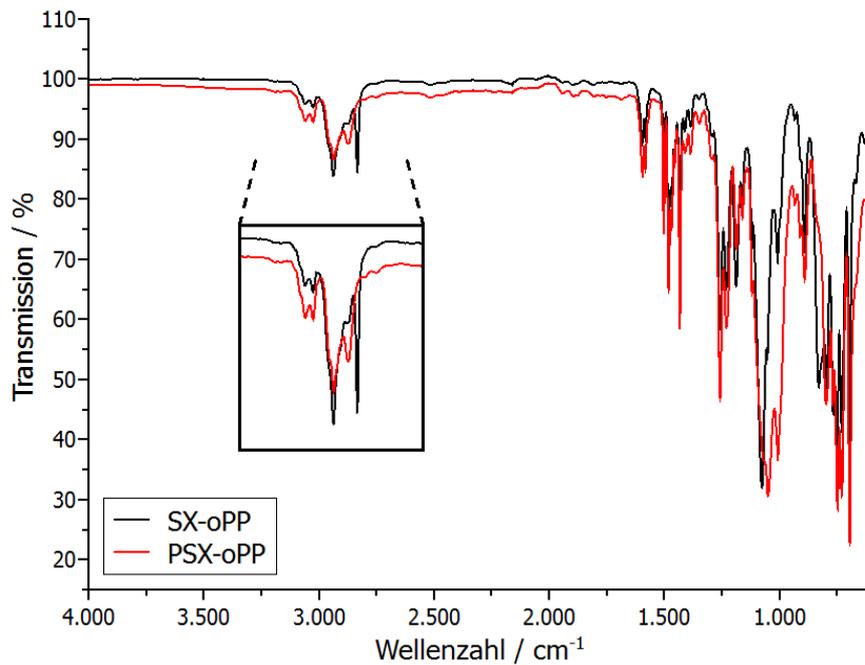


Abbildung 119: Vergleich des IR-Spektrums von SX-oPP und PSX-oPP nach erfolgter Polykondensation. Die charakteristische $(-O-Me)$ -Schwingung bei 2820 cm^{-1} ist im Polymer vollständig verschwunden.

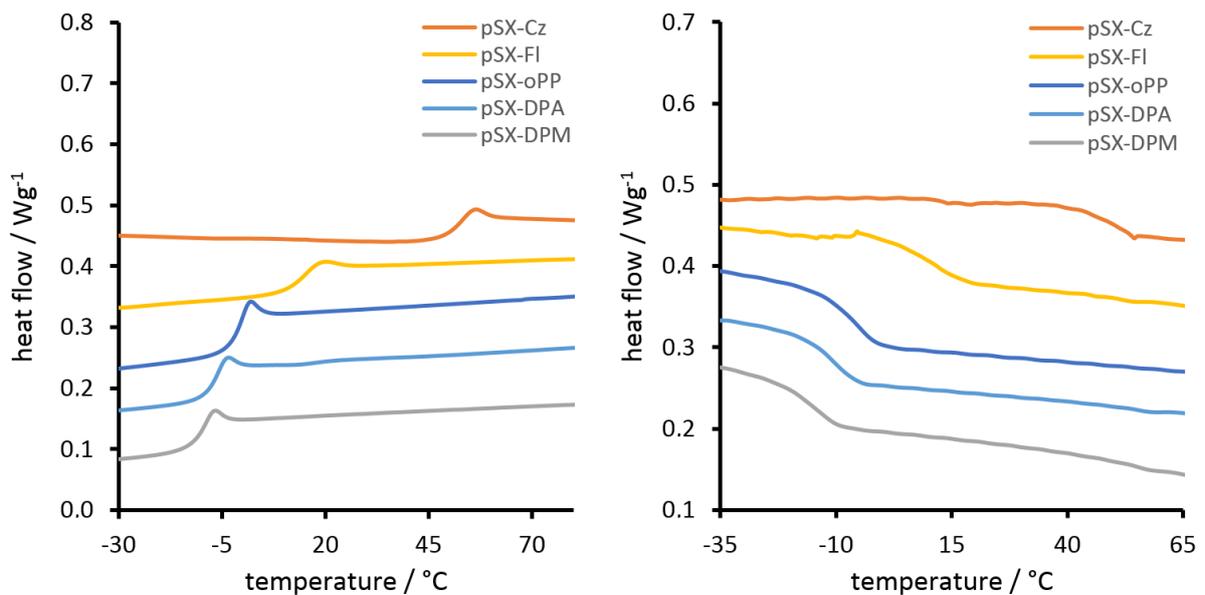


Abbildung 120: DSC-Kurven der via Kondensation dargestellten HRI-Polysiloxane (10 K/min). Es sind jeweils die zweiten Heiz- (links) und Abkühlkurven (rechts) dargestellt.

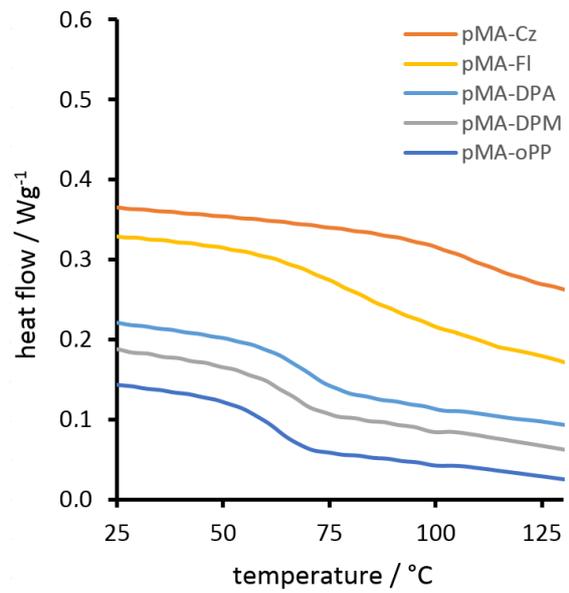
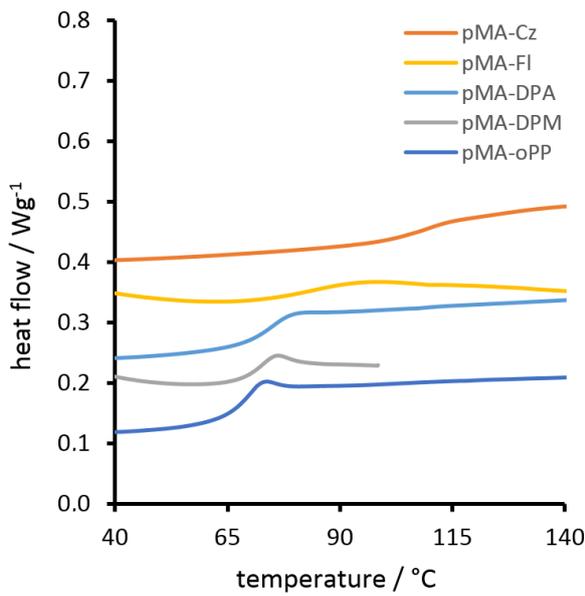


Abbildung 121: DSC-Kurven der photochemisch polymerisierten HRI-Methacrylate (10 K/min). Es sind jeweils die zweiten Heiz- (links) und Abkühlkurven (rechts) dargestellt.

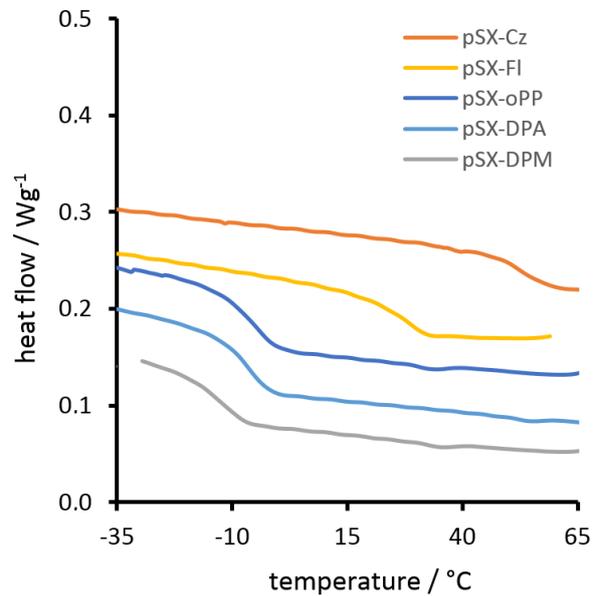
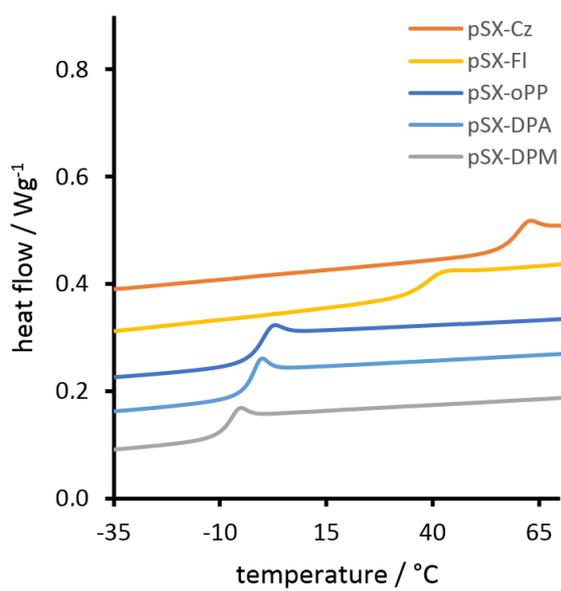


Abbildung 122: DSC-Kurven der via Hydrosilylierung synthetisierten HRI-Polysiloxane (10 K/min). Es sind jeweils die zweiten Heiz- (links) und Abkühlkurven (rechts) dargestellt.

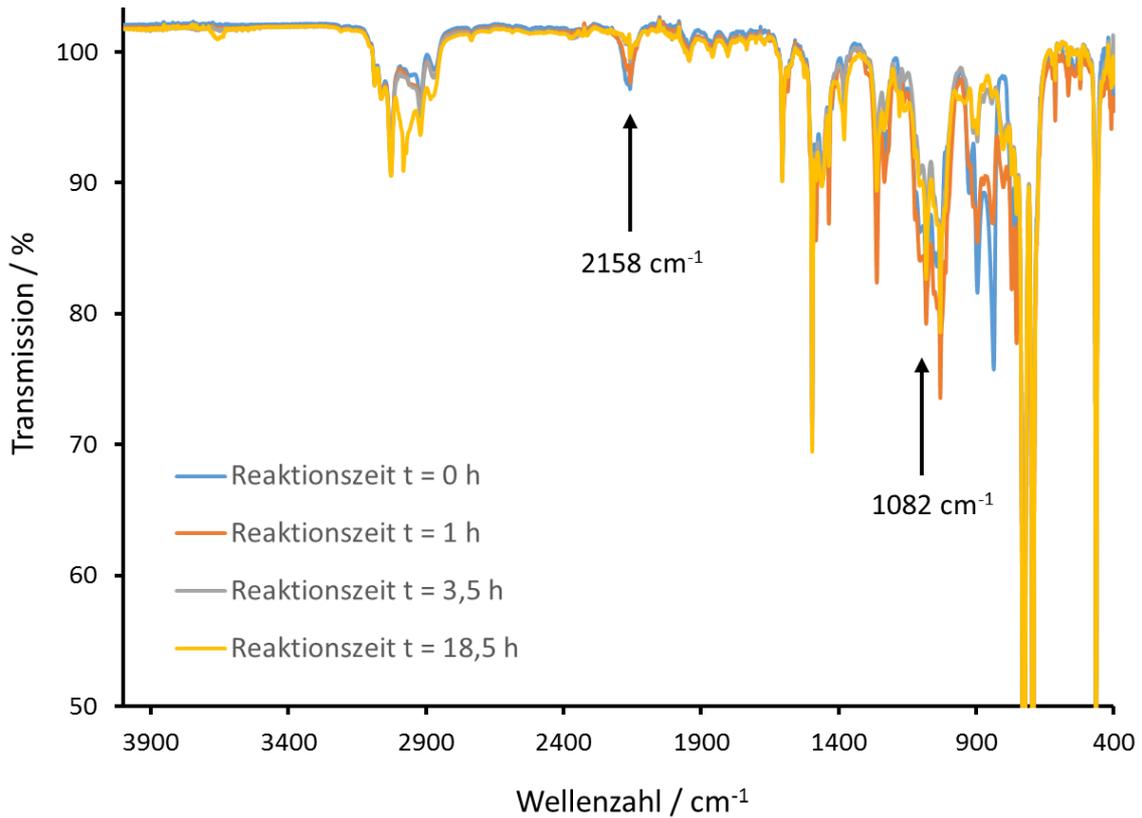


Abbildung 123: Zeitabhängiges IR-Spektrum der Hydrosilylierungsreaktion zur Synthese von PSX-oPP.

