

Muschelinspirierte Polymerisation:
Über die vollsynthetische Variante der enzymaktivierten
Herstellung universeller Haftstoffe

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M.Sc., Jana Maria Krüger

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Peter A. Frensch, Ph.D. (kommissarisch)

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Hans G. Börner
 2. Prof. Stefan Hecht, Ph.D.
 3. Prof. Dr. Tanja Weil

Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2022

<https://doi.org/10.18452/24759>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2017 bis Mai 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hans G. Börner am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt. Im Zeitraum von Dezember 2018 bis November 2020 wurden die Arbeiten außerdem finanziell durch den Verband der Chemischen Industrie (Kekulé Stipendium, Nr. 102551) unterstützt.

Abstract

Adhesives are ubiquitous in our everyday life. They are used for household chores, in medical technology, for vehicle construction as well as in electronic and packaging industry, and enabled technological change as for example in lightweight construction approaches. However, there are still challenging areas of application, such as gluing in humid environments or under saltwater conditions. Interestingly, marine organisms, such as sandcastle worms, barnacles, and mussels, can cope with such conditions, which seem to be critical for technical glues. Mussels for example installed a complex protein glue containing a high proportion of the adhesion promoting amino acid derivative L-3,4-dihydroxyphenylalanine (Dopa). This mussel glue has been extensively investigated and provided inspiration for science and technology.

An enzyme-activated, mussel-inspired polymerization (MIPoly) was described by Börner et al. This polymerization process is inspired by both the adhesive properties of Dopa and the general hardening process of the mussel glue. The MIPoly is based on a Michael-type polyaddition of thiols to reactive quinone moieties, resulting in polymers with characteristic thiol-catechol-connectivities (TCCs) in the backbone. Both the high performance tyrosinase and the 14-mer peptide sequence that were used to demonstrate this first approach, represent bottle necks for further scale-up and ultimate technical applications. Within this thesis a chemical activated and peptide-free variant of the MIPoly is presented.

Initially, the chemically activated MIPoly of minimal peptide sequences was examined and the formation of the TCC-moieties was confirmed. The chemical activation decouples the peptide sequences from the need to meet tyrosinase substrate constraints. These synthesized TCC-peptide polymers adsorbed from aqueous buffer and even from 599 mM saline solution onto aluminum oxide surfaces to form stable films.

A completely synthetic variant of MIPoly was then investigated, in which both chemical activation and synthetic, non-peptide monomers can be used. Therefore, an AA+BB polyaddition approach was chosen in which bisquinones and dithiols were used as monomers. On the one hand the AA-BB approach allowed the usage of commercially available starting materials. On the other hand, it enabled the spatial and temporal separation of the oxidative formation of the bisquinones from the thiols and the actual polymerization. This avoids possible oxidative dimerization of thiols during the oxidation step. The detailed investigation of the MIPoly process, the formed TCC-polymers as well as low molecular model reactions enabled the verification of the TCC-formation and confirmed the Michael-type polyaddition mechanism. The chemically activated MIPoly allows a modular approach to be applied. This was shown by combining 5 different bisquinones with 8 different dithiols resulting in a platform of 40 TCC-polymers. In adhesive tests, the synthesized TCC-polymers showed adhesive properties on aluminum and poly(propylene). Furthermore, selected TCC-polymers could be used as underwater adhesives in seawater modeling aqueous environments.

Finally, the MIPoly was transferred to more complex systems. For example, the possible use of bio-based starting materials was investigated on a multifunctional model polymer.

Kurzzusammenfassung

Technische Klebstoffe sind weit verbreitet und finden im Haushalt, in der Medizin, im Fahrzeugbau sowie in der Elektro- oder Verpackungsindustrie vielfältige Anwendung. Und obwohl technische Klebstoffe wichtige Innovationen, wie zum Beispiel Fortschritte im Leichtbau für Flugzeuge und Elektromobilität, ermöglichten, gibt es immer noch problematische Anwendungsfelder. Zum Beispiel stellen Klebungen in Gegenwart von Wasser oder direkt unter Wasser eine besondere Herausforderung dar. Interessanterweise können marine Organismen, wie z.B. Sandburgenwürmer, Seepocken oder Muscheln, mit diesen, für technische Klebstoffe häufig kritischen, Bedingungen umgehen. Komplexe Proteinklebesysteme ermöglichen ihnen unter Wasser Klebungen auszubilden. Insbesondere das Klebesystem der Miesmuschel, welches einen hohen Anteil des haftungsverstärkenden Aminosäurederivats L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (Dopa) enthält, wurde umfassend erforscht und lieferte Inspirationen für die Entwicklung synthetischer Klebstoffe.

Börner und seine Mitarbeiter entwickelten eine enzymaktivierte muschelinspirierte Polymerisation (MIPoly), die sowohl durch die adhäsiven Eigenschaften des Dopas als auch durch einen spezifischen Reaktionsweg im Härtungsprozess des Muschelklebers inspiriert wurde. Die MIPoly verläuft als Michael-artige Polyaddition von Thiolen an Chinone, wodurch adhäsive Thiol-Catechol-Verknüpfungen (TCC) im Polymerrückgrat gebildet werden. Da bei diesem Ansatz sowohl die Verwendung der Hochleistungstyrosinase als auch der Einsatz einer 14-mer Peptidsequenz einen Flaschenhals für eine mögliche Hochskalierung und spätere technische Anwendung der MIPoly darstellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine vollsynthetische Variante der MIPoly entwickelt.

Hierfür wurde zunächst die chemisch aktivierte MIPoly kurzer Peptidsequenzen untersucht und die Ausbildung der TCCs bestätigt. Die gebildeten TCC-Peptidpolymere adsorbieren aus wässrigem Puffer und sogar aus 599 mM Salzlösung auf Aluminiumoxidoberflächen und bilden stabile Filme.

Anschließend wurde eine vollsynthetische Variante der MIPoly entwickelt, in der sowohl eine chemische Aktivierung als auch synthetische, nicht-peptidische Monomere eingesetzt werden können. Diese Variante der MIPoly wurde als AA+BB-Polyaddition von einfach synthetisierbaren Dichinonen mit kommerziell verfügbaren Dithiolen entwickelt. Der AA+BB-Ansatz ermöglicht die räumliche und zeitliche Trennung der oxidativen Bildung des Dichinons von der eigentlichen Polymerisation. So wird die Wahrscheinlichkeit für mögliche oxidative Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Bildung von Disulfidbrücken, reduziert. Die ausführliche Untersuchung des MIPoly-Prozesses, der gebildeten Polymere sowie niedermolekularer Modellsubstanzen ermöglichte den Nachweis der gebildeten TCC-Einheiten und bestätigte den Michael-artigen Additionsmechanismus. Der modulare Charakter der chemisch aktivierten MIPoly konnte gezeigt werden, indem eine kombinatorische Materialbibliotheken synthetisiert wurde. Die Kombination von 5 Dichinonen mit 8 Dithiolen lieferte hierbei eine Plattform von 40 TCC-Polymeren. In Klebeversuchen zeigten die synthetisierten TCC-Polymere adhäsive Eigenschaften auf Aluminium und Polypropylen. Weiterhin konnten ausgewählte TCC-Polymere in meerwasserimitierenden wässrigen Umgebungen als Unterwasserkleber eingesetzt werden. Abschließend wurde die MIPoly auf komplexere Systeme ausgeweitet, wobei zum Beispiel an einem multifunktionalen Modellpolymer der mögliche Einsatz bio-basierter Ausgangsmaterialien untersucht wurde.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielstellung	1
2	Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1	Von der Natur lernen – natürliche Klebesysteme	4
2.2	Das Klebesystem der Miesmuschel.....	5
2.3	Die Reaktivität von Catecholen und <i>ortho</i> -Chinonen	7
2.4	Der Weg von der Muschel zu Materialien – Strategien zur Synthese muschelinspirierter adhäsiver Polymere.....	9
2.4.1	Rekombinante Muschelfußproteine	10
2.4.2	Peptidbasierte Systeme.....	11
2.4.3	Synthetische muschelinspirierte Polymere.....	13
3	Ergebnisse und Diskussion.....	24
3.1	Chemisch aktivierte MIPoly von Peptidmonomeren	24
3.1.1	Untersuchung der chemischen Aktivierbarkeit mit Periodat.....	25
3.1.2	Polymerisation der AB-Peptidmonomere	26
3.1.3	Untersuchung des peptidbasierten AA+BB-Ansatzes.....	31
3.1.4	Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC) mittels QCM-D.....	34
3.2	Chemisch aktivierte MIPoly synthetischer AA+BB-Systeme.	38
3.2.1	Oxidation von BPA mittels verschiedener IBX-Varianten	39
3.2.2	Modellreaktionen zur Umsetzung des DCAs mit Monothiolen	46
3.2.3	Polymerisation von DCA mit EDET	51
3.2.4	Einfluss der konformativen Beweglichkeit und des sterischen Anspruchs der Monomere auf die MIPoly	62
3.2.5	Modularität der chemisch aktivierten MIPoly vollsynthetischer Systeme	63
3.3	Materialeigenschaften und makroskopische Klebetests der synthetischen TCC-Polymere	73
3.3.1	Untersuchung der Klebung mit Poly(DCA-EDET).....	75
3.3.2	Materialeigenschaften der Polymere der TCC-Polymermatrix	84
3.3.3	Makroskopische Klebetests der TCC-Polymermatrix.....	86
3.3.4	Unterwasserklebung ausgewählter TCC-Polymere.....	94
3.4	Perspektiven zur Ausweitung der MIPoly.....	98
3.4.1	„Copolymere“ durch die Kombination verschiedener Dithiole	99
3.4.2	Untersuchung von verzweigten Polymersystemen.....	101

3.4.3	Untersuchung der Einsetzbarkeit biobasierter Monomerausgangsverbindungen...	103
4	Zusammenfassung und Ausblick	112
5	Experimenteller Teil	116
5.1	Materialien	116
5.2	Geräte	118
5.3	Methoden und allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	121
5.3.1	SPPS (AAV 1).....	121
5.3.2	SDS-PAGE (AAV 2).....	122
5.3.3	QCM-D (AAV 3 und AAV 4).....	123
5.3.4	Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Dichinonen mit Dithiolen (AAV 5)	123
5.3.5	Probenvorbereitung für THF-GPC Untersuchungen (AAV 6).....	123
5.3.6	Klebung von Fügeteilen und Durchführung von Scherzugexperimenten (AAV 7)	123
5.4	Statistische Beurteilung der Messwerte aus den Scherzugexperimenten	125
5.5	Synthese und Charakterisierung der Peptid-Monomere	126
5.6	Experimentelle Daten: AB-Peptid.....	134
5.7	Experimentelle Daten: AA+BB-Peptid	140
5.8	Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC)	144
5.9	Synthese und Charakterisierung von IBX und der Dichinon-Monomere	145
5.10	Experimentelle Daten: Chemisch aktivierte MIPoly synthetischer AA+BB-Systeme...	158
5.11	Experimentelle Daten: Materialeigenschaften und makroskopische Klebetests	200
5.12	Experimentelle Daten: Perspektiven der MIPoly	211
6	Literaturverzeichnis	225
7	Abkürzungsverzeichnis	239
8	Anhang.....	242

1 Motivation und Zielstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine synthetische Variante der enzymaktivierten muschelinspirierten Polymerisation (MIPoly) entwickelt, die den Einsatz von kommerziell verfügbaren Monomeren erlaubt und die Synthese adhäsiver Polymere ermöglicht. Der Polymerisationsprozess sollte hierbei skalierbar und universell einsetzbar sein, sodass die Möglichkeit zum Aufbau einer Materialplattform untersucht werden kann.

Natürliche Klebstoffe begleiten die Menschheit schon seit der Steinzeit.^[1] So war schon das Beil, das bei „Ötzi“ gefunden wurde, mit Birkenpech verklebt.^[1] Die synthetischen Klebstoffe hingegen, die heute als Konstruktionsmittel eingesetzt werden, begannen ihren Siegeszug erst im 20. Jahrhundert mit der Entwicklung der modernen Polymersynthesen.^[1] Heute sind Klebstoffe unser alltäglicher Begleiter. Ob im Haushalt, in der Medizin, im Fahrzeugbau oder in der Elektro- und Verpackungsindustrie – überall werden Klebstoffe eingesetzt.^[2] Hierdurch wird nicht nur das einfache und effiziente Fügen von verschiedensten Materialien ermöglicht. Vielmehr können durch eine Klebung gezielt zusätzliche Materialeigenschaften eingebracht werden. So werden z.B. elektrisch oder wärmeleitende Klebstoffe für die Elektroindustrie sowie stoßdämpfende Klebstoffe für den Karosseriebau eingesetzt.^[2]

Obwohl industrielle Klebesysteme in allen Lebensbereichen eine Rolle spielen, ist nicht für jede Anwendung und jedes Material der perfekte Klebstoff verfügbar. Zum Beispiel stellt das Kleben in Gegenwart von Wasser und bei hohen Salzlasten immer noch eine große Herausforderung dar. Im Gegensatz zu den technischen Systemen, sind in der Natur verschiedene Organismen zu finden, die die mit Wasser verbundenen Haftungsprobleme gelöst haben.^[3-5] Marine Muscheln nutzen zum Beispiel einen komplexen Proteinkleber, der in einem spritzgussartigen Prozess ort- und zeitaufgelöst, sowie umgebungsspezifisch eingesetzt werden kann und so die Haftung an nahezu allen harten Oberflächen ermöglicht.^[6, 7] Die in diesem Muschelkleber eingesetzten Muschelfußproteine weisen einen hohen Anteil der Aminosäure L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (Dopa) auf, deren Catecholgruppe einen wichtigen Faktor für die Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften des Muschelklebers darstellt.^[8, 9]

Die beeindruckenden Klebeeigenschaften des Muschelklebers führten zu vielfältigen muschelinspirierten Polymeren, die Dopa oder synthetische Catecholgruppen verwenden, um Haftungseigenschaften zu verbessern und Klebstoffe, Hydrogele oder Beschichtungen herzustellen.^[9-17] Unter anderem wurde im Arbeitskreis Börner eine enzymatische muschelinspirierte Polymerisation entwickelt.^[18] Diese basierte nicht nur auf der Inspiration durch die Adhäsionswirkung des Dopas sondern adaptierte auch den Herstellungsprozess des Muschelklebers, in dem Dopa auch zur Vernetzung der einzelnen Muschelfußproteinsegmente dient.^[7, 19, 20] Hierbei wurde eine Peptidsequenz, die sowohl eine Tyrosin- als auch eine Cysteineinheit trug, enzymatisch aktiviert. Die dabei gebildeten Dopachinone reagierten in einer Michael-artigen Polyadditionsreaktion mit den freien Thiolgruppen der Cysteineinheiten, wodurch cysteinyl-dopahaltige synthetische Muschelfußproteine ausgebildet wurden. Allerdings stellen sowohl die Hochleistungstyrosinase als Enzym als auch das Peptid als Unimer im Hinblick auf die Skalierbarkeit und eine mögliche technische Anwendung einen Flaschenhals dar.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine vollsynthetische Variante der enzymaktivierten MIPoly entwickelt werden. Die hierfür eingesetzten Monomere sollten eine gute Verfügbarkeit aufweisen. Außerdem sollte die MIPoly für kombinatorische Strategien angepasst werden, um die einfache Synthese von Klebstoffbibliotheken zu ermöglichen. Anhand dieser Materialplattform sollten dann Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der einzelnen Klebstofffamilien untersucht werden. Die mittels der skalierbaren MIPoly synthetisierten Polymere sollten außerdem hinsichtlich ihrer Haftungseigenschaften unter trockenen Bedingungen sowie in Salzwasser untersucht werden, um mögliche Klebstoffe für Meerwasseranwendung zu identifizieren.

2 Theoretischer Hintergrund

Klebstoffe sind sowohl in der modernen, technischen Welt, als auch in der Natur allgegenwärtig. Während die Entwicklung synthetischer Klebstoffe erst Anfang des 19. Jahrhunderts begann, konnten sich die natürlichen Klebesysteme, die in einigen Tier- und Pflanzenarten vorkommen, innerhalb von Jahrtausenden entwickeln und an die jeweiligen Erfordernisse anpassen.^[21, 22] Trotz der vergleichsweise kurzen Entwicklungszeit der synthetischen Klebstoffsysteme, stellen diese heute einen wichtigen Wirtschaftszweig dar und werden in nahezu allen Lebensbereichen eingesetzt. So sind sie aus vielen Anwendungsbereichen, wie dem Fahrzeugbau, der Medizin, der Elektroindustrie, der Verpackungstechnologie als auch aus Anwendungen im Haushalt nicht mehr wegzudenken.^[1, 21-23] Sie decken das Feld von einfachen Alles- und Bastelklebern bis hin zu hoch entwickelten Klebesystemen, wie zum Beispiel elektrisch leitenden Klebstoffen für die Elektroindustrie oder Klebstoffen mit stoßdämpfenden Eigenschaften für die Anwendung im Karosseriebau, ab.^[2] Die hierbei eingesetzten Haftsysteme sind chemisch vielfältig und reichen von Thermosets (z.B. thermisch vernetzende Epoxidharze) und Elastomeren (z.B. Polyurethane) über thermoplastische Materialien (z.B. Polyvinylacetat) bis hin zu feuchtigkeitshärtenden Systemen (z.B. Cyanoacrylat).^[24]

Die Möglichkeiten synthetischer Klebstoffsysteme wurden z.B. im Jahr 2019 in beeindruckender Weise aufgezeigt, als der Weltrekord für den stärksten Klebstoff zuletzt erneuert und von GUINNESS WORLD RECORDS™ bestätigt wurde. Hierbei wurde mit einer Klebefläche von weniger als 40 cm² und einer Klebstoffmenge von 3 g ein Gewicht von 17,5 t gehoben und für über eine Stunde gehalten.^[25] Darauf, dass das Potential der synthetischen Klebstoffe hiermit vermutlich noch nicht ausgeschöpft ist und weiterhin innovative Fortschritte der Klebetechnik erwartet werden können, weist auch die Tatsache hin, dass dieser Klebe-Rekord seit 2007 bereits siebenmal gebrochen wurde.^[26]

Trotz der Vielfalt der synthetischen Klebesysteme und der mit diesen erzielten beeindruckenden Haftkräfte, gibt es immer noch nicht für alle Anwendungen den perfekten Klebstoff. Für starke Klebkräfte ist das ausgeglichene Zusammenspiel von adhäsiven und kohäsiven Wechselwirkungen ausschlaggebend.^[22] Hierbei gibt es einige Faktoren, die Klebungen schwächen oder sogar verhindern können. Zum Beispiel können Verschmutzungen an der Zieloberfläche oder Wasser, bzw. Feuchtigkeit, die Adhäsion, also die Wechselwirkung mit dem Substrat, deutlich erschweren.^[27-29] Aus diesem Grund werden häufig aufwändige Vorbehandlungen der jeweiligen Oberflächen oder das Arbeiten unter Ausschluss von Wasser nötig. Vor allem letzteres erweist sich in bestimmten Anwendungsbereichen, wie zum Beispiel der Zahntechnik beim Einkleben von Füllungen oder Kronen oder in anderen medizinischen Anwendungen als besonders herausfordernd.

Allerdings stellen gerade Unterwasserkleber ein interessantes Forschungs- und Wirtschaftsfeld dar. Mit dem weiteren Ausbau von Offshore-Anlagen und Aquakulturen wird auch der Bedarf an Unterwasser bzw. unter nassen Bedingungen einsetzbaren Klebesystemen wachsen. Um direkte Unterwasserklebungen zu ermöglichen, werden Haftsysteme benötigt, die bestenfalls in der Lage sind, oberflächengebundenes Wasser zu verdrängen und unter Wasser bei Luftausschluss auszuhärten, bzw. abzubinden. Da die Anwendung von Unterwasserklebern insbesondere direkt in

aquatischen Ökosystemen interessant ist, sollte außerdem sichergestellt werden, dass sowohl bei der Klebung als auch bei einem möglichen Abbau des Polymers keine Gefahrstoffe freigesetzt werden. Die Aushärtung unter Wasser wäre zum Beispiel für Polyurethan- und Epoxidsysteme möglich.^[30] Diese Systeme können zwar als lösungsmittelfreie Formulierungen eingesetzt werden und bilden keine niedermolekularen Nebenprodukte, jedoch werden dabei mit Bisphenolen, Epoxiden und Isocyanaten durchaus problematische Edukte verwendet.

Im Vergleich zu den synthetischen Klebstoffen werden für biologisch vorkommende Klebesysteme oft deutlich weniger Beeinträchtigung durch variierende Oberflächeneigenschaften und Umgebungsbedingungen beobachtet. Um diese Vorteile auch in der synthetischen Klebstoffwelt verfügbar zu machen, kann die Natur als Vorbild dienen. Hierfür müssen die verschiedenen biologischen Klebesysteme zunächst untersucht und verstanden werden, bevor deren Prinzipien anschließend in synthetische Systeme überführt werden können. Die Inspiration durch natürliche Klebstoffsysteme aus Flora und Fauna, die sich im Verlauf von Jahrtausenden evolutionär entwickelt haben, verspricht vielfältige innovative Möglichkeiten für die akademische und industrielle Klebstoffforschung.

2.1 Von der Natur lernen – natürliche Klebesysteme

Natürliche Haftsysteme sind sowohl in der Tier- als auch in der Pflanzenwelt weit verbreitet und nehmen vielfältige Formen an. So kommen Haftsysteme sowohl zum Bau von Behausungen, zum Fangen von Beute oder zum permanenten oder temporären Anhaften an Oberflächen zum Einsatz.^[4, 31] Beispielsweise nutzt der Sandburgwurm *Phragmatopoma californica* einen Proteinkleber, um Sand- oder Schalenpartikel zu einem Röhrensystem zusammen zu fügen^[32] und der Sonnentau, eine fleischfressende Pflanze, produziert einen polysaccharidbasierten klebrigen Schleim, um Beute zu fangen.^[33] Geckos haben ein reversibles Haftsystem entwickelt, wodurch sie sich an senkrechten Flächen oder sogar über Kopf an verschiedenen Oberflächen fortbewegen können^[34, 35] und Efeupflanzen bilden Luftwurzeln aus, die eine so starke Haftung an verschiedenen rauen Oberflächen ermöglicht, dass diese normalerweise nicht mehr rückstandsfrei entfernt werden können.^[36, 37] Sehr beeindruckende Systeme für permanente Haftung werden auch für verschiedene marine Wirbellose beobachtet. So sind Muscheln und Seepocken in der Lage sich unter extremen Bedingungen, wie starker Strömung oder hohem Salzgehalt, unter Wasser an nahezu allen festen Oberflächen zu fixieren.^[6] Hierbei kommen in komplexen Sekretionsprozessen verschiedene adhäsive Proteingemische zum Einsatz. Während die reversiblen Haftungseigenschaften der Geckos auf van-der-Waals Wechselwirkungen beruhen, die durch die feinstrukturierte Unterseite ihrer Füße ermöglicht wird, sekretieren die anderen beispielhaft genannten Spezies verschiedene Arten von Klebstoffen.

Viele dieser Klebstoffsysteme werden seit Jahrzehnten intensiv untersucht^[4, 5, 38] und die daraus resultierenden Erkenntnisse wurden bereits für neue Entwicklungen in der Forschung eingesetzt. Beispielsweise wurden geckoinspirierte nanostrukturierte Oberflächen für reversible adhäsive Anwendungen^[15, 39] und ein sonnentauinspiriertes Hydrogel für eine mögliche Verwendung in der Krebstherapie entwickelt.^[40] Eine besondere Vielfalt an bioinspirierten Systemen entstand auf Basis des Muschelklebers,^[9, 10, 17, 41-45] dessen einzigartige Eigenschaften Möglichkeiten aufzeigen, um

Klebstoffe zu entwickeln, die sogar in Gegenwart von Salzwasser schnelle, starke und substratunabhängige Haftung ermöglichen könnten.

2.2 Das Klebesystem der Miesmuschel

Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) sind sesshafte Organismen und eine schnelle, permanente und robuste Haftung an Oberflächen ist für sie überlebenswichtig. Das hochentwickelte Klebesystem der Miesmuscheln ermöglicht das Anhaften unter Einfluss von Wasser an nahezu allen festen Oberflächen.^[6, 7, 46] Im natürlichen Lebensraum sind dies zum Beispiel mit Salzwasser umspülte Steine und Felsen an den Küsten, aber auch Boots- und Schiffsrümpfe (vergl. Abbildung 1). Weiterhin können sich Miesmuschel auch an Holz, Glas oder Plastik anheften und sogar Teflon stellt keine unüberwindbare Herausforderung für das Muschelklebesystem dar.^[7]



Abbildung 1. Beispiele für Muschelhaftung im marinen Umfeld. Links: Muschelkolonie an einer rauen Steinoberflächen. Rechts: Muschelansammlung an der glatten Oberfläche eines Bootes.

Diese beeindruckenden Haftungseigenschaften beruhen auf einem Bündel aus 50-100 proteinbasierten Fäden (Byssus), die radial um die Muschel verteilt an der Oberfläche haften.^[9] Die Bildung des Byssus ist ein sehr komplexer und hochentwickelter Prozess. Hierbei tastet der Muschelfuß zunächst über die Oberfläche, um eine geeignete Stelle zu finden. Daraufhin wird an dieser Stelle ein Unterdruck erzeugt, in den, in zeitlich abgestimmter Reihenfolge, aus mehreren Drüsen verschiedene Proteinkoazervate sekretiert werden.^[27] Dieser Prozess kann, je nach Alter der Muschel, zwischen 3 und 10 Minuten dauern.^[9] Der gebildete Proteinfaden weist eine graduelle Zusammensetzung verschiedener Proteine auf und besteht sowohl aus einem elastischen proximalen als auch einem steifen distalen Bereich, durch den die Muschel mit den an der Oberfläche ausgebildeten adhäsiven Plättchen (Plaques) verbunden ist.^[47] Im Byssus wurden bis zu 20 verschiedene Proteine gefunden,^[8] wobei die Byssusfäden hierbei hauptsächlich aus präpolymerisierten Kollagenen bestehen, während die fünf Muschelfußproteine (Mfps), Mfp-2, -3, -4, -5, und -6, ausschließlich in den adhäsiven Plaques vorkommen (vergl. Abbildung 2). Das System aus Byssusfaden und adhäsiver Plaque wird dann jeweils durch eine Beschichtung geschützt, deren Hauptbestandteil Mfp-1 darstellt.^[9] Alle Mfps weisen einen besonders hohen Anteil der nicht-kanonischen Aminosäure L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (Dopa) auf, die in einer enzymatischen Hydroxylierung posttranslational aus Tyrosin gebildet wird, wobei die Phenolseitenkette des Tyrosins in eine Catecholfunktionalität überführt wird.^[7] Dopa wurde als einer der wichtigsten

Faktoren für die Adhäsion und die Kohäsion des Muschelklebers identifiziert,^[20] weshalb Dopafunktionalitäten, bzw. Catecholgruppen als Grundlage für verschiedenste muschelinspirierte Klebesysteme dienen.^[17] Sowohl der Dopagehalt der jeweiligen Mfps, als auch die Lokalisierung in der adhäsiven Plaque geben einen Hinweis auf die spezielle Aufgabe jedes einzelnen Mfps (vergl. Abbildung 2). Mfp-3, -5 und -6 wurden in direkter Nähe zur Substratoberfläche nachgewiesen. Mfp-3 und Mfp-5 weisen mit 20 bzw. 28 mol% die höchsten Dopaanteile aller Mfps auf. In Versuchen mit einem Oberflächenkraftapparat in einem Salzpuffer bei pH 5,5 wurde für sie auf Silica eine Adhäsionsarbeit von $W(\text{Mfp-3}) = 2,99 \text{ mJ/m}^2$ und $W(\text{Mfp-5}) = 2,44 \text{ mJ/m}^2$ ermittelt.^[48] Die Haftkraft der Mfps ist stark pH-abhängig und nimmt mit steigendem pH-Wert deutlich ab, sodass bei pH 7 keine nennenswerte Adhäsionsenergie mehr zu beobachten ist, was vermutlich durch eine Oxidation der Dopafunktionalitäten bei steigendem pH-Wert verursacht wird.^[49-52] Dies erklärt auch die Co-Sekretion von Mfp-3 und Mfp-5 mit Mfp-6, welches mit nur 5 mol% deutlich weniger Dopa, dafür jedoch einen extrem hohen Cysteinanteil aufweist. Durch die hohe Zahl freier Thiolgruppen im Mfp-6, werden bei der Co-Sekretion saure und reduzierende Bedingungen geschaffen, wodurch das Adhäsionsvermögen von Mfp-3 und Mfp-5 gestärkt wird.^[50, 53] Nach der Abscheidung dieses primerartigen Proteingemischs, werden Mfp-2 und Mfp-4, als Strukturproteine sekretiert, die anschließend Vernetzungspunkte ausbilden und als poröses System aushärten.^[9] Mfp-4 dient hierbei vermutlich auch zur Verknüpfung der adhäsiven Plaques mit dem Proteinfaden des Byssus.^[9]

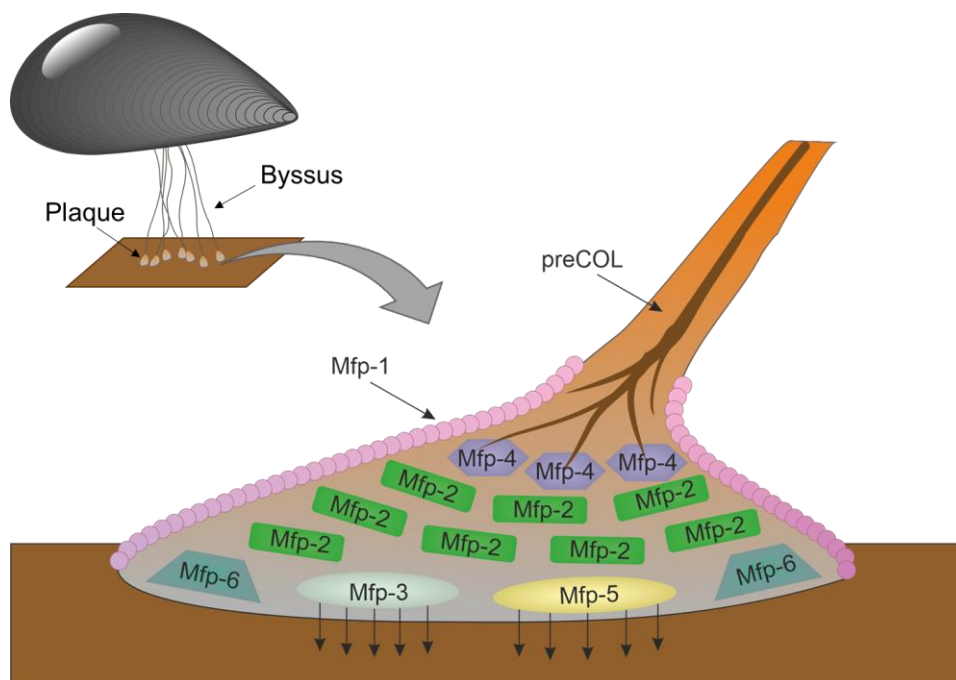


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Verteilung der Muschelfußproteine in den adhäsiven Plaques. (Adaptiert von Referenz ^[54]).

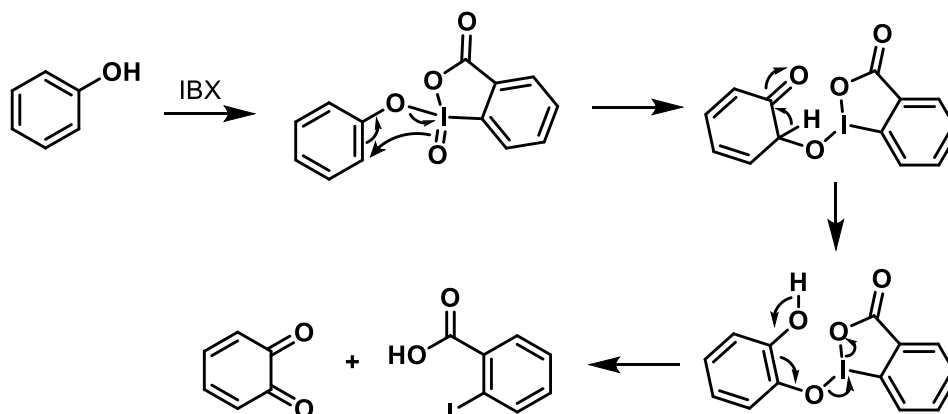
Obwohl Dopafunktionalitäten als wichtiger Bestandteil des Muschelklebers identifiziert wurden, sind diese nicht allein ausschlaggebend für die Muschelhaftung.^[8, 55] Vielmehr stellt diese ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Prozesse und Funktionalitäten dar. Neben dem sehr kontrollierten Sekretionsprozess spielt hierbei auch die Aminosäuresequenz der einzelnen Mfps eine entscheidende Rolle. Bereits 1981 untersuchten Waite und Tanzer^[56] einen säurelöslichen Bestandteil aus einer Phenoldrüse des Muschelfußes auf dessen Zusammensetzung und fanden einen

hohen Anteil der Aminosäuren Dopa, Hydroxyprolin, Lysin, Alanin, Serin, Threonin und Tyrosin. Weitere Untersuchungen dieses polyphenolischen Peptids zeigten, dass es zum großen Teil aus einem repetitiven Decamer ($\text{H}_2\text{N-Ala-Lys-Pro-Ser-Tyr-Hyp-Hyp-Thr-Dopa-Lys-COOH}$) aufgebaut ist.^[57] Dieses polyphenolische Protein wurde später als Mfp-1 benannt. Die Kombination von Dopa und Lysin in direkter Nachbarschaft kommt in den Mfps sehr häufig vor und wurde auch in Mfp-2, -3 und -5 nachgewiesen.^[9] Bei Untersuchungen des Zusammenspiels dieser beiden Aminosäuren wurde in Modellsystemen festgestellt, dass Lysin die Entfernung von Wassermolekülen an Substratoberflächen unterstützt und damit die Adhäsion durch Dopa fördert.^[58-60] Außerdem konnte gezeigt werden, dass die direkte Nachbarschaft von Dopa und Lysin auch die Kohäsion beeinflusst, indem die Ladung der Aminfunktionalität die Dopagruppe gegen eine mögliche Komplexbildung mittels Fe^{3+} -Ionen elektrostatisch abschirmt.^[61] Auch Venkatareddy *et al.* untersuchten basierend auf NMR-Analysen komplexe Nachbargruppeneffekte in ausgewählten Peptidsequenzen.^[62] Hierbei wurden verschiedene dopahaltige Bindungsdomänen beschrieben, die einen molekularen Einblick in die beeindruckenden Beschichtungseigenschaften dieser Peptidsequenzen gaben.

2.3 Die Reaktivität von Catecholen und *ortho*-Chinonen

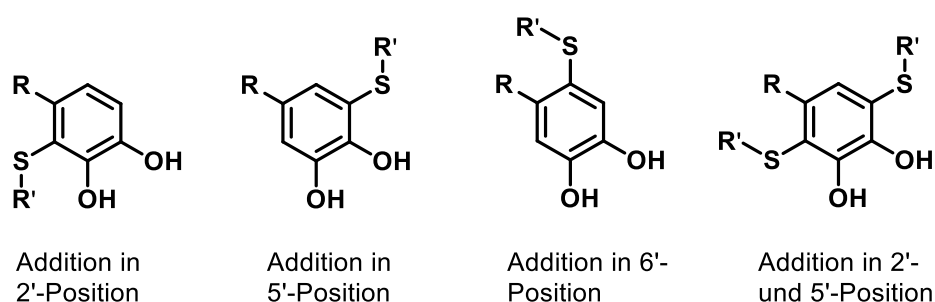
Der umfassende Einfluss von Dopa auf die Adhäsion und die Kohäsion des Muschelklebers beruht auf der abwechslungsreichen Chemie der 3,4-Dihydroxyphenylfunktionalität (vergl. Abbildung 3). Diese ermöglicht die Ausbildung von nicht-kovalenten Bindungen durch Komplexbildung der vicinalen Hydroxylgruppen mit Metallionen oder Metalloxiden sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen und verschiedenen π -Wechselwirkungen.^[10, 63-67] Diesen Wechselwirkungen wirkt die einfache Oxidierbarkeit der Catecholgruppe entgegen. So wurde gezeigt, dass die Oxidation zum Chinon die Adhäsion von catecholhaltigen Systemen verringert.^[66, 68] Eine Oxidation von Catecholgruppen führt damit jedoch nicht nur zu einer Minderung der beschriebenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, sondern ermöglicht auch Reaktionen der gebildeten Chinone mit weiteren Catecholen oder verschiedenen Nucleophilen, wobei kovalente Aryl-Aryl-Verknüpfungen, Michel-artige Addukte oder Schiff'sche Basen gebildet werden können.^[69] Die Oxidation von Catecholfunktionalitäten kann hierbei durch einfache Autoxidation unter basischen Bedingungen erfolgen und durch chemische Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Periodat,^[70-72] aktiviertes Silberoxid^[73-76] oder Mangan(IV)oxid,^[74, 77] sowie durch den Einsatz von Enzymen^[78-81] beschleunigt werden. Neben der Oxidation von Catecholen können die reaktiven Chinone auch durch die direkte Umsetzung von Phenolen erhalten werden. Vergleichbar zu der posttranslationalen Modifikation des Tyrosins im Muschelkleber, kann diese Reaktion enzymatisch erfolgen.^[13, 78, 82-84] Weiterhin wurde der Einsatz aufwändiger Kupfer-Komplex-Katalysatoren beschrieben, um Phenole zu oxidieren.^[85, 86] Eine weitere Möglichkeit, die die direkte Umsetzung von Phenolen zu Chinonen ermöglicht, ist der Einsatz von 2-Iodoxybenzoesäure (IBX). Für dieses Reagenz konnte in verschiedenen Oxidationsreaktionen gezeigt werden, dass es nicht nur selektiv Alkohole zu Aldehyden,^[87-91] sondern auch 4-Hydroxyphenole zu *o*-Chinonen^[92-96] oxidieren kann (Schema 1), wobei keine Ringöffnung und Überoxidation zur jeweiligen Disäure beobachtet wurde.^[89] Diese Oxidationsreaktionen konnten zum Beispiel in Tetrahydrofuran, Chloroform, Dichlormethan, Dimethylformamid oder Methanol durchgeführt werden.^[92-97] Durch die Kombination von IBX-basierter Oxidation mit einem geeigneten Reduktionsmittel konnten Bernini *et al.*^[92] die enzymatische Reaktion einer Tyrosinaseaktivierung in der Umsetzung von Tyrosin zu

Dopa an verschiedenen Oligopeptiden nachahmen und eröffneten damit neue Möglichkeiten zur Synthese von biologisch aktiven Peptidbausteinen.



Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus für die IBX-basierte Oxidation von autoxidationsstabilen Phenolen zu reaktiven Chinonen.^[94, 98]

Zu den in Abbildung 3 dargestellten Reaktions- und Interaktionsmöglichkeiten der aktivierten Chinon-Funktionalität gehören sowohl Dimerisierungen durch Bildung von Dicatecholen^[72, 99-101] als auch Derivatisierungen mit Nucleophilen über Michael-artige Addition an die Chinon-Doppelbindung.^[76, 78, 83, 102-106] Als Nucleophile für Michael-artige Additionen werden hierbei vor allem primäre Amine und Thiole genannt. Ähnliche Strukturmerkmale wie Chinon-Amin- und Chinon-Thiol-Addukte wurden auch in biologischen Muschelklebesystemen^[19, 107] sowie in anderen marinen Organismen^[32] und in Exoskeletten von Insekten^[108, 109] gefunden. Bei der Addition von Thiolen an Chinone werden sowohl Additionen in 2'-, 5'- oder 6'-Position als auch die doppelte Addition in 2'- und 5'-Position beobachtet (Schema 2). Die gebildeten Verhältnisse dieser Isomere wurden zum Beispiel bei der enzymaktivierten Addition von Cystein sowie thiolhaltiger Proteine an Dopa untersucht.^[78, 103] Auch wenn die Anteile der Isomere hierbei von den jeweiligen Edukten abhängen, wurde dennoch ausnahmslos das 5-S-Addukt als Hauptprodukt identifiziert.



Schema 2. Mögliche Produkte der Thiol-Addition an eine Chinonfunktionalität.

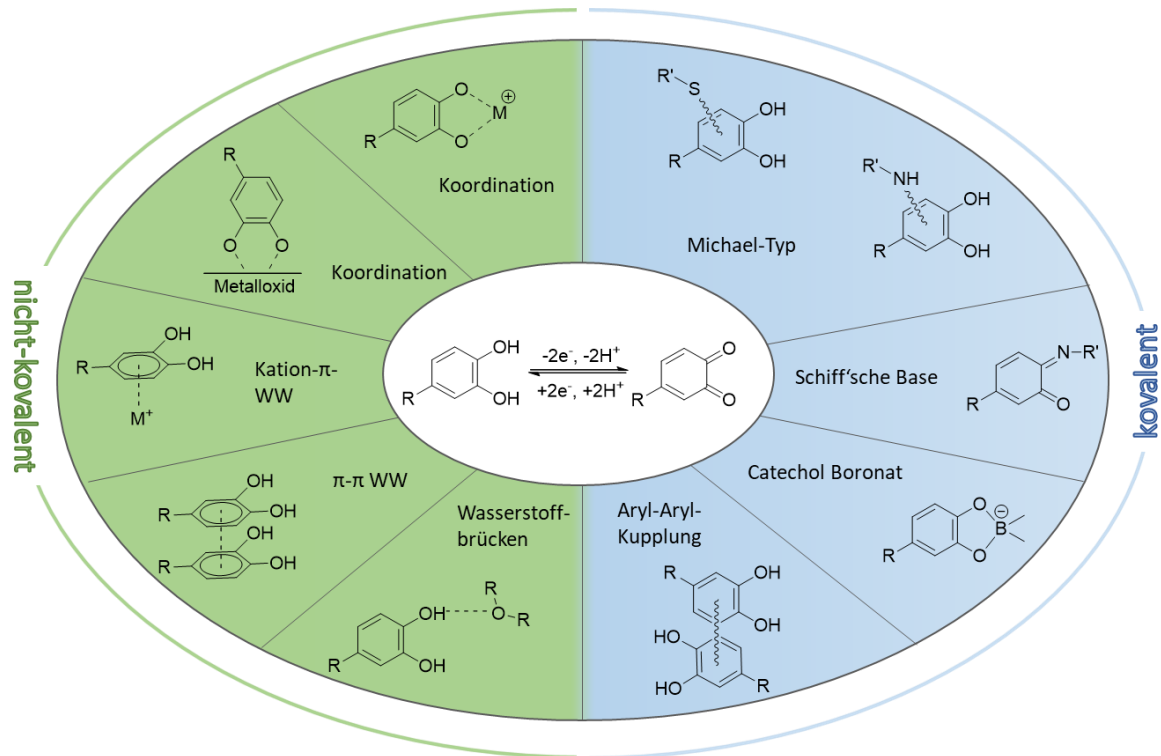


Abbildung 3. Überblick der Catecholreaktivität. Grün: nicht-kovalente Wechselwirkungen (WW). Blau: kovalente Bindungen.

2.4 Der Weg von der Muschel zu Materialien – Strategien zur Synthese muschelinspirierter adhäsiver Polymere

Wenn es um die technische Umsetzung von muschelinspirierten Ideen geht, ist die Entwicklung von skalierbaren Synthesestrategien entscheidend, damit neue Materialien auch außerhalb der akademischen Forschung oder speziellen Nischen biomedizinischer Anwendungen eingesetzt und in größeren Maßstäben untersucht werden können. Hierfür müssen Verfahren entwickelt werden, die es ermöglichen, die jeweiligen Materialien in ausreichender Menge und Qualität zur Verfügung zu stellen, wobei der Syntheseweg möglichst einfach und die Kosten geringgehalten werden sollten.

Die Möglichkeiten für die Synthese von muschelinspirierten Materialien sind vielfältig und reichen von Proteinen aus rekombinanten Ansätzen, über synthetische Peptide und Peptid-Konjugate aus Festphasensynthesen (solid phase peptide synthesis, SPPS) bis hin zur vollständig chemischen Synthese von adhäsiven Polymeren (vergl. Abbildung 4). Hierbei weisen die Produkte aus rekombinanter Expression eine sehr hohe Informationsdichte und vollständige Sequenzkontrolle auf, während diese in Produkten aus chemischen Systemen meist zu Gunsten einer einfacheren Synthese mit besserer Skalierbarkeit abnimmt.^[110] Dies führt dazu, dass Kompromisse zwischen sequenzbasierter Funktionalität und einer vereinfachten Synthese gefunden werden müssen, wenn muschelinspirierte Systeme in technischen Anwendungen eingesetzt werden sollen.

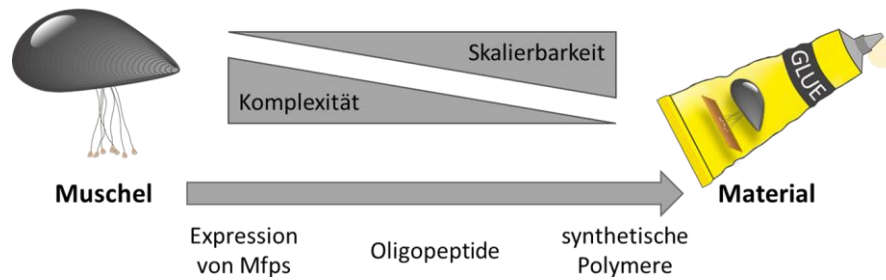


Abbildung 4. Überblick des synthetischen Wegs von der Muschel zu Materialien.

Im Folgenden werden verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung muschelklebermimetischer und muschelinspirierter Systeme erläutert.

2.4.1 Rekombinante Muschelfußproteine

Um Mfps besser untersuchen zu können, oder sie direkt für Klebeanwendungen einzusetzen, müssen diese in größeren Maßstäben zur Verfügung gestellt werden. Eine Möglichkeit zur Gewinnung von Mfps stellt die direkte Extraktion aus Muscheln dar. Da jedoch etwa 10000 Muscheln benötigt werden um 1 g Muschelkleberprotein zu erhalten, erscheint diese Möglichkeit wirtschaftlich nicht sinnvoll.^[57, 111, 112] Bis 2008 waren zum Beispiel nur die Produkte Cell-Tak™ von *BD Bioscience Clontech*, eine Mischung aus Mfp-1 und Mfp-2, und MAP™ von *Swedish Bio Science Lab*, ein reines Mfp-1, kommerziell erhältlich, wobei eine größere Anwendung durch die hohen Produktionskosten limitiert wurde.^[113]

Ein Ansatz, um Mfps besser verfügbar zu machen, ist die rekombinante Synthese. Hierbei werden Proteine, wie zum Beispiel medizinische Wirkstoffe, mit Hilfe von genetisch veränderten Organismen biotechnologisch hergestellt.^[114-116] Eine besondere Herausforderung der rekombinanten Synthese verschiedener Proteine stellen die posttranslationalen Modifikationen (PTMs) dar, in denen Aminosäuren nach der eigentlichen Proteinsynthese modifiziert werden. Bei der Mfp-Synthese in der Muschel werden zum Beispiel spezifische Tyrosineinheiten (Abbildung 5, a) der Mfps enzymatisch in Dopa überführt. Da diese Hydroxylierung in der Tier- und Pflanzenwelt eher selten vorkommt, werden die benötigten Enzyme von den eingesetzten Wirten nicht hergestellt, sodass diese nicht in der Lage sind die notwendige PTM durchzuführen.^[117] Die Oxidation von Tyrosin zum Dopa kann in den rekombinanten Synthesen zum Beispiel nachträglich *in vitro* erfolgen, indem die Mfps mit kommerziell erhältlicher Tyrosinase, die aus Bakterien oder Pilzen gewonnen werden kann, versetzt werden.^[118-120] Allerdings wurden hierbei nur vergleichsweise geringe Umsätze zum Dopa beobachtet werden.^[121, 122] Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation von Tyrosinfunktionalitäten wäre die direkte Co-Expression des Mfps mit Tyrosinase, wodurch die PTM *in vivo* erfolgen könnte.^[123, 124] Hierbei kann es allerdings durch die einfache Oxidierbarkeit der Catecholfunktionalität des Dopas während der Aufreinigung zu Nebenreaktionen kommen.

Weitere Möglichkeiten für die Synthese von Mfps versuchen die Notwendigkeit der PTMs zu umgehen, indem direkt Dopa in das Protein eingebaut wird. Hierfür kann zum einen die Selektionsdruck-Methode zur Einbeziehung nicht-kanonischer Aminosäuren eingesetzt werden, bei der ein Überangebot der Zielaminosäure, in diesem Fall Dopa (Abbildung 5, b), in Abwesenheit der strukturell ähnlichen Standardaminosäure, hier Tyrosin, dazu führt, dass die Zielaminosäure während

der Proteinbiosynthese eingebaut wird.^[117, 125, 126] Allerdings werden hierbei häufig heterogene Produkte gefunden, die trotz allem noch Spuren von Tyrosin enthalten.^[127] Zum anderen können orthogonale Translationssysteme (OTS) eingesetzt werden, um PTMs zu vermeiden. Hierbei wird Dopa als nicht-kanonische Aminosäure codiert und in dem Translationsprozess eingebaut.^[128] Allerdings kann der Dopagehalt auch in diesem Ansatz die Aufreinigung erschweren, da es zur Anhaftung des Mfps an Gefäßwände oder zu oxidativen Nebenreaktionen kommen kann. Um dies zu vermeiden, kann die nicht-kanonische Aminosäure weiter modifiziert werden. So entwickelten Hauf *et. al.*^[129] ein OTS zum Einbau von *ortho*-Nitrobenzyl-(*o*NB)-geschütztem Dopa (vergl. Abbildung 5, c). Hierbei verhindert die photospaltbare *o*NB-Schutzgruppe die Oxidation des Dopas und unterbindet die Hafteigenschaften der synthetisierten Proteine. Außerdem ermöglicht dieser Einsatz einer photolabilen Schutzgruppe eine zeitlich und örtlich gesteuerte Freisetzung des jeweiligen Haftproteins.

Es gibt verschiedene Beispiele für die rekombinante Synthese von nativen Mfps und anderen muschelinspirierten Haftproteinen. Für die Herstellung der Muschelfußproteine Mfp-1 und Mfp-2 wurde zum Beispiel von Silverman *et al.*^[130, 131] ein Verfahren entwickelt und patentiert. Die Expression von muschelinspirierten Haftproteinen wurde bereits 1990 von Filupa *et al.*^[119] beschrieben, die ein Protein synthetisierten, welches aus repetitiven Decamer-Einheiten des Mfp-1 aufgebaut wurde. Um die Aufreinigung der synthetisierten Mfps zu erleichtern entwickelten Hwang *et al.*^[132, 133] Mfp-3- und Mfp-5-basierte Haftproteine, die mit einem Histidin-Tag versehen waren. Da die schlechte Löslichkeit des Mfp-5 in diesen Systemen ein Problem darstellte, wurde außerdem das Fusionsprotein fp151 entwickelt. Dieses Konjugat aus einem zentralen Mfp-5 welches von Mfp-1 Decamersequenzen umgeben ist, zeigte vergleichbare Hafteigenschaften zu Mfp-5 aber eine deutlich verbesserte Löslichkeit.^[122]

Obwohl die Verfügbarkeit von muschelmimetischen und muschelinspirierten Haftsystemen durch diese vielfältigen Syntheseansätze bereits deutlich verbessert werden konnte, wurde bislang kein System entwickelt, mit dem die Herstellung reiner Haftproteine in großem Maßstab möglich wäre.^[117] Aus diesem Grund wurden vermehrt chemische Synthesevarianten entwickelt, die im Folgenden beschrieben werden.

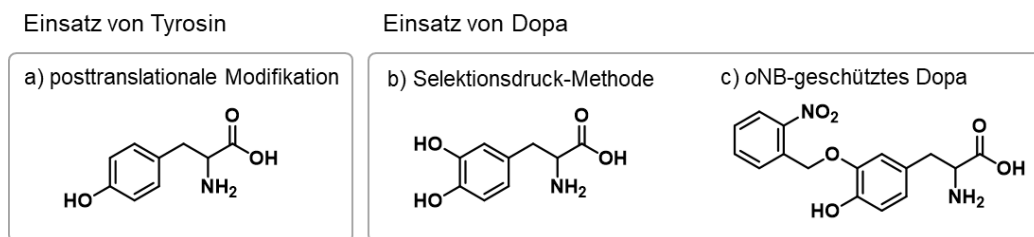


Abbildung 5. Auswahl beschriebener Ausgangsmaterialien für die rekombinante Synthese von muschelinspirierten Systemen.

2.4.2 Peptidbasierte Systeme

Um die Synthese muschelinspirierter Produkte zu vereinfachen und deren Verfügbarkeit zu verbessern, können chemische Syntheseverfahren eingesetzt werden (vergl. Abbildung 6). Die hierbei gebildeten Peptide reichen von monodispersen Peptidsequenzen mit vollständiger Sequenzkontrolle, bis hin zu sequenziellen Peptiden und statistischen Peptid-Copolymeren die aus

einer Auswahl muschelinspirierter α -Aminosäuren aufgebaut sind. Die hierbei gebildeten Aminosäuresequenzen werden als reine Peptide oder auch als Peptoid- oder Polymerkonjugate eingesetzt. Wie auch schon bei der rekombinanten Synthese (vergl. Abschnitt 2.4.1) beschrieben, können die Dopafunktionalitäten entweder direkt in der Synthese eingebaut oder nachträglich über enzymatische Hydroxylierung aus Tyrosineinheiten gebildet werden.

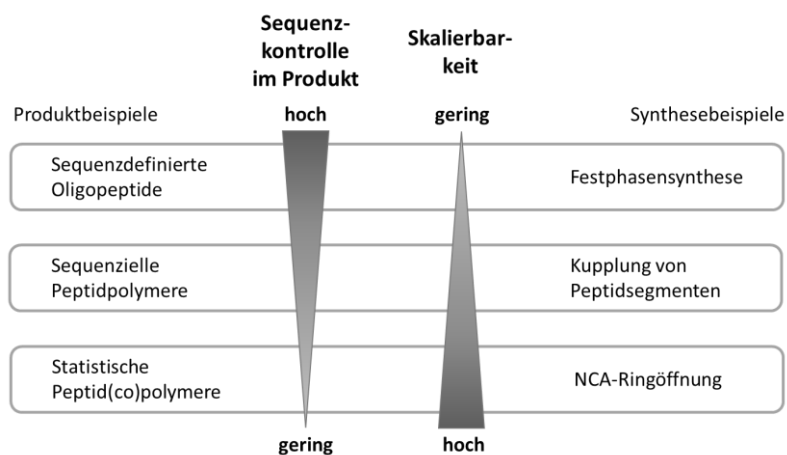


Abbildung 6. Überblick verschiedener Synthesemöglichkeiten für muschelinspirierte und peptidbasierte Systeme. Tendenziell führen eine bessere Verfügbarkeit und die Möglichkeit zur Synthese höherer Molekulargewichte zu einer Abnahme der Kontrolle der Aminosäuresequenz.

Die eingesetzten chemischen Synthesestrategien zum Aufbau muschelinspirierter Peptide und Peptidpolymere sind vielfältig. Zum einen können Peptide durch Kupplungsmechanismen an der Festphase oder in Lösung gebildet werden.^[134] Auf Basis einer orthogonalen Schutzgruppenstrategie können hierbei definierte Peptidsequenzen schrittweise aus geschützten α -Aminosäurederivaten aufgebaut werden (vergl. Abbildung 7, a). Diese Methode liefert eine vollständige Sequenzkontrolle und monodisperse Peptide. Da die synthetisierbare Peptidlänge hierbei jedoch auf etwa 30-50 Aminosäuren begrenzt ist,^[134, 135] ist die Synthese vollständiger Muschelfußproteine auf diesem Wege schwierig. An der Festphase wurde zum Beispiel die Synthese des Decamers AKPSYPPTYK aus mfp-1 als Polyethylenglycol (PEG)-Konjugat durchgeführt, dessen Haftungseigenschaften durch anschließende Oxidation mittels Tyrosinase gezielt aktiviert werden konnten.^[13] Der direkte Einsatz von geschütztem Dopa wurde zum Beispiel von Messersmith *et al.* zur Synthese des Ankerpeptids Y*KY*KY* verwendet welches anschließend mit verschiedenen Peptoidketten, wie zum Beispiel Polysarcosin, versehen und für Anifoulinganwendungen untersucht wurde.^[136, 137]

Ein anderer Syntheseansatz führt zu sequenziellen muschelinspirierten Peptidpolymeren, die zwar eine Sequenzkontrolle aufweisen, allerdings nicht mehr monodispers sind. Hierbei werden kleine Peptidmonomere, wie Di- Tri- oder Tetrapeptide, die eine *p*-Nitrophenylestergruppe als Aktivester tragen in Lösung polymerisiert (vergl. Abbildung 7, b). Dieses Verfahren wurde von Yamamoto etabliert, der die Synthese von dopahaltigen Peptidpolymeren bereits im Jahr 1979 untersuchte und glutaminsäure- und dopahaltige,^[138] sowie lysin- und dopahaltige Peptidpolymere synthetisierte.^[139] Diese Synthesestrategie nutzten Yamamoto *et al.* anschließend auch zur Synthese muschelmimetischer Polymere, indem ein Decamer aus Mfp-1 zu Peptidpolymeren mit 8-12 Wiederholungseinheiten des Decamers kondensiert wurde.^[140, 141] Später wurde diese

Aktivesterstrategie auch zur Synthese von tyrosinhaltigen Modellpeptiden eingesetzt, deren Vernetzung durch Tyrosinase aktiviert werden konnte.^[142]

Eine dritte Möglichkeit zur Synthese von muschelinspirierten Peptidpolymeren ist die Ringöffnungspolymerisation der *N*-Carboxyanhydriden (NCAs) von α -Aminosäuren (vergl. Abbildung 7, c). Diese Methode ermöglicht den Aufbau von hohen Polymerisationsgraden und liefert Monopolymere oder statistische Copolymere der eingesetzten α -Aminosäure-NCAs. Diese Methode wurde zum Beispiel für die Bildung von dopa- und lysinhaltigen Produkten eingesetzt.^[12, 143, 144] Anderson *et al.*^[145] synthetisierten auf diesem Wege statistische Copolymere aus Dopa und N⁵-(2-Hydroxyethyl)-L-glutamin und konnten durch die Variation des Dopagehalts den positiven Effekt von Dopa auf die Adhäsionsenergie des Peptidpolymers nachweisen.

Neben diesen Ansätzen zur chemischen Synthese von muschelinspirierten Peptiden, wurde auch eine enzymatische Variante beschrieben. Numata *et al.*^[146] setzten eine zweistufige enzymatisch katalysierte Reaktion ein, um statistische Peptidsequenzen aus Lysin und Dopa zu erhalten. Hierfür wurde zunächst mittels Papain ein Polypeptid aus Lysin und Tyrosin gebildet, woraufhin die Tyrosineinheiten durch Tyrosinase zu Dopa hydroxyliert wurden.

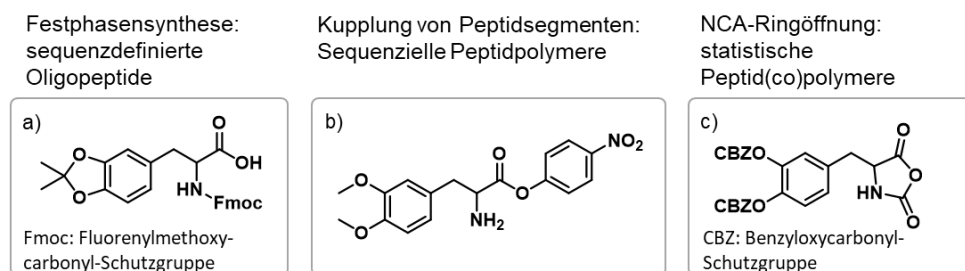


Abbildung 7. Auswahl möglicher Ausgangsmaterialien für die Synthese peptidbasierter muschelinspirierter Systeme mittels Festphasensynthese, Aktivesterkupplung oder NCA-Ringöffnung.

Trotz der Vielfältigkeit dieser Strategien zur chemischen Herstellung von muschelinspirierten adhäsiven (Poly-)Peptiden und Peptidkonjugaten, gestaltet sich eine Skalierung der Synthesen oft schwierig. Im Falle der Kupplungsansätze stellen zum Beispiel die Schutzgruppenstrategien und im Falle der SPPS die Notwendigkeit des Einsatzes hoher Überschüsse begrenzende Faktoren dar, wenn es um eine kommerzielle Nutzung dieser Systeme im hohen Maßstab geht. Weiterhin bedeutet der Einsatz von geschütztem Dopa einen hohen Synthese- bzw. Kostenaufwand. So sind für die Synthese des in Abbildung 7 a exemplarisch dargestellten acetonidgeschützten Dopas sechs Synthesestufen und aufwändige chromatographische Aufreinigungsschritte notwendig.^[147]

2.4.3 Synthetische muschelinspirierte Polymere

Obwohl die Ausbildung des Klebesystems der Muschel ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Proteine und Prozesse darstellt, werden in bioinspirierten adhäsiven Systemen häufig nur die Catecholfunktionalitäten des Dopas übernommen.^[148] Möglicherweise auch, da eine Kontrolle der Monomersequenz, wie sie für den definierten Einbau verschiedener Funktionalitäten notwendig wäre, in synthetischen Polymeren immer noch eine besondere Herausforderung darstellt. Dies geht mit dem generellen Trend einher, dass synthetische Systeme im Vergleich zu biologischen monodispersen Makromolekülen, wie Proteinen, Peptiden und DNA, zwar eine höhere Diversität

und bessere Verfügbarkeit, jedoch gleichzeitig eine deutlich geringere Informationsdichte aufweisen.^[110]

Die synthetischen muschelinspirierten Polymere können generell in drei verschiedene Kategorien eingeteilt werden (vergl. Abbildung 8), für deren Aufbau wiederum unterschiedliche Methoden zum Einsatz kommen. Zum einen können Catechole am Kettenende eines Polymers eingeführt werden. In diesen Systemen fungiert das Catechol häufig als Ankergruppe, um durch „grafting-to“ oder „grafting-from“ Ansätze Beschichtungen und Filme aufzubauen. Eine weitere Möglichkeit ist der Einbau der Catecholfunktionalität als Polymerseitenkette. Dies erfolgt entweder nachträglich durch polymeranaloge Reaktionen oder direkt durch den Einsatz catecholhaltiger Monomere. Die so gebildeten adhäsiven Polymere finden häufig als Beschichtung, Kleber oder Hydrogele Anwendung. Jedoch basieren diese Lösungsansätze überwiegend auf der Inspiration durch das Adhäsionsvermögen der Dopa-Funktionalitäten, wohingegen andere Herangehensweisen auch die Reaktionsfähigkeit der Catecholkomponente einsetzen, um höhermolekulare Strukturen aufzubauen. Hierfür kommen zum Beispiel oxidative Aryl-Aryl-Kupplungen, Schiff'sche Base Bildungen und Michael-artige Additionen von Nucleophilen an Chinone in Frage. Der bekannteste Vertreter dieser Polymerklasse, in der die Catecholfunktionalitäten direkt in das Polymerrückgrat einbaut sind, ist Polydopamin. In den folgenden Abschnitten werden diese verschiedenen Syntheseansätze im Detail beschrieben und jeweils Vor- und Nachteile gegenübergestellt.

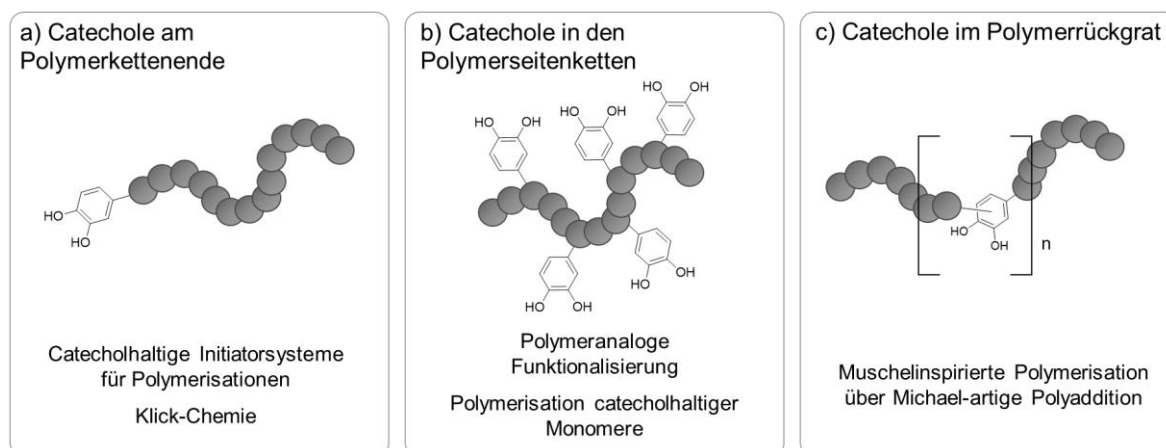


Abbildung 8. Überblick der verschiedenen Möglichkeiten Catecholfunktionalitäten in synthetischen muschelinspirierten Polymeren einzusetzen und die Zuordnung jeweils eingesetzter Syntheseansätze.

2.4.3.1 Catechole am Polymerkettenende

Dass Catecholgruppen beeindruckende Adhäsionseigenschaften aufweisen und so potentielle Ankermoleküle für die Modifizierung von Oberflächen darstellen, zeigten bereits die Einzelmoleküluntersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie von Messersmith *et al.*^[68] Als Polymerendgruppe wurden Catechole zum einen eingesetzt, um vollständig synthetisierte Polymere auf Oberflächen zu binden („grafting-onto“). Zum anderen wurden Ansätze untersucht, in denen catecholhaltige Initiatoren an Oberflächen gebunden wurden, um dann direkt ausgehend von der funktionalisierten Oberfläche zu polymerisieren („grafting-from“).

In der Arbeitsgruppe von Messersmith wurden bereits im Jahr 2003 erste catecholbasierte Ankersysteme für die Beschichtung von Oberflächen entwickelt.^[11] Das Adsorptionsverhalten der

zunächst aminosäurebasierten Dopa-PEG-Konjugate wurde auf Gold und Titan untersucht. Die hierbei ausgebildeten Filme zeigten eine abstoßende Wirkung auf Zellen^[11] sowie Antifoulingeneigenschaften gegen Algen.^[149]

Die Idee Catechole als Ankersysteme zu verwenden, wurde anschließend auch in vollsynthetischen Systemen untersucht. Neben Ansätzen zur anionischen Ringöffnungspolymerisation verschiedener Epoxide mit catecholhaltigen Initiatorsystemen (vergl. Abbildung 9, b),^[150] wurden ausgehend von catecholhaltigen Initiatorsystemen (vergl. Abbildung 9, a) zum Beispiel *N*-Isopropylamid,^[151, 152] Styrol,^[152, 153] *tert*-Butylacrylat,^[152] *N*-Vinylpyrrolidone^[151] und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat^[151] kontrolliert radikalisch polymerisiert und für die Beschichtung von Titanoberflächen eingesetzt. Diese Ansätze wurde zum Beispiel für die Synthese stabiler sowie funktionaler Nanopartikel eingesetzt.^[150, 154, 155]

Eine weitere Möglichkeit für die Funktionalisierung von Oberflächen beruht auf dem Einsatz verschiedener Click-Reaktionsmechanismen, die jeweils eine Catecholgruppe für die Oberflächenadhäsion enthalten. Nach Sharpless *et al.*^[156] umfassen Clicksynthesen robuste Reaktionen, die bei einfachen Reaktionsbedingungen regiospezifisch und möglichst ohne die Ausbildung von Nebenprodukten zu hohen Ausbeuten führen. Dabei werden diese Reaktionstypen nicht durch weitere Funktionalitäten gestört und erlauben orthogonale Umsetzungen. So können nach der Oberflächenbeschichtung mit dem catecholhaltigen Primer Polymere an die Oberfläche gekuppelt werden, um oberflächengebundene Polymerbürsten herzustellen. Als clickbare Einheiten wurden zum Beispiel Alkin-^[157] und Azid-Funktionalitäten^[158, 159] für kupferkatalysierte Alkin-Azid-Clickreaktionen oder Ene-haltige Gruppen^[160] für hetero Diels-Alder Reaktionen beschrieben (vergl. Abbildung 9, d & e).

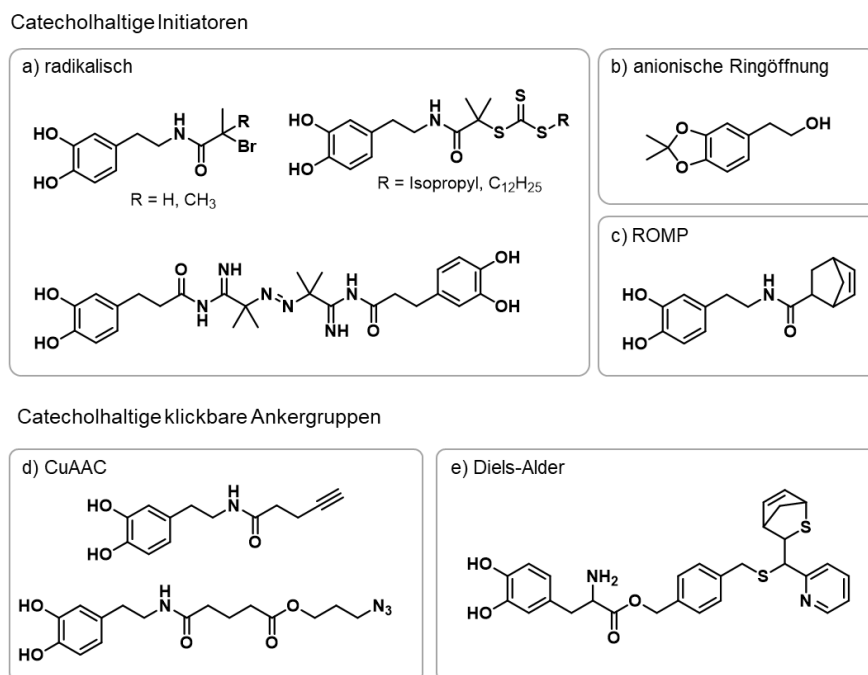


Abbildung 9. Auswahl beschriebener catecholhaltiger Initiatorsysteme für radikalische, anionische oder ringöffnende Polymerisationen (oben) sowie Beispiele für clickbare Catecholankergruppen (unten).

Neben diesen „grafting-onto“ Methoden wurden auch „grafting-from“ Ansätze untersucht, in denen ein catecholhaltiges Initiator-molekül (vergl. Abbildung 9, a-c) auf die jeweilige Oberfläche aufgebracht wurde, um die Polymerisation anschließend direkt ausgehend von der Oberfläche durchzuführen. Je nach Abscheidungsverfahren konnten auf diesem Wege unterschiedliche Oberflächen funktionalisiert werden. So wurden Glas, Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Kupfer, Keramiken, Phenolharze und Acrylatharze durch die Abscheidung eines catecholhaltigen Initiators mit einer Urushiolkomponente (eine Gruppe natürlich vorkommender catecholhaltiger Moleküle) und anschließender Härtung funktionalisiert.^[161] In einem anderen Verfahren führte einfaches Eintauchen von planaren oder kolloidalen Substraten aus TiO₂, Al₂O₃, Stahl, Gold, Kupfer, Silber oder Zink in eine Lösung aus dem jeweiligen catecholhaltigen Initiator-molekül zu einer erfolgreichen Beschichtung.^[162] Mit einem muschelinspirierten Dopa-Lys-Dopa-Anker konnte neben TiO₂, SiO₂, Gold, Polycarbonat (PC), PE und Polyurethan (PU) sogar Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet werden.^[163] Auch für diese „grafting-from“ Ansätze wurden insbesondere radikalische Methoden untersucht. Auf diesem Wege wurden Systeme auf der Basis von PEG-substituierten (Meth)acrylaten,^[164-168] polyionische Beschichtungen mit tertiären Aminen oder quartären Ammoniumverbindungen in den Seitenketten^[161, 163, 169, 170] sowie Polymethylmethacrylat-Verbindungen^[171, 172] synthetisiert. Neben den radikalischen Ansätzen wurden auch catecholhaltige Initiatoren für Ringöffnungspolymerisationen beschrieben (vergl. Abbildung 9, c).^[162, 167, 173] Diese „grafting-from“ Oberflächenmodifikationen führten zu Beschichtungen oder adhäsiven Hydrogelen, die zum Beispiel für den Einsatz in Antifoulinganwendungen entwickelt wurden.^[165-167, 170] Eine interessante Kombination aus radikalischer und ringöffnender Polymerisation wurde hierbei von Ye *et al.*^[167] beschrieben. Ausgehend von einem selbstorganisierten Film aus zwei unterschiedlichen catecholhaltigen Initiatoren, einem für Atomübertragungspolymerisationen (atom transfer radical polymerization, ATRP) und einem für die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ring-opening metathesis polymerization, ROMP), wurden orthogonale oberflächeninitiierte Polymerisationen durchgeführt, sodass PEG-haltige Makromonomere mittels ATRP polymerisiert wurden, während ROMP für die Synthese von fluorinierten Polymeren eingesetzt wurde, um eine amphiphile Beschichtung mit Antifouling-eigenschaften zu erzielen.

Die hier beschriebenen synthetischen Polymere, die Catechole als Ankergruppen enthalten, zeigen das hohe Vermögen der Catecholgruppe für die Immobilisierung von Polymeren auf verschiedenen Oberflächen und den Aufbau stabiler Polymerbürsten. Die meisten dieser Polymere sind einfacher verfügbar als die peptid- oder proteinbasierten Systeme, die zuvor vorgestellt wurden. Jedoch dienen sie meist nur zum Aufbau von Beschichtungen und wurden hauptsächlich für biomedizinische Anwendungen entwickelt. Für die Entwicklung von catecholbasierten Klebesystemen, und die dafür benötigten verbrückenden Wechselwirkungen, sind höhere Anteile der adhäsiven Einheit notwendig, sodass im Folgenden die Synthese von Polymeren mit Catecholsekten betrachtet wird.