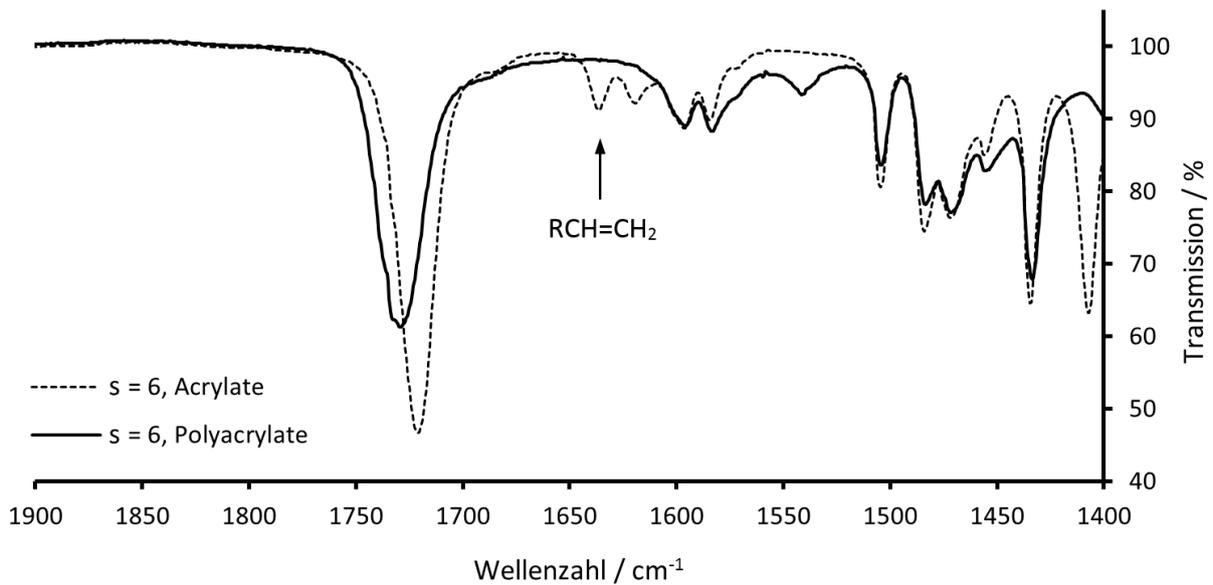


Abbildung 124: IR Spektren des Monomers oPP-(CH₂)₆-A vor und nach der Umsetzung zum Polymer. Die charakteristische Schwingungsbande der endständigen Acrylateinheit (1630 – 1640 cm⁻¹) wurde gekennzeichnet.

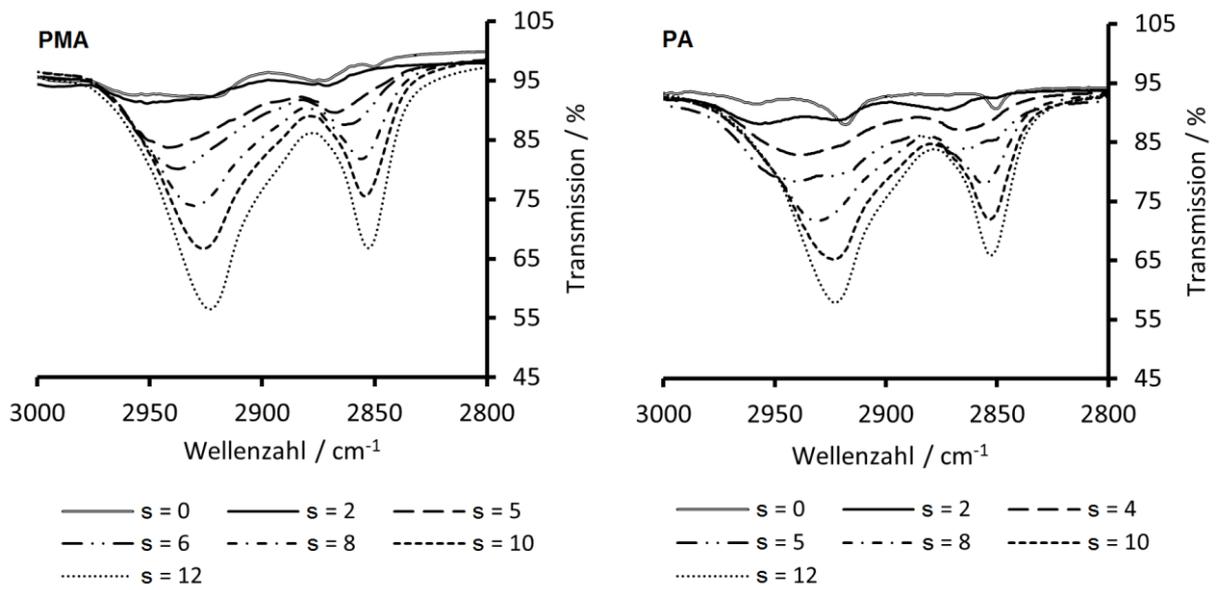


Abbildung 125: IR-Spektren der synthetisierten $oPP-(CH_2)_s$ -Polyacrylate und $oPP-(CH_2)_s$ -Polymethacrylate im Bereich der aliphatischen (sp^3) Streckschwingung.

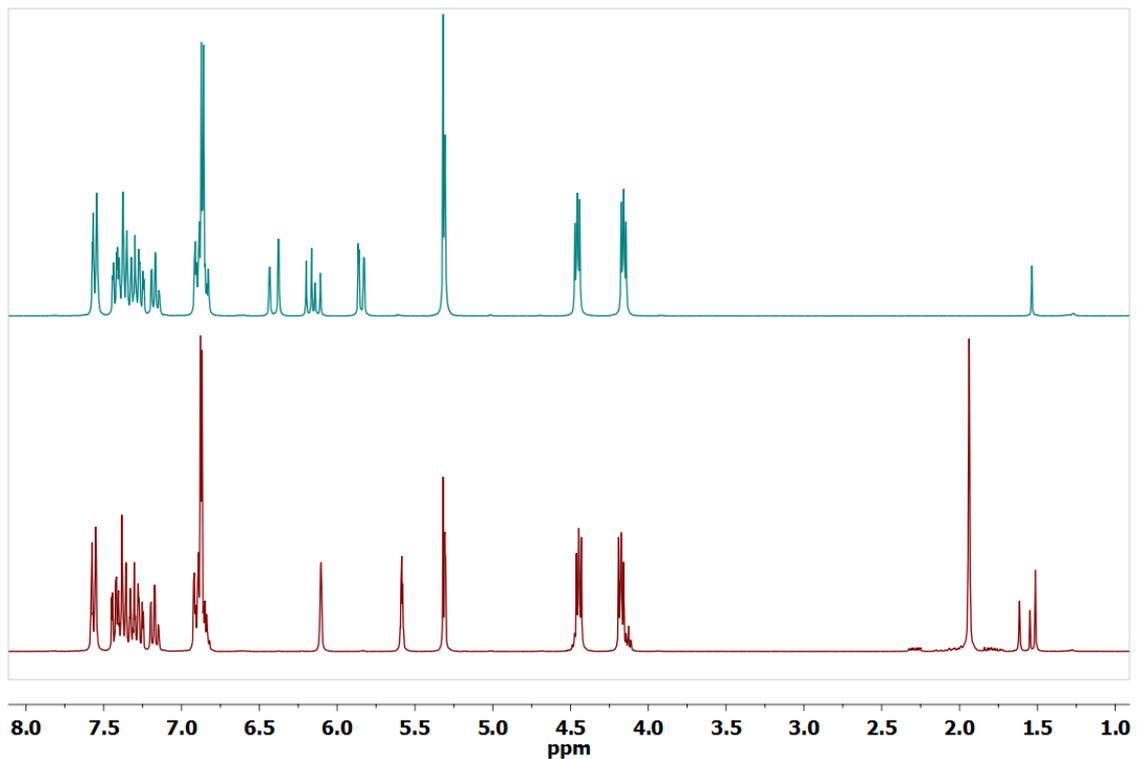


Abbildung 126: ¹H-NMR der Monomere Bi4PhEA (oben) und Bi4PhEMA (unten).

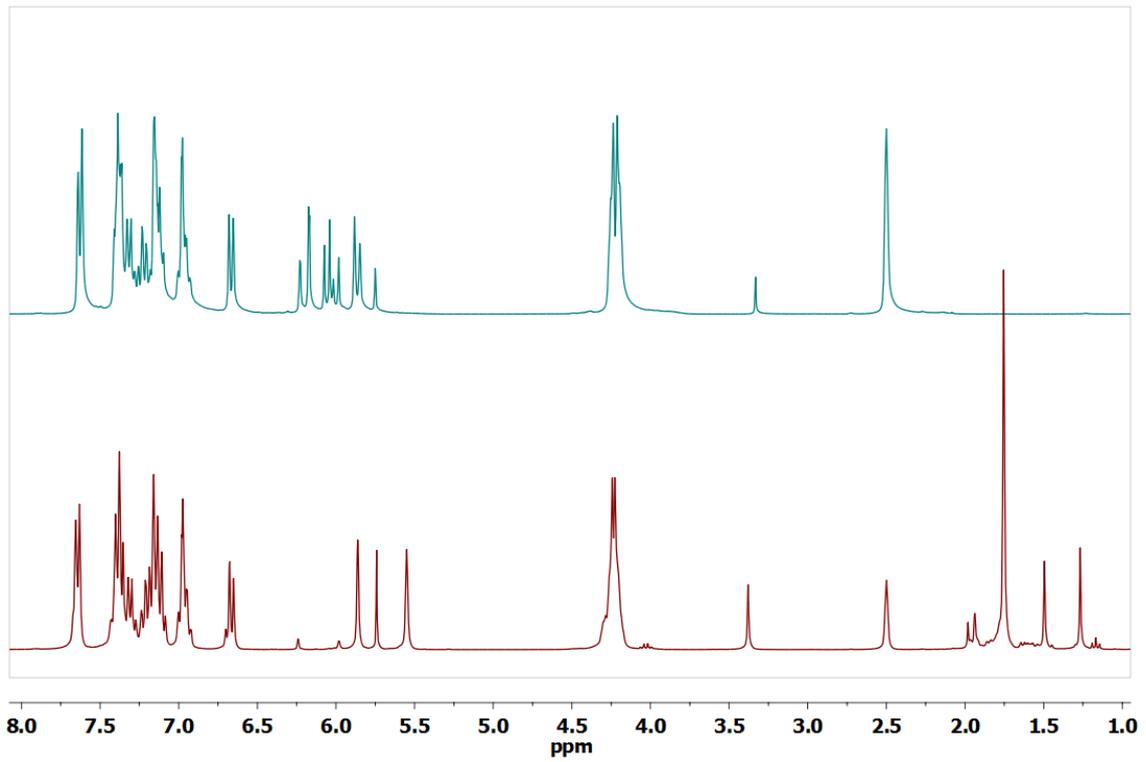


Abbildung 127: ¹H-NMR der Monomere Bi2PhEA (oben) und Bi2PhEMA (unten).

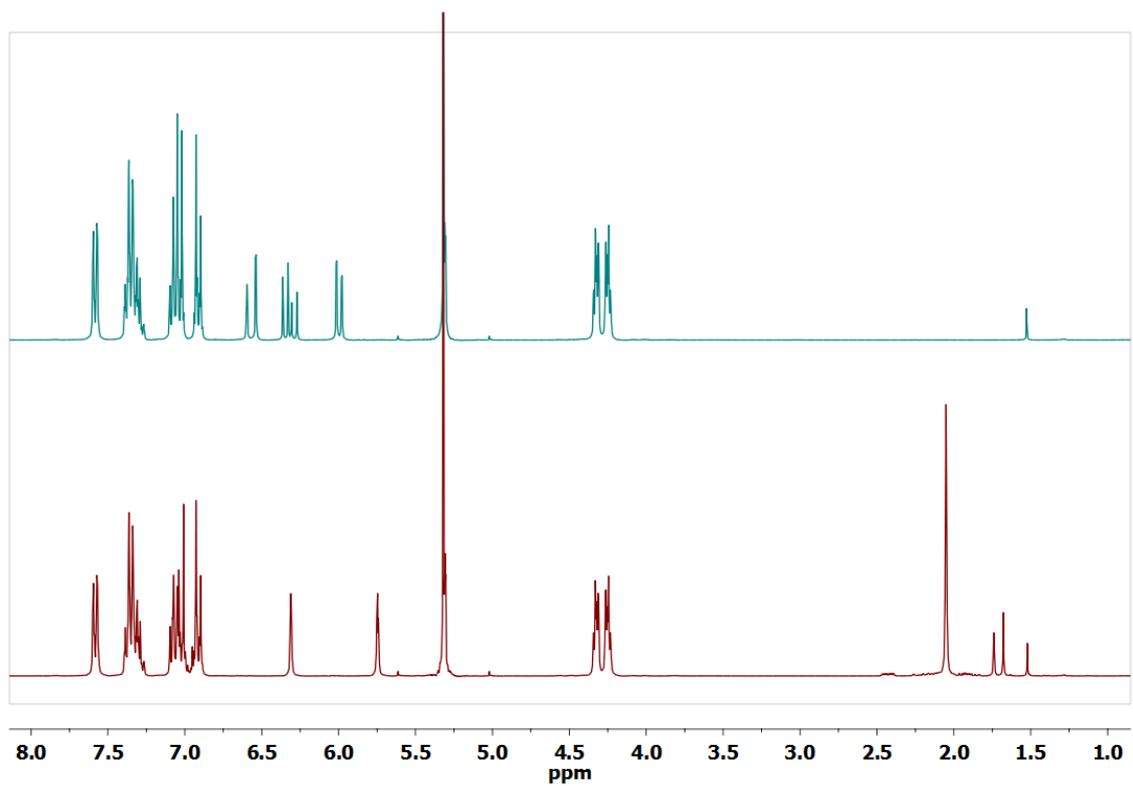


Abbildung 128: ¹H-NMR der Monomere BiE4PhA (oben) und BiE4PhMA (unten).

7.2 Tabellen

Tabelle 48: Gemessene $L^*a^*b^*$ -Werte der in Kapitel 4.2 beschriebenen Polymere vor Testbeginn und nach einer Bestrahlungszeit von 266 h.

Polymerprobe			0 h Bestrahlung			266 h Bestrahlung			Bewertung	
Typ	HP/CP	S_{mittel}	L	a	b	L	a	b	ΔE	Kat.
PA	HP	0,0	29,47	-0,82	2,50	29,7	-2,2	7,3	5,0	6
PA	HP	2,0	32,94	-1,00	0,16	31,4	-1,9	8,2	8,2	6
PA	HP	3,0	32,42	-0,36	-0,14	28,8	-0,1	11,6	12,3	5
PA	CP	4,0	32,00	-0,84	5,80	25,9	1,5	16,5	12,5	5
PA	HP	5,0	32,86	-0,10	4,30	25,1	1,5	14,5	12,9	5
PA	HP	6,0	36,37	-0,94	1,59	32,6	-0,5	16,5	15,4	5
PA	CP	7,0	35,24	-0,71	5,16	33,7	0,8	14,9	10,0	6
PA	CP	7,5	39,97	-0,52	1,17	34,4	-0,9	11,9	12,1	5
PA	HP	8,0	39,06	-1,84	6,05	38,5	-2,3	14,5	8,5	6
PA	HP	10,0	36,71	-0,83	0,73	33,8	-1,9	11,2	10,9	5
PA	HP	12,0	36,67	-0,96	2,44	36,7	-2,1	11,1	8,8	6
PMA	HP	0,0	32,18	-1,18	-0,70	28,2	-0,3	11,9	13,2	5
PMA	HP	2,0	32,66	-1,46	0,75	28,5	-0,8	7,7	8,1	6
PMA	CP	2,5	30,37	-0,92	-0,53	32,3	-2,2	9,1	9,9	6
PMA	HP	3,0	30,35	-0,86	1,71	31,7	-2,1	11,1	9,6	5
PMA	CP	4,0	31,28	-0,50	-0,66	27,5	-0,5	12,4	13,6	5
PMA	HP	5,0	31,11	-0,34	0,47	27,1	1,2	13,6	13,8	5
PMA	HP	6,0	31,66	-0,70	1,38	24,6	1,5	12,8	13,6	5
PMA	HP	8,0	33,01	-0,68	-2,39	28,0	-1,7	11,1	14,5	5
PMA	HP	10,0	36,30	-0,70	0,55	31,6	-0,9	14,1	14,3	5
PMA	HP	12,0	38,07	-0,88	1,07	31,8	0,1	16,3	16,4	5
Blauwollstr. Kat.1			46,93	-4,15	-35,28	80,0	-2,1	13,8	59,2	---
Blauwollstr. Kat.2			42,46	-6,57	-42,34	67,5	-6,5	4,4	53,1	---
Blauwollstr. Kat.3			40,19	4,39	-43,10	62,4	-4,3	-2,7	46,9	---
Blauwollstr. Kat.4			34,17	-7,27	-27,92	43,7	-2,3	-13,5	32,8 ^a	---
Blauwollstr. Kat.5			30,74	3,36	-33,07	36,9	-1,7	-16,3	18,6	---
Blauwollstr. Kat.6			31,64	-13,74	-23,25	31,9	-8,4	-14,2	10,5	---
Blauwollstr. Kat.7			28,98	-0,35	-25,36	27,8	-1,4	-21,8	3,9	---
Blauwollstr. Kat.8			30,77	-6,20	-20,58	32,1	-7,0	-19,1	2,1	---

^a Der ΔE -Wert wurde über eine Interpolation der verbleibenden Referenzmaterialien angepasst.

8. Verzeichnisse

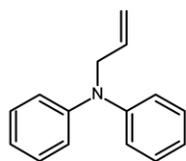
8.1 Abkürzungsverzeichnis

Das folgende Abkürzungsverzeichnis gibt einen Überblick über die verwendeten Abkürzungen inklusive ihrer entsprechenden Erläuterungen.

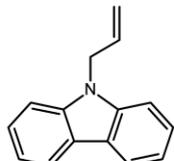
Abkürzung	Erläuterung
AACl	Acryloylchlorid
abs.	absolut
ACO	<i>anterior capsule opacification</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
anh.	wasserfrei (<i>anhydrous</i>)
BDDA	1,4-Butandioldiacrylat
BnA	Benzylacrylat
BnMA	Benzylmethacrylat
Brine	gesättigte NaCl-Lösung
bzw.	beziehungsweise
CQ	Campherchinon
d	Tag (<i>day</i>)
<i>d</i>	Duplett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DEGDMA	Diethylenglycoldimethacrylat
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ECCE	Extrakapsuläre Kataraktextraktion
EDAB	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EGPEA	Ethylenglycolphenyletheracrylat
engl.	englisch
eq	Äquivalente (<i>equivalents</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
GNMV	Gehalt an niedermolekularen Verbindungen
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HRI	<i>high refractive index</i>
ICCE	Intrakapsuläre Kataraktextraktion
ICL	<i>implantable collamer lens</i>
ILO	<i>interlenticular opacification</i>
IOL / IOLs	Intraokularlinse(n)
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
IR	Infrarot
kat.	katalytisch

LASIK	Laser-in-situ-Keratomileusis
LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)
<i>m</i>	Multipllett (NMR)
M	molar
MAACl	Methacryloylchlorid
MeOH	Methanol
MICS	<i>microincision cataract surgery</i>
MS	Massenspektrometrie
M_w	mittleres Molekulargewicht
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NMV	niedermolekulare Verbindungen
NP	Nanopartikel
<i>o</i> PP	<i>ortho</i> -Phenylphenol
PCO	<i>posterior capsule opacification</i>
PDMDPS	Poly(dimethylsiloxan- <i>co</i> -diphenylsiloxan)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEA	2-Phenylethylacrylat
PEMA	2-Phenylethylmethacrylat
PG	Polymerisierbare Gruppe (<i>polymerizable group</i>)
PHACO	Phakoemulsifikation
PHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PMHS	Polymethylhydrosiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	Refraktion
<i>r</i>	Reflexion
REMO	Restmonomer-Gehalt
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	Singulett (NMR)
SPG	Spacer u. polymerisierbare Gruppe (<i>spacer polymerizable group</i>)
<i>t</i>	Triplett (NMR)
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
Vis	sichtbarer Wellenlängenbereich des Lichts
VR	Verdünnungsreihe
WC	Wassergehalt (<i>water content</i>)
WW	<i>wagon-wheel</i>
z.B.	zum Beispiel