2.4.3.2 Catechole in den Polymerseitenketten

Um Polymere mit Catecholgruppen in den Seitenketten zu synthetisieren, wurden verschiedene Herangehensweisen beschrieben, die im Allgemeinen in zwei generelle Methoden unterschieden werden können. Catecholgruppen können entweder nachträglich über polymeranaloge Reaktionen oder durch die direkte Polymerisation catecholhaltiger Monomere in ein Polymer eingeführt werden. Der Einbau von Catecholgruppen in die Seitenketten von Polymeren ermöglicht den Zugang zu vielfältigen neuen muschelinspirierten adhäsiven Materialien.

a. Funktionalisierung über polymeranaloge Reaktionen

Polymeranaloge Reaktionen an synthetischen oder biologischen Polymeren liefern vielfältige Möglichkeiten für die Synthese catecholhaltiger Systeme. Theoretisch könnte hierfür der gesamte Baukasten der bekannten chemischen Reaktionen eingesetzt werden, solange die nötigen reaktiven Einheiten im Zielpolymer vorliegen. In der Literatur werden aber im Besonderen die Funktionalisierung biologischer oder biobasierter Polymere wie Alginat,^[174-176] Chitosan,^[177-180] Cellulose,^[181, 182] Hyaluronsäure^[180, 183-185] und Polyglutaminsäure^[179, 186, 187] beschrieben. Diese Makromoleküle sind bereits aus biomedizinischen Anwendungen bekannt^[21] und stellen freie Amin- oder Carboxygruppen zur Verfügung, die unter Ausbildung einer Amidbindung einfach mit gut verfügbaren catecholhaltigen Substanzen, wie Dopamin oder 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)propionsäure (vergl. Abbildung 10, a) gekuppelt werden können.

Auch für synthetische Polymere wurden Amidkupplungen eingesetzt, um Catecholgruppen polymeranalog einzubauen. Hier wird allerdings eine größere Vielfalt unterschiedlicher Methoden beschrieben. Zum einen wird die Kupplung über den Einsatz von Kupplungsreagenzien, wie 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) und (2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat) (HBTU) sowie 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC), erzielt.^[14, 100, 184, 188-195] Zum anderen wurde die Substitution der Aktivester in mittels Reversibler Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation (reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT) synthetisiertem Polypentafluorophenylacrylat mit Dopamin^[196, 197] sowie der Einsatz von Dopamin zur Ringöffnung in Polysuccinimiden^[198] beschrieben. Neben den Amidkupplungen wurden auch andere Reaktionswege, wie die kupferkatalysierte Alkin-Azid^[199]- sowie Thiol-En^[200, 201]-Clickreaktionen, Acetal^[202, 203]- oder Ester^[204]-bildungen und Quarternisierungsreaktionen^[205] untersucht (vergl. Abbildung 10, b-e).

Einige dieser Ansätze führen zu vielversprechenden Klebe- oder Beschichtungssystemen. Zum Beispiel ermöglichte die Acetalbildung von Polyvinylalkohol mit 3,4-Dihydroxybenzaldehyd die Synthese adhäsiver Polymere, die eine Adhäsionskraft von 14,9 MPa auf Edelstahl zeigten.^[202] Auf dieser Basis wurden auch Beschichtungen mit hoher mechanischer Stabilität sowie Zink-Freisetzungseigenschaften gebildet, die möglicherweise die Ausbildung mariner Biofilme vermeiden könnten.^[203] Weiterhin entwickelten Wei *et al.*^[14] dendritische catecholfunktionalisierte PEG-Polymere, die sowohl in der Struktur als auch der molekularen Masse Mfps nachahmen und gute Beschichtungseigenschaften auf PTFE, PS, Glas, SiO₂, TiO₂ und Aluminium zeigen. Außerdem konnten Li *et al.*^[199] ein muschelinspiriertes Polymer synthetisieren, welches bessere Haftungseigenschaften unter nassen als unter trockenen Bedingungen zeigte. Hierfür wurde ein alkinhaltiges Polyvinylpyrrolidon mit geschützten Catechol-Azid-Molekülen umgesetzt.

Die verschiedenen Funktionalisierungsmethoden von Polymerseitenketten mit catecholhaltigen Substanzen sind vielversprechende Ansätze, unter anderem, da die direkte Umsetzung biologischer und biobasierter Polymere ermöglicht wird. Auf diesem Wege können die adhäsiven Eigenschaften von bereits eingesetzten chirurgischen Klebern und Hydrogelen deutlich verbessert werden. Weiterhin liefert dieser Ansatz auch umfassende Materialien für leistungsfähige Klebe- und Beschichtungssysteme auf verschiedensten Oberflächen.

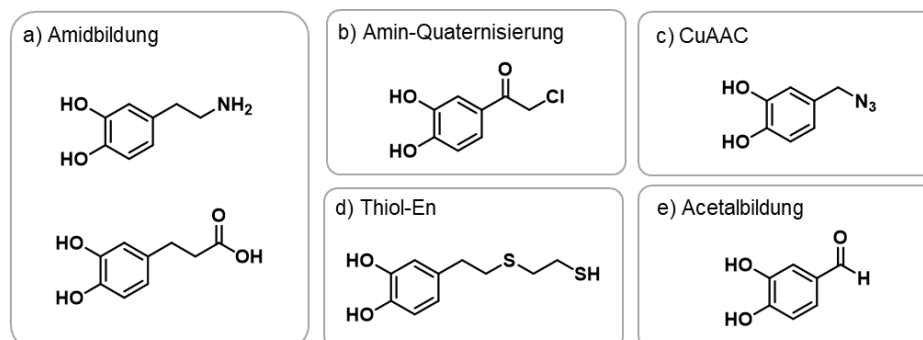


Abbildung 10. Überblick einer Auswahl möglicher catecholhaltiger Reagenzien zur Funktionalisierung von Polymeren mittels polymeranaloger Reaktionen.

b. Direkte Polymerisation catecholhaltiger Monomere

Neben den polymeranalogen Reaktionen mit catecholhaltigen Molekülen führt auch die direkte Polymerisation von catecholhaltigen Monomeren zu makromolekularen Produkten mit Catecholfunktionalitäten in den Seitenketten. Hierfür wurden verschiedene Methoden eingesetzt, die generell nach dem jeweiligen Polymerisationsverfahren kategorisiert werden können. Eine Auswahl möglicher Polymerisationsmethoden und zugehöriger Monomervarianten sind in Abbildung 11 aufgeführt und werden im Folgenden diskutiert.

Anionische Polymerisationen zum Aufbau von catecholhaltigen Polymeren wurden hauptsächlich von zwei Arbeitsgruppen entwickelt. Zum einen untersuchten Wilker *et al.*^[206] die anionische Copolymerisation von Styrol mit 3,4-Dimethoxystyrol (vergl. Abbildung 11, c), um eine vereinfachte Form der Mfps zu synthetisieren. Für die erste Generation dieser Polymere wurden bereits Adhäsionskräfte von bis zu 1,2 MPa auf Aluminiumsubstraten ermittelt. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden sowohl der Einfluss der Polymerzusammensetzung und des Molekulargewichts sowie der Effekt von unterschiedlichen Vernetzern und Härtungsverfahren untersucht.^[207-209] Außerdem setzten North *et al.*^[210] diese muschelinspirierten Polymere als Unterwasserklebstoffe ein. Zum anderen nutzte die Arbeitsgruppe von Frey eine anionische Ringöffnungspolymerisation für den Einbau von Catecholfunktionalitäten in polymere Strukturen.^[211] Durch die Copolymerisation von Catechol(acetonid)glycidylether (CAGE, vergl. Abbildung 11, d) mit Epoxiden und Mono- bzw. Trialkoholen als Starter konnten verschiedene lineare Block-, lineare statistische oder hochverzweigte statistische Copolymere mit unterschiedlichem Catecholanteil synthetisiert werden.^[211] Die Entwicklung von CAGE ermöglicht die Herstellung polymerer Architekturen mit maßgeschneidertem Catecholanteilen für adhäsive Anwendungen. Zum Beispiel wurde ein CAGE-basiertes System für die Beschichtung von TiO₂-Nanopartikeln eingesetzt.^[212]

Die am häufigsten beschriebenen Verfahren für die Polymerisation catecholhaltiger Monomere sind sowohl freie als auch kontrolliert radikalische Methoden. Hierbei kann die Reaktion sowohl mit geschützten als auch ungeschützten Catecholmonomeren (vergl. Abbildung 11, a) durchgeführt werden, obwohl Catecholgruppen als Radikalfänger bekannt sind.^[213] Allerdings sind beim Einsatz ungeschützter Catecholgruppen radikalische Nebenreaktionen zu erwarten,^[214] die durch den Einsatz von Schutzgruppen vermieden werden können. Für die Synthesestrategien mit geschützten Catecholgruppen werden meist Siloxy-^[215-218] oder Acetonidschutzgruppen^[219, 220] eingesetzt. Für die radikalischen Methoden werden hauptsächlich ungeschützte Dopamin- oder Dopa-(meth)acrylamide mit verschiedenen anderen Monomeren, wie zum Beispiel Acrylsäure^[221-224] sowie ethylenglycol- und polyethylenglycolbasierten (Meth)acrylestern^[15, 214, 220, 225-231] oder polyesterbasierten Vernetzern^[232] copolymerisiert. Weiterhin wurden Copolymerisationen mit verschiedenen hydrophoben Alkyl(meth)acrylaten^[222, 233, 234] sowie mit (Meth)acrylatmonomeren, die tertiäre Amine^[221] oder quartäre Ammoniumverbindungen^[220, 235-237] tragen, beschrieben. Die radikalischen Methoden wurden außerdem eingesetzt, um catecholhaltige Monomere mit fluorinierten,^[238] elektroaktiven^[225] oder vernetzbaren Monomeren^[223, 224] zu polymerisieren. Neben den klassischen radikalischen Kettenpolymerisationen wurden auch photoinitierte Thiol-en Reaktionen eingesetzt, um catecholhaltige polymere Netzwerke aufzubauen.^[239]

Zusätzlich zu anionischen und radikalischen Ansätzen, wurden Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen beschrieben, um catecholhaltige Polymere zu synthetisieren.^[240-250] Unter anderem wurden Synthesen von Polyesteramiden ausgehend von dopahaltigen Diaminen und aktivierten Diestern,^[244] Ringöffnungsreaktionen von catecholhaltigen Ethylencarbonat-Derivaten,^[245] Polyestersynthesen durch die Polykondensation von 3,4-Methylendioxymandelsäure^[240] oder die Copolymerisation von Sebacinsäure mit verschiedenen *N*-substituierten Diethanolaminen, die unter anderem geschützte Catecholgruppen tragen können (vergl. Beispiele in Abbildung 11), beschrieben.^[241, 242]

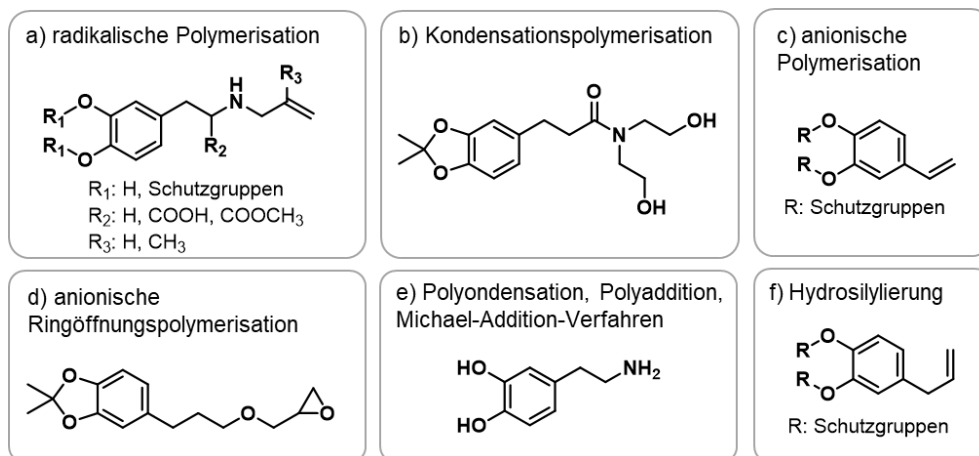


Abbildung 11. Überblick einer Auswahl möglicher catecholhaltiger Monomere, die in verschiedenen Polymerisationsmethoden eingesetzt werden können.

Für eine Vielzahl dieser catecholhaltigen Polymere wurden mögliche Anwendungen in makroskopischen Klebetests untersucht. Hierbei zeigten viele der eingesetzten Makromoleküle adhäsive Eigenschaften auf verschiedenen Materialien, wie zum Beispiel auf Metallen und Polymeren.^[198, 202, 207, 232, 245] Überdies wurden auch natürliche oder biologische Substrate, wie

Holz^[207, 210, 251, 252] und Marmor^[239] sowie Knochen^[250] und Schweinehaut^[224, 248] berücksichtigt. Einige dieser muschelinspirierten Polymere zeigten sogar adhäsive Eigenschaften bei der Klebung unter nassen Bedingungen.^[210, 222, 253]

Die beschriebenen Synthesebeispiele zeigen die große Vielfältigkeit der catecholhaltigen Polymere, die mit radikalischen, anionischen und Additions- oder Kondensationsverfahren hergestellt werden können. Auf diesem Wege wird eine breite Materialplattform catecholhaltiger synthetischer Makromoleküle aufgebaut, die vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel als medizinische oder technische Klebstoffe, eröffnen.

2.4.3.3 Catechole im Polymerrückgrat

Die Herangehensweisen in den Abschnitten 2.4.3.1 und 2.4.3.2 setzten überwiegend gut bekannte Synthesewege ein, um muschelinspirierte catecholhaltige Polymere aufzubauen. In diesen Systemen basiert die Inspiration durch die Muschel hauptsächlich auf den adhäsiven Eigenschaften der Catecholfunktionalität des Dopas. Ein weiterer interessanter Aspekt der Muschelinspiration ist jedoch auch der Härtungsprozess des Muschelklebers, der hauptsächlich auf der vielfältigen Reaktivität der Catecholgruppe basiert (vergl. Kapitel 2.3). Mögliche Reaktionen der Catecholfunktionalität, wie Michael-artige Additionen, die Bildung Schiff'scher Basen sowie Aryl-Aryl-Kupplungen führen zur Ausbildung kovalenter Bindungen und können eingesetzt werden, um muschelkleberinspirierte Systeme aufzubauen. Im Folgenden werden die Bildung von Polydopamin und der Einsatz Michael-artiger Additionen vorgestellt.

a. Polydopamin

Die ersten Synthesen von Polydopamin (PDA) wurden 2007 in der Gruppe von Messersmith durchgeführt. Sie verwendeten ein einfaches Tauchbeschichtungsverfahren, um aus Dopamin (Abbildung 12, a) gebildetes PDA auf einer Oberfläche abzuscheiden.^[254] Hierfür wurden die Substrate einfach in eine leicht basische Dopaminlösung eingetaucht. Diese Beschichtungsmethode konnte auf verschiedene Materialoberflächen übertragen werden und wurde direkt als Beschichtung^[255-258] sowie als Primer für weitere Oberflächenmodifikationen eingesetzt.^[174, 193, 259-261] Hierbei wurden thiol- und amintragende Moleküle auf PDA-beschichteten Oberflächen immobilisiert.^[254, 262-267] Außerdem konnten Initiator-moleküle für kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden zusammen mit Dopamin abgeschieden werden, um „grafting-from“ Polymerisationen zu ermöglichen.^[268-271] Eine besondere Methode der PDA-Abscheidung durch Autoxidation in basischem pH-Wert entwickelten Perrot *et al.*,^[272] indem eine Photobase eingesetzt wurde, um die Polymerisationsbedingungen „on-demand“ generieren zu können. Weiterhin untersuchten Kang *et al.*^[273] die Synthese funktionaler Beschichtungen, indem Dopamin und funktionelle Monomere unter alkalischen Bedingungen abgeschieden wurden. Auf diesem Wege konnten Zucker oder Wachstumsfaktoren direkt im Beschichtungsprozess immobilisiert werden. Diese Methode wurde weithin für die parallele Abscheidung von Dopamin mit Polyethylenimin^[236, 274-277] oder niedermolekularen Aminen^[275, 278, 279] eingesetzt.

Neben der PDA-Abscheidung durch Autoxidation unter basischen Bedingungen wurden auch weitere Methoden zur Oberflächenmodifikation entwickelt. Zum Beispiel untersuchten Wei *et al.*^[280] die oxidationsmittelinduzierte Polymerisation von Dopamin und verwendeten Ammoniumpersulfat,

um die Synthese unter neutralen oder sauren Bedingungen durchführen zu können. Diese Methode wurde anschließend eingesetzt, um die Schichtdicke von PDA-Filmen zu erhöhen und die Reaktionszeit zu reduzieren.^[281] Eine weitere wichtige Entwicklung war die parallele Abscheidung von Dopamin mit nicht-wasserlöslichen Komponenten aus organischem Medium.^[282]

Das Konzept der PDA-Abscheidung wurde außerdem auf weitere dopaminartige Moleküle (vergl. Abbildung 12, b) übertragen. So konnten Filme aus Carboxyestern des Dopas,^[283] 4-(3-Aminopropyl)-benzol-1,2-diol^[284] sowie 4-(2-Mercaptoethyl)-benzol-1,2-diol^[285] synthetisiert werden. Weiterhin wurde diese Methode eingesetzt, um die Filmbildung von natürlich vorkommenden Polyphenolen^[286] sowie von Mischungen aus Tanninsäure und Polyaminen^[287] zu untersuchen. Vergleichbare Ansätze untersuchten die parallele Abscheidung von substituierten Catecholen mit Ammoniak^[288] oder mit verschiedenen Dinukleophilen.^[289]

PDA und PDA-artige Systeme stellen eine einfach zugängliche Materialplattform für die Funktionalisierung verschiedener Oberflächen dar. Jedoch ist PDA normalerweise unlöslich und damit nach der Synthese nicht mehr prozessierbar und findet dadurch hauptsächlich als Beschichtung Anwendung.

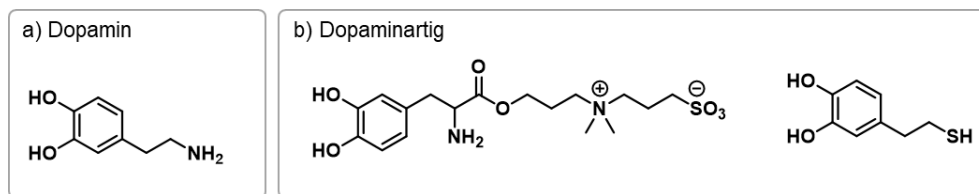


Abbildung 12. Ausgewählte Beispielsubstanzen als mögliche Monomere für die Synthese von PDA oder PDA-artigen Verbindungen.

b. Thiol-Catechol-Chemie

Bei der Synthese von muschelinspirierten Adhäsiven und Beschichtungen ist die Michael-artige Addition hauptsächlich für die Funktionalisierung von PDA-Filmen sowie für den Einsatz zur Vernetzung von catecholhaltigen Systemen bekannt.^[264, 286] So wurden Chitosan oder Hyaluronsäure, die mit Catecholgruppen funktionalisiert waren, mit makromolekularen Dithiolen^[290, 291] oder thiolhaltige Biopolymere mit catecholhaltigen Molekülen^[100, 292] vernetzt. Außerdem untersuchten Wei *et al.*^[293] die enzymaktivierte Hydrogelbildung durch die Reaktion von Thioharnstoffderivaten mit Catecholfunktionalitäten.

Im Gegensatz zu der PDA-Chemie, die normalerweise zu nicht prozessierbaren Beschichtungen mit einer eher undefinierten Struktur führt, ist der Einsatz schneller Thiol-Catechol-Reaktionen vielversprechend für den Aufbau linearer polymerer Strukturen. Hierfür wird eine Phenol- oder Catecholgruppe zum reaktiven Chinon oxidiert, die anschließend in einer nukleophilen Michael-artigen Reaktion von einem freien Thiol angegriffen werden kann (vergl. Abbildung 13, a).^[18] Wenn geeignete Monomere eingesetzt werden, können multiple Michael-artige Reaktionen zu einem Polymerrückgrat führen, welches mindestens eine adhäsive Thiol-Catechol-Verknüpfungen (thiol-catechol-connectivity, TCC) in jeder Wiederholungseinheit trägt. Basierend auf diesem Konzept wurde in der Gruppe von Börner ein neuer Polymerisationsmechanismus, die muschelinspirierte Polymerisation (MIPoly), entwickelt, der im Vergleich zu bisherigen Synthesewegen

muschelinspirierter Polymere die Reaktivität der Catecholfunktionalität ausnutzt, um Makromoleküle aufzubauen. Hierfür entwickelten Horsch *et al.*^[18] ein polymerisierbares AB-Peptidmakromonomer, welches auf der im Mfp-1 von *Mytilus edulis* häufig vorkommenden Aminosäuresequenz AKPSYPPTYK beruht. Das AB-Peptidmakromonomer AKPSSPPTYKGGGC wurde erhalten, indem ein Tyrosin gegen Serin ausgetauscht und ein GGGC-Linker angehängt wurde (vergl. Abbildung 13, b). Dieses AB-Peptidmakromonomer sollte in der MIPoly zu linearen Polymeren führen. Im Polymerisationsprozess wurde die Seitenkette des Tyrosins enzymatisch zum Chinon oxidiert, woraufhin das reaktive Chinon von dem freien Thiol der Cysteinsseitenkette eines anderen Peptidmonomers angegriffen werden konnte. Die adhäsiven Eigenschaften der so synthetisierten Peptidpolymere konnten mittels Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsmessung (quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, QCM-D) und Kolloidalrasterkraftsondenmikroskopie (colloidal probe atomic force microscopy, CP-AFM) untersucht werden. In QCM-D Experimenten zeigte dieses synthetische Mfp schnelle und resistente Adsorption aus gepufferter wässriger Lösung auf mit Aluminium und sogar Fluoropolymer beschichteten Sensoren, wobei die gebildeten Filme Waschschriffen mit 4,2 M Salzlösung widerstanden. Außerdem zeigte dieses synthetische Mfp in CP-AFM-Untersuchungen unter nassen Bedingungen eine etwa 30-mal höhere Adhäsionskraft als biologisches Mfp-1.^[18] Diese beeindruckenden Haftungseigenschaften des synthetischen Mfps sind vielversprechende Ergebnisse für die Anwendung des hier entwickelten Polymerisationsmechanismus auf weitere Monomersysteme. So setzten Arias *et al.*^[294] das Prinzip der enzymaktivierten MIPoly ein, um Peptide zu polymerisieren, deren Aminosäuresequenz über die gezielte Ausbildung von β -Faltblättern eine pH-responsive Kontrolle der Kohäsionseigenschaften ermöglichten.

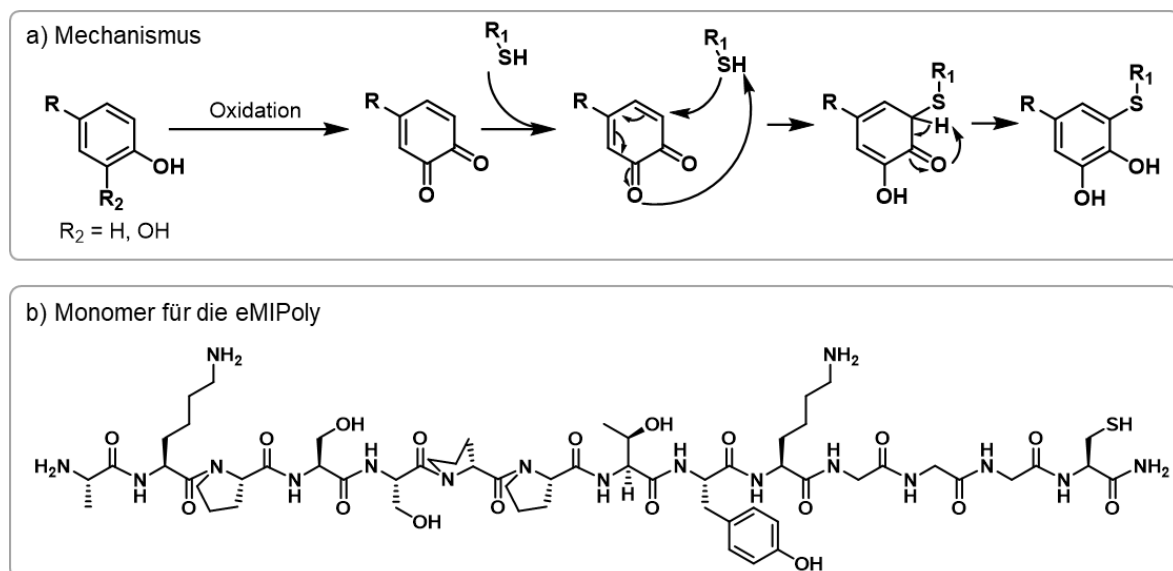


Abbildung 13. Mechanismus der Michael-artigen Addition von Thiolen an Chinone (oben) sowie das für die enzymaktivierte MIPoly eingesetzte aus Mfp-1 abstrahierte Peptidmonomer (unten).

Die enzymaktivierte MIPoly stellt eine elegante Möglichkeit dar, um künstliche Muschelfußproteine aus definierten Oligopeptidsequenzen zu synthetisieren^[18] und damit die hohe Sequenzkontrolle peptidischer Systeme mit synthetischen Ansätzen zum Aufbau von Polymeren zu verknüpfen. Im Hinblick auf eine technische Anwendung dieser Polymerisationsmethode, können jedoch sowohl der Einsatz des Enzyms als auch der des Peptids Flaschenhälse darstellen, wenn es darum geht

skalierbare und modulare Systeme zu entwickeln. So musste für die reproduzierbare enzymaktivierte MIPoly eine besonders reine mittels Pilzen exprimierte Tyrosinase (AbPPO4)^[295] eingesetzt werden, da für kommerziell erhältliche Systeme starke batch-to-batch Variationen beobachtet wurden.^[18] Zusätzlich würde die Monomerauswahl dadurch beschränkt werden, dass die eingesetzten Oligopeptidsequenzen gute Aktivierbarkeiten durch Tyrosinase aufweisen müssten, sodass die als Unimer eingesetzten Peptidsequenzen nicht frei wählbar wären. Außerdem ist auch die Peptidsynthese an der Festphase eine kostspielige Synthesevariante und aufgrund der benötigten hohen Überschüsse der Reagenzien für kommerzielle Ansätze zur Synthese von Alltagsklebstoffen nur begrenzt einsetzbar.

Um diese Flaschenhalse zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine vollsynthetische Variante der MIPoly entwickelt, die auf Basis gut verfügbarer Rohstoffe die Synthese adhäsiver Polymere ermöglicht. Die MIPoly erfolgt auch hier durch die Polyaddition von Thiolen an Chinone und die so synthetisierten Polymere tragen adhäsive Thiol-Catechol-Gruppen (thiol-catechol-connectivities, TCC) im Polymerrückgrat.

3 Ergebnisse und Diskussion

Um eine vollständig synthetische und idealerweise hoch skalierbare Variante der enzymaktivierten MIPoly zu entwickeln, wird in einem ersten Schritt die chemisch aktivierte MIPoly von kleinen Peptidsequenzen untersucht.

Anschließend wird das Prinzip der MIPoly in einem AA+BB-Polymerisationsansatz auf synthetische und kommerziell verfügbare Monomerkombinationen übertragen. Hierbei wird zunächst eine Synthese geeigneter Dichinonmonomere entwickelt. Die Michael-artige Addition von Thiolen an die synthetisierten Dichinone wird dann in niedermolekularen Modellsystemen untersucht, wobei die Reaktion über Michael-artige Addition anhand der ausgebildeten Thiol-Catechol-Addukte (TCCs) nachgewiesen wird. Die ermittelten Reaktionsbedingungen werden anschließend auf die MIPoly von Dichinonen (DC) mit Dithiolen (DT) übertragen, wobei das Konzept der MIPoly am Beispiel der Reaktion von Dichinon A (DCA) mit 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET) detailliert untersucht wird. Um die angestrebte Modularität der synthetischen MIPoly nachzuweisen, soll das Polymerisationsverfahren auf weitere Monomerkombinationen ausgeweitet werden.

Zur Untersuchung der adhäsiven Eigenschaften der synthetisierten TCC-Polymere werden anschließend Verfahren zur Klebung unter trockenen und nassen Bedingungen entwickelt, wobei die Untersuchung der Hafteigenschaften in Scherzugexperimente ermittelt werden.

Abschließend werden erste Ansätze zur Übertragung der MIPoly auf biobasierte Monomere, wie zum Beispiel Ligninfragmente, in einem Modellansatz untersucht.

3.1 Chemisch aktivierte MIPoly von Peptidmonomeren

Teile dieses Kapitels basieren auf Vorarbeiten aus der Bachelorarbeit von Jerome Riedel^[296] sowie auf dem bereits im Journal „Macromolecular Rapid Communication“ veröffentlichten Beitrag „Mussel-inspired polymerization of peptides: The chemical activation route as key to broaden the sequential space of artificial mussel-glue proteins“.^[297]

Im ersten Schritt hin zu einer vollsynthetischen Variante der MIPoly wird eine chemisch aktivierte Route der zuvor von Horsch *et al.*^[18] untersuchten enzymatischen Peptidpolymerisation eingeführt. Durch die chemische Aktivierung entfällt hierbei die Notwendigkeit eine Peptidsequenz einzusetzen, die besonders gut durch das Enzym aktiviert werden kann, was zu einer größeren Vielfalt möglicher Peptidmonomere führt. Für diese Untersuchungen wurden zunächst Minimalsequenzen aus drei Aminosäuren eingesetzt, die entweder je eine Dopa- und Cysteineinheit (AB-Unimer) oder zwei Dopagruppen (AA-Unimer) tragen (vergl. Abbildung 14). Im Gegensatz zu dem enzymatischen System, in dem die Oxidation von der Phenolgruppe der Tyrosinseitenkette ausgeht, wird hierbei die Catecholgruppe des Dopas zum *o*-Chinon oxidiert, was im Falle des AB-Ansatzes die Reaktion mit den freien Thiolgruppen des Cysteins und im Falle des AA+BB-Ansatzes die Addition beliebiger Dithiole als BB-Monomere ermöglicht. Dies führt zum Aufbau muschelinspirierter Peptidpolymere, die mindestens eine TCC in jeder Wiederholungseinheit tragen und dadurch adhäsive Eigenschaften aufweisen.

Die chemische Aktivierung der Catecholgruppen mittels Natriumperiodat wurde zunächst anhand von nicht polymerisierbaren Musterpeptiden untersucht und anschließend auf ausgewählte Peptidunimere übertragen. Hierbei wurden verschiedene Reaktionsbedingungen für die Polymerisation berücksichtigt und die Polymere mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Matrix-Assistierter Laser-Desorption-Ionisierungs Flugzeit Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) analysiert.

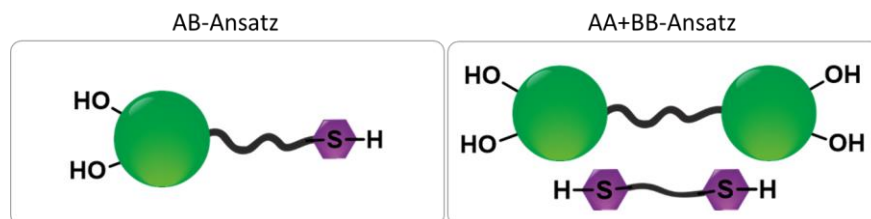
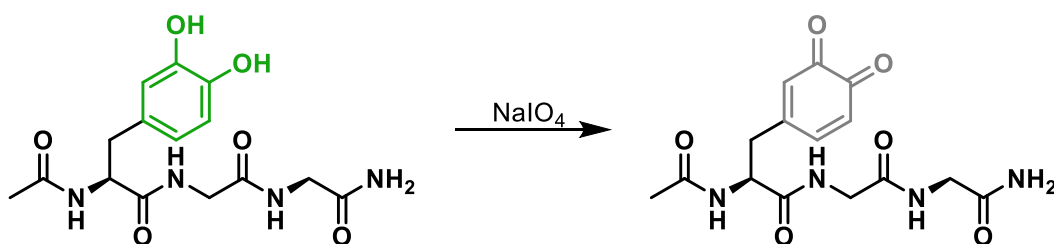


Abbildung 14. Schematische Darstellung der verschiedenen Polymerisationsansätze für die MIPoly von Peptidunimere.

3.1.1 Untersuchung der chemischen Aktivierbarkeit mit Periodat

Dopafunktionalitäten können generell mittels Natriumperiodat in *o*-Chinone überführt werden.^[70-72] Diese chemische Aktivierung der eingesetzten Peptidunimere wurde zunächst an einem nicht polymerisierbaren Musterpeptid untersucht (Schema 3). Hierfür wurde Y*GG (Y* = Dopa) mittels Festphasenpeptidsynthese (solid phase peptide synthesis, SPPS) hergestellt (vergl. Abschnitt E 5.3.1) und nach Abspaltung und Aufreinigung mittels präparativer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) für die UV/Vis-Untersuchung der Oxidation eingesetzt. Hierfür wurde das Peptid in wässrigem Ammoniumacetat-Puffer (20 mM, pH 7) gelöst und mit einer wässrigen Lösung des Natriumperiodats versetzt.



Schema 3. Reaktionsschema für die Oxidation von Y*GG (Y* = Dopa) mit Natriumperiodat.

In UV/Vis-Untersuchungen (Abbildung 15) wies das Vergleichsspektrum des nicht aktivierten Peptids eine intensive Absorption bei 280 nm auf, die der Catecholfunktionalität zugeordnet werden konnte^[71, 82] und die Vergleichsmessung der Periodatlösung zeigte einen Anstieg der Absorption unterhalb von 330 nm, aber kein Signal oberhalb von 350 nm. Die Zugabe von 1,5 Mol-Äquivalenten des Oxidationsmittels zu der Peptidlösung führte zu einer Gelbfärbung des Reaktionsgemisches, was im Absorptionsspektrum ein Signal bei 380 nm hervorrief (Abbildung 15, links). Dies bestätigte die Bildung von Chinoneinheiten^[71, 72] und damit die Aktivierbarkeit von Y*GG durch den Zusatz von Natriumperiodat.

Anschließend wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung variierender Äquivalente des Oxidationsmittels durchgeführt. Da die Oxidation mit Natriumperiodat sehr schnell erfolgte und die

Maxima direkt zu Messbeginn erreicht wurden, wurden die initialen Absorptionswerte für die jeweiligen Äquivalente des Oxidationsmittels aufgetragen (Abbildung 15, rechts). Hierbei wurde zwischen 1,3 und 1,5 Äquivalenten an Natriumperiodat kein weiterer positiver Einfluss beobachtet, weshalb 1,5 Äquivalente als Ausgangspunkt für die Polymerisationsversuche eingesetzt wurde.

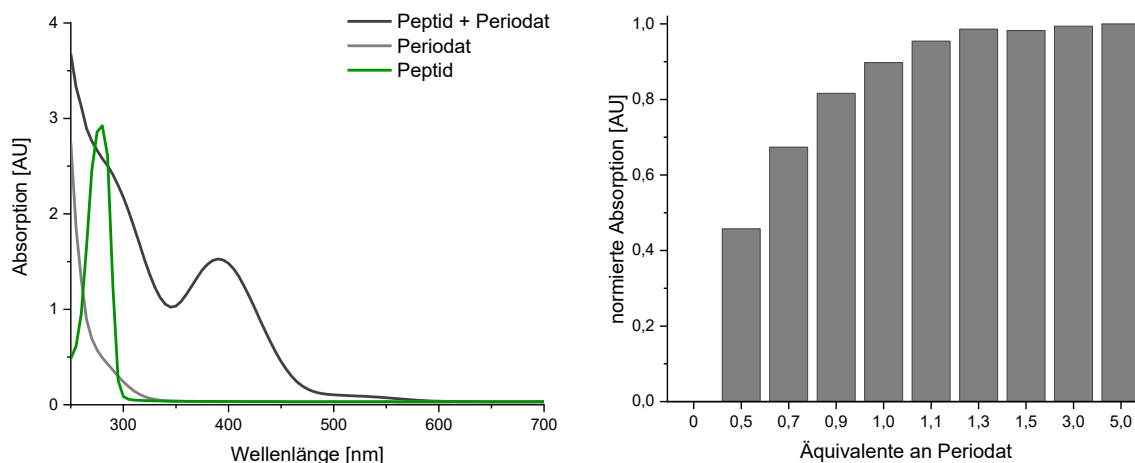
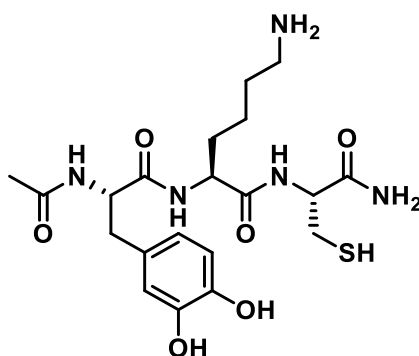


Abbildung 15. Absorptionsspektren des Peptids Y*GG (Y* = Dopa) vor und nach der Aktivierung sowie ein Spektrum der Periodatlösung (links). Normierte initiale Absorptionswerte (380 nm) der Oxidation von Y*GG (Y* = Dopa) mit Periodat in Abhängigkeit von den für die Aktivierung eingesetzten Äquivalenten des Oxidationsmittels (rechts).

3.1.2 Polymerisation der AB-Peptidmonomere

Für die MIPoly eines AB-Monomersystems (vergl. Abbildung 16), wurde als Monomer zunächst das Tripeptid Y*KC (Y* = Dopa, vergl. Schema 4) ausgewählt. Aufgrund der geringen Sequenzlänge kann dieses Peptid relativ einfach synthetisiert und für weitere Untersuchungen bereitgestellt werden. Außerdem sollte diese Minimalsequenz zu Polymeren führen, die einen Dopagehalt von etwa 30 mol% aufweisen, was als Optimum für die Haftung muschelinspirierter synthetischer Polymere gefunden wurde^[207] und gleichzeitig auch dem Dopagehalt in dem adhäsiven Mfp-5 entspricht.^[17] Das Peptidunimer Y*KC wurde mittels SPPS synthetisiert, mit präparativer HPLC aufgereinigt und anschließend für die Untersuchung der Polymerisation eingesetzt. Für die Polymerisationsversuche wurde das jeweilige Peptid in wässrigem Ammoniumacetat-Puffer (20 mM, pH 7) gelöst, mit einer wässrigen Lösung des Natriumperiodats versetzt und bei Raumtemperatur (RT) geschüttelt. Die Polymerisationsgemische wurden zunächst mittels Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-PAGE) untersucht.



Schema 4. Struktur des eingesetzten AB-Tripeptidunimers Y*KC (Y* = Dopa).

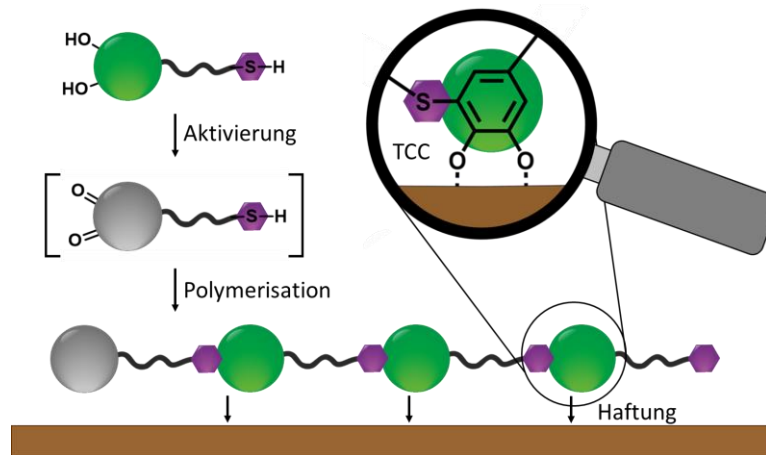


Abbildung 16. Schematische Darstellung der chemisch aktivierten MIPoly von AB-Peptidunimere, die zur Ausbildung adhäsiver cysteinyl-dopahaltiger (TCC, thiol-catechol-connectivity) Peptidpolymere führt.

Zunächst wurde die Polymerisation von Y**KC* mit verschiedenen Äquivalenten an Periodat untersucht. Hierbei zeigen SDS-PAGE Ergebnisse zunächst, dass die chemisch aktivierte MIPoly bei dem Einsatz von 1,0 und 1,5 Äquivalenten des Oxidationsmittels stattfindet (Abbildung 17, links). Wie zu erwarten, hat sowohl ein deutlicher Unterschuss (0,5 Äquivalente) als auch ein hoher Überschuss (3,0 Äquivalente) an Natriumperiodat einen negativen Einfluss auf die Bildung des Peptidpolymers. Während dies im Falle des Unterschusses durch die nicht vollständige Aktivierung der Peptidunimere erklärt werden kann, führen hohe Überschüsse des Oxidationsmittels vermutlich zu oxidativen Nebenreaktionen, wie der Überoxidation des *o*-Chinons zur Disäure^[298] oder der Ausbildung von Disulfidbrücken.^[299] Für die weiteren Polymerisationsversuche wurden 1,5 Äquivalente an Natriumperiodat eingesetzt. Hierbei wurde ein leichter Überschuss gewählt, um sicher zustellen, dass die Catecholgruppen schnell und quantitativ umgesetzt werden, wodurch mögliche Nebenreaktionen durch radikalische Aryloxy-Kupplungen, die auftreten können wenn Catechol und Chinon gleichzeitig im Reaktionsgemisch vorliegen,^[300] vermieden werden sollen.

SDS-PAGE Untersuchungen der Kinetik der chemisch aktivierten MIPoly von Y**KC* (Abbildung 17, rechts) zeigten, dass bereits nach 15 min Reaktionszeit apparente Molekulargewichte von bis zu $M_{max,app} = 25$ kDa erhalten wurden, wobei die maximal beobachteten Anteile innerhalb von 2 h auf $M_{max,app} = 40$ kDa anstiegen, und nach 8 h $M_{max,app} = 130$ kDa erreichten. Zusätzlich zu den eluierten Peptidpolymeren wurde eine zweite Fraktion beobachtet, die in den Geltaschen verbleibt, deren Molekulargewicht augenscheinlich über der Größenausschlussgrenze der hier eingesetzten Gele liegt. Hochmolekulare Fraktionen wurden auch in der enzymaktivierten Variante der MIPoly beobachtet.^[18] Hierbei handelt es sich vermutlich um stark verzweigte sowie quervernetzte Strukturen, die durch sekundäre Reaktionswege, wie Didopa-Bildung^[301], Lysinyl-Dopa-Verknüpfungen^[302] oder mehrfache Substitution an einem Catecholzentrum gebildet werden können.^[78, 303] Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der MIPoly von Y**KC* wurde mittels Flüssigchromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie mit Elektronensprayionisation (UPLC-ESI-MS) bestätigt. So konnte in UPLC-ESI-MS Untersuchungen bereits nach 5 s Reaktionszeit kein Edukt mehr nachgewiesen werden (vergl. Abbildung E 13). Hierbei wurden drei neue Signale mit geringerer Intensität beobachtet, deren Anteile mit zunehmender Reaktionszeit

abnehmen. Diese Produkte konnten mittels ESI-MS intramolekularen Cyclisierungsprodukten ($DP = 1$) des Peptidunimer Y^*KC zugeordnet werden.

Wässrige Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigte apparente Molekulargewichte, die mit den Ergebnissen der SDS-PAGE Untersuchungen vergleichbar waren (Abbildung E 9) und $M_{w,app} = 23,3$ kDa mit einer Dispersität von $\bar{D} = 1,7$ erreichten, wobei das Peakmaximum bei $M_{p,app} = 19,5$ kDa lag. Da es sich hierbei um eine monomodale Verteilung handelt und keine zweite hochmolekulare Fraktion beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass es sich bei der in den SDS-PAGE Versuchen beobachtete zweiten Fraktion wirklich um unlösliche quervernetzte Produkte handelt, die in der Probenvorbereitung für die GPC-Analyse herausgefiltert wurden.

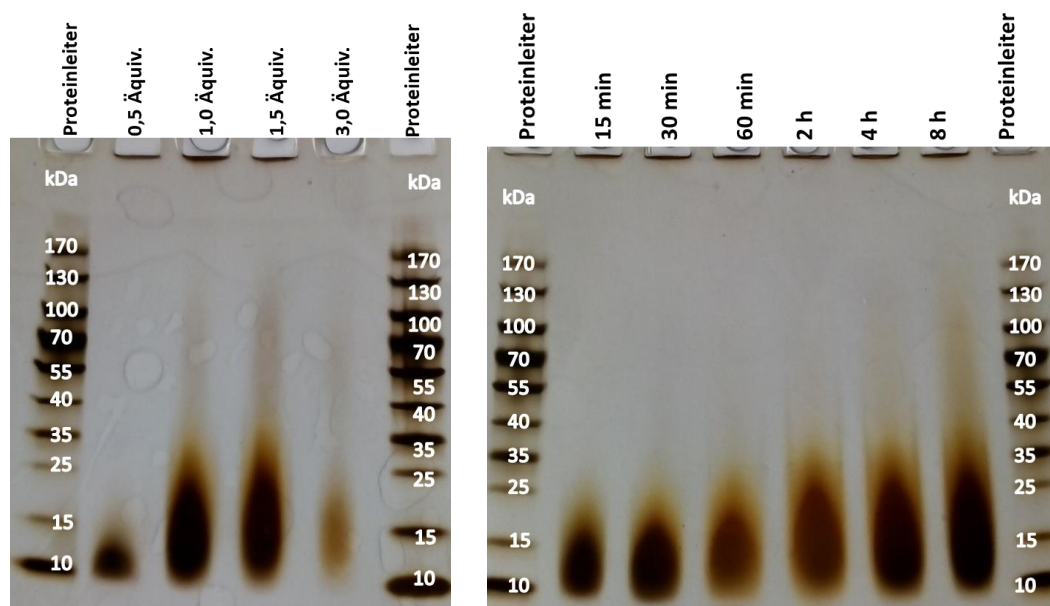


Abbildung 17. SDS-PAGE Untersuchungen der Polymerisation von Y^*KC mit verschiedenen Äquivalenten an Natriumperodat (links) und der Kinetik der Polymerisation von Y^*KC mit 1,5 Äquivalenten des Oxidationsmittels (rechts), (Messbedingungen gemäß AAV 2).

Das gebildete Peptidpolymer $Poly(Y^*KC)$ konnte durch Fällung in Aceton isoliert werden und sowohl NMR- als auch MALDI-TOF-MS-Untersuchungen bestätigten die Bildung des Polymers. Bei der Fällung wurden allerdings reproduzierbar Ausbeuten über 100 % erzielt, was möglicherweise darauf hinweist, dass es bei der Fällung von $Poly(Y^*KC)$ zur Salzbildung, zum Beispiel mit Iodat, kommen könnte. Während im NMR-Spektrum eine Verbreiterung der Peptidsignale beobachtet wurde (Abbildung E 8), wies das MALDI-TOF-MS-Spektrum eine homologe Reihe von Massensignalen mit äquidistanten Abständen bis hin zum 11-mer auf, deren Differenz jeweils der Masse eines Peptidunimers entsprach (vergl. Abbildung 18).

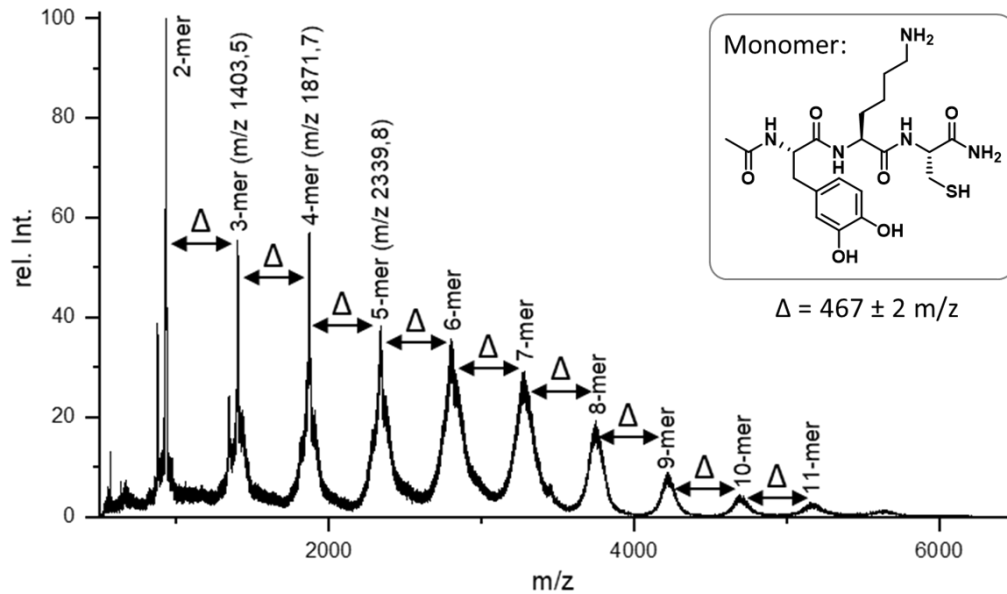
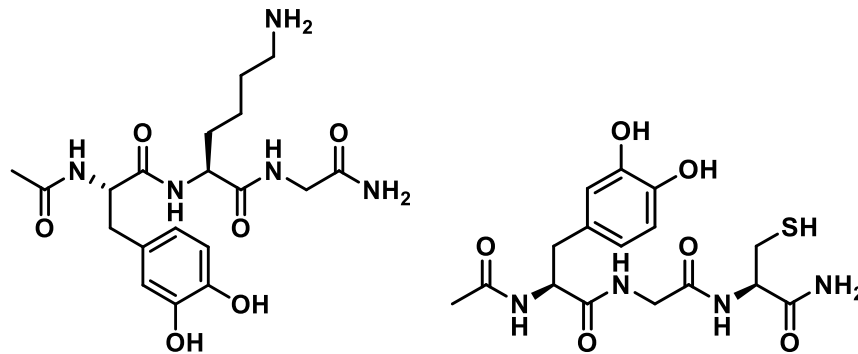


Abbildung 18. MALDI-TOF-MS von Poly(Y*KC) im linear positiven Modus (für: $[(Y*KC)_4+H]^+$: gefunden: $m/z = 1871,65$, berechnet: $m/z = 1871,76$) als Matrix wurde α -Cyano-4-hydroxymzimtsäure (HCCA) eingesetzt.

Neben den postulierten multiplen Michael-artigen Additionen zum Aufbau des Polymerrückgrats wären im Falle des eingesetzten Peptidunimers Y*KC auch Kombinationen verschiedener Nebenreaktionen denkbar. Hierzu gehören die Ausbildung von Disulfidbrücken zwischen verschiedenen Cysteineseitenketten, die Bildung von Didopa-Einheiten oder die Ausbildung von Lysinyl-Dopa-Verknüpfungen. Dass die Ausbildung von Disulfidbrücken keinen bedeutenden Einfluss auf den Aufbau des Peptidpolymers hat, konnte mittels SDS-PAGE und GPC nachgewiesen werden. Hierfür wurde den Proben vor der Analyse Natriumdithionit zugesetzt, wodurch potenziell vorhandene Disulfidbrücken reduziert werden sollten.^[93] Da sowohl in SDS-PAGE als auch in den GPC Untersuchungen keine signifikanten Einflüsse des Reduktionsmittels zu beobachten waren, scheint die Bildung von Disulfidbrücken keinen bedeutenden Einfluss auf die Polymerisation zu haben (vergl. Abbildung E 9 sowie Abbildung E 12). Um einen weiteren Einblick in die Polymerisation von Y*KC zu erhalten und so die genannten Nebenreaktionen als mögliche Hauptreaktionen für den Polymeraufbau auszuschließen, wurden SDS-PAGE-Referenzversuche mit Kontrollunimern durchgeführt. Hierfür wurden zusätzlich zu Y*KC die Peptidunimere Y*GC und Y*KG (vergl. Schema 5) mittels SPPS synthetisiert. Alle Peptide wurden mit und ohne oxidative Aktivierung für 4 h bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend mittels SDS-PAGE analysiert (vergl. Abbildung 19). Hierbei wird für die Peptide ohne oxidative Aktivierung kein Aufbau höhermolekularer Produkte beobachtet. Dies schließt eine Autoxidation der Catecholfunktionalität des Dopas durch gelösten Sauerstoff als mögliche Startreaktion für die Peptidpolymerisation aus und bestätigt die Notwendigkeit der Periodataktivierung. Im Vergleich dazu führt sowohl die Aktivierung von Y*KC als auch Y*GC, also den Peptidunimern, die sowohl eine Catechol- als auch eine Thiolfunktionalität tragen, zum Aufbau von Peptidpolymeren. Dies stützt den erwarteten Mechanismus der TCC-Bildung im Polymerrückgrat. Im Falle von Y*KG wird kein Aufbau höherer Molekulargewichte beobachtet, was eine Polymerisationsreaktion ausschließt, die hauptsächlich über Didopa- oder Lysinyl-Dopa-Bindungen stattfindet.

Die Polymerisation von Y*GC zeigt, dass die chemisch aktivierte MIPoly auch auf weitere Peptidunimere übertragbar ist. Allerdings unterscheidet sich die Form der Peptidpolymerbande auf den SDS-PAGE-Gelen deutlich von denen für Poly(Y*KC), was vermutlich über eine sequenzbedingte geringere Löslichkeit der gebildeten Polymere erklärt werden kann. Schon während der Polymerisationsreaktion in der wässrigen Pufferlösung konnte eine leichte Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet werden.



Schema 5. Struktur der für die Kontrollexperimente eingesetzten AB-Tripeptidunimere Y*KG (links) und Y*GC (rechts) (Y* = Dopa).

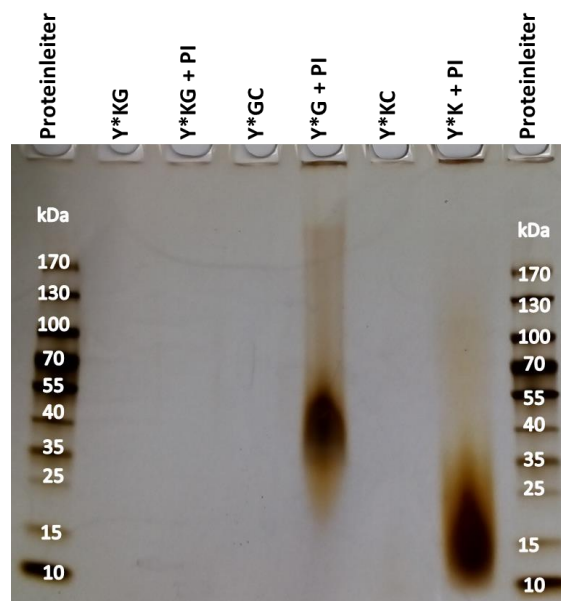


Abbildung 19. SDS-PAGE von nicht aktivierten und aktivierten (+PI) Reaktionsgemischen verschiedener minimaler Peptidsequenzen (Y*KG, Y*GC und Y*KC) (Messbedingungen gemäß AAV 2).

Aufgrund der SDS-PAGE-Referenzversuche mit den Modellunimern ist es höchst wahrscheinlich, dass die Hauptreaktion zum Aufbau der Peptidpolymere die multiple Michael-artige Addition freier Thiole an die gebildeten Chinone darstellt. Um den Polymerisationsmechanismus zu bestätigen, wurden MALDI-TOF-MS/MS Analysen des Poly(Y*KC)s durchgeführt. Im positiven Reflektormodus wurde das Trimer des Poly(Y*KC) im MALDI-TOF-MS Spektrum im Bereich von $m/z = 1396,49$ bis $m/z = 1405,50$ gefunden (Abbildung E 15). Im Fragmentspektrum dieses Trimer-Massesignals (Abbildung E 16) konnten 83 % der zugehörigen y - und b -Ionen zugeordnet werden (Tabelle E 4). Im Besonderen wurden die in Abbildung 20 dargestellten Fragmente 1 und 2 gefunden, die die Bildung der TCC im Polymerrückgrat bestätigen und darauf hinweisen, dass die Michael-

artigen Additionen den Hauptreaktionsweg in der chemisch aktivierten MIPoly darstellen. Somit bestätigt die Massenspektrometrie die Ergebnisse der SDS-PAGE-Referenzversuche, in denen gezeigt wurde, dass die Kombination von Dopa und Cystein notwendig für den Aufbau höhermolekularer Produkte ist, um die chemisch aktivierte MIPoly peptidbasierter Systeme zu ermöglichen.

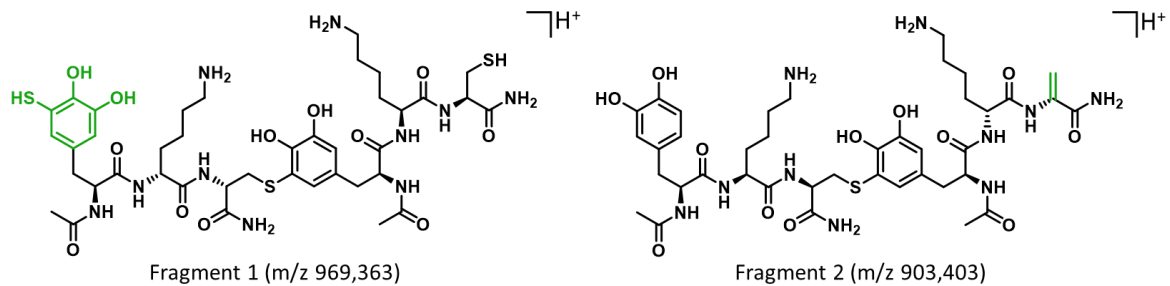


Abbildung 20. Strukturen der in MALDI-TOF-MS/MS gefundenen Fragmente 1 und 2, die direkt aus einem TCC-Bindungsbruch im Y**KC*-Trimer resultieren und damit die Ausbildung der Cystein-Dopa-Bindung bestätigen.

3.1.3 Untersuchung des peptidbasierten AA+BB-Ansatzes

Die für das AB-System entwickelte Polymerisationsmethode konnte direkt auf AA+BB-Systeme (vergl. Abbildung 21) übertragen werden, was einen einfachen Zugang zu modularen Ansätzen der chemisch aktivierten MIPoly ermöglichte.

Als AA-Unimer wurde hierbei das in Schema 6 dargestellte Tripeptid Y**KY** (Y* = Dopa) ausgewählt, welches mittels SPPS synthetisiert wurde. Als BB-Monomer wurden verschiedene Dithiole eingesetzt, die peptidischer oder synthetischer Natur sein können (vergl. Schema 6, rechts). Die Kombination des AA- mit verschiedenen BB-Monomeren ermöglichte die Synthese vielfältiger muschelinspirierter Polymere.

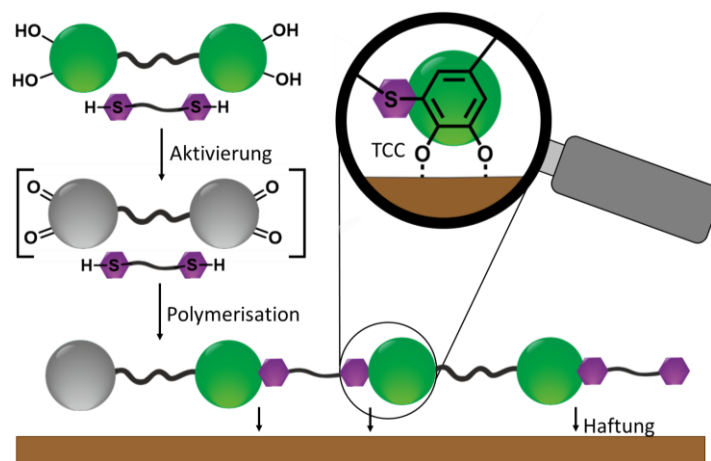
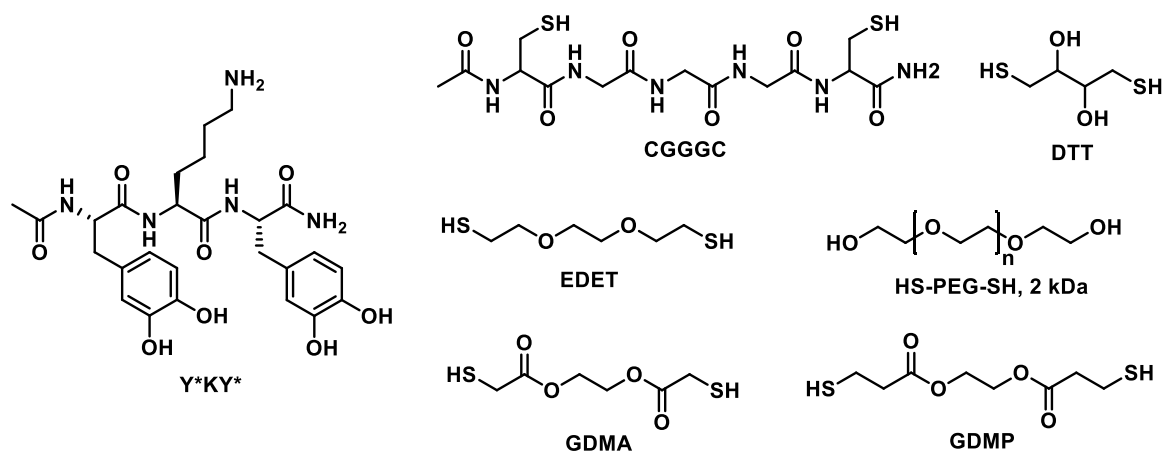


Abbildung 21. Schematische Darstellung der chemisch aktivierten MIPoly des AA+BB-Ansatzes, welcher zur Ausbildung adhäsiver cysteinyl dopahaltiger Peptidpolymere führt.



Schema 6. Struktur des eingesetzten AA-Tripeptidunimers Y*KY* (links, Y* = Dopa) sowie der eingesetzten BB-Dithiole CGGGC, Dithiothreitol (DTT), 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET), Glycoldimercaptoacetat (GDMA) und Glycoldimercaptopropionat (GDMP) und α,ω -Bismercapto-PEG (HS-PEG-SH, 2 kDa)

Für die Polymerisation des AA+BB-Ansatzes wurden die Reaktionsbedingungen des AB-Systems eingesetzt. Hierbei wurde das AA-Peptid in Ammoniumacetat-Puffer gelöst, mit einem Äquivalent des BB-Dithiols versetzt und anschließend durch die Zugabe einer Natriumperiodat-Lösung aktiviert. Die untersuchten Polymerisationen wurden auch im Falle des AA+BB-Ansatzes mittels SDS-PAGE analysiert. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich bei der SDS-PAGE um eine Methode zur Peptid- und Proteinanalyse handelt, sodass die Einflüsse der synthetischen Dithiolbausteine auf die Anlagerung des SDS und damit die Laufgeschwindigkeit auf dem Gel unbekannt sind. Auch die Färbemethode ist auf Peptide abgestimmt, sodass die gebildeten Polymere aufgrund des Tripeptid-Anteils auf dem Gel detektierbar sein sollten. Somit sind die mittels SDS-PAGE beobachtbaren molekularen Massen für die AA+BB-Ansätze als generelle Tendenzen zu werten, wobei die direkte Vergleichbarkeit der verschiedenen Monomerkombinationen nicht gesichert ist. Jedoch sollte sich diese Methode auch für den AA+BB-Ansatz eignen, um festzustellen inwieweit die MIPoly stattfindet.

Zunächst wurde die Polymerisation von Y*KY* mit EDET eingesetzt, um den AA+BB-Ansatz detailliert zu untersuchen. So konnte, analog zur Polymerisation von Y*KC gezeigt werden, dass die Polymerisation einer äquimolaren Mischung aus Y*KY* und EDET mittels Periodat aktiviert werden kann (vergl. Abbildung E 18), wobei die Polymerbildung dieser MIPoly mit der des AB-Ansatzes vergleichbar war. Die Analyse mittels SDS-PAGE zeigte, dass innerhalb der ersten 15 min apparente Molekulargewichte von bis zu $M_{max,app} = 25$ kDa gebildet wurden. Das maximal beobachtbare Molekulargewicht stieg mit der Reaktionszeit weiter an und nach 8 h wurde $M_{max,app} = 55$ kDa erreicht. Wie bereits im Fall des AB-Ansatzes wurde auch im AA+BB-Ansatz eine zweite hochmolekulare Fraktion beobachtet, die die Größenausschlussgrenze der eingesetzten Gele überstieg und in den Geltaschen verblieb (vergl. Abbildung E 19). In Untersuchungen der Variation der eingesetzten Dithiol-Äquivalente wurden in der MIPoly von Y*KY* mit EDET für 0,9 Äquivalente, 1,0 Äquivalente sowie 1,1 Äquivalente vergleichbare SDS-PAGE-Ergebnisse beobachtet (vergl. Abbildung E 20). Dies ist überraschend, da bei Polyadditionsprozessen generell eine starke Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie der funktionellen Gruppen erwartet wird.^[304]

Um die Modularität des AA+BB-Ansatzes der MIPoly zu untersuchen, wurden das Tripeptid Y*KY* anschließend mit sechs verschiedenen Dithiolen kombiniert (vergl. Schema 6). Hierfür wurden die kommerziell erhältlichen synthetischen Dithiole 2,2'-(Ethylendioxy)diethanthiol (EDET), Dithiothreitol (DTT), Glycoldimercaptoacetat (GDMA) und Glycoldimercaptopropionat (GDMP) eingesetzt. Außerdem wurde die Copolymerisation mit einem α,ω -Bismercapto-PEG-Makromonomer (HS-PEG-SH, 2 kDa), untersucht. Als peptidisches BB-Monomer wurde das cysteininhaltige Pentapeptid CGGGC synthetisiert und eingesetzt.

Mittels SDS-PAGE konnte die Bildung höhermolekularer Strukturen für alle Monomerkombinationen nachgewiesen werden (Abbildung E 21). Alle gebildeten TCC-Polymere zeigen sehr breite Verteilungen, wobei die breiteste Massenverteilung mit den höchsten beobachtbaren molekularen Massen für die Polymerisation mit dem 2 kDa großen Makromonomer HS-PEG-SH beobachtet wurde. Dies war zu erwarten, da im Falle des Makromonomers deutlich weniger Additionsreaktionen ablaufen müssen, um ein hohes Molekulargewicht aufzubauen. Die Kombinationen von Y*KY* mit den anderen Dithiolen führten in den SDS-PAGE Analysen zu maximalen apparenten Molekulargewichten von ca. 55 kDa für DTT bis hin zu 130 kDa im Falle des peptidischen Dithiols CGGGC. Im direkten Vergleich der SDS-PAGE Ergebnisse mit wässrigen GPC Analysen der jeweiligen Reaktionsgemische (Tabelle 1) werden vor allem für CGGGC übereinstimmende Werte beobachtet (SDS-PAGE: $M_{app} = 10\text{-}130$ kDa, GPC: $M_{w,app} = 15,7$ kDa und $\bar{D} = 2,3$, $M_{max,app} = 150$ kDa). Für die synthetischen Dithiole hingegen fallen die beobachtbaren Molekulargewichte in den SDS-PAGE Analysen deutlich geringer aus als in den wässrigen GPC-Messungen. Hierbei wird die geringste Abweichung der maximal beobachtbaren molekularen Masse für Poly(Y*KY*-EDET) (SDS-PAGE: $M_{app} = 10\text{-}100$ kDa, GPC: $M_{max,app} = 490$ kDa, $M_{w,app} = 40,3$ kDa und $\bar{D} = 2,7$) und die extremste für Poly(Y*KY*-GDMP) (SDS-PAGE: $M_{app} = 10\text{-}70$ kDa, GPC: $M_{max,app} = 890$ kDa, $M_{w,app} = 71,1$ kDa und $\bar{D} = 5,4$) gefunden. Die GPC Untersuchungen ergaben die höchsten Molekulargewichte für Poly(Y*KY*-GDMP) mit $M_{w,app} = 71,1$ kDa und $\bar{D} = 5,4$ sowie Poly(Y*KY*-HS-PEG-SH) mit $M_{w,app} = 81,4$ kDa und $\bar{D} = 3,8$. Dieser Vergleich ist allerdings qualitativer Natur und ermöglicht nur eine grobe Abschätzung des Molekulargewichtes der TCC-Polymere in den jeweiligen Reaktionsgemischen, da berücksichtigt werden sollte, dass es sich bei beiden eingesetzten Methoden zur Bestimmung der molekularen Masse um relative Methoden handelt, wobei sich die Natur des eingesetzten Standards in beiden Fällen deutlich von den untersuchten TCC-Polymeren unterscheidet und die Methode der SDS-PAGE hauptsächlich auf die Analyse von Peptiden und Proteinen ausgelegt ist. Außerdem könnte auch das Detektionslimit der Methoden einen deutlichen Einfluss auf die maximal beobachteten Molekulargewichte haben, da auch dieses in den verschiedenen Methoden variiert. Weiterhin liegen auch die Ablesegenauigkeit und die Auflösung des SDS-PAGE-Systems deutlich unter denen der GPC-Analytik.

Obwohl die Analysenergebnisse mittels SDS-PAGE und GPC nicht für alle Kombinationen der AA+BB-Variante der MIPoly übereinstimmen, so zeigen doch beide Methoden, dass für alle Kombinationen der Monomere eine Polymerisationsreaktion stattfindet. Der AA+BB-Ansatz ermöglicht damit ausgehend von dem Peptidmonomer Y*KY* eine große Vielfalt unterschiedlicher Polymerrückgrate, ohne, dass für jedes Polymer eine neue Peptidsequenz synthetisiert werden müsste.

Tabelle 1. Überblick der mittels GPC und SDS-PAGE ermittelten Molekulargewichte für die Peptidpolymere aus Y*KY* mit den verschiedenen Dithiolen.

	wässrige GPC ^{a)}			SDS-PAGE ^{b)}	
	$M_{p,app}$ [kDa]	$M_{w,app}$ [kDa]	Đ	$M_{max,app}$ [kDa]	Massenbereich [kDa]
Poly(Y*KY*-EDET)	33,6	40,3	2,7	490	10 - 100
Poly(Y*KY*-CGGGC)	14,0	15,7	2,3	150	10 - 130
Poly(Y*KY*-DTT)	41,1	52,4	4,6	690	10 - 55
Poly(Y*KY*-GDMA)	24,8	65,6	5,1	1800	10 - 70
Poly(Y*KY*-GDMP)	50,8	71,1	5,4	890	10 - 70
Poly(Y*KY*-HS-PEG-SH)	39,0	81,4	3,8	1200	10- >180

a) gemessen gegen einen Pullulan-Standard, b) gemessen gegen eine Standard-Proteinleiter.

3.1.4 Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC) mittels QCM-D

Das Adsorptionsverhalten des muschelinspirierten Peptidpolymers Poly(Y*KC) wurde mittels Quarzkristall-Mikrowaage mit Dämpfungsmessung (QCM-D) auf mit Aluminiumoxid beschichteten Sensoren untersucht, welche die direkte Verfolgung des Aufbaus dünner Adsorptionsschichten der eingesetzten Oberflächen ermöglicht.^[305] Als Sensor wird hierfür eine piezoelektrische Quarzscheibe zwischen zwei Elektroden platziert, sodass der Quarzkristall durch das Anlegen einer alternierenden Spannung mit der jeweiligen Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht werden kann. Die Resonanzfrequenz des Quarzkristalls ist hierbei proportional zu kleinen Masseänderungen,^[305] was die quantitative Messung dünner Schichten auf der Sensoroberfläche ermöglicht. Außerdem kann die Schwingungsdämpfung der gebildeten Schicht untersucht werden, was eine Aussage über die viskoelastischen Eigenschaften der gebildeten Adsorptionsschicht ermöglicht.^[306] Werden dünne und rigide Filme geformt, kann die adsorbierte Masse (Δm , Gl. 1) und die Schichtdicke (d , Gl. 2) gemäß der Sauerbrey-Gleichung berechnet werden.^[305, 307]

$$\Delta m = - \frac{C \cdot \Delta f}{n} \quad \text{Gl. 1}$$

Δm = adsorbierte Masse auf der Sensoroberfläche, $C = 17.7 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
 n = Obertonnummer, Δf = Frequenzänderung

$$d = \frac{\Delta m}{\rho} \quad \text{Gl. 2}$$

Δm = adsorbierte Masse auf der Sensoroberfläche, ρ = Dichte der Schicht
($\rho = 1200 \text{ g/L}$, als Dichte eines dicht gepackten Proteins (der Wert stammt aus der eingesetzten QSense Dfind Software))

Für die QCM-Analysen wurde Poly(Y*KC) nach der Synthese in Aceton gefällt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, getrocknet und anschließend in entgastem verdünntem Ammoniumacetat-Puffer (pH = 7) gelöst. In den QCM-D Untersuchungen auf Aluminiumoxid-Sensoren wird für Poly(Y*KC) initial eine sehr schnelle Abscheidung des Polymers beobachtet (Abbildung 22, a). Bereits nach 15 min wurden mit $\Delta f = -17 \text{ Hz}$ 90 % der maximal beobachteten Masseabscheidung erzielt. Innerhalb der folgenden 3,5 h Messzeit nahm die Frequenz sehr langsam weiter ab und erreichte

einen Wert von $\Delta f = -19$ Hz. Hierbei wurde kein Einfluss der Filmbildung auf die Dämpfungsmessung beobachtet, was darauf schließen lässt, dass sehr dünne, starre Filme gebildet wurden, die keine viskoelastischen Eigenschaften aufweisen. Unter Berücksichtigung des Sauerbrey-Modells (vergl. Gl. 1 und Gl. 2) wurden 340 ng/cm^2 Poly(Y*KC) abgeschieden, was einer Schichtdicke von etwa $2,9 \text{ nm}$ entspricht. Überraschenderweise wurde im anschließenden Waschschritt mit verdünnter Pufferlösung eine weitere leichte Abnahme von Δf beobachtet, die nach weiteren 90 min $\Delta f = -22$ Hz erreichte. Diese Beobachtung ist unüblich. Möglicherweise verläuft das Equilibrieren des dünnen Films mit dem Lösungsmittel oder gelösten Salzen langsamer als die generelle Filmbildung unter Ausbildung von Multischichten, was einem langsamen Quellen des Polymerfilms entsprechen würde. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass mit der langsamen Abnahme der Frequenz gleichzeitig eine leichte Zunahme in der Dämpfung beobachtet wird. In Waschschritten mit meerwasserimitierenden Salzlösungen (599 mM NaCl)^[308] (Abbildung 22, b) und einer $4,2 \text{ M}$ hypersalinen Lösung mit einer Zusammensetzung, die die Bedingungen im Toten Meer simuliert (vergl. Abschnitt 5.1.4),^[309] zeigte der gebildete Poly(Y*KC)-Film eine sehr gute Haltbarkeit und wies maximale Masseverluste von nur 3% auf (Abbildung 22, c).

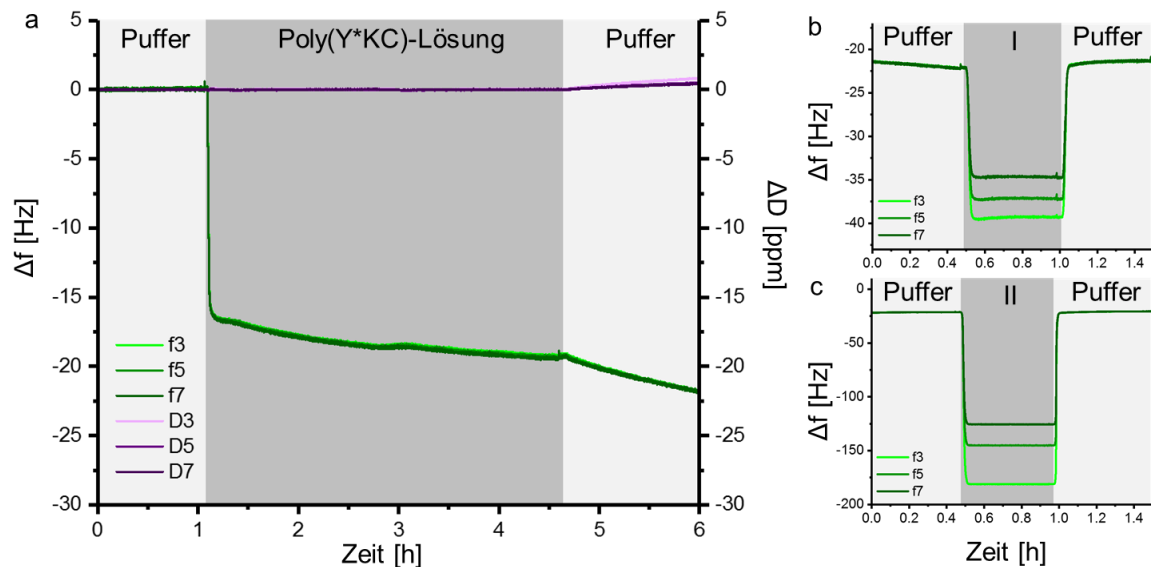


Abbildung 22. Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC) aus verdünntem Ammoniumacetatpuffer auf Aluminiumoxid-Sensoren mittels QCM-D. a) Inkubation der Poly(Y*KC) Lösung, b) Waschschritt mit 599 mM NaCl -Lösung (I) und c) Waschschritt mit $4,2 \text{ M}$ hypersaliner Salzlösung (II).

Diese QCM-Ergebnisse zeigten bereits eine ausgezeichnete Performance des untersuchten TCC-Polymersystems, sowohl im Adsorptionsverhalten als auch in der Stabilität der gebildeten Filme. Möglicherweise könnte diese Filmbildungseigenschaften des Poly(Y*KC) zusätzlich durch den Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Dithionit oder Ascorbinsäure, zur Probelösung verbessert werden, da auf diesem Wege sichergestellt werden könnte, dass alle verfügbaren TCC-Einheiten in der adhäsiven Catecholform vorliegen würden.

Besonders eindrucksvoll konnten die Filmbildungseigenschaften von Poly(Y*KC) in QCM-D-Untersuchungen unter Meerwassermodellbedingungen (599 mM NaCl) gezeigt werden. Hierbei wurde Poly(Y*KC) nach der Fällung in 599 mM NaCl gelöst und anschließend für die QCM-D-Messung eingesetzt (Abbildung 23, a). Dabei fand selbst unter diesen

Meerwassermodellbedingungen eine Filmbildung auf der Sensoroberfläche statt, wobei nach 3 h eine Frequenzänderung von $\Delta f = -32$ Hz beobachtet wurde, was einer Schichtdicke von etwa 4,8 nm entspricht. Auch diese Filme zeigten eine hohe Stabilität gegenüber Waschschritten mit einer 4,2 M meerwasserimitierenden Salzlösung (Abbildung 23, b), wobei Masseverluste von nur etwa 2 % beobachtet wurden. Im Gegensatz zu den Adsorptionsuntersuchungen aus verdünnter Pufferlösung, zeigen diese Polymerfilme allerdings eine leichte Aufspaltung der verschiedenen Obertöne sowie einen geringen Anstieg in der Dämpfungsmessung, was darauf schließen lässt, dass diese Polymerfilme viskoelastischere Eigenschaften aufweisen (vergl. Abbildung 23).

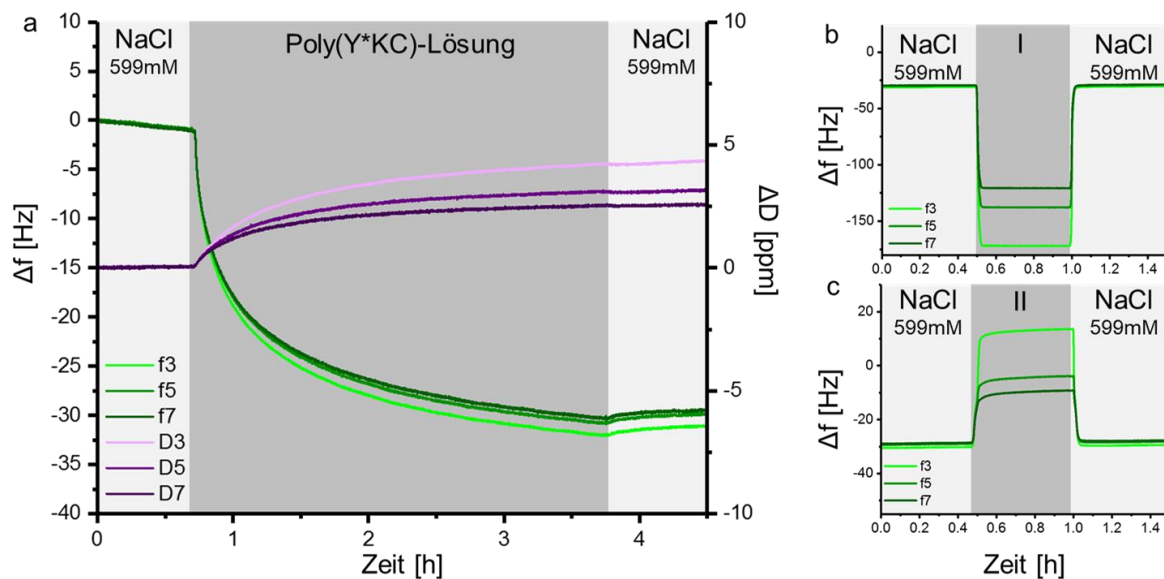


Abbildung 23. Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC) aus 599 mM NaCl-Lösung auf Aluminiumoxid-Sensoren mittels QCM-D. a) Inkubation der Poly(Y*KC) Lösung, b) Waschschriff mit 4,2 M hypersaliner Salzlösung (I) und c) Waschschriff mit Reinstwasser (II).

3.1.5 Kurzzusammenfassung

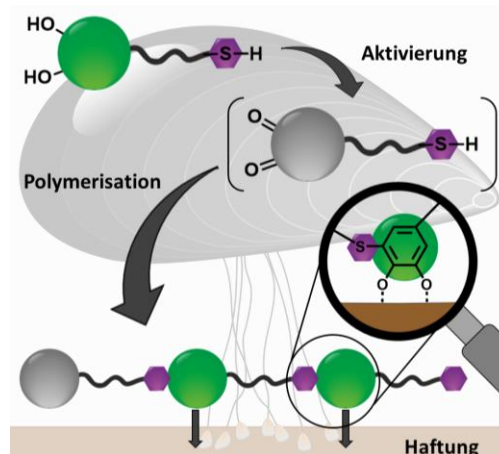


Abbildung 24. Schematischer Überblick der chemisch aktivierten MIPoly von Peptidmonomeren.

Auf dem Weg von der enzymaktivierten MIPoly von Peptidunimern hin zu vollsynthetischen TCC-Polymeren, konnte zunächst eine chemische Aktivierung von Peptidunimern etabliert werden. In einem AB-Ansatz wurde das dopa- und cysteinhaltige Tripeptid Y**KC* durch die Zugabe von Natriumperodat aktiviert und polymerisiert. Hierbei konnten innerhalb von 4 h Reaktionszeit apparente mittlere Molekulargewichte von $M_{w,app} = 23,3$ kDa mit $\bar{D} = 1,7$ erzielt werden, wobei das Peakmaximum bei $M_{p,app} = 19,5$ kDa lag. Die für Poly(Y**KC*) entwickelten Polymerisationsbedingungen konnten direkt auf einen AA+BB-Ansatz übertragen werden, in dem das Tripeptid Y**KY** (AA-Monomer) mit verschiedenen peptidischen oder synthetischen Dithiolen (BB-Monomer) umgesetzt wurde. Hierbei konnte Poly(Y**KY**-EDET) (EDET: 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol) mit apparenten mittleren Molekulargewichte von $M_{w,app} = 40,3$ kDa mit $\bar{D} = 2,7$ und $M_{p,app} = 33,6$ kDa synthetisiert werden. Diese Untersuchungen zeigten die Modularität der entwickelten Polymerisationsmethode und stellen bereits den ersten Schritt hin zum Einsatz synthetischer, nicht-peptidischer Monomere dar.

Die Adsorptionseigenschaften von Poly(Y**KC*) auf Aluminiumoxid wurden mittels QCM-D untersucht. Hierbei zeigte das System sehr schnelle Adsorption aus verdünntem Puffer, wobei der resultierende Film gute Beständigkeit gegen Waschschritte mit Tote-Meer-analogen Salzlösungen (4,2 M) zeigte. Außerdem ermöglichte Poly(Y**KC*) sogar die Ausbildung eines Films aus meerwasserimitierenden Salzlösungen (599 mM NaCl).

In diesem ersten Schritt konnte gezeigt werden, dass die enzymatische Aktivierung der MIPoly durch eine chemische Variante ersetzt werden kann. Hinsichtlich einer möglichen Skalierbarkeit der TCC-Polymere, stellt die Verwendung des Peptids, insbesondere aufgrund des Anteils an Dopa, jedoch immer noch einen Flaschenhals dar, weswegen im Folgenden eine vollsynthetische Variante der MIPoly untersucht wird.

3.2 Chemisch aktivierte MIPoly synthetischer AA+BB-Systeme.

Teile dieses Kapitels basieren auf dem im Journal „Macromolecules“ veröffentlichten Beitrag „Broadening the chemical space of mussel-inspired polymerization: The roll-out of a TCC-polymer platform with thiol-catechol connectivities“^[310] sowie auf dem bereits im Journal „Angewandte Chemie“ veröffentlichten Beitrag „Accessing the next generation of synthetic mussel-glye polymers via mussel-inspired polymerization“^[311] und enthalten Textauszüge aus der deutschen Version „Die nächste Generation synthetischer Muschelkleberpolymere durch muschelinspirierte Polymerisation“. Mit Erlaubnis von John Wiley & Sons, Inc.

Die direkte Übertragung der enzymaktivierten MIPoly auf vollsynthetische Systeme würde zu einem AB-Ansatz führen, in dem jedes Monomer sowohl die aktivierbare Phenol- oder Catecholeinheit als auch die Thiolkomponente tragen würde. Da die chemische Oxidation zu Chinonen allerdings deutlich weniger selektiv ist als die enzymatische, könnte es hierbei zu Nebenreaktionen, wie zum Beispiel der Ausbildung von Disulfiden, die auch unter oxidativen Bedingungen ausgebildet werden können, kommen. Auch wenn diese Nebenreaktion im Rahmen der chemisch aktivierten MIPoly der Tripeptidsysteme nicht als dominierender Reaktionsweg beobachtet wurde (vergl. Abschnitt 3.1.2),^[297] sollten die Oxidation und die Polymerisation in der vollsynthetischen MIPoly voneinander getrennt werden, um mögliche Nebenreaktionen vorzubeugen. Dies kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen könnten AB-Monomere mit geschützten Thiolgruppen eingesetzt werden, die erst nach der Chinonbildung freigesetzt und direkt zur Polymerisation führen würden. Hierbei wären zum Beispiel photospaltbare Schutzgruppen denkbar. Eine weitere Möglichkeit wäre der Einsatz von Thiolactongruppen im AB-Monomer, die nach der Aktivierung durch den Zusatz eines Amins geöffnet werden könnten. Da die Reaktivität der Thiole in der Michael-artigen Addition an Chinone die der Amine deutlich übersteigt, wäre hier das Konzept, dass die generierten Thiole nach der Bildung direkt mit den Chinonen reagieren und so Polymere aufbauen würden. Die Alternative zu der AB-Schutzgruppenstrategie ist die Wahl eines AA+BB-Ansatzes, in dem zunächst die Aktivierung des AA-Monomers zum Dichinon erfolgt, welches nach Abtrennung überschüssiger Oxidationsmittel in einem zweiten Schritt mit dem BB-Dithiol polymerisiert werden kann. Ein bedeutender Vorteil eines AA+BB-Systems ist, dass dieser die einfache Austauschbarkeit der eingesetzten Monomere und so die Möglichkeit der Entwicklung eines modularen Systems verspricht. Die Kombination verschiedener AA- und BB-Monomeren könnte somit den einfachen Aufbau einer Polymermatrix ermöglichen. Aus diesem Grund wird im Folgenden die vollsynthetische MIPoly anhand eines AA+BB-Systems untersucht, welches in Abbildung 25 schematisch vorgestellt wird.

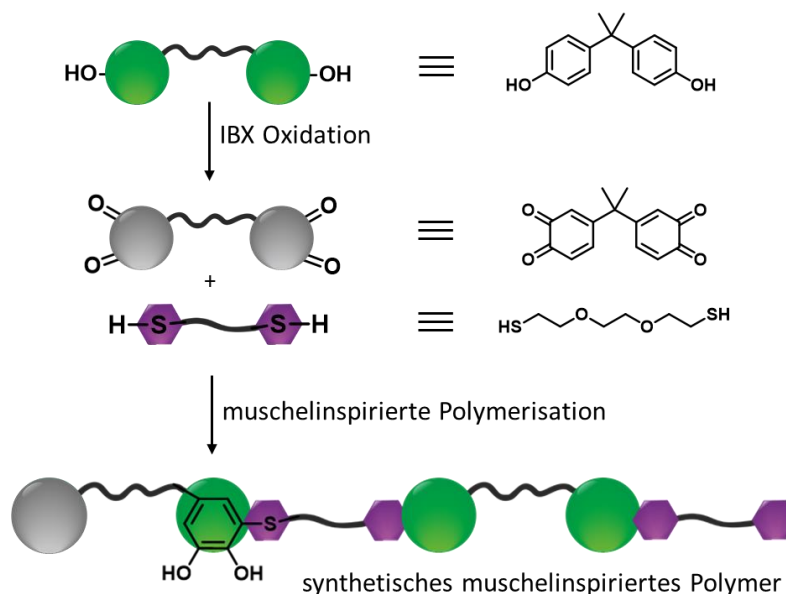


Abbildung 25. Schematischer Syntheseweg der vollsynthetischen MIPoly. Bildung von TCC-Polymeren aus Bisphenolmonomeren (hier: Bisphenol A, BPA), die mittels IBX zu Dichinonen (hier: Dichinon A, DCA) oxidiert und mit Dithiolen (hier: 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET)) umgesetzt werden, wobei TCC-haltige Polymere entstehen.^[311]

Der Einsatz von 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) als Oxidationsmittel stellt eine Möglichkeit dar, den enzymatisch bekannten Reaktionsweg der tyrosinaseaktivierten Oxidation vom Phenol zum *ortho*-Chinon synthetisch zu realisieren.^[92] Dies ermöglichte den Einsatz von Bisphenol A (BPA) als Mustermonomer. Bisphenol A ist gut verfügbar, weist zwei Phenoleinheiten auf, deren π -Systeme durch ein quartäres C-Atom getrennt vorliegen und verspricht die Übertragbarkeit des zu entwickelnden Verfahrens auf weitere Monomere aus der vielfältigen Familie der Bisphenole.

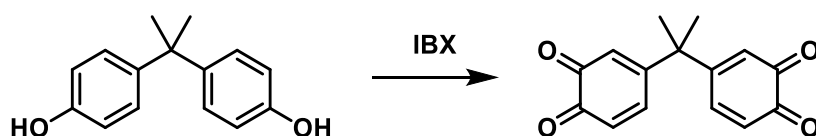
Hierbei sollte beachtet werden, dass BPA aufgrund endokrin wirkender Eigenschaften als bedenklich eingestuft wird^[312] und dringend weitere Forschung erforderlich ist, um biofreundliche Alternativen zu realisieren. Dies betrifft nicht nur die hier gezeigte MIPoly, sondern alle Anwendungsbereiche des BPA, wie zum Beispiel auch die Synthese von Polycarbonaten und Epoxidharzen. Um das Konzept der MIPoly darzulegen, eignet sich die technische Bisphenolplattform jedoch sehr gut, da die Bisphenolmonomere im großen Maßstab verfügbar sind und sie auch weniger bedenkliche Strukturvariationen als das BPA enthält. Außerdem könnte die MIPoly nach dem Machbarkeitsbeweis mit BPA auch auf biofreundliche oder biobasierte Monomeralternativen ausgeweitet werden.

3.2.1 Oxidation von BPA mittels verschiedener IBX-Varianten

Die erste IBX-Synthese wurde 1893 von Hartmann und Meyer durchgeführt.^[313] Die mittels Kaliumpermanganat aus Iodosobenzoesäure hergestellte Iodoxybenzoesäure (IBX) kristallisierte demnach „(...) in weißen bis hellgelben Nadeln, welche sich bei etwa 233°C mit scharfem Knall zersetzen“.^[313] Weiterhin stellten sie fest, dass IBX durch Ethanol reduziert wird. Das explosive Verhalten wurde später von Plumb und Harper systematisch untersucht und bestätigt.^[314] Eine weiterentwickelte Synthese wurde 1983 eingesetzt, um das Dess-Martin-Reagenz zu synthetisieren,^[315] welches in der folgenden Zeit vielfältigen Einsatz fand.^[316-318] Im Gegensatz zum

Dess-Martin Reagenz ist IBX stabil gegenüber Feuchtigkeit und kann deutlich einfacher gehandhabt werden. Jedoch ist IBX in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Etwa 100 Jahre nach der ersten Synthese des IBX zeigten Frigerio und Santagostino, dass IBX Alkohole und 1,2-Diole in einer Dimethylsulfoxid (DMSO)-Lösung zu den jeweiligen Aldehyden und Ketonen umsetzt.^[89, 90] Die erfolgreiche Entwicklung der IBX-basierten Oxidationen und deren Möglichkeiten in organischen Synthesen wurde in verschiedenen Reviews zusammengestellt.^[319, 320] Diesen vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten liegen auch Weiterentwicklungen des IBX-Reagenzes zu Grunde. So wurden festphasengebundene Reagenzien^[321-326] und stabilisiertes IBX^[88] entwickelt, um der Explosionsgefahr vorzubeugen, und im Falle der festphasengebundenen Varianten auch die Aufreinigung zu erleichtern. Neben diesen Neuerungen etablierten Frigerio, Santagostino und Sputore^[327] ein IBX-Syntheseverfahren in wässrigem Medium, welches den synthetischen Zugang zu IBX deutlich vereinfachte.

Die Oxidation von BPA zum Mono- oder Dichinon wurde bisher hauptsächlich im Kontext der Untersuchung der Biotoxizität von BPA Metaboliten untersucht. Monochinone konnten zum Beispiel enzymatisch mittels Polyphenoloxidase^[328] oder unter Verwendung eines Rhodium-Katalysators in Gegenwart von tert-Butylhydroperoxid erhalten werden.^[329] Der Einsatz des radikalischen Oxidationsmittels Kaliumnitrosodisulfonat (Frémys Salz) führte darüber hinaus auch zur Ausbildung des Dichinons, jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten von 4 %.^[328] Deutlich besseren Zugang zu Dichinon A konnte durch die Oxidation von BPA mittels IBX erhalten werden.^[97] Hierbei konnte das BPA (maximale Ansatzgröße: 0,5 g) in einem Gemisch aus Methanol und Chloroform oxidiert werden, wobei nach 5 h bei 0 °C sowie der Aufarbeitung mittels Extraktion und Umkristallisation isolierte Ausbeuten von über 80 % erhalten wurden.



Schema 7. Reaktionsschema der Oxidation von BPA mittels IBX.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene IBX-Varianten eingesetzt, um die Oxidation des Bisphenols A näher zu untersuchen. Hierbei ermöglichte der Einsatz von polymergebundenem IBX zunächst die einfache Analytik der Reaktionsgemische und die detaillierte Verfolgung der Reaktion. Anschließend wurde die Oxidation mittels IBX in den Lösungsmitteln *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Methanol untersucht, wobei eine Synthesevariante für DCA ermitteln werden konnte, die bereits innerhalb von 15 min in Methanol zu sehr hohen Ausbeuten führte.

3.2.1.1 Untersuchung der Oxidation von BPA mittels p-IBX

Die Oxidation von Bisphenol A (BPA) wurde zunächst unter Verwendung von p-IBX in THF untersucht. Hierfür wurden 5 Äquivalente IBX pro reaktiver Phenolgruppe eingesetzt. Der deutliche Überschuss ist hierbei unproblematisch, da das p-IBX nach der Reaktion abfiltriert werden kann. Die Oxidationsreaktion wurde mittels UPLC-ESI-MS bei 280 nm und 380 nm verfolgt (vergl. Abbildung 26). Der direkte Vergleich der Chromatogramme, die bei diesen Wellenlängen aufgenommen wurden, ermöglicht die Identifizierung von gebildeten Chinonfunktionalitäten. Während bei 280 nm

das gesamte Reaktionsgemisch und vor allem Catechole absorbieren, wird in dem Chromatogramm bei 380 nm nur die Absorption der Chinon-Gruppen ermittelt. Bei der Oxidation von BPA mit p-IBX wurde nach 0,5 h Reaktionszeit das Edukt BPA (Abbildung 26, a) sowie die Bildung des einseitig oxidierten Produktes (Abbildung 26, b) beobachtet. Mit längerer Reaktionszeit wurde auch das zweifach oxidierte Produkt ausgebildet (Abbildung 26, c und d), während das BPA-Signal weiter abnahm und nach 2 h Reaktionszeit nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Nach 5 h wurde auch der vollständige Umsatz der einseitig oxidierten Spezies festgestellt. Diese Untersuchung zeigten den Ablauf einer stufenweisen Oxidation des BPAs, in der zunächst nur eine der Phenolgruppen oxidiert wurde. Anschließend lief die Oxidation der zweiten Phenolgruppe deutlich langsamer ab. Dies bestätigte die Beobachtungen von Stack und Mahmud^[97] sowie Magdziak *et al.*,^[94] dass mindestens ein elektronenschiebender Substituent am Phenol nötig ist, damit die Oxidation mittels IBX ablaufen kann. Da die Oxidation der ersten Phenolgruppe zum Chinon zu einem negativeren induktiven Effekt führt, der auf die zweite Phenolgruppe ausgeübt wird, läuft die Oxidation der zweiten Phenolgruppe hier langsamer ab. Die Bildung des DCAs wurde in äquivalenten Oxidationsuntersuchungen in THF-d₈ mittels NMR-Spektroskopie bestätigt (vergl. Abschnitt E 5.10.1) und auch UV/Vis Absorptionsmessungen zeigten keinen weiteren Anstieg der Absorptionswerte bei 380 nm nach 5 h Reaktionszeit (Abbildung E 37).

Der Einsatz von p-IBX ermöglicht die Oxidation von Bisphenol A zum Dichinon A in THF innerhalb von 5 h bei RT. Jedoch könnte auch p-IBX, obwohl es theoretisch mehrfach regeneriert werden kann,^[324, 326] problematisch für eine mögliche Skalierung des Oxidationsprozesses sein. Zum einen muss, aufgrund der relativ geringen Beladungszahl des Harzes, ein großes Volumen des Harzes eingesetzt werden, was wiederum eine größere Menge des Lösungsmittels erfordert und aufgrund der hohen Verdünnung zu langen Reaktionszeiten führt. Zum anderen ist p-IBX zwar kommerziell verfügbar, jedoch sehr kostenintensiv, was einen großtechnischen Einsatz weiter erschweren würde.

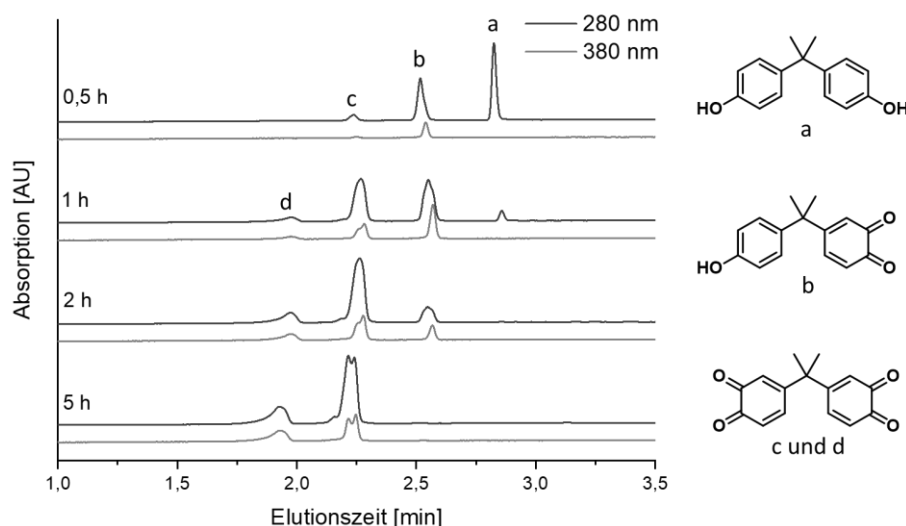


Abbildung 26. UPLC-Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Oxidation von BPA mittels p-IBX. Nach 0,5 h, 1 h, 2 h und 5 h wurden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und analysiert. Die Signale bei 380 nm bestätigten die Bildung von Chinongruppen (links). Zuordnung der, mittels ESI-MS, ermittelten Produkte (rechts, a: berechnet $m/z = 227,11$, gefunden: kein Signal, die Zuordnung erfolgte über die Retentionszeit einer BPA Vergleichssubstanz (vergl. Anhang Abbildung A 9); b: berechnet $m/z = 241,08$, gefunden $m/z = 243,27$; c und d: berechnet $m/z = 255,06$, gefunden $m/z = 257,22$ (Gradient: 10-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS). Die Abweichung der Massesignale wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Bei den oben beschriebenen Untersuchungen des durch p-IBX gebildeten Dichinons A mittels UPLC-ESI-MS wurden zwei Besonderheiten beobachtet. Zum einen stimmten die m/z -Werte von Zwischenprodukt und Produkt nicht mit den berechneten Werten überein, sondern wichen um $\Delta m/z = +2$ und, nur im Falle des Produkts, auch um $\Delta m/z = +4$, von den erwarteten Werten ab. Zum anderen wurden trotz vollständigem Umsatz mehrere Produktsignale beobachtet, die in der Masseanalyse (ESI-MS) aber zu vergleichbaren m/z -Werten führten. Beide Beobachtungen werden im Folgenden diskutiert.

Die Zuordnung der einzelnen Signale der UPLC-Chromatogramme erfolgte mithilfe der gekoppelten ESI-MS-Analysen. Hierbei wurden allerdings m/z -Werte gefunden, die zwar ein Indiz für die vorliegenden Oxidationsstufen darstellten, aber nicht den genauen mechanistisch erwarteten Massen entsprachen (Abbildung 27). So wurde erwartet, dass die Zwischenstufe, das einseitig umgesetzte BPA als Chinon vorliegt und $m/z([M-H]^-) = 241$ aufweist. Jedoch wurde im negativen Modus der ESI-MS nur $m/z([M-H]^-) = 243$ beobachtet. Im Falle des Reaktionsproduktes wurde $m/z([M-H]^-) = 255$ erwartet, während mittels ESI-MS nur $m/z([M-H]^-) = 257$ gefunden wurde. Einen Hinweis darauf, dass in den jeweiligen Proben wirklich die Chinonform vorlag, gibt die Untersuchung der Chromatogramme der Oxidationskinetik bei einer Wellenlänge von 380 nm (Abbildung 26), bei der *o*-Chinone eine charakteristische Absorption zeigen,^[71, 72] Phenole und Catechole jedoch zu keiner Absorption führen. Hierbei weisen alle Produktsignale im Chromatogramm eine Absorption bei 380 nm auf. Außerdem konnte der vollständige Umsatz des BPAs durch p-IBX nach 5 h Reaktionszeit mittels ¹H-NMR-Spektroskopie gezeigt und die Ausbildung der Chinongruppen bestätigt werden. Trotzdem zeigte das Chromatogramm des Reaktionsgemisches (vergl. Abbildung 26) drei verschiedene Produktsignale bei $t_R = 1,93$ min, $t_R = 2,22$ min und $t_R = 2,24$ min, wobei die letzten beiden stark überlagerten. Auch für diese Signale wurde im negativen Modus der Masseanalyse (ESI-MS) $m/z(-) = 257$ beobachtet. Aufgrund der UV/Vis-Untersuchung bei 380 nm und der ¹H-NMR-Analyse, die das Vorliegen der oxidierten Spezies bestätigten, kann angenommen werden, dass es sich bei den hier beobachteten Signalen um die gleichen DCA-Spezies handelt. Möglicherweise könnten die unterschiedliche Elutionszeiten der Peaks im Chromatogramm von verschiedenen Ionen-Addukten oder der Bildung nicht-kovalenter Dimere verursacht werden. Hierfür würde auch sprechen, dass es zum vollständigen Umsatz der beobachteten oxidierten Signale kommt, wenn eine Thiolkomponente zu dem Reaktionsgemisch gegeben wird. Diese Reaktion wird im Abschnitt 3.2.2 ausführlich untersucht. Dass für beide Reaktionsstufen in den ESI-MS-Untersuchungen hauptsächlich die m/z -Werte der korrespondierenden Catechole beobachtet werden, obwohl die Chinon-Form mittels NMR-Spektroskopie und dem Absorptionsverhalten bei 380 nm bestätigt wurde, könnte vermutlich durch Redoxreaktionen, die bei der ESI-Ionisierung ablaufen können, erklärt werden. Vergleichbare Reduktionen von Chinonen zu Catecholen in ESI-Quellen bereits beobachtet wurde.^[330]

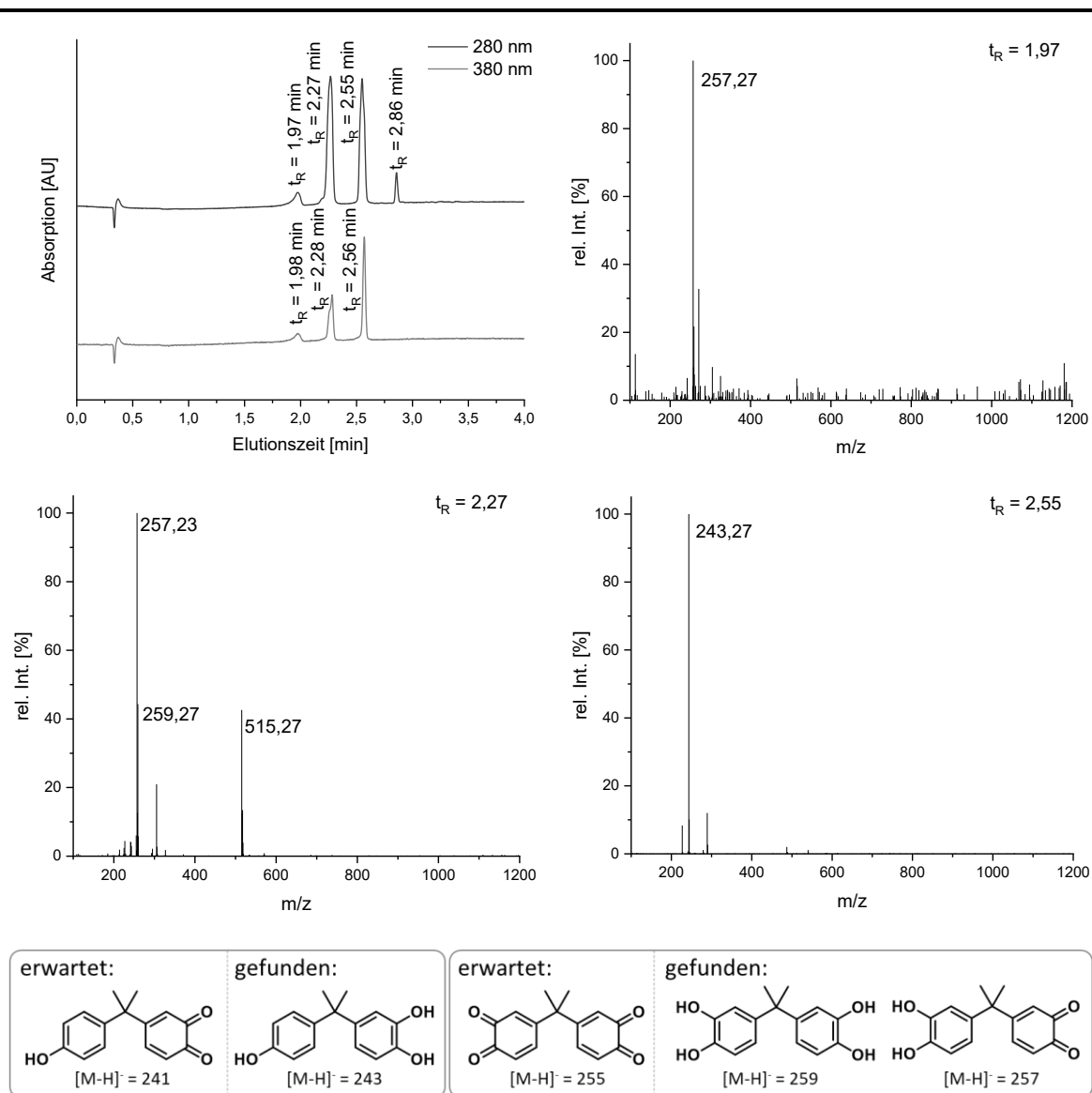


Abbildung 27. Chromatogramm nach 1 h Reaktionszeit (oben links) (280 nm und 380 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der bei der Aktivierung von BPA mittels p-IBX beobachteten Signale bei $t_R = 1,97$ min (oben rechts, DCA), $t_R = 2,27$ min (mittig links, DCA) sowie $t_R = 2,55$ min (mittig rechts, halboxidiertes BPA). Das Signal bei $t_R = 2,86$ min kann im negativen Modus der ESI-MS nicht analysiert werden. Es konnte mit Hilfe eines Vergleichschromatogramms als BPA identifiziert werden. Sowie die Darstellung der erwarteten und gefundenen m/z-Werte bei der Analyse des Reaktionsgemisches der Oxidation von BPA mittels IBX (unten).

Obwohl in den UPLC-ESI-MS Untersuchungen des Dichinons A unerwartete Ergebnisse beobachtet wurden, die zum einen vermutlich durch mögliche Redoxreaktionen in der ESI-MS-Ionisierung verursacht wurden und zum anderen aufgrund eines besonderen Elutionsverhaltens des Dichinons auftraten, ist der Einsatz der UPLC-ESI-MS als Untersuchungsmethode für die Oxidation des Bisphenols und später auch für die Reaktion des Dichinons gut geeignet. Die UPLC-ESI-MS Analytik bietet eine robuste Möglichkeit die Zusammensetzung der Reaktionsgemische und damit die einzelnen Reaktionen zu verfolgen, solange die beobachteten Besonderheiten berücksichtigt werden. So kann zum Beispiel die Absorption bei 380 nm untersucht werden, um die Aussage der ESI-MS-Analyse bezüglich des Vorliegens von Catecholen oder Chinonen zu verifizieren.

3.2.1.2 Oxidation von BPA mittels IBX

Neben p-IBX wurde auch nicht stabilisiertes IBX als Oxidationsmittel für die Synthese des DCAs untersucht. Hierfür wurde IBX nach dem Verfahren von Frigerio *et al.*^[327] synthetisiert und für die Oxidationsuntersuchungen eingesetzt. Zunächst wurde die Oxidation in den Lösungsmitteln NMP und Methanol mit verschiedenen Äquivalenten IBX mittels UPLC-ESI-MS untersucht, um den bestmöglichen Kompromiss zwischen Reaktionszeit und eingesetzten Äquivalenten des Oxidationsmittels zu finden. Dies ist besonders wichtig, da die Reaktionsgemische beim Einsatz von IBX nach der Synthese aufgereinigt werden müssen, um überschüssiges Oxidationsmittel und Nebenprodukte der Oxidation (*o*-Iodobenzoesäure (IB) und Iodosobenzoesäure (IBA)) abzutrennen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte über den Vergleich der Peakflächenverhältnisse in den UPLC-Chromatogrammen, die bei 280 nm aufgenommen wurden. Obwohl sich die Absorptionskoeffizienten der untersuchten Substanzen bei dieser Wellenlänge sehr wahrscheinlich unterscheiden, kann diese Methode eingesetzt werden, um einen generellen Trend der Geschwindigkeit der Oxidationsreaktionen zu untersuchen. Die Untersuchung ergab, dass für die Oxidation von BPA in NMP mindestens 2,5 Äquivalente IBX pro Phenoleinheit benötigt wurden, um innerhalb von 60 min den vollständigen Umsatz des BPAs und des halboxidierten Zwischenproduktes zu ermöglichen (Abbildung 28, links). Im Vergleich dazu lief diese Oxidation in MeOH deutlich schneller ab. Hier wurden lediglich 1,2 Äquivalente des Oxidationsmittels benötigt, um die Reaktion innerhalb von 15 min zu beenden (Abbildung 28, rechts). Dies bestätigt den von Magdziak *et al.*^[94] beschriebenen positiven Einfluss steigender Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionszeit der Oxidation mittels IBX.

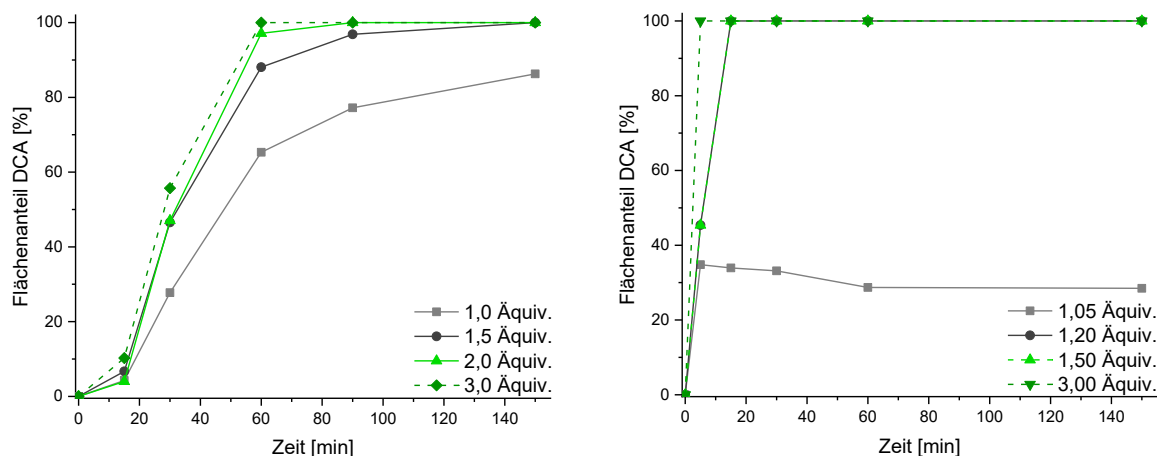


Abbildung 28. Untersuchung der Kinetik der Oxidation von BPA mit verschiedenen Äquivalenten an IBX in NMP (links) und Methanol (rechts) über die Auswertung der prozentualen Peakflächenanteile in den Chromatogrammen der UPLC-ESI-MS-Analyse bei 280 nm.

Während der Oxidation von BPA nahmen die Reaktionsgemische in beiden Lösungsmitteln eine rote Färbung an. Während das gebildete DCA in NMP in Lösung blieb, bildete sich in MeOH ein roter Niederschlag aus, der zur Isolierung des gebildeten DCAs abfiltriert wurde. Um reines DCA zu erhalten wurde der rote Feststoff anschließend in Chloroform gelöst, erneut filtriert und das Filtrat eingengt. Diese Schritte sind notwendig, da im Reaktionsgemisch als Nebenprodukte der Oxidation IB und IBA vorliegen. Während IB in MeOH löslich ist und in der ersten Filtration von dem gebildeten DCA getrennt werden kann, ist IBA unlöslich und verbleibt im Filterkuchen. Da IBA

jedoch unlöslich in Chloroform ist, kann es im zweiten Filtrationsschritt abgetrennt werden. Diese Synthese ist skalierbar (vergl. Abbildung 29) und führte in 5 g-Ansätzen zu DCA-Ausbeuten von 85-96 % (Abschnitt E 5.9.2). Die Bildung und die Reinheit des DCAs wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie UPLC-ESI-MS-Untersuchungen bestätigt. Das erhaltene DCA ist bei RT stabil und kann unter atmosphärischen Bedingungen für mindestens 10 Monate gelagert werden (vergl. Abbildung E 42).

Die Oxidation von BPA in MeOH bei Raumtemperatur stellt demnach eine sehr einfache und skalierbare Synthesemöglichkeit für DCA dar, wobei DCA ohne die Notwendigkeit einer chromatographischen Aufreinigung in sehr guten Ausbeuten und in hoher Reinheit gewonnen werden kann.



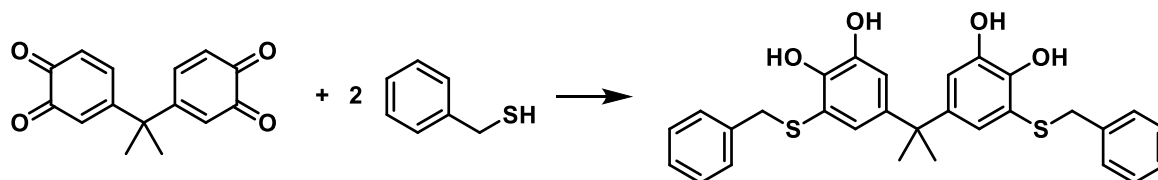
Abbildung 29. Die DCA-Synthese ist ein skalierbarer Prozess und DCA kann im Gramm-Maßstab synthetisiert werden.

3.2.1.3 Übertragung des Oxidationsprozesses von BPA auf den Einsatz von stabilisiertem IBX

Die Oxidation von BPA mit IBX in Methanol stellt eine einfache und skalierbare Möglichkeit zur Synthese von DCA dar. Aufgrund des Gefährdungspotentials von IBX, was vor allem in größeren Mengen einer technischen Anwendung im Wege stehen könnte, wurde der entwickelte Prozess auf den Einsatz von SIBX übertragen. SIBX ist eine stabilisierte Form von IBX, in der das Explosionspotential des Oxidationsmittels durch den Zusatz von ca. 50 % eines Gemisches aus Benzoesäure und Isophtalsäure als Stabilisatoren vermindert wird.^[88, 319] Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Oxidationsprozess auch mit SIBX durchgeführt werden kann und dass das entwickelte Aufreinigungsverfahren auch in diesem Fall für die Isolierung des DCAs geeignet ist (vergl. Abschnitt E 5.10.5).

3.2.2 Modellreaktionen zur Umsetzung des DCAs mit Monothiolen

Um die generelle Reaktion von DCA mit Thiolen zu untersuchen, wurde zunächst Benzylmercaptan (BM) eingesetzt. Hierdurch sollten niedermolekulare Additionsprodukte erhalten werden, die mittels UPLC-ESI-MS und NMR-Spektroskopie untersucht werden konnten. Die Addition von Benzylmercaptan an DCA wurde in den Lösungsmitteln NMP, MeOH und THF durchgeführt.



Schema 8. Reaktionsgleichung zur Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan an DCA.

Hierfür wurde DCA in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst und je Chinoneinheit mit 1 Äquivalent des Monothiols versetzt. Die Reaktionsgemische wurden bei RT gerührt und es wurden nach definierten Zeiten Aliquote für UPLC-ESI-MS Analysen entnommen. Hierbei zeigte sich, dass die Addition der Thiole an DCA sehr schnell abläuft und bereits innerhalb von 5 min abgeschlossen ist. In allen Lösungsmitteln führte die Addition von Benzylmercaptan zur Ausbildung von mono-, di- und trisubstituierten Additionsprodukten, wobei die disubstituierte Form das Hauptprodukt darstellte (Abbildung 30). Die UPLC-Chromatogramme zeigen hierbei mehrere Signale für die mehrfach substituierten Formen, was vermutlich auf die Ausbildung verschiedener Additionsprodukte zurückzuführen ist. So wäre die Addition des Thiols am Ring generell in 2'-, 5'- und 6'-Position möglich. In der Literatur werden hauptsächlich 2'- und 5'- Additionen beschrieben, wobei die Addition an der 5'-Position die häufigste darstellt.^[78, 103] Eine zweifache Addition an einer Chinoneinheit, wie sie im Falle des trisubstituierten Produktes (vergl. Abbildung 30, rechts, c) stattfinden müsste, legt nahe, dass neben der schnellen Addition des Thiols an das Chinon noch eine langsamere Nebenreaktion auftritt, in der eine Austausch-Oxidation zwischen einer gebildeten TCC-Einheit und noch nicht reagiertem Chinon stattfinden kann (Schema 9). Dies würde gleichzeitig auch das Auftreten des monosubstituierten Produkts erklären, da die Reduktion einer Chinoneinheit zum Catechol dazu führt, dass diese nicht mehr für eine Additionsreaktion zur Verfügung steht. Diese Vermutung wird durch Untersuchungen von Nicklisch *et al.*^[331] unterstützt, die nachwies, dass 5-S-Cysteinyl-dopa generell einfacher zu oxidieren ist als nicht substituierte Dopaeinheiten und deckt sich mit den Beobachtungen von Butler *et al.*,^[332] die beschrieben, dass elektronenschiebende Substituenten am Catecholring die pH-abhängige Oxidation zum Chinon beschleunigen.

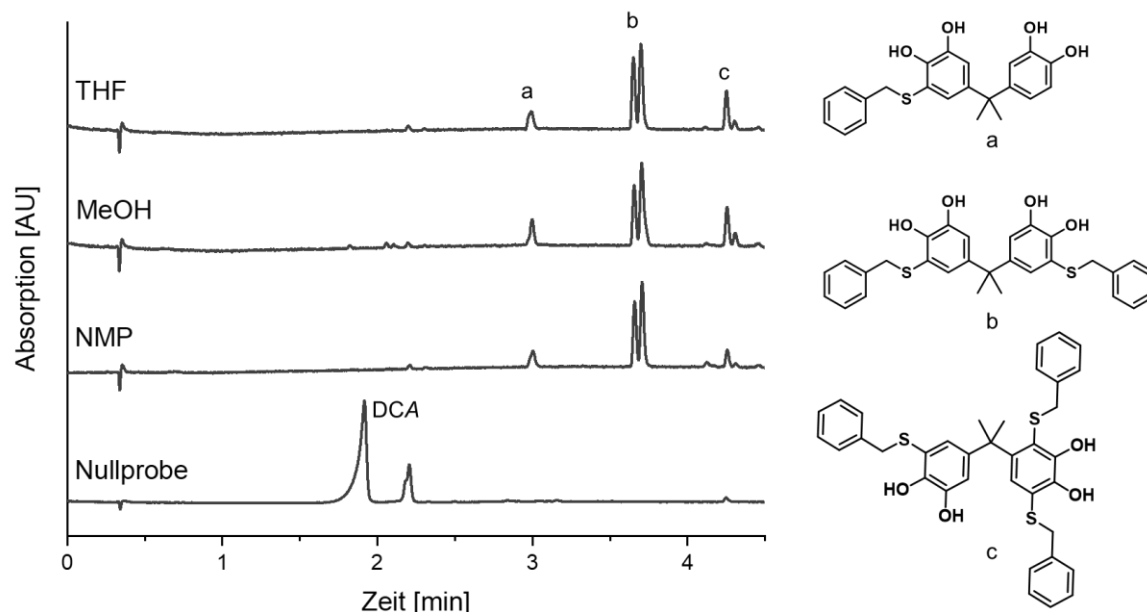
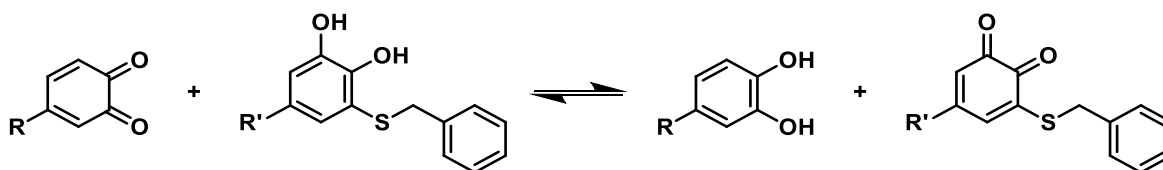


Abbildung 30. UPLC-Chromatogramme (bei 280 nm) der Addition von Benzylmercaptan an DCA in verschiedenen Lösungsmitteln nach 5 min Reaktionszeit sowie eine Nullprobe des DCAs (links) und die Zuordnung der gefundenen Produkte mittels ESI-MS (rechts). a: berechnet $m/z = 381,11$, gefunden $m/z = 381,23$; b: berechnet $m/z = 503,13$, gefunden $m/z = 503,18$; c: berechnet $m/z = 625,15$, gefunden $m/z = 625,20$. (Gradient: 10-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS, die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).



Schema 9. Reaktionsschema zur Oxidation von TCCs durch nicht umgesetzte Chinone.

Die in Schema 9 dargestellte Möglichkeit der Oxidation der gebildeten TCCs durch noch nicht umgesetztes DCA konnte in Kontrollexperimenten mittels UPLC-ESI-MS bestätigt werden. Hierfür wurden zu einem Reaktionsgemisch der Addition von Benzylmercaptan an DCA in NMP nach der Reaktion erneut 0,2 Äquivalente, 0,5 Äquivalente bzw. 1,0 Äquivalente DCA gegeben und die Mischungen anschließend analysiert. Die Chromatogramme wurden bei 280 nm und bei 380 nm ausgewertet (vergl. Abbildung 31), da bei 280 nm das gesamte Reaktionsgemisch abbildet wird, während im Chromatogramm bei 380 nm nur die zum Chinon oxidierten Produkte detektiert werden. Im Chromatogramm bei 280 nm wurden nach dem Zusatz des DCAs einige zusätzliche Signale beobachtet, die mittels ESI-MS oxidierten TCC-Produkten zugeordnet werden konnten. Die Oxidation von TCC-Gruppen zu Chinoneinheiten wurde in den Chromatogrammen bei 380 nm bestätigt, in denen außerdem eine steigende Signalintensität der oxidierten TCCs mit zunehmendem DCA-Zusatz beobachtet wurde. In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass der Anteil der zweifach umgesetzten DCA-Moleküle deutlich zunahm, wenn initial ein Überschuss des Thiols eingesetzt wurde, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen von nicht reagiertem DCA und TCCs verringert wurde. So wurde bei der Auswertung der Chromatogramme bei 280 nm ein Anstieg des Peakflächenanteils der zweifachsubstituierten Produkte von 81 % für 1 Äquivalent des Benzylmercaptans auf 89 % beim Einsatz von 5 Äquivalenten des Thiols beobachtet (Tabelle E

9). Besonders deutlich konnte die Oxidation von TCCs durch nicht umgesetztes DCA gezeigt werden, indem eine Additionsreaktion zunächst nur mit 0,5 Äquivalenten des Dithiols durchgeführt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde das Reaktionsgemisch mit einem Überschuss an Thiol versetzt und mittels UPLC-ESI-MS analysiert. Hierbei wurden neben den bereits bekannten einfach, zweifach und dreifach umgesetzten Produkten auch vierfach umgesetztes Produkt sowie zum Dicatechol reduziertes und damit nicht mehr reaktives DCA beobachtet (Abbildung E 46).

Das Auftreten der unterschiedlichen Additionsmuster ist von besonderem Interesse für die geplante Polymerisation von DCA mit Dithiolen. Während die disubstituierten Produkte theoretisch zum Aufbau linearer Polymerketten führen würden, würden die beschriebenen Monosubstitutionen toten Kettenenden entsprechen, wodurch der Aufbau hoher Molekulargewichte begrenzt würde. Die Ausbildung von mehrfach substituierten TCC hingegen würde zur Verzweigung oder sogar Vernetzung der jeweiligen Polymere führen. Um in späteren Polymerisationen überwiegend lineare und damit prozessierbare Polymere mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, sollte der Anteil der zweifach umgesetzten Produkte in den Modellversuchen mit den Monothiolen demnach möglichst hoch sein. Da der höchste Anteil der zweifach umgesetzten Produkte in UPLC-Chromatogrammen bei 280 nm mit einem Flächenanteil von 80 % für die Reaktion in NMP beobachtet wurde (vergl. Abbildung 30), wurde NMP als Lösungsmittel für erste Polymerisationsversuche eingesetzt.

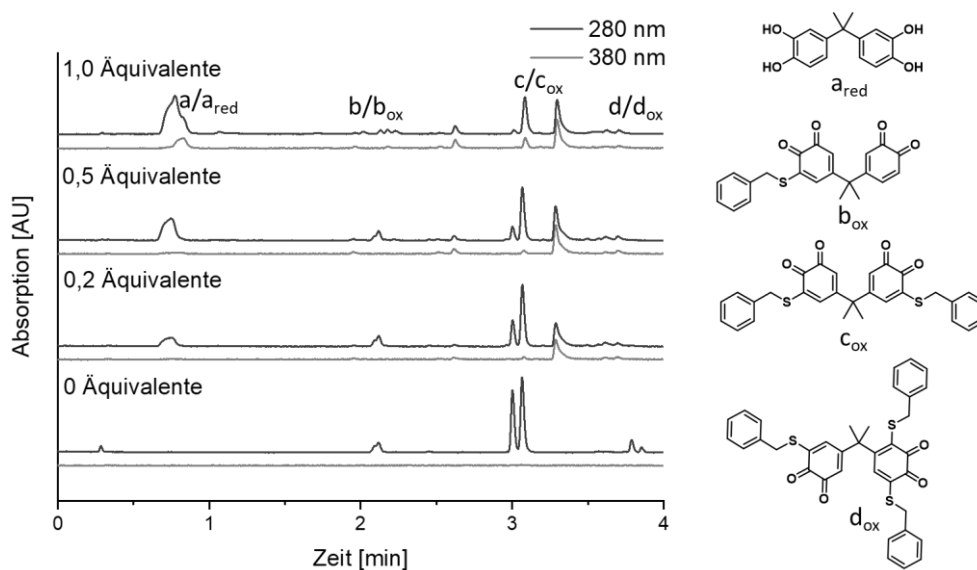
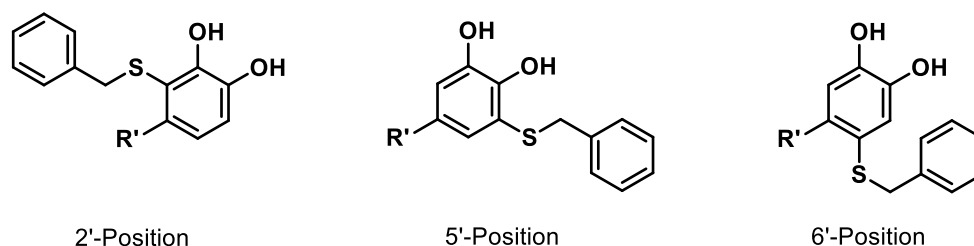


Abbildung 31. UPLC-Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Untersuchung zur Oxidation von TCCs durch verschiedene Äquivalente an DCA. Die Signale bei 380 nm bestätigen die Bildung von Chinongruppen (links) und die Zuordnung der mittels ESI-MS identifizierten Produkte (rechts). a_{red} : berechnet $m/z = 259,09$, gefunden $m/z = 259,14$; b: berechnet $m/z = 381,11$, gefunden $m/z = 381,23$; b_{ox} : berechnet $m/z = 377,08$ und $379,10$, gefunden $m/z = 377,12$ und $379,21$; c: berechnet $m/z = 503,13$, gefunden $m/z = 503,18$; c_{ox} : berechnet $m/z = 499,10$ und $501,12$, gefunden $m/z = 499,17$ und $501,19$; d: berechnet $m/z = 625,15$, gefunden $m/z = 625,20$; d_{ox} : berechnet $m/z = 621,12$, gefunden $m/z = 621,18$. (Gradient: 30-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS, die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).

Neben der Untersuchung der Additionskinetik wurde das niedermolekulare Modell von DCA mit Benzylmercaptan auch eingesetzt, um die Stereochemie bei der Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan an DCA mittels ausgewählter 2D-NMR-Techniken zu untersuchen. Generell wäre die Addition des Thiols in 2-, 5- oder 6-Position möglich (Schema 10). Tatsächlich wurde jedoch

beschrieben, dass die Addition von Thiolen an *ortho*-Chinone, im Gegensatz zu anderen Nukleophilen, in einer 1,6-Michael-Addition selektiv in 2- oder 5-Position erfolgt.^[333] Um für das vorliegende System das Verhältnis der Addition in 2- und 5-Position zu untersuchen, wurde DCA in NMP gelöst und mit einem Äquivalent Benzylmercaptan versetzt. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch in Reinstwasser gefällt und der Niederschlag mittels präparativer HPLC aufgereinigt, sodass die zweifach substituierte Form isoliert wurde (Abbildung E 35). Das Produkt wurde anschließend in DMSO-d₆ gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



Schema 10. Mögliche Konstitutionsisomere bei der Addition von Benzylmercaptan an ein Chinon.

Das Verhältnis der beschriebenen Isomere kann mittels ¹H-¹H-NOESY (Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy) ermittelt werden. Die Regioselektivität der Michael-artigen Addition in dieser Mustersubstanz kann anschließend durch Vergleich der CH₃-Signale der jeweiligen Isomere bestimmt werden.

Im ¹H-¹H-NOESY-Spektrum (Abbildung 32, b) sind die Kupplungen zwischen den aromatischen Protonen der Catecholgruppen und den CH₃-Gruppen der Brücke zu beobachten (Abbildung 32, a). Das CH₃-Signal (blau) bei 1,35 ppm koppelt mit zwei Protonensignalen (lila) bei 6,41 ppm und 6,47 ppm, wodurch diese CH₃-Gruppe dem symmetrischen 5,5'-substituierten Produkt zugeordnet werden kann. Das zweite CH₃-Signal bei 1,47 ppm koppelt mit vier verschiedenen Protonen (orange) bei 6,39 ppm, 6,42 ppm, 6,82 ppm und 6,82 ppm. Dieses CH₃-Signal gehört demnach zu dem unsymmetrischen 2,5'-substituierten Isomer. Es wird ein weiteres Signal bei 1,56 ppm beobachtet, welches aufgrund der geringen Intensität keine Kupplung im ¹H-¹H-NOESY-Spektrum zeigt. Hierbei handelt es sich vermutlich um das CH₃-Signal des symmetrischen 2,2'-substituierten Produkts.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse, können die CH₃-Signale wie folgt zugeordnet werden: Das Signal bei 1,35 ppm gehört zu dem symmetrischen 5,5'-Isomer, das Signal bei 1,47 ppm zu dem unsymmetrischen 2,5'-Isomer und das dritte CH₃-Signal bei 1,56 ppm zu dem symmetrischen 2,2'-Isomer (Abbildung 33). Diese Zuordnung ermöglicht die Analyse der Regioselektivität dieser niedermolekularen Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan und DCA, in der das Verhältnis von 5'- zu 2'-Additionen 2,7 : 1 beträgt. Damit lag das ermittelte Verhältnis im Bereich der 5'- zu 2'-Anteile, die bereits von Ito und Prota bei der enzymaktivierten Bildung von Cysteinyl-dopa aus Dopa und Cystein beobachtet wurde (5 : 1).^[78]

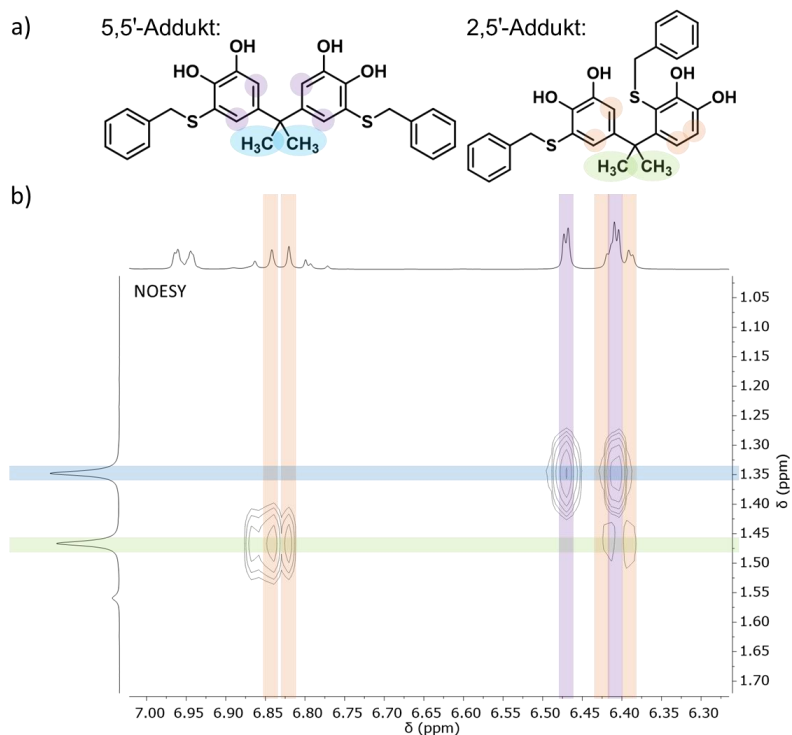


Abbildung 32. Darstellung der diskutierten Konstitutionsisomere der Addition von Benzylmercaptan an DC4 mit farblicher Kennzeichnung der betrachteten H-Atome (a) und Ausschnitt des ^1H - ^1H -NOESY Spektrums der Additionsprodukte mit farblicher Zuordnung der Signale (b). Das vollständige ^1H - ^1H -NOESY Spektrum ist in Abbildung E 48 zu abgebildet.

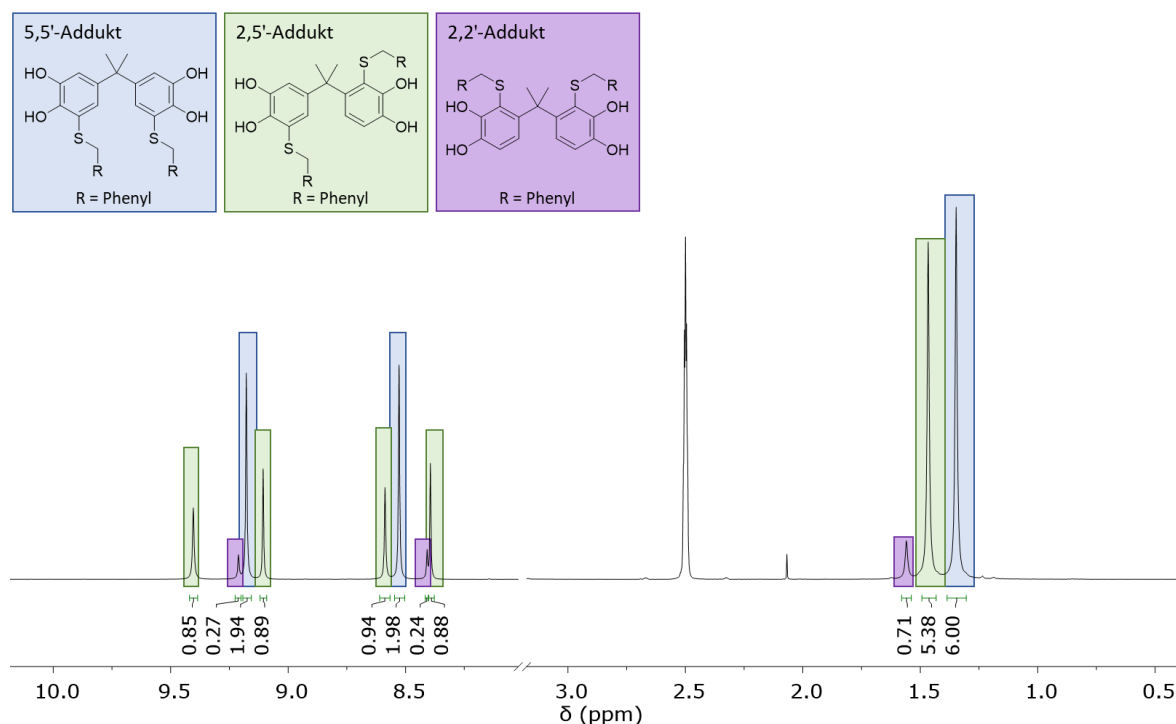


Abbildung 33. Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu den verschiedenen Isomeren des zweifach substituierten Produkts der Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan und DC4. Es wurden zwei symmetrische und ein asymmetrisches Produkt nachgewiesen. Die Zuordnung der Signalmuster ist für die CH_3 -Gruppen und die H-Atome der OH-Gruppen farblich veranschaulicht (das vollständige Spektrum ist in Abbildung E 36 dargestellt).

Die Bildung der TCC in der Reaktion von DCA mit Benzylmercaptan kann mittels ^1H - ^{13}C -HSQC und ^1H - ^{13}C -HMBC nachgewiesen werden (vergl. Abbildung 34). Im ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum koppeln die Protonen der aliphatischen CH_2 -Gruppe (lila) bei 4,02 ppm mit vier aromatischen C-Atomen bei 121,05 ppm (blau), 128,70 ppm (orange, zwei C-Atome, die chemisch Äquivalent sind) und 138,12 ppm (grün). Von diesen C-Atomen tragen nur die orangen ein Proton, dessen Kupplung im ^1H - ^{13}C -HSQC bei 6,95 ppm vorliegt.

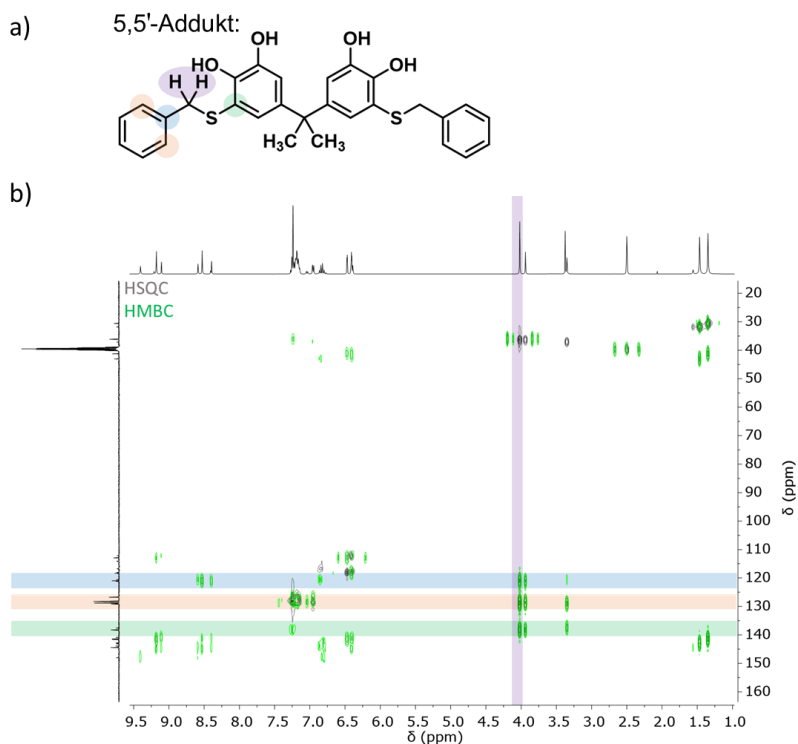


Abbildung 34. Darstellung des betrachteten Konstitutionsisomers der Addition von Benzylmercaptan an DCA mit farblicher Kennzeichnung der betrachteten Atome (a) und überlagerte Darstellung der ^1H - ^{13}C -HMBC und ^1H - ^{13}C -HSQC Spektren des 5,5'-Addukts mit farblicher Zuordnung der Signale (b).

Die untersuchten Modellreaktionen zeigten die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von Monothiolen an DCA, wobei mono-, di- und trisubstituierte Produkte gebildet wurden. Der höchste Anteil des zweifach umgesetzten Produktes, welches für den späteren Aufbau linearer Polymere vorteilhaft wäre, wurde hierbei für die Reaktion in NMP beobachtet. Die Ausbildung der TCC sowie das Verhältnis der verschiedenen möglichen Konstitutionsisomere im zweifach substituierten Produkt wurden mittels verschiedener 2D-NMR-Techniken untersucht und nachgewiesen.

3.2.3 Polymerisation von DCA mit EDET

Für die Polymerisationsversuche der chemisch aktivierten MIPoly von AA+BB-Systemen wurde DCA als AA-Monomer und 2,2'-(Ethylendioxy)diethanthiol (EDET) als BB-Monomer ausgewählt. Generell wurden die Monomere hierbei stöchiometrisch eingesetzt und NMP als Lösungsmittel verwendet. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach der Zugabe des Dithiols zu der DCA-Lösung setzte eine schnelle und deutlich exotherme Reaktion ein (vergl. Abbildung E 49), wobei sich die Färbung des Reaktionsgemisches innerhalb weniger Minuten von

dunkelrot zu gelb änderte (Abbildung 35), was indirekt auf einen raschen Verbrauch des farbigen Chinons hindeutet.

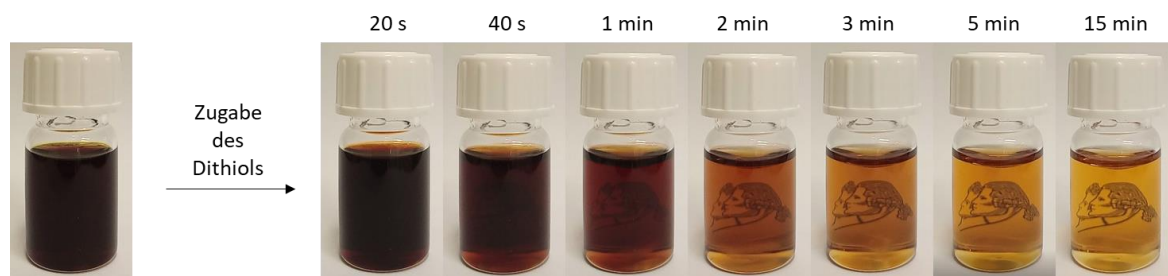


Abbildung 35. Der Farbverlauf der MIPoly von DCA mit EDET. Die Farbänderung zeigt den Verbrauch des farbigen Dichinons an.

Die zeitabhängige Untersuchung des Polymerisationsgemisches mittels GPC bestätigte die schnelle Polymerisation und wies den Aufbau höhermolekularer TCC-Polymere nach, wobei die aprotisch polaren Lösungsmittel NMP, DMF oder DMSO die Bildung hoher Molekulargewichte begünstigten (Abbildung E 50). Mittels GPC-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Aufbau der polymeren Produkte bereits nach 2 min abgeschlossen war, da innerhalb der folgenden 4 h keine weiteren Änderungen im Elutogramm bzw. der Molekulargewichtsverteilung zu beobachten waren (Abbildung 36, links). Gleichzeitig konnte die schnelle Abnahme des DCA-Monomers mittels UPLC-ESI-MS verfolgt werden, wobei das Edukt innerhalb von 30 s umgesetzt wurde (Abbildung E 53). Dieser schnelle Umsatz wurde auch in UV/Vis-Analysen bestätigt, bei denen die schnelle Abnahme der für Chinone charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda = 386 \text{ nm}$ innerhalb von 30 s beobachtet wurde (Abbildung 36, rechts). Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Reaktion war die direkte kinetische Untersuchung der Polymerisation schwierig, da sich die Reaktionszeiten im Bereich der Mischungszeiten befanden. Selbst im 100-fach verdünnten Polymerisationsgemisch waren 50 % des DCAs bereits nach 30 s umgesetzt und der 90%ige Umsatz wurde nach etwa 7 min erreicht (Abbildung E 55).

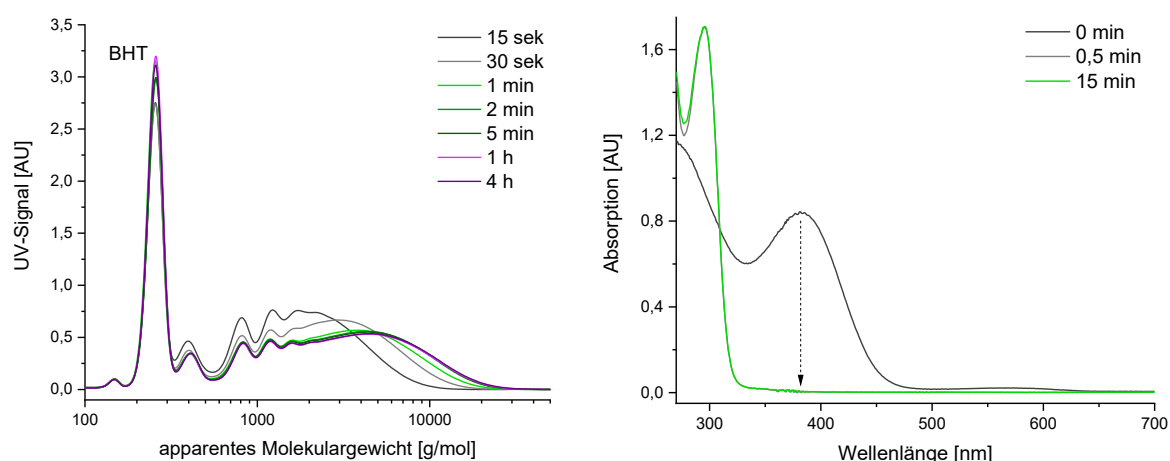


Abbildung 36. THF-GPC Massenverteilung (UV-Detektion bei 280 nm) der Untersuchung des Reaktionsgemisches von DCA mit EDET nach verschiedenen Reaktionszeiten (links, BHT als interner Standard) sowie Reaktionsverfolgung mittels UV/Vis Wellenlängenscans (rechts).

Die Polymerisationsgemische enthielten die, für Polyadditionsreaktionen, typischen niedermolekularen Fraktionen, die mittels einer Kopplung aus Flüssigchromatographie und

Massenspektrometrie Cyclisierungsprodukten zugeordnet werden konnten (Abbildung E 53). So wurden mittels UPLC-ESI-MS im negativen Modus cyclische Dimere mit $m/z = 437$ $[(AA-BB)_1^c-H]^-$ und cyclische Tetramere mit $m/z = 875$ $[(AA-BB)_2^c-H]^-$ beobachtet. Generell könnten diese m/z -Werte auch einer noch reaktiven nicht-cyclischen Spezies zugeordnet werden, die noch eine Chinoneinheit trägt. Da jedoch in den UPLC-Untersuchungen bei 380 nm keine chinontypische Absorption beobachtet wurde und der Zusatz des Reduktionsmittels Ascorbinsäure, keine Änderung der detektierten m/z -Werte verursachte (Abbildung 37), bestätigt dies das Vorliegen der cyclischen Dimere und Tetramere. Diese niedermolekularen Bestandteile konnten durch Ausfällen in wässrigem Methanol abgetrennt werden, wobei eine Ausbeute des TCC-Polymers Poly(DCA-EDET) von etwa 60 % erzielt wurde (Abbildung E 56). Das isolierte Poly(DCA-EDET) konnte für mindestens 3 Monate unter atmosphärischen Bedingungen bei RT gelagert werden, ohne dass Änderungen der NMR-Spektren oder der GPC-Chromatogramme beobachtet werden konnten (vergl. Anhang Abschnitt 8.6). Dies bestätigt, dass in diesem Zeitraum keine dramatischen Vernetzungsreaktionen auftraten und es auch zu keinem Abbau des Polymers kam.