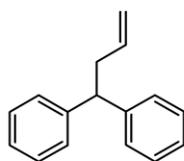
8.2 Strukturverzeichnis



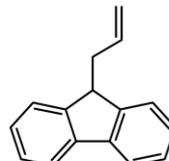
1.1



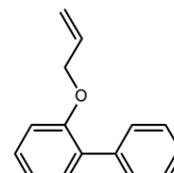
1.2



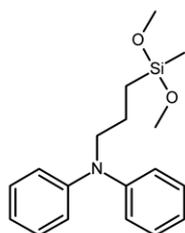
1.3



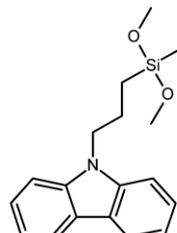
1.4



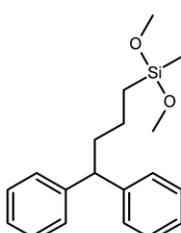
1.5



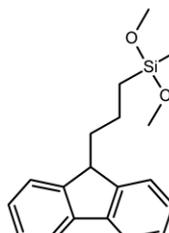
2.1, SX-DPA



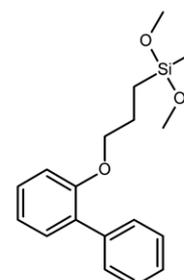
2.2, SX-Cz



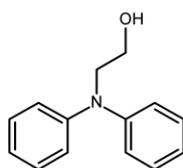
2.3, SX-DPM



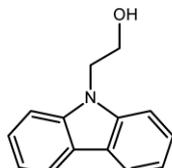
2.4, SX-FI



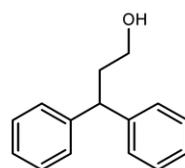
2.5, SX-oPP



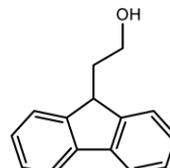
3.1



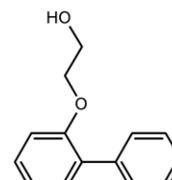
3.2



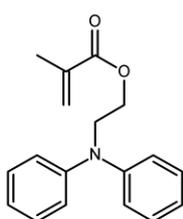
3.3



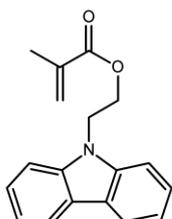
3.4



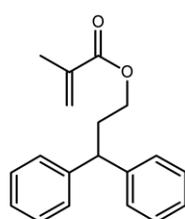
3.5



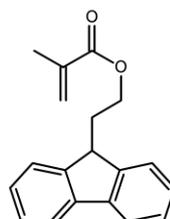
4.1, MA-DPA



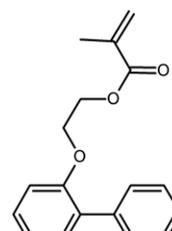
4.2, MA-Cz



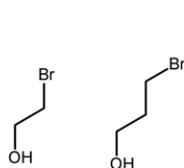
4.3, MA-DPM



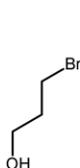
4.4, MA-FI



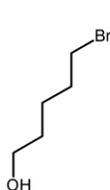
5.5, MA-oPP



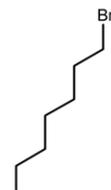
5.1



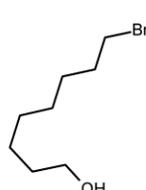
5.2



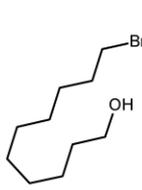
5.3



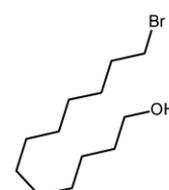
5.4



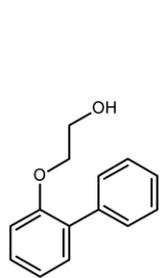
5.5



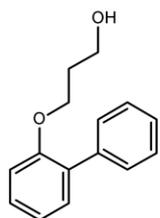
5.6



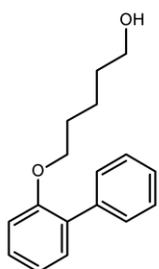
5.7



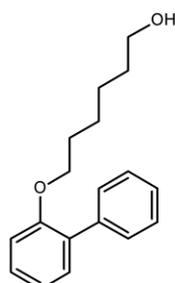
6.1



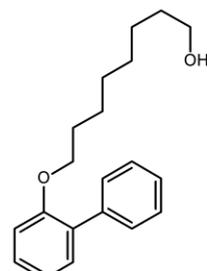
6.2



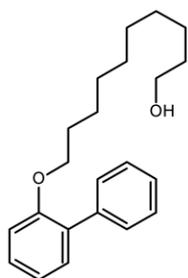
6.3



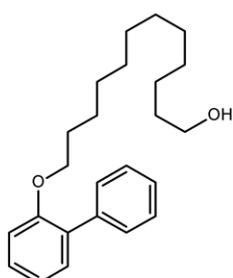
6.4



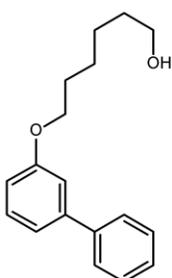
6.5



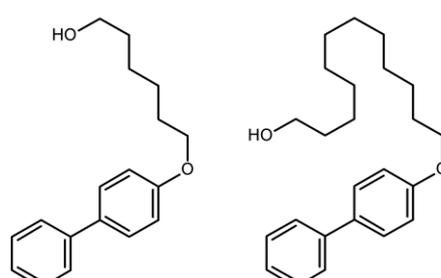
6.6



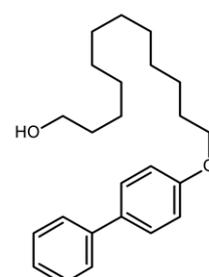
6.7



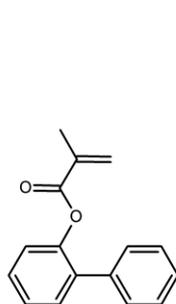
6.8



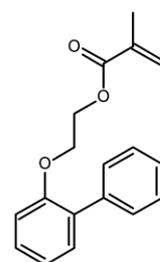
6.9



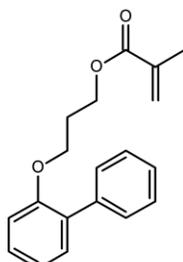
6.10



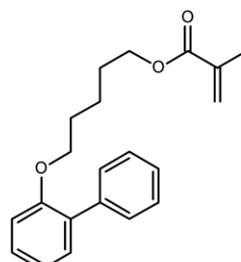
7.1



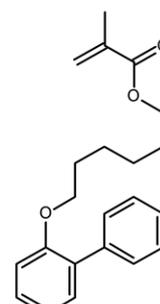
7.2



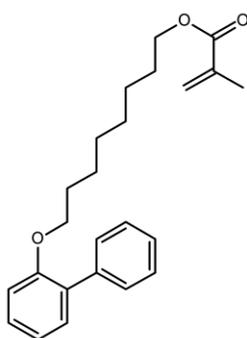
7.3



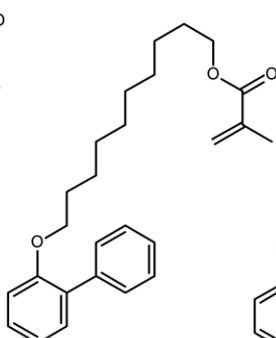
7.4



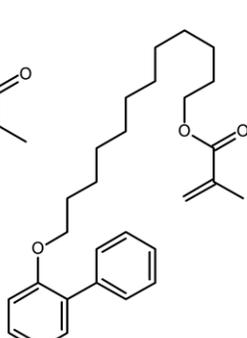
7.5



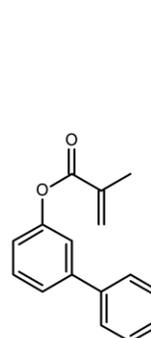
7.6



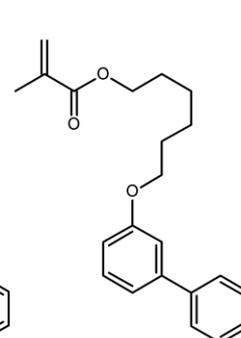
7.7



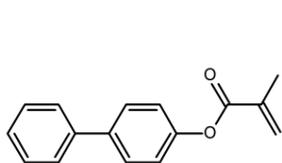
7.8



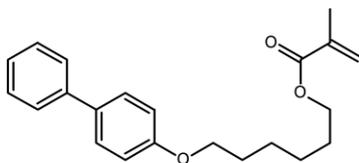
7.9



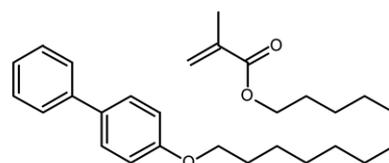
7.10



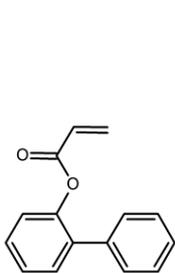
7.11



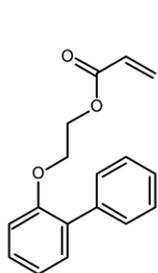
7.12



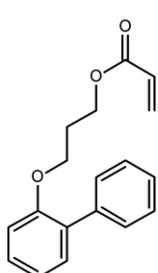
7.13



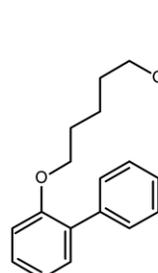
8.1



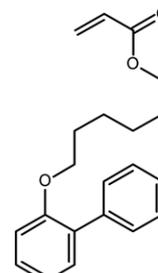
8.2



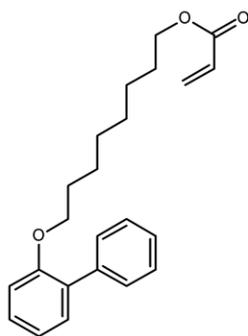
8.3



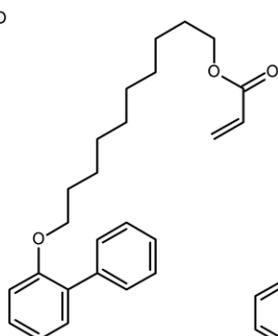
8.4



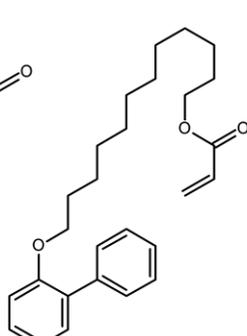
8.5



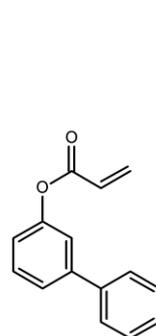
8.6



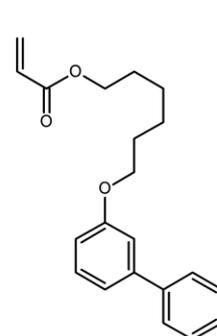
8.7



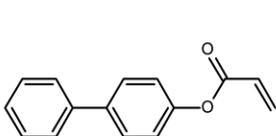
8.8



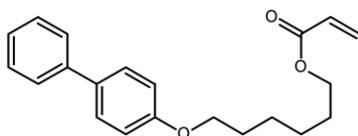
8.9



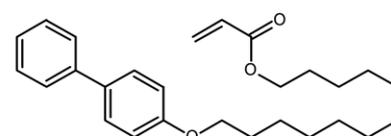
8.10



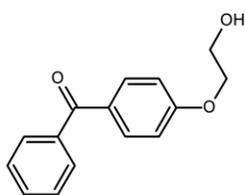
8.11



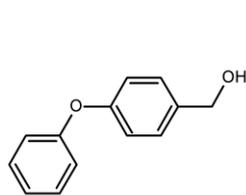
8.12



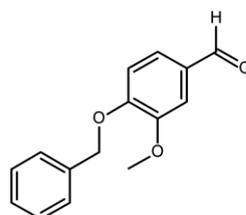
8.13



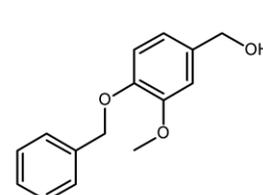
9.1



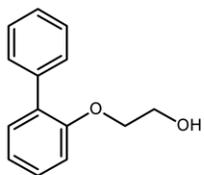
9.2



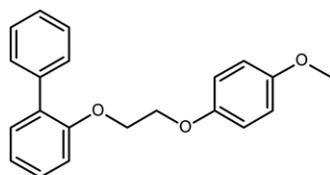
9.3



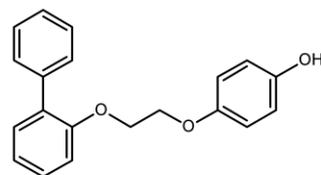
9.4



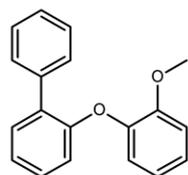
10.1



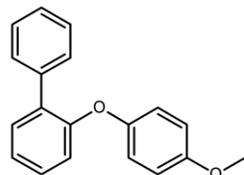
10.2



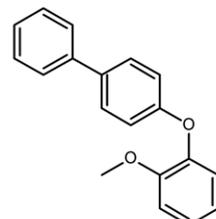
10.3



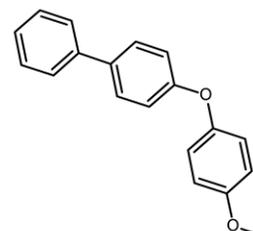
11.1



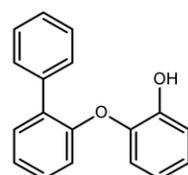
11.2



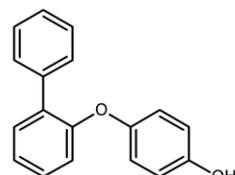
11.3



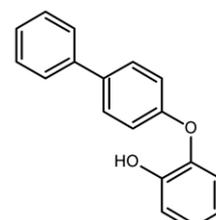
11.4



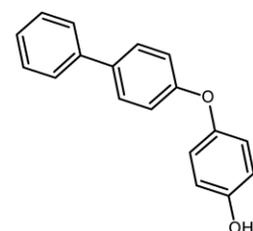
12.1



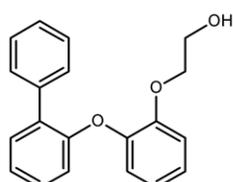
12.2



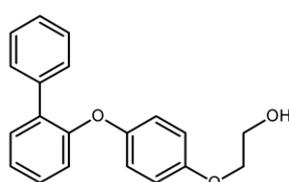
12.3



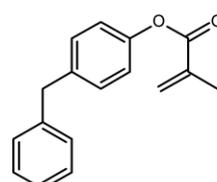
12.4



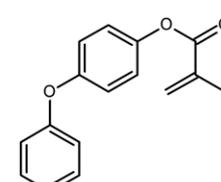
13.1



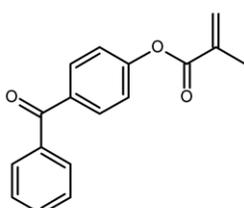
13.2



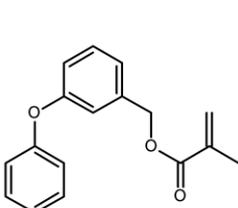
14.1, BnPMA



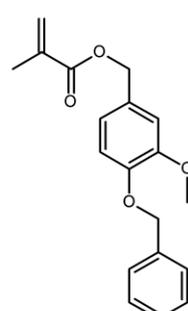
14.2, PPMA



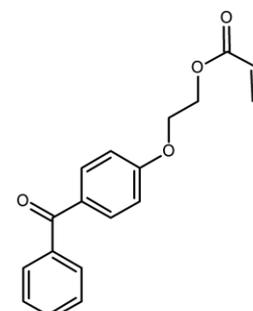
14.3, BpMA



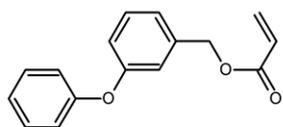
14.4, PBnMA



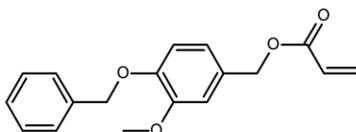
14.5, BnMBnMA



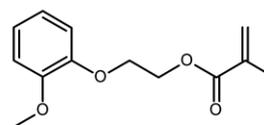
14.6, BpEA



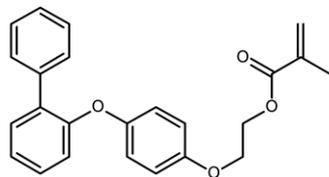
14.7, PBnA



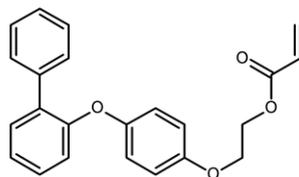
14.8, BnMBnA



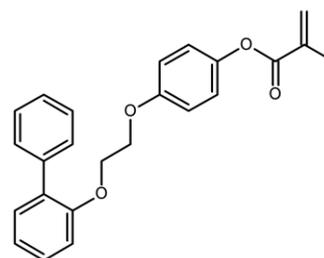
14.9, MPEMA



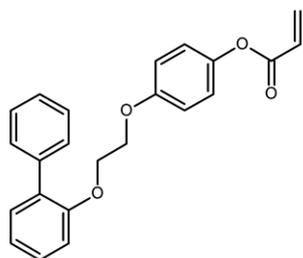
15.1, Bi4PhEMA



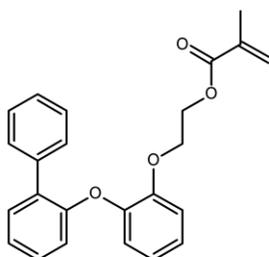
15.2, Bi4PhEA



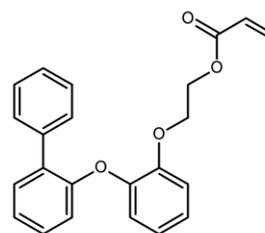
15.3, BiE4PhMA



15.4, BiE4PhA



15.5, Bi2PhEMA



15.6, Bi2PhEA

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] World Health Organization, "Causes of blindness and visual impairment," can be found under <http://www.who.int/blindness/causes/en/>, **2017** [accessed 2017-08-24].
- [2] H. Bloemendal, W. de Jong, R. Jaenicke, N. H. Lubsen, C. Slingsby, A. Tardieu, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2004**, *86*, 407–485.
- [3] G. K. Lang, *Augenheilkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**.
- [4] F. Bandello, J. L. Güell, *Cataract - Overview*, ESASO, **2013**.
- [5] J. J. Harding, R. van Heyningen, *Eye* **1987**, *1*, 537–541.
- [6] National Eye Institute (NEI), "Cataracts," can be found under <https://nei.nih.gov/eyedata/cataract>, **2017** [accessed 2017-08-15].
- [7] National Eye Institute (NEI), "NEI Photos and Images," can be found under <https://nei.nih.gov/photo/cataract>, **2017** [accessed 2017-10-14].
- [8] H. Ridley, *Brit. J. Ophthalmol.* **1952**, *36*, 113–122.
- [9] N. Hayashi, Y. Saito, H. Higuchi, K. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5342–5347.
- [10] S. Dewey, G. Beiko, R. Braga-Mele, D. R. Nixon, T. Raviv, K. Rosenthal, *J. Cataract Refract. Surg.* **2014**, *40*, 1549–1557.
- [11] M. Jabbarvand, H. Hashemian, M. Khodaparast, M. Jouhari, A. Tabatabaei, S. Rezaei, *Ophthalmology* **2016**, *123*, 295–301.
- [12] Universitätsklinikum Jena, "Grauer Star (Cataract)," can be found under http://www.augenklinik.uniklinikum-jena.de/Patienteninformation/Krankheitsbilder+_OP/Grauer+Star.html, **2017** [accessed 2017-11-10].