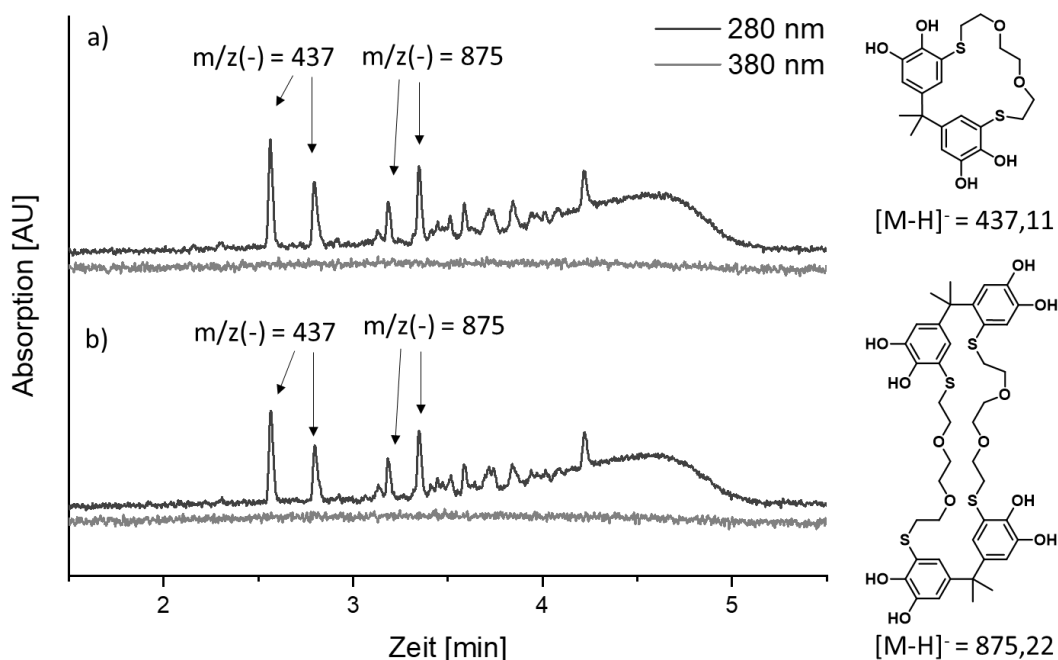


Abbildung 37. UPLC-Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von DCA mit EDET ohne (a) und mit (b) dem Zusatz von Ascorbinsäure (links) und die mittels ESI-MS ermittelten Molekülstrukturen (rechts). Cyclisches Dimer $[(AA-BB)_1^c-H]^-$: berechnet $m/z = 437,11$, gefunden $m/z = 437,25$; Cyclisches Tetramer $[(AA-BB)_2^c-H]^-$: berechnet $m/z = 875,22$, gefunden $m/z = 875,35$ (Die vollständigen Chromatogramme sind in Abbildung A 13 dargestellt, Gradient: 30-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS, die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).

GPC Untersuchungen zeigten, dass die Molekulargewichte der isolierten Produkte, wie durch das Ruggli-Ziegler Verdünnungsprinzip^[334, 335] beschrieben, von der Monomerkonzentration abhängen. Während die Polymerisation mit 22,6 g/L (DCA/NMP) Polymere mit apparenten (app.) mittleren molaren Massen von $M_{w,app.} = 8,9$ kg/mol ($\bar{D} = 1,5$) ergab, deren Verteilung bis 40 kg/mol reichte, führte die Erhöhung der Konzentration auf 100 g/L (DCA/NMP) zu Polymeren mit $M_{w,app.} = 15,2$ kg/mol und einer Verteilung von $\bar{D} = 2,4$, die Massen von bis zu 100 kg/mol erreichte (Abbildung E 57).

Das stöchiometrische Verhältnis zwischen AA- und BB-Monomeren im aufgereinigten TCC-Polymer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung E 59), indem die Integrale der Protonensignale der CH_2 -Gruppe am Schwefelatom des Dithiolmonomers mit denen der CH_3 -Gruppen an der C-Brücke im DCA verglichen wurden. Überraschenderweise wurden hierbei im Bereich von 8,0 ppm bis 9,5 ppm, in dem die OH-Protonen der gebildeten TCC erwartet wurden, sehr definierte und gut aufgelöste Signale beobachtet. Der Zusatz von D_2O zu der NMR-Probenlösung (Abbildung E 58) führte jedoch zum Verschwinden dieser Signale, wodurch bestätigt wurde, dass es sich hierbei um die Signale der aromatischen OH-Gruppen handelt.

Die Reaktion der Chinone unter Ausbildung von Catecholen konnte auch mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 38). Im Vergleich zum Dichinonmonomer verschwinden die $\text{C}=\text{O}$ -Signale bei 1684 $1/\text{cm}$, 1661 $1/\text{cm}$ und 1623 $1/\text{cm}$, während die Ausbildung der intensiven Bande der OH-Valenzschwingung der Catecholgruppe bei 3319 $1/\text{cm}$ beobachtet wird.^[336]

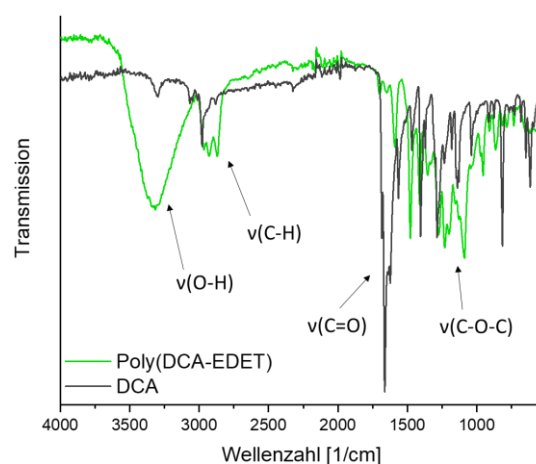


Abbildung 38. IR-Spektren von Poly(DCA-EDET) und DCA.

Wie eingangs bereits erläutert, wurde das AA+BB-System auch ausgewählt, um die Möglichkeit der Ausbildung von Disulfidbrücken zu minimieren, in dem die Oxidation der Phenolgruppen von der eigentlichen Polymerisation getrennt wurde. Da die Redoxpotentiale von Catechol/Chinon und Thiol/Disulfid allerdings sehr nah beieinander liegen,^[331] wäre auch während der Polymerisationsreaktion eine Reduktion der Chinone bei gleichzeitiger Ausbildung von Dithiolen denkbar. In MALDI-TOF-MS Messungen des Poly(DCA-EDET) wurden keine Hinweise auf die Bildung von Disulfidbrücken unter Ausbildung von $[\text{BB}]_n$ -Einheiten gefunden, was darauf hinweist, dass dieser Reaktionsweg vernachlässigbar ist. Dies wurde auch durch Reduktionsversuche bestätigt, in denen der Zusatz von Tributylphosphin, welches Disulfide spalten kann (vergl. Abschnitt E 5.10.19),^[337] keinen nennenswerten Effekt auf die GPC-Kurven des Poly(DCA-EDET)s aufwies (Abbildung E 51).

Im Gegensatz zu der hier vorgestellten Polymerisationsvariante, in der das zuvor oxidierte und isolierte Dichinon mit dem Dithiol umgesetzt wird, führte der Ansatz einer Ein-Topf-Variante, in der zunächst die Oxidation und anschließend direkt die Polymerisation durchgeführt werden sollte, hauptsächlich zur Ausbildung niedermolekularer Produkte (vergl. Abschnitt E 5.10.20). Dies bestätigt den möglichen Einfluss des oxidierenden Mediums auf die MIPoly und bekräftigt die

Auswahl des AA+BB-Ansatzes, indem die Oxidation räumlich und zeitlich von der Polymerisation getrennt wird.

Bei der MIPoly handelt es sich um eine AA+BB-Polyaddition, deren Abhängigkeit des Umsatzes zum mittleren Polymerisationsgrad durch die Carothers-Gleichung beschrieben wird (vergl. Gl. 3).^[304]

$$DP = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{Gl. 3}$$

DP = mittlerer Polymerisationsgrad,

r = stöchiometrisches Verhältnis der funktionellen Gruppen zueinander ($r < 1$)

Um den Einfluss einer variierenden Stöchiometrie auf die MIPoly zu untersuchen, wurde DCA mit unterschiedlichen Äquivalenten an EDET umgesetzt. Hierbei zeigte sich beim Einsatz leichter Unterschüsse des Dithiols ein positiver Effekt auf die erhaltenen Molekulargewichte, wobei ein maximales Molekulargewicht von $M_{w,app} = 10,5$ kg/mol sowie $M_{w,app} = 8,9$ kg/mol bei dem Einsatz von 0,90 und 0,95 Äquivalenten ermittelt wurde (Abbildung 39, links). Sowohl deutlichere Unterschüsse als auch Überschüsse führen wie erwartet zur Ausbildung geringerer Molekulargewichte und in Direktinjektionen mittels GPC wurden ab 1,6 Äquivalenten des Dithiols zwei prominente Signale beobachtet, die bei etwa 660 g/mol und 1140 g/mol lagen (Abbildung 39, rechts). Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit einer GPC-Analyse, können diese den Produktsequenzen BB-AA-BB mit 620 g/mol sowie BB-AA-BB-AA-BB mit 1058 g/mol zugeordnet werden, welche $DP = 3$ bzw. $DP = 5$ entsprechen. Diese Beobachtung bestätigt die Berechnung für den Einsatz von 2 Äquivalenten mittels der Carothers-Gleichung, wobei $DP = 3$ als Hauptprodukt erwartet würde. Diese Zuordnung der niedermolekularen Produkte konnte mittels UPLC-ESI-MS bestätigt werden (Abbildung 40), wobei ein deutlicher Unterschied in der Zusammensetzung dieser Fraktionen in Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente des Dithiols beobachtet wurde. Im Falle des Einsatzes von 2 Äquivalenten EDET wurden die intensivsten Signale für das BB-AA-BB Produkt gefunden ($m/z(-) = 619$, vergl. Abbildung 40, b). Im Gegensatz dazu waren diese Signale im äquimolaren Ansatz nicht zu beobachten (vergl. Abbildung 40, a). Außerdem konnte in GPC-Messungen unter Verwendung des RI-Detektors beobachtet werden, dass ein EDET-Restsignal verbleibt, wenn höhere Überschüsse des Dithiols eingesetzt werden (Abbildung 39, rechts). Trotzdem wird keine Zunahme der apparenten Molekulargewichte in den Reaktionsgemischen beobachtet, wenn diese für mehrere Tage an der Luft gerührt werden (vergl. Abbildung E 62), sodass angenommen werden kann, dass es nicht zu einem nachträglichen Kettenwachstum durch die Ausbildung von Disulfidbrücken kommt. Natürlich sind die beobachteten Effekte chargenabhängig und geringe Unterschiede in der Reinheit der synthetisierten Dichinone könnten einen Einfluss auf das Optimum des Chinon-Thiol-Verhältnisses haben. Um die Durchführung der MIPoly für alle folgenden Synthesen und auch für die mögliche Übertragung auf andere Dichinone vergleichbar zu halten, wurde im Folgenden ein Äquivalent des jeweiligen Dithiols in Bezug auf das Dichinon eingesetzt.

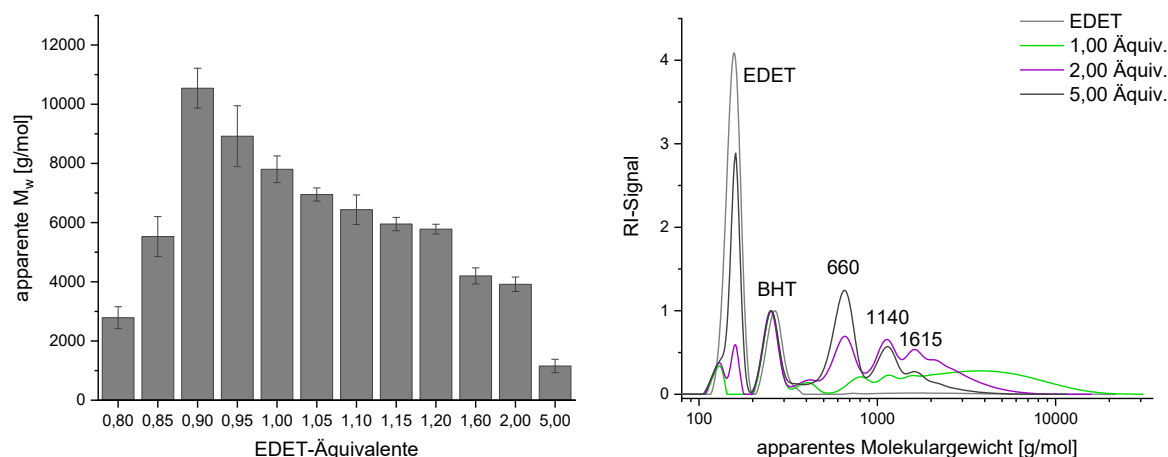


Abbildung 39. Mittlere apparente Molekulargewichte ($M_{w,app}$) der GPC-Untersuchung der Polymerisation von DCA mit verschiedenen Äquivalenten EDET (links, $M_{w,app}$ wurde hier verwendet, um einen Eindruck der Verteilung zu bekommen, auch wenn ab 1,6 Äquivalenten mehrere definierte Signale im Chromatogramm beobachtet werden). Massenverteilung (mit RI-Detektion) der Reaktion von DCA mit ausgewählten Äquivalenten EDET (rechts, BHT wurde als interner Standard eingesetzt).

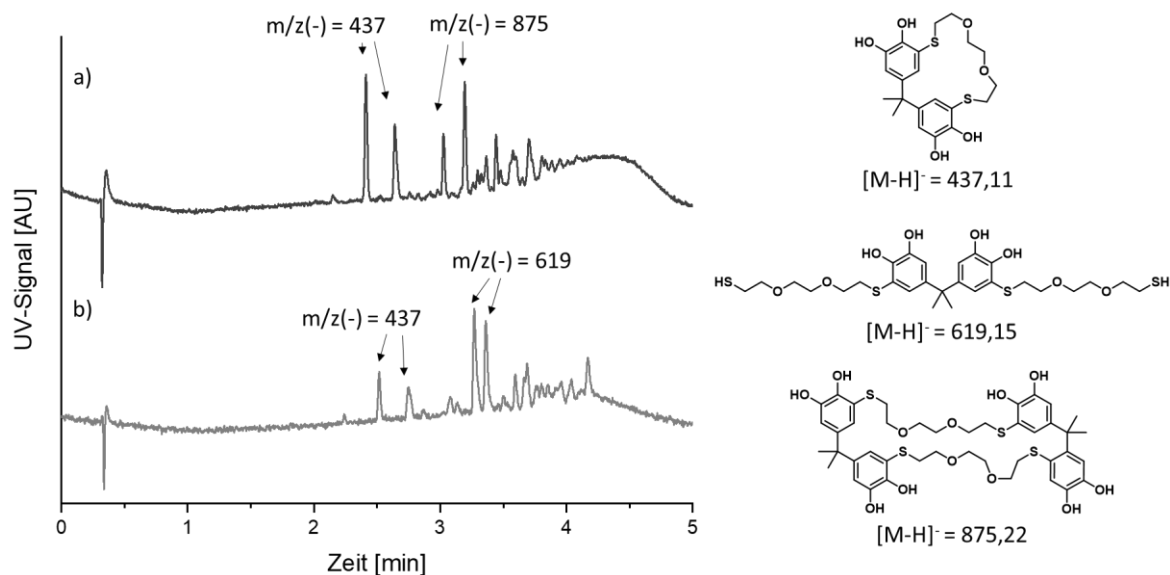


Abbildung 40. UPLC-Chromatogramme (bei 280 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von DCA mit 1 Äquivalent (a) und 2 Äquivalenten (b) an EDET (links) sowie die mittels ESI-MS ermittelten Molekülstrukturen (rechts). Cyclisches Dimer $[(AA-BB)_1^c-H]^-$: berechnet $m/z = 437,11$, gefunden $m/z = 437,09$; Lineares Trimer $[(BB-AA-BB)-H]^-$: berechnet $m/z = 619,15$, gefunden $m/z = 619,13$; Cyclisches Tetramer $[(AA-BB)_2^c-H]^-$: berechnet $m/z = 875,22$, gefunden $m/z = 875,35$ (Gradient: 30-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS, die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).

3.2.3.1 Untersuchung der TCC-Einheiten in Poly(DCA-EDET)

In MALDI-TOF-MS Untersuchungen konnte der alternierende Aufbau des AA+BB-Polymers nachgewiesen werden. Hierbei wurde eine homologe Reihe an Massensignalen mit alternierenden Peakabständen, die den AA- und BB-Monomermassen zugeordnet werden konnten, beobachtet (Abbildung 41). Anschließend wurde die Hexamerspezies $[(AA-BB)_3+Na]^+$ bei m/z 1337,34 mittels MALDI-TOF-MS/MS fragmentiert, um den postulierten Reaktionsmechanismus und die damit verbundene Bildung von TCC-Strukturen zu untersuchen. Im Fragmentspektrum (Abbildung

E 64) wurden die Fragmente F1 bis F8 gefunden (vergl. Tabelle E 11 und Abbildung E 65), die den alternierenden Aufbau des Polymers bestätigten. Insbesondere die Fragmente F3 ($[M+Na]^+$ gefunden $m/z = 493,12$; berechnet $m/z = 493,08$) und F4 ($[M+Na]^+$ gefunden $m/z = 609,21$; berechnet $m/z = 609,17$) weisen auf die Bildung der TCC-Einheiten während der MIPoly hin, da hier m/z -Werte beobachtet wurden, die durch die C-S-Bindungsspaltung in der TCC-Einheit entstanden sein können (vergl. Schema 11)

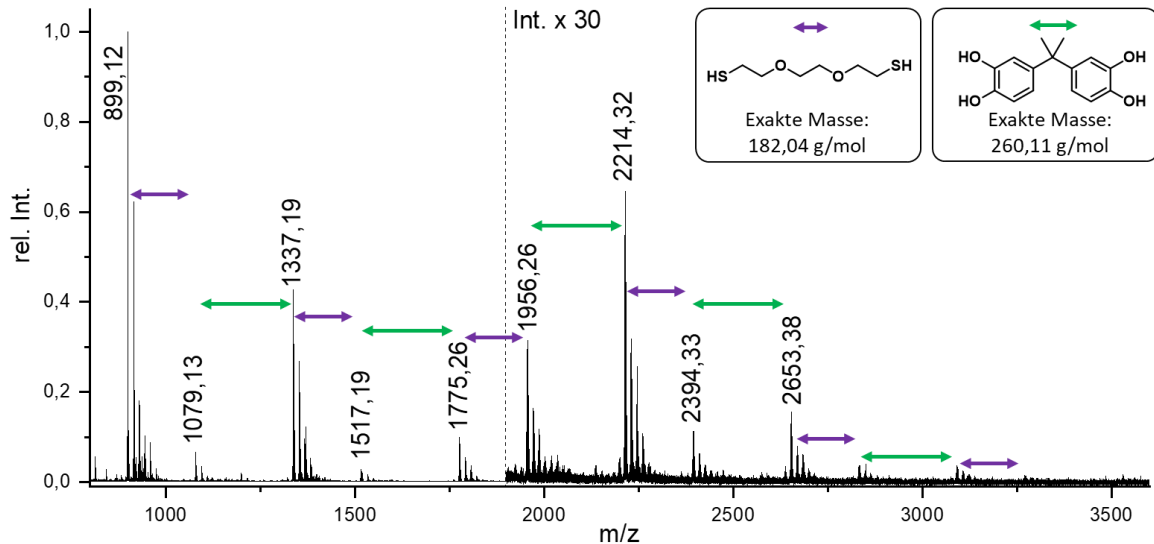
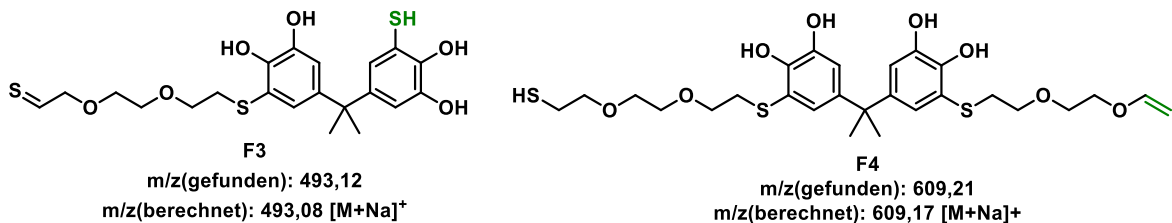


Abbildung 41. MALDI-TOF-MS-Spektrum von Poly(DCA-EDET) (TCC-Polymer (2 mg/mL in THF), Dithranol (20 mg/mL in THF), Natriumtrifluoroacetat (5 mg/mL in THF), Verhältnis 1:1:1).



Schema 11. Die Fragmente F3 und F4 aus der Fragmentierung des Signals bei $m/z = 1337$ bestätigen die Bildung von TCCs. Es werden die Natriumaddukte der Fragmente beobachtet.

Neben MALDI-TOF-MS/MS eignen sich vor allem 2D-NMR-Techniken zum Nachweis der TCCs im Polymerrückgrat. Die Kombination von ^1H - ^{13}C -HSQC und ^1H - ^{13}C -HMBC kann eingesetzt werden, um die Verknüpfungsstelle zwischen Dithiol und Dichinon zu identifizieren. Hierbei wird die Umgebung der CH_2 -Gruppe, die dem Schwefelatom des Dithiols benachbart ist, untersucht. Die diskutierte Struktureinheit ist in Abbildung 42 a dargestellt und die betrachteten H-Atome sind in lila hervorgehoben. Im ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum (Abbildung 42, b) koppeln diese Protonen bei 2,95 ppm (lila) mit einem aliphatischen (blau) und einem aromatischen (grün) C-Atom bei 69,65 ppm und 120,46 ppm. Zusätzlich zeigt das ^1H - ^{13}C -HSQC, dass das aromatische C-Atom (grün) kein Proton trägt und es sich hierbei um ein quartäres C-Atom handelt, während das aliphatische Kohlenstoffatom (blau) mit dem Protonensignal bei 3,43 ppm koppelt. Diese Beobachtungen entsprechen den für die TCC-Einheit erwarteten Kupplungen und bestätigen eindeutig deren Vorliegen im Polymerrückgrat.

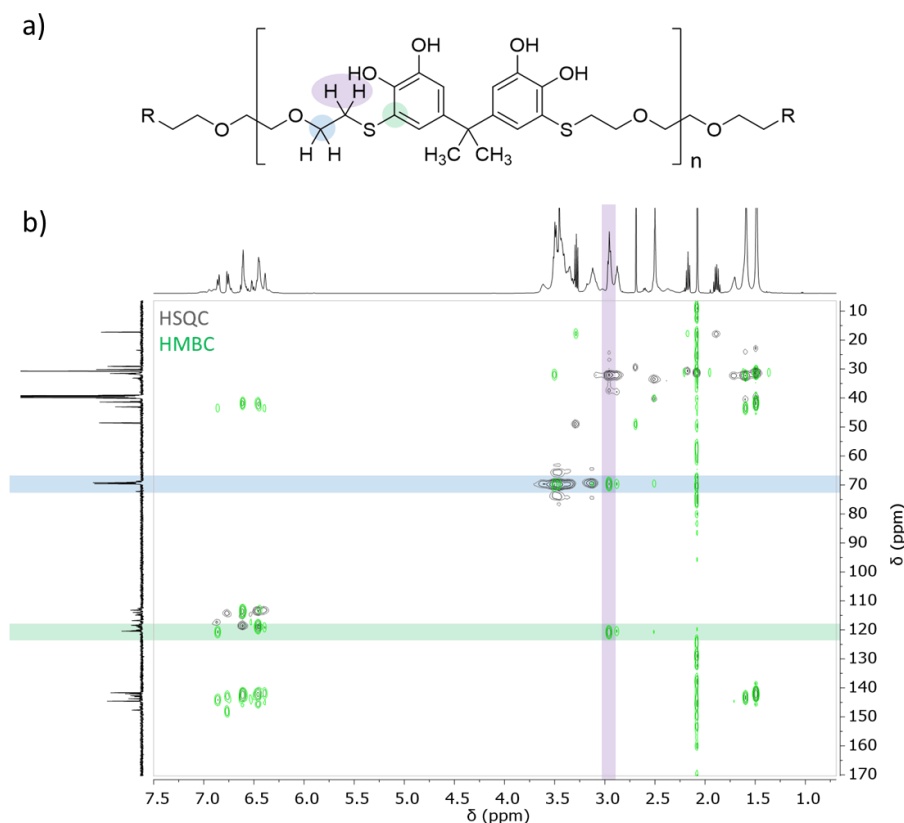


Abbildung 42. Die untersuchte Polymerstruktur (a) und die kombinierten ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren von Poly(DCA-EDET) in DMSO-d_6 . Die diskutierten ^1H - und ^{13}C -Signale sind farblich hervorgehoben.

Wie in den niedermolekularen Additionsversuchen zur Untersuchung der Michael-artigen Addition von Monothiolen an Dichinone, werden auch in der Polymerisationsreaktion von Dichinonen mit Dithiolen verschiedene Isomere gebildet, was sich in den ^1H -NMR-Spektren in der Ausbildung von drei verschiedenen Signalen der CH_3 -Gruppen äußert. Auch hier kann das vorliegende Substitutionsmuster mittels ^1H - ^1H -NOESY untersucht werden, was anschließend die Bestimmung der Regioselektivität dieser Michael-artigen Polyaddition durch den Vergleich der Integrale der Protonensignale der CH_3 -Gruppen dieser Isomere ermöglicht. Das ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (Abbildung 43) zeigt die Kupplung der aromatischen Protonen der Catecholgruppen mit den CH_3 -Gruppen der Brücke. Das intensivste CH_3 -Signal (blau) bei 1,49 ppm koppelt mit zwei Protonensignalen (lila) bei 6,61 ppm und 6,45 ppm. Diese Struktur kann dem symmetrischen 5,5'-substituierten Isomer zugeordnet werden. Das zweite CH_3 -Signal (grün) bei 1,59 ppm zeigt hingegen eine Kupplung mit vier verschiedenen Protonen der aromatischen Ringe (orange) bei 6,39 ppm, 6,44 ppm, 6,77 ppm und 6,85 ppm, was bestätigt, dass dieses Signal zu einem unsymmetrisch substituierten Dichinon gehört. Es kann dem 2,5'-substituierten Isomer zugeordnet werden. Für das dritte und schwächste CH_3 -Signal (grau) bei 1,70 ppm wird nur eine Kupplung mit den aromatischen Protonen (gelb) bei 6,90 ppm beobachtet, was dafürspricht, dass dieses zu dem symmetrischen 2,2'-substituierten Isomer gehört.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse, werden die verschiedenen Isomere den CH_3 -Signalen wie folgt zugeordnet: Das Signal bei 1,49 ppm gehört zu dem symmetrischen 5,5'-Isomer, das Signal bei 1,59 ppm zu dem nicht-symmetrischen 2,5'-Isomer und das Signal bei 1,70 ppm stammt von dem

symmetrischen 2,2'-Isomer. Das Verhältnis der Integrale der Protonensignale dieser Isomere ist 4,3 : 4,4 : 1,0. Diese Zuordnung ermöglicht die Analyse der Regioselektivität der Michael-artigen Polyaddition von DCA und EDET und führt zu einem 5'- zu 2'-Substitutionsmuster mit dem Verhältnis von 2,4 : 1. Interessanterweise wies diese Polyaddition hiermit ein Verhältnis auf, welches denen der niedermolekularen Musterversuche zur Addition von Benzylmercaptan an DCA (2,7 : 1, vergl. Abschnitt 3.2.2) entspricht.

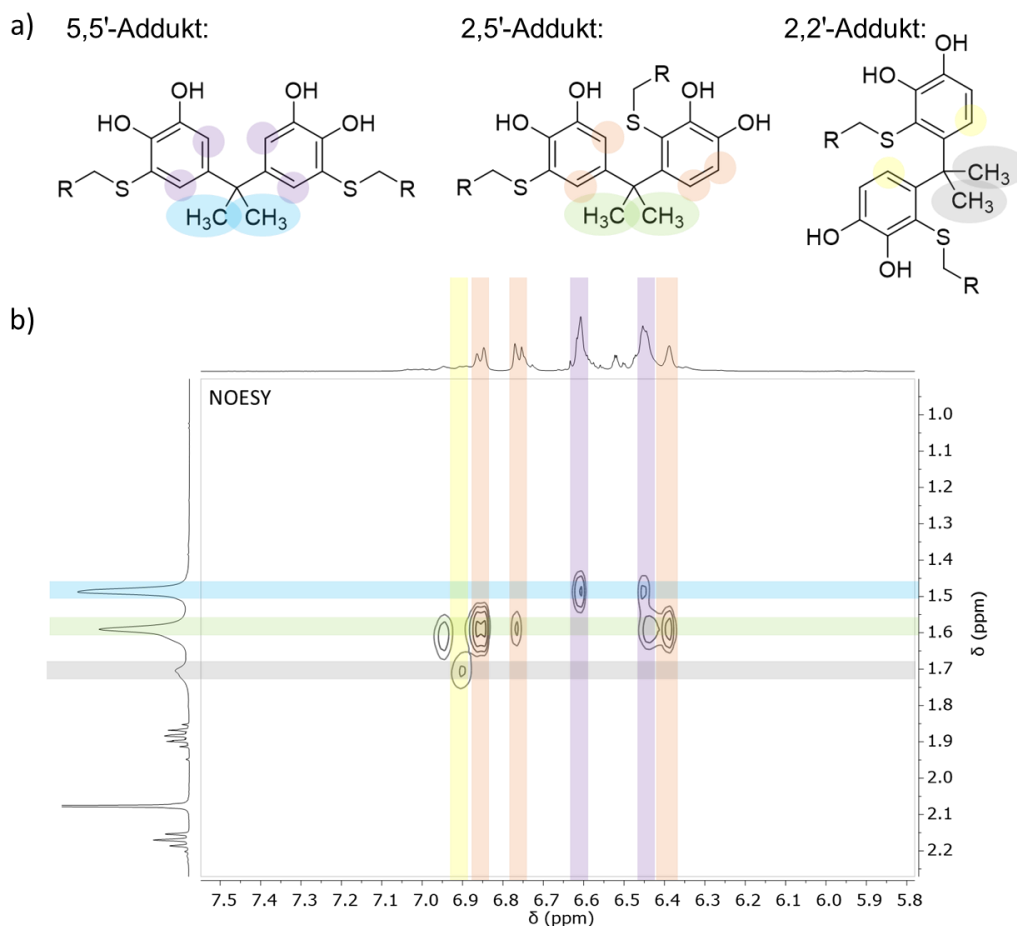


Abbildung 43. Darstellung der diskutierten Konstitutionsisomere aus Poly(DCA-EDET) mit farblicher Kennzeichnung der betrachteten Atome (a) und Ausschnitt des ^1H - ^1H -NOESY Spektrums der Additionsprodukte mit farblicher Zuordnung der Signale (b). Das vollständige ^1H - ^1H -NOESY Spektrum ist in Abbildung E 66 abgebildet.

3.2.3.2 Robustheit der MIPoly

Um einen weiteren Einblick in den Prozess der MIPoly von DCA mit EDET zu erhalten, wurden weitere Parameter untersucht, die eine Auswirkung auf die Polymerisation haben könnten. Hierbei zeigte sich, dass die MIPoly eine recht unempfindliche chemische Reaktion ist. So lief die Polymerisation beispielsweise in einem weiten Temperaturbereich ab und zeigte keine Notwendigkeit für den Einsatz von trockenen Lösungsmitteln oder das Arbeiten unter Schutzgas.

Die MIPoly von DCA mit EDET wurde in den Lösungsmitteln *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO), Methanol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Ethanol, Essigsäureethylester, Dimethylformamid (DMF) und Aceton untersucht (Abbildung E 50). Hierbei war das Monomer DCA nur in den Lösungsmitteln NMP, DMSO und DMF vollständig löslich und die Polymerisation in

diesen aprotisch polaren Lösungsmitteln führte zur Ausbildung der höchsten apparenten mittleren Molekulargewichte. Generell fand die Michael-artige Polyadditionsreaktion auch in den anderen untersuchten Lösungsmitteln statt, jedoch wiesen die Hauptprodukte der Polymerisation hierbei eher geringere Polymerisationsgrade auf. Dies ist vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des DCAs in diesen Lösungsmitteln zurückzuführen. Die MIPoly von DCA mit EDET konnte auch ohne den Zusatz eines Lösungsmittels als Bulkprozess geführt werden (vergl. Abschnitt 5.10.25). Allerdings waren die hierbei gebildeten Produkte nicht mehr vollständig in THF löslich, was dafürspricht, dass es vermehrt zu Vernetzungsreaktionen kam. Für die in THF lösliche Fraktion wurden mittels GPC-Untersuchungen maximale apparente Molekulargewichte von bis zu 100 kg/mol beobachtet, jedoch lagen überwiegend niedermolekulare Produkte vor. Möglicherweise kommt es hierbei zur Verglasung des Reaktionsgemisches, wenn die Reaktion bei Temperaturen unter der Glasübergangstemperatur durchgeführt wird. Da diese Systeme außerdem manuell geknetet und nur in einem kleinen Ansatz bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, könnte der Einsatz technischer Mischverfahren bei erhöhter Temperatur möglicherweise eine bessere Mischung ermöglichen und so zur Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung hin zu höheren Molekulargewichten beitragen.

Weiterhin zeigte die Untersuchung der MIPoly bei verschiedenen Temperaturen in NMP, dass die Polymerisation im Temperaturbereich von 0 °C bis 180 °C abläuft (Abbildung 44, links). Die GPC-Analyse der aufgereinigten Produkte bestätigte, dass bei der Polymerisation zwischen 0 °C und 100 °C nur geringe Änderungen der apparenten mittleren Molekulargewichte auftraten. Erst ab Polymerisationstemperaturen von 140 °C und 180 °C wurde eine deutliche Abnahme der erzielten Molekulargewichte festgestellt.

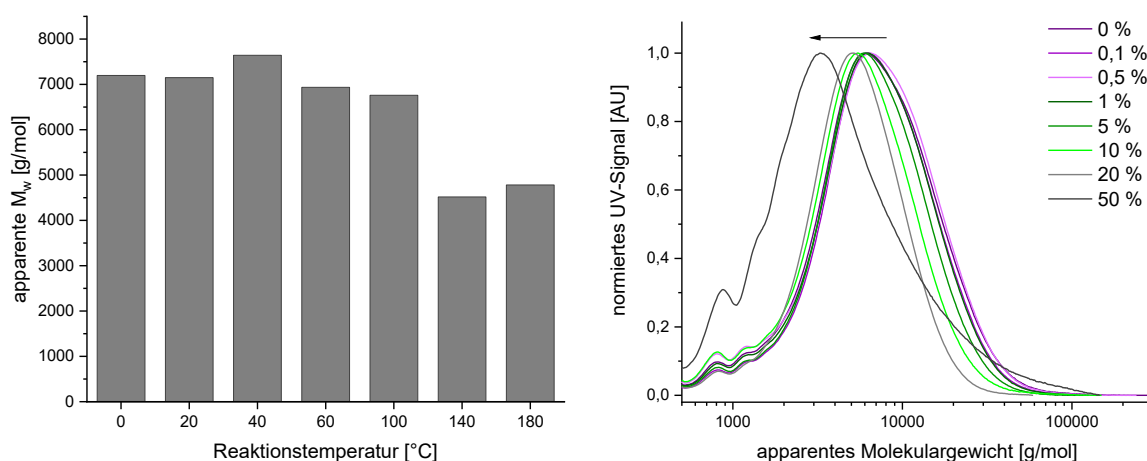


Abbildung 44. Mittlere apparente Molmassen ($M_{w,app}$) der MIPoly von DCA und EDET bei verschiedenen Temperaturen (links) und GPC-Massenverteilung (bei 280 nm) der MIPoly von DCA und EDET in NMP mit variierendem Wasseranteil (rechts).

Neben der Untersuchung verschiedener Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen wurde auch der Einfluss von Wasser auf die MIPoly untersucht. Hierbei wurden die Polymerisationsreaktionen in NMP durchgeführt, welches mit definierten Anteilen an Wasser versetzt wurde (Abbildung 44, rechts). Bis zu einem Zusatz von 1 % Wasser wurde kein Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung der isolierten TCC-Polymere beobachtet. Erst ab 5 % Wasserzusatz wurde ein negativer Einfluss auf das apparente Molekulargewicht festgestellt. So verschob sich das

beobachtbare Peakmaximum von $M_{p,app} = 6,0$ kg/mol in reinem NMP über $M_{p,app} = 5,4$ kg/mol für 10 % Wasserzusatz bis zu $M_{p,app} = 3,3$ kg/mol beim Zusatz von 50 % Wasser, was im Vergleich zur Reaktion in reinem NMP einer Abnahme von 45 % entspricht. Da die generelle Michael-artige Addition jedoch auch beim Zusatz von Wasser sehr schnell ablief und die MIPoly von Peptidunimern auch im wässrigen Medium erfolgte,^[18, 297] könnte der Einfluss des Wasserzusatzes möglicherweise anhand der geringeren Löslichkeit der gebildeten Polymere im wässrigem NMP erklärt werden.

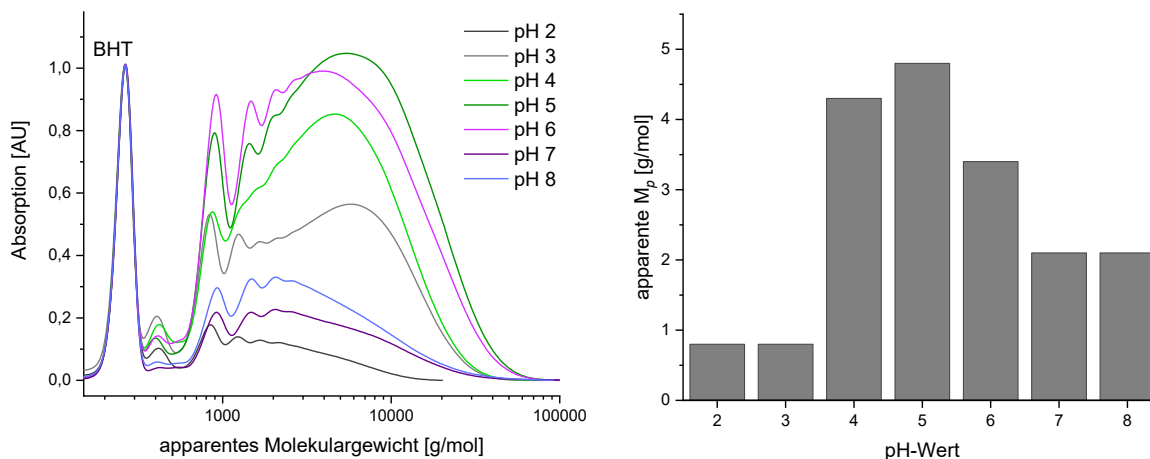


Abbildung 45. Massensverteilung der GPC-Chromatogramme für die Untersuchung der MIPoly beim Zusatz von Puffer verschiedener pH-Werte (links, die Chromatogramme wurden auf den zugesetzten BHT-Standard normiert und das Verhältnis des Polymersignals zum zugesetzten Standard spiegelt direkt die erzielte Ausbeute bei der Fällung wider) sowie die apparenten Peakmaxima dieser Polymersignale (rechts).

Neben dem Einfluss des Wasserzusatzes wurde auch der Einfluss des Zusatzes von Puffern verschiedener pH-Werte untersucht. Hierbei wurde beim Zusatz von 10 % wässrigem Puffer definierter pH-Werte zu der MIPoly von DCA mit EDET, ein deutlicher Einfluss des pH-Wertes beobachtet (vergl. Abbildung 45). Der Zusatz von Puffer mit einem pH-Wert zwischen 4 und 6 führte zu vergleichsweise hohen Anteilen der höheren Molekulargewichtsfractionen und zur Ausbildung apparenter Peakmaxima im Bereich von 4 kg/mol bis 7 kg/mol, wobei die scheinbar besten Bedingungen für die MIPoly bei dem Zusatz des Puffers mit pH 5 lagen. Der niedrigste sowie die höchsten pH-Werte führten dahingegen zur Ausbildung verhältnismäßig hoher Anteile der niedermolekularen Produkte und resultierten in sehr geringen Ausbeuten (5-17 %). Während die MIPoly im stark sauren Milieu möglicherweise dadurch beeinflusst wird, dass die Thiole ($pK_s(\text{EDET})_{\text{berechnet}} = 9,34 \pm 0,1$ ^[338]) vollständig protoniert vorliegen und damit eine geringere Nukleophilie aufweisen, könnten im Falle der höheren pH-Werte Nebenreaktionen die Ursache für die begrenzte Ausbildung hochmolekularer Anteile sein. Zum Beispiel konnte in dem niedermolekularen Mustersystem der Addition von Benzylmercaptan an DCA gezeigt werden, dass die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Redoxreaktion zwischen gebildeten TCCs und noch nicht umgesetzten Chinon-Einheiten bei höheren pH-Werten beschleunigt wird, sodass neben den 1-fach, 2-fach und 3-fach umgesetzten Addukt auch das 4-fach umgesetzte Produkt sowie nicht umgesetztes, reduziertes Dicatechol beobachtet werden konnte (vergl. Abbildung E 69). Übertragen auf die Polymerisation von DCA und EDET würde dies in einer Verschiebung der Monomerstöchiometrie resultieren, welche sich gemäß der Carothers-Gleichung (vergl. Abschnitt 3.2.3, Gl. 3) negativ auf den möglichen Polymerisationsgrad auswirken würde. Außerdem könnte es zur vermehrten

Ausbildung von Vernetzungspunkten kommen, die durch die Mehrfachsubstitution oder ggf. die Bildung von Catechol-Catechol-Bindungen hervorgerufen werden könnten.

3.2.3.3 Skalierbarkeit der MIPoly von DCA mit EDET

Ausgehend von den Ansätzen im Milligrammbereich, die für die meisten der zuvor diskutierten Untersuchungen eingesetzt wurden, konnte die MIPoly von DCA mit EDET auf den Einsatz von bis zu 5 g DCA skaliert werden. Im Vergleich zu den kleineren Ansätzen wurde dafür die DCA-Konzentration im Reaktionsgemisch von meist 22,6 mg/mL (0,10 M) auf 100 mg/mL (0,50 M) erhöht. Damit geht, wie bereits zuvor beschrieben eine Zunahme des synthetisierten Molekulargewichts einher, was sich für eine Klebstoffanwendung als hilfreich erweisen könnte, da hier längere Molekülketten meist zu verbesserten Ketten-Ketten-Wechselwirkungen bzw. Verschlaufungen und damit zur Verbesserung der Kohäsion in der Klebstoffschicht führen.^[339]

3.2.4 Einfluss der konformativen Beweglichkeit und des sterischen Anspruchs der Monomere auf die MIPoly

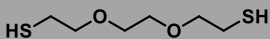
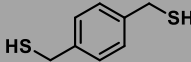
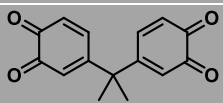
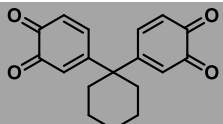
In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die MIPoly auf die Kombination der synthetischen Monomere DCA und EDET übertragen werden konnte. Diese Polyadditionsreaktion lief schnell ab und führte innerhalb von 15 min zur Ausbildung polymerer Produkte. Im Folgenden wird der Einfluss der Kettenflexibilität und des sterischen Anspruchs der Monomere auf die MIPoly untersucht. Hierfür wurden zusätzlich zu DCA und EDET zwei weitere Monomere, Dichinon Z (DCZ) und 1,4-Benzendimethanthiol (BMT), eingesetzt (vergl. Tabelle 2). DCZ konnte, vergleichbar zu DCA, mittels IBX aus Bisphenol Z synthetisiert werden (vergl. Abschnitt E 5.9.6) und trägt einen Cyclohexyl-Rest am zentralen C-Atom, sodass dieses Dichinon im Vergleich zu DCA sterisch anspruchsvoller ist. Das zweite Dithiol, BMT, ist kommerziell verfügbar und weist einen aromatischen Ring auf, wodurch es deutlich rigider ist als das zuvor beschriebene EDET.

Um sowohl den Einfluss des sterischen Anspruchs am Dichinon als auch den der konformativen Beweglichkeit des Dithiols zu untersuchen, wurde sowohl DCA als auch DCZ mit den beiden Dithiolen EDET und BMT polymerisiert. Die MIPoly erfolgte hierbei mit $c[\text{DC}] = 0,5 \text{ mol/L}$ und einem 1:1 Monomerverhältnis, wobei die Polymere Poly(DCA-EDET) mit $M_{w,app.} = 15,9 \text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 2,6$), Poly(DCA-BMT) mit $M_{w,app.} = 11,5 \text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 2,6$), Poly(DCZ-EDET) mit $M_{w,app.} = 20,7 \text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 3,4$) und Poly(DCZ-BMT) mit $M_{w,app.} = 19,0 \text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 3,8$) (vergl. Tabelle 2 sowie Abschnitt E 5.10.29), in Ausbeuten zwischen 60 % und 87 % erhalten wurden. Im direkten Vergleich der verschiedenen Monomerkombinationen führt sowohl der Einsatz des rigideren Dithiols (BMT) als auch der des sterisch weniger beanspruchten Dichinons (DCA) tendenziell zur Ausbildung höherer Molekulargewichte. Dies könnte auf eine geringere Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung niedermolekularer cyclischer Nebenprodukte zurückzuführen sein. Dass die konformativ weniger flexible Monomerkombination DCZ/BMT im Vergleich zu DCA/EDET wie erwartet eine geringere Tendenz zur Ausbildung kleiner Ringe aufweist, konnte mittels GPC-Untersuchungen bestätigt werden (vergl. Abbildung E 72). Hierbei wurden Proben aus den Reaktionsgemischen der Monomerkombinationen DCA/EDET und DCZ/BMT entnommen, direkt mittels GPC untersucht und die Massenverteilung der Chromatogramme verglichen. Es ist deutlich zu sehen, dass Poly(DCZ-BMT) höhere Molekulargewichte erzielt als Poly(DCA-EDET),

während letzteres höhere Anteile an niedermolekularen Produkten aufweist. Dies konnte quantifiziert werden, indem der niedermolekulare Bereich zwischen 330 g/mol und 1300 g/mol integriert und mit der Gesamtfläche unter der Kurve ins Verhältnis gesetzt wurde (vergl. Abbildung E 72). So wurde für Poly(DCA-EDET) ein niedermolekularer Anteil von 4,9 % ermittelt, während die niedermolekulare Fraktion im Poly(DCA-BMT) nur 2,3 % ausmachte.

Diese Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass die Flexibilität und der sterische Anspruch der Monomere einen deutlichen Einfluss auf den Polymerisationsprozess der MIPoly aufweisen. Allerdings konnte hier auch bestätigt werden, dass die für die Synthese von Poly(DCA-EDET) optimierte Vorschrift auch auf andere Monomergemische übertragen werden kann. Somit eröffnet die MIPoly Möglichkeiten zur Synthese vielfältiger Polymerstrukturen.

Tabelle 2. Überblick der ausgewählten Monomere zur Untersuchung der Modularität der MIPoly sowie des bei der MIPoly jeweils erzielten apparenten Molekulargewichts ($M_{w,app}$), der Dispersität (\mathcal{D}) und des Polymerisationsgrads (DP).

	 EDET	 BMT
 DCA	Poly(DCA-EDET) $M_{w,app} = 15,9 \text{ kg/mol}$, $\mathcal{D} = 2,6$, $DP(AA-BB) = 36$	Poly(DCA-BMT) $M_{w,app} = 20,7 \text{ kg/mol}$, $\mathcal{D} = 3,4$, $DP(AA-BB) = 48$
 DCZ	Poly(DCZ-EDET) $M_{w,app} = 11,5 \text{ kg/mol}$, $\mathcal{D} = 2,4$, $DP(AA-BB) = 24$	Poly(DCZ-BMT) $M_{w,app} = 19,0 \text{ kg/mol}$, $\mathcal{D} = 3,8$, $DP(AA-BB) = 41$

3.2.5 Modularität der chemisch aktivierten MIPoly vollsynthetischer Systeme

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die chemisch aktivierte MIPoly gut für die Polymerisation von DCA mit EDET geeignet ist und der Syntheseansatz generell auch auf den Einsatz sterisch anspruchsvollerer Dichinone sowie rigiderer Dithiole übertragen werden kann, ohne die Polymerbildung zu beeinträchtigen. Basierend auf diesen Beobachtungen soll im Folgenden der generische Charakter der MIPoly ausgelotet werden. Hierfür wird ein kombinatorischer Ansatz gewählt, um eine TCC-Polymermatrix aufzuspannen. Die so synthetisierte Materialplattform soll im Anschluss hinsichtlich ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen analysiert werden.

Um die Modularität der chemisch aktivierten MIPoly zu untersuchen, wurden weitere Vertreter der chemisch vielfältigen Familie der Bisphenolmonomere über die Oxidation mittels IBX zu Dichinonen aktiviert, isoliert und anschließend mit kommerziell verfügbaren Dithiolen umgesetzt. Hierbei ermöglicht die Kombination verschiedener AA- und BB-Komponenten das Aufspannen einer umfassenden TCC-Stoffbibliothek (vergl. Abbildung 46). Die Auswahl wurde hierbei auf difunktionale Monomere beschränkt, um lineare TCC-Polymere zu erhalten, die charakterisierbar und verarbeitbar sind.

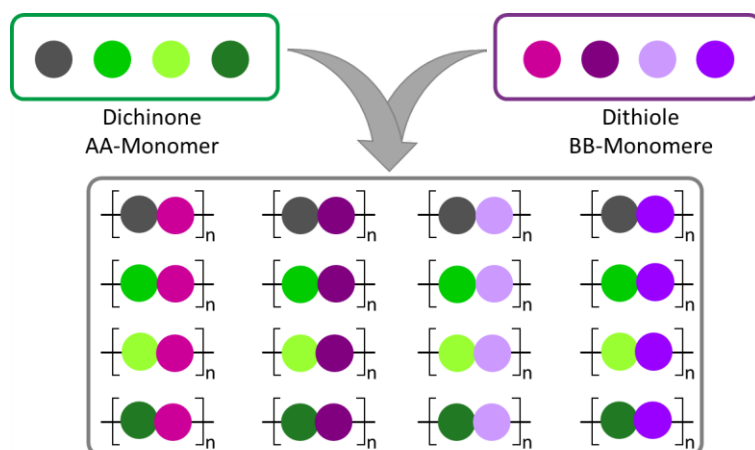


Abbildung 46. Schematische Darstellung zum Aufspannen einer TCC-Polymermatrix aus einer Auswahl an Dichinonen und Dithiolen.

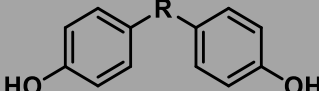




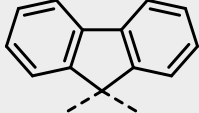
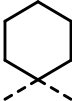
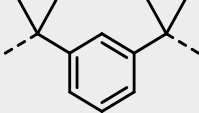
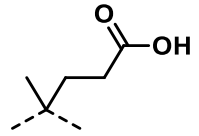


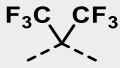

3.2.5.1 Erweiterung des Monomerpools an Dichinonen

Um eine TCC-Polymermatrix aufspannen zu können, wurde die Übertragung der für BPA untersuchten Oxidation mittels IBX auf 12 weitere Bisphenolstrukturen untersucht (vergl. Tabelle 3). Hierbei wurden die Reaktionsgemische mittels UPLC-ESI-MS analysiert, um den Umsatz der Oxidation zu verfolgen (vergl. Abbildung E 73 bis Abbildung E 77). Beim Einsatz von 1,5 Äquivalenten IBX pro reaktiver Phenoleinheit konnten neben BPA auch Bisphenol B (BPB), Bisphenol E (BPE), Bisphenol Z (BPZ), Bisphenol FL (BPFL) und Bisphenol M (BPM) sowie 4,4'-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (BP-Säure) und 4,4'-Dihydroxy-diphenylether (BP-Ether) innerhalb von 12 bis 15 min bei RT in Methanol zu den jeweiligen Dichinonen umgesetzt werden. Auch Bisphenol F (BPF) wurde vollständig umgesetzt, jedoch wurde hierbei auch die Ausbildung von Nebenprodukten beobachtet, was darauf hindeutet, dass das gebildete Produkt unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ausreichend stabil zu sein scheint. Für 4,4'-Dihydroxybenzophenon und Bisphenol AF (BPAF) wurde unter diesen Bedingungen nur eine unvollständige einseitige Umsetzung beobachtet und Bisphenol S (BPS) zeigt keine Oxidation.

Im Fall der hier untersuchten Bisphenolstrukturen sind die zu oxidierenden 4-Hydroxyphenolgruppen jeweils über ein zentrales Atom verknüpft, bei dem es sich in den meisten Fällen um ein Kohlenstoffatom handelt. Die einzige Ausnahme hiervon stellt BPM dar, welches einen zusätzlichen zentralen aromatischen Ring aufweist. Generell werden die Redox-Eigenschaften von *ortho*-Chinonen maßgeblich durch die Substituenten am aromatischen Ring beeinflusst. So führen elektronenschiebende Gruppen und die Zunahme der Resonanzstabilisierung zur Abnahme des Redoxpotentials des jeweiligen Redox-Paares aus Chinon und Catechol.^[340] Auch für die Oxidation von 4-Hydroxyphenolen mittels IBX wurden vergleichbare Tendenzen beobachtet. Magdziak *et al.*^[94] beschrieben, dass die zu oxidierende Phenolkomponente mindestens eine elektronenschiebende Gruppe tragen sollte, damit diese Oxidation zum Chinon ablaufen kann. In Tabelle 3 ist eine Abschätzung der vorliegenden I- und M-Effekte der jeweiligen Substituenten am zentralen Atom der Bisphenole aufgeführt, die eine Erklärung für die Oxidierbarkeit der einzelnen Bisphenolstrukturen geben. So weisen BPA, BPB, BPE, BPZ, BPFL und BPM sowie BP-Säure, die gut oxidiert werden können, +I-Effekte der Substituenten am zentralen C-Atom auf. Die Etherbrücke des BP-Ethers hat einen -I-Effekt und einen +M-Effekt, wobei der +M-Effekt scheinbar überwiegt

und die Oxidation beider 4-Hydroxyphenylgruppen ermöglicht. Dahingegen scheinen die -I- und -M-Effekt der Carbonylgruppe im 4,4'-Dihydroxybenzophenon sowie der -I-Effekt der Trifluormethyl-Substituenten im BPAF den elektronenschiebenden Effekt der zweiten 4-Hydroxyphenylgruppe nahezu auszugleichen, sodass die Reaktion in diesen Varianten sehr langsam abläuft. Außerdem wird bei diesen Bisphenolstrukturen nur eine einseitige Oxidation beobachtet, was vermuten lässt, dass die Ausbildung der ersten Chinongruppe und die damit verbundene Abnahme des elektronenschiebenden Effekts dazu führt, dass der Gesamteffekt unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr ausreicht, um die zweite Phenoleinheit oxidieren zu können. BPS, mit dem -I- und -M-Effekt der Sulfonbrücke zeigt keine Reaktivität hinsichtlich der Oxidation mittels IBX.

Tabelle 3. Überblick der für die Oxidation mittels IBX untersuchten Bisphenolstrukturen.

	Struktureinheit (R)	I- Effekt	M- Effekt	Oxidation	Isolierung
BPA		+		ja	ja, Filtration
BPB		+		ja	ja, Filtration
BPE		+		ja	nein
BPF				ja, aber Neben- reaktionen	nein
BPFL		+		ja	ja, Fällung & Zentrifugation
BPZ		+		ja	ja, Filtration
BPM		+		ja	ja, Fällung & Filtration
4,4'-Bis (4-hydroxyphenyl)- pentansäure (BP-Säure)		+		ja	nein
4,4'-Dihydroxy- diphenylether (BP-Ether)		-	+	ja	nein
4,4'-Dihydroxy- benzophenon		-	-	teilweise	---
BPAF		-		teilweise	---
BPS		-	-	nein	---

Von den acht oxidierbaren Bisphenolen, die zu stabilen Produktgemischen führten, wurden *DCA*, Dichinon B (*DCB*), Dichinon Z (*DCZ*) sowie Dichinon FL (*DCFL*) und Dichinon M (*DCM*) isoliert (vergl. Abbildung 47). Im Hinblick auf den Aufbau der TCC-Polymermatrix und Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der resultierenden Polymere ermöglicht der Einsatz der Reihe von *DCA* über *DCB* und *DCZ* zu *DCFL* die systematische Untersuchung des Einflusses von zunehmend hydrophoberen und sterisch anspruchsvolleren Seitenketten an der C-Brücke, während die 4,4'-Dichinonelemente unverändert bleiben. Lediglich *DCM* weist einen zusätzlichen aromatischen Rest zwischen den reaktiven Einheiten auf, sodass auch der Einfluss des im Vergleich größeren Abstands der Chinoneinheiten untersucht werden kann. Das für *DCA* entwickelte Aufreinigungsverfahren konnte hierbei auch für die Synthese von *DCB* und *DCZ* angewendet werden, die in guter Ausbeute (~83 %) und hoher Reinheit über einen Eintopfansatz gewonnen wurden. *DCM* und *DCFL* konnten in wässrigem Puffer gefällt und durch Filtration bzw. Zentrifugation in Ausbeuten von ~85 % isoliert werden. Damit steht für fünf der synthetisierbaren Dichinone eine einfache Isolierungsmethode zur Verfügung, die keiner chromatographischen Aufreinigungsschritte bedarf. Die Isolierung der in Methanol und Reinstwasser gut löslichen Dichinone *DCE*, *DC-Ether* und *DC-Säure* müsste weiter untersucht werden. Möglicherweise könnten hier chromatographische Varianten zur Aufreinigung geeignet sein. Die Aufreinigung dieser Dichinone wäre auch für zukünftige Untersuchungen interessant, da diese Monomere in Wasser löslich waren, und so eventuell eine MIPoly in wässrigem Medium ermöglichen könnten.

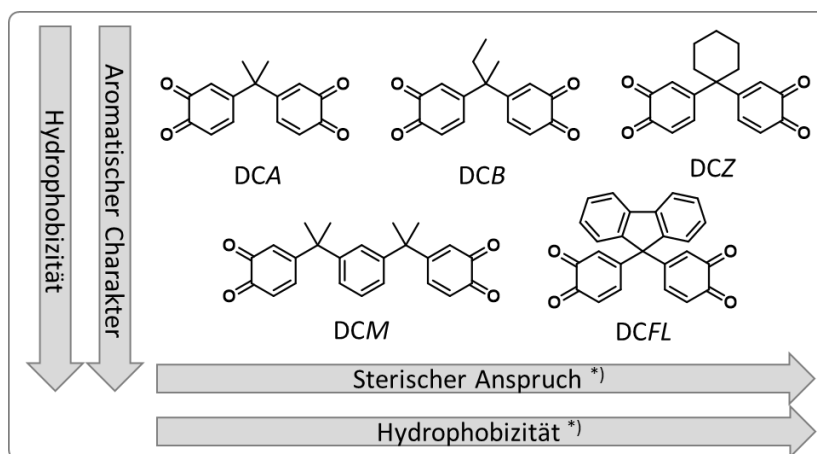


Abbildung 47. Für die Untersuchungen zur Modularität eingesetzte Dichinone (AA-Monomere). Die Hydrophobizität wurde mit Hilfe des LogP Calculators von ACD Labs 2017 abgeschätzt. *) Die beschriebenen Eigenschaften nehmen innerhalb jeder Zeile des Sets zu.

Die Untersuchung der Skalierbarkeit dieser Monomersynthesen zeigte, dass die Synthese von *DCA*, *DCB* und *DCZ* ausgehend von 5 - 6 g des jeweiligen Bisphenols durchgeführt werden konnte (vergl. Abschnitte E 5.9.3 - 5.9.6). Hierbei ist zu erwarten, dass im Labormaßstab noch größere Oxidationsansätze durchgeführt werden könnten. Allerdings begrenzen sicherheitsrelevante Aspekte den Einsatz von großen Mengen IBX, da dieses als explosionsgefährlich bekannt ist. Die Synthese von *DCM* und *DCFL* hingegen wurde auf 1 g Bisphenol skaliert, da in der Synthese große Mengen des Fällungsmediums eingesetzt werden mussten. Bei größeren Ansätzen mit im Verhältnis geringeren Mengen des Fällungsmediums, wurden Verunreinigungen im isolierten Produkt beobachtet.

3.2.5.2 Auswahl der Dithiole und Aufweitung der Monomerplattform

Für den modularen Ansatz der MIPoly wurden verschiedene niedermolekulare und kommerziell verfügbare Dithiole ausgewählt, die sowohl verschiedene funktionelle Rückgratstrukturen abdecken als auch für vergleichbare Funktionalitäten unterschiedliche Kettenlängen aufweisen. Die Auswahl der Dithiole ist in Abbildung 48 dargestellt und umfasst die Dithiole Dithiothreitol (DTT) und 2,3-Dimercapto-1-propanol (DMP) mit freien Hydroxygruppen in den Seitenketten, das etherbasierte Dithiol 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET), die esterbasierten Dithiole Glycoldimercaptoacetat (GDMA) und Glycoldimercaptopropionat (GDMP) sowie die aliphatischen Dithiole 1,4-Butandithiol (BDT) und 1,6-Hexandithiol (HDT) und das aromatische Dithiol 1,4-Benzendimethanthiol (BMT).

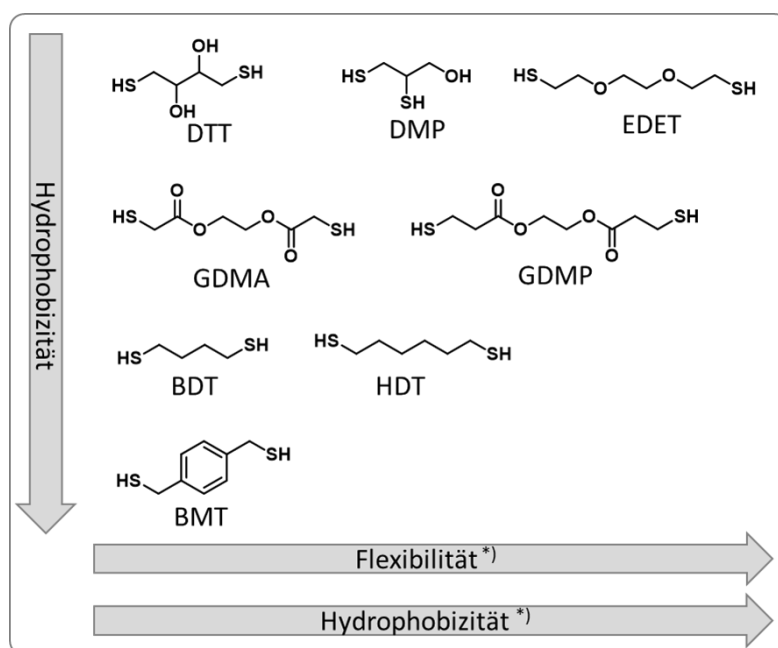


Abbildung 48. Für die Untersuchungen zur Modularität eingesetzte Dithiole (BB-Monomere). Die Hydrophobizität wurde mit Hilfe des LogP Calculators von ACD Labs 2017 abgeschätzt. *) Die beschriebenen Eigenschaften nehmen innerhalb jeder Zeile des Sets zu.

3.2.5.3 Aufbau einer TCC-Polymermatrix

Die TCC-Polymermatrix wurde durch die stöchiometrische Kombination der fünf isolierten Dichinone (DCA, DCB, DCZ, DCM und DCFL, vergl. Abbildung 47) mit den acht ausgewählten Dithiolen (EDET, BMT, DTT, DMP, GDMA, GDMP, BDT und HDT, vergl. Abbildung 48) erhalten. Die Polymerisation erfolgte mit einer DC-Konzentration von 0,15 mol/L in NMP bei Raumtemperatur und die TCC-Polymere wurden durch Fällung in wässrigem Methanol aufgereinigt. Um die Fällungsbedingungen für die einzelnen TCC-Polymere zu ermitteln, wurden für eine Reihe ausgewählter Monomerkombinationen Vortests durchgeführt. Hierfür wurde die Fällung der TCC-Polymere aus DCA mit verschiedenen Dithiolen (Poly(DCA-xxx)) und aus EDET mit verschiedenen Dichinonen (Poly(xxx-EDET)) in Fällungsmedien mit unterschiedlichen Methanol-Wasser-Verhältnissen untersucht (vergl. Abschnitt E 5.10.31.2). Für die Auswahl der besten Methode wurden dann sowohl die GPC-Daten als auch die jeweils erhaltene Ausbeute berücksichtigt. Hierbei wurde festgestellt, dass die geeignete Methanolkonzentration hauptsächlich von dem eingesetzten Dithiol

abhängt, wobei die optimalen Methanolanteile im Fällungsmedium von 20 % und 35 % für Poly(DCA-DTT) und Poly(DCA-DMP) bis hin zu 65 % für Poly(DCA-HDT) reichten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die Fällungsbedingungen auf die restlichen TCC-Polymere der zu synthetisierenden Matrix übertragen.

Im Allgemeinen fand die MIPoly für alle Kombinationen aus Dichinon und Dithiol statt (vergl. Tabelle 4), wobei in einigen Fällen isolierte Ausbeuten von über 90 % erzielt werden konnten. Die mittleren Ausbeuten lagen hierbei zwischen 50 % und 60 %. Der alternierende Aufbau der TCC-Polymere aus AA- und BB-Monomeren konnte mittels MALDI-TOF-MS nachgewiesen werden, wobei entweder die alternierende Monomeraddition oder die Addition von AA-BB-Wiederholungseinheiten beobachtet werden konnte (vergl. Anhang, Abschnitt 8.16). Außerdem bestätigten NMR-Analysen, den Einbau von AA- und BB-Monomeren im TCC-Polymer im Verhältnis 1:1. Nur für die TCC-Polymere mit BDT und HDT konnte dies nicht nachgewiesen werden, da in diesen Fällen die Integrale der aliphatischen C-Kette mit Resonanzen der Dichinone überlagerten. Mittels GPC-Untersuchungen wurden für alle Monomerkombinationen die Ausbildung von TCC-Polymeren nachgewiesen. Die genaue Analyse zeigte für die verschiedenen TCC-Polymere allerdings zum Teil deutliche Unterschiede des erreichten gewichtsgemittelten Molekulargewichts ($M_{w,app}$) und des zugehörigen Polymerisationsgrades ((AA-BB)_n, degree of polymerization, DP_w), obwohl vergleichbare Reaktionsbedingungen eingesetzt wurden. Für 33 der 40 TCC-Polymere lag das mittlere Molekulargewicht hierbei im polymeren Bereich zwischen 4 und 26 kg/mol, wobei die breite Molekulargewichtsverteilung häufig Fraktionen zeigte, die bis zu 80 oder sogar 100 kg/mol reichten. Im Hinblick auf die voraussichtliche Anwendung dieser TCC-Polymere, könnte eine breite Molekulargewichtsverteilung vorteilhaft sein. Generell werden Fraktionen mit geringen Molekulargewichten benötigt, um eine leichte Verteilung und schnelle Benetzung des Zielsubstrats zu gewährleisten, während die Fraktionen mit höherem Molekulargewicht die innere Festigkeit des Klebstoffs sicherstellen.^[341] Diese beobachteten Differenzen der erzielten Molekulargewichte werden höchstwahrscheinlich durch verschiedene überlagernde Effekte verursacht. Hierzu zählen die Reaktivität, die Löslichkeit und die konformative Flexibilität der Monomere sowie die sterische Zugänglichkeit zum Chinon und die Tendenz der Monomerkombinationen zur Ausbildung niedermolekularer Cyclen. Außerdem können auch die generellen Eigenschaften der gebildeten Polymere, wie z.B. die Löslichkeit in dem verwendeten Lösungsmittel zwischen den einzelnen Monomerkombinationen variieren und somit die erreichten Molekulargewichte beeinflussen.

Für DCA, DCZ und DCB wurden die geringsten Molekulargewichte mit $M_{w,app} = 2,2$ kg/mol, $M_{w,app} = 3,5$ kg/mol und $M_{w,app} = 3,0$ kg/mol für die Reaktion mit DTT beobachtet, die jeweils Polymerisationsgraden von $DP_w = 5$, $DP_w = 7$ und $DP_w = 8$ entsprechen. Die Polymerisation mit BMT führte mit $M_{w,app} = 11,4$ kg/mol ($DP_w = 27$), $M_{w,app} = 14,2$ kg/mol ($DP_w = 31$) und $M_{w,app} = 14,7$ kg/mol ($DP_w = 32$) hingegen zu deutlich höheren apparenten mittleren Molekulargewichten. Die GPC-Analysen von nicht gefällten Polymeren aus dem Reaktionsgemisch ergab im Fall von Poly(DCA-BMT) einen sehr geringen Anteil an niedermolekularen Produkten. Hierbei entsprach die Fraktion mit Molekulargewichten bis zu (AA-BB)₃ nur 2,4 %, wohingegen der niedermolekulare Anteil für Poly(DCA-DTT) unter gleichen Bedingungen bei 21,1 % lag (vergl. Tabelle E 20). Dies kann mit der geringeren konformativen Flexibilität von BMT im Vergleich zu DTT erklärt werden,

die die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung kleinerer Cyclen minimiert. Tatsächlich wird in Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen häufig beobachtet, dass Monomere mit höherer Flexibilität zu Beginn des Wachstumsprozesses zur vermehrten Ausbildung von cyclischen Produkten mit niedrigem Molekulargewicht führen.^[342]

Im Vergleich zu den anderen Dichinonmonomeren, zeigt sich, dass DCM in Verbindung mit dem gesamten Satz an untersuchten Dithiolen durchweg zu den TCC-Polymeren mit den höchsten Molekulargewichten führt. Hierbei wurde für Produkte der DCM-Familie das höchste Molekulargewicht mit $M_{w,app} = 26,0$ kg/mol ($DP_w = 52$) für die Kombination mit DMP gefunden. Dies stellt den höchsten Wert der gesamten TCC-Bibliothek dar. In der DCM-Familie folgen anschließend Poly(DCM-EDET), Poly(DCM-BMT) sowie Poly(DCM-GDMP) mit Molekulargewichten im Bereich von 19-22 kg/mol. Während DMP und BMT zu den weniger flexiblen Thiolmonomeren zählen, weisen EDET und GDMP eine hohe konformative Flexibilität auf, was darauf schließen lässt, dass die Dithiol-Komponente in diesem Fall nur eine geringere Auswirkung auf das Polymerisationsergebnis aufweist. Offensichtlich wird die Tendenz hochmolekulare TCC-Produkte auszubilden hauptsächlich von dem DCM-Monomer dominiert. Im Vergleich zu allen untersuchten Dichinonen weist DCM eine größere Distanz zwischen den reaktiven Chinoneinheiten auf, was möglicherweise die Ausbildung kleiner Ringe minimieren könnte. Diese Überlegung wird durch den direkten Vergleich der niedermolekularen Produkte gestützt, die bei der Polymerisation von Poly(DCA-EDET) und Poly(DCM-EDET) entstehen. Während der Anteil der Fraktionen mit bis zu drei (AA-BB)-Wiederholungseinheiten im Fall von Poly(DCA-EDET) bei 5,0 % lag, nahm dieser für Poly(DCM-EDET) auf 2,1 % ab (vergl. Tabelle E 20).

Im Gegensatz zu den bisher genannten DC-Familien führte die Polymerisation von DCFL mit allen Dithiolen zu geringen Molekulargewichten zwischen $M_{w,app} = 2,6$ kg/mol und $M_{w,app} = 4,5$ kg/mol. Nur Poly(DCFL-GDMP) erreicht mit $M_{w,app} = 5,4$ kg/mol ein apparentes Molekulargewicht über 5 kg/mol. Im direkten Vergleich der MIPoly von verschiedenen Dichinonen mit EDET wurden für Poly(DCFL-EDET) deutlich höhere Anteile niedermolekularer Fraktionen beobachtet. Während der Produktanteil im Massenbereich von bis zu (AA-BB)₃-Oligomeren für Poly(DCFL-EDET) bei 16 % lag, wurden im Falle der anderen Dichinone nur Anteile von 2-5 % beobachtet (vergl. Tabelle E 20). Dies spricht dafür, dass DCFL sehr anfällig für die Ausbildung niedermolekularer Cyclen sein könnte, was durch geringe Flexibilität und eine potenziell hohe Aggregationsbereitschaft erklärt werden könnte. Auch wäre denkbar, dass das Kettenwachstum langsamer abläuft, da Thiol-Chinon-Michael-Additionen durch den sterisch sehr anspruchsvollen Fluoren-Substituenten oder ggf. durch dessen Aggregation im frühen Stadium des Polymerisationsprozesses beschränkt wird.

Im Rahmen des modularen Ansatzes der MIPoly zeigt sich, dass das erreichbare Molekulargewicht der unter Standardbedingungen erhaltenen TCC-Polymere stark von den gewählten Dichinonmonomeren abhängt. Im Falle der Dichinone weist DCM mit dem zusätzlichen aromatischen Ring zwischen den funktionellen Chinoneinheiten unabhängig des Dithiols die höchsten apparenten Molekulargewichte und Polymerisationsgrade auf. Außerdem wird für die Kombination von DCA, DCB, DCZ und DCM mit Dithiolen vergleichbarer Struktur für zunehmende Kettenlänge der Thiolmonomere ein zunehmender Polymerisationsgrad beobachtet. Während für Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-BDT) nur $M_{w,app} = 6,5$ kg/mol ($DP_w = 14$) sowie $M_{w,app} = 5,2$ kg/mol ($DP_w = 14$) erzielt wurden, führte bereits der Einsatz der um jeweils zwei CH₂-Gruppen

längeren Dithiole GDMP und HDT zur Ausbildung von TCC-Polymeren mit deutlich höheren apparenten Molekulargewichten ($M_{w,app} = 9,4 \text{ kg/mol}$ ($DP_w = 19$) und $M_{w,app} = 7,2 \text{ kg/mol}$ ($DP_w = 18$)). Der größere Abstand zwischen den Thiolgruppen scheint demnach die Ausbildung höherer Polymerisationsgrade zu begünstigen. Tatsächlich wird für die Produkte aus DCA mit den längeren Dithiolen GDMP bzw. HDT ein Anteil niedermolekularer Produkte mit $DP_w \leq 3$ von 4 % beobachtet, während dieser in den Polymeransätzen mit GDMA bzw. BDT mit 6 % und 7 % geringfügig höher lag (vergl. Tabelle E 20).

Diese Beobachtungen legen nahe, dass die Zunahme der Monomerlänge, bzw. des Abstands der funktionellen Gruppen im Monomer einen positiven Effekt auf das Erreichen höherer Molekulargewichte und Polymerisationsgrade aufweist, was vermutlich durch die Abnahme der Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung niedermolekularer Cyclen begründet werden kann. Wie bei der organischen Synthese von cyclischen Produkten könnte auch hier ein Optimum für die Bildung bestimmter Ringgrößen vorliegen.

Tabelle 4. Überblick der GPC-Untersuchung der synthetisierten TCC-Polymermatrix. Apparente mittlere Molekulargewichte ($M_{w,app}$ [kg/mol]), Dispersität der Verteilungen (\mathfrak{D}) sowie die für $M_{w,app}$ berechneten Polymerisationsgrade ($DP_{w,app}$). Die Farbintensität der Markierung steigt mit zunehmendem Molekulargewicht.

AA \ BB	DCA	DCB	DCZ	DCM	DCFL
	$M_{w,app}$ [kg/mol] (\mathfrak{D}), $DP_{w,app}$				
EDET	11,5 (2,1), 26	9,0 (2,1), 19	10,8 (1,7), 24	21,7 (2,5), 39	3,6 (1,6), 6
BMT	11,4 (2,0), 27	14,7 (2,7), 31	14,2 (2,3), 32	21,1 (2,4), 39	4,3 (1,9), 8
DTT	2,2 (1,2), 5	3,0 (1,5), 7	3,5 (1,4), 8	11,8 (1,9), 22	2,6 (1,5), 5
DMP	4,9 (1,5), 13	5,7 (1,8), 13	7,7 (1,9), 19	26,0 (2,0), 52	3,2 (1,7), 6
GDMA	6,5 (1,8), 14	6,7 (2,0), 13	6,4 (1,8), 13	13,9 (2,0), 24	5,4 (2,0), 9
GDMP	9,4 (1,7), 19	7,5 (1,7), 14	12,9 (1,8), 25	18,5 (2,0), 30	4,3 (1,9), 7
BDT	5,2 (1,6), 14	5,2 (1,8), 13	6,0 (1,7), 15	7,9 (2,0), 16	2,7 (1,8), 5
HDT	7,2 (1,7), 18	9,3 (2,1), 21	7,7 (1,7), 18	12,2 (2,1), 23	4,5 (1,8), 9

Um einen weiteren Einblick in die Polymerisation der unterschiedlichen Monomerkombinationen zu erhalten, wurden ausgewählte zeitaufgelöste GPC-Untersuchungen durchgeführt (vergl. Abschnitt E 5.10.31.4). Zum einen wurde die Reaktion von DCA mit den acht verschiedenen Dithiolen und zum anderen die Reaktion von EDET mit den fünf verschiedenen Dichinonen untersucht. Für die zeitabhängige Analyse der Polymerisation mittels GPC wurden zu definierten Zeiten Proben aus den Reaktionsgemischen entnommen, verdünnt und direkt mittels GPC analysiert. Bemerkenswert hierbei war, dass trotz der Vielfalt der Monomere und der untersuchten Monomerkombinationen alle Polyadditionsreaktionen zur schnellen Bildung höhermolekularer Produkte führte. Für die meisten Polymerisationsansätze wurde bereits nach 15 s Reaktionszeit eine hochmolekulare Flanke beobachtet, die bis zu 10 kg/mol reichte. Die systematische Variation der DC-Monomere in Kombination mit EDET zeigte, dass die Reaktionszeit, bis keine weiteren Änderungen in den GPC-

Chromatogrammen beobachtet wurden, von DCZ mit 10 min, über DCB mit 5 min und DCA mit 2 min bis hin zu DCFL und DCM mit 0,25 min abnahm. Dies zeigte den starken Einfluss der Dichinonstruktur auf die Polymeraufbaugeschwindigkeit. Aufgrund der ähnlichen Struktur, wird für DCZ, DCB und DCA angenommen, dass sich die elektronischen Effekte der zugehörigen Chinoneinheiten nicht besonders unterscheiden. Somit können die höheren Polymeraufbaugeschwindigkeiten von DCA höchstwahrscheinlich durch einen geringeren sterischen Anspruch der Substituenten am zentralen C-Atom und die erhöhte konformative Flexibilität im Vergleich zu den anderen DC-Strukturen erklärt werden.

Interessanterweise haben die Monomerstrukturen von DCM und DCFL einen deutlich positiven Effekt auf die Reaktionszeit bis zum Abflachen des Polymerwachstums. Allerdings zeigen die untersuchten Polymerprodukte erhebliche Unterschiede in dem jeweils erreichten Polymerisationsgrad. Während die MIPoly von DCM mit EDET schnell zur Bildung eines TCC-Polymers mit $DP_{w,app} = 39$ führt, erreicht die MIPoly von DCFL mit EDET nur einen Polymerisationsgrad im oligomeren Bereich ($DP_{w,app} = 6$). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Geschwindigkeit von Michael-artigen Additionen durch Substituenten mit elektronenziehenden Eigenschaften erhöht wird.^[333, 340, 343] Für DCM und DCFL können mesomere Effekte ausgeschlossen werden und die induktiven Effekte der Substituenten am Brücken-C-Atom sollten sich nur unwesentlich von denen in den anderen Dichinonen unterscheiden. Daher könnte für DCM die Zugänglichkeit des Reaktionsortes, der durch die sterischen Anforderungen und die konformative Flexibilität definiert wird, relevanter sein. Hier sind die Chinonfunktionalitäten durch ein aromatisches 1,3-Phenylen-bis(1-methylethyliden)-Segment getrennt, wodurch sich die Flexibilität im Vergleich zu den anderen DC-Monomeren erhöht. Dies könnte möglicherweise den Angriff der beiden Thioleinheiten zur Bildung der TCCs vereinfachen. Allerdings kann die schnelle Reaktion des DCFLs mit diesem Argument nicht erklärt werden und ist darüber hinaus angesichts des zuvor diskutierten Einflusses von Substituenten mit steigendem sterischem Anspruch kontraintuitiv. Im DCFL sind beide Dichinone über eine sterisch sehr anspruchsvolle 9H-Fluoren-9-yliden-Brücke miteinander verbunden, wodurch die konformative Flexibilität stark verringert wird. Dies scheint die Bildung hoher Polymerisationsgrade zu verhindern, sodass die MIPoly zur Synthese der DCFL-Familie zu Produkten mit eher geringem Molekulargewicht führt.

Die Untersuchung der Reihe von DCA mit den verschiedenen Dithiolen zeigte, dass auch die Dithiolkomponenten einen Einfluss auf die MIPoly aufweisen, wobei hierbei die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen weniger klar waren. Die Reaktionszeiten, bis keine weitere Änderung in den GPC Kurven beobachtet werden konnte, nahm von GDMP und BMT mit 15 min und 10 min über GDMA mit 5 min bis hin zu EDET, DTT, DMP, BDT und HDT mit 2 min ab. Die Tatsache, dass eine große Vielfalt an eingesetzten Dithiolen, die sich sowohl in ihrer konformativen Flexibilität als auch in ihrem hydrophoben Charakter teilweise deutlich unterscheiden, in der MIPoly ähnlich schnell reagieren, bestätigt den generischen Charakter der MIPoly. Darüber hinaus deutet dies darauf hin, dass die Dithiole im Vergleich zu den DC-Komponenten von geringerer Bedeutung für die Polymeraufbaugeschwindigkeit sind.

3.2.6 Kurzzusammenfassung

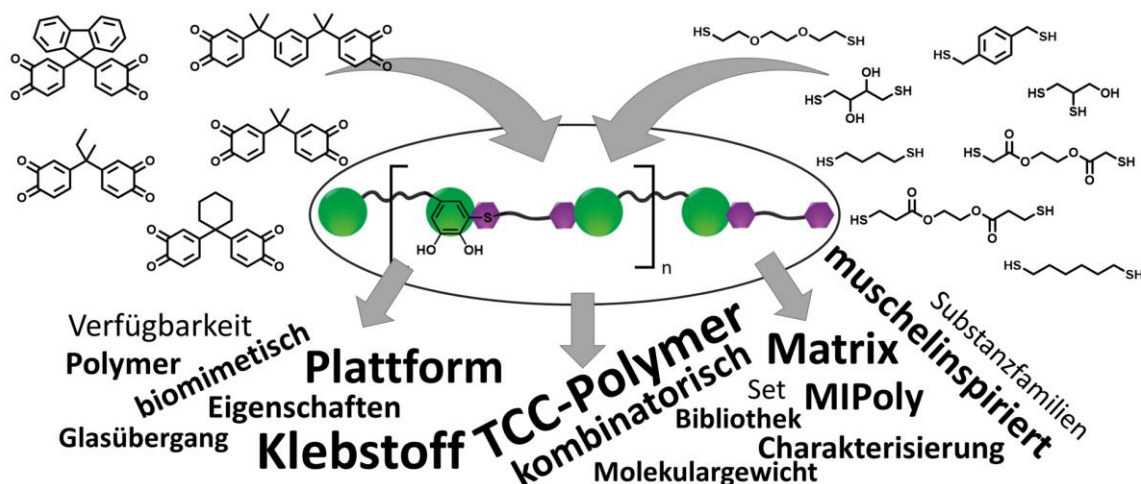


Abbildung 49. Schematischer Überblick des modularen Ansatzes zum Aufbau der TCC-Polymerplattform.

Es wurde der chemisch aktivierte Syntheseweg der muschelinspirierten Polymerisation (MIPoly), der auf dem Einsatz der großtechnisch verfügbaren Monomerklasse der Bisphenole (BPx) beruht, entwickelt. Ausgewählte Bisphenole konnten mittels 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) zu Dichinonen (DCx) oxidiert und anschließend isoliert werden. Diese Dichinone wurden in der MIPoly als AA-Monomere mit Dithiolen als BB-Monomere umgesetzt, was zur Ausbildung von Polymeren mit adhäsiven Thiol-Catechol-Verknüpfungen (TCC) führte. Die robuste Polymerisation verläuft über schnelle Michael-artige Polyadditionen, wobei die Polymerisation von Dichinon A (DCA) mit 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET) bei Raumtemperatur innerhalb von ~15 min erfolgte. Die TCC-Strukturen im Polymerrückgrat konnten mittels MALDI-TOF-MS/MS und 2D-NMR-Techniken bestätigt werden.

Der für DCA und EDET entwickelte MIPoly-Prozess konnte anschließend auf weitere Monomerkombinationen übertragen werden. So wurde die Modularität dieses Polymerisationsansatzes gezeigt, indem fünf einfach synthetisierbare Dichinone mit acht kommerziell verfügbaren Dithiolen polymerisiert wurden, wodurch eine 40 TCC-Polymere umfassende Materialplattform erhalten wurde. Hierbei zeigten die verschiedenen eingesetzten Monomere deutlichen Einfluss auf die Polymerbildungsgeschwindigkeit und die erzielbaren Molekulargewichte.

3.3 Materialeigenschaften und makroskopische Klebetests der synthetischen TCC-Polymere

Teile dieses Kapitels basieren auf dem im Journal „Macromolecules“ veröffentlichten Beitrag „Broadening the chemical space of mussel-inspired polymerization: The roll-out of a TCC-polymer platform with thiol-catechol connectivities“^[310] sowie auf dem bereits im Journal „Angewandte Chemie“ veröffentlichten Beitrag „Accessing the next generation of synthetic mussel-glue polymers via mussel-inspired polymerization“^[311] und enthalten Textauszüge aus der deutschen Version „Die nächste Generation synthetischer Muschelkleberpolymere durch muschelinspirierte Polymerisation“. Mit Erlaubnis von John Wiley & Sons, Inc.

In den vorherigen Kapiteln wurde die vollsynthetische Variante der MIPoly am Beispiel der Polymerisation von DCA und EDET detailliert untersucht und anschließend in einem modularen Ansatz für die Synthese einer TCC-Polymerbibliothek eingesetzt. Im Folgenden werden die makroskopischen Eigenschaften und das Haftvermögen dieser TCC-Polymere untersucht. Auch hier wird Poly(DCA-EDET) wieder als Beispiel für die Entwicklung eines Klebeprozesses dienen, der anschließend auf die Polymere der Matrix übertragen werden kann. Dies ermöglicht die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der hier vorgestellten Polymerklasse.

Die Klebefestigkeit von Klebstoffen beruht auf dem Zusammenspiel von Adhäsion und Kohäsion. Während Adhäsion die Haftung an der Grenzfläche darstellt, beschreibt Kohäsion die innere Festigkeit des eingesetzten Klebstoffes.^[1, 344] In der Anwendung wird die Belastbarkeit eines Klebstoffes immer durch die schwächste Wechselwirkung bestimmt und die Art des jeweiligen Klebstoffversagens in mechanischen Untersuchungen, wie zum Beispiel in Scherzugexperimenten, gibt Hinweise auf mögliche Probleme während der Herstellung des Fügeteils. So können adhäsive Brüche darauf hinweisen, dass die Benetzung der Oberfläche nicht ausreichte oder die Oberflächenenergie der Fügeteiloberfläche zu gering war, um mit dem eingesetzten Klebstoff die notwendigen Wechselwirkungen aufzubauen.^[1, 22]

Um reproduzierbare Klebungen zu ermöglichen, müssen vielfältige Parameter bedacht werden, die die Haftfestigkeit einer Fügung beeinflussen. Hierbei müssen sowohl der Klebstoff selbst als auch die Dicke und Homogenität der Klebstoffschicht und die Prozedur zu deren Herstellung, die Geometrie der Klebung sowie die Beschaffenheit der Oberfläche des Fügeteils und dessen generelle Eigenschaften berücksichtigt werden.^[22] Neben dem chemischen Aufbau des Klebematerials, welcher die Grundlage für die Ausbildung von Wechselwirkungen mit der Oberfläche darstellt, hat auch das Molekulargewicht des eingesetzten Klebstoffes einen Einfluss.^[209] So können lange Molekülketten durch mechanische Verklammerungen bzw. Verschlaufungen untereinander einen positiven Effekt auf die Kohäsion eines Klebstoffes aufweisen, während kürzere Ketten die Benetzung der Zieloberfläche fördern.^[339, 341, 345] Auch die Schichtdicke einer Klebung kann die Haftfestigkeit einer Klebung beeinflussen. So wurde beobachtet, dass die Klebkraft generell mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.^[346, 347] Insbesondere ist aber die Ausbildung einer homogenen Schicht zwischen möglichst parallelen Fügeteilen wünschenswert, da Belastungen der Klebung hierdurch homogen verteilt, und Spannungsspitzen, an denen Brüche vorrangig beginnen, vermieden werden können.^[22] Auch die generelle Prozedur zur Applikation sowie die Geometrie der Klebeflächen haben einen bedeutenden Einfluss auf die Klebung.^[348] Für die Analyse der Klebkraft

wird diese Geometrie meist sehr einfach gehalten. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse nicht einfach auf komplexere Klebungen übertragen werden können. Neben diesen Faktoren, die die Klebeschicht direkt betreffen, muss auch der Einfluss der eingesetzten Füge­teile und deren Oberfläche berücksichtigt werden. Um gute Adhäsionskräfte zu ermöglichen, müssen Füge­teiloberflächen sauber sein und eine gute Benetzung durch den Klebstoff ermöglichen.^[1, 349] So werden Füge­teile vor der Verwendung gereinigt bzw. entfettet. Hiernach schließt sich häufig noch eine mechanische, chemische oder physikalische Oberflächen­vor­behandlung an, um zum Beispiel eine vergleichbare Rauigkeit oder Benetzbarkeit der Substrate sicher zu stellen.^[1, 350]

Bei der Untersuchung von Klebungen, werden meist mechanische Prüfverfahren eingesetzt, in denen die Klebung bis zum Bruch belastet wird.^[1, 347] Die häufigste hierfür eingesetzte Methode sind Scherzugversuche, z.B. nach oder in Anlehnung an die DIN EN 1465.^[351, 352] Hierbei werden rechteckige Füge­teile einseitig überlappend verbunden und die Zugprüfung erfolgt anschließend parallel zur Klebefläche (vergl. Abbildung 50). Als Messgröße wird die Kraft ermittelt, die zum Klebstoffversagen führt. Kommt es zum Versagen des Klebstoffes, so wird dieser Punkt in den Kraft-Weg-Diagrammen als schneller Abfall der gemessenen Kraft beobachtet und kann sich auch akustisch durch ein lautes Knacken äußern, wenn eine spröde Klebstoffschicht untersucht wird.^[349] Die Haftfestigkeit der untersuchten Klebung entspricht der flächennormierten Bruchkraft gemäß Gl. 4. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sollte bei der Messung der Zugscherung die Zuggeschwindigkeit konstant gehalten werden.^[352] Weiterhin sollte sichergestellt werden, dass die Prüfkörper rotations- und spannungsfrei befestigt werden können, um einer ungewollten Schälbelastung vorzubeugen.^[22, 349] Bei mechanischen Untersuchungen wird aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren eine weite Streuung der einzelnen Messwerte erwartet, sodass die Genauigkeit der Messungen mit zunehmender Anzahl an untersuchten Proben steigt. Gemäß DIN EN 1465 sollten mindestens fünf Messungen pro Messreihe durchgeführt werden.^[353] In den folgenden Untersuchungen werden jeweils die Mittelwerte und die einfache Standardabweichung der jeweiligen Messreihe angegeben.

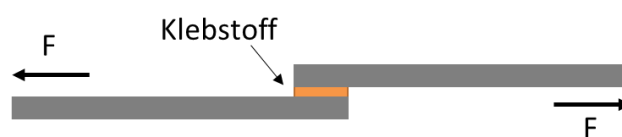


Abbildung 50. Schematische Darstellung der Klebung zweier Füge­teile für die Klebstoffanalyse mittels Scherzugmessungen.

$$\text{Haftfestigkeit} = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. 4}$$

F = Bruchkraft in N, A = Klebefläche in mm²,

Haftfestigkeit in N/mm² bzw. MPa

Im Folgenden wird zunächst Poly(DCA-EDET) eingesetzt, um dessen Klebeverhalten zu analysieren. Hierfür wird ein Applikationsprozess entwickelt, indem verschiedene Faktoren, wie zum Beispiel die Probenvorbehandlung und das Abbinden, untersucht werden. Anschließend wird der ermittelte Klebeprozess auf weitere TCC-Polymere übertragen.

3.3.1 Untersuchung der Klebung mit Poly(DCA-EDET)

Um das TCC-Polymer Poly(DCA-EDET) als Klebstoff einsetzen zu können, wurden zunächst dessen thermische Eigenschaften und die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Hierbei wies Poly(DCA-EDET) mit einem 5%igen Abbau bei $T_{5\%} = 287\text{ °C}$ und einer maximalen Abbaurate bei $T = 339\text{ °C}$ eine exzellente thermische Stabilität und damit einen weiten Temperaturbereich für eine mögliche thermische Verarbeitung auf. Die Temperaturstabilität wurde durch Kontrolluntersuchungen bestätigt, in denen Poly(DCA-EDET)-Proben für jeweils 1 h bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 °C und 180 °C bei atmosphärischen Bedingungen gelagert und anschließend mittels GPC untersucht wurden (Abbildung E 91). Hierbei wurde nur eine geringe Zunahme des apparenten mittleren Molekulargewichts beobachtet, wenn das Polymer bei 180 °C gelagert wurde. Während diese TCC-Polymercharge vor der Wärmebehandlung $M_{w,app} = 9,9\text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 1,8$) aufwies, stieg dieses für die Lagerung bei 180 °C auf $M_{w,app} = 12,4\text{ kg/mol}$ ($\bar{D} = 2,1$) an. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) des TCC-Polymers untersucht, wobei eine T_g von 66 °C ermittelt wurde. Hierbei konnte nur ein Glasübergang und kein kristalliner Schmelzübergang beobachtet werden, was dafür spricht, dass es sich bei Poly(DCA-EDET) um ein amorphes Polymer handelt. In Löslichkeitsversuchen mit einer Poly(DCA-EDET) Charge mit einem apparenten mittleren Molekulargewicht von $M_{w,app} = 11,5\text{ kg/mol}$ und $\bar{D} = 2,1$ konnte gezeigt werden, dass sich das TCC-Polymer mit einer Konzentration von mindestens 100 mg/mL in NMP, DMSO, Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton und Essigsäureethylester löst, während es in Chloroform, Acetonitril, Dichlormethan und Wasser unlöslich war.

Da das TCC-Polymer gute Löslichkeit in einigen Lösungsmitteln zeigte, wurde ein Applikationsprozess entwickelt, in dem das Polymer in Lösung auf die Klebefläche aufgebracht wurde. So konnte sichergestellt werden, dass bei jeder Klebung reproduzierbare Klebstoffmengen eingesetzt wurden. Nach dem Auftragen muss das Lösungsmittel allerdings wieder aus der der Klebung entfernt werden, da es sonst als Weichmacher wirken würde. Da Aceton aus der Reihe der möglichen Lösungsmittel mit 56 °C den niedrigsten Siedepunkt aufweist, wurde es für den Klebeprozess ausgewählt.

Die Auftragung aus Aceton führt jedoch zu einem starken Spreiten der Polymerlösung, was, verbunden mit Trocknungsprozessen, eine homogene Auftragung erschwert, sodass das thermisch unterstützte Abbinden in einer Heißpresse unter Druck durchgeführt wurde, um durch Aufheizen über die T_g möglichst dünne, homogene und reproduzierbare Klebeschichten zu erzielen. Generell könnte der Zusatz von Rheologieadditiven zu der Polymerlösung die Viskosität der Lösung erhöhen und das beobachtete Spreiten verringern, wodurch eine homogenere Auftragung ermöglicht werden würde. Dieser Formulierungsansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht.

Für die Entwicklung des allgemeinen Applikations- und Klebeprozesses wurden die Klebungen zunächst auf Aluminiumsubstraten durchgeführt. Anschließend wurde die Methode auch für die Klebung von Stahl, Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) eingesetzt.

3.3.1.1 Vorbehandlung der Fügeiteile

Die Oberflächen der Fügeiteile wurden zunächst mit Aceton gereinigt. Anschließend wurde eine Vorbehandlung mittels UV/Ozon eingesetzt, um restliche organische Verunreinigungen auf den Fügeiteiloberflächen zu entfernen.^[354] Außerdem führt die Behandlung mit UV/Ozon auch zur Oxidation vieler Substratoberflächen, wobei Hydroxy-, Carbonyl- oder Carboxygruppen gebildet werden können.^[355] Sowohl der Reinigungs- als auch der Oxidationseffekt tragen dann zur besseren Benetzbarkeit der Oberfläche und damit zum verbesserten Adhäsionsvermögen des eingesetzten Klebers bei.^[354-356] Der Einfluss der UV/Ozon-Behandlung auf verschiedenen Substraten wurde mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 dargestellt und zeigen, dass die Oberflächenvorbehandlung von Aluminium-, Stahl-, PP- und PA-Substraten mittels UV/Ozon innerhalb von 15 bis 30 min abgeschlossen war. Im selben Zeitraum zeigte die UV/Ozon-Behandlung auf PTFE, wie zu erwarten, keinen Effekt. Basierend auf diesen Ergebnissen werden die Prüfkörper im Folgenden, wenn nicht anders angegeben, immer für 30 min mit UV/Ozon aktiviert.

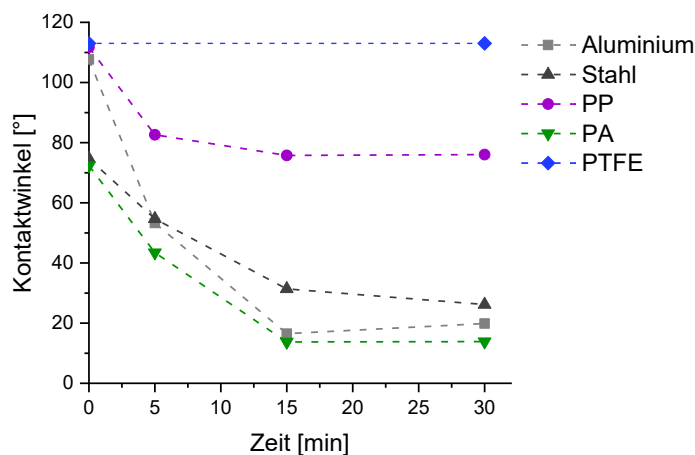


Abbildung 51. Auftragung der Änderung des Kontaktwinkels auf Aluminium, Stahl, Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) in Abhängigkeit von der Vorbehandlungszeit mittels UV/Ozon.

3.3.1.2 Untersuchung des Applikationsprozesses für Poly(DCA-EDET)

Wenn nicht anders angegeben, wurden für die Klebeversuche mittels Poly(DCA-EDET) auf Aluminiumprüfkörpern $0,02 \text{ mg/mm}^2$ des TCC-Polymers eingesetzt. Bei einer angenommenen Dichte des TCC-Polymers von 1 g/cm^3 würde damit eine Schichtdicke des Klebstoffes von maximal $0,02 \text{ mm}$ erzielt werden. Da durch den Applikationsprozess allerdings Teile des TCC-Polymers aus der Klebefläche gedrückt werden, ist anzunehmen, dass die Schichtdicke der TCC-Polymerklebung tendenziell unter $0,02 \text{ mm}$ liegt. Für die Klebung von Aluminiumprüfkörpern wurde bei einer Überlappfläche der Fügeiteile von $20 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ $20 \text{ }\mu\text{L}$ der TCC-Polymerlösung ($c = 150 \text{ mg/mL}$ in Aceton) aufgetragen. Nach kurzem antrocknen an der Luft wurden jeweils zwei der beschichteten Fügeiteile so kombiniert, dass die mit TCC-Polymer beschichteten Flächen einen Überlapp von $20 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ ergaben. Die Klebung wurde dann mit Hilfe einer Heißpresse für 15 min bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebunden, wobei eine Belastung von 1000 kg je Klebung (ca. 70 MPa) angewendet wurde. Die Klebproben wurden über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und anschließend in einem Scherzugaufbau mit einer Zuggeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/s}$ untersucht. Die folgenden Untersuchungen wurden mit den in Tabelle E 21 aufgeführten Poly(DCA-EDET) Chargen

durchgeführt, die unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden und vergleichbare Molekulargewichte aufwiesen, sodass kein Einfluss der unterschiedlichen Chargen auf die erzielten Haftfestigkeiten erwartet wurde. Für die Entwicklung dieses Klebverfahrens wurde der Einfluss der Temperatur zur Unterstützung des physikalischen Abbindeprozesses, des eingesetzten Drucks, der Abbindezeit, der Polymermenge und verschiedener Molekulargewichte der eingesetzten TCC-Polymere ermittelt.

Zunächst wurden unterschiedliche Temperaturen beim thermischen Abbinden in der Heißpresse untersucht, wobei 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C eingesetzt wurden. Bei einem Druck von 1000 kg je Klebung wurden die jeweilige Temperatur für 15 min gehalten. Anschließend wurden die Klebung für 30 min unter Druck abgekühlt und vor der Zugprüfung über Nacht gelagert. Hierbei zeigt sich der deutliche Einfluss der eingesetzten Temperatur auf die ermittelte Haftfestigkeit der Klebung (vergl. Abbildung 52, links). Die Haftfestigkeit nahm ausgehend von der Trocknung bei 40 °C mit $0,2 \pm 0,2$ MPa mit steigender Temperatur deutlich zu, sodass der Einsatz von 140 °C zu Haftwerten von $2,9 \pm 0,5$ MPa führte. Nach den Scherzugversuchen dieser Klebungen wurden für alle Proben auf beiden Aluminiumprüfkörpern flächendeckend Klebstoffreste beobachtet, sodass anzunehmen ist, dass die Brüche hauptsächlich kohäsiver Natur sind. Die Kraft-Weg-Kurven dieser Scherzugmessungen, exemplarisch für ausgewählte Temperaturen in Abbildung 52 (rechts) dargestellt, zeigen für den Einsatz höherer Temperaturen ab 120 °C sehr scharfe Bruchkanten, was daraufhin deutet, dass das eingesetzte Lösungsmittel vollständig entweichen konnte und der Poly(DCA-EDET)-Klebstoff bei Raumtemperatur, die deutlich unter der ermittelten T_g von > 60 °C liegt, eine feste Klebeschicht bildet. Beim thermisch gestützten Abbinden unter geringeren Temperaturen weist die Kurvenform mit abnehmender Temperatur eine zunehmend weiche Abbruchkante auf, was bereits für die bei 80 °C getrocknete Probe auf einen deutlichen Anteil an Restlösungsmittel schließen lässt, welches hierbei als Weichmacher wirken könnte. Dies ist bei 40 °C und 60 °C nicht überraschend, jedoch liegt 80 °C deutlich über dem Siedepunkt von Aceton, sodass hier ein deutlich positiver Effekt des thermischen Prozesses erwartet wurde. Möglicherweise reicht die Zeit hierbei nicht aus, um das Aceton aus dem Klebstoffkörper diffundieren zu lassen. Um zu überprüfen, welche Rolle die Zeiten der thermischen Behandlung hierbei spielt, wurden weitere Klebeversuche bei 80 °C und 120 °C durchgeführt.

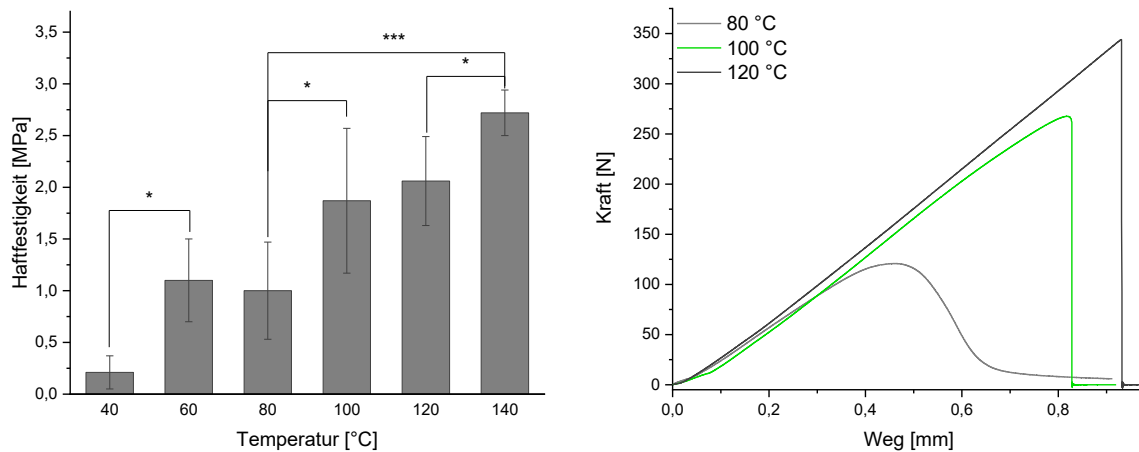


Abbildung 52. Untersuchung des thermisch gestützten Abbindeprozesses bei verschiedenen Temperaturen. Auftragung der ermittelten Haftfestigkeiten von der Temperatur (links) und repräsentative Kraft-Weg-Diagramme für die Trocknung der TCC-Polymerklebstoffe bei 80 °C, 100 °C sowie 120 °C (Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei verschiedenen Temperaturen und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

Neben der eingesetzten Temperatur könnte auch die Abbindezeit, für die die Klebungen dieser Temperatur ausgesetzt sind, einen Einfluss auf die Haftfestigkeit aufweisen. Sowohl für 80 °C als auch für 120 °C wurden Applikationszeiten von 15 min, 30 min und 60 min untersucht und verglichen (Abbildung 53). Hierbei zeigte sich bei 80 °C tendenziell eine Zunahme der Haftfestigkeit der Klebungen mit zunehmender Applikationszeit. Jedoch waren die beobachteten Unterschiede nicht signifikant und die Kraft-Weg-Diagramme der Klebproben zeigten nach 60 min bei 80 °C immer noch weiche Bruchkanten (vergl. Anhang Abbildung A 23), sodass davon auszugehen ist, dass das Lösungsmittel auch hier noch nicht vollständig entfernt werden konnte. Ob längere Trocknungszeiten bei 80 °C zu Haftfestigkeiten führen würden, die denen der bei 120 °C abgebindenen TCC-Klebern entsprechen würden, wurde nicht weiter untersucht, da Zeiten über 60 min für weitere Anwendungen nicht praktikabel wären. Bei 120 °C hingegen zeigt sich kein signifikanter Effekt durch längere Abbindezeiten, sodass eine Abbindezeit von 15 min bei 120 °C gewählt und in folgenden Versuchen eingesetzt wurde.

Obwohl festgestellt wurde, dass das thermisch gestützte Abbinden der Aluminiumklebung bei 140 °C noch bessere Ergebnisse liefert als der Prozess bei 120 °C, wurde für weitere Versuche eine Temperatur von 120 °C gewählt, da der entwickelte Prozess auch auf nicht-metallische thermoplastische Prüfkörper wie PP und PA übertragen werden sollte, die bei höheren Temperaturen erweichen würden. So liegt beispielsweise der Schmelzbereich des verwendeten PP bei 160 °C bis 165 °C.

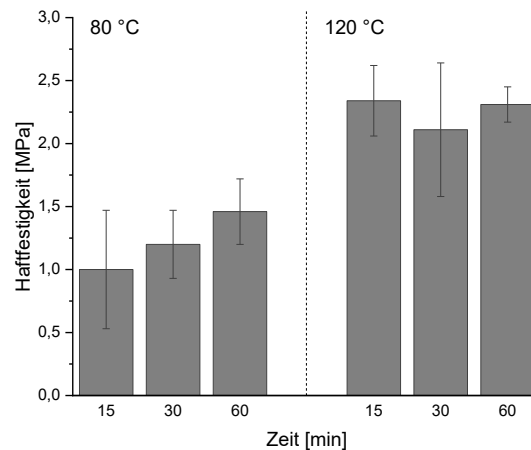


Abbildung 53. Ermittelte Haftfestigkeit der Poly(DCA-EDET)-Klebung auf Aluminium, die für 15 min, 30 min sowie 60 min bei 80 °C oder 120 °C thermisch behandelt wurden (Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min, 30 min oder 60 min bei 80 °C oder 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

Als weiterer Einflussfaktor auf die Klebung der Aluminiumfügeteile wurde der eingesetzte Druck untersucht. Hierbei wurden Klebungen verglichen, bei denen das thermisch gestützte Abbinden entweder mit 1000 kg pro Klebung, mit 200 kg pro Klebung oder ganz ohne den Einsatz der hydraulischen Presse erfolgte, wobei bei Letzteren nur die Heizeinheit der Heißpresse manuell festgedreht wurde. Dies führte zu mittleren Haftfestigkeiten von $2,5 \pm 0,3$ MPa für 1000 kg pro Prüfkörper, $2,9 \pm 0,6$ MPa für 200 kg pro Prüfkörper und $2,4 \pm 0,4$ MPa für die Klebung ohne den Einsatz der Presse. Hierbei wurden zwar nur kohäsive Brüche beobachtet, jedoch zeigte die Bruchfläche für die ohne besonderen Druck erstellten Proben einen deutlich inhomogeneren Film (vergl. Abbildung E 93). Da diese Ergebnisse keinen signifikanten Einfluss des angewandten Drucks zeigten, wurde für weitere Versuche eine Belastung von 1000 kg je Prüfkörper eingesetzt. Diese Bedingungen versprachen die homogensten Filme und, aufgrund der Einstellungsmöglichkeiten der verwendeten Heißpresse, die reproduzierbarsten Ergebnisse.

Für den thermischen Prozess des Abbindens für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1000 kg je Klebung wurde die Menge des eingesetzten TCC-Polymers variiert (vergl. Abbildung E 94). Poly(DCA-EDET) wurde mit einer Konzentration von $c = 150$ mg/mL in Aceton gelöst und von dieser Lösung wurden 10 μ L, 20 μ L oder 30 μ L auf die Klebefläche aufgetragen, was einer Klebstoffmenge von 0,01 mg/mm², 0,02 mg/mm² bzw. 0,03 mg/mm² entsprach. Die Untersuchung dieser Klebungen führte zu Haftfestigkeiten von $2,1 \pm 0,4$ MPa, $2,9 \pm 0,6$ MPa sowie $2,5 \pm 0,8$ MPa, was einen leichten, aber nicht signifikanten positiven Einfluss des Einsatzes von 0,02 mg/mm² und 0,03 mg/mm² zeigt. Da der Einsatz von 0,02 mg/mm² das beste Ergebnis lieferte und aus ökonomischen Gründen generell möglichst geringe Polymermengen verwendet werden sollten, wurde der Einsatz dieser Klebstoffmenge im entwickelten Klebeprozess bestätigt.

3.3.1.3 Poly(DCA-EDET) als Klebstoff für verschiedene Substrate

Der für die Klebung von Poly(DCA-EDET) auf Aluminium optimierte Applikationsprozess wurde anschließend auf die Klebung weiterer Substrate übertragen. Hierzu zählten Stahl, PP, PA und PTFE. Im Vergleich der hierbei ermittelten Haftwerte muss berücksichtigt werden, dass keine einheitlichen Oberflächengeometrien eingesetzt wurden, da die generelle Haftfähigkeit auf den verschiedenen Substraten variierte und die Klebeflächen je nach Klebkraft auf dem jeweiligen Substrat angepasst werden mussten, um die Untersuchung am Scherzug-Messgerät mit dem eingesetzten Kraft-Messzellen zu ermöglichen. Folgende Klebeflächen wurden eingesetzt: Aluminium mit $20 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$, Stahl mit $20 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$, PP mit $25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, PA mit $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, PTFE mit $25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Die Klebeversuche wurden auf allen Oberflächen sowohl mit als auch ohne Ozon-Vorbehandlung durchgeführt. Abgesehen davon erfolgten die Klebungen nach einem standardisierten Protokoll (vergl. Abschnitt 5.3.6, AAV 7). Die Ergebnisse der Scherzugmessungen sind in Abbildung 54 dargestellt. Hierbei wurden nach der UV/Ozon-Vorbehandlung auf den metallischen Substraten Aluminium und Stahl Haftfestigkeiten von $2,31 \pm 0,14 \text{ MPa}$ und $3,51 \pm 0,71 \text{ MPa}$ erzielt. Bei den nicht-metallischen Werkstoffen wurde die beste Haftung mit $2,15 \pm 0,56 \text{ MPa}$ wie erwartet auf PA beobachtet. Auf dem deutlich anspruchsvolleren PP wurden $1,12 \pm 0,16 \text{ MPa}$ ermittelt und auf PTFE zeigte das TCC-Polymer noch Haftfestigkeiten von $0,21 \pm 0,02 \text{ MPa}$. Neben den erzielten Haftfestigkeiten auf PP sind die beobachteten Haftwerte des Poly(DCA-EDET) auf den Prüfkörpern aus PTFE besonders beeindruckend, da dieses als Antihaftoberfläche bekannt ist und eine sehr geringe Oberflächenenergie aufweist, sodass die Ausbildung von adhäsiven Wechselwirkungen schwer zu erzielen ist.^[29, 350] Die hier ermittelte Haftfestigkeit auf PTFE liegt dabei in einem Bereich, der auch für andere muschelinspirierte Polymere (mit Catecholgruppen in den Seitenketten) beschrieben wurde.^[252, 253, 357]

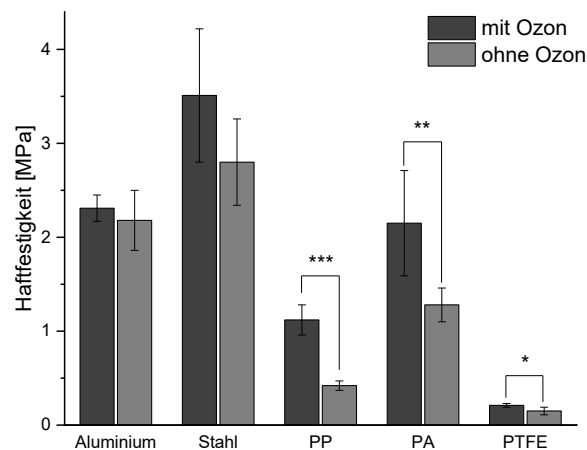


Abbildung 54. Scherzuguntersuchungen mit Poly(DCA-EDET) auf verschiedenen Substraten und Vergleich der Haftfestigkeiten mit und ohne Ozonvorbehandlung (Applikationsprozess: TCC-Polymer $0,02 \text{ mg/mm}^2$, Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von etwa 70 MPa ; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/min}$. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

Auf den Kunststoff-Fügeteilen konnte ein signifikanter positiver Einfluss durch die Ozon-Vorbehandlung beobachtet werden. Hierbei führte die UV/Ozon-Behandlung auf PTFE zu einem Anstieg der Haftfestigkeit um das 1,4-Fache, während sie auf PA zu einem Anstieg um das 1,7-Fache führte. Auf PP wurde durch die UV/Ozon-Behandlung sogar die 2,7-Fache Haftfestigkeit der nicht

vorbehandelten Proben gemessen. Überraschend ist hierbei, dass ein Einfluss der Vorbehandlung auf PTFE beobachtet wurde, wobei die Voruntersuchung zur Aktivierbarkeit der Oberfläche durch UV/Ozon auf PTFE keine Änderung des Kontaktwinkels zeigte (vergl. Tabelle E 22). Der deutliche Einfluss der UV/Ozon-Behandlung auf den Polymeroberflächen ist höchstwahrscheinlich durch die Oberflächenoxidation durch UV/Ozon zu erklären, wobei durch die Ausbildung polarer Funktionalitäten, wie Hydroxy-, Carbonyl- oder Carboxygruppen, vielfältigere Wechselwirkungen, wie zum Beispiel die vermehrte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung, mit dem TCC-haltigen Polymer ermöglicht werden. Der Einfluss dieser Vorbehandlung auf die Haftfestigkeiten auf Aluminium und Stahl fiel deutlich geringer aus, obwohl auch auf diesen Substraten ein deutlicher Einfluss der UV/Ozon-Behandlung auf die Benetzbarkeit der jeweiligen Oberfläche beobachtet wurde (vergl. Tabelle E 22). Demnach wurde auf Stahl und Aluminium auch ohne die Vorbehandlung bereits eine sehr gute Adhäsion des TCC-Klebers erzielt. Dies wird auch durch die Analyse der Bruchbilder bestätigt (vergl. Abbildung 55), bei denen für Aluminium und Stahl kohäsive Brüche beobachtet wurden. Auf PA wurden sowohl kohäsive als auch Mischbrüche gefunden, während die Brüche auf PP und PTFE erwartungsgemäß adhäsiver Natur waren. Exemplarisch wurden die Brüche auf Aluminium und PP mittels Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscope, SEM) untersucht (Abbildung E 95). Im direkten Vergleich zu den nicht beschichteten Oberflächen konnten die Brucharten hierbei deutlich unterschieden werden. Auf Aluminium zeigen beide Fügeiteile einer Klebung Rückstände des Klebstoffes, während das Polymer auf PP deutlich nur auf einem Teil der untersuchten Flächen der jeweils zusammengehörenden Fügeiteile beobachtet wurde.

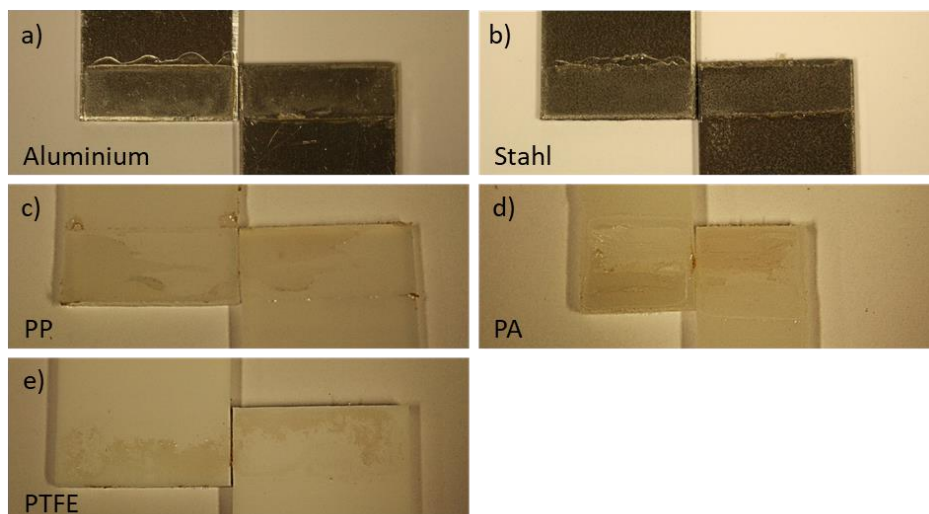


Abbildung 55. Bruchbilder der Scherzugexperimente aus den Klebungen mit Poly(DCA-EDET) auf Aluminium (a, kohäsiver Bruch), Stahl (b, kohäsiver Bruch), Polypropylen (PP, c, adhäsiver Bruch), Polyamid (PA, d, Mischbrüche) und Teflon (e, adhäsiver Bruch).

3.3.1.4 Einflusses des Molekulargewichts von Poly(DCA-EDET) auf die Klebung von Aluminium und Polypropylen

Neben der Art des Prüfkörpers, der eingesetzten Klebstoffmenge sowie der Abbindezeit und der hierbei verwendeten Temperatur kann auch das Molekulargewicht des eingesetzten Polymers einen Einfluss auf dessen Hafteigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss verschiedener Molekulargewichte des TCC-Polymers Poly(DCA-EDET) auf die Haftfestigkeit der Klebungen von Aluminium und PP anhand von drei Polymeren verschiedener Molekulargewichte untersucht (Polymer A: $M_{w,app} = 4,0$ kg/mol mit $\bar{D} = 1,8$, Polymer B: $M_{w,app} = 9,0$ kg/mol und $\bar{D} = 1,6$ und Polymer C: $M_{w,app} = 15,9$ kg/mol, $\bar{D} = 2,6$) (Abbildung 56, links). Die Scherzugversuche zeigten auf beiden Substraten einen positiven Trend des zunehmenden Molekulargewichts auf die Haftfestigkeit des TCC-Polymers. Allerdings fiel dieser für die Klebung von Aluminium deutlich stärker aus als für die PP-Klebung (Abbildung 56, rechts und Tabelle E 29). Die höheren Molekulargewichte und die damit verbundene größere Kettenlänge hat demnach einen direkten Einfluss auf die Klebung von Aluminiumsubstraten, welche vermutlich durch die Verbesserung der Kohäsion dieses TCC-Polymerklebers durch ausgeprägtere Ketten-Ketten-Interaktionen oder Verschlaufungen der Polymerketten untereinander hervorgerufen wird. Der deutliche Unterschied in dem beobachteten Einfluss des Molekulargewichts für die Klebung auf Aluminium- und PP-Substraten kann auf Basis der zuvor untersuchten Bruchbilder der jeweiligen Fügeiteile erklärt werden (vergl. Abbildung E 95). Die Brüche auf Aluminium waren unter den gegebenen Bedingungen überwiegend kohäsiver Natur, während auf PP meist adhäsives Versagen der Klebung beobachtet wurde. Da demnach auf Aluminiumsubstraten die Kohäsion und nicht die Adhäsion den limitierenden Faktor der Klebung darstellte und höhere Kettenlängen durch ausgeprägtere Ketten-Ketten-Wechselwirkungen, wie. z.B. Verschlaufungen, vor allem die Kohäsion verstärken können,^[339] fällt der beobachtete Effekt des zunehmende Molekulargewichts auf die Klebkraft auf Aluminium deutlich stärker aus als auf PP.

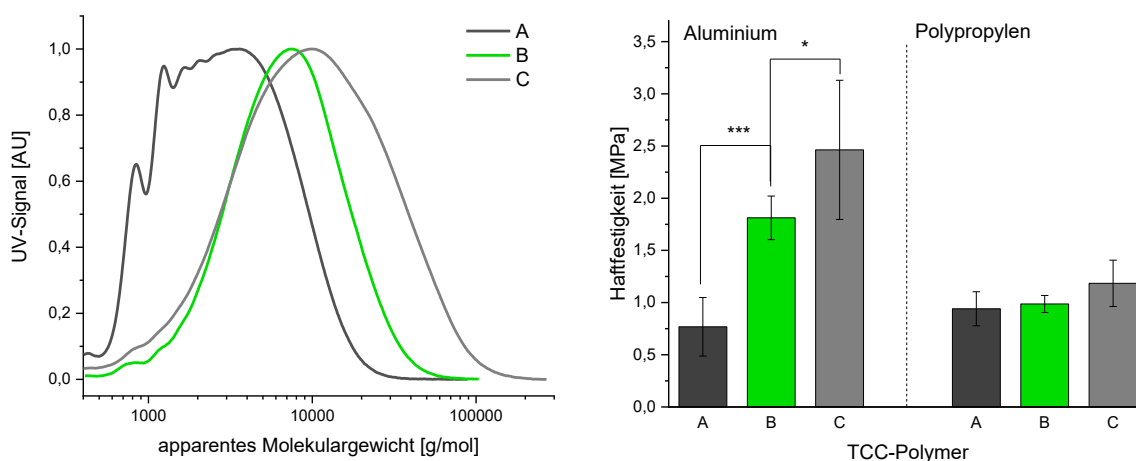


Abbildung 56. Scherzuguntersuchungen mit Poly(DCA-EDET) verschiedener Molekulargewichte. GPC-Massenverteilung der eingesetzten TCC-Polymere bei 280 nm (links) und Haftfestigkeit der Klebung auf Aluminium und PP (rechts). A: $M_{w,app} = 4,0$ kDa, $\bar{D} = 1,8$, B: $M_{w,app} = 9,0$ kDa, $\bar{D} = 1,6$ und C: $M_{w,app} = 15,9$ kDa, $\bar{D} = 2,6$ (Applikationsprozess: TCC-Polymer $0,02$ mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10^3 kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

3.3.1.5 Beständigkeit der Aluminiumklebung mit Poly(DCA-EDET)

Um die Stabilität der Klebung von Aluminium mittels Poly(DCA-EDET) zu untersuchen, wurden verklebte Fügebauteile (Klebung erfolgte gemäß AAV 7, vergl. Abschnitt 5.3.6) an der Luft und in Wasser gelagert. Nach einem Tag, sieben Tagen und 28 Tagen wurden jeweils drei Klebungen mittels Scherzugmessungen untersucht (vergl. Abbildung 57). Die Trockenlagerung scheint einen leichten, aber nicht signifikanten, positiven Effekt auf die Haftfestigkeit des TCC-Klebers zu haben, da die gemessenen Werte mit der Zeit leicht ansteigen. Möglicherweise kommt es hierbei zu einer langsamen Reorganisation im Polymerfilm. Bei den Proben, die im Wasser gelagert wurden, werden nach 1 Tag und 7 Tagen vergleichbare Haftfestigkeiten beobachtet. Nach 28 Tagen nehmen diese dann deutlich ab. Während nach 7 Tagen noch $2,2 \pm 0,6$ MPa erzielt wurden, reduziert sich dieser Wert nach 28 Tagen signifikant auf $1,3 \pm 0,2$ MPa. Obwohl in dieser Messreihe jeweils nur 3 Prüfkörper untersucht wurden, weshalb vergleichsweise ungenaue Ergebnisse erwartet werden konnten, ermöglicht diese Untersuchung wichtige Beobachtungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Klebungen in der Nasslagerung innerhalb der ersten Woche stabil bleiben, da keine signifikanten Unterschiede zwischen den Lagervarianten beobachtet werden. Bemerkenswert ist außerdem, dass die Kraft-Weg-Diagramme auch nach 28 Tagen Nasslagerung noch scharfe Brüche aufzeigen, was dafür spricht, dass der TCC-Kleber in Wasser nicht aufquillt, obwohl das durchaus hydrophile und wasserlösliche Dithiol EDET eingesetzt wurde (vergl. Abbildung A 34). Da die Bruchbilder auch nach 28 Tagen kohäsiver Natur sind, wird außerdem deutlich, dass es durch die Wasserlagerung nicht zu einer nennenswerten Migration von Wassermolekülen entlang der Grenzschicht zwischen dem TCC-Polymer und dem Aluminiumprüfkörper kommt, welche die Adhäsion des Klebstoffs schwächen würde.

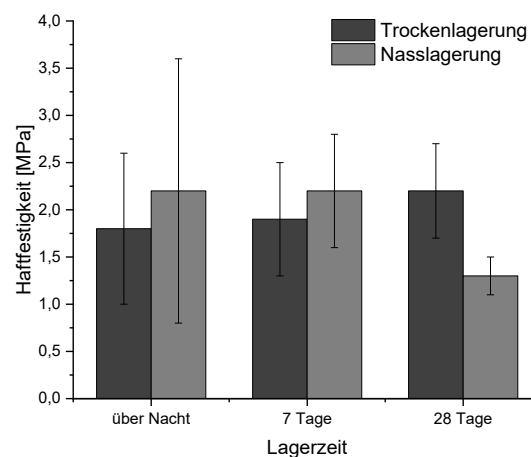


Abbildung 57. Untersuchung der Stabilität der Klebung mit Poly(DCA-EDET) mittels Scherzuguntersuchungen nach Trockenlagerung oder Nasslagerung bei Raumtemperatur (Applikationsprozess: TCC-Polymer $0,02 \text{ mg/mm}^2$, Abbinden für 15 min bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Belastung von $1 \times 10^3 \text{ kg}$; Vor der Messung wurden die Proben unter definierten Bedingungen gelagert; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/min}$. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

3.3.2 Materialeigenschaften der Polymere der TCC-Polymermatrix

In Abschnitt 3.2.5.3 wurde der, für die Synthese von Poly(DCA-EDET) entwickelte, MIPoly-Prozess auf weitere Monomerkombinationen übertragen. Durch den Einsatz von 5 Dichinonen und 8 Dithiolen konnte eine 40 TCC-Polymere umfassende Materialplattform aufgebaut werden, die die Analyse möglicher Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt. Hierfür wurden diese TCC-Polymere hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften, die für Klebeanwendungen interessant sein könnten, untersucht. In thermogravimetrischen Analysen (TGA) der TCC-Polymere aus der synthetisierten Matrix wurden maximale Abbauraten im Bereich von 315 °C bis 376 °C beobachtet, wobei der 5%ige-Abbau ($T_{5\%}$) für die meisten TCC-Polymere über 280 °C lag, sodass die TCC-Polymere theoretisch in einem weiten Temperaturfenster verarbeitet werden können. Nur vier der Polymere wiesen eine $T_{5\%} < 280$ °C auf, wobei in diesen Fällen anzunehmen ist, dass in den Polymeren noch Lösungsmittelrückstände enthalten waren. Neben der thermischen Stabilität ist für den Einsatz als Klebstoff auch die Glasübergangstemperatur (T_g) von besonderer Bedeutung. Die T_g der TCC-Polymere war stark von den jeweils eingesetzten Monomerkombinationen abhängig und die ermittelten Werte lagen im Bereich von 62 °C bis 139 °C (vergl. Tabelle 5).

Die DSC-Untersuchungen der TCC-Polymere bestätigte, dass die Kettensegmentmobilität besonders deutlich durch die Dithiole beeinflusst wurde. Hierbei zeigten die T_g -Werte, dass im Fall der TCC-Polymerfamilien, die auf DCA, DCB, DCZ und DCM beruhten, die jeweils kombinierten Dithiole den stärksten Einfluss auf die T_g aufwiesen, wobei von diesen TCC-Polymeren ein weiter Bereich von 62 °C bis 129 °C abgedeckt wurde (vergl. Tabelle 5). Wie zu erwarten, wurden die höchsten T_g -Werte für die Dithiole mit geringerer Flexibilität, wie DMP, BMT und DTT, gefunden. Für diese TCC-Polymere lagen die T_g -Werte durchweg über 100 °C. Außerdem wiesen die TCC-Polymere in denen DTT als Dithiol eingesetzt wurde, im Mittel um etwa 30 °C höhere T_g -Werte auf als die Polymere in denen BDT verwendet wurde, obwohl es sich bei beiden um 1,4-Dithiole handelt. Allerdings ermöglicht die vicinale Diolstruktur im DTT die Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, was vermutlich die Erwachung der Kettensegmentbeweglichkeit zu höheren Temperaturen verschiebt und damit zu einem höheren T_g -Wert führt. Tendenziell geringere T_g -Werte wurden für die Dithiole beobachtet, in denen die flexibleren Dithiole EDET, GDMA, GDMP und HDT mit DCA, DCB, DCZ oder DCM kombiniert wurden.

Interessanterweise führte bereits die geringe Änderung der Länge der Monomere um je zwei CH₂-Gruppen zwischen GDMA und GDMP sowie BDT und HDT zu einem Einfluss auf die T_g der resultierenden TCC-Polymere. In der DCA-Familie nahm die T_g von 72 °C für Poly(DCA-GDMA) nur geringfügig auf 68 °C für Poly(DCA-GDMP) und um einiges deutlicher von 95 °C für Poly(DCA-BDT) auf 72 °C für Poly(DCA-HDT) ab. Unter Berücksichtigung des theoretischen Einflusses des Molekulargewichts linearer Polymere auf die T_g (die T_g nimmt für lineare Polymere mit steigender Kettenlänge zu und nähert sich für hohe Molekulargewichte asymptotisch einem Maximalwert an),^[339] scheint dieser Effekt noch deutlicher zu werden, da Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-BDT) mit $M_{w,app} = 6,5$ kg/mol ($\Phi = 1,8$) und $M_{w,app} = 5,2$ kg/mol ($\Phi = 1,6$) geringere Molekulargewichte aufwiesen, als die etwas flexibleren TCC-Polymere Poly(DCA-GDMP) und Poly(DCA-HDT) mit $M_{w,app} = 9,4$ kg/mol ($\Phi = 1,7$) und $M_{w,app} = 7,2$ kg/mol ($\Phi = 1,7$).

Auch die Variation des DC-Monomers zeigte einen Effekt auf die ermittelten T_g -Werte. Für die EDET-Familie nehmen diese ausgehend von 68-69 °C für Poly(DCM-EDET), Poly(DCA-EDET) und Poly(DCB-EDET) über 83 °C für Poly(DCZ-EDET) zu und erreichten das Maximum von 115 °C für Poly(DCFL-EDET). Generell scheinen TCC-Polymere aus der DCZ- sowie der DCFL-Familie zu den höchsten T_g -Werten zu führen. Hierbei scheinen die in beiden Fällen sterisch anspruchsvollen Substituenten am zentralen C-Atom der Dichinone durch Verminderung der konformativen Freiheitsgrade höhere T_g -Werte zu verursachen. Für DCFL scheint der Effekt der großen Fluorengruppe besonders ausgeprägt zu sein, da im Falle der DCFL-Polymerfamilie alle Monomerkombinationen hohe T_g -Werte über 97 °C aufweisen. Dies lässt vermuten, dass dieser große Fluoren-Substituent im Polymerrückgrat die Flexibilität der einzelnen Segmente, aber auch die der gepackten Ketten stark einschränkt. Der beobachtete Einfluss beim Einsatz der variierenden Dichinone ist zwar weniger prägnant als im Fall der jeweiligen Bisphenole in der Polycarbonatchemie, folgt aber im Allgemeinen der gründlich untersuchten Abhängigkeit der T_g von Polycarbonatstrukturen verschiedener Bisphenole.^[358-360]

Tabelle 5. Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymere aus der synthetisierten TCC-Polymermatrix. Die Farbintensität der Markierung steigt mit zunehmender T_g . Die mit (*) markierten TCC-Polymere wurden für mechanische Haftuntersuchungen eingesetzt (vergl. Abschnitt 3.3.3). Für (#) konnte im untersuchten Temperaturbereich kein Glasübergang beobachtet werden.

	DCA	DCB	DCZ	DCM	DCFL
EDET	68 °C *	69 °C *	83 °C *	67 °C *	115 °C
BMT	123 °C *	124 °C	126 °C*	101 °C *	#
DTT	124 °C	125 °C	129 °C	109 °C	112 °C
DMP	121 °C *	110 °C	113 °C*	112 °C *	97 °C
GDMA	72 °C *	72 °C	96 °C	73 °C	109 °C
GDMP	68 °C *	69 °C	82 °C*	62 °C *	#
BDT	95 °C *	98 °C	108 °C	75 °C	139 °C
HDT	72 °C *	78 °C	99 °C*	66 °C *	120 °C

Neben den thermischen Eigenschaften wurde auch die Löslichkeit ausgewählter TCC-Polymere untersucht. Erneut wurden als repräsentative Auswahl die TCC-Polymere der DCA-Familie sowie die der EDET-Familie eingesetzt. Die Löslichkeit wurde in Methanol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid (DMSO), *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Aceton, Dichlormethan, Chloroform, Essigsäureethylester und Tetrahydrofuran (THF) mit einer Konzentration von jeweils 100 mg/mL untersucht (vergl. Tabelle 6). Hierbei waren alle TCC-Polymere in NMP, DMSO, Aceton und THF löslich. In Essigsäureethylester waren alle außer Poly(DCZ-EDET) und Poly(DCFL-EDET) löslich, die eine besonders sterisch anspruchsvolle Seitenkette im Dichinon tragen. In Methanol waren Poly(DCA-GDMP) und alle EDET-Kombinationen unlöslich. Dahingegen konnten in Chloroform nur drei Vertreter der EDET-Familie (Poly(DCZ-EDET), Poly(DCB-EDET), Poly(DCM-EDET)) und in Dichlormethan sogar nur Poly(DCM-EDET) gelöst werden. In Acetonitril waren alle TCC-Polymere unlöslich. Jedoch fällt auf, dass Poly(DCM-EDET) im Vergleich zu anderen Polymeren herausragende Lösungseigenschaften aufwies und in vielen Lösungsmitteln löslich war. Von

besonderem Interesse ist hierbei die sehr gute Löslichkeit aller TCC-Polymere in Aceton, sodass der für Poly(DCA-EDET) entwickelte Applikationsprozess für die Klebprozedur auch auf diese TCC-Polymere übertragen werden kann.

Tabelle 6. Überblick über das Lösungsverhalten ausgewählter TCC-Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln (100 mg/mL). Die untersuchten Lösungsmittel sind von links nach rechts nach absteigender Polarität (gemäß $E_t(30)^{(361)}$) geordnet und es wird zwischen vollständig gelöst (+) und nicht vollständig gelöst bzw. unlöslich (-) unterschieden.

Lösungs- mittel TCC- Polymer	Methanol	Acetonitril	Dimethylsulfoxid	N-Methyl-2-pyrrolidon	Aceton	Dichlormethan	Chloroform	Essigsäureethylester	Tetrahydrofuran
Poly(DCA-EDET)	-	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-BMT)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-DTT)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-DMP)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-GDMA)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-GDMP)	-	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-BDT)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCA-HDT)	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Poly(DCZ-EDET)	-	-	+	+	+	-	+	-	+
Poly(DCB-EDET)	-	-	+	+	+	-	+	+	+
Poly(DCM-EDET)	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Poly(DCFL-EDET)	-	-	+	+	+	-	+	-	+

3.3.3 Makroskopische Klebetests der TCC-Polymermatrix

Im vorherigen Kapitel wurden TCC-Polymere der synthetisierten Materialplattform hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften untersucht. Hierbei wurde durchweg eine ausreichende Temperaturstabilität für den thermischen Abbindeprozess sowie eine gute Löslichkeit der TCC-Polymere in Aceton beobachtet, sodass zu erwarten ist, dass das in Abschnitt 3.3.1 entwickelte Klebverfahren auch auf die Polymere dieser Stoffbibliothek angewendet werden kann. Für diese Experimente wurden TCC-Polymere der Plattform ausgewählt, die einen weiten Bereich verschiedener T_g abdeckten und unterschiedliche Molekulargewichte sowie Rückgratstrukturen aufwiesen. Die Klebetests wurden auf Aluminium- (80 mm × 20 mm) und PP- (80 mm × 25 mm) Fügebauteilen gemäß AAV 7 (vergl. Abschnitt 5.3.6) durchgeführt.

Während des Abbindeprozesses der TCC-Polymerkleber wird das Auftreten verschiedener, sich überlagernder Effekte erwartet. Zum einen wird überschüssiges Lösungsmittel verdampft, um den Film des reinen TCC-Polymers zu erhalten. Zum anderen ermöglicht der eingesetzte Druck die Ausbildung eines homogenen Klebstofffilms. Im Falle der TCC-Polymere, die eine

Glasübergangstemperatur unter der eingesetzten Temperatur (120 °C) aufweisen, findet hierbei die Homogenisierung im nicht-glasigen Zustand statt, wodurch generell das Auftreten von Kettendiffusionsprozessen, wie sie im „reptation model“ beschrieben werden, zu erwarten ist.^[362] Demnach wird der Prozess des thermischen Abbindens und die Ausbildung von Ketten-Ketten-Wechselwirkungen und ggf. Verschlaufungen sowohl durch die Schmelzviskosität, die eingesetzte Zeit und Temperatur als auch den angewendeten Druck beeinflusst. Da der Einfluss dieser Parameter jedoch stark überlagert, wird eine quantitative Analyse der einzelnen Beiträge erschwert, sodass im folgenden übergreifende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der TCC-Polymerbibliothek untersucht werden. Hierfür werden ausgewählte TCC-Polymere, die aus den Monomerkombinationen DCA, DCZ und DCM mit EDET, BMT, DMP, GDMP und HDT gebildet wurden, eingesetzt (vergl. Tabelle 5 (*)). Außerdem wurden die Klebeeigenschaften von Poly(DCB-EDET), Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-BDT) untersucht, um den gesamten Umfang des chemischen Raums der verfügbaren Monomerstrukturen abzudecken. Neben den unterschiedlichen Rückgratstrukturen decken diese TCC-Polymere einen weiten Bereich unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen ab, da diese Auswahl sowohl TCC-Polymere mit niedrigen T_g -Werten (60 °C – 80 °C), mit mittleren T_g -Werten (80 °C – 100 °C) als auch TCC-Polymere mit hohen T_g -Werten (> 100 °C) umfasst. Hierdurch wird die Untersuchung der Auswirkung verschiedener T_g -Werte auf die Haftfestigkeiten bei der Klebung von Aluminium und PP Füge­teilen ermöglicht.

Obwohl die eingesetzten TCC-Polymere alle unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden, variierten die jeweils erzielten beobachtbaren Molekulargewichte, sodass der Einfluss variierender Molekulargewichte auf die ermittelte Haftfestigkeit in Scherzugversuchen berücksichtigt werden musste. In vorherigen Experimenten mit Poly(DCA-EDET) verschiedener Molekulargewichte (vergl. Abschnitt 3.3.1.4) wurde vor allem bei der Klebung von Aluminiumfüge­teilen ein positiver Einfluss des Molekulargewichts auf die Haftfestigkeiten beobachtet (vergl. Tabelle E 28 und Tabelle E 29), da hier die Kohäsion durch steigende Molekulargewichte und die damit verbundenen ausgeprägteren Möglichkeiten zur Ausbildung von Ketten-Ketten-Wechselwirkungen gestärkt wurde. Die Untersuchung der vorliegenden TCC-Polymerplattform ermöglichte die weitere Untersuchung dieses Effekts. Hierfür wurde, unabhängig von der chemischen Struktur der TCC-Klebstoffe, eine globale Bewertung der Molekulargewichte und der Haftfestigkeiten durchgeführt (Abbildung 58, a und b). Die berücksichtigten Molekulargewichte deckten einen Bereich von 4,6 kg/mol bis hin zu 26 kg/mol ab. Hierbei wurde bei der Klebung von Aluminiumfüge­teilen ein leichter, aber nicht absoluter Trend der steigenden Haftfestigkeit mit dem apparenten Molekulargewicht beobachtet. Auf PP hingegen konnte dieser Trend nicht beobachtet werden. Dies war zu erwarten, da auf den PP-Oberflächen die Adhäsion den kritischen Faktor der Klebung darstellte und steigende Molekulargewichte sich hauptsächlich auf die Kohäsion auswirken. Da neben dem Molekulargewicht, auch die T_g einen übergeordneten Einfluss auf die Ha­teigenschaften ausüben könnte, wurde außerdem die allgemeine Abhängigkeit der Haftfestigkeiten von den T_g -Werten untersucht (Abbildung 58, c und d). Interessanterweise scheinen steigende T_g -Werte sowohl auf Aluminium als auch auf PP mit einer abnehmenden Haftkraft der TCC-Polymere zu korrelieren. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die eingesetzten Polymere mit zunehmenden T_g spröder werden und somit geringere Möglichkeiten haben die eingesetzte Kraft durch geringfügige Verformung der Polymerschicht zu absorbieren.^[22] Außerdem könnte dies auch durch die bei höherem T_g geringere Kettendiffusionsdynamik in den

Polymerschmelzen während des thermischen Abbindeprozesses erklärt werden, wodurch sowohl die Ausbildung von Ketten-Ketten-Wechselwirkungen als auch die Benetzung der Oberfläche in der Klebeschicht mit steigendem T_g erschwert würden.

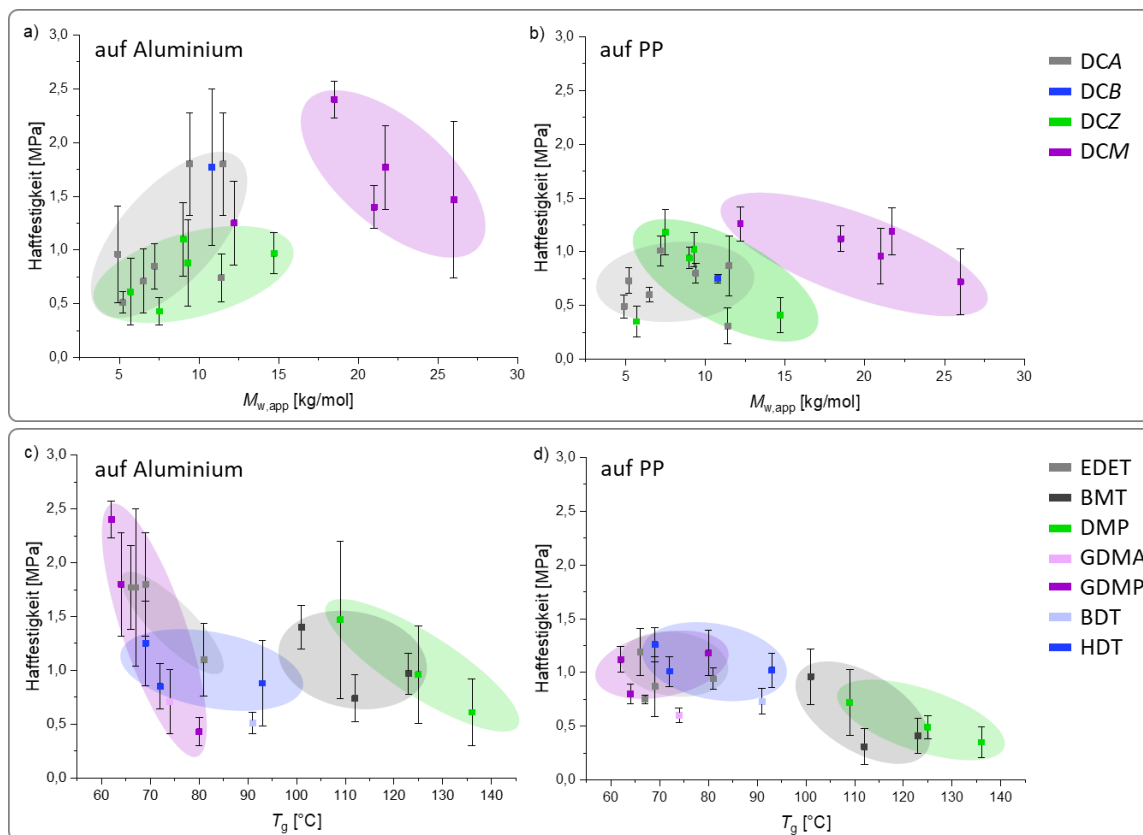


Abbildung 58. Übersicht der für die TCC-Matrix ermittelten Haftfestigkeiten in Abhängigkeit von dem apparenten mittleren Molekulargewicht (a: Aluminium und b: PP, die verschiedenen Dichinone sind farblich markiert) sowie in Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen (T_g) der jeweiligen TCC-Polymere (c: Aluminium und d: PP, die verschiedenen Dithiole sind farblich markiert). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren den Mittelwert und die Fehlerbalken die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe.

Die genauere Analyse der Haftfähigkeiten der einzelnen TCC-Polymere zeigte eine große Flexibilität der möglichen chemischen Strukturen. So wurden für die Klebung von Aluminiumsubstraten mit Poly(DCA-EDET), Poly(DCA-GDMP), Poly(DCM-EDET) und Poly(DCB-EDET) vergleichsweise hohe Haftfestigkeiten von etwa 1,8 MPa beobachtet (vergl. Abbildung 59). Die höchste Haftfestigkeit zeigte jedoch Poly(DCM-GDMP) mit $2,40 \pm 0,17$ MPa. Diese TCC-Polymere weisen alle T_g -Werte zwischen 60 °C und 70 °C und apparente Molekulargewichte ($M_{w,app}$) zwischen $9,4\text{ kg/mol}$ und $21,7\text{ kg/mol}$ auf, wobei Poly(DCM-GDMP) zwar ein hohes, aber nicht das höchste Molekulargewicht zeigt. Im Hinblick auf den Einfluss auf die Haftkraft überlagern beide Parameter, jedoch scheint für die Klebung von Aluminiumsubstraten mittels TCC-Polymeren der Einfluss der T_g ausgeprägter zu sein, da andere Polymere mit deutlich höheren Molekulargewichten deutlich niedrigere Haftfestigkeiten auf Aluminium aufweisen. Geringere T_g -Werte ermöglichen unter den gewählten heißkleberartigen Bedingungen höchstwahrscheinlich eine homogenere Filmbildung. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei der Klebung mittels TCC-Polymeren sowohl die Optimierung von Ketten-Ketten-Kontakten sowie möglicherweise die Bildung von Verschlaufungen während des thermischen Abbindeprozesses eine übergeordnete Rolle spielen. So führen zum Beispiel Poly(DCA-EDET) und Poly(DCA-BMT), die mittlere apparente Molekulargewichte von $M_{w,app} = 11,5\text{ kg/mol}$

und $M_{w,app} = 11,4 \text{ kg/mol}$ aufweisen, mit $1,80 \pm 0,48 \text{ MPa}$ und $0,74 \pm 0,22 \text{ MPa}$ zu signifikant unterschiedlichen Haftfestigkeiten auf Aluminium, wobei Poly(DCA-EDET) mit $68 \text{ }^\circ\text{C}$ eine deutlich niedrigere T_g aufweist, als Poly(DCA-BMT) mit $128 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies könnte einen allgemeinen Trend darstellen, da die TCC-Polymere der gesamten BQZ-Familie, die vergleichsweise hohe T_g -Werte aufweisen, in der Regel zu niedrigeren Haftfestigkeiten führen. Im direkten Vergleich der Polymervarianten von DCA, DCB und DCZ mit EDET, konnte beobachtet werden, dass die erzielte Haftfestigkeit auf Aluminium mit Zunahme des sterischen Anspruchs der aliphatischen Seitenkette des jeweiligen Dichinons abnahm (vergl. Abbildung 59, hellgrau). Diese TCC-Polymere weisen vergleichbare Molekulargewichte im Bereich von $9,0 \text{ kg/mol}$ bis $11,5 \text{ kg/mol}$ sowie T_g -Werte zwischen $68 \text{ }^\circ\text{C}$ und $83 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Während Poly(DCA-EDET) und Poly(DCB-EDET) vergleichbare T_g -Werte aufweisen und Haftfestigkeiten von $1,80 \pm 0,48 \text{ MPa}$ und $1,77 \pm 0,73 \text{ MPa}$ erzielen, erreicht Poly(DCZ-EDET) mit einer um $15 \text{ }^\circ\text{C}$ höheren T_g nur eine Haftfestigkeit von $1,10 \pm 0,34 \text{ MPa}$. Im direkten Vergleich mit kommerziellen Klebstoffen (vergl. Abschnitt 5.11.2) überstieg die Haftfestigkeit aller untersuchten TCC-Polymere deutlich die des Polyvinylesterklebers. Allerdings erzielte der reaktive Cyanoacrylat-Sekundenkleber mit $4,13 \pm 2,21 \text{ MPa}$ eine um das 1,7-fache höhere Haftfestigkeit als die TCC-Polymere. Hierbei weisen aber die hohen Fehler bei der Messung des Sekundenklebers darauf hin, dass keine ideale Klebung erzielt wurde. Bemerkenswerterweise wurden bei der Klebung von Aluminiumsubstraten für alle TCC-Polymere hauptsächlich kohäsive Brüche beobachtet (vergl. Anhang Abschnitt 8.19), was zeigt, dass alle TCC-Polymere, unabhängig vom Molekulargewicht und der T_g , hinreichende Wechselwirkung mit den jeweiligen Aluminiumsubstraten ermöglichten. Allerdings erscheinen die TCCs mit ihrer Catechol-Funktionalität und der Möglichkeit zur Ausbildung von Catechol-Metall-Komplexwechselwirkungen prädestiniert für den Einsatz als Adhäsiv auf polaren Metalloxidoberflächen. Um einen umfassenderen Einblick in die Hafteigenschaften der TCC-Polymermatrix zu erhalten, wird im Folgenden auch die Klebung von deutlich herausfordernden Polypropylensubstraten untersucht.