- [13] F. Grehn, *Augenheilkunde*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [14] M. Sachsenweger, *Augenheilkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [15] Berufsverband der Augenärzte Deutschlands e.V. (BVA), "Staroperation," **2015**.
- [16] AQUA - Institut für angewandte Qualitätsförderung und Forschung im Gesundheitswesen GmbH, *Abschlussbericht* **2010**, 86.
- [17] A. Liekfeld, *Klin. Monbl. Augenheilkd.* **2015**, *232*, DOI 10.1055/s-0035-1569157.
- [18] R. D. Gerste, *Der Graue Star*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [19] A. Nover, P. D. Steinbach, A. Ladwig, in *Kunststoffimplantate Der Ophthalmol.*, J.F. Bergmann-Verlag, Munich, **1978**, pp. 128–131.
- [20] C. D. Binkhorst, *Ophthalmologica* **1961**, *141*, 479–480.
- [21] Spektrum Akademischer Verlag, "Intraokulare Linse," can be found under <http://www.spektrum.de/lexikon/optik/intraokulare-linse/1484>, **1999** [accessed 2017-10-19].
- [22] T. Kohnen, M. Shajari, *Der Ophthalmol.* **2016**, *113*, 529–538.
- [23] HumanOptics AG, "HumanOptics Media Center," can be found under <https://www.humanoptics.com/en/patients/media-center/category/44.html?limitstart=0>, **2017** [accessed 2017-05-09].
- [24] About-eyes.com, "A Brief Introduction to Intraocular Lenses," can be found under www.about-eyes.com/a-brief-introduction-to-intraocular-lenses/, **2016** [accessed 2017-10-13].
- [25] K. E. Müller, *Dissertation* **2006**.
- [26] G. U. Auffarth, D. J. Apple, *Der Ophthalmol.* **2001**, *11*, 1017–1028.
- [27] Universitätsklinikum Frankfurt, "Premium Intraokularlinsen," can be found under http://www.uni-augenklinik-frankfurt.de/patienten/kataraktchirurgie_grauer_star/premium_intraokularlinsen/, **2017** [accessed 2017-11-19].
- [28] A. J. Augustin, *Augenheilkunde*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- [29] D. Tripti, R. S. Haldar, S. Geetha, U. K. Niyogi, R. K. Khandal, *E-Polymers* **2009**, *1*–23.
- [30] F. Hengerer, I. Conrad-Hengerer, T. Reinhard, *Augenheilkd. up2date* **2017**, *7*, 151–163.
- [31] K. D. Solomon, L. E. Fernández de Castro, H. P. Sandoval, J. M. Biber, B. Groat, K. D. Neff, M. S. Ying, J. W. French, E. D. Donnenfeld, R. L. Lindstrom, *Ophthalmology* **2009**, *116*, 691–701.

- [32] C. G. Krader, "The multifocal IOL evolution," can be found under <http://ophthalmologytimes.modernmedicine.com/ophthalmologytimes/news/multifocal-iol-evolution>, **2015** [accessed 2017-08-29].
- [33] G. Forster, "Product Image: Visian ICL," can be found under <http://www.garyfostermd.com/wp-content/uploads/2013/01/visianApprovedForUse.jpg>, **2013** [accessed 2017-08-10].
- [34] R. Guthoff, O. Stachs, H. Schneider, *Klin. Monbl. Augenheilkd.* **2004**, 221, 1.
- [35] N. Mamalis, *J. Cataract Refract. Surg.* **2004**, 30, 2455–2456.
- [36] Ocumetix Technology Corporation, G. Webb, "Ocumetix Bionic Lens," can be found under <http://ocumetix.com/>, **2017** [accessed 2017-10-10].
- [37] U. Gengenbach, G. Bretthauer, R. Guthoff, *Mikrosystemtechnik Kongress* **2005**, 411–414.
- [38] G. Bretthauer, U. Gengenbach, O. Stachs, R. Guthoff, *Klin. Monbl. Augenheilkd.* **2010**, 227, 935–939.
- [39] ELENZA, "Sapphire AutoFocal IOL," **2011**.
- [40] F. A. Hayden, *EyeWorld* **2012**, 2011–2013.
- [41] N. M. Farandos, A. K. Yetisen, M. J. Monteiro, C. R. Lowe, S. H. Yun, *Adv. Healthc. Mater.* **2015**, 4, 792–810.
- [42] T. Kohnen, *J. Cataract Refract. Surg.* **1996**, 22, 1255–1258.
- [43] J. Ram, N. Gupta, J. S. Sukhija, M. Chaudhary, N. Verma, S. Kumar, S. Severia, *Br. J. Ophthalmol.* **2011**, 95, 1086–1090.
- [44] Polymersource Inc., "Poly(methyl methacrylate)," **2014**.
- [45] M. Chehade, M. J. Elder, *Aust. N. Z. J. Ophthalmol.* **1997**, 25, 255–263.
- [46] Augenärztenetz Südpfalz, "Behandlung des Grauen Stars," can be found under <http://www.augenaerztenetz-suedpfalz.de/operationen/grauer-star/behandlung/>, **2014** [accessed 2017-11-20].
- [47] C. Ohrloff, T. Kohnen, G. Duncker, *11. Kongreß Der Deutschsprachigen Gesellschaft Für Intraokularlinsen-Implantation Und Refraktive Chirurgie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [48] T. R. Mazzocco, G. M. Rajacich, E. Epstein, *Soft Implant Lenses in Cataract Surgery*, SLACK, **1986**.
- [49] A. K. Bajpai, J. Bajpai, R. K. Saini, P. Agrawal, A. Tiwari, *Smart Biomaterial Devices: Polymers in Biomedical Sciences*, Boca Raton, FL, **2016**.
- [50] D. Sanders, J. A. Vukich, *Cornea* **2006**, 25, 1139–1146.
- [51] STAAR Surgical Company, "EVO Visian ICL," can be found under <https://de.discovericl.com/>, **2017** [accessed 2017-11-19].
- [52] J. L. Alio, J. J. Perez-Santonja, *Refractive Surgery with Phakic IOLs: Fundamentals and Clinical Practice*, Jaypee Brothers Medical Publishers Ltd, New Delhi, **2013**.
- [53] D. C. Brown, S. L. Ziemba, *J. Cataract Refract. Surg.* **2001**, 27, 833–840.
- [54] S. McIntyre, L. Werner, N. Mamalis, *Surg. Today* **2011**, 39–44.
- [55] D. Bozukova, C. Pagnouille, C. Jérôme, *J. Cataract Refract. Surg.* **2013**, 39, 1404–1414.
- [56] D. Ratna, J. Karger-Kocsis, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 254–269.
- [57] S. Maedel, N. Hirschall, Y.-A. Chen, O. Findl, *J. Cataract Refract. Surg.* **2013**, 39, 1810–1817.
- [58] J. H. Sun, K. R. Sung, S.-C. Yun, M. H. Cheon, H. W. Tchah, M. J. Kim, J. Y. Kim, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2012**, 53, 2607–10.
- [59] J. Reiner, in *6. Kongreß Der Deutschsprachigen Gesellschaft Für Intraokularlinsen Implant.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 71–73.
- [60] K. Singh, *Small Incision Cataract Surgery*, Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, **2010**.
- [61] F. H. Namdaran, A. R. LeBoeuf, *Flexible, High Refractive Index Polymers*, **1995**, 5,403,901.
- [62] Benz Research & Development, *Intraocular Lens Materials & Manufacturing Technology* **2013**.
- [63] J. M. Schmidbauer, L. Werner, D. J. Apple, S. K. Pandey, A. M. Izak, R. H. Trivedi, T. A. Macky, G. U. Auffarth, Q. Peng, S. N. Arthur, et al., *Klin. Monbl. Augenheilkd.* **2001**, 218, 586–594.
- [64] A. Chang, M. Kugelberg, *J. Cataract Refract. Surg.* **2015**, 41, 1199–1204.