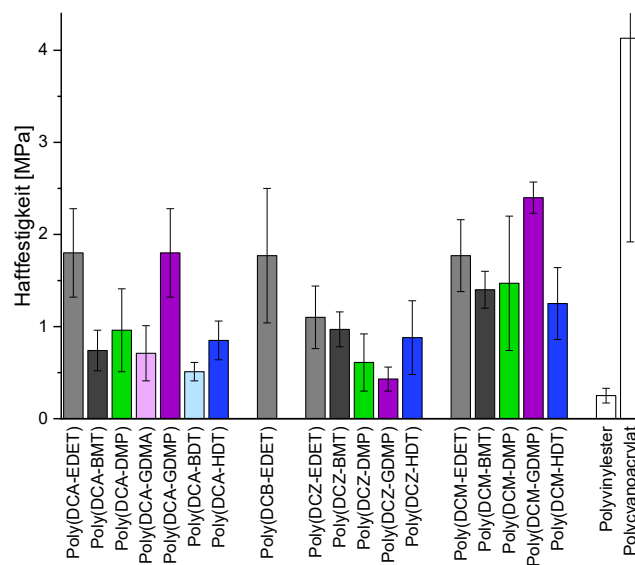


Abbildung 59. Ermittelte Haftfestigkeit ausgewählter TCC-Polymere der Polymermatrix auf Aluminiumsubstraten (Applikationsprozess: TCC-Polymer $0,02 \text{ mg/mm}^2$, Abbinden für 15 min bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Belastung von $1 \times 10^3 \text{ kg}$; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/min}$. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

Wie erwartet gestaltete sich die Klebung von PP deutlich schwieriger als die der polaren Aluminiumsubstrate. Hierbei war zu beobachten, dass der übergreifende Einfluss variierender T_g -Werte und unterschiedlicher Molekulargewichte bei der Klebung von PP deutlich weniger ausgeprägt war (Abbildung 58). Dass die Klebung von PP auch beim Einsatz von TCC-Polymeren herausfordernd bleibt, zeigt sich darin, dass nach den Scherzugversuchen überwiegend adhäsive Brüche beobachtet wurden. Trotzdem konnten hierbei vergleichsweise hohe Haftkräfte erzielt werden und Poly(DCM-HDT) erreichte sogar $1,26 \pm 0,16$ MPa (vergl. Abbildung 60, links). Der Vergleich der Haftfähigkeit der TCC-Polymermatrix auf PP-Oberflächen mit den kommerziell verfügbaren Polyvinylester- und Polycyanoacrylatklebstoffen, die Haftfestigkeiten von $0,37 \pm 0,12$ MPa bzw. $0,81 \pm 0,27$ MPa aufwiesen, bestätigte die gute Leistung der TCC-Polymere, da etwa 78 % der untersuchten TCC-Klebstoffe bereits vergleichbare oder bessere Haftfestigkeiten als der Polycyanoacrylatkleber aufwiesen und 10 der 18 untersuchten TCC-Polymere die Haftkraft des Polycyanoacrylatklebers deutlich übertrafen, wobei Poly(DCM-HDT) sogar 156 % über dieser lag.

Im Fall der PP-Klebung wurde ein starker Effekt für die Verwendung von HDT-haltigen Polymeren beobachtet, die unabhängig von dem eingesetzten Dichinon zu guten Haftwerten führten. Diese TCC-Kleber waren jedoch auf den polaren Aluminiumsubstraten weniger gut geeignet. Eine besonders gute Haftung dieser TCC-Polymere auf PP wurde erwartet, da der unpolare Charakter von HDT generell mit der energiearmen Oberfläche von PP interagieren kann. Allerdings zeigte die Untersuchung der TCC-Polymermatrix, dass auch andere TCC-Polymere mit deutlich stärker polaren Dithiolen, wie EDET oder GDMP, gute Haftkräfte auf PP ermöglichten. Die allgemeinen Bindungsmodi von Polymeren an PP Substraten werden in der aktuellen Literatur noch diskutiert. Zum Beispiel berichteten Börner *et al.* von Ergebnissen aus einem Phagendisplay mit „next generation sequencing“, die nahelegen, dass konterintuitiv Van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht notwendigerweise die Adhäsion auf PP dominieren.^[363] Bei den auf PP leistungsstarken TCC-Polymeren könnte vermutet werden, dass die hydrophoberen Dichinone, die außerdem die adhäsiven TCC-Einheiten tragen, den polaren Charakter dieser Dithiole ausgleichen. Generell scheint die Vielfalt der einsetzbaren Dithiole mit dem zunehmend hydrophoben Charakter der Dichinone ($DCA < DCZ < DCM$) zuzunehmen (vergl. Abbildung 60). Dies wird dadurch bestärkt, dass die Polymere der DCM-Familie mit EDET, GDMP und HDT die stärksten TCC-Polymerkleber auf PP darstellen. Tatsächlich wurde für die DCA-, DCZ- und DCM-Polymere mit abnehmender Polarität der nichtaromatischen Dithiole ein leicht positiver Effekt auf die Haftfestigkeit auf PP beobachtet (vergl. Abbildung 60, rechts).

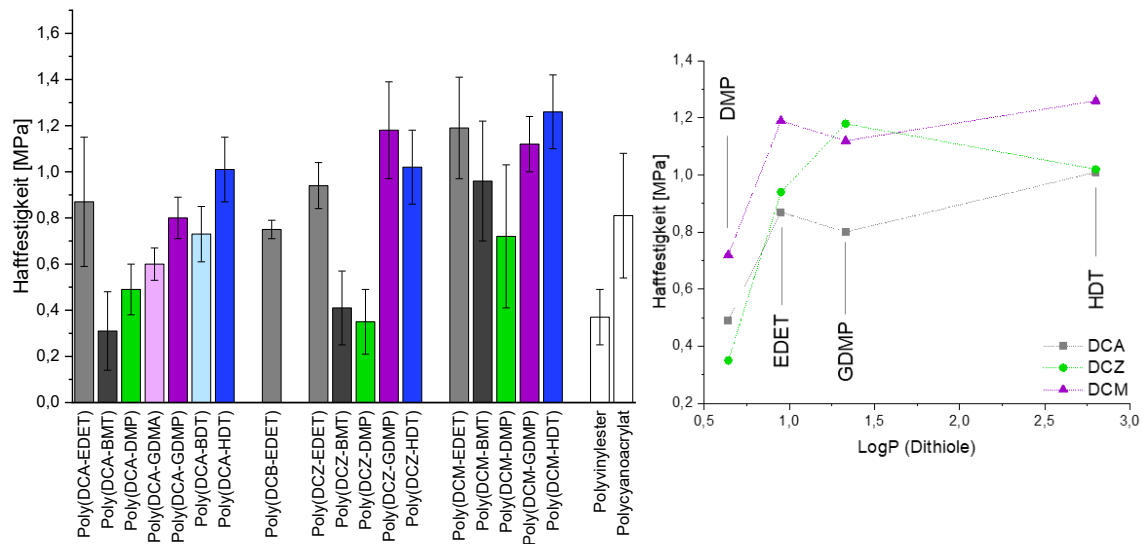


Abbildung 60. Ermittelte Haftfestigkeit ausgewählter TCC-Polymere der Polymermatrix auf PP-Substraten (links, Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt E 5.4) und Auftragung der Haftfestigkeit ausgewählter TCC-Polymere in Abhängigkeit von LogP (rechts, LogP, der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Octanol, wurde mit Hilfe des LogP Calculators von ACD Labs 2017 abgeschätzt).

Der modulare Ansatz ermöglicht Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der TCC-Polymere. Um den direkten Einfluss geringer Unterschiede in der Dithiolstruktur auf die Haftfestigkeiten zu untersuchen, wurden die Haftfestigkeiten der TCC-Polymere der DCA-Familie mit GDMA und BDT mit den um zwei (-CH₂-)Gruppen längeren, aber ansonsten strukturell vergleichbaren, Dithiolen GDMP und HDT verglichen. Auf Aluminium wiesen Poly(DCA-GDMA) 0,71 ± 0,30 MPa und Poly(DCA-BDT) 0,51 ± 0,10 MPa auf, während Poly(DCA-GDMP) mit 1,80 ± 0,48 MPa und Poly(DCA-HDT) mit 0,85 ± 0,21 MPa zu signifikant höheren Haftfestigkeiten führten (vergl. Abbildung 61). Dies zeigt einen deutlichen Trend zu höheren Haftfestigkeiten für die um nur je zwei CH₂-Einheiten längeren Dithiole GDMP und HDT. Hierbei wiesen die TCC-Polymere Poly(DCA-BDT) und Poly(DCA-HDT) mit 95 °C und 72 °C deutlich unterschiedliche T_g-Werte auf, sodass dies möglicherweise den Unterschied in der Klebeleistung erklären könnte. Allerdings unterscheiden sich die T_g-Werte die für Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-GDMP) gefunden wurden mit 72 °C und 68 °C nur geringfügig, sodass davon auszugehen ist, dass weitere Aspekte berücksichtigt werden müssen. Zum Beispiel könnte auch der Unterschied der apparenten Molekulargewichte eine mögliche Erklärung für die bessere Leistung dieser TCC-Polymere geben. So weisen Poly(DCA-GDMP) und Poly(DCA-HDT) um etwa 30 % höhere Molekulargewichte auf als Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-BDT). Allerdings wurde in der strukturunabhängigen Untersuchung der generellen Abhängigkeit der Haftfestigkeit auf Aluminium vom Molekulargewicht nur eine leicht positive Tendenz und kein absoluter Trend festgestellt. Für die Klebung der polaren Aluminiumprüfkörper ist zu erwarten, dass der wachsende hydrophobe Charakter beim Einsatz der längeren Dithiole weniger relevant sein sollte. Dies lässt vermuten, dass die höhere konformative Flexibilität sowie das höhere Molekulargewicht in Poly(DCA-GDMP) und Poly(DCA-HDT) die Erklärung für die besseren Hafteigenschaften liefert. So könnten diese verbesserte Polymer-Substrat-Wechselwirkungen sowie stärkere Polymer-Polymer-Kontakte, bzw.

Verschlaufungen, ermöglichen, und damit sowohl die adhäsiven als auch die kohäsiven Eigenschaften dieser TCC-Polymerkleber stärken.^[339]

Die auf Aluminium überlegenen TCC-Polymerklebstoffe Poly(DCA-GDMP) sowie Poly(DCA-HDT) zeigten im Vergleich mit Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-BDT) auch auf PP die besseren Haftfestigkeiten (vergl. Abbildung 61). Die Unterschiede waren signifikant, allerdings fielen sie deutlich geringer aus als auf den Aluminiumsubstraten. Da diese TCC-Polymerklebungen auf PP überwiegend adhäsive Brüche aufwiesen und Molekulargewichtseffekte hauptsächlich die Kohäsion verbessern, wird angenommen, dass die im Vergleich bessere Haftfestigkeit von Poly(DCA-GDMP) und Poly(DCA-HDT) auf den größeren hydrophoben Charakter der jeweiligen Dithiolkomponente zurückzuführen ist, wodurch die kritische Adhäsion auf dem hydrophoben PP verbessert wird.

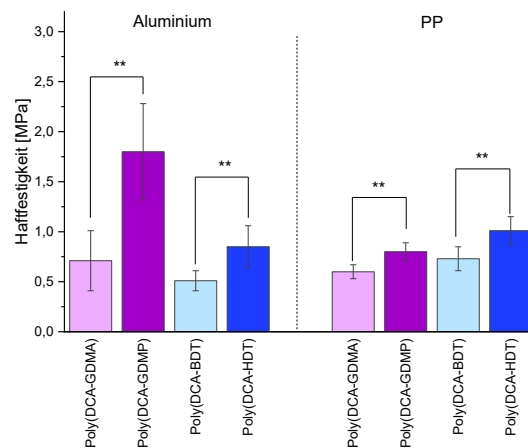


Abbildung 61. Vergleich der ermittelten Haftfestigkeiten für die Klebung von Aluminium und PP mittels Poly(DCA-GDMA) und Poly(DCA-GDMP) sowie Poly(DCA-BDT) und Poly(DCA-HDT) (Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

Insgesamt zeigen TCC-Polymere aus der DCA- und DCM-Familie mit EDET und GDMP auf Aluminiumoberflächen herausragende Haftfestigkeiten, während die beste Haftfestigkeit mit Poly(DCA-GDMP) erzielt wurde, welches mit $M_{w,app} = 18,5$ kg/mol ein relativ hohes apparentes Molekulargewicht aufweist. Tendenziell zeigen alle TCC-Polymere, die auf Aluminium zu herausragenden Haftungseigenschaften führen, niedrige T_g und Ether- bzw. Esterstrukturen im Rückgrat. Zum einen tragen niedrige T_g -Werte vermutlich zu guten Filmbildungseigenschaften bei, da sie im Vergleich zu TCC-Polymeren mit höheren T_g -Werten im thermischen Applikationsprozess verbesserte Fließigenschaften und damit eine bessere Benetzung der Oberfläche als auch ausgeprägtere Ketten-Ketten-Kontakte sowie ggf. Verschlaufungen im Polymerkörper ermöglichen. Zum anderen verbessern die resultierenden viskoelastischen Eigenschaften bei RT vermutlich die Zähigkeit der Klebung gegenüber Krafteinwirkungen und Verformungen. Auf PP scheint die DCM-Familie besonders vorteilhaft zu sein, wobei die Kombinationen mit EDET, GDMP und HDT die besten Ergebnisse zeigten. Interessanterweise erzielen die Kombinationen mit dem aliphatischen HDT vergleichbare Haftfestigkeiten auf Aluminium und PP.

Mittels SEM wurden auf den Aluminiumfügeteilen hauptsächlich kohäsive Brüche beobachtet, während auf PP überwiegend adhäsive Brüche auftraten (vergl. Anhang Abschnitt 8.19). Die

Bruchflächen der DCA-Familie auf PP, die die Polymerbeschichtung trugen wurden außerdem mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Diese Werte wurden anschließend mit Kontaktwinkelmessungen auf mittels Schleuderbeschichtung (Spin Coating) beschichteten PP-Flächen verglichen (vergl. Abbildung 62). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Oberflächen, die nach den Haftungstests untersucht wurden, vermutlich eine etwas unebenere Oberfläche aufwiesen als die durch Spin Coating erstellten Proben. Dies könnte generell einen Einfluss auf die Bestimmung des Kontaktwinkels haben. Daher erfolgte die Messung für alle Untersuchungen als Mehrfachbestimmung auf verschiedenen Punkten der jeweiligen Oberflächen und die resultierenden vergleichbaren Standardabweichungen der Messreihen bestätigten, dass zumindest auf den jeweiligen Bruchflächen keine extremen Unterschiede der gemessenen Kontaktwinkel beobachtet wurden. Alle untersuchten Filme, die mittels Spin Coating an der Luftgrenzfläche erhalten wurden, zeigten einen deutlichen Unterschied des Kontaktwinkels zur nicht beschichteten PP-Oberfläche. Da die Kontaktwinkel unter 90° lagen, wiesen alle untersuchten Oberflächen generell benetzende Eigenschaften auf. Weiterhin konnte der direkte Einfluss der eingesetzten Dithiole auf den Kontaktwinkel beobachtet werden. Wie erwartet führten die theoretisch hydrophoberen TCC-Polymere Poly(DCA-HDT), Poly(DCA-BMT) und Poly(DCA-BDT) hierbei zu den größten Kontaktwinkeln von etwa 80° , also vergleichsweise unpolaren Beschichtungen. Während auf Poly(DCA-EDET) und Poly(DCA-DMP) mit etwa 62° signifikant geringere Kontaktwinkel beobachtet wurden. Die Untersuchung der Kontaktflächen nach der PP-Klebung zeigt jedoch ein anderes Bild. Im Vergleich zu den Kontaktwinkeln der Filme, die gegen Luft erstellt wurden, wiesen die gemessenen Kontaktwinkel der PP-Grenzfläche überwiegend höhere Kontaktwinkel auf, wobei der höchste Kontaktwinkel mit 92° für die Kombination aus DCA mit dem sehr hydrophilen DMP (Poly(DCA-DMP)) beobachtet wurde. Dies lässt vermuten, dass sich das Polymer im Klebprozess organisiert und mit den hydrophoben Anteilen zur PP-Grenzfläche orientiert, während die hydrophilen Anteile eher in den Klebstoffkörper zeigen, was eine gewisse Anpassungsfähigkeit für die Haftung der TCC-Polymere auf verschiedenen Oberflächen verspricht.

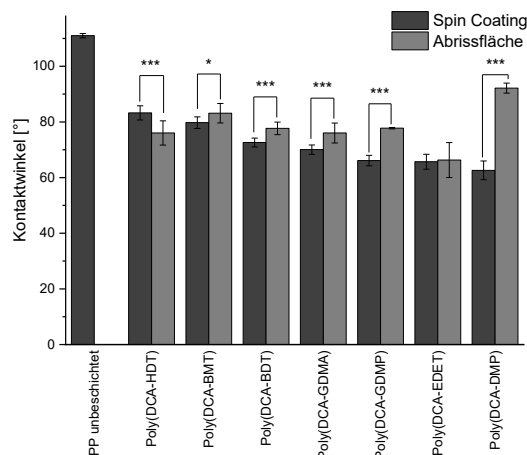


Abbildung 62. Kontaktwinkel (Wassertropfen) für ausgewählte TCC-Polymerfilme, die entweder durch Spin Coating an der Grenzfläche zu Luft oder als Abrissfläche nach der Klebung von PP erhalten wurden. Die dargestellten Datenbalken repräsentieren den Mittelwert und die Fehlerbalken die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4.

3.3.4 Unterwasserklebung ausgewählter TCC-Polymere

Die TCC-Polymere der synthetisierten Materialplattform stellen spannende Klebstoffe dar, die unter trockenen Bedingungen gute Haftungseigenschaften auf Aluminium und sogar auf dem anspruchsvollen Polypropylen zeigen (vergl. Abschnitt 3.3.3). Insbesondere die muschelinspirierten TCC-Gruppen im Rückgrat dieser Polymere, die im Polymerisationsprozess gebildet werden, erscheinen sehr vielversprechend für die Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen auf verschiedenen Materialoberflächen. Da im biologischen Muschelkleber die Catecholgruppen einen wichtigen Faktor für die Haftung unter nassen Bedingungen darstellen, wird im Folgenden auch die Unterwasserhaftfähigkeit der TCC-Polymere untersucht.

Um die Vergleichbarkeit mit bereits untersuchten Unterwasserhaftstoffen sicherzustellen, wurde hierfür das Verfahren von Wilker *et al.*^[210] adaptiert, wobei das TCC-Polymer als Lösung in Chloroform direkt unter Wasser auf ein Aluminiumsubstrat aufgetragen und anschließend mit einer zweiten Aluminiumplatte verklebt wurde (TCC-Polymerlösung: 60 μ L, $c = 750$ mg/mL, Klebefläche: 200 mm²; vergl. Abschnitt 5.11.6). Die Klebung wurde für 3 Tage bei 50 °C unter Wasser abgebunden. Nach der Entnahme der Proben aus dem Wasser wurden die Scherzugversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Chloroform wurde als Lösungsmittel eingesetzt, da es mit Wasser nicht mischbar ist und durch die höhere Dichte auf einer Oberfläche unter Wasser aufgetragen werden kann. Außerdem sollte Chloroform aufgrund des hydrophoben Charakters nicht zur Verdrängung der oberflächengebundenen Wassermoleküle auf dem Aluminium beitragen, sodass nur Klebstoffeffekte beobachtet werden würden.^[210] Generell sollte aber berücksichtigt werden, dass der chloroformbasierte Prozess zwar zur generellen Überprüfung des Konzeptes und der ersten Untersuchungen der Unterwasser(UW)-Haftungseigenschaften der TCC-Polymermatrix eingesetzt wird, es jedoch weiterer Optimierung bedarf, um UW-Klebesysteme zu ermöglichen, die zum Beispiel auch in biologischen Systemen eingesetzt werden könnten, in denen die Freisetzung von Chloroform problematisch wäre.

Da die TCC-Polymere für diesen Applikationsprozess in Chloroform löslich sein mussten, wurden zunächst Löslichkeitsversuche für die gesamte TCC-Polymermatrix durchgeführt (vergl. Tabelle E 34). Mit einer Konzentration von 100 mg/mL waren hierbei nur Poly(DCZ-EDET), Poly(DCB-EDET) sowie die Polymere der DCM-Familie mit Ausnahme der Kombinationen mit DTT und DMP in Chloroform löslich. Für die folgenden Nasshaftungsuntersuchungen wurden Poly(DCZ-EDET), Poly(DCB-EDET) und Poly(DCM-EDET) sowie Poly(DCM-BMT), Poly(DCM-GDMP) und Poly(DCM-HDT) eingesetzt. Hierdurch sollte sowohl der Einfluss der Variation des Dichinons, als auch der verschiedener Dithiole untersucht werden können.

Zunächst wurde die Anwendung von Poly(DCZ-EDET) als Unterwasserkleber (UW-Kleber) in reinem Wasser als auch in einer 599 mM NaCl-Meerwassermodelllösung auf Aluminiumsubstraten untersucht. Interessanterweise zeigte Poly(DCZ-EDET) vergleichbare Klebkräfte in Wasser und im Meerwassermodell, wobei Haftfestigkeiten von $0,40 \pm 0,26$ MPa und $0,39 \pm 0,15$ MPa beobachtet wurden. Da die Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen mit einer Substratoberfläche durch Wasser deutlich erschwert wird, ist es bemerkenswert, dass Poly(DCZ-EDET) unter nassen und salzhaltigen Bedingungen immer noch ~50 % der im modularen Ansatz unter Druck und erhöhter Temperatur erstellten Klebungen erreichte. Da alle beobachteten Brüche kohäsiver Natur waren, scheint Wasser

die Adhäsionsleistung von Poly(DCZ-EDET) nicht dramatisch zu stören, was darauf hindeutet, dass das TCC-Polymer in der Lage ist oberflächengebundenes Wasser zu verdrängen. Verschiedene Arbeitsgruppen berichteten bereits, dass Catechole eine wichtige Rolle in der Ausbildung von Adhäsionskräften unter Wasser spielen,^[67, 364, 365] sodass angenommen werden kann, dass im Falle der TCC-Polymere die TCCs einen deutlichen Einfluss auf die Unterwasserhaftung haben. Außerdem ist anzunehmen, dass der Abbindeprozess noch verbessert werden könnte, um eine bessere Kohäsion zu ermöglichen. Dies wurde auch durch ein Kontrollexperiment bestätigt, in dem Poly(DCZ-EDET) auf trockene Aluminiumsubstrate aufgebracht und die Klebung für 3 Tage bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Unter diesen Bedingungen wurde nur eine Haftfestigkeit von $0,19 \pm 0,07$ MPa beobachtet, die im Bereich der Haftfestigkeiten aus den Unterwasserklebetests liegt. Bei allen Scherzuguntersuchungen der UW applizierten TCC-Polymerklebstoffe werden große Standardabweichungen beobachtet und darüber hinaus variiert die Form der Kraft-Weg-Kurven, wobei scharfe Bruchereignisse auf das Vorliegen von steifen und spröden Klebstoffen deuten, während ein nicht scharfer Bruch auf einen weicheren Klebstoff hindeutet, der teilweise einen Scherfluss vor dem Bruch ermöglicht. Dies könnte auf Lösungsmittelreste zurückzuführen sein, die in der Klebstoffschicht verbleiben und als Weichmacher wirken können. Es ist bemerkenswert, dass die unter Meerwassermodellbedingungen abgebundenen Testreihen nur scharfe Bruchereignisse zeigen, während der größte Einfluss des verbleibenden Lösungsmittels beim Abbinden unter trockenen Bedingungen in dem Kontrollexperiment gefunden wurde (vergl. Abbildung 63). Dies legt nahe, dass bei diesem Abbindeprozess Wasser zur Entfernung des Lösungsmittels nützlich sein könnte und eine hohe Ionenstärke sogar die Glasbildung der Klebstoffschicht unterstützen könnte.

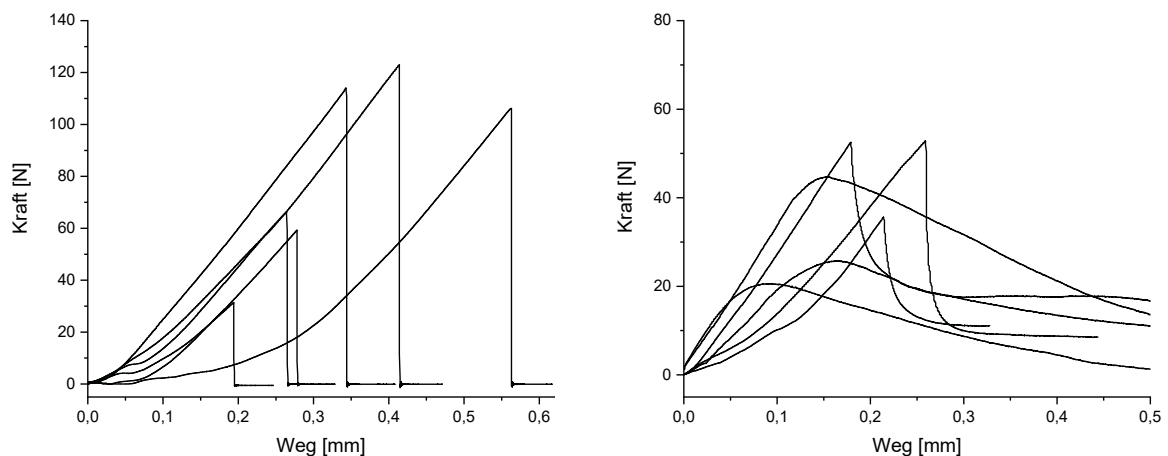


Abbildung 63. Kraft-Weg-Diagramme der Klebung von Aluminium mittels Poly(DCZ-EDET) unter Meerwassermodellbedingungen (links) und im trockenen Kontrollexperiment (rechts). (Applikationsprozess: TCC-Polymer $0,2 \text{ mg/mm}^2$, Abbinden für 3 Tage bei 50 °C und einer Belastung von 350 g; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/min}$).

Aufgrund der Ergebnisse, die mittels Poly(DCZ-EDET) bei der Klebung von Aluminium in verschiedenen Medien erhalten wurden, wurden Klebungen mit den sechs genannten TCC-Polymeren (Poly(DCZ-EDET), Poly(DCB-EDET), Poly(DCM-EDET), Poly(DCM-BMT), Poly(DCM-GDMP) und Poly(DCM-HDT)) unter Meerwassermodellbedingungen (599 mM NaCl in Reinstwasser) durchgeführt. In den Scherzugversuchen wurden für alle untersuchten TCC-Polymere Nasshaftkräfte nachgewiesen (vergl. Abbildung 64). Die meisten TCC-Polymere zeigten

Haftfestigkeiten von etwa 1 MPa, wobei Poly(DCM-EDET) mit $1,25 \pm 0,57$ MPa das beste Ergebnis erzielte. Nur für Poly(DCZ-EDET) wurde mit $0,55 \pm 0,22$ MPa eine signifikant geringe Haftfestigkeit ermittelt. Wie bereits im Falle der Aluminiumklebungen unter trockenen Bedingungen, wiesen die UW-Klebungen dieser TCC-Polymere überwiegend kohäsive Brüche auf (vergl. Abbildung E 97), was zeigt, dass die Meerwasserbedingungen die Adhäsion, also die Interaktion an der Klebstoff-Substrat-Grenzfläche, nicht dramatisch beeinträchtigen. Jedoch wiesen nicht alle Kraft-Weg-Diagramme scharfe Brüche auf, was darauf hinweist, dass der Abbindeprozess, insbesondere für Poly(DCM-HDT), noch optimiert werden könnte (vergl. Anhang, Abschnitt 8.21). Durch das hydrophobe Poly(DCM-HDT) scheint Chloroform deutlich effektiver gebunden zu werden als durch die anderen untersuchten TCC-Polymere.

Die Scherzugversuche der UW-Klebungen mit Poly(DCB-EDET), Poly(DCZ-EDET), Poly(DCM-EDET), Poly(DCM-BMT), Poly(DCM-GDMP) und Poly(DCM-HDT) ergaben Haftfestigkeiten von $0,99 \pm 0,29$ MPa, $0,55 \pm 0,22$ MPa, $1,25 \pm 0,57$ MPa, $1,02 \pm 0,58$ MPa, $1,02 \pm 0,59$ MPa und $1,17 \pm 0,39$ MPa. Damit erzielten diese TCC-Kleber in Unterwasserklebungen noch 45-94 % der Haftfestigkeit, die unter trockenen heißkleberartigen Bedingungen erreicht wurde. Hierbei ist insbesondere die UW-Haftfestigkeit von Poly(DCM-HDT) bemerkenswert, welches 94 % der zugehörigen Trockenhaftung aufwies. Für dieses Polymer wurde demnach nur ein geringer Einfluss des Wassers auf das Abbindeverhalten beobachtet, was auf die hydrophobe Natur des verwendeten aliphatischen Dithiols HDT zurückzuführen sein könnte. In diesem Zusammenhang erzielte Poly(DCM-GDMP), welches herausragende Trockenklebeleistung auf Aluminium zeigte, noch 45 % seiner unter heißkleberartigen Bedingungen erzielten Haftfestigkeit. Möglicherweise könnte diese Abnahme der Klebkraft auf den polaren Charakter des TCC-Polymers zurückzuführen sein, da es hierdurch vermutlich anfälliger für Wechselwirkungen mit Wasser ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein von Wasser, insbesondere einer Salzlösung als Modell für Meerwasser, die Haftung der in Chloroform löslichen TCC-Polymere nicht unterdrückt. Aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit der Polymere der DCM-Familie könnte dieses Dichinon ein guter Anfang für die weitere Untersuchung von UW-TCC-Polymerklebstoffen sein.

Mit diesen sechs TCC-Polymeren wurden bereits Polymere identifiziert, die Unterwasserhaftfestigkeiten aufweisen, die über denen anderer literaturbekannter muschelinspirierter Polymere liegen. Zum Beispiel beschrieben Wilker *et al.*^[210] hochmolekulare ($M_{w,app} = 84$ kg/mol) adhäsive Polymere mit Nasshaftkräften von $0,2 \pm 0,1$ MPa auf relativ vergleichbaren Aluminiumoberflächen. Beim Einsatz von poliertem Aluminium erzielten diese Polymere jedoch herausragende $3,0 \pm 0,4$ MPa, sodass für eine bessere Vergleichbarkeit auch der Einsatz polierter Aluminiumsubstrate für die Untersuchung der TCC-Polymere von großem Interesse wäre.

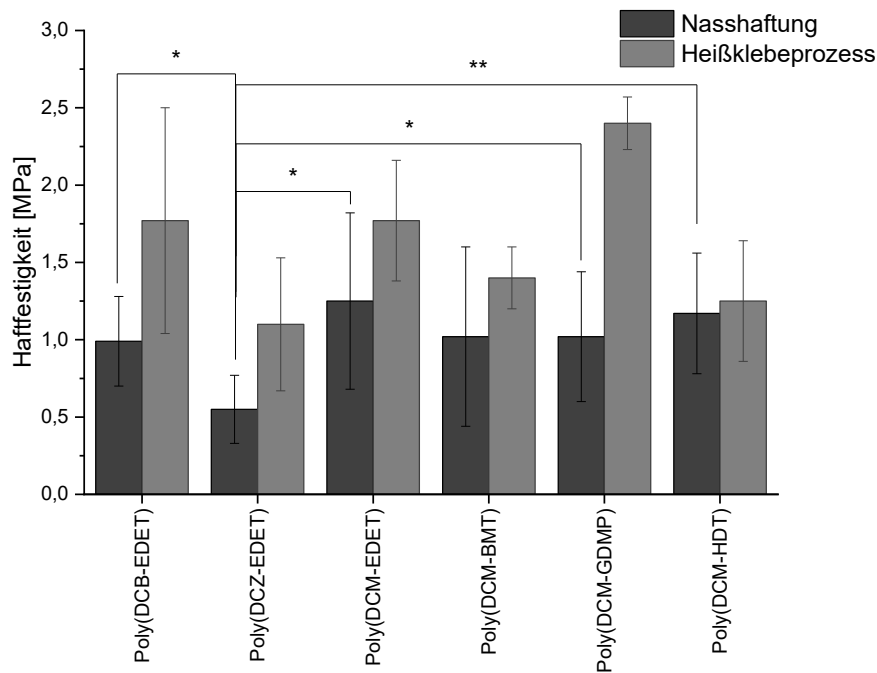


Abbildung 64. Vergleich der ermittelten Haftfestigkeiten der Klebung von Aluminium mit verschiedenen TCC-Polymeren nach dem Abbinden unter Wasser mit denen des Heißklebeprozesses (Applikationsprozess: Heißklebung: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Klebung unter Wasser: TCC-Polymer 0,2 mg/mm², Abbinden für 3 Tage bei 50 °C und einer Belastung von 350 g Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die dargestellten Datenbalken repräsentieren den Mittelwert und die Fehlerbalken die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

3.3.5 Kurzzusammenfassung

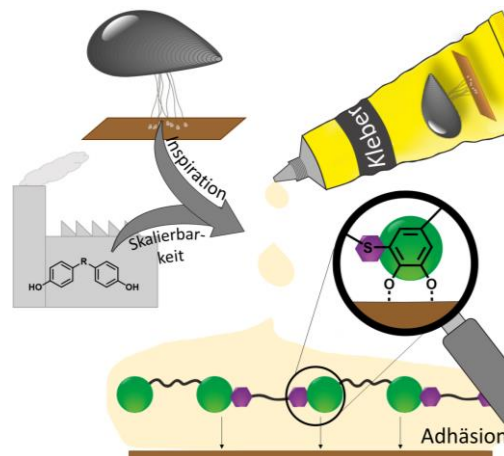


Abbildung 65. Die vollsynthetische MIPoly ermöglicht muschelinspirierte und skalierbare TCC-Polymerklebstoffe.

Nachdem die chemische Variante der MIPoly entwickelt und für vielfältige Monomerkombinationen eingesetzt wurde, wurden die synthetisierten TCC-Polymere im Hinblick auf ihre Material- und Haftungseigenschaften untersucht. Hierfür wurde am Beispiel von Poly(DCA-EDET) ein heißkleberartiger Applikationsprozess entwickelt, in dem das Polymer zunächst als Lösung in Aceton aufgetragen und die Klebung anschließend bei erhöhter Temperatur abgebunden wurde. In den Klebeversuchen zeigte dieses TCC-Polymer Haftfähigkeit auf Substraten aus Aluminium, Stahl

und Polyamid und sogar auf den anspruchsvollen Materialien Polypropylen und Polytetrafluorethylen.

Obwohl die Polymere der TCC-Polymerbibliothek, je nach eingesetzten Monomeren, deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften, wie z.B. den Glasübergangstemperaturen und Molekulargewichte, aufwiesen, konnte das für Poly(DCA-EDET) entwickelte Klebverfahren auf die TCC-Polymere der synthetisierten Materialplattform übertragen werden. Die erzielten Haftfestigkeiten auf Aluminium und Polypropylen hingen hierbei von dem Molekulargewicht, der T_g sowie der Rückgratstruktur des jeweiligen TCC-Polymers ab. Letztendlich wurden Haftfestigkeiten von 2,40 MPa auf Aluminium und 1,26 MPa auf PP erzielt. Aufgrund der bekannten Wechselwirkungen von Catecholen mit Metalloxidoberflächen ist es wenig überraschend, dass die höchsten Haftkräfte der TCC-Polymere auf Aluminium gefunden wurden. Dennoch waren die Klebungen auf PP bemerkenswert, da es sich um ein Material mit geringer Oberflächenenergie handelt, dessen Klebung generell herausfordernd ist.

Neben den Klebeversuchen unter trockenen Bedingungen konnten für einige der TCC-Polymere auch Aluminium-Klebeversuche unter Wasser durchgeführt werden, wobei in Meerwassermodelllösungen Nasshaftkräfte der TCC-Polymere von bis zu 1,25 MPa beobachtet wurden. Besonders bemerkenswert ist hierbei, dass unter nassen Bedingungen immer noch Haftfestigkeiten erzielt wurden, die 45-94 % der unter trockenen und heißkleberartigen Bedingungen ermittelten Haftfestigkeiten entsprachen.

3.4 Perspektiven zur Ausweitung der MIPoly

Die vollsynthetische Variante der MIPoly ermöglicht den einfachen Zugang zu vielfältigen TCC-Polymeren. Die Robustheit und der generische Charakter dieses Syntheseansatzes konnten im Abschnitt 3.2.5.3 gezeigt werden, indem 5 verschiedene Dichinone mit 8 kommerziell verfügbaren Dithiolen polymerisiert wurden, wodurch eine Materialplattform von 40 verschiedenen Polymeren erhalten wurde. Diese universelle Einsetzbarkeit der vollsynthetischen MIPoly eröffnet vielfältige Möglichkeiten für eine Aufweitung der Materialplattform der TCC-Polymere. Zum einen könnte der Einsatz einer Mischung verschiedener Dithiol- oder Dichinonmonomere die Möglichkeit eröffnen makroskopische Eigenschaften der TCC-Polymere, wie zum Beispiel die T_g , maßzuschneidern und auf gewünschte Anwendungen hin zu optimieren. Zum anderen wäre der Einsatz von tri-, tetra-, oder multi-funktionalen Monomeren möglich. Je nach Anteil dieser multi-funktionalen Monomere im finalen TCC-Polymer würden verzweigte oder vernetzte Systeme erhalten. Dieser Ansatz stellt eine interessante Möglichkeit dar, um gezielt die kohäsiven Eigenschaften der TCC-Polymere zu verbessern. Weiterhin eröffnet der modulare Ansatz der hier entwickelten MIPoly auch Möglichkeiten für den Einsatz von biobasierten Monomerausgangsverbindungen. So wären verschiedene in der Natur vorkommende phenol- oder catecholtragende Substanzen potenzielle Ausgangsverbindungen für umweltfreundlichere Haftsysteme auf nachwachsender Rohstoffbasis. Im Folgenden werden erste Untersuchungsansätze zu Ausweitungsmöglichkeiten des MIPoly-Prozesses vorgestellt.

3.4.1 „Copolymere“ durch die Kombination verschiedener Dithiole

Im Abschnitt 3.3.2 wurden die Materialeigenschaften der TCC-Polymermatrix untersucht. Wie erwartet hatten die jeweils eingesetzten Monomere einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der untersuchten TCC-Polymeren. Dies wirft die Frage auf inwieweit Eigenschaften, wie z.B. die niedermolekularen Anteile, die T_g , oder das Molekulargewicht, durch die Kombination verschiedener Dithiole oder verschiedener Dichinone gezielt angepasst werden könnten. In einer Copolyaddition würden hierdurch „Copolymere“ erhalten werden, in denen die Dithiol- bzw. Dichinonmischung bei vergleichbarer Reaktivität statistisch eingebaut würden. Dies würde die Materialplattform möglicher TCC-Polymeren deutlich erweitern, ohne, dass weitere Monomere benötigt würden. Um die generelle Möglichkeit einer Polymerisation mit solchen Monomermischungen auszuloten, wird dieser Ansatz im Folgenden anhand der Polymerisation von DCA mit verschiedenen Anteilen an EDET und BMT grundlegend untersucht. Die synthetisierten TCC-Polymeren werden dann im Hinblick auf ihre Materialeigenschaften und Klebfähigkeit untersucht.

Zunächst wurden „Copolymere“ Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) mit den Stoffmengenanteilen $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ und $1,00$ synthetisiert. Die Polymerisation wurde mit einer finalen DCA-Konzentration von $0,15 \text{ mol/L}$ in NMP bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierfür wurde DCA zunächst in NMP gelöst und anschließend mit einer Lösung der Dithiole in einem konstanten Volumen an NMP versetzt. So wurde sichergestellt, dass die Zugabe der Dithiole als homogene Mischung und gleichzeitig erfolgte. Nach 15 min bei Raumtemperatur wurden die TCC-Polymeren durch Fällung in wässrigem Methanol aufgereinigt. Hierbei wurden für alle Variationen mittels GPC Molekulargewichte zwischen $M_{w,app} = 8,5 \text{ kg/mol}$ und $M_{w,app} = 9,7 \text{ kg/mol}$ ermittelt, wobei die Dispersität im Mittel bei $\bar{D} = 1,7$ lag (vergl. Tabelle E 38). Eine qualitative Aussage über den variierenden Einbau beider Dithiole im isolierten Polymer konnte durch IR-Messungen erhalten werden (vergl. Abbildung E 98). Hierbei wird in den isolierten TCC-Polymeren mit steigendem EDET-Anteil eine Intensitätszunahme der Schwingungsbande bei 2869 1/cm sowie bei 1092 1/cm beobachtet, die den CH_2 - sowie C-O-C-Schwingungen des Ethersegments zugeordnet werden können. Gleichzeitig wird die Abnahme der Signalintensität bei 1697 1/cm und 1642 1/cm beobachtet. In diesem Bereich wäre die Absorption der aromatischen Systeme zu erwarten. Mittels NMR-Spektroskopie konnten die unterschiedlichen Anteile der in die isolierten TCC-Polymeren eingebauten Dithiole auch quantitativ bestimmt werden (vergl. Abbildung E 99). Hierbei ergab der Vergleich der Integrale der Protonen am α -C-Atom der Thiolgruppe des EDETs mit den aromatischen Protonen des BMT für die verschiedenen isolierten TCC-Polymeren EDET-Stoffmengenanteile von $0 \%, 30 \%, 56 \%, 80 \%$ und 100% . Die beobachtete Abweichung von dem eingesetzten Dithiolverhältnis ist mit etwa 5% relativ gering und liegt im Bereich des Fehlers der Messmethode. Dies bestätigt zunächst, dass die MIPoly generell auch mit einem Dithiolmonomergemisch durchgeführt werden kann.

Die thermische Stabilität dieser TCC-„Copolymere“ ist hoch und die maximalen Abbauraten, die mittels TGA ermittelt wurden, liegen im Bereich von 324° bis zu 347°C , wobei diese Temperatur mit zunehmendem BMT-Anteil leicht abnimmt. Es wurde ein starker Einfluss des variierenden Dithiolanteils auf die Glasübergangstemperatur (T_g) dieser TCC-Polymeren beobachtet (Abbildung 66). Mit steigendem EDET-Anteil nimmt T_g ab, sodass für 0% EDET die T_g bei 99°C liegt und über

92 °C für 25 %, 87 °C für 50 % und 69 °C für 75 % auf 59 °C für 100 % EDET absinkt. Dass hierbei jeweils nur eine T_g beobachtet wird, ist ein Hinweis darauf, dass die beiden Dithiole statistisch in das Polymerrückgrat eingebaut wurden und es nicht zur Ausbildung von Block-Copolymeren und damit zur Mikrophasenseparation im Polymer kommt. Die Abhängigkeit der ermittelten T_g -Werte von der Zusammensetzung der Copolymere folgt hierbei dem generellen Trend der Fox-Beziehung (Gl. 5, Abbildung 66).^[366]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Gl. 5}$$

T_g = Glasübergangstemperatur, T_{gx} = T_g des Reinpolymers mit dem Monomer x, w_x = Massenanteil des Monomers x

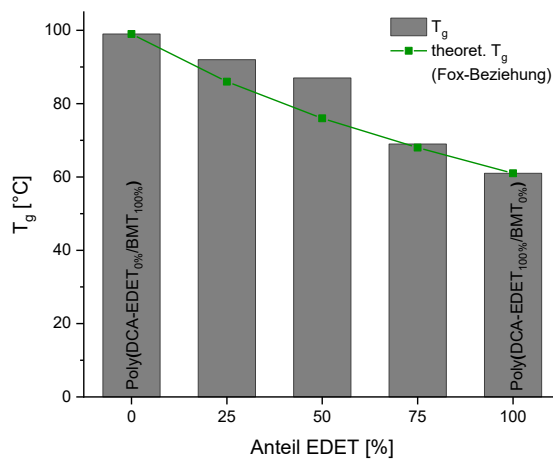


Abbildung 66. Glasübergangstemperaturen der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) mit den eingesetzten EDET-Stoffmengenanteilen von $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ und $1,00$ und die theoretische T_g gemäß der Fox Beziehung (vergl. Gl. 5, berechnet für die in der Synthese eingesetzten Dithiolverhältnisse).

Anschließend wurden die synthetisierten TCC-„Copolymere“ mit verschiedenen Anteilen der Dithiole EDET und BMT im Hinblick auf die Haftfestigkeit auf Aluminium und PP in Scherzugversuchen untersucht. Die Klebung der Fügebauteile erfolgte vergleichbar zu Kapitel 3.3.3 im Schmelzklebprozess. Dabei wurden sowohl auf Aluminium als auch auf PP tendenziell abnehmende Haftfestigkeiten der TCC-Polymere mit abnehmendem EDET-Anteil beobachtet (vergl. Abbildung 67). Hierbei fiel die Haftfestigkeit auf Aluminium ausgehend von $1,43 \pm 0,23$ MPa für Poly(DCA-EDET_{100%}/BMT_{0%}) auf $1,03 \pm 0,18$ MPa für Poly(DCA-EDET_{25%}/BMT_{75%}) bzw. $0,53 \pm 0,08$ MPa für Poly(DCA-EDET_{0%}/BMT_{100%}). Auf PP variierten die Werte zwischen $0,92 \pm 0,14$ MPa für Poly(DCA-EDET_{100%}/BMT_{0%}) und $0,60 \pm 0,14$ MPa sowie $0,63 \pm 0,13$ MPa im Fall von Poly(DCA-EDET_{25%}/BMT_{75%}) und Poly(DCA-EDET_{0%}/BMT_{100%}). Wie bereits bei der Untersuchung der TCC-Polymermatrix wird auch hier ein deutlich positiver Einfluss der abnehmenden T_g auf die Hafteigenschaften in dem eingesetzten Scherzugaufbau beobachtet, wobei die Abnahme der T_g mit der Zunahme des Anteils des flexiblen EDET einhergeht.

Die Kombination verschiedener Dithiolmonomere stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, um Eigenschaften der TCC-Polymere, wie die T_g , zu definieren, um so TCC-Materialien auf bestimmte Anwendungsfenster anpassen zu können.

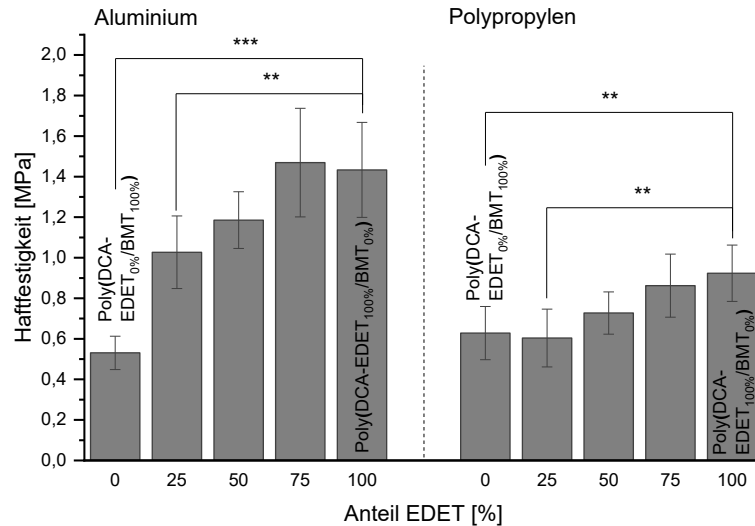


Abbildung 67. Scherzuguntersuchungen der „TCC-Copolymere“ mit unterschiedlichem Anteil an EDET und BMT auf Aluminium und Polypropylen (Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die dargestellten Datenbalken repräsentieren den Mittelwert und die Fehlerbalken die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

3.4.2 Untersuchung von verzweigten Polymersystemen

Nachdem gezeigt werden konnte, dass auch verschiedene Dithiole in der MIPoly kombiniert werden können, wird der Einsatz dieses Ansatzes zur Synthese verzweigter Systeme untersucht. Gezielte Verzweigungen können theoretisch durch den Einsatz von Tri- oder Multithiolkomponenten erreicht werden (vergl. Abbildung 68). Der Einbau von Verzweigungen könnte eine Möglichkeit sein, um die Kohäsion des TCC-Polymerklebers Poly(DCA-EDET) zu verbessern, welche in den bislang untersuchten TCC-Systemen den begrenzenden Faktor in der Klebung von Aluminium- und Stahlfügeteilen darstellte.

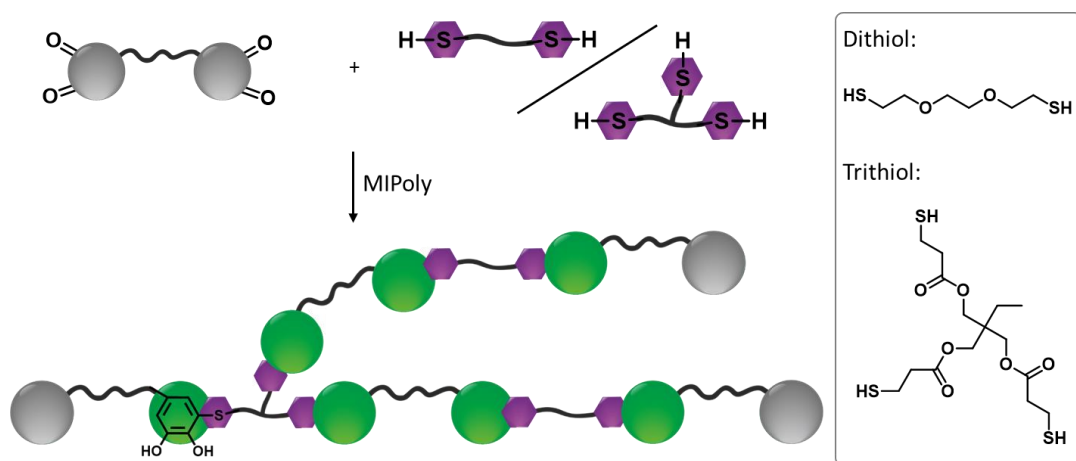


Abbildung 68. Schematische Illustration der MIPoly bei gleichzeitigem Einsatz von Di- und Trithiolen (links) und die Struktur der eingesetzten Thiolmonomere (rechts).

Als Testsystem wurde das TCC-Polymer aus DCA und EDET ausgewählt. In der Synthese wurden definierte Anteile des EDET-Monomers durch das Trithiol (TT) Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) (vergl. Abbildung 68) ersetzt, sodass das Chinon-Thiol-Verhältnis von 1:1

beibehalten wurde. Das Dichinon wurde in NMP vorgelegt und mit einer Lösung der einzusetzenden Dithiole versetzt, wodurch die finale Dichinonkonzentration 0,14 mol/L betrug. Nach 15 min Reaktionszeit wurde in wässrigem Methanol gefällt. Die Niederschläge wurden mittels GPC untersucht.

Alle synthetisierten TCC-Polymere waren gut löslich und filtrierbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine vernetzten Polymere gebildet wurden. In GPC-Untersuchungen zeigten diese TCC-Polymere mit steigendem TT-Anteil eine Zunahme des Molekulargewichts von $M_{w,app} = 7,0$ kg/mol für Poly(DCA-EDET_{100%}/TT_{0%}) bis hin zu $M_{w,app} = 14,0$ kg/mol für Poly(DCA-EDET_{80%}/TT_{20%}) (vergl. Abbildung 69). Der Einbau des Trithiols konnte für Poly(DCA-EDET_{95%}/TT_{5%}) und Poly(DCA-EDET_{80%}/TT_{20%}) mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden, jedoch wurden hierbei nur 3 % bzw. 12 % des Trithiols nachgewiesen, was 60 % des erwarteten Wertes entspricht (vergl. Abbildung E 100). In TGA-Analysen wurden für diese Polymere maximale Abbauraten im Bereich von 339 °C bis 351 °C ermittelt und die Glasübergangstemperaturen dieser Polymerfamilie lag im engen Bereich von 57 °C und 66 °C. Die in den GPC-Chromatogrammen beobachtete Zunahme des Molekulargewichts beim Einsatz des TTs wurde erwartet. Zusätzlich bestätigten die NMR-Untersuchungen, dass ein gewisser Anteil des TTs ins TCC-Polymer eingebaut werden konnte. Da diese TCC-Polymere trotz des Einsatzes des TTs verarbeitbar waren, wurden Klebeversuche durchgeführt, um den Einfluss des TTs zu untersuchen.

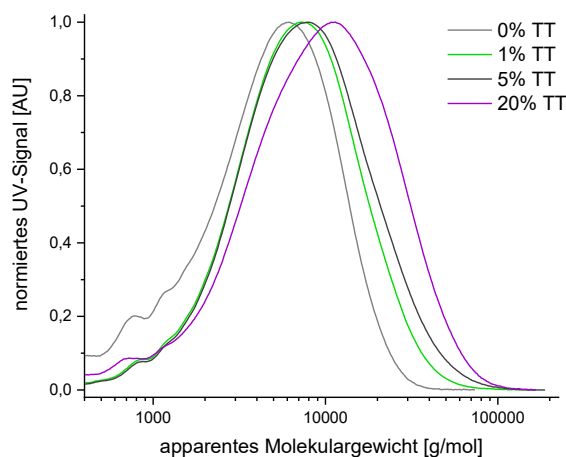


Abbildung 69. GPC-Massenverteilung der verzweigten TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/TT_{1-x}) mit den dargestellten Anteilen des Trithiols.

Das Set verzweigter TCC-Polymere und der nicht verzweigten Kontrolle wurde in Scherzugexperimenten im Hinblick auf ihre Klebeeigenschaften untersucht. Als Substrat wurden Aluminiumfügeteile eingesetzt, die nach AAV 7 (vergl. Abschnitt 5.3.6) vorbehandelt und verklebt wurden. Da die TCC-Polymere in Klebeversuchen auf Aluminium durchweg ein kohäsives Versagen aufwiesen, wurde erwartet, dass die Verzweigungen und die damit verbesserte Kohäsion die erzielbaren Haftfestigkeiten auf Aluminium erhöhen würden. Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Abbildung 70 dargestellt. Das hier eingesetzte unverzweigte TCC-Polymer Poly(DCA-EDET_{100%}/TT_{0%}) erzielte eine Haftfestigkeit von $1,33 \pm 0,33$ MPa. Der Einsatz von 1 % des Trithiols führte zu einem signifikanten Anstieg der Haftfestigkeit auf $2,05 \pm 0,17$ MPa. Bei höheren Anteilen des Trithiols scheint die Haftfestigkeit wieder abzunehmen, sodass bei 20 % Trithiol nur noch $1,38 \pm 0,46$ MPa beobachtet werden konnten. Bemerkenswert ist hierbei, dass Poly(DCA-

EDET_{80%}/TT_{20%}) deutlich niedrigere Haftfestigkeiten als Poly(DCA-EDET_{99%}/TT_{1%}) aufwies, obwohl das Molekulargewicht bei dem TCC-Polymer mit dem höheren TT-Anteil deutlich über dem mit 1 % Trithiol lag. Dies bestätigt den positiven Effekt, der für geringe Verzweigungsgrade beobachtet wurde. Demnach liegt hier scheinbar ein Optimum der erzielten Klebkraft für geringe TT-Anteile vor. Möglicherweise führen geringe Verzweigungsgrade zu einer verbesserten Verklammerung der Polymere in der Klebstoffschicht, wodurch ein positiver Effekt auf die Kohäsion resultieren würde, während der hohe Verzweigungsgrad die Interaktion verschiedener Ketten verringern und damit den inneren Zusammenhalt des Klebstoffes beeinträchtigen könnte.

Der gezielte Einbau von Verzweigungen durch den Zusatz von Trithiolen zu Polymeren aus DCA und EDET ist sehr vielversprechend für eine weitere Verbesserung der Klebkraft der TCC-Polymere und könnte in weiteren Arbeiten tiefergehend untersucht werden. Neben dem für diese erste Untersuchung eingesetzten Trithiol Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) mit einem Molekulargewicht von 399 g/mol, könnten auch andere Tri- oder Multithiole variierender Molekulargewichte eingesetzt und untersucht werden. Verschiedene Multithiole sind großtechnisch verfügbar und wurden unter anderem bereits als Härter bzw. Vernetzer in einigen Polymeranwendungen eingesetzt.^[367-370]

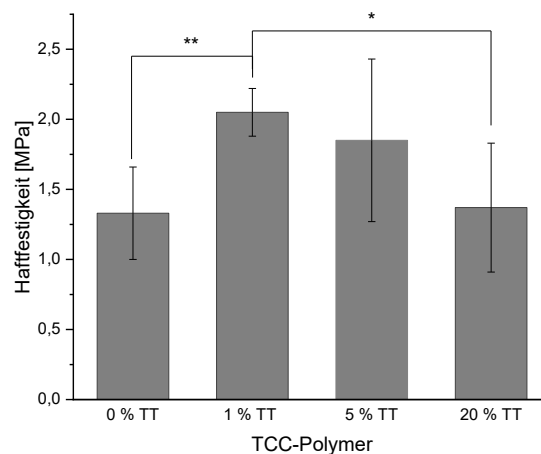


Abbildung 70. Scherzuguntersuchungen der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) mit variierendem Anteil des Trithiols (TT, Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat)) auf Aluminiumfügeteilen (Applikationsprozess: TCC-Polymer 0,02 mg/mm², Abbinden für 15 min bei 120 °C und einer Belastung von 1×10³ kg; Messung mit einer Scherzuggeschwindigkeit von 0,05 mm/min. Die dargestellten Datenbalken repräsentieren den Mittelwert und die Fehlerbalken die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe. Die statistische Signifikanz wurde mittels t-Test (Student) ermittelt, vergl. Abschnitt 5.4).

3.4.3 Untersuchung der Einsetzbarkeit biobasierter Monomerausgangsverbindungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen stammen überwiegend aus der Bachelorarbeit von Dominik Hoch.^[371]

Die bisphenolbasierte MIPoly ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl verschiedener TCC-Polymere. Da einige Vertreter der Bisphenol-Familie aber aufgrund ihrer endokrin wirkenden Eigenschaften als bedenklich eingestuft wurden, wären biofreundliche Monomeralternativen für die MIPoly, zusätzlich zu der etablierten Bisphenolplattform wünschenswert. Außerdem könnte der Einsatz natürlich vorkommender und nachwachsender Rohstoffe eine nachhaltige MIPoly und so den Zugang zu biobasierten Haftpolymeren ermöglichen.

Generell kommen für den Einsatz als Monomer in der MIPoly alle natürlichen Strukturen in Frage, die mindestens zwei Phenole oder phenolartige Gruppen tragen, welche zu Chinonen oxidiert werden können. Hierzu gehören zum Beispiel Curcumin, Resveratrol, Pinoresinol, Matairesinol, Epigallocatechingallat sowie Tanninsäure und Lignin (vergl. Abbildung 71). Von dieser Auswahl sind Tanninsäure, die Gallatgruppen trägt, und Lignine, die verschiedene phenolische Fragmente wie zum Beispiel *ortho*-Methoxyphenole aufweisen, gut verfügbar. Dies machte die Untersuchung möglicher Anwendungen für diese potentiellen Rohstoffe hochinteressant und führte bereits zu vielfältigen Untersuchungen für deren Einsatz in Polymeren, Beschichtungen oder Klebstoffen.^[286, 287, 372-378] So fällt zum Beispiel Lignin in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Papierherstellung an und im Jahr 2002 wurden davon nur etwa 1-2 % weiterverwertet.^[379, 380] Allerdings ist, aufgrund vielfältiger Fortschritte im Bereich der Aufarbeitung von Lignin, zu erwarten, dass Ligninfragmente konstanter Qualität in näherer Zukunft einen gut verfügbaren Rohstoff darstellen werden.^[381, 382]

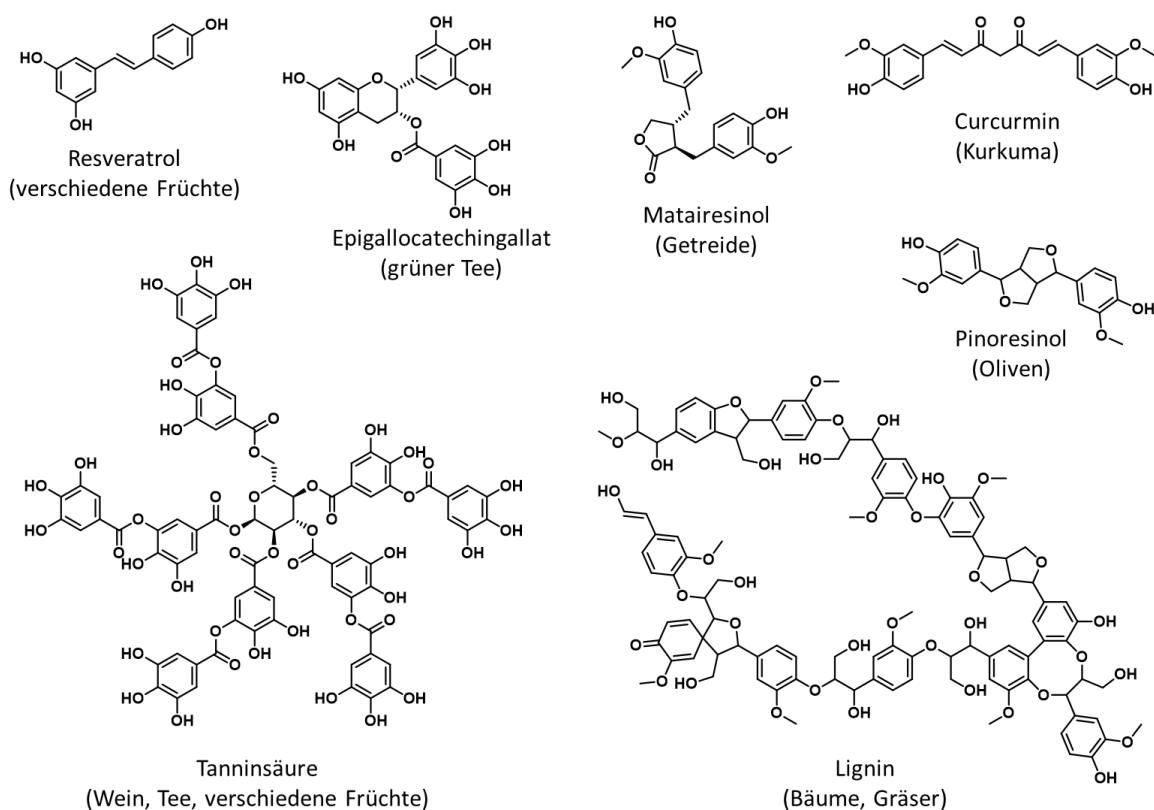


Abbildung 71. Beispiele natürlich vorkommender phenolartiger Substanzen und deren Vorkommen.^[383-393]

ortho-Methoxyphenole, die auch in Ligninfragmenten vorliegen, können zum Beispiel mit IBX zu Chinonen umgesetzt werden,^[88] was diese zu potentiellen Monomeren für die MIPoly macht. In Ligninfragmentgemischen ist die Anzahl der je Molekül enthaltenen reaktiven Einheiten allerdings nicht bekannt und kann stark variieren, sodass beim Einsatz dieser Monomeralternative mit einer Verzweigung bzw. Vernetzung der TCC-Systeme zu rechnen wäre. Generell könnten aber auch diese undefinierten Ligninfragmentgemische potenzielle Monomere darstellen, wenn die einzusetzenden Thioläquivalente für jede Charge untersucht bzw. optimiert würden.

Im Folgenden wird die Aktivierung von *ortho*-Methoxyphenolen und die Thiol-Addition an die gebildeten Chinone zunächst anhand einer niedermolekularen Mustersubstanz untersucht.

Anschließend werden Lignin-Modellpolymere synthetisiert, die definierte Anteile der *ortho*-Methoxyphenolgruppen tragen. Diese werden oxidativ aktiviert und hinsichtlich der MIPoly mit einem Dithiolmakromonomer untersucht (vergl. Abbildung 72).

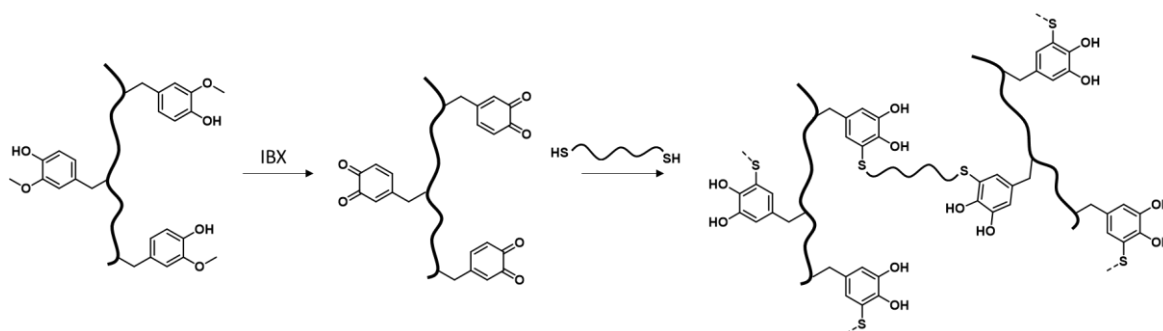
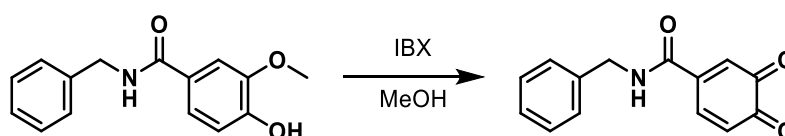


Abbildung 72. Schematische Darstellung der MIPoly von Lignin-Musterpolymeren mit HS-PEG-SH-Makromonomeren.

3.4.3.1 Untersuchung des Einsatzes von *ortho*-Methoxyphenolen anhand einer niedermolekularen Mustersubstanz

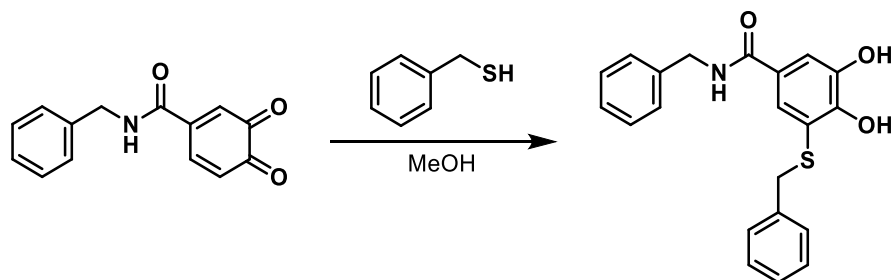
Als niedermolekulare Testsubstanz zur Untersuchung der Aktivierbarkeit einer *ortho*-Methoxyphenolkomponente mit IBX wurde das Vanillinsäurederivat *N*-Benzylvanillinamid eingesetzt (Schema 12), welches durch Kupplung mittels O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium-hexafluorphosphat (HATU) und 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT) aus Vanillinsäure und Benzylamin erhalten wurde (vergl. Abschnitt E 5.12.5.1). Wie bereits für BPA, wurde die Oxidation in Methanol durchgeführt (vergl. Abbildung E 103). Im Gegensatz zur Oxidation von BPA waren hierbei bereits 1,1 Äquivalente IBX je reaktiver Einheit ausreichend, um innerhalb von 10 min den vollständigen Umsatz des *ortho*-Methoxyphenols zu erzielen. Während der Einsatz von 1,0 Äquivalenten die Reaktionszeit auf 30 min verlangsamte, führte eine weitere Erhöhung der eingesetzten Äquivalente nicht zu einer deutlichen Beschleunigung der Oxidation, weshalb der Einsatz von 1,1 Äquivalente als Standardmethode für die Oxidation der Lignin-Modelle gewählt wurde.



Schema 12. Reaktionsschema zur Oxidation des *N*-Benzylvanillinamids zum Chinon.

N-Benzylvanillinamid wurde auch eingesetzt, um die Addition von Monothiolen an das gebildete Chinon zu überprüfen. Hierfür wurden einem Oxidationsgemisch nach 15 min Reaktionszeit ein Äquivalent Benzylmercaptan zugesetzt (Schema 13). Das Reaktionsgemisch wurde nach 15 min mittels UPLC analysiert (Abbildung 73) und zeigte einen deutlichen Umsatz des Chinons. Dass ein Äquivalent des Thiols hierbei nicht für den vollständigen Umsatz ausreichte, kann dadurch erklärt werden, dass es auch zur Bildung geringer Anteile an zweifach und sogar dreifach umgesetzten Produkt kam. Außerdem lagen im Reaktionsgemisch noch oxidative Bedingungen vor, die höchstwahrscheinlich mit der Ausbildung von Disulfidbrücken zu Nebenreaktionen des Thiols führten. Generell konnte auch für dieses System gezeigt werden, dass sowohl die Oxidation mittels

IBX als auch die anschließende Thioladdition schnell ablaufen und diese damit vielversprechende Reaktionen für den Einsatz in polymeren Lignin-Modellen darstellen.



Schema 13. Reaktionsschema zur Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan an die oxidierte Mustersubstanz.

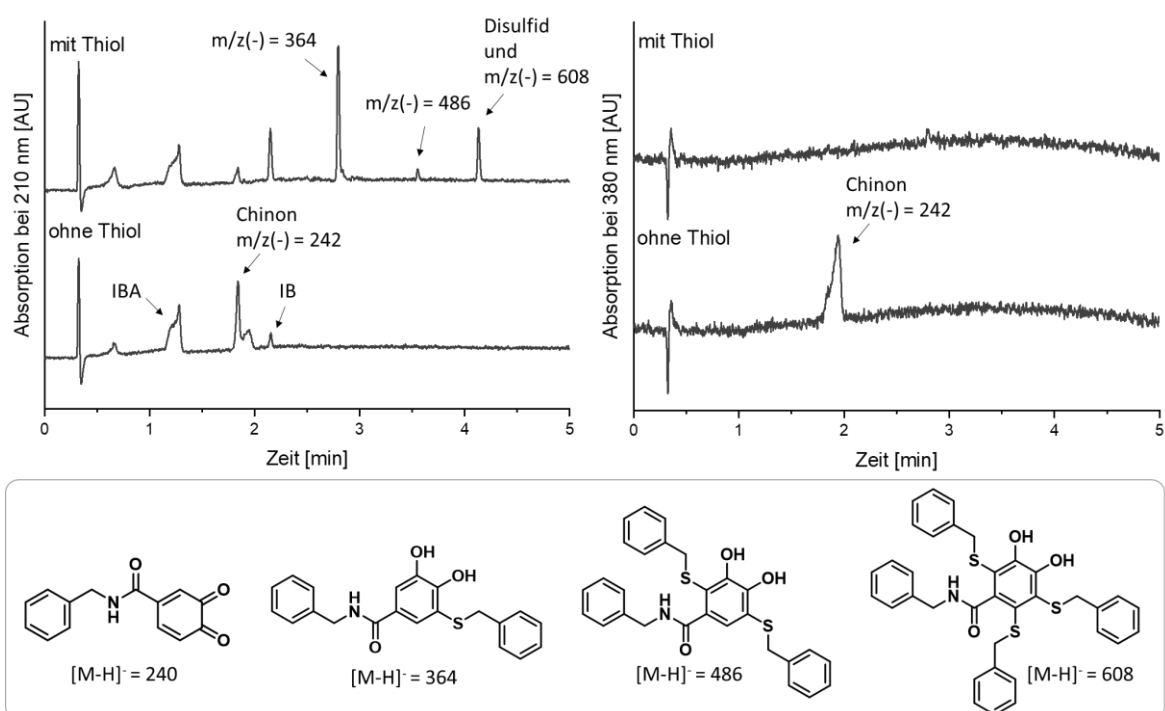
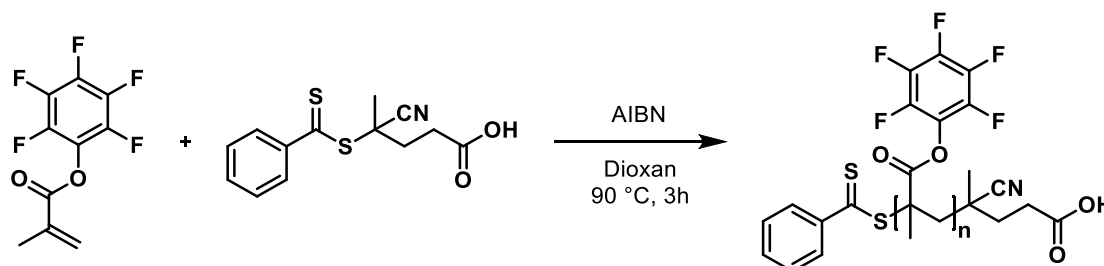


Abbildung 73. UPLC-ESI-MS Chromatogramme (oben links: bei 210 nm, oben rechts: bei 380 nm) der Addition von Benzylmercaptan an das oxidierte niedermolekulare Ligninmuster und die mittels ESI-MS im negativen Modus zugeordneten Strukturen (unten). Die m/z -Werte für das Chinon (gefunden: $m/z(-) = 242, 12$; berechnet: $m/z(-) = 240, 06$) weichen um $\Delta = 2$ m/z voneinander ab. Diese Abweichung wird vermutlich durch elektrochemische Prozesse während der Ionisation verursacht.^[330] Die Reaktion mit dem Thiol und die Absorption der oxidierten Spezies bei 380 nm bestätigt das Vorliegen des Chinons. Bei IBA (Iodosobenzoesäure) und IB (Iodbenzoesäure) handelt es sich um Nebenprodukte der IBX Oxidation. (Gradient: 10-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS. Die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).