- [65] C. Pagnouille, D. Bozukova, L. Gobin, V. Bertrand, M.-C. Gillet-De Pauw, *J. Cataract Refract. Surg.* **2012**, *38*, 1271–1277.
- [66] M. Tetz, M. R. Jorgensen, *Curr. Eye Res.* **2015**, *40*, 969–981.
- [67] VSY Biotechnology, “enova: Glistening-Free Hydrophobic Acrylic IOL,” **2015**.
- [68] Glaucoma Research Foundation, “Eye Anatomy,” can be found under <https://www.glaucoma.org/glaucoma/anatomy-of-the-eye.php>, **2017** [accessed 2017-11-10].
- [69] Carl Zeiss AG, “Optische Kenngrößen,” can be found under https://www.zeiss.de/vision-care/de_de/eye-care-professionals/optisches-wissen/optisches-basiswissen/optik-auge/optische-kenngroessen.html, **2017** [accessed 2017-02-05].
- [70] M. Comte, P. Marques, *Ophthalmische Gläser Mit Hohem Brechungsindex Und Multifokale Korrekturlinsen Aus Diesen Gläser*, **2003**, EP 0979216 B.
- [71] T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, T. Takaya, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 45–49.
- [72] H. Zhao, M. A. Mainster, *Br. J. Ophthalmol.* **2007**, *91*, 1225–1229.
- [73] M. C. Wheeler, “Kromatisk aberrasjon,” can be found under <http://hotinfo.site/2016/03/22/lynda-com-artikkelen-center-kromatisk-aberrasjon/>, **2016** [accessed 2016-06-28].
- [74] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886–4893.
- [75] W. E. Douglas, A. K. Kar, C. Wang, *Polymer (Guildf)*. **1998**, 2125–2126.
- [76] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [77] R. L. Lindstrom, N. Doddi, *J. Cataract Refract. Surg.* **1986**, *12*, 285–289.
- [78] T. Kohnen, B. Dick, K. W. Jacobi, *Ophthalmologie* **1995**, *92*, 293–296.
- [79] M. Amon, B. Wetzel, C. Bernhart, G. Kahraman, *Spektrum der Augenheilkd.* **2016**, *30*, 208–212.
- [80] B. Dick, T. Kohnen, K. Jacobi, *Klin. Monbl. Augenheilkd.* **1995**, *206*, 460–466.
- [81] M. Curatolo, A. Scuderi, T. Tornetta, A. Licciardello, C. La Rosa, G. Marletta, *Acta Ophthalmol.* **2010**, *88*.
- [82] R. H. Trivedi, L. Werner, D. J. Apple, S. K. Pandey, a M. Izak, *Eye (Lond)*. **2002**, *16*, 217–41.
- [83] O. F. Scheiffarth, K. Ludwig, R. Birngruber, V. P. Gabel, L. v. Meyer, *Graefe’s Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.* **1984**, *222*, 43–44.
- [84] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley/VCH, Weinheim, **2013**.
- [85] K. Hentschel, *Arch. Hist. Exact Sci.* **2001**, *55*, 297–344.
- [86] T. F. Institut für Metallkunde, “Hagen-Rubens Relation,” **2003**.
- [87] L. Jahn, A. Schwab, *Tech. Univ. Dresden, Fachrichtung Phys.* **2005**, *12*.
- [88] R. Clausius, *Die Mechanische Behandlung Der Electricität*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1879**.
- [89] O. F. Mossotti, *Discussione Analitica Sull’influenza Che l’azione Di Un Mezzo Dielettrico Ha Sulla Distribuzione Dell’elettricità Alla Superficie Di Più Corpi Elettrici Disseminati in Esso*, Memorie Di Mathematica E Di Fisica Della Società Italiana Della Scienza Residente In Modena, Modena, **1850**.
- [90] H. A. Lorentz, *Ann. Phys.* **1880**, *245*, 641–665.
- [91] L. Lorenz, *Ann. Phys.* **1880**, *247*, 70–103.
- [92] X. Ling, T. Yi-dong, H. Capacity, T. Conductivity, M. Kuwahara, O. Suzuki, D. R. Spectroscopy, S. Wen-feng, W. Xin-ke, **2002**.
- [93] A. M. El Sayed, W. M. Morsi, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 5378–5387.
- [94] T. C. Higgs, R. A. Young, *High Refractive Index Polymer Composition for Ophthalmic Applications*, **2013**.
- [95] N. V. Ushakov, N. A. Pritula, A. I. Rebrov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1372–1376.
- [96] P. Schaaf, J. Große-Knetter, “Das Prismen- und Gitterspektrometer,” can be found under <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/4318>, **2010** [accessed 2017-12-15].
- [97] H. Hovestadt, *Jena Glass and Its Scientific and Industrial Applications*, Macmillan And Co., London, **1902**.
- [98] ISO 7944:1998, *Optics and Optical Instruments - Reference Wavelengths*, **1998**.

- [99] H. Gross, "Design and Correction of optical Systems, Part 2: Materials," **2012**.
- [100] J. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907.
- [101] Z. Wang, Z. Lu, C. Mahoney, J. Yan, R. Ferebee, D. Luo, K. Matyjaszewski, M. R. Bockstaller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7515–7522.
- [102] T. C. Higgs, R. A. Young, *Monomers for Use in a Polymerizable Composition and High Refractive Index Polymer for Ophthalmic Applications*, **2016**.
- [103] K. N. Shilpa, K. S. Nithin, S. Sachhidananda, B. S. Madhukar, Siddaramaiah, *J. Alloys Compd.* **2017**, *694*, 884–891.
- [104] A. Nebioglu, J. A. Leon, I. V. Khudyakov, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2155–2159.
- [105] E. K. Macdonald, M. P. Shaver, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 6–14.
- [106] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1915–1929.
- [107] H. M. Reinhardt, D. Recktenwald, H.-C. Kim, N. A. Hampp, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 9971–9978.
- [108] F. Papadimitrakopoulos, P. Wisniecki, D. E. Bhagwagar, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2928–2933.
- [109] S. Gause, A. Chauhan, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 327–339.
- [110] W. Guba, M. De, H. Hilpert, H. Mauser, S. Cn, A. Thomas, B. Ch, T. Woltering, F. De, W. Wostl, *United States Patent Application Publication (10) Pub . No . : US 2012 / 0238548 A L*, **2012**.
- [111] M. P. Patel, K. W. M. Davy, M. Braden, *Biomaterials* **1992**, *13*, 643–645.
- [112] P. N. Prasad, *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, Springer Science+Business Media, New York, **1994**.
- [113] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., New York, **1999**.
- [114] Chemical Society of Japan, *Chemical Handbook Basic II*, Maruzen, Tokyo, **1979**.
- [115] A. Tiwari, M. D. Soucek, *Concise Encyclopedia of High Performance Silicones*, John Wiley & Sons, Ltd, **2014**.
- [116] N. Schön, "Grundlagen der Instrumentellen Analytik," can be found under http://www2.h-da.de/cub/fileadmin/prof_folders/n.schoen/naturstoffe/Spektroskopie_W11.pdf, **2011** [accessed 2014-11-28].
- [117] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie: Chemie Basiswissen II*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [118] J. Sun, J.-G. Cheng, W.-Q. Zhu, S.-J. Ren, H.-L. Zhong, D.-L. Zeng, J.-P. Du, E.-J. Xu, Y.-C. Liu, Q. Fang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5616–5625.
- [119] L. Paelke, H. S. Kitzerow, P. Strohrriegl, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 1–3.
- [120] N. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6361–6366.
- [121] Y. Tojo, Y. Arakwa, J. Watanabe, G. Konishi, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3807.
- [122] K. Nakabayashi, T. Imai, M. C. Fu, S. Ando, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5849–5856.
- [123] R. A. Gaudiana, R. A. Minns, H. G. Rogers, *High Refractive Index Polymers*, **1992**, US 5,132,430.
- [124] J. E. McGrath, L. Rasmussen, A. R. Shultz, H. K. Shobha, M. Sankarapandian, T. Glass, T. E. Long, A. J. Pasquale, *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 4042–4057.
- [125] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845–851.
- [126] M. Tehrani, H. B. Dick, B. Wolters, T. Pakula, E. Wolf, *Ophthalmologica* **2004**, *218*, 57–63.
- [127] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner, *Werkstoffe*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [128] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften Und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [129] Kern GmbH, "Kristallisationsgrad," can be found under <https://www.kern.de/de/kunststofflexikon/kristallisationsgrad>, **2018** [accessed 2018-01-09].
- [130] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, **1999**.
- [131] G. L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2006**.
- [132] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materialwissenschaften Und Werkstofftechnik: Eine Einführung*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2012**.
- [133] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2004**.
- [134] S. Livshin, M. S. Silverstein, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1630.

- [135] F. Johannaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, Carl Hanser Verlag, München, **2004**.
- [136] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere Und Synthesen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**.
- [137] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science: Glass-Rubber Transition Behavior*, **2005**.
- [138] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch Für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler Und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [139] R. P. White, J. E. G. Lipson, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3987–4007.
- [140] S. Alavi, S. Thomas, K. P. Sandeep, N. Kalarikkal, J. Varghese, S. Yaragalla, *Polymers for Packaging Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2014**.
- [141] Tec. Lehrerfreund, “Kunststoffe (1),” can be found under <https://www.lehrerfreund.de/technik/1s/kunststoffe-1/4287>, **2014** [accessed 2017-11-18].
- [142] M. Kaloudis, T. Schreck, “Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse DMTA,” **2002**.
- [143] I. M. Ward, J. Sweeney, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, **2013**.
- [144] M. Buschbaum, “Mechanische Eigenschaften,” **2008**.
- [145] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- Und Oszillations-Rheometern*, Vincentz Network, Hannover, **2012**.
- [146] E. Parparita, C. N. Cheaburu, C. Vasile, *Cellul. Chem. Technol.* **2012**, *46*, 571–581.
- [147] T. A. Luckenbach, “DMTA: Dynamic Mechanical Thermal Analysis,” **2001**.
- [148] H. K. Cammenga, M. Eppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1284–1301.
- [149] F. Noll, M. Schäfer, “Temperaturabhängigkeit der Spezifischen Wärme von Festkörpern,” **2010**.
- [150] R. Woelke, *Polymere Und Deren Anwendung in Faseroptischen Detektoren*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **2001**.
- [151] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Science + Business Media, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [152] W. Meesiri, J. Menczel, U. Gaur, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 719–728.
- [153] Georg-August-Universität Göttingen, “Charakterisierung von Polymeren mit der DSC,” **2004**.
- [154] J. A. Esquivel-Guzmán, G. Zaragoza-Galán, J. Ortíz-Palacios, E. Rivera, *Des. Monomers Polym.* **2012**, *15*, 561–574.
- [155] S. A. Mirnezami, M. R. Jafarabadi, M. Abrishami, *J. Lasers Med. Sci.* **2013**, *4*, 175–181.
- [156] X.-J. Wang, Q.-F. Zhou, *Liquid Crystalline Polymers*, **2004**.
- [157] S. Corneillie, M. Smet, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 850–867.
- [158] L.-P. Blanchard, J. Hesse, S. L. Malhotra, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3170–3175.
- [159] R. Steendam, M. J. Van Steenberghe, W. E. Hennink, H. W. Frijlink, C. F. Lerk, *J. Control. Release* **2001**, *70*, 71–82.
- [160] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581–591.
- [161] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley/VCH, Weinheim, **2005**.
- [162] J. Moreno-Montañés, A. Alvarez, R. Rodríguez-Conde, A. Fernández-Hortelano, *J. Cataract Refract. Surg.* **2003**, *29*, 1980–1984.
- [163] D. J. Apple, Q. Peng, S. N. Arthur, L. Werner, J. H. Merritt, L. G. Vargas, D. S. M. Hoddinott, M. Escobar-gomez, J. M. Schmidbauer, *Ophthalmology* **2002**, *6420*, 1666–1675.
- [164] A. Frohn, H. B. Dick, A. J. Augustin, F. H. Grus, *Ophthalmology* **2001**, *108*, 1999–2004.
- [165] T. Kohnen, G. K. Lang, G. E. Lang, in *Schlaglicht Augenheilkd. Linse, Katarakt Und Refraktive Chir.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [166] G. Kahraman, H. Schrittwieser, M. Walch, F. Storch, K. Nigl, C. Ferdinando, M. Amon, *Br. J. Ophthalmol.* **2014**, *98*, 905–909.
- [167] F. H. Öner, O. A. Saatci, S. Sarioğlu, İ. Durak, S. Kaynak, M. Çabuk, *Ophthalmologica* **2003**, *217*, 124–128.