3.4.3.2 Synthese der polymeren Lignin-Modelle

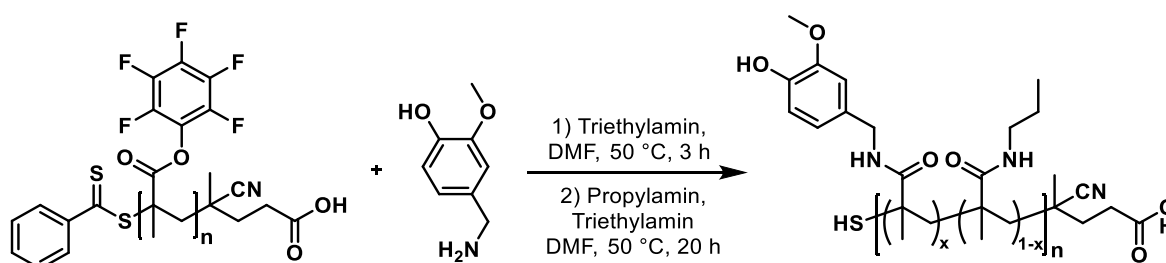
Um polymere Lignin-Modelle zu synthetisieren, die einen definierten Anteil der mit IBX aktivierbaren *ortho*-Methoxyphenolkomponente tragen, wurde die von Theato *et al.*^[394, 395] weitgehend untersuchte Chemie der Polypentafluorphenylmethacrylate (Poly(PFPMA)) eingesetzt (Schema 14). Hierbei handelt es sich um Aktivesterpolymere, die durch die Umsetzung mit Aminen funktionalisiert werden können. Zunächst wurde Poly(PFPMA) in einer RAFT-Polymerisation mit

4-Cyano-4-(phenylcarbo-thiolythio)pentansäure als Kettenübertragungsreagenz (chain-transfer-agent, CTA) bei 90 °C in Dioxan synthetisiert, wobei ein Monomer:CTA:Azobis(isobutyronitril) (AIBN) Verhältnis von 220:10:5 nach 3 h zu einem Umsatz von 75 % und einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 20 führte.



Schema 14. Reaktionsschema der RAFT-Polymerisation des Aktivesterpolymers Poly(PFPMA).

Die Aktivestergruppen der so erhaltenen Polymere wurden mit Vanillylaminhydrochlorid unter Zusatz von Triethylamin substituiert, wobei ein Funktionalisierungsgrad von 10 %, 20 % oder 30 % angestrebt wurde (Schema 15). Bei einem Funktionalisierungsgrad von 10 % sollte damit jede Polymerkette im Schnitt zwei reaktive Einheiten erhalten. Da aber auch hier eine statistische Verteilung erwartet wurde, wurden auch höhere Substitutionsgrade synthetisiert, um Kettenabbrüche zu vermeiden, die durch nur einfach substituierte Ketten auftreten könnten. Die nicht mit Vanillylamin (VA) substituierten Aktivestergruppen wurden anschließend mit einem Überschuss an Propylamin (PA) umgesetzt. Die gebildeten Polymere Poly(VA_xMA) mit dem Vanillylaminanteil von x %, wurden durch Fällung in NaCl-Lösung und Ameisensäurelösung aufgereinigt und isoliert. Die Substitution der Aktivestergruppen wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt (vergl. Tabelle E 43 und Abbildung E 102) und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere Poly(VA_xMA) mit x = 10 %, 20 % und 30 % mittels GPC untersucht (Abbildung 74). Hierbei wird für alle mit VA substituierten Systeme mit $M_{p,app} = 4,8 - 5,1$ kg/mol ein geringeres apparentes Molekulargewicht beobachtet als für das nicht substituierte Poly(PFPMA) mit $M_{p,app} = 5,6$ kg/mol. Dies ist konsistent mit dem Austausch der Pentafluorophenolgruppe mit einer molekularen Masse von 252 g/mol durch die deutlich leichteren Amine (Propylamin mit 59 g/mol und Vanillylamin mit 153 g/mol) sowie der Aminolyse des Raftreagenzes und bestätigt damit die in Schema 15 beschriebene Substitutionsreaktion.



Schema 15. Reaktionsschema zur Substitution der Aktivestergruppen im Poly(PFPMA) mit Vanillylamin und Propylamin.

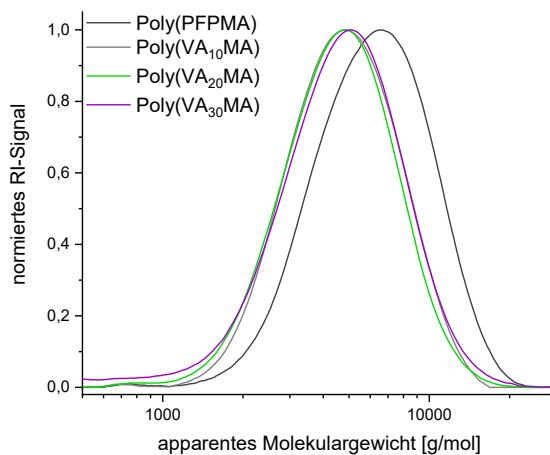
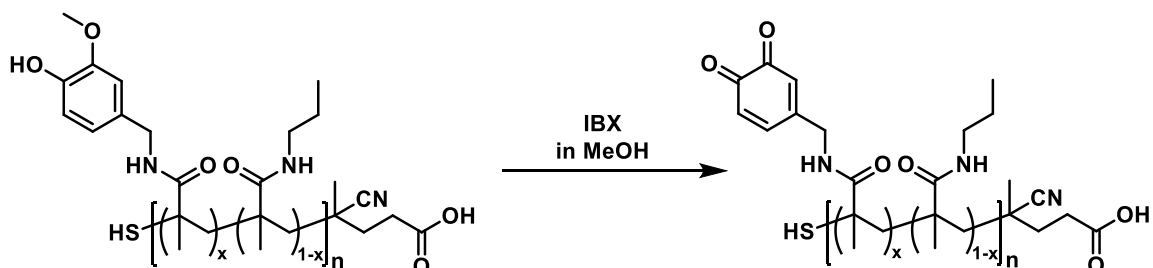


Abbildung 74. GPC-Massenverteilungen (RI-Signal) der Ligninmodellpolymere Poly(VA₁₀MA), Poly(VA₂₀MA) sowie Poly(VA₃₀MA) im Vergleich zum Aktivesterpolymer Poly(PFPMA)

3.4.3.3 Aktivierung und Vernetzung der Lignin-Modellpolymere

Die Oxidation der Poly(VA_xMA)-Polymerfamilie wurde zunächst am Beispiel von Poly(VA₃₀MA) in UV/Vis-Experimenten untersucht (vergl. Schema 16). Hierfür wurde das Polymer in Methanol gelöst und auf IBX gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und es wurden zu definierten Zeiten Proben entnommen, die mittels UV/Vis im Bereich von 250-700 nm untersucht wurden. Hierbei war eine deutliche Zunahme der Absorption zwischen 320 und 450 nm zu beobachten, sodass angenommen werden kann, dass es zur Ausbildung von Chinonstrukturen kommt. (Abbildung E 107). Die Intensität in diesem Bereich änderte sich ab 50 min Reaktionszeit nicht mehr, sodass eine Stunde als ausreichende Oxidationszeit angesetzt wurde. Da im Absorptionsspektrum jedoch anstelle des erwarteten Signals im Bereich von 380 nm eine Breitbandabsorption beobachtet wurde, wird angenommen, dass es bei der Oxidation zu Nebenreaktionen unter Ausbildung von Aryl-Aryl-Verknüpfungen kommt, wobei es durch die Ausbildung eines größeren aromatischen π -Systems zu einer Rotverschiebung der Absorption kommt.^[396] Vergleichbare Absorptionsspektren wurden in der Literatur bei der enzymatischen Polymerisation von Phenolgruppen sowie bei der oxidativen Bildung von Catecholdimeren beobachtet.^[99, 397, 398] Der vollständige Umsatz der *ortho*-Methoxyphenolgruppen zu Chinonen konnte für Poly(VA_xMA)_{ox} mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verschwinden der Protonensignale der Methoxygruppe sowie der phenolischen Hydroxygruppe bestätigt werden. Dies ist in Abbildung E 106 exemplarisch anhand des Spektrums von Poly(VA₁₀MA)_{ox} gezeigt. Die oxidierten Polymere wurden durch Fällung in Phosphatpuffer isoliert und mittels GPC untersucht (Abbildung 75). Hierbei wurde die Ausbildung einer Schulter im höhermolekularen Bereich beobachtet, die mit steigendem Chinonanteil der Polymere stärker ausgeprägt wurde. Dies bestätigt die mittels UV/Vis getroffene Annahme, dass es während der Oxidation mit IBX zu Nebenreaktionen kommt, wobei es sich wahrscheinlich um Aryl-Aryl-Verknüpfungen handelt. Da die Lignin-Modellpolymere nach der Aminolyse des RAFT-Reagenzes theoretisch eine freie Thiolgruppe aufwiesen, wären auch weitere Nebenreaktionen denkbar, wie die Disulfidbrückenbildung oder Additionsreaktionen des Thiols an gebildeten Chinonen. Um die Gegenwart der freien Thiolgruppen in Poly(VA₂₀MA) qualitativ zu untersuchen wurde ein Ellmanns-Test durchgeführt. Da dieser jedoch keine Thiole anzeigte, wurde vermutet, dass die freie Thiolgruppe bereits während der Aminolyse

mit einer verbleibenden Aktivestereinheit des Polymerrückgrats reagierte, wodurch ein intramolekularer Ring gebildet worden sein könnte. Diese Möglichkeit wurde bereits von Xu *et al.* beschrieben.^[399] Dies weist daraufhin, dass es sich bei den Nebenreaktionen der Oxidation um die Ausbildung von intra- und intermolekularen Aryl-Aryl-Verknüpfungen handelt. Da die NMR-Daten aber die Ausbildung der Chinone bestätigten, wurden diese Polymere als Lignin-Modellmakromonomere zur weiteren Untersuchung der MIPoly eingesetzt.



Schema 16. Reaktionsschema zur oxidativen Aktivierung des Lignin-Musterpolymers Poly(VA_xMA).

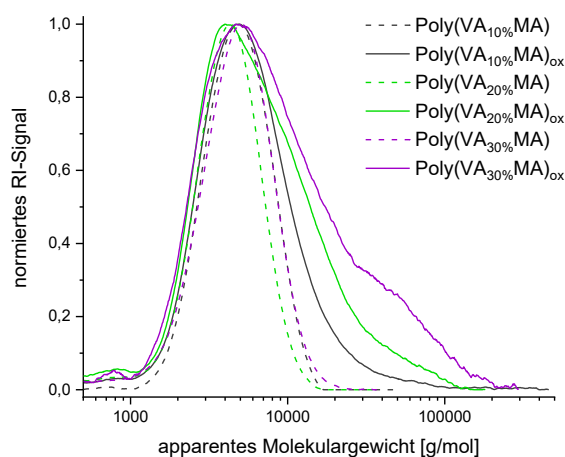


Abbildung 75. GPC-Massenverteilung (RI-Signal) der Poly(VA_xMA) (gestrichelte Linie) und der oxidierten Polymere Poly(VA_xMA)_{ox} (durchgezogene Linie) mit verschiedenen Anteilen der oxidierbaren *ortho*-Methoxyphenolgruppe.

Die Polymerisation dieser Lignin-Modellsysteme wurde analog zu dem MIPoly-Verfahren zur Polymerisation von DCA mit EDET in NMP untersucht, indem eine Poly(VA_xMA)_{ox}-Lösung mit einem Äquivalent α,ω -Bismercapto-PEG (2 kg/mol, HS-PEG(2k)-SH, DT) umgesetzt wurde (vergl. Abschnitt E 5.12.5.9). Für alle Lignin-Modelle wurden nach definierten Zeiten Proben des Reaktionsgemisches genommen und mittels GPC untersucht. Hierbei wurde für alle Systeme die Ausbildung höherer Molekulargewichte beobachtet (Abbildung 76), wobei das intensivste Peakmaximum ($M_{p,app}$) dieser Reaktionsgemische bei Poly(VA₁₀MA-DT) mit $M_{p,app} = 5,8$ kg/mol deutlich unter denen für Poly(VA₂₀MA-DT) sowie Poly(VA₃₀MA-DT) mit $M_{p,app} = 13,3$ kg/mol und $M_{p,app} = 31,6$ kg/mol lagen. Die Analyse dieser Polymerisationsgemische wurde durch die Ausbildung vernetzter Systeme begrenzt. Hierbei nahm die Reaktionszeit, nach der Vernetzungen auftraten und die Reaktionsgemische in der Probenvorbereitung für die GPC-Analyse nicht mehr filtriert werden konnten, wie erwartet, mit steigendem Chinonanteil ab (vergl. Abbildung 76). Während das Reaktionsgemisch der Umsetzung von HS-PEG(2k)-SH mit Poly(VA₁₀MA)_{ox} nach 240 min vergelte, wurde dieser Punkt für Poly(VA₂₀MA)_{ox} und Poly(VA₃₀MA)_{ox} bereits nach

120 min, bzw. 30 min beobachtet (Abbildung 76). Neben den analysierbaren höhermolekularen Produkten wurde allerdings auch noch nicht umgesetztes Dithiol beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion in keinem der beobachteten Fälle vollständig ablief. Zusätzlich hierzu wurde in der Untersuchung zum Polymeraufbau bei der Synthese von Poly(VA₃₀MA-DT) ein Signal beobachtet, welches unter dem des eingesetzten Dithiols liegt. Dies legt die Vermutung nahe, dass Monocyclen des Dithiols ausgebildet wurden, die durch den geänderten hydrodynamischen Radius früher eluieren und damit geringeren Molekulargewichten zugeordnet werden würden.^[334, 400-402]

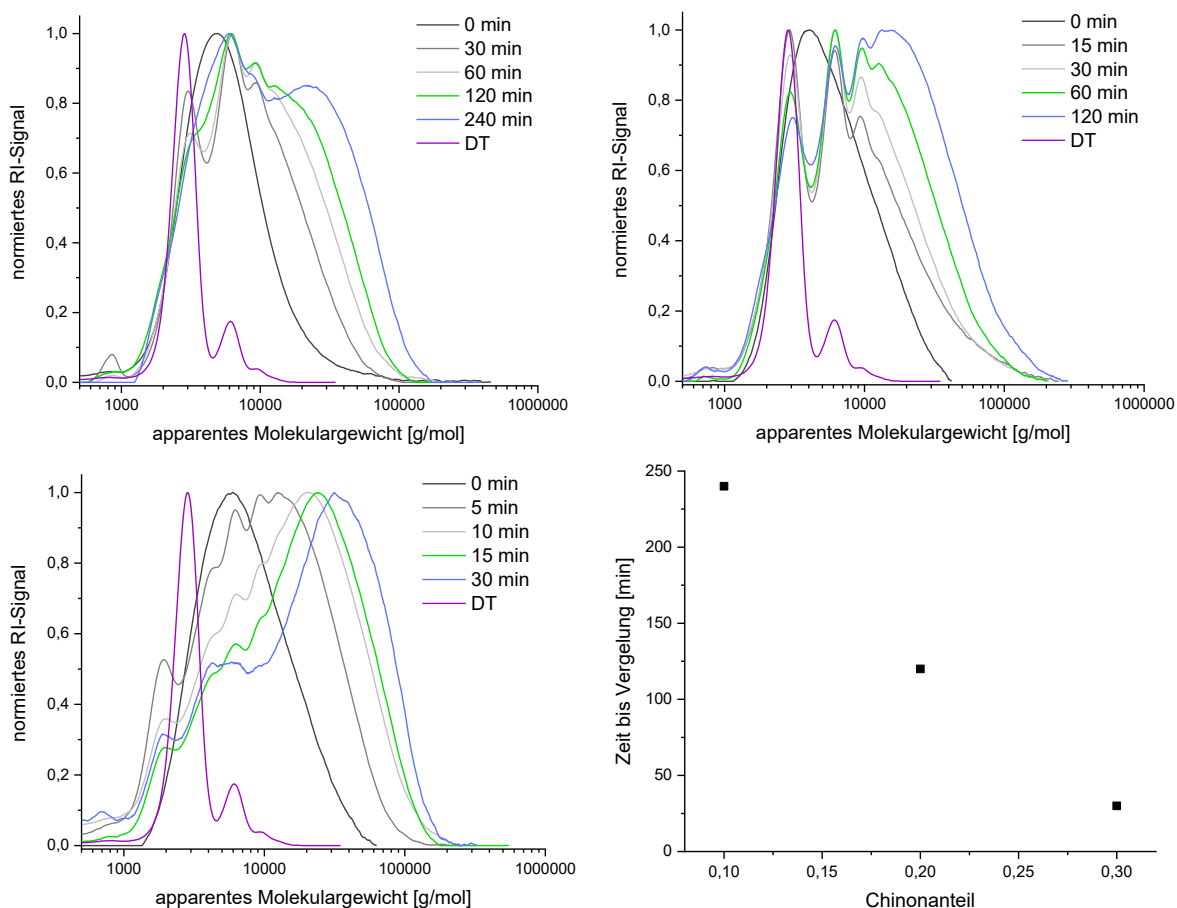


Abbildung 76. GPC-Massenverteilung der MIPoly von Poly(VA_xMA)_{ox} mit dem Dithiol (DT) HS-PEG(2k)-SH in NMP. Umsetzung von Poly(VA₁₀MA)_{ox} (oben links), Poly(VA₂₀MA)_{ox} (oben rechts) und Poly(VA₃₀MA)_{ox} (unten links) sowie der Auftragung der Reaktionszeit bis zur Vergelung des Polymerisationsgemisches in Abhängigkeit des Chinonanteils (unten rechts).

Um das eingesetzte NMP von den MIPoly-Reaktionsgemischen entfernen zu können, wurde die Aufreinigung der TCC-Polymere mittels verschiedener Fällungsmedien, präparativer schneller Protein-Flüssigkeitschromatographie (Fast-Protein Liquid Chromatography, FPLC) sowie Dialyse gegen Reinstwasser oder Aceton untersucht. Hierbei konnte das Polymer in Hexan oder Diethylether gefällt werden, allerdings war das erhaltene Produkt anschließend nicht mehr löslich. Auch die anderen Methoden führten zu unlöslichen Produkten, die vermutlich durch weitere Vernetzungsreaktionen, wie zum Beispiel Catechol-Catechol-Verknüpfungen, während der Aufreinigung gebildet wurden.

Für den Einsatz dieser Polymere als Klebstoffe müsste die Aufreinigung weiter untersucht werden. Alternativ könnte die Polymerisation auch in anderen Lösungsmitteln durchgeführt werden, die gut

verdunsten und so den direkten Einsatz des Reaktionsgemisches für Klebeversuche ermöglichen würden.

3.4.4 Kurzzusammenfassung

Der generische Charakter der MIPoly erlaubte eine Übertragung des Polymerisationsprozesses auf weitere Monomerkombinationen. Basierend auf den Ergebnissen, die bei der Untersuchung der TCC-Polymermatrix gewonnen wurden, wurden hierbei perspektivische Einsatzmöglichkeiten der MIPoly beleuchtet.

Zunächst konnte die MIPoly als Co-Polyadditionsprozess geführt werden, wobei die Polymerisation von einem Dichinon mit einer Mischung zweier Dithiole erfolgte. In Abhängigkeit der eingesetzten Dihtiolanteile eröffnete dieser Ansatz die Möglichkeit den T_g -Wert des TCC-Polymers gezielt einzustellen. In einem weiteren Schritt wurde die Möglichkeit des Einbaus von Verzweigungen in die TCC-Polymere untersucht, indem als Thiolkomponente eine Mischung aus Di- und Trithiol eingesetzt wurde. In makroskopischen Haftungstests konnten hierbei positive Auswirkung geringer Trithiolanteile auf die Klebkraft des TCC-Polymerklebers beobachtet werden.

Abschließend wurde die Möglichkeit des Einsatzes von biobasierten Monomeren in Betracht gezogen. In der Natur kommen verschiedene phenol- oder catecholhaltige Strukturen vor, die generell potenzielle Ausgangsverbindungen für die MIPoly darstellen. Als Beispiel wurde hier ein Lignin-Modellsystem untersucht, welches durch verschiedene *ortho*-Methoxyphenolderivate dargestellt wurde. Im niedermolekularen Modellsystem wurde die Aktivierbarkeit mit IBX bestätigt und anschließend auf ein synthetisiertes *ortho*-methoxyphenolhaltiges Modellpolymer übertragen. Die aktivierten Modellpolymere konnten anschließend mit α,ω -Bismercapto-PEG mit einem Molekulargewicht von 2 kg/mol umgesetzt werden. Hierbei entstanden vergelte Systeme, jedoch konnte die Reaktion mittels GPC-Analysen der löslichen Bestandteile nachgewiesen werden. Generell wäre noch die Untersuchung weiterer Lösungsmittel für die Polymerisation sowie der direkte Umsatz der oxidierten Spezies ohne weitere Aufreinigung interessant. Die hier gezeigte MIPoly der Lignin-Modellsysteme stellt allerdings den konzeptionellen Beweis für die generelle Einsetzbarkeit ligninartiger Verbindungen dar, sodass die Methode sehr wahrscheinlich auch auf den Einsatz von Ligninfragmenten übertragen werden könnte.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die bereits im Arbeitskreis Börner etablierte enzymaktivierte muschelinspirierte Polymerisation (MIPoly), in der enzymatisch aktiviertes Dopachinon in multiplen Michael-artigen Additionen mit den Thiolgruppen in den Cysteinseitenketten reagierte, stellte bereits eine bemerkenswerte Möglichkeit dar, um synthetische cysteinyldopahaltige Muschelfußproteine aufzubauen.^[18] Da hierbei jedoch sowohl das eingesetzte Enzym als auch die verwendeten Peptidunimere einen Flaschenhals für die Skalierbarkeit dieser Polymerisation darstellten, wurde eine vollsynthetische Variante der muschelinspirierten Polymerisation (MIPoly) entwickelt. Im Gegensatz zu der enzymaktivierten MIPoly, die nur Ansätze im Bereich von wenigen Milligramm ermöglichte, konnte dieser vollsynthetische Ansatz TCC-Polymere im Grammmaßstab bereitstellen (2-5 g), sodass eine umfassende Untersuchung der Materialeigenschaften und Haftfähigkeiten ermöglicht wurde. Darüber hinaus hat die vollsynthetische MIPoly das Potenzial für eine weitere Hochskalierung.

Auf dem Weg zur vollsynthetischen MIPoly wurde zunächst eine chemisch aktivierte Route der MIPoly untersucht, in der kurze Peptidsequenzen als AB-Monomere, die sowohl Dopa- als auch Cysteineinheiten trugen, mittels Natriumperiodat aktiviert und dadurch muschelinspiriert polymerisiert wurden. Die chemisch aktivierte Polymerisation konnte außerdem auf die Copolymerisation von AA- und BB-artigen Monomeren ausgeweitet werden, indem peptidische Unimere mit zwei Dopagruppen (AA-Monomere) mit verschiedenen peptidischen oder synthetischen Dithiolen (BB-Monomeren) umgesetzt werden konnten. Dies zeigt die Flexibilität der Methode und eröffnet ein weites Feld möglicher TCC-Peptidpolymere, ohne dass es einer weiteren Entwicklung von dopahaltigen AA-Monomeren bedarf. Der Mechanismus über Michael-artige Polyadditionen und die damit verbundene Ausbildung von Cysteinyldopa in jeder Wiederholungseinheit konnte mittels MALDI-TOF-MS/MS bestätigt werden. Außerdem zeigten diese Peptidpolymere sowohl aus wässriger Lösung als auch aus zu Meerwasser äquivalenten Salzlösungen Filmbildungseigenschaften auf der Aluminiumoxidoberfläche von QCM-D Sensoren. Diese Beschichtungen widerstanden sogar Waschschritten mit hypersaliner Lösung (4.2 M Salzgehalt), die einen Salzgehalt aufwies, der dem des Toten Meeres entsprach. In dem hier untersuchten Ansatz wurde zwar die chemische Aktivierung der MIPoly ermöglicht, jedoch wurden immer noch dopahaltige peptidbasierte Monomere eingesetzt, die in einer aufwändigen zeit- und kostenintensiven Synthese hergestellt werden müssen, sodass im Hinblick auf die Skalierbarkeit der MIPoly weitere Untersuchungen notwendig sind.

Interessanterweise ist das Oxidationsmittel IBX in der Lage die komplette Oxidationskaskade des Enzyms Tyrosinase zu imitieren und Phenole in einem Eintopf-Oxidationsprozess in Chinone zu überführen.^[92] Somit erschließt diese metallfreie Synthese von reaktiven Chinonen kommerziell verfügbare Phenole als mögliche Ausgangssubstanzen für die vollsynthetische MIPoly. Für die Umsetzung der vollsynthetischen Variante der MIPoly wurde ein AA+BB-Ansatz gewählt, wobei als AA-Monomere Dichinone und als BB-Monomere Dithiole eingesetzt wurden. Diese Strategie stellte eine vergleichsweise einfache Möglichkeit dar, um ein modulares System aufzubauen. Gleichzeitig konnte so die Synthese der reaktiven Chinoneinheiten räumlich und zeitlich von dem Dithiol getrennt werden, wodurch oxidative Nebenreaktionen unterbunden wurden. Als

Ausgangssubstanzen für die Synthese der Dichinone (AA-Monomere) steht die vielfältige Plattform der Bisphenolmonomere zur Verfügung. Diese werden bereits als Standardmonomere für die Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen eingesetzt und sind damit im größeren Maßstab erhältlich. Auch für die Dithiole (BB-Monomere) steht eine größere Auswahl verschiedener Monomervarianten kommerziell zur Verfügung. Als Modellsystem wurde zunächst Dichinon A (DCA) als AA-Monomer mit 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol (EDET) als BB-Monomer eingesetzt. Hierfür wurde DCA mittels 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) aus Bisphenol A gewonnen, wobei keine chromatographischen Aufreinigungsschritte benötigt wurden. Die Synthese ist skalierbar, wurde im 5 g Maßstab etabliert und könnte technisch weiter skaliert werden. Anhand des Modellsystems wurde die vollsynthetische MIPoly detailliert untersucht, wobei die Ausbildung der von dem Muschelkleber abstrahierten Thiol-Catechol-Verknüpfungen (thiol-catechol-connectivities, TCC) im Polymerrückgrat durch MALDI-TOF-MS/MS und 2D-NMR-Techniken bestätigt werden konnte. Die synthetische MIPoly konnte in verschiedenen Lösungsmitteln unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden und tolerierte verschiedene Polymerisationstemperaturen sowie Wasserzusätze von etwa 1 %. Der robuste Prozess der MIPoly konnte ausgehend von dem Modellsystem aus DCA und EDET auf weitere Monomere übertragen werden, sodass der Aufbau einer modularen TCC-Polymermatrix ermöglicht wurde. Die generische Methode wurde eingesetzt um 5 verschiedene Dichinone und 8 Dithiole zu kombinieren, sodass eine 40 TCC-Polymere umfassende Stoffbibliothek erhalten wurde. Diese Vielfalt ermöglichte die detaillierte Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der verschiedenen TCC-Polymerfamilien.

Für das Modellpolymer Poly(DCA-EDET) wurde ein Applikationsprozess für die Klebung verschiedener Materialien entwickelt und dieses TCC-Polymer zeigte Haftungseigenschaften auf verschiedenen, auch problematischen Oberflächen von Stahl, Aluminium und Polyamid bis zu Polypropylen (PP) und sogar auf dem sehr anspruchsvollen Teflon. Auch die Polymere der Materialplattform konnten mit dem entwickelten Prozess als Polymerklebstoffe für die makroskopische Klebung von Aluminium- und PP-Prüfkörpern eingesetzt werden, wobei insbesondere auf der schwierig zu klebenden PP-Oberfläche im Vergleich zu kommerziellen Klebstoffen sehr gute Haftfestigkeiten erzielt wurden. Besonders herausragende Haftungseigenschaften zeigten ausgewählte TCC-Polymer in Klebeversuchen unter Meerwassermodellbedingungen. Hierbei wurden die Polymerkleber direkt unter Wasser auf Aluminiumfügeteile appliziert und ausgehärtet. Unter diesen schwierigen Bedingungen wurden mit den muschelinspirierten TCC-Polymeren immer noch Haftfestigkeiten erreicht, die 50-94 % der unter trockenen Bedingungen erzielten Klebekräfte entsprachen.

Der generische Charakter der MIPoly wurde durch die Synthese der Materialplattform eindrucksvoll bewiesen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Versuche wurden weitere Perspektiven zur Ausweitung des Ansatzes untersucht. Eine Möglichkeit die Materialplattform zu erweitern, ohne die Monomerauswahl zu erhöhen, ist der Einsatz eines Co-Polyadditionsprozesses. Hierfür können in der MIPoly zum Beispiel Gemische verschiedener Dithiolmonomere eingesetzt werden. Am Beispiel der TCC-Polymere aus der MIPoly von DCA mit verschiedenen Anteilen an EDET und 1,4-Benzendimethanthiol (BMT) konnte gezeigt werden, dass die T_g durch die Monomerkombination einstellbar ist. Dieser Ansatz konnte auch auf den Einsatz trifunktionaler Dithiole übertragen werden, um verzweigte Polymere zu generieren. In Klebetests für ein Polymer-Set aus DCA und einem

EDET-Trithiol-Gemisch wurde hierbei ein positiver Einfluss beobachtet, wobei die besten Haftkräfte für geringe Trithiolanteile (1-5%) erzielt wurden. Eine weitere Perspektive für die MIPoly wäre der Einsatz von biobasierten Ausgangsmaterialien. In der Natur kommen vielfältige Moleküle vor, wie zum Beispiel Lignine, die potenziell IBX-aktivierbare Phenol- oder Catecholgruppen tragen. Um erste Untersuchungen der Verwendbarkeit biobasierter Rohstoffe zu ermöglichen, wurde ein Lignin-Modellsystem entwickelt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass auch die für Ligninfragmente typischen *ortho*-Methoxyphenolgruppen mittels IBX oxidiert und somit *ortho*-methoxyphenolhaltige Modellpolymere aktiviert und mit Dithiolmakromonomeren vernetzt werden konnten.

Das vorgestellte Konzept der synthetischen MIPoly ermöglicht die einfache und skalierbare Synthese von vielfältigen TCC-Polymeren und bildet damit eine Plattform für weitere Untersuchungen der TCC-Polymere. Von besonderem Interesse wären hierbei (I.) die Generierung eines molekularen Verständnisses der Struktur der TCC-Polymere und der Haftungseigenschaften der TCC-Einheiten, (II.) die Entwicklung nachhaltiger Synthesen mit biobasierten Rohstoffen sowie die Optimierung des Applikationsprozesses unter Wasser und (III.) die Synthese umfassender Bibliotheken zur Entwicklung Computer-gestützter Materialvorhersagen.

Eine weiterführende Analyse der Struktur verschiedener TCC-Polymere sollte durchgeführt werden, da auf Basis der Untersuchungen mit niedermolekularen Testsubstanzen vermutet werden kann, dass während der MIPoly eine Mischung aus linearen, verzweigten und cyclischen TCC-Polymerketten gebildet wird. Für Einblicke in die jeweils vorliegenden Anteile könnten zum Beispiel Methoden für die Analyse mittels GPC-HPLC-Kopplungen entwickelt werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse könnten weiter zum Verständnis der MIPoly und zur weiteren Verbesserung der Polymerisationsergebnisse beitragen. Neben der Notwendigkeit zur Untersuchung der Polymerstrukturen wäre auch die Analyse der adhäsiven Eigenschaften auf molekularer Ebene interessant. Der Vergleich des Adhäsionsverhaltens der hier vorliegenden TCC-Gruppen mit Dopa- bzw. Catecholeinheiten könnte eine Möglichkeit darstellen, um Informationen darüber zu erhalten, welchen Einfluss die Thiolsubstitution am Catecholring hat. Außerdem würde diese Untersuchung ein besseres Verständnis der generellen Haftung dieser vollsynthetischen muschelininspirierten Systeme ermöglichen. Um mehr Verständnis für das makroskopische Haftverhalten und vielmehr für das Bruchverhalten der TCC-Polymere zu generieren, könnte außerdem der Co-Polyadditionsansatz der MIPoly dazu verwendet werden, um thiofunktionalisierte Mechanophore in die TCC-Polymere einzufügen. Diese würden dann eine ortaufgelöste Rückmeldung über die Kraftwirkung auf die untersuchten Klebungen ermöglichen.

Um die MIPoly nachhaltiger zu gestalten, sollten verschiedene Aspekte weiter untersucht werden. Zum einen wäre die Entwicklung ressourcenschonenderer Oxidationsprozesse interessant. Zum Beispiel wurde in der Literatur bereits ein Oxidationssystem beschrieben, welches die Oxidation durch *in situ* gebildetes IBX in wässrigem Medium ermöglicht.^[403] Die Übertragung dieser Oxidationsvariante auf die Synthese verschiedener Dichinonmonomere stellt eine interessante Möglichkeit dar, die Synthese und Isolierung des explosionsgefährlichen IBX in größeren Mengen zu umgehen. Weiterhin stellt die Übertragung des hier vorgestellten Konzepts der vollsynthetischen MIPoly auf biobasierte Monomersysteme sowohl im Rahmen der allgegenwärtigen Überlegungen zur Nachhaltigkeit neuer Entwicklungen als auch unter Berücksichtigung der biotoxischen Wirkung von manchen Komponenten der Bisphenol-Familie eine wichtige Aufgabe dar. Hierfür kommen

verschiedenste phenol-, *ortho*-methoxyphenol- und catecholhaltige sowie mindestens difunktionelle Thiole in Frage. Im Hinblick auf den Nachhaltigkeitsaspekt wäre auch die Untersuchung reversibler Klebungen von besonderem Interesse. Hierfür liefert die Redox-Chemie der adhäsiven TCC-Einheiten einen möglichen Ansatz, da eine definierte Oxidation dieser Haftgruppen zu Chinonen die adhäsiven Eigenschaften der TCC-Polymere vermutlich stark mindern würde. Ein derartiges Verhalten wurde für dopahaltige Systeme zum Beispiel im Rahmen von Einzelmoleküluntersuchungen durch chemische Oxidation, als auch für catecholhaltige Klebpolymere durch elektrochemische Oxidation beobachtet.^[68, 404] Außerdem müsste im Hinblick auf den Einsatz der TCC-Polymere als Unterwasserklebstoffe der in dieser Arbeit eingesetzte Applikationsprozess weiter optimiert werden. Dieser beruht auf der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel, welches für den Einsatz in einem biologischen System ungeeignet ist. Hier könnten zum Beispiel polyionische TCC-Systeme, die unter Wasser Koazervate bilden oder der Einsatz von Makromonomeren, deren Rückgrat eine LCST (lower critical solution temperature) aufweist, eine gezielte Abscheidung der TCC-Polymerklebstoffe unter Wasser ermöglichen.

Der modulare Ansatz der MIPoly würde außerdem den schnellen und unkomplizierten Aufbau umfassender Stoffbibliotheken ermöglichen, sodass eine umfassende Datengrundlage für die Entwicklung einer computergestützten Vorhersage von Materialeigenschaften bereitgestellt werden könnte. Hierbei könnte die Synthese der TCC-Polymerbibliotheken möglicherweise durch Syntheseroboter unterstützt werden. Um die Monomerbasis der Dichinone entsprechend zu erweitern, könnten weitere technische Bisphenole oder natürlich vorkommende Substanzen ausgewählt werden. Im Hinblick auf eine weitere Aufweitung des Dithiol-Monomerpool könnte die einfache Überführung von Diaminen zu Dithiolstrukturen von besonderem Interesse sein, da die Bandbreite kommerziell verfügbarer Dithiole, im Vergleich zu Diaminen deutlich begrenzt ist. Zum Beispiel ergibt die Struktursuche in der Online-Datenbank Reaxys^[405] knapp 1500 Einträge für kommerziell verfügbare Dithiole der Struktur HS-R-SH, während für die vergleichbare Diaminstruktur H₂N-R-NH₂ etwa 380000 Einträge gefunden werden. Eine Möglichkeit hierfür wäre die literaturbekannte direkte Ringöffnung von γ -Thiobutyrolactonen durch verschiedene Amine.^[406] Neben dem Einsatz verschiedener niedermolekularer Thiolkomponenten oder Dichinonbausteine könnte auch der Einsatz von Makromonomeren für eine weitere Anwendung der MIPoly interessant sein. So könnten makromonomere Dithiole variierender Rückgratstruktur und mit unterschiedlichem Molekulargewicht eingesetzt werden, um zu untersuchen, ob es einen besonders vorteilhaften Anteil an TCC-Einheiten im Polymerrückgrat gibt. Auf diesem Wege könnten segmentierte Polymere erhalten werden, die je nach Abstand der TCC-Einheiten unterschiedliche Beschichtungs- und Hafteigenschaften aufweisen könnten.

Die in dieser Arbeit entwickelte vollsynthetische Variante der MIPoly bietet eine Plattform zur Synthese muschelinspirierter TCC-Haftpolymere. Dieser modulare Ansatz hat das Potential für vielfältige Weiterentwicklungen. So könnte in weiteren Arbeiten unter anderem die Monomerbasis um gut verfügbare biobasierte Rohstoffe, wie zum Beispiel Lignine erweitert werden. Außerdem könnte der Einsatz der TCC-Polymere für reversible Klebungen untersucht und das generelle Verständnis der TCC-Polymere und ihrer Haftfähigkeit auf der molekularen Ebene ausgebaut werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Natriumdithionit ($\geq 82\%$), Calciumchlorid-Dihydrat ($\geq 99.5\%$), Bisphenol M (99%), 4,4'-Bis (4 hydroxyphenyl)pentansäure (95%), 2-Iodobenzoesäure (98%), Oxone[®] (monopersulfat compound), SIBX (Iodoxybenzoesäure mit 45% Stabilisator), 2,2'-(Diethyldioxy)-diethanthiol (98%), Benzylmercaptan (99%), Dithiothreitol ($< 98\%$), 2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenol (BHT, $< 99\%$), Tributylphosphin (99%), Natriumtrifluoroacetat (98%), 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat), Benzylamin, 4-Cyano-4(phenylcarbonothioylthio)pentansäure, γ -Thiobutyrolacton, 2,2'-(Ethyldioxy)-bis(ethylamin), Citronensäure-Monohydrat, DL-Homocysteinethiolactonhydrochlorid, Dibutylzinndilaurat, 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure), 2,6-Lutidin, Dithranol und Natriumtrifluoroacetat sowie basisches und saures Aluminiumoxid wurden von *Sigma Aldrich[®] Chemie GmbH* (Seelze, Deutschland) bezogen. Natriumperodat ($\geq 99.8\%$), Natriumsulfat ($\geq 99\%$), Natriumhydrogencarbonat ($\geq 99.5\%$), Natriumcarbonat und Natriumbromid ($\geq 99\%$) wurden von *Carl Roth GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland) erworben. Ammoniumacetat ($> 97\%$), Bisphenol Z ($> 98\%$), Bisphenol B ($> 98\%$), Bisphenol FL ($> 97\%$), Bisphenol E ($> 98\%$), Bisphenol A ($> 99\%$), 4,4'-Dihydroxydiphenylether ($< 98\%$), 1,4-Bismercaptobenzene ($< 98\%$), 2,3-Dimercapto-1-propanol (95%), 1,4-Butandithiol (95%), 1,6-Hexandithiol (96%), Vanillinsäure, 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC), Pentafluorophenol, Triphosgen, 2-Ethoxyethylamin und Vanillinamin stammten von TCI (Tokyo, Japan). Ameisensäure ($\geq 98\%$, LC-MS grade), Polystyrol-gebundene 2-Iodoxybenzoesäure (p-IBX), Kaliumdihydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat und Mercaptoethanol wurden von *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland) bezogen. Acetonitril (LC-MS grade), Tetrahydrofuran (LC-MS grade) sowie DMF (peptide grade) und absolutes Ethanol ($> 99.7\%$) stammten von *VWR[®] chemicals* (Dresden, Deutschland). Natriumchlorid ($> 99\%$), Kaliumbromid ($> 99\%$), neutrales Aluminiumoxid, Dioxan (99,5%) und α -Cyano-4-hydroxyzimtsäure (HCCA) wurden von *Acros Organics* (Geel, Belgien) erworben. Deuteriumoxid (D₂O), deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) und deuteriertes Tetrahydrofuran (THF-d₈) wurden von *deuteron* (Kastellaun, Deutschland) bezogen und Hellmanex III stammte von *Hellma GmbH* (Mülheim, Deutschland). Magnesiumchlorid Hexahydrat (98%), Propylamin sowie *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium-hexafluorphosphat (HATU) wurden von *abcr GmbH* (Karlsruhe, Deutschland) erworben sowie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) von *Iris Biotech GmbH* (Marktredwitz, Deutschland), Methacryloylchlorid und Triethylamin von *Alfa Aesar* (Kandel, Deutschland), Methylacrylat von *Ferak Berlin GmbH* (Berlin, Deutschland) und α,ω -Bis-mercapto-PEGs (2 kDa, 6 kDa und 10 kDa) wurden von *Rapp Polymere GmbH* (Tübingen, Deutschland) bezogen. Thiocure[®] GDMA and Thiocure[®] GDMP wurden freundlicherweise von *Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG* (Marschacht, Deutschland) als Muster zur Verfügung gestellt. Alle genannten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde von *Sigma Aldrich[®] Chemie GmbH* (Seelze, Deutschland) bezogen und vor dem Einsatz aus Methanol umkristallisiert.

Als kommerzielle Vergleichskleber wurde ein Methacrylatkleber "UHU[®] Der Alleskleber", ein 2-K-Epoxid-Kleber "UHU[®] Plus Schnellfest" und ein Cyanoacrylatkleber "UHU[®] Sekundenkleber" von UHU GmbH & Co. KG (Bühl/Baden, Deutschland) eingesetzt.

N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Peptide Grade (14 ppm freie Amine)) wurde von *Iris Biotech* GmbH (Marktredwitz, Deutschland) bezogen und vor dem Einsatz über eine Aluminiumoxidsäule aus saurem, basischen und neutralen Aluminiumoxid filtriert.

Alle nicht aufgeführten Lösungsmittel wurden als technische Ware erhalten und vor der Verwendung destilliert.

Iodoxybenzoesäure (IBX) wurde nach dem Verfahren von Frigerio, Santagostino und Sputore synthetisiert (vergleiche Abschnitt 5.9.1).^[327] **ACHTUNG!** Unter Kraftereinwirkung oder beim trockenen Heizen > 200 °C ist IBX explosiv!^[314]

Reinstwasser wurde mit einem SG LaboStar[®] TM 1-UV System von *SG water* (Hamburg, Deutschland) gewonnen, wobei als Ionentauscher ein Evoqua Water Technologies Polisher HP2 module verwendet wurde.

5.1.1 Materialien für die Peptidsynthese

Fmoc-Cys(Trt)-OH, Fmoc-Gly-OH, Fmoc-Lys(Boc)-OH, Rinkamid-Harz (0,59 mmole g⁻¹), *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, peptide grade), Piperidin (Pip, peptide grade), *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) und Trifluoressigsäure (TFA, peptide grade) wurden von *Iris Biotech* GmbH (Marktredwitz, Deutschland), 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt), Triethylsilan (TES, 99 %) and 1,2-Ethandithiol (EDT, > 98 %) wurden von *Sigma Aldrich[®] Chemie* GmbH (Seelze, Deutschland), Essigsäureanhydrid (> 99 %) von *Carl Roth* GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland), *N,N*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) von *Fluka* (München, Deutschland) and Oxyma von *CEM* (Kamp-Lintfort, Deutschland) bezogen.

Fmoc-Dopa(acetonid)-OH wurde nach der Vorschrift von Liu *et al.*^[147] hergestellt.

5.1.2 Materialien für SDS-PAGE

Natriumdodecylsulfat (> 99,5 %) wurde von *Carl Roth* GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland), Glycin (≥ 99 %) von *Acros Organics* (Geel, Belgien), Glycerin (99 %) von *abcr* GmbH (Karlsruhe, Deutschland), Precast Mini-PROTEAN[®] TGX[™] Gele (4-20 %, 10-well comb, 30 µL) von *Bio-Rad Laboratories* (Hercules, United States) und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris, ≥99.9 %), vorgefärbte Proteinleiter Page Ruler (10-180 kDa), nicht reduzierender Probenladepuffer Pierce[™] Lane Marker und Pierce[™] Silber Färbe Kit von *Thermo Scientific[™]* (Waltham, MA, USA) bezogen.

5.1.3 Prüfkörper für Klebeversuche

Für makroskopische Klebeversuche wurden Prüfkörper aus Stahl (DC04, 80 × 25 × 1,5mm mit einseitiger Bohrung), Aluminium (5005A, 80 × 25x1,5mm mit einseitiger Bohrung), Polypropylen (Fabrikat Simona DWST, 80 × 25 × 3mm mit einseitiger Bohrung), Polyamid (Fabrikat Sustaplast,

40 × 12 × 3mm) und Polytetrafluoroethylen (80 × 25 × 3mm, mit einseitiger Bohrung) von *ROCHOLL GmbH* (Eschelbronn, Deutschland) eingesetzt.

5.1.4 Puffer und Lösungen

Alle Puffer und wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser (Restleitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S cm}^{-1}$) hergestellt.

SDS-Laufpuffer: Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris) (30 g, 25 mmol), Glycin (144 g, 192 mmol), Natriumdodecylsulfat (10 g, 35 mmol) werden in 1000 mL Reinstwasser gelöst. Für den Einsatz in SDS-PAGE Untersuchungen wird diese Stammlösung 1:9 verdünnt.

Ammoniumacetat-Puffer (20 mM, pH 7): Ammoniumacetat (1,54 g, 20 mmol) wird in 1000 mL Reinstwasser gelöst.

Salzlösung (599 mM NaCl)^[308]: NaCl (35 g, 599 mmol) wird in 1000 mL Reinstwasser gelöst.

Hypersaline Lösung (4,2 M Salzlösung)^[309]: MgCl₂ 6 H₂O (368,0 g, 1,8 mol), NaCl (97,0 g, 1,7 mol), CaCl₂ 2 H₂O (63,2 g, 0,4 mol), KCl (14,9 g, 0,2 mol), NaBr (6,82 g, 66,3 mmol), Na₂SO₄ (664,7 mg, 4,7 mmol) und NaHCO₃ (257,6 mg, 3,38 mmol) werden in 1000 mL Reinstwasser gelöst. Die Zusammensetzung der hypersalinen Lösung wurde in Anlehnung an die Zusammensetzung des Wassers im Toten Meer verwendet.

Phosphat-Puffer (0,5 M, pH 6,5): K₂HPO₄ (15,1 g, 0,07 mol), KH₂PO₄ (59,1 g, 0,43 mol) werden in 1000 mL Reinstwasser gelöst.

Phosphat-Puffer (0,5 M, pH 7): K₂HPO₄ Trihydrat (44 g, 0,19 mol), KH₂PO₄ (42 g, 0,31 mol) werden in 1000 mL Reinstwasser gelöst.

Citronensäure-Puffer (0,5 M, pH 2-6): Citronensäure Monohydrat (105 g, 0,5 mol) wird in 1000 mL Reinstwasser gelöst, die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit NaOH-Lösung.

Bicarbonat-Puffer (0,5 M, pH 8): NaHCO₃ (42 g, 50,0 mol) und wasserfreies Na₂CO₃ (0,26 g, 2,5 mmol) werden in 1000 mL Reinstwasser gelöst.

5.2 Geräte

FPLC: Für die schnelle Proteinflüssigchromatographie wurde eine ÄCTAprime plus von *GE Healthcare* (Freiburg, Deutschland) eingesetzt. Hierbei wurden Sephadex® HiTrap-Säulen verwendet.

DSC: Für die dynamische Differenzkalorimetrie wurde sowohl ein DSC822e System als auch ein DSC3+ System (*Mettler Toledo*, USA) eingesetzt. Die DSC Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 20 °C-150 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min und es wurden jeweils die zweiten Aufheizkurven analysiert.

FT-IR-Spektrometer: Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie Messungen wurden mit einem Bruker Vertex 70v FT-IR Spektrometer (*Bruker Optik GmbH*, Ettlingen, Deutschland) mit einer evakuierbaren Optik durchgeführt.

GPC (THF): Die Polymerisationsgemische wurden an einem Eco-SEC-System mit UV und RI-Detektion (HLC-8320 GPC) von *Tosoh* (Griesheim, Deutschland) aufgetrennt. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran (HiPerSolv CHROMANORM® für HPLC) von *VWR® Chemicals* (Dresden, Deutschland) eingesetzt. Als Säulenset wurden SDV Säulen (1000 Å 5 µm, 100000 Å 5 µm und 1000000 Å 5 µm) der Firma *PSS* (Mainz, Deutschland) verwendet. Die Kalibrierung wurde mit verschiedenen Polystyrolstandardsubstanzen im Bereich von 1480 g/mol bis 3040000 g/mol von *PSS*, *Macherey Nagel* (Berlin, Deutschland) und *Varian Inc.* (Palo Alto, Kalifornien, Vereinigte Staaten) durchgeführt. Als interner Standard wurde 2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenol (BHT) von *Sigma Aldrich® Chemie GmbH* verwendet.

GPC (wässrig): Das System der wässrigen Gelpermeationschromatographie (GPC) bestand aus einer a P-100 Pumpe und einem AS-100 Autosampler (*Thermo Separation Products*, Deutschland), sowie einem RI-101-Shodex Detektor (*VDS-optilab*, Deutschland). Die Messungen wurden mittels NOVEMA Max analytical linear S-VS+HS Säulen (*PSS*, Mainz, Deutschland) durchgeführt. Als Kalibrierstandard wurden Pullulane (*PSS*, Mainz, Deutschland) und als Mobile Phase ein Acetatspuffer (100 mM, pH 4.5):Methanol, 4:1 (v/v) mit einer Flussrate von 1.0 mL min⁻¹ eingesetzt.

Heißpresse: Für die Probenvorbereitung der Proben für die Scherzugversuche wurde eine manuelle Hydraulikpresse mit einem west 6100+ Temperaturregler von *Specac Ltd Science and Innovation Centre* (Orpington, Vereinigtes Königreich) verwendet.

Kontaktwinkel: Es wurde der Drop Shape Analyzer DSA25B von *Krüüss* (Hamburg, Deutschland) eingesetzt. Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Wassertropfen durchgeführt und mit Hilfe der ADVANCE Software *Krüüss* ausgewertet.

MALDI-TOF-MS: Matrixunterstützte Laser Desorptions-Ionisierung Flugzeitmassen-Spektrometrie (MALDI-TOF-MS) wurde mittels einem Axima Confidence Spektrometer (*Shimadzu Biotech*, Duisburg, Deutschland) und der *Shimadzu Biotech* Software „MALDI MS Sample acquisition and processing“ durchgeführt.

MALDI-TOF-MS: Matrixunterstützte Laser Desorptions-Ionisierung Flugzeitmassen-Spektrometrie (MALDI-TOF-MS) wurde mittels einem Ultraflex Max Spektrometer (*Bruker*, Berlin, Deutschland)

MALDI-TOF-MS/MS: Messung und Fragmentierung wurden mit einem MALDI-TOF/TOF 5800 System (*AB Sciex*, USA) durchgeführt.

NMR: Die NMR-Messungen wurden mit einem *Bruker AvanceIII 400* Spektrometer (*Bruker BioSpin GmbH*, Rheinstetten, Deutschland) bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Zur Aufnahme der ¹H-NMR wurden Messfrequenzen bei 400 MHz und für die ¹³C-NMR-Messungen 100 MHz eingesetzt. Die chemischen Verschiebungen [δ] wurden relativ zu Tetramethylsilan in parts per million [ppm] angegeben. Die Kalibrierung der NMR-Spektren erfolgte intern gegen das Restprotonen-Signal des deuterierten Lösungsmittels. Als Lösungsmittel wurde DMSO-d₆ von *deutero* (Kastellaun, Deutschland) verwendet.

prep-HPLC: Für die präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wurde einem System von *Shimadzu Deutschland GmbH* (Duisburg, Deutschland) eingesetzt, welches aus einem CBM-20A Kommunikationsmodul, einem DGU-14A Entgaser, einem LC-20AP Pumpe, einem SIL-20AHT

Autosampler, einem SPD-10A UV/VIS Detektor mit einer präparativen Flusszelle, einem FRC-10A Fraktionssammler und einem CTO-10ACvp Säulenofen. Die chromatographischen Trennungen wurden auf einer *a xBridge prep OBDTM* Säule (C18, 5 μm , 19 \times 150 mm) durchgeführt und als mobile Phase wurde eine Mischung aus Lösungsmittel A (Reinstwasser, 0.1 % Ameisensäure, v/v) und Lösungsmittel B (Acetonitril, 0.1% Ameisensäure, v/v) bei einer Flussrate von 22.0 mL min⁻¹. Die Messungen wurden mit der Software LabSolutions *Shimadzu* ausgewertet.

QCM-D: Die Untersuchungen mittels der Quarzkristall-Mikrowaage mit Dämpfungsmessung wurden auf einem Q-sense Analyzer Vierkanalsystem in QFM 401 Flusszellen (*Biolin Scientific*, Schweden) durchgeführt, wobei eine IPC-N Multikanalpumpe (*Ismatec*, Deutschland) eingesetzt wurde. Für die Durchführung von Messungen in wässrigem Medium werden Tygon LMT-55 Schläuche (ID = 0,64 mm) verwendet. Als Sensorkristalle wurden mit Aluminiumoxid beschichtete QSX 309 Sensoren (*Biolin Scientific*, Schweden) verwendet. Die Daten wurden mittels Qsoft 401 Software (Version: 2.5.22.707, *Biolin Scientific*, Schweden) aufgenommen und mittels QSense Dfind Software (*Biolin Scientific*, Schweden) ausgewertet. Für die Sensorreinigung wurde ein UV-Ozon Reiniger UVS-1014 (*NanoBioAnalytics*, Berlin, Deutschland) eingesetzt.

Scherzugversuche (bis 100 kg): Die Scherzugversuche wurden mit dem Texture Analyzer Ta.XT.plus100C von *Stable Micro Systems* (Godalming, Vereinigtes Königreich) durchgeführt. Es wurden die zugehörigen 500 N- und 1000 N-Kraftmesszellen eingesetzt.

Scherzugversuche (Kraftmesszelle für > 100 kg): Es wurde das Scherzuggerät Zwick Materialprüfung 1446 von *ZwickRoell GmbH & Co. KG* (Ulm, Deutschland) eingesetzt

SDS-PAGE: Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamide-Gelelektrophorese wurde in einer Mini-PROTEAN® tetra cell Messzelle von *Bio-Rad Laboratories* (Hercules, USA) durchgeführt. Als Gele wurden 4–20 % Mini-PROTEAN® TGXTM Precast Protein Gele von *Bio-Rad Laboratories* (Hercules, USA) eingesetzt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus 25 mM Tris, 192 mM Glycin, 0,1 % SDS in Reinstwasser verwendet. Die Färbung wird nach dem Standardprotokoll mit einem PierceTM Silber Färbe Kit von *Thermo ScientificTM* (Waltham, MA, USA).

SEM: Die Bildgebung mittels Rasterelektronenmikroskopie und Analytik mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) erfolgte an einem Tabletop Microscope TM-1000 von *Hitachi* (Chiyoda, Japan).

Spin-Coater: Es wurde der Spin-Coater KW-4A von *SPI Supplies* (USA) eingesetzt.

SPPS: Für die Peptid-Festphasensynthese (solid phase peptide synthesis) wurde der automatisierte Mikrowellenpeptidynthesizer Liberty BlueTM mit einem Liberty Blue HT12 Harzwechsler von *CEM* (Kamp-Lintfort, Deutschland) verwendet.

TGA: Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Pyris 1 TGA System (*PerkinElmer*, Vereinigtes Königreich) durchgeführt. Es wurden Edelmetalltiegel verwendet und die Messung wurde unter Argon durchgeführt. TGA-Untersuchungen wurden von 30 °C – 600 °C durchgeführt, wobei eine Heizrate von 20 °C/min eingesetzt wurde. Viele der TCC-Polymere mussten vor der Messung bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet werden, um Lösungsmittelreste entfernen zu können.

UV/Ozon-Cleaner: Es wurde der UV Ozone Cleaner UVC-1014 von *NanoBioAnalytics* (Berlin, Deutschland) eingesetzt.

UPLC-ESI-MS: Ultraleistungsflüssigkeitschromatographie mit Elektronenspray-Ionisations-massenspektrometrie wurde auf einem ACUIDITY-UPLC[®] H-Class CM Core System von *Waters* GmbH (Eschborn, Deutschland) durchgeführt, wobei ein ACUIDITY-UPLC[®] Photodioden-Array (PDA)-Detektor (190-500 nm) und ein ACUIDITY-UPLC[®] QDa Massendetektor mit Elektronenspray-Ionisation eingesetzt wurde. Es wurden eine ACUIDITY-UPLC[®] BEH C18 VanGuard[™] Vorsäule (110 Å, 1.7 µm, 5 × 21 mm ID) und eine ACUIDITY-UPLC[®] BEH C18 Säule (110 Å, 1.7 µm, 5 × 21 mm ID) von *Waters* verwendet, wobei als mobile Phase eine Mischung aus Lösungsmittel A (Reinstwasser, 0.1 % Ameisensäure, v/v) und Lösungsmittel B (Acetonitril, 0.1 % Ameisensäure, v/v) bei einer Flussrate von 0,5 mL/min eingesetzt wurde. Die Messungen wurden mit der Software *Waters* Software Empower[™]3 ausgewertet.

UV/VIS (in Mikroplatten): UV/VIS Spektrometrie wurde mit einem *EonC* Mikroplatten-Spektrometer (*BioTek Instruments* GmbH, Bad Friedrichshall, Deutschland) durchgeführt, wobei die *BioTek* Gen5 Data Analysis Software verwendet wurde. Die Proben wurden in UV-Star[®] Microplates, 96 Well, COC, F-Bottom von *Greiner Bio-One* (Frickenhausen, Deutschland) vermessen.

UV/VIS (Zweistrahlspektrometer): UV/VIS Spektrometrie wurde mit dem UV/VIS Recording Spektrometer UV-2501PC von *Shimadzu* (Duisburg, Deutschland).

5.3 Methoden und allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

5.3.1 SPPS (AAV 1)

Die Synthese der Peptidsequenzen erfolgte in einem Fmoc-Verfahren und wurde mit dem automatisierten Mikrowellenpeptidsynthesizer Liberty Blue[™] CEM (Kamp-Lintfort, Deutschland) durchgeführt.

Synthese: Für die Festphasenpeptidsynthese wurden, mit Ausnahme von Fmoc-Dopa(acetonid), kommerziell verfügbare Fmoc-Aminosäurederivate eingesetzt. Fmoc-Dopa(acetonid) wurde nach dem Verfahren von Liu *et al.*^[147] hergestellt. Als Festphase wurde ein Rink-Amid-Harz eingesetzt, wobei die Ansatzgröße 0,1 mmol betrug. Die Synthese der Peptidsequenz erfolgte nach dem Liberty Blue[™] Standardverfahren für die Kupplung in NMP (Kupplungszeit: 4 min, Kupplungstemperatur: 75 °C), wobei die erste Aminosäure doppelt gekuppelt und die Kupplungszeit für Fmoc-Dopa(acetonid) auf 12 min erhöht wurde. Als Kupplungsreagenzien wurde ein DIC/Oxyma System eingesetzt und die Fmoc-Abspaltung erfolgte mit einer Piperidin-Lösung (20 vol.% Piperidin in NMP).

Capping: Die synthetisierten Peptide wurden anschließend gecapped. Hierfür wurde das Harz in einen Spritzenreaktor (15 mL) überführt, mit NMP, Dichlormethan und NMP gewaschen und für zweimal 5 min mit Capping-Lösung versetzt und geschüttelt. Für ein Gesamtvolumen von 200 mL der Capping-Lösung wurden 9,5 mL Essigsäureanhydrid, 4,5 mL DIPEA und 0,4 g HOBt in NMP

gelöst und mit NMP auf 200 mL aufgefüllt. Anschließend wurde erneut mit NMP und Dichlormethan gewaschen.

Abspaltung: Für die Abspaltung der Peptidsequenzen von der Festphase, wurde das Harz mit Abspaltungslösung versetzt und für 3 h bei RT geschüttelt, wobei die Abspaltungslösung für Thiol-freie Peptide aus 95:2,5:2,5 vol.% TFA/H₂O/TES und für thiolhaltige Peptide aus 94:2,5:2,5:1 vol.% TFA/H₂O/EDT/TES bestand. Nach der Reaktionszeit wurde die TFA-Lösung abfiltriert und eingengt. Anschließend wurde das Peptid in kaltem Diethylether (-20 °C) gefällt und abzentrifugiert.

Aufreinigung: Die weitere Aufreinigung der Peptidsequenzen erfolgte mittels präparativer HPLC und die Peptide wurden anschließend durch Gefriertrocknung isoliert.

5.3.2 SDS-PAGE (AAV 2)

Die SDS-PAGE ermöglicht die Trennung von Substanzgemischen nach ihrer molekularen Masse im elektrischen Feld und findet häufig Anwendung in der Analytik von Peptiden und Proteinen.^[407] Hierbei bilden die anionischen SDS-Moleküle eine Hülle um die Proteinstrukturen aus, die die Eigenladung des Proteins überdeckt und mögliche Quartärstrukturen aufbricht. Da die SDS-Beladung der Proteinoberfläche, und damit auch die Ladung, linear zur Molekülmasse zunimmt, können die Proteine anschließend gemäß ihrer Masse im elektrischen Feld aufgetrennt werden. Das apparente Molekulargewicht wird durch den Vergleich mit Standard Protein Leitern ermittelt, die in jedem SDS-PAGE Experiment mitlaufen. Die hier verwendeten 4–20 % Mini-PROTEAN® TGX™ Precast Protein Gele (*Bio-Rad Laboratories*, Hercules, USA) ermöglichen die Auftrennung von 10 kDa bis 170 kDa. Geringere Molekulargewichte werden durch das vernetzte Gel nicht zurückgehalten und herausgewaschen. Höhere Molekulargewichte oder vernetzte Strukturen werden nicht eluiert und verbleiben in den Geltaschen am oberen Ende des Gels.

Aufbau: Zunächst werden die Gelkassetten in den Elektrodenaufbau eingebaut. Dieser wird anschließend in dem Messbecken positioniert. Beide werden mit etwa 800 mL des SDS-Laufpuffers (vergl. 5.1.4) befüllt.

Probenvorbereitung: Als Standard wird 1 µL der Protein Leiter in 19 µL Glycerin-Lösung (20 vol.% in Reinstwasser) verdünnt und mit 5 µL Lane Marker versetzt. Für die Proben werden 10 µL des Polymerisationsgemisches ($c(\text{Y}^*\text{KC}) = 3,3 \mu\text{mol/mL}$ bzw. $c(\text{Y}^*\text{KY}^*) = 1,6 \mu\text{mol/mL}$) mit 10 µL Glycerin-Lösung (20 vol.% in Reinstwasser) und 5 µL Lane Marker vermischt.

Probenaufgabe: Die Geltaschen des vorbereiteten SDS-PAGE Aufbaus werden entweder mit 10 µL der Proteinleiter-Lösung oder mit 15 µL der jeweiligen Probenlösung befüllt.

Trennung: Die Trennung wird bei 140 V durchgeführt, bis der Lane Marker das untere Ende des Gels erreicht hat.

Färbung: Um die Proteinbanden auf den Gelen sichtbar zu machen, wird das Standardprotokoll des Pierce™ Silber Färbe Kit von *Thermo Scientific™* eingesetzt.

5.3.3 QCM-D (AAV 3 und AAV 4)

Reinigungsverfahren für Aluminium-Sensoren (AAV 3):

Aluminiumoxid beschichtete Sensoren (Qsx 309, Biolin Scientific, Sweden) werden für 30 min im Ultraschallbad mit Helmanex III Lösung (2 % Helmanex III in Reinstwasser) versetzt. Anschließend werden die Sensoren mit Reinstwasser gewaschen und für weitere 15 min in absolutem Ethanol (> 99,7 %) mit Ultraschall behandelt. Nach erneutem Waschen mit Reinstwasser werden die Sensoren mit Druckluft getrocknet und abschließend für 15 min in dem UV-Ozon Reiniger UVS-1014 (NanoBioAnalytics, Deutschland) behandelt.

Durchführung von Messungen (AAV 4):

Alle eingesetzten Lösungsmittel und Lösungen werden vor der Verwendung im Ultraschall-Bad entgast. Für die Durchführung von Messungen in wässrigem Medium werden Tygon LMT-55 Schläuche (ID = 0,64 mm) verwendet. Zunächst wird das System konditioniert. Hierbei wird das verwendete Lösungsmittel so lange durch die Flusszelle geleitet (Flussrate $0,1 \text{ mL min}^{-1}$), bis die Frequenzsignale konstant sind. Anschließend wird die Messung gestartet und die Sequenz Konditionierung und Nullwert, Probenaufgabe und anschließendem Waschen mit dem eingesetzten Lösungsmittel durchgeführt. Dieser Sequenz können dann noch weitere Waschschritte, zum Beispiel mit 599 mM NaCl-Lösung (vergl. 5.1.4) oder hypersaliner Salzlösung (4.2 M, vergl. 5.1.4) folgen. Um die jeweiligen Lösungsmittel bzw. Lösungen zu wechseln, wird die Flussrate auf 0 mL min^{-1} gesetzt, damit keine Luftblasen in das Messsystem gesaugt werden.

5.3.4 Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Dichinonen mit Dithiolen (AAV 5)

Wenn nicht anders beschrieben, wurden Polymerisationen für 15 min bei RT durchgeführt, wobei NMP als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Hierfür wurde das Dichinon in NMP (22,6 mg/mL) gelöst und unter Rühren mit einem Äquivalent des Dithiols versetzt. Je nach Experiment wurde die Ansatzgröße angepasst.

Zum Beispiel wurden für die Polymerisation von DCA und EDET in einem 500 μL Ansatz 11,3 mg DCA (0,044 mmol) in 500 μL NMP gelöst und mit 7,5 μL EDET (0,044 mmol) umgesetzt.

5.3.5 Probenvorbereitung für THF-GPC Untersuchungen (AAV 6)

Für THF-GPC Untersuchungen wurden die getrockneten Polymere in THF (LC-MS grade) gelöst und durch einen 0,2 μm PTFE Spritzenfilter (*Carl Roth GmbH+Co.KG*, Karlsruhe, Deutschland) filtriert. Je 1,5 mL der Lösung wurden in Glasvials überführt und mit 7,5 μL BHT-Standard (50 mg/mL BHT in THF) versetzt. Für die Untersuchung des Einflusses eines Reduktionsmittels wurde der jeweiligen Probe Tributylphosphin (5 $\mu\text{L/mL}$) zugesetzt.

5.3.6 Klebung von Fügebauteilen und Durchführung von Scherzugexperimenten (AAV 7)

Eine schematische Darstellung des Klebeprozesses ist in Abbildung E 1 (links) dargestellt. Die Prüfkörper werden mit Aceton abgewischt und unmittelbar vor der Auftragung der Polymerlösung für 30 min mit UV/Ozon behandelt. Anschließend wird die Lösung des TCC-Polymers (150 mg/mL

in Aceton) auf die geplante Überlappfläche aufgetragen (Aluminium und Stahl: 20 mm × 7 mm, Polypropylen und Teflon: 25 mm × 15 mm und PA: 12 mm × 10 mm), wobei 0,02 mg/mm² Polymer eingesetzt wird. Die Beschichtungen werden für ca. 10 min an der Luft vorgetrocknet. Anschließend werden jeweils zwei der beschichteten Prüfkörper überlappend verbunden. Das Abbinden erfolgte ein thermischen Prozess in einer Heißpresse für 15 min bei einer Temperatur von 120 °C und einer Belastung von 1000 kg je eingelegter Klebung. Danach werden die Prüfkörper unter Druck abgekühlt, der Heißpresse entnommen und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert.

Für die Scherzug-Experimente werden die Prüfkörper in einem Haken-System aufgehängt (Abbildung E 1, rechts). Anschließend wird die Zugmessung mit dem Texture Analyzer (*Stable Micro Systems*, Godalming, Vereinigtes Königreich) bei einer Zuggeschwindigkeit von 0,05 mm/s und einer Auslösekraft von 5,0 g durchgeführt. Die Haftfestigkeit [MPa] wird berechnet, indem die maximal gemessene Kraft [N] auf die jeweilige Klebefläche [mm²] normiert wird (Gl. 4).

$$\text{Haftfestigkeit} = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. 4}$$

F = Bruchkraft in N, A = Klebefläche in mm²,

Haftfestigkeit in N/mm² bzw. MPa

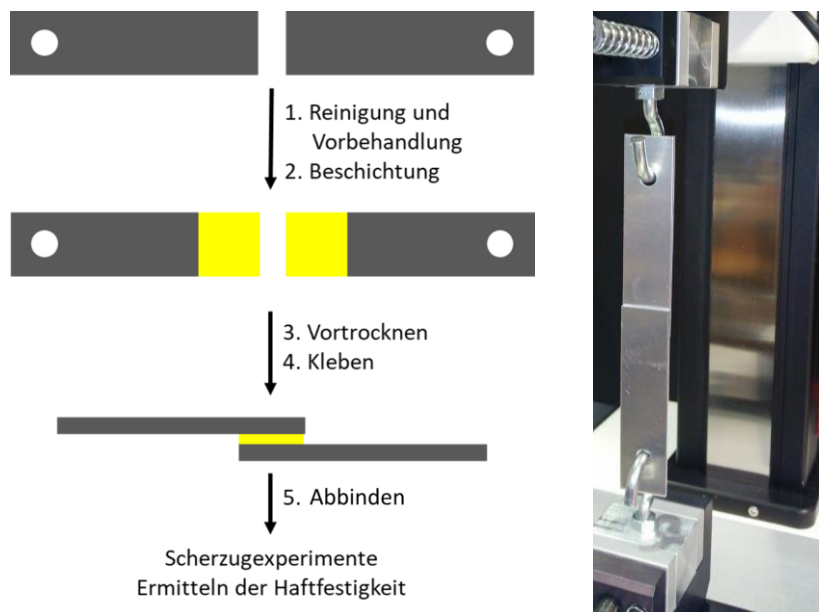


Abbildung E 1. Schematische Darstellung des Klebprozesses (links) und Abbildung der Einspannung der Klebungen im Scherzugaufbau (rechts).

5.4 Statistische Beurteilung der Messwerte aus den Scherzugexperimenten

Je nach Untersuchung wurden je Messreihe 3 bis 10 Klebproben erstellt und deren Haftfestigkeiten mittels Scherzuguntersuchungen ermittelt.

Aus den einzelnen Messwerten einer Messreihe wurde zunächst der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Mithilfe dieser Werte wurde ein Ausreißertest nach Grubbs durchgeführt.^[408, 409] Die benötigte Prüfgröße wurde mittels Gl. 6 ermittelt und mit den Vergleichswerten $r(\alpha)$ aus der Literatur^[409] verglichen wobei folgende Kriterien der Literatur übernommen wurden: ($PG < r(10\%)$): kein Ausreißer; ($r(10\%) \leq PG < r(5\%)$): wahrscheinlich ein Ausreißer, ($r(5\%) \leq PG < r(1\%)$): signifikant ein Ausreißer, ($PG \geq r(1\%)$): hochsignifikant ein Ausreißer). Messwerte, die als Ausreißer ermittelt wurden, wurden aus der Messreihe entfernt. Anschließend wurden der Mittelwert und die Standardabweichung aus den verbleibenden Werten erneut bestimmt. Als Ergebnis wird der Mittelwert mit dem Intervall der einfachen Standardabweichung angegeben (Gl. 7).

$$PG = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} \tag{Gl. 6}$$

x^* = ausreißerverdächtiger Wert, \bar{x} = Mittelwert aus allen Werten der Messreihe, s = Standardabweichung der Messreihe

$$\text{Ergebniss der Messreihe} = \bar{x} \pm s \tag{Gl. 7}$$

\bar{x} = Mittelwert aus allen Werten der Messreihe,
 s = Standardabweichung der Messreihe

Um die Signifikanz der Unterschiede verschiedener Messwerte abschätzen zu können, wurde trotz des hier vorliegenden vergleichsweise niedrigen Probenumfangs ein zweiseitiger t-Test durchgeführt.^[409, 410] Die Prüfgröße wird gemäß Gl. 8 berechnet und mit den Signifikanzschranken der zweiseitigen t-Verteilung verglichen.^[409] Die Beurteilungskriterien sind in Tabelle E 1 aufgeführt.

$$PG = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 * n_2}{n_1 + n_2}} \tag{Gl. 8}$$

$$\text{mit } s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

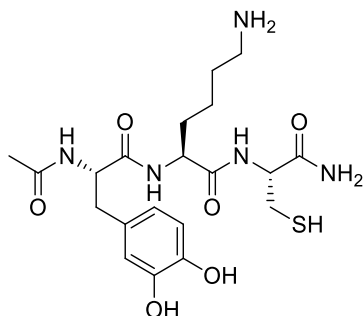
\bar{x}_i = Mittelwert aus allen Werten der Messreihe i , s_i = Standardabweichung der Messreihe i , n_i = Anzahl der Messwerte in Messreihe i .

Tabelle E 1. Entscheidungsregeln und der jeweils zugeordneten Bewertungen für die durchgeführten zweiseitigen t-Tests.

	Bewertung	Wahrscheinlichkeit	Erklärung
$t(0,1\%) \leq PG$	***	99,9 %	der Unterschied ist hochsignifikant
$t(1\%) \leq PG < t(0,1\%)$	**	99%	der Unterschied ist signifikant
$t(5\%) \leq PG < t(1\%)$	*	95%	ein systematischer Unterschied ist wahrscheinlich
$PG < t(5\%)$			es besteht nur ein zufälliger Unterschied

5.5 Synthese und Charakterisierung der Peptid-Monomere

5.5.1 Y*KC



Die Synthese des Peptids Y*KC erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 40 % (19 mg, 0,040 mmol).