- [168] P. G. Ursell, D. J. Spalton, M. V. Pande, E. J. Hollick, S. Barman, J. Boyce, K. Tilling, *J. Cataract Refract. Surg.* **1998**, *24*, 352–360.
- [169] S. Nakanome, H. Watanabe, K. Tanaka, T. Tochikubo, *J. Cataract Refract. Surg.* **2008**, *34*, 80–86.
- [170] K. Kato, M. Nishida, H. Yamane, K. Nakamae, Y. Tagami, K. Tetsumoto, *J. Cataract Refract. Surg.* **2001**, *27*, 1493–1498.
- [171] R. E. Fenzl, J. P. Gills III, J. P. Gills, *Curr. Opin. Ophthalmol.* **2000**, *11*, 73–76.
- [172] H. Eleftheriadis, J. Marcantonio, G. Duncan, C. Liu, *Br. J. Ophthalmol.* **2001**, *85*, 830–6.
- [173] D. K. Dhaliwal, N. Mamalis, R. J. Olson, A. S. Crandall, P. Zimmermann, O. C. Alldredge, F. J. Durcan, O. Omar, *J. Cataract Refract Surg.* **1996**, *22*, 452–457.
- [174] O. Omar, A. Pirayesh, N. Mamalis, R. J. Olson, *J. Cataract Refract. Surg.* **1998**, *24*, 107–113.
- [175] J. K. Stille, *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 862.
- [176] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953**.
- [177] W. H. Carothers, J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2560–2570.
- [178] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548–2559.
- [179] A. K. Mohanty, D. Das, A. K. Panigrahi, M. Misra, *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1889–1892.
- [180] R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, E. E. Magat, *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 329–336.
- [181] S. V Winogradowa, S. A. Siling, **1976**, 1927, 1905–1927.
- [182] I. Karapanagiotis, D. Grosu, D. Aslanidou, K. E. Aifantis, *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–9.
- [183] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur Und Synthesen, Sechste Auflage*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**.
- [184] C. Duval-Terrié, L. Lebrun, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 443.
- [185] L. Toman, M. Janata, J. Spěvák, P. Vlček, P. Látalová, A. Sikora, B. Masař, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3823–3830.
- [186] Y. Doi, T. Koyama, K. Soga, *Die Makromol. Chemie* **1985**, *186*, 11–15.
- [187] Arizona State University, “Polymers,” can be found under <http://www.asu.edu/courses/chm233/notes/radicals/radicalsRL2/polymer.html>, **2017** [accessed 2017-12-20].
- [188] A. Agarwal, A. Agarwal, S. Jacob, *Phacoemulsification*, Jaypee Brothers Medical Publishers Ltd, New Delhi, **2012**.
- [189] E. Murtezi, M. Ciftci, Y. Yagci, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 588–594.
- [190] M. Trujillo, S. M. Newman, J. W. Stansbury, *Dent. Mater.* **2004**, *20*, 766–777.
- [191] S. H. Dickens, J. W. Stansbury, K. M. Choi, C. J. E. Floyd, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6043–6053.
- [192] E. Wintermantel, S.-W. Ha, *Medizintechnik Mit Biokompatiblen Werkstoffen Und Verfahren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.
- [193] J. W. Stansbury, *J. Esthet. Dent.* **2000**, *12*, 300–308.
- [194] J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, J. F. Rabek, *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 5219–5226.
- [195] J. Jakubiak, J. Nie, L. a Linden, J. F. Rabek, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 876–886.
- [196] W. R. Laredo, *UV-Absorbers for Ophthalmic Lens Materials*, **2013**, 8,475,691 B2.
- [197] S. H. Chang, O. Nishi, K. Nishi, J. Kaeni, K. Chuang, *Intraocular Lens System with Injectable Accommodation Material*, **2015**, 9,005,282 B2.
- [198] D. H. Sliney, *J. Cataract Refract. Surg.* **1987**, *13*, 296–301.
- [199] G. A. Peyman, H. D. Sloan, J. Lim, *Am. Intra-Ocular Implant Soc. J.* **1982**, *8*, 357–360.
- [200] Medizinischer Dienst des Spitzenverbandes Bund der Krankenkassen e.V., *Blaulichtfilter-Intraokularlinsen Medizinischer Nutzen, Qualität Und Wirtschaftlichkeit*, **2009**.
- [201] D. Bozukova, C. Pagnouille, R. Jérôme, C. Jérôme, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2010**, *69*, 63–83.
- [202] A. J. Augustin, “Kataraktoperation und altersbedingte Makuladegeneration,” **2004**.
- [203] D. Schmitz, *Polymeregebundene Chromophore: Optische Kraftsensoren Und Photoprotektive Komponenten in Gelben Intraokularlinsen*, **2009**.
- [204] R. Menapace, in *Aktuelle Kontroverse – pro Contra YAG-Kapsulotomie – Und? CONTRA*, Nürnberg, **2014**.

- [205] M. R. Tetz, C. Nimsger, *J. Cataract Refract Surg.* **1999**, *25*, 1662–1674.
- [206] A. C. Terry, W. J. Stark, A. E. Maumenee, W. Fagadau, *Am. J. Ophthalmol.* **1983**, *96*, 716–720.
- [207] C. Mittermayer, D. Anderheiden, S. Hauptmann, M. C. Knorz, P. Kaden, H. A. Richter, M. Wirtz, W. Hunold, C. F. Kreiner, H. Höcker, in *5. Kongress Der Deutschsprachigen Gesellschaft Für Intraokularlinsen Implant.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1991**, pp. 690–697.
- [208] K. H. Eibl-Lindner, R. Liegl, C. Wertheimer, A. Kampik, *Ophthalmologe* **2013**, *110*, 990–994.
- [209] F. Fiedler, L. Müller, M. Seifert, “Biofunktionalisierung von Implantatwerkstoffen durch Laserstrukturierung,” **2013**.
- [210] S. Kang, M. J. Kim, S. H. Park, C. K. Joo, *Eur. J. Ophthalmol.* **2008**, *18*, 377–383.
- [211] R. E. Glick, J. Deacon, B. W. Kent, *Cast Molding of Intraocular Lenses*, **1994**, US 5,620,720.
- [212] AIOL (6978) Eurostars, “Advanced IntraOcular Lenses through low cost cast moulding,” can be found under <https://www.era-learn.eu/network-information/networks/eurostars/cut-off-13-3-2014/advanced-intraocular-lenses-through-low-cost-cast-moulding>, **2012** [accessed 2018-01-12].
- [213] P. D. Hamilton, N. Ravi, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2014**, *55*, 3746.
- [214] J. L. Alió, J. L. Alió del Barrio, A. Vega-Estrada, *Eye Vis.* **2017**, *4*, 16.
- [215] G. U. Auffarth, B. C. Thomas, “Akkommodative IOLs : Was gibt es Neues ?,” **2011**.
- [216] C. F. Lovisolo, D. Z. Reinstein, *Surv. Ophthalmol.* **2005**, *50*, 549–587.
- [217] K. E. Smith, S. Sawicki, M. A. Hyjek, S. Downey, K. Gall, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 5112–5123.
- [218] L. Werner, S. Abdel-Aziz, C. Cutler Peck, B. Monson, L. Espandar, B. Zaugg, J. Stringham, C. Wilcox, N. Mamalis, *J. Cataract Refract. Surg.* **2011**, *37*, 378–385.
- [219] M. B. Neiman, *Aging and Stabilization of Polymers*, Springer Science & Business Media, New York, **1968**.
- [220] T. Oshika, S. Tsuboi, S. Yaguchi, F. Yoshitomi, T. Nagamoto, K. Nagahara, K. Emi, *Ophthalmology* **1994**, *101*, 1183–1190.
- [221] H. Finkelmann, G. Rehage, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1980**, *1*, 31–34.
- [222] O. Zobel, M. Eckl, P. Strohhriegl, M. Eckl, P. Strohhriegl, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 911–914.
- [223] I. K. Moon, D. Yoo, H. S. Moon, D.-H. Shin, W. S. Jahng, H. Chun, N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *349*, 43–46.
- [224] N. J. Kim, H. Chun, I. K. Moon, W. J. Joo, N. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 571–574.
- [225] K. D. Belfield, C. Chinna, O. Najjar, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2918–2924.
- [226] R. A. Gaudiana, R. A. Minns, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1991**, *28*, 831–842.
- [227] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier B.V., Amsterdam, **2009**.
- [228] T. Wang, H. Ye, X. Zhang, J. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 15832–15838.
- [229] J. Xu, W. Zhu, L. Jiang, J. Xu, Y. Zhang, Y. Cui, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72736–72744.
- [230] J. Xu, W. Zhu, L. Zhang, Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42491.
- [231] Advanced Chemistry Development Inc., **2016**, version 2016.2.
- [232] D. R. Lide, G. W. A. Milne, *Handbook of Data on Common Organic Compounds - Vol. I*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1995**.
- [233] E. C. Creencia, T. Horaguchi, **2006**, 2–7.
- [234] K. T. Serijan, P. H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4766–4769.
- [235] E. Mogalian, K. Sepassi, P. B. Myrdal, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2008**, *34*, 930–935.
- [236] W. Paulus, *Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*, Springer Science+Business Media, Dordrecht, **1993**.
- [237] N. H. Nordin, M. R. Ramli, N. Othman, Z. Ahmad, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41654.
- [238] M. Schraub, S. Soll, N. Hampp, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1714–1721.
- [239] B. D. Karstedt, *Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes*, **1973**, 3,775,452.
- [240] P. J. Pérez, *Advances in Organometallic Chemistry, Band 64*, Academic Press, Cambridge, USA, **2015**.
- [241] Z. Pan, M. Liu, C. Zheng, D. Gao, W. Huang, *Chinese J. Chem.* **2017**, *35*, 1227–1230.
- [242] A. A. Farah, W. J. Pietro, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6057–6072.

- [243] D. Bogdal, M. Pajda, J. Sanetra, M. Pokladko, K. Matras, A.-J. Attias, J.-L. Fave, *Macromol. Symp.* **2008**, 268, 110–114.
- [244] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [245] Georg Thieme Verlag, “Römpp Online,” can be found under <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/>, **2017** [accessed 2017-11-13].
- [246] P. Stroehriegl, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 771–775.
- [247] C. Poga, P. M. Lundquist, V. Lee, R. M. Shelby, R. J. Twieg, D. M. Burland, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1047–1050.
- [248] T. Suzuki, S. Xu, *Carbazolyl-Functional Linear Polysiloxanes, Silicone Composition, and Organic Light-Emitting Diode*, **2005**, WO 2005/019308 A1.
- [249] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [250] DIN EN ISO 14971:2013-04, *Medizinprodukte - Anwendung Des Risikomanagements Auf Medizinprodukte*, **2013**.
- [251] Sigma Aldrich, “Product Information: Poly(9H-carbazole-9-ethyl methacrylate),” can be found under <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/596876>, **2017** [accessed 2017-10-29].
- [252] Y.-J. Tsai, I.-K. Chen, *Photosensitive Resin Composition and Application Thereof*, **2017**, US 9,606,436 B2.
- [253] Y. Wada, H. Sugiura, S. Ito, M. Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu* **1997**, 54, 560–565.
- [254] F.-S. Du, Z.-C. Li, W. Hong, Q.-Y. Gao, F.-M. Li, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, 38, 679–688.
- [255] J. Jaglarz, T. Wagner, J. Cisowski, J. Sanetra, *Opt. Mater. (Amst)*. **2007**, 29, 908–912.
- [256] R. F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.* **1963**, 36, 1303–1421.
- [257] W. A. Lee, G. J. Knight, *Br. Polym. J.* **1970**, 2, 73–80.
- [258] H. G. Jiang, J. Baram, *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, 208, 232–238.
- [259] P. Camelio, V. Lazzeri, B. Waegell, C. Cypcar, L. J. Mathias, *Macromolecules* **1998**, 31, 2305–2311.
- [260] A. J. Hopfinger, M. G. Koehler, R. A. Pearlstein, S. K. Tripathy, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, 26, 2007–2028.
- [261] A. A. Askadskii, T. A. Matseevich, V. A. Markov, *Polym. Sci. Ser. A* **2016**, 58, 506–516.
- [262] J. Bicerano, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1996**, 36, 161–196.
- [263] M. H. Keshavarz, K. Esmaeilpour, H. Taghizadeh, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, 126, 1787–1796.
- [264] B. E. Mattioni, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, 42, 232–240.
- [265] W. Sellmeier, *Ann. der Phys. und Chemie* **1871**, 219, 272–282.
- [266] M. Nakajima, T. Hiraoka, T. Yamamoto, S. Takagi, Y. Hirohara, T. Oshika, T. Mihashi, *PLoS One* **2016**, 11, 1–22.
- [267] G. Engelhardt, H. Kriegsmann, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1964**, 330, 155–163.
- [268] J. Lal, G. S. Trick, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1964**, 2, 4559–4572.
- [269] E. H. Immergut, H. F. Mark, *Plast. Plast. Process.* **1965**, 48, 1–26.
- [270] Polymer Properties Database, “Glass Transition Temperatures,” can be found under [http://polymerdatabase.com/polymer physics/Polymer Tg.html](http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tg.html), **2015** [accessed 2018-01-05].
- [271] X. L. Yu, W. H. Yu, X. Y. Wang, *J. Struct. Chem.* **2009**, 50, 821–826.
- [272] D. J. Broer, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 59–74.
- [273] E. R. Beckel, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2005**, 38, 3093–3098.
- [274] A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules* **1995**, 4, 3617–3624.
- [275] S.-Y. Han, J. W. Choi, J. Yang, C. H. Chae, J. Lee, H. Jung, K. Lee, J. Du Ha, H. R. Kim, S. Y. Cho, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, 22, 2837–2842.
- [276] H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2541–2544.
- [277] S. Budavari, *The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, Merck And Co., Rahway, NJ, **1989**.
- [278] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3577–3578.

- [279] United States National Library of Medicine, "ChemIDplus," can be found under <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/580-51-8>, **2017** [accessed 2017-07-06].
- [280] J. Houben, T. Weyl, *Methoden Der Organischen Chemie: Heterene II - Teil 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [281] W. Uhl, A. Kyriatsoulis, in *Namen- Und Schlagwortreaktionen Der Org. Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1984**, pp. 184–186.
- [282] G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [283] M. Obama, Y. Oodera, N. Kohama, T. Yanase, Y. Saito, K. Kusano, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 1–5.
- [284] D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 120–125.
- [285] R. H. Wiley, G. M. Brauer, *J. Polym. Sci.* **1948**, *3*, 455–461.
- [286] R. H. Wiley, G. M. Brauer, *J. Polym. Sci.* **1948**, *3*, 647–651.
- [287] J. He, W. Liu, Y.-X. Huang, *PLoS One* **2016**, *11*, e0151454.
- [288] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7560–7565.
- [289] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley InterScience (Online Service), **2006**.
- [290] L. Y. Tyng, M. R. Ramli, M. B. H. Othman, R. Ramli, Z. A. M. Ishak, Z. Ahmad, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 382–389.
- [291] A. Schwabauer, Mechanische Analyse des Vernetzeinflusses auf weiche Acrylpolymerer (Masterarbeit), **2017**.
- [292] A. Mougharbel (Human Optics), *Glistening von Hydrophoben Acryl-IOLs*, **2015**.
- [293] C. Freeman, D. L. Jinkerson, M. Karakelle, A. R. Leboeuf, *High Refractive Index Ophthalmic Device Materials*, **2002**, 6,353,069.
- [294] X. Jiang, D. Schlueter, W. Laredo, *Soft Acrylic Materials with High Refractive Index and Minimized Glistening*, **2015**.
- [295] A. R. Robertson, *Color Res. Appl.* **1977**, *2*, 7–11.
- [296] H. Müller, W. Müller, M. Wehner, H. Liewald, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [297] J. Träger, J. Heinzer, H.-C. Kim, N. Hampp, in *SPIE-OSA Biomed. Opt. Ther. Laser Appl. Laser-Tissue Interact. III* (Ed.: A. Vogel), **2007**, p. 66321F.
- [298] J. Träger, J. Heinzer, H. C. Kim, N. Hampp, *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 177–183.
- [299] J. Träger, Promotion Jens Träger, **2008**.
- [300] X. Li, D. Kelly, J. M. Nolan, J. L. Dennison, S. Beatty, *Eye* **2017**, *31*, 258–272.
- [301] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF Handbook - Basics of Coating Technology*, Münster, **2018**.
- [302] W. Risse, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4029–4033.
- [303] A. Schulz, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [304] E. Buck, Z. J. Song, D. Tschaen, P. G. Dormer, R. P. Volante, P. J. Reider, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1623–1626.
- [305] P. Wipf, J.-K. Jung, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6319–6337.
- [306] T. Miao, L. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 95–99.
- [307] F. Theil, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 2345–2347.
- [308] D. R. Arnold, A. M. D. P. Nicholas, M. S. Snow, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1150–1155.
- [309] N. Takeda, T. Isobe, N. Tokitoh, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 549–556.
- [310] M. R. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2013**.
- [311] C. Sousa, P. J. Silva, *European J. Org. Chem.* **2013**, 5195–5199.
- [312] V. Prey, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1941**, *7*, 1219–1225.
- [313] T. M. Kosak, H. A. Conrad, A. L. Korich, R. L. Lord, *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7460–7467.
- [314] R. Matzdorf, "Experimentalphysik II, Optik: Elektromagnetische Wellen in Materie," **2008**.
- [315] B. Wang, G. L. Wilkes, J. C. Hedrick, S. C. Liptak, J. E. McGrath, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3449–3450.

- [316] B. Bömer, H. Hagemann, *Angew. Makromol. Chemie* **1982**, *109*, 285–293.
- [317] J. Y. Shin, J. Y. Park, C. Liu, J. He, S. C. Kim, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 801–814.
- [318] S. Helmstetter, T. Badur, N. Hampp, *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 249.
- [319] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 373–383.
- [320] T. G. Fox, *Am. Phys. Soc. Ser. II* **1956**, *1*, 123.
- [321] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3152–3155.
- [322] R. A. Finnegan, J. J. Mattice, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 1015–1026.
- [323] F. Effenberger, R. Gutmann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1089–1102.
- [324] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 449–456.
- [325] P. Wipf, J. P. Maciejewski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4383–4386.
- [326] W. A. L. Van Otterlo, G. L. Morgans, L. G. Madeley, S. Kuzvidza, S. S. Moleele, N. Thornton, C. B. De Koning, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7746–7755.
- [327] H. Sharma, S. Santra, J. Debnath, T. Antonio, M. Reith, A. Dutta, *Bioorganic Med. Chem.* **2014**, *22*, 311–324.
- [328] N. Naga, H. Sakai, C. Usui, H. Tomoda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3542–3552.
- [329] D. P. Vanderbilt, *Composite Intraocular Lens*, **1993**, 5,217,491.
- [330] J. I. Weinschenk, *Method for Making an Accommodating Intraocular Lens*, **2003**, 6,555,030.
- [331] J. Wang, M. L. Du, C. S. Xu, H. Zhu, Y. Q. Fu, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2012**, *51*, 2462–2472.
- [332] ATSDR, “Tin and Tin Compounds, 2. Relevance To Public Health,” **2005**.
- [333] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda, *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60–72.
- [334] National Toxicology Program, “Organotin toxicity,” **2000**.
- [335] I. K. Moon, C. S. Choi, N. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *202*, 57–62.
- [336] W. Liu, J. Ji, H. Chen, C. Ye, *PLoS One* **2014**, *9*, e90646.
- [337] M. Schraub, H. C. Kim, N. Hampp, *Eur. Polym. J.* **2014**, *51*, 21–27.

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Hampp danken, dass ich meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe und einem solch spannenden Themengebiet anfertigen durfte. Dies gilt darüber hinaus auch für die langjährige Betreuung und die Erstellung des Erstgutachtens der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Greiner danke ich vielmals für die Erstellung des Zweitgutachtens meiner Promotionsarbeit.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hampp, den Mitarbeitern der Firma *ACTIOL GmbH* und den Mitarbeitern der Firma *HumanOptics AG*, mit denen ich die Möglichkeit hatte im Rahmen unseres gemeinsamen BMBF-Verbundprojektes zusammenzuarbeiten.

Mein Dank gilt auch den Studenten, welche mich im Rahmen ihrer Vertiefungspraktika bei meiner Forschung tatkräftig unterstützt haben. Dabei sind, in chronologischer Reihenfolge, Saskia Döhring, Patrick Szabo, Tobias Kranz, Tobias Weimer, Miriam Leonowicz, Felix Klein, Viola Krein, Katharina Rimbach, Daniel Grigjanis, Diemo Renz, Christine Schlutt, Joshua Stoll und Janek Bernzen zu nennen.

Darüber hinaus danke ich auch jenen Studenten, mittlerweile Kollegen, mit denen ich im Rahmen ihrer Masterarbeiten und der damit verbundenen Betreuung noch intensiver und jeweils über ein halbes Jahr wissenschaftlich zusammenarbeiten konnte. Hier geht mein Dank an Patrick Szabo, Nikolai Bieniek und Diemo Renz.

Ein großer Dank gebührt auch den wissenschaftlichen Assistenten Nina Schneider und Philipp Kahler und der Auszubildenden Theresa Röder, die mich bei zahlreichen Analysen, Synthesen und chromatographischen Aufreinigungen stark unterstützt haben.

Ich danke meinen Kollegen Simon Helmstetter und Christian Dams für die langjährige Zusammenarbeit, fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen und das gute Arbeitsklima in unserem gemeinsamen Büro.

Ich danke all jenen, die mich bei meiner Suche nach Rechtschreibfehlern unterstützt haben, insbesondere Frank Noll, Felix Klein, Christian Dams, Nikolai Bieniek und Patrick Szabo.

Mein Dank geht auch an Simon Biesenroth, Jacqueline Winkler, Andreas Schwabauer und Nima Heidary für die äußerst unterhaltsame gemeinsame Zeit.

Ein sehr großes Dankeschön gebührt meinen Eltern, die mich während meines Studiums in jeder denkbaren Weise unterstützt und mir dieses somit erst ermöglicht haben.

Abschließend möchte ich meiner Verlobten Sophie für ihre riesige Unterstützung während den Jahren meiner Promotion danken. Ich bin dankbar, dass wir so zahllose wunderbare Momente zusammen erleben durften und hoffentlich noch lange werden!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

*„Neuartige hochbrechende Polymere
für ophthalmologische Anwendungen“*

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 21.02.2019

Thorben Badur

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Badur, Thorben
Geburtsdatum: 17.09.1988 in Gießen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung und Studium

- 06/2014 – 07/2018 **Promotionsstudium am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg**
Titel der Dissertation: „Neuartige hochbrechende Polymere für ophthalmologische Anwendungen“ (AG Prof. Dr. N. Hampp)
Schwerpunkte: Monomerdesign, Substanzpolymerisation, Polymeranalytik
- 10/2011 – 03/2014 **Master of Science Chemie (Note: 1,6) Philipps-Universität Marburg**
Titel der Masterarbeit: „Ortsselektive photochemische Generierung von Metallnanopartikeln“ (Note: 1,0)
Schwerpunkte: Photochemische Reaktionen (SPA/TPA), Elektronenmikroskopie (SEM/TEM), Lasermaterialbearbeitung
- 10/2008 – 09/2011 **Bachelor of Science Chemie (Note: 2,4) Philipps-Universität Marburg**
Titel der Bachelorarbeit: „Synthese polymergeschützter wasserlöslicher Silbernanopartikel“ (Note: 1,0)
Schwerpunkte: Blockcopolymer-Synthese, Seitengruppenmodifikation
- 08/2001 – 06/2008 **Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,9) Liebigsschule Gießen**
Leistungskurse: Chemie und Mathematik