UPLC-UV/VIS-QMS:

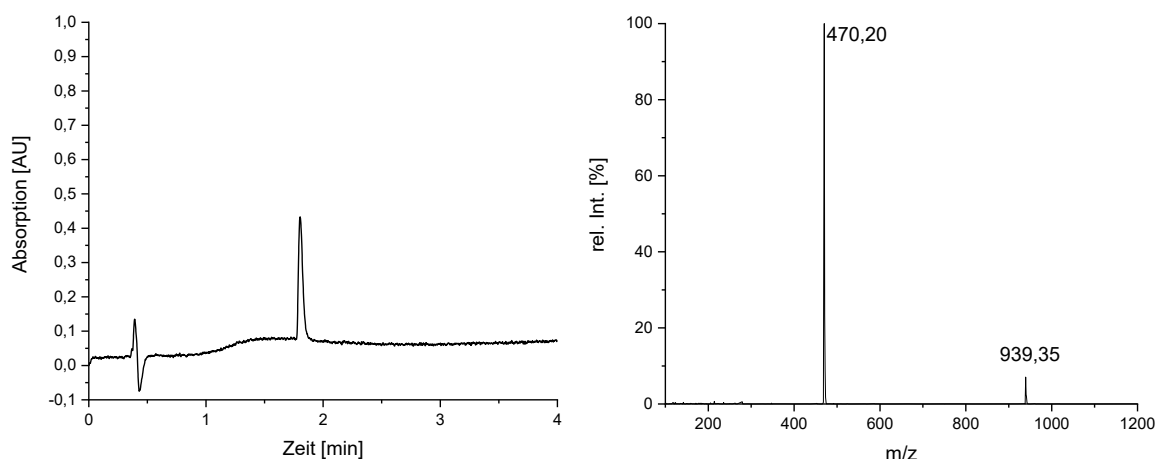


Abbildung E 2. UPLC-ESI-MS Analyse von Y*KC Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 1,37$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

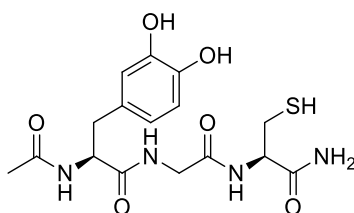
UV/VIS: $t_R = 1,37$ min, 99,9 % Reinheit.

ESI-QMS: berechnet (m/z): 470,21 $[M+H]^+$, 939,41 $[2M+H]^+$; gefunden (m/z): 470,20 $[M+H]^+$, 939,35 $[2M+H]^+$. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H^+ -Ion ($[2M+H]^+$) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Disulfid- oder Didopa-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 1): 1H -NMR (500 MHz, D_2O): 6,84 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,76 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 6,68 (dd, $J = 8,1, 2,1$ Hz, 1H), 4,47 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 4,40 (dd, $J = 6,9, 5,7$ Hz, 1H), 4,26 (dd, $J = 8,8, 5,6$ Hz, 1H), 2,99 – 2,85 (m, 6H), 1,99 (s, 3H) 1,83 – 1,73 (m, 1H), 1,71 – 1,58 (m, 3H), 1,30 (dtt, $J = 14,1, 8,9, 4,8$ Hz, 2H).

FT-IR [cm^{-1}]: 3269 (s), 1653 (s), 1634 (s), 1529 (m), 1439 (m), 1375 (m), 1286 (m), 1257 (m), 1198 (m), 1182 (m), 1126 (m), 799 (w), 721 (w).

5.5.2 Y*GC



Die Synthese des Peptids Y*GC erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 88 % (35 mg, 0,088 mmol).

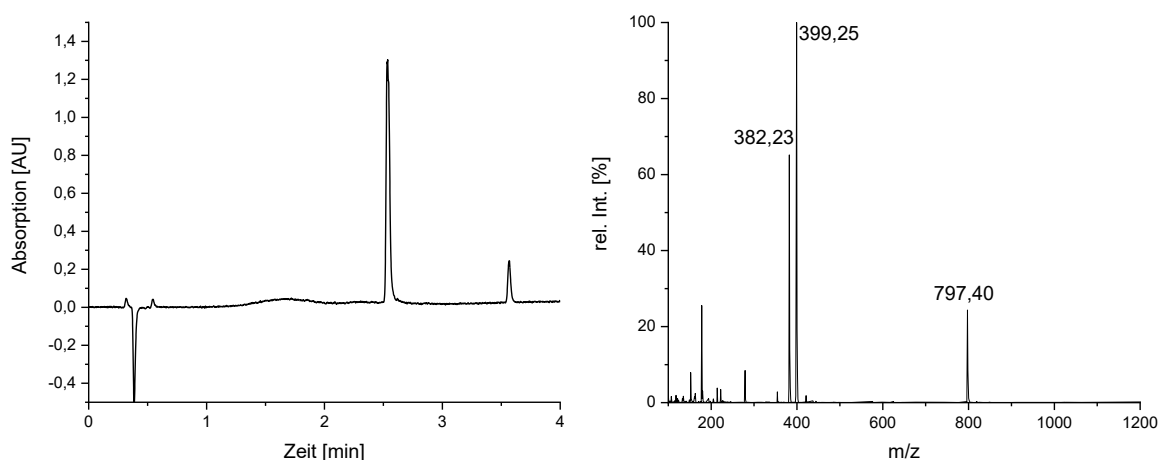
UPLC-UV/VIS-QMS:

Abbildung E 3. UPLC-ESI-MS Analyse von Y*GC. Chromatogramm bei 210 nm mit Y*GC bei $t_R = 2,15$ min und einem zugehörigen Dimer bei $t_R = 3,57$ min (links) und Massensignale bei $t_R = 2,15$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

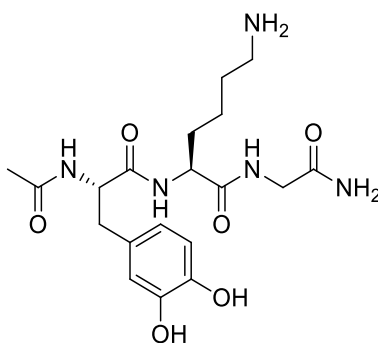
UV/VIS: $t_R = 2,15$ min, 87,9 % Reinheit (12,1 % Dimer)

ESI-QMS: berechnet (m/z): 399,14 $[M+H]^+$, 382,13 $[M+H-H_2O]^+$, 797,27 $[2M+H]^+$; gefunden (m/z): 399,25 $[M+H]^+$, 382,23 $[M+H-H_2O]^+$, 797,40 $[2M+H]^+$. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H^+ -Ion ($[2M+H]^+$) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Disulfid- oder Didopa-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 2): 1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ 6,86 (dd, $J = 8,0, 2,7$ Hz, 1H), 6,79 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 6,70 (dd, $J = 8,1, 2,1$ Hz, 1H), 4,54 – 4,46 (m, 2H), 3,94 (dd, $J = 12,9, 7,2$ Hz, 1H), 3,86 (d, $J = 16,9$ Hz, 1H), 2,94 (dddd, $J = 13,9, 11,7, 11,1, 5,6$ Hz, 4H), 1,98 (s, 3H).

FT-IR [cm^{-1}]: 3287 (s), 1651 (s), 1637 (s), 1558 (m), 1547 (m), 1517 (s), 1440 (m), 1421 (m), 1372 (m), 1285 (m), 1257 (m), 1118 (m), 1041 (w), 968 (w), 877 (w), 801 (w), 722 (w).

5.5.3 Y*KG



Die Synthese des Peptids Y*KG erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 50 % (21 mg, 0,050 mmol).

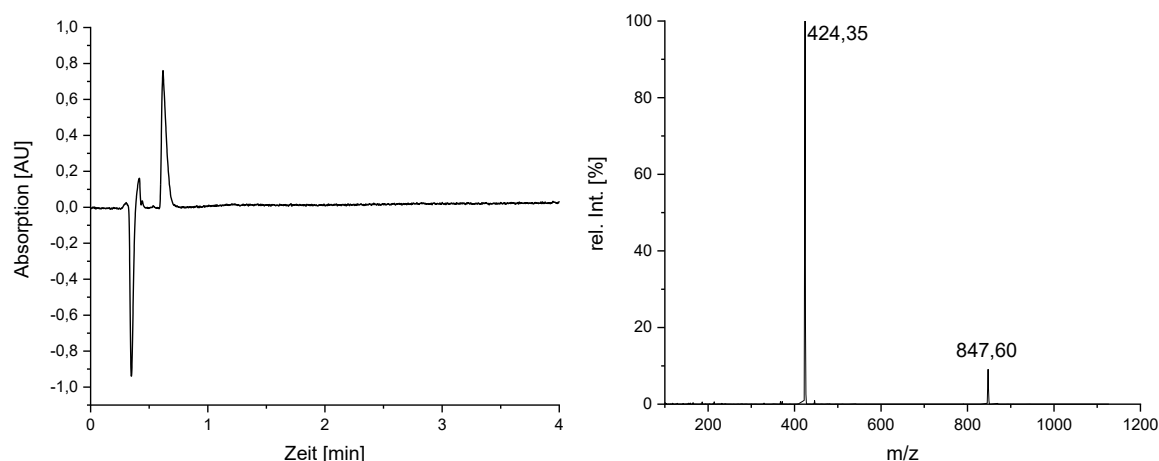
UPLC-UV/VIS-QMS:

Abbildung E 4. UPLC-ESI-MS Analyse von Y*KG. Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 0,62$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

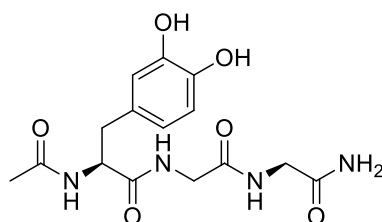
UV/VIS: $t_R = 0,62$ min, 99,0 % Reinheit.

ESI-QMS: berechnet (m/z): 424,21 $[M+H]^+$, 847,42 $[2M+H]^+$; gefunden (m/z): 424,35 $[M+H]^+$, 847,60 $[2M+H]^+$. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H^+ -Ion ($[2M+H]^+$) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Didopa-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 3): 1H -NMR (500 MHz, D_2O): 6,86 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,79 (s, 1H), 6,72 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 4,48 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 4,29 – 4,21 (m, 1H), 3,84 (q, $J = 17,2$ Hz, 2H), 3,05 – 2,83 (m, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,89 – 1,77 (m, 1H), 1,71 – 1,58 (m, 3H), 1,33 (dd, $J = 15,2, 7,5$ Hz, 2H).

FT-IR [cm^{-1}]: 3269 (m), 1642 (s), 1519 (m), 1442 (m), 1379 (m), 1285 (m), 1198 (m), 1184 (m), 1127 (m), 836 (w), 800 (w), 720 (w).

5.5.4 Y*GG



Die Synthese des Peptids Y*GG erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 28 % (10 mg, 0,028 mmol).

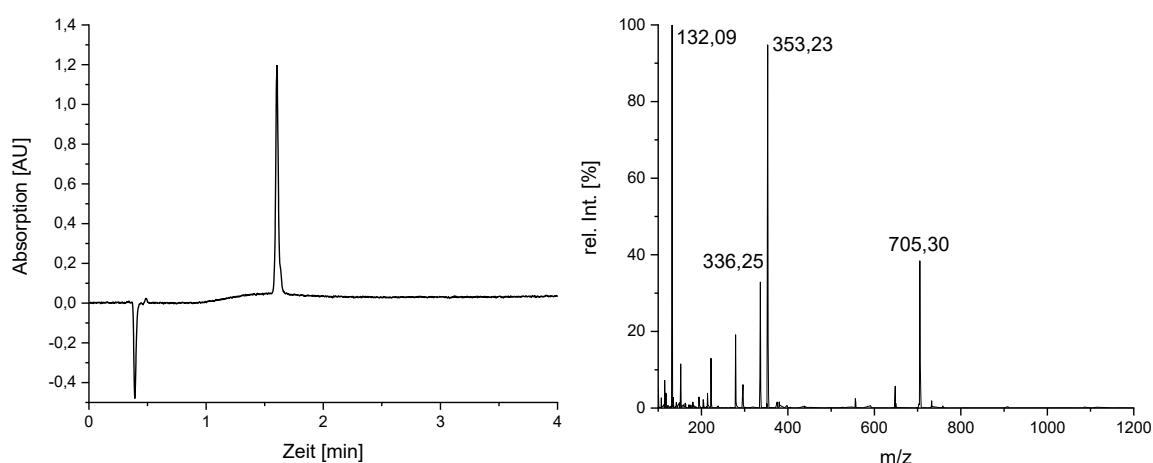
UPLC-UV/VIS-QMS:

Abbildung E 5. UPLC-ESI-MS Analyse von Y*GG. Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 1,17$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

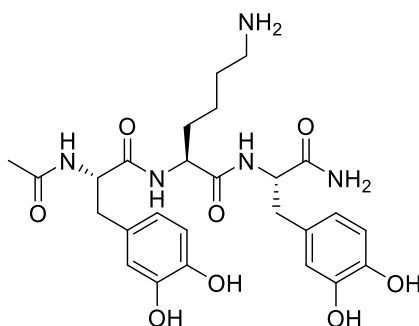
UV/VIS: $t_R = 1,17$ min, 98,7 % Reinheit.

ESI-QMS: berechnet (m/z): 353,15 $[M+H]^+$, 336,14 $[M+H-H_2O]^+$, 705,29 $[2M+H]^+$; gefunden (m/z): 353,23 $[M+H]^+$, 336,25 $[M+H-H_2O]^+$, 705,30 $[2M+H]^+$. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H^+ -Ion ($[2M+H]^+$) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Didopa-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 4): 1H -NMR (500 MHz, D_2O): 6,88 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,81 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 6,73 (dd, $J = 8,1, 1,9$ Hz, 1H), 4,52 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 3,95 – 3,86 (m, 4H), 2,97 (qd, $J = 13,9, 7,8$ Hz, 2H), 2,00 (s, 3H).

FT-IR [cm^{-1}]: 3294 (m), 1644 (s), 1520 (m), 1444 (m), 1374 (m), 1284 (m), 1258 (m), 1202 (m), 1116 (w), 1031 (w), 959 (w).

5.5.5 Y*KY*



Die Synthese des Peptids Y*KY* erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 33 % (18 mg, 0,033 mmol).

UPLC-UV/VIS-QMS:

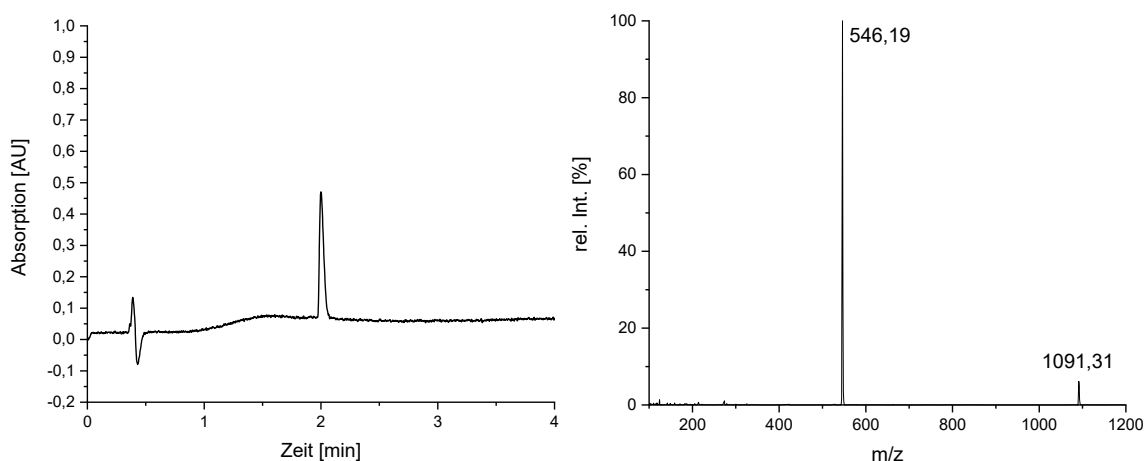


Abbildung E 6. UPLC-ESI-MS Analyse von Y*KY*. Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 2,0$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

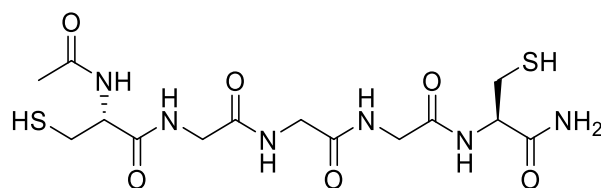
UV/VIS: $t_R = 2,00$ min, 99 % Reinheit.

ESI-QMS: berechnet (m/z): 546,26 [M+H]⁺, 1091,51 [2M+H]⁺; gefunden (m/z): 546,19 [M+H]⁺, 1091,31 [2M+H]⁺. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H⁺-Ion ([2M+H]⁺) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Didopa-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 5): ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): 6,84 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,79 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,76 (dd, J = 7,8, 2,1 Hz, 2H), 6,68 (dd, J = 8,1, 2,1 Hz, 1H), 6,59 (dd, J = 8,1, 2,1 Hz, 1H), 4,47 (dd, J = 9,3, 6,1 Hz, 1H), 4,43 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 4,13 (dd, J = 7,9, 6,4 Hz, 1H), 3,05 (dd, J = 14,0, 6,1 Hz, 1H), 2,94 – 2,76 (m, 5H), 1,97 (s, 3H) 1,54 (tq, J = 15,9, 7,9 Hz, 4H), 1,14 (dtd, J = 16,1, 14,2, 7,1 Hz, 2H).

FT-IR [cm⁻¹]: 3268 (s), 1644 (s), 1515 (s), 1443 (m), 1373 (m), 1285 (m), 1255 (m), 1197 (m), 1118 (m), 962 (w), 885 (w), 800 (w), 723 (w).

5.5.6 CGGGC



Die Synthese des Peptids Y*GY* erfolgte gemäß AAV 1 in einem 0,1 mmol-Ansatz, wobei ein Rink-Amid Harz (0,059 mmole/g) eingesetzt wurde. Das Peptid wurde mittels präparativer HPLC aufgereinigt und die Ausbeute betrug 14 % (6,1 mg, 0,014 mmol).

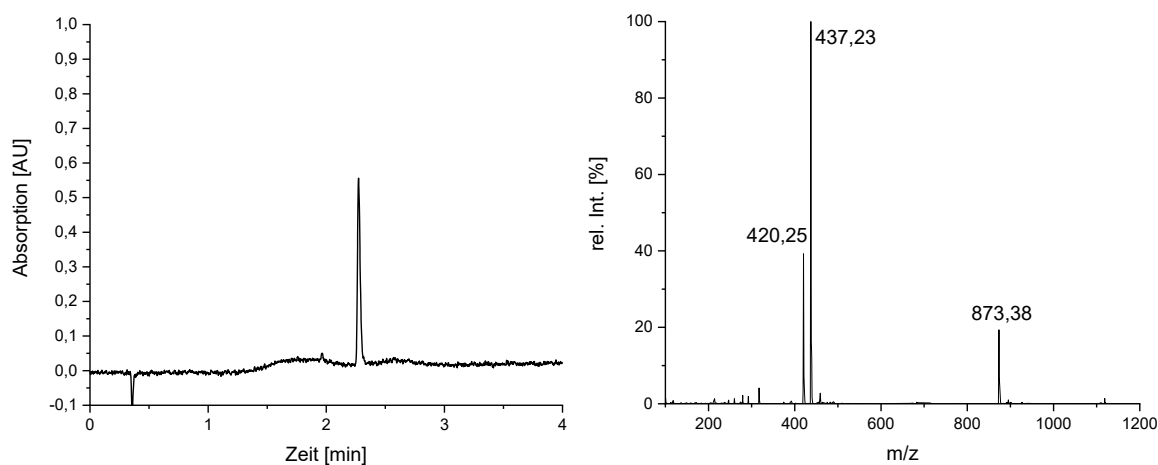
UPLC-UV/VIS-QMS:

Abbildung E 7. UPLC-ESI-MS Analyse von CGGGC. Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 2,283$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 3-20 % B (4 min).

UV/VIS: $t_R = 2,283$ min, 98,5 % Reinheit.

ESI-QMS: berechnet (m/z): 437,13 $[M+H]^+$, 420,11 $[M+H-H_2O]^+$, 873,25 $[2M+H]^+$; gefunden (m/z): 437,23 $[M+H]^+$, 420,25 $[M+H-H_2O]^+$, 873,38 $[2M+H]^+$. Physikalisch gebildete Dimere mit einem H^+ -Ion ($[2M+H]^+$) werden in der Peptidanalytik häufig beobachtet,^[411-413] wobei durch die Auswertung der m/z-Werte ausgeschlossen werden kann, dass es sich um chemisch gebundene Dimere (z.B. mit Disulfid-Verknüpfungen) handelt.

NMR (vergl. Abbildung A 6): 1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ 4,59 – 4,51 (m, 2H), 4,06 – 3,99 (m, 6H), 3,00 – 2,92 (m, 4H), 2,14 – 2,07 (m, 3H).

FT-IR [cm^{-1}]: 3293 (m), 1626 (s), 1520 (m), 1432 (m), 1377 (m), 1285 (m), 1253 (m), 1202 (m), 1119 (m), 1045 (w), 883 (w), 799 (w).

5.5.7 Poly(Y*KC)

Y*KC (19 mg) wurde in 2 mL Ammoniumacetat-Puffer (20 mM, pH 7) gelöst und mit 100 μ L Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 129,9 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde das Polymer in 24 mL kaltem Aceton gefällt und der Niederschlag abzentrifugiert. Der Rückstand wurde getrocknet, und es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten (24 mg, 129 %).

NMR (D₂O):

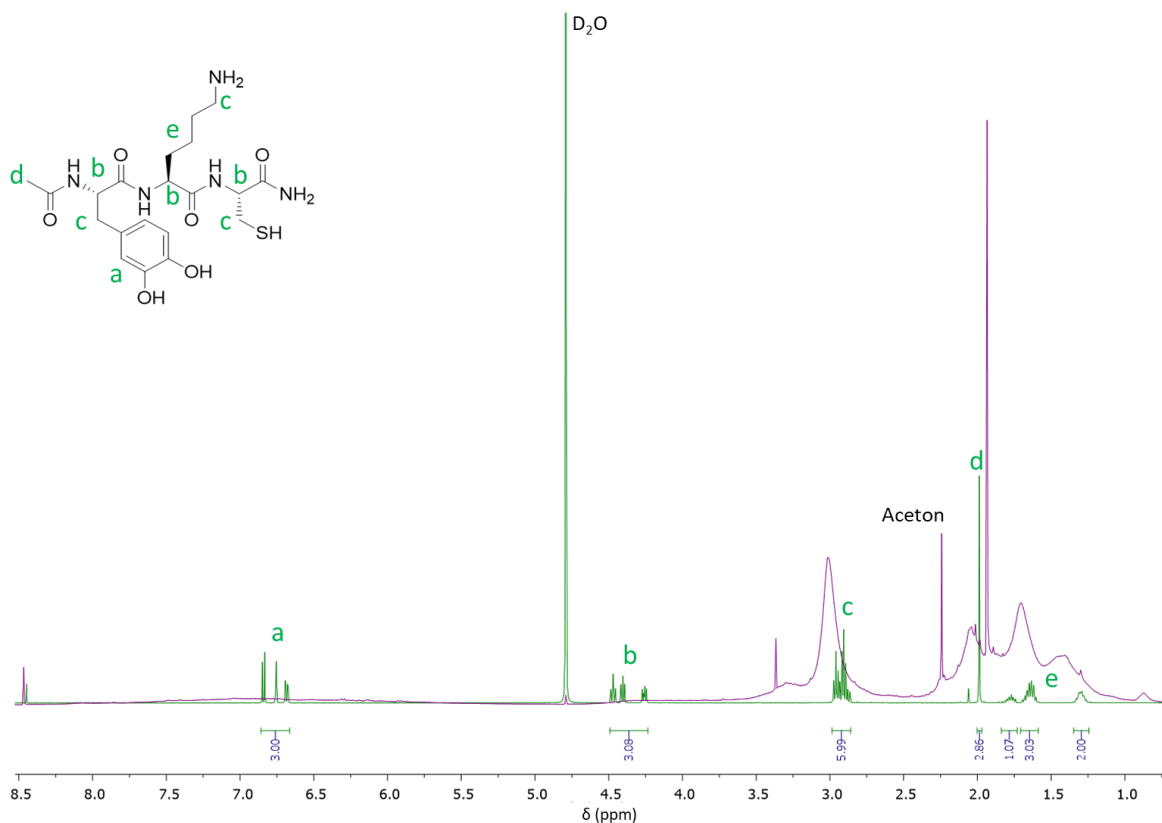


Abbildung E 8. ¹H-NMR-Spektrum des Peptidmonomers Y*KC (grün) und des Polymers Poly(Y*KC) (lila). Die Zuordnung der Protonensignale ist im Spektrum dargestellt.

MALDI-TOF-MS:

Es wurden 50 μ L Y*KC-Lösung (3,6 μ mol/mL in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μ L Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt und für 5 min bei RT geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Aceton gefällt und abzentrifugiert. Der feste Rückstand wurde in Reinstwasser gelöst ($c(\text{Poly}(\text{Y}^*\text{KC})) = 1 \text{ mg/mL}$). Als Matrix wurde HCCA (10 mg/mL in Reinstwasser) eingesetzt. Probe und Matrix wurden direkt auf der MALDI-Platte im Verhältnis 1:1 gemischt und bei RT getrocknet. Die Messung wurde im linear positiven Modus auf einem Axima Confidence Spektrometer (*Shimadzu Biotech*, Duisburg, Deutschland) durchgeführt. Das MALDI-TOF-MS Spektrum ist in Abbildung 18 aufgeführt.

wässrige GPC:

GPC-Untersuchungen erfolgten direkt aus dem Reaktionsgemisch. Hierfür wurden 2 mL der Peptidlösung (3,6 μ mol/mL in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 200 μ L Periodat-Lösung

(1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert und für 4Abbildung E 9 Apparente mittlere Molekulargewichte und Polydispersitätsindex aus der GPC-Untersuchung von Poly(Y*KC): $M_{n,app} = 1,4 \cdot 10^4$ g/mol, $M_{w,app} = 2,3 \cdot 10^4$ g/mol, $\mathcal{D} = 1,7$.

Apparente mittlere Molekulargewichte und Polydispersitätsindex aus der GPC-Untersuchung von Poly(Y*KC)red: $M_{n,app} = 1,12 \cdot 10^4$ g/mol, $M_{w,app} = 1,9 \cdot 10^4$ g/mol, $\mathcal{D} = 1,7$.

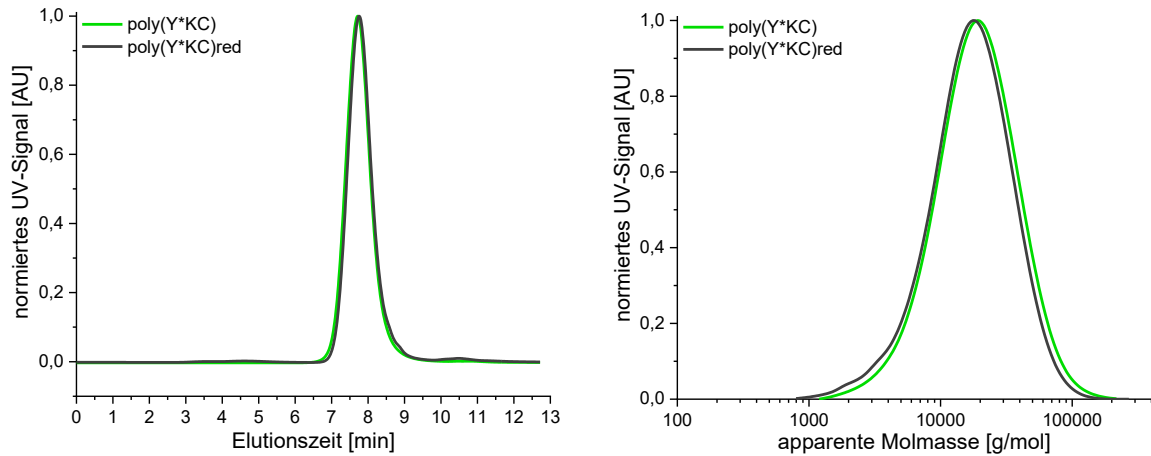


Abbildung E 9. Elogramm der GPC Analyse (links) und Verteilung der apparenten molekularen Masse (rechts) von Poly(Y*KC) und Poly(Y*KC)red. Die Detektion erfolgte bei 265 nm.

SDS-PAGE:

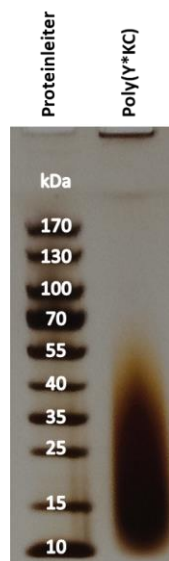


Abbildung E 10. SDS-PAGE von Poly(Y*KC) nach 4 h Reaktionszeit.

5.6 Experimentelle Daten: AB-Peptid

5.6.1 UV/VIS Untersuchung der chemischen Aktivierung von Y*GG

Es wurde ein Wellenlängenscan der Aktivierung mit 1,5 Äquivalenten Periodat durchgeführt, um das Absorptionsmaximum zu ermitteln. Hierfür wurden 200 μL Peptid-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 10 μL Natriumperiodat-Lösung (23,1 mg/mL in Reinstwasser) versetzt und das UV/VIS Absorptionsspektrum von 250 nm bis 700 nm aufgenommen. Zusätzlich wurden Vergleichsproben der Natriumperiodat-Lösung und des nicht aktivierten Peptids untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 (links) dargestellt.

Um die, für die Aktivierung benötigten Äquivalente an Natriumperiodat zu ermitteln, wurden weitere UV/VIS Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurde die Peptidlösung (100 μL , 3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit Oxidationslösungen unterschiedlicher Natriumperiodat-Konzentrationen (5 μL , Konzentrationen sind in Tabelle E 2 aufgeführt) versetzt. Die Reaktion wurde direkt in einer 96-Well-Mikrotiterplatte durchgeführt und die Messung erfolgte unmittelbar nach Mischung der Komponenten, wobei die Zeit zwischen Reaktionsstart und Messung weniger als 10 Sekunden betrug. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 (rechts) dargestellt.

Tabelle E 2. Überblick der eingesetzten Äquivalente an Natriumperiodat und die zugehörigen Konzentrationen der Stammlösungen.

Äquivalente an Natriumperiodat im Bezug auf das Peptid Y*GG	Konzentration der Stammlösungen (mg/mL)
0,5	7,70
0,7	10,78
0,9	13,86
1,0	15,40
1,1	16,94
1,3	20,02
1,5	23,10
3,0	46,20
5,0	77,00

5.6.2 Polymerisation von Y*KC unter Verwendung verschiedener Äquivalente an Natriumperiodat

Die Polymerisation von Y*KC wurde mit verschiedenen Äquivalenten an Periodat durchgeführt und mittels SDS-PAGE untersucht. Hierfür wurden 50 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Natriumperiodat-Lösung versetzt. Die verschiedenen eingesetzten Äquivalente an Oxidationsmittel und die zugehörigen Konzentrationen sind in Tabelle E 3 aufgeführt. Die Polymerisationsmischungen wurden in PP-Reaktionsgefäßen für 4 h bei RT geschüttelt. Anschließend wurden die Proben in zwei Fraktionen geteilt und jeweils eine mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-

Brücken zu reduzieren. Die SDS-PAGE Untersuchung wurde nach AAV 2 durchgeführt (Abbildung E 11).

Tabelle E 3. Überblick der eingesetzten Äquivalente an Natriumperiodat und den zugehörigen Konzentrationen der Stammlösungen, die für die Polymerisation von Y*KC eingesetzt wurden.

Äquivalente an Natriumperiodat im Bezug auf das Peptid Y*KC	Konzentration der Stammlösungen [mg/mL]
0,5	3,85
1,0	7,70
1,5	1,55
3,0	23,10

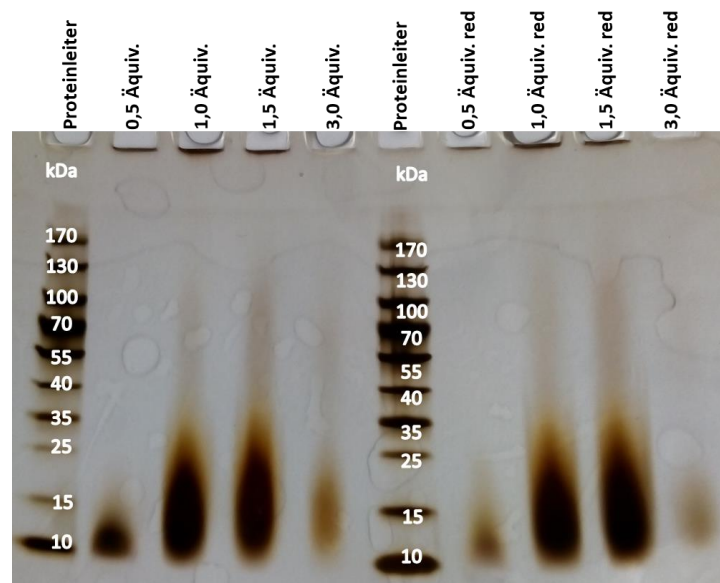


Abbildung E 11. SDS-PAGE Untersuchung der Polymerisation von Y*KC mit verschiedenen Äquivalenten an Natriumperiodat.

5.6.3 Untersuchung des Polymeraufbaus von Y*KC mittels SDS-PAGE

Für die Polymerisation wurden 50 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt. Die Polymerisationen wurden bei RT durchgeführt und als Reaktionszeiten wurden 15 min, 30 min, 60 min, 2 h, 4 h und 8 h untersucht. Die einzelnen Ansätze der unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden zeitversetzt gestartet, sodass sie direkt nach der angegebenen Reaktionszeit mittels SDS-PAGE untersucht werden konnten. Das 8 h Reaktionsgemisch wurde in zwei Fraktionen geteilt und eine wurde mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels SDS-PAGE (AAV 2) analysiert (Abbildung E 12).

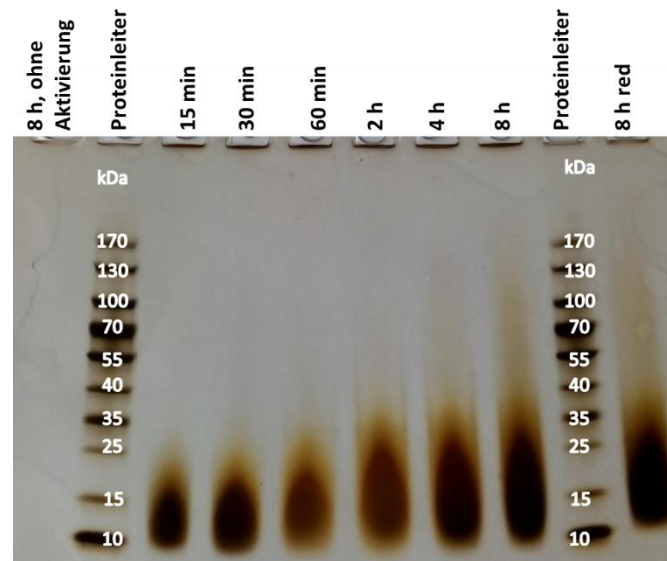


Abbildung E 12. SDS-PAGE der Versuche zur Polymerisationskinetik von Y*KC.

5.6.4 Untersuchung des Monomerumsatzes der Polymerisation von Y*KC mittels UPLC-ESI-MS

Für die Bestimmung des Nullwerts wurden 50 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Reinstwasser versetzt.

Für die Polymerisation wurden 500 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 50 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt. Die Polymerisationen wurden bei RT durchgeführt. Nach 5 s, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 2 h, 4 h, 8 h und 24 h wurden Proben genommen und mittels UPLC-ESI-MS untersucht.

Für die UPLC-ESI-MS Untersuchungen wurden 20 μL des Reaktionsgemisches bzw. der Nullprobe, in 180 μL Lösungsmittel (Zusammensetzung: 40 mL Reinstwasser mit 1 μL DMF als internen Standard) verdünnt und anschließend bei einem Gradienten von 3-20 % Acetonitril analysiert. Ausgewählte UPLC-Chromatogramme sind in Abbildung E 13 und die zugehörigen ESI-MS-Spektren sind in Abbildung E 14 dargestellt.

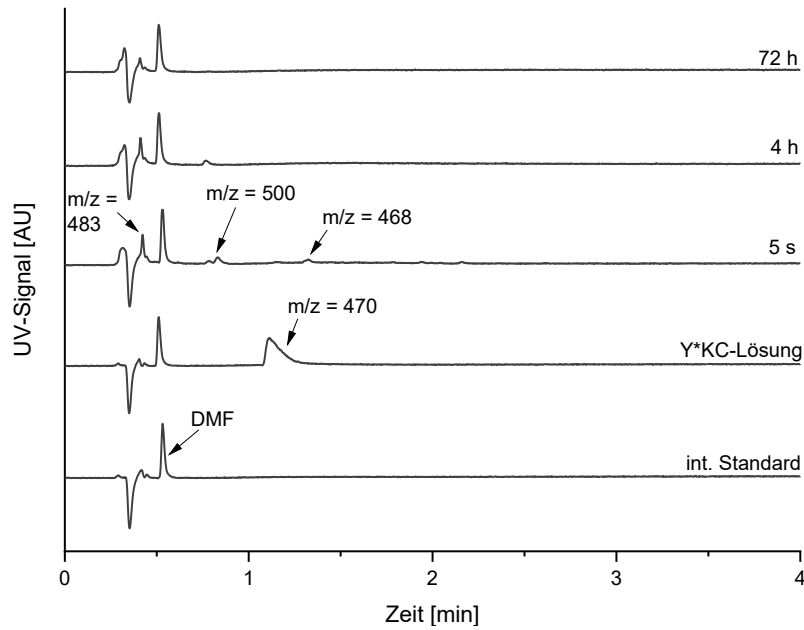


Abbildung E 13. UPLC-Chromatogramme (bei 210 nm) des internen Standards, der Peptidlösung des Unimers Y*KC (ESI-MS: berechnet $m/z = 460,21$, gefunden $m/z = 470,34$), sowie verschiedener Polymerisationszeiten (ESI-MS: intramolekularer Cyclus: berechnet $m/z = 468,19$, gefunden $m/z = 468,45$ sowie intramolekularer Cyclus mit Überoxidation zur Disäure: berechnet $m/z = 500,18$, gefunden $m/z = 500,22$ und möglicherweise oxidierter intramolekularer Cyclus: berechnet $m/z = 564,16$, gefunden $m/z = 463,43$, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient: 3-20 % B, positiver Modus der ESI-MS).

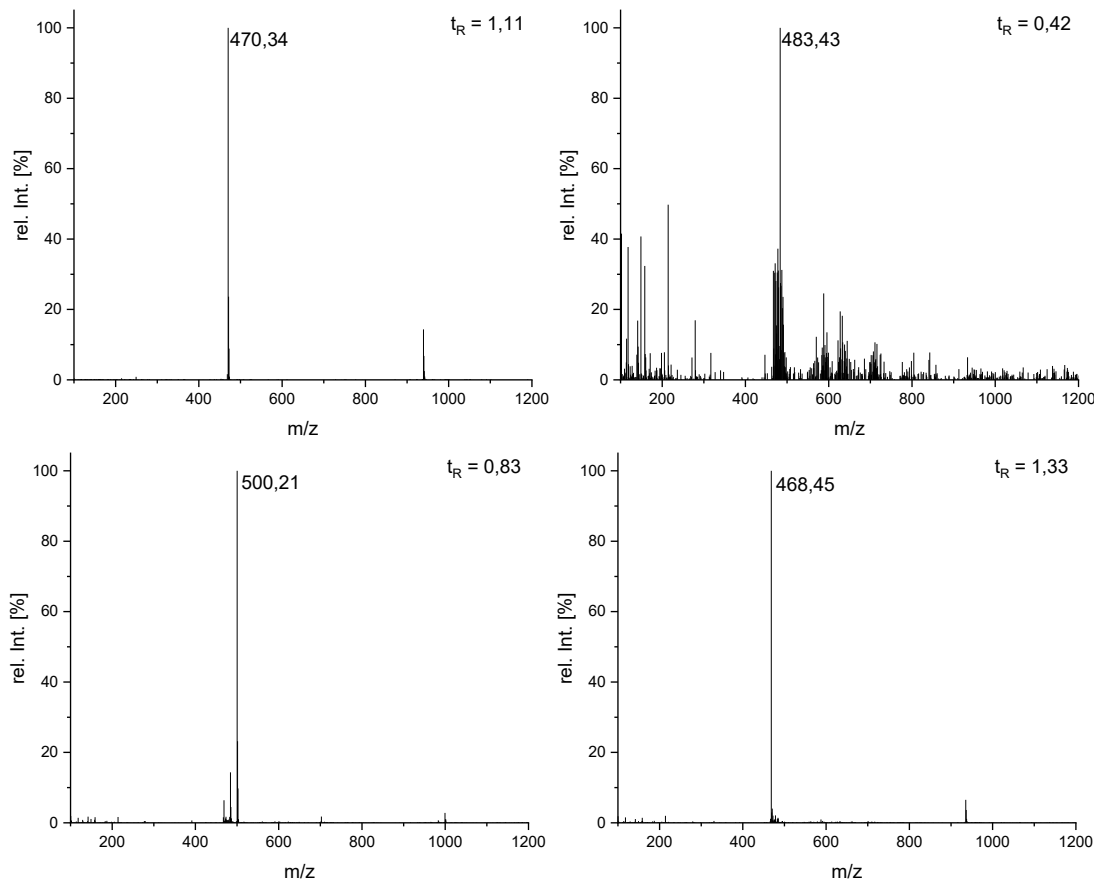


Abbildung E 14. ESI-MS-Spektren (positiver Modus) der in Abbildung E 13 dargestellten UPLC-Chromatogramme der Y*KC-Lösung ($t_R = 1,11$ min, oben links) sowie der aktivierten Probe nach 5 s Reaktionszeit ($t_R = 0,42$ min, oben rechts, $t_R = 0,83$ min, unten links, sowie $t_R = 1,33$ min, unten rechts).

5.6.5 Modellpolymerisationen von Y*KG, Y*GC und Y*KC zur Untersuchung der Zielreaktion

Um einen Hinweis auf den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, wurden Y*KG, Y*GC und Y*KC mit und ohne den Zusatz des Oxidationsmittels umgesetzt. Hierfür wurden 50 μL der jeweiligen Peptidlösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) entweder mit 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) oder mit 5 μL Reinstwasser versetzt. Die Reaktion wird in PP-Reaktionsgefäßen durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei RT geschüttelt. Die Proben des Peptids Y*KC wurden in zwei Fraktionen geteilt und mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels SDS-PAGE (AAV 2) analysiert. Eine Abbildung des SDS-PAGE Gels ist in Abbildung 19 zu finden.

5.6.6 MALDI-TOF-MS/MS Untersuchung des Polymers Poly(Y*KC)

Es wurden 50 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt und für 5 min bei RT geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Aceton gefällt und abzentrifugiert. Der feste Rückstand wurde in Reinstwasser gelöst ($c(\text{Poly}(\text{Y}^*\text{KC})) = 1 \text{ mg/mL}$). Als Matrix wurde HCCA (10 mg/mL in Acetonitril/Reinstwasser (4:1 v/v mit dem Zusatz von 0,3 % TFA)) eingesetzt. Probe und Matrix wurden im Verhältnis 1:1 direkt auf der MALDI-Platte gemischt und bei RT getrocknet. Die Messungen wurden im positiven Reflektormodus durchgeführt. Das Massesignal des Tripeptids wurde bei m/z 1396,49 – 1405,50 gefunden (Abbildung E 15) und fragmentiert (Abbildung E 16). Die Ergebnisse sind in Abbildung E 17 und Tabelle E 4 zusammengefasst.

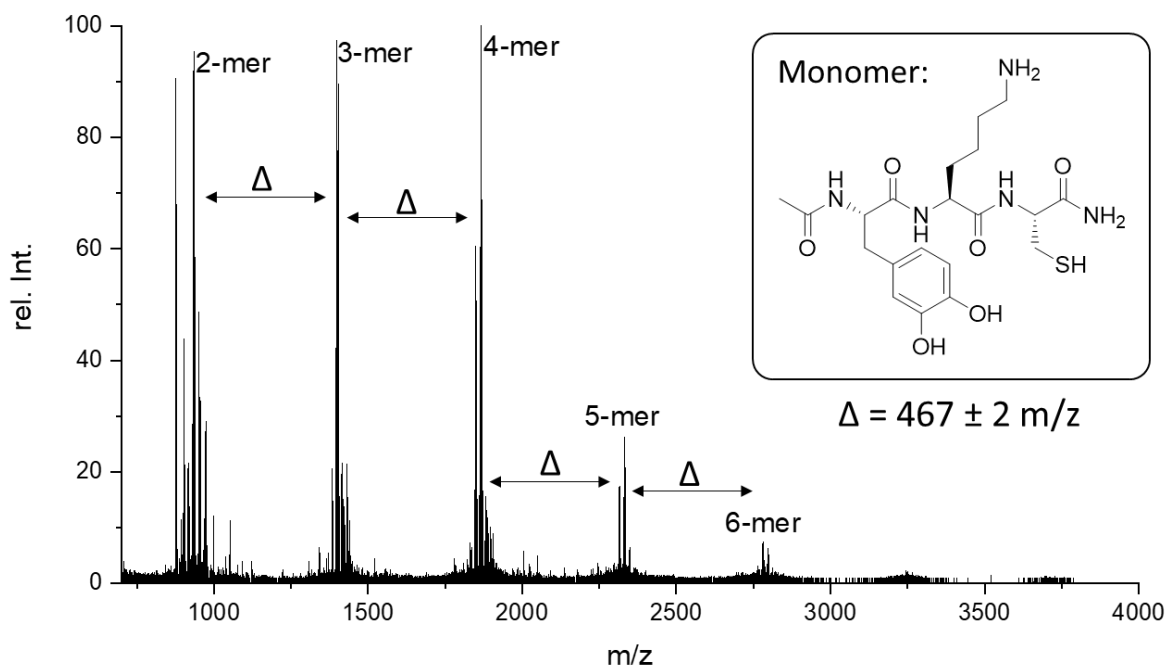


Abbildung E 15. MALDI-TOF-MS von Poly(Y*KC) nach Fällung in Aceton. Messungen im positiven Reflektormodus mit HCCA als Matrix.

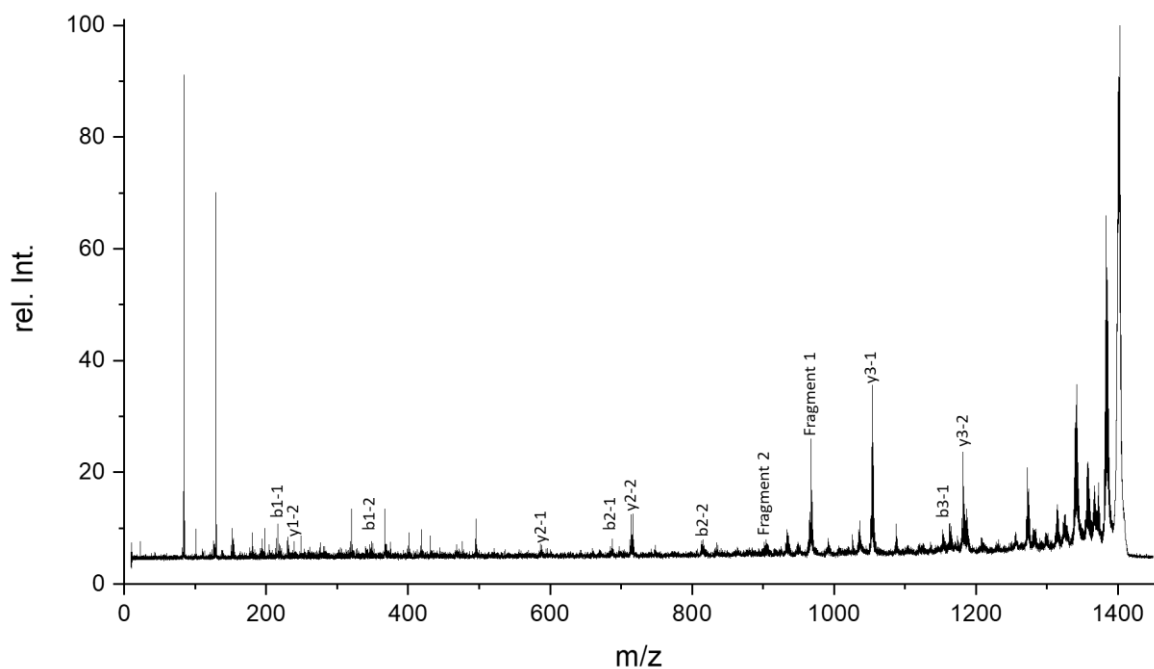


Abbildung E 16. Fragment-Spektrum des m/z -Signals des Y*KC-Trimers. y- und b-Ionen sowie Fragment 1 und Fragment 2 sind aufgezeigt.

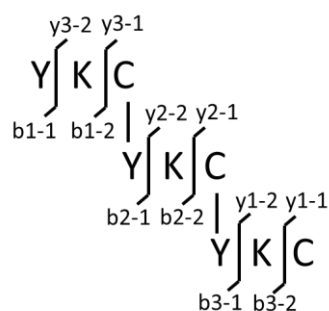


Abbildung E 17. Zuordnung der Fragmentionen im Y*KC-Trimer, welches TCC enthält.

Tabelle E 4. Übersicht der gefundenen Ionen im MALDI-TOF-MS/MS Spektrum des Y*KC-Trimers.

Ion	berechnet [Da]	gefunden [Da]	Ion	berechnet [Da]	gefunden [Da]
b1-1	222,08	222,12	y1-1	121,04	-
b1-2	350,17	350,16	y1-2	249,14	249,17
b2-1, Chinon	687,25	687,29	y2-1	588,23	588,25
b2-2	817,36	817,35	y2-2	716,32	716,35
b3-1, Chinon	1154,43	1154,44	y3-1	1055,41	1055,41
b3-2	1284,54	-	y3-2	1183,51	1183,48
Fragment 1	969,36	967,39	Fragment 2	903,41	904,38

5.7 Experimentelle Daten: AA+BB-Peptid

5.7.1 Untersuchung der Nullproben für die Polymerisation von Y*KY* mit EDET

Es wurden Vergleichsproben (A-D) zur Polymerisation von Y*KY* mit EDET untersucht. A) Es wurden 50 μL Y*KY*-Lösung (1,8 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Reinstwasser und 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt. B) Es wurden 50 μL Y*KY*-Lösung (1,8 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL EDET-Lösung (18 $\mu\text{mol/mL}$ in Reinstwasser) und 5 μL Reinstwasser gemischt. C) Es wurden 50 μL Reinstwasser mit 5 μL EDET-Lösung (18 $\mu\text{mol/mL}$ in Reinstwasser) und 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt. D) Es wurden 50 μL Y*KY*-Lösung (1,8 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL EDET-Lösung (18 $\mu\text{mol/mL}$ in Reinstwasser) und 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) versetzt. Die Reaktionsgemische werden für 4 h bei RT geschüttelt. Die Proben wurden in zwei Fraktionen geteilt und jeweils eine wurde mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels SDS-PAGE (AAV 2) analysiert.

Diskussion:

Die Aktivierung des Monomergemisches führte zu Poly(Y*KY*-EDET) mit maximal beobachtbaren molaren Massen von $M_{\text{max,app}} = 100$ kDa. Die Nullprobe, in der Y*KY* mit EDET gemischt aber nicht aktiviert wurde, zeigte keine Bande in der SDS-PAGE Analyse. Eine Polymerisation durch Autoxidation des Peptidmonomers kann somit auch hier ausgeschlossen werden. Da durch die eingesetzten Dithiole auch eine Polymerisation über reine Disulfidbrückenbildung möglich wäre, wurde EDET mit Periodat aktiviert. Auch diese Referenzprobe führt zu keiner sichtbaren höhermolekularen Bande. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass nicht klar ist, ob es wirklich nicht zur Bildung höhermolekularer Strukturen kommt, oder ob diese nur nicht mit dem eingesetzten Färbeverfahren nachgewiesen werden können. Unabhängig davon ist der Unterschied zur Poly(Y*KY*-EDET)-Bande deutlich zu erkennen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieses Polymer in jedem Fall das Peptid beinhaltet. Auch die Aktivierung des AA-Peptidmonomers wurde untersucht, wobei eine sehr schwache Bande im Bereich von 25 kDa bis 55 kDa beobachtet wurde. Die Aktivierung des Y*KY* Peptidmonomers ohne die Gegenwart des Dithiols führt vermutlich zur Bildung von Lysinyl-Dopa- und/oder Didopa-Verknüpfungen. Der deutliche Unterschied der Intensitäten der Banden des aktivierten AA-Monomers und des vollständigen AA+BB-Polymerisationsansatzes, weisen darauf hin, dass auch im AA+BB-Ansatz der primäre Polymeraufbau über Michael-artige Additionen stattfindet.

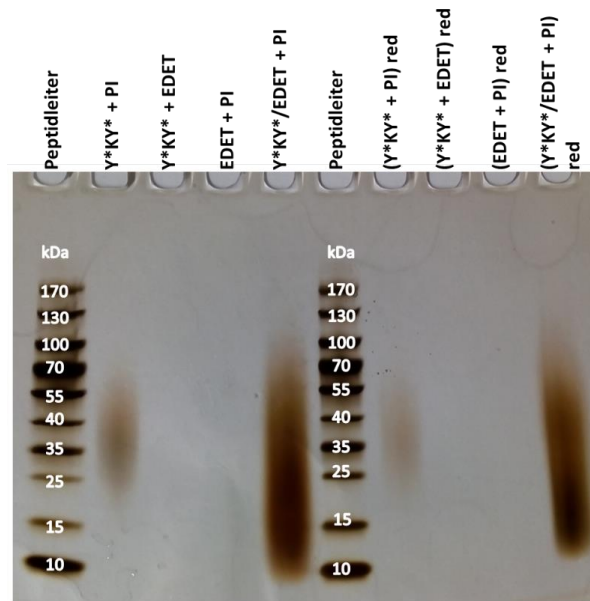


Abbildung E 18. SDS-PAGE Untersuchung von Vergleichsproben zur Copolymerisation von Y*KY* mit EDET. Aktivierung des Peptids ohne Dithiol, Peptid und Dithiol ohne Aktivierung, Aktivierung des Dithiols und Aktivierung des Peptid-Dithiol-Gemisches.

5.7.2 Untersuchung der Reaktionszeit der Polymerisation von Y*KY* und Y*GY* mit EDET

Es wurden 50 μL Peptid-Lösung (Y*KY*, 1,8 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL EDET-Lösung (18 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ in Reinstwasser) gemischt und durch die Zugabe von 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. Die Polymerisationen wurden bei RT durchgeführt und als Reaktionszeiten wurden 15 min, 30 min, 60 min, 2 h, 4 h und 8 h untersucht. Die einzelnen Ansätze der unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden zeitversetzt begonnen, sodass sie zur selben Zeit beendet wurden und direkt im Anschluss mittels SDS-PAGE untersucht werden können. Das 8 h Reaktionsgemisch wurde in zwei Fraktionen geteilt und eine der Fraktionen wurde mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels SDS-PAGE (AAV 2) analysiert. Das erhaltene SDS-PAGE Gel ist in Abbildung E 19 dargestellt.

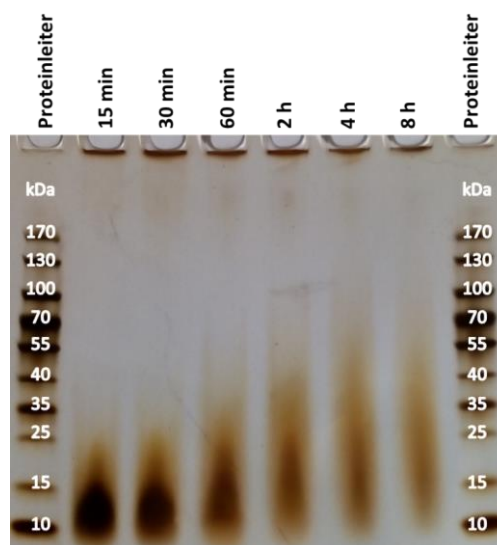


Abbildung E 19. SDS-PAGE Untersuchung der Kinetik der Polymerisation von Y*KY* mit EDET.

5.7.3 Polymerisation von Y*KY* mit verschiedenen Äquivalenten an EDET

Es wurden 50 µL Peptid-Lösung (Y*KY*, 1,8 µmol/mL in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 µL EDET-Lösung (die jeweiligen Äquivalente und zugehörigen Konzentrationen sind in Tabelle E 5 aufgeführt) gemischt und durch die Zugabe von 5 µL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. Die Polymerisationen wurden für 4 h bei RT durchgeführt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische in zwei Fraktionen aufgeteilt und je eine Fraktion mit 5 µL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Die Reaktionsgemische wurden gemäß AAV 2 mittels SDS-PAGE untersucht (Abbildung E 20).

Diskussion:

Im AA+BB-Ansatz sind die Verhältnisse der Funktionalitäten nicht mehr auf das Verhältnis 1:1 festgesetzt, sodass der Einfluss variierender Stöchiometrie untersucht wurde. Hierfür wurde Y*KY* mit verschiedenen Anteilen des Dithiols (0,9 Äquivalente, 1,0 Äquivalente, 1,1 Äquivalenten und 1,5 Äquivalenten) versetzt und die Mischung mit Natriumperiodat aktiviert. Hierbei wurden für alle untersuchten Äquivalente des Dithiol sehr ähnliche Polymerisationsergebnisse beobachtet (vergl. Abbildung E 20). Lediglich bei dem Einsatz von 1,5 Äquivalenten des Dithiols wurde eine etwas geringere Farbintensität der Bande beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass die MIPoly im AA+BB-Ansatz robust gegenüber geringen Änderungen der Stöchiometrie im Polymerisationsansatz ist.

Tabelle E 5. Übersicht der untersuchten Äquivalente an EDET und der zugehörigen Konzentrationen der jeweiligen Stammlösungen.

Äquivalente an EDET im Bezug auf das Peptid Y*KY*	Konzentration der EDET-Stammlösungen [µL mL ⁻¹]
0,9	2,6
1,0	2,9
1,1	3,2
1,5	4,4

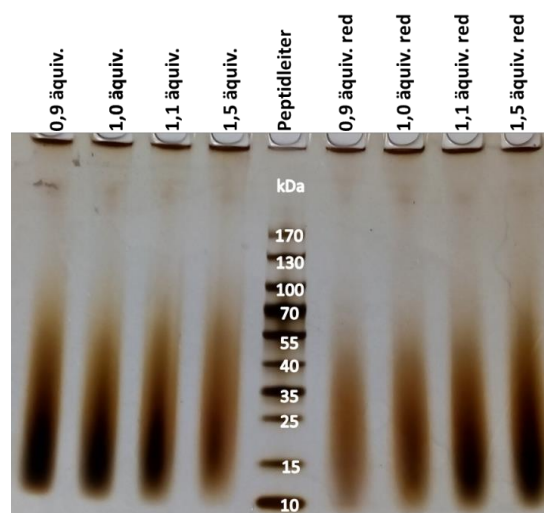


Abbildung E 20. SDS-PAGE Untersuchung der Polymerisation von Y*KY* mit variierenden Äquivalenten des Dithiols EDET. Die Reaktionsgemische wurden mit und ohne Zugabe des Reduktionsmittels Natriumdithionit untersucht.

5.7.4 Polymerisation von Y*KY* mit verschiedenen Dithiol-Komponenten

Es wurden jeweils 50 μL Peptid-Lösung (Y*KY*, 1,8 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 5 μL Dithiol-Lösung (18 $\mu\text{mol/mL}$ in Reinstwasser; die Konzentrationen der jeweiligen Stammlösungen sind in Tabelle E 6 aufgeführt) gemischt und durch die Zugabe von 5 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. Die Reaktionsgemische werden für 4 h bei RT geschüttelt. Ausgewählte Reaktionsgemische wurden in zwei Fraktionen geteilt und eine der Fraktionen mit 5 μL Natriumdithionit-Lösung (37 mg/mL in Reinstwasser) versetzt, um mögliche Disulfid-Brücken zu reduzieren. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels SDS-PAGE (AAV 2) analysiert (Abbildung E 21, links).

Tabelle E 6. Überblick der für die Polymerisation eingesetzten Dithiole und Stammlösungen.

Dithiol	Massen- oder Volumenkonzentration der Stammlösungen
EDET	2,9 $\mu\text{L/mL}$
CGGGC	7,1 mg/mL
DTT	2,8 mg/mL
GDMA	2,7 $\mu\text{L/mL}$
GDMP	3,5 $\mu\text{L/mL}$
HS-PEG-SH (MW = 1924 Da)	34,6 mg/mL

Für GPC Untersuchungen wurden die normalen Ansätze um das 40-Fache vergrößert. Somit wurden 2 mL der Peptidlösung (Y*KY*, 1,8 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 200 μL Dithiol-Lösung (18 $\mu\text{mol/mL}$ in Reinstwasser; die Konzentrationen der jeweiligen Stammlösungen sind in Tabelle E 6 aufgeführt) gemischt und durch die Zugabe von 200 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. die Proben wurden für 4 h bei RT geschüttelt und anschließend mittels wässriger GPC untersucht (Abbildung E 21, rechts).

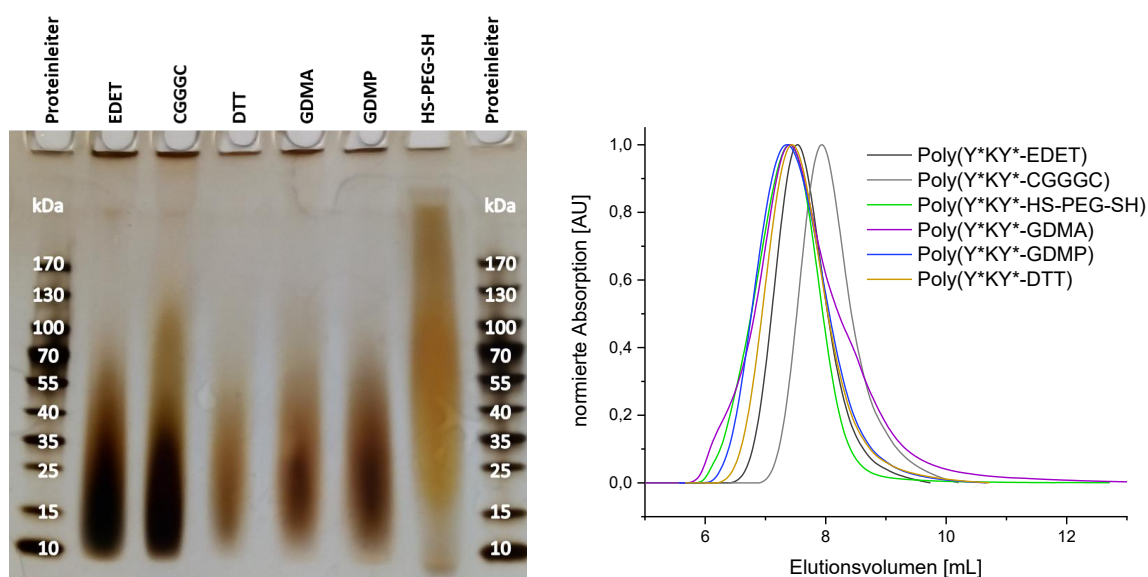


Abbildung E 21. Untersuchung der Reaktionsgemische der Umsetzung von Y*KY* mit verschiedenen Dithiol-Komponenten nach 4 h Reaktionszeit mittels SDS-PAGE (links) und wässriger GPC (rechts).

5.8 Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Poly(Y*KC)

5.8.1 QCM-D Experimente mit Poly(Y*KC)

Die QCM-Sensoren wurden nach AAV 3 gereinigt und die Messungen erfolgten gemäß AAV 4.

Für die Poly(Y*KC)-Proben wurden 1000 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 100 μL Periodat-Lösung (1,5 Äquiv., 11,6 mg/mL in Reinstwasser) aktiviert. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei RT geschüttelt. Anschließend wurde das Polymer in Aceton gefällt und der Niederschlag getrocknet.

Zur Untersuchung der Adsorption von Poly(Y*KC) aus verdünntem Ammoniumacetat-Puffer wurde der Poly(Y*KC)-Niederschlag in 26 mL verdünntem Ammoniumacetat Puffer (1:25 v/v Ammoniumacetat-Puffer (20 mM, pH 7) : Reinstwasser) gelöst. Eine vergleichbare Pufferlösung wurde auch zum Konditionieren des Messsystems eingesetzt. Es wurden Waschschritte mit Pufferlösung, 599 mM NaCl-Lösung und 4,2 M hypersaliner Salzlösung durchgeführt (Abbildung 22).

Als Vergleichsprobe wurden 1000 μL Y*KC-Lösung (3,6 $\mu\text{mol/mL}$ in Ammoniumacetat-Puffer, 20 mM, pH 7) mit 100 μL Reinstwasser versetzt, für 4 h bei RT geschüttelt und anschließend mit 25 mL Reinstwasser verdünnt (Abbildung E 22).

Für die Untersuchung der Adsorption des Peptidpolymers Poly(Y*KC) unter Meerwasser-Bedingungen, wurde das Messsystem mit 599 mM NaCl-Lösung konditioniert und der Poly(Y*KC)-Niederschlag in 599 mM NaCl-Lösung gelöst. Hierbei wurden Waschschritte mit Reinstwasser und 4,2 M hypersaliner Salzlösung durchgeführt (Abbildung 23).

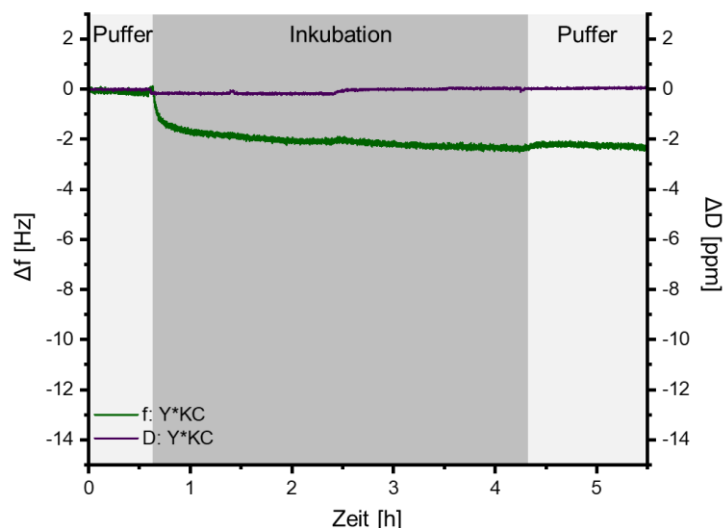
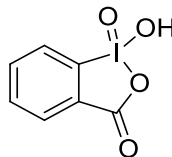


Abbildung E 22. QCM-D Untersuchung von Y*KC als nicht polymerisierte Referenz im Vergleich zu den Polymersystemen.

5.9 Synthese und Charakterisierung von IBX und der Dichinon-Monomere

5.9.1 IBX-Synthese

ACHTUNG! Unter Krafteinwirkung oder beim trockenen Heizen $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist IBX explosiv!^[314]



Die Synthese erfolgte gemäß des Verfahrens von Frigerio, Santagostino und Sputore.^[327] In einem 500 mL Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler wurde Oxone[®] (73,5 g, 118 mmol) vorgelegt und in 260 mL Reinstwasser gelöst. Anschließend wurde o-Iodbenzoesäure (20,5 g, 82,7 mmol) zu der Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und für 1,5 h bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam weiter gerührt. Der gebildete Feststoff wird über eine Glasfilternutsche abfiltriert und mit Wasser ($6 \times 40\text{ mL}$) und Aceton ($2 \times 40\text{ mL}$) gewaschen. Es wurde ein weißer kristalliner Feststoff (19,5 g, 69,6 mmol 84,2 %) erhalten.

Die Synthese ist skalierbar und wurde laut Literatur im 50 g Maßstab durchgeführt.^[327] Das hier synthetisierte IBX wurde zur sicheren Handhabung in kleineren Portionen (je ca. 3 g) gelagert.

NMR (vergl. Abbildung E 23 und Abbildung E 24): $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] 8,14 (d, $J = 7,9\text{ Hz}$, 1H), 8,05-7,97 (m, 2H), 7,84 (t, $J = 7,3\text{ Hz}$, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] 167,50, 146,56, 133,40, 132,96, 131,45, 130,10, 125,01.

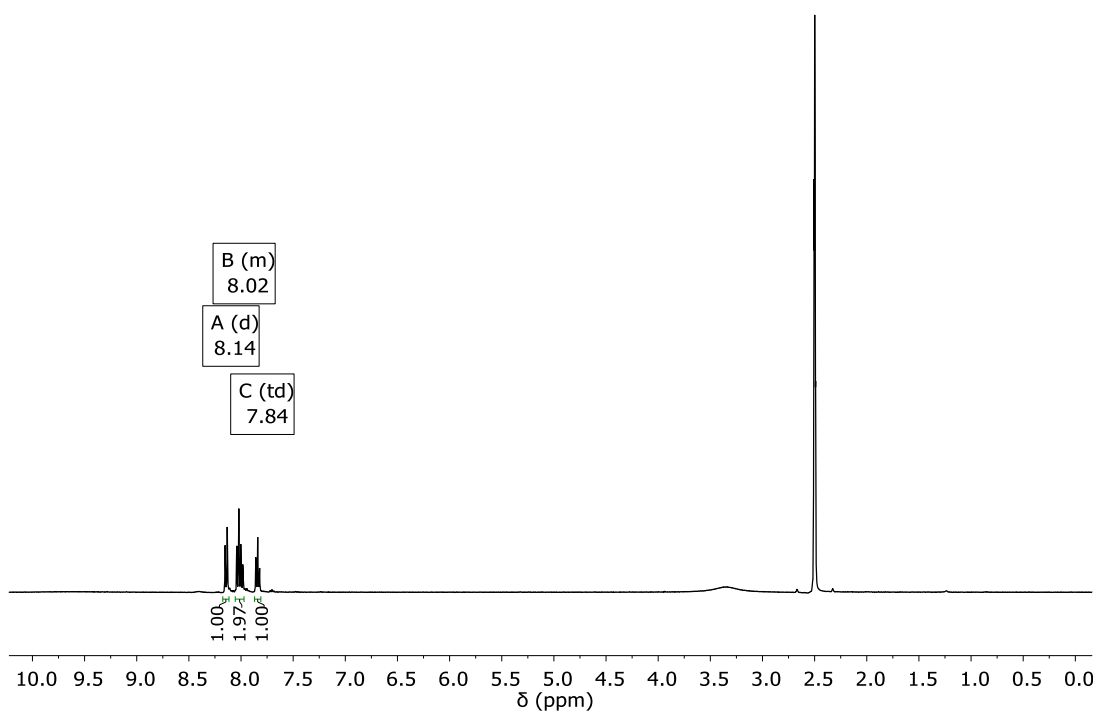


Abbildung E 23. ^1H -NMR-Spektrum von IBX in DMSO-d_6 .

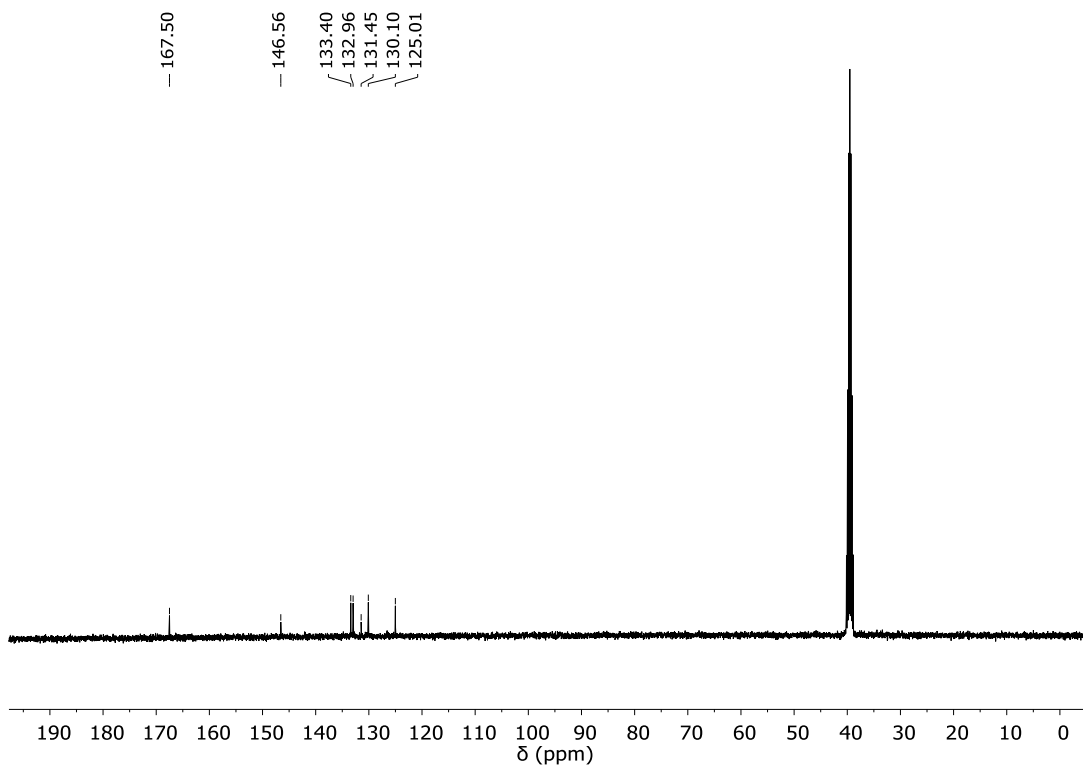
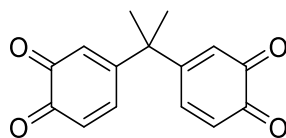


Abbildung E 24. ^{13}C -NMR-Spektrum von IBX in DMSO-d_6 .

5.9.2 Dichinon A



In einem 500 mL Rundkolben wurde IBX (18,9 g, 67,4 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol A (5,0 g, 21,9 mmol) in 200 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird für 15 min bei RT gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Es wird erneut filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt wird ein roter kristalliner Feststoff erhalten (5,3 g, 20,7 mmol, 94 %).

NMR (vergl. Abbildung E 25 und Abbildung E 26):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] 7,07 (dd, $J = 10,3, 2,4$ Hz, 2H), 6,40 – 6,34 (m, 4H), 1,43 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] 179,72, 179,61, 155,77, 139,90, 130,09, 126,26, 43,71, 24,16.

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis (210 nm): $t_R = 1,915$ min und 2,203 min, 99 % Reinheit (Gradient 10-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 255,06 [M-H] $^-$, 511,13 [2M-H] $^-$; gefunden (m/z): 257,07 [M-H] $^-$, 515,10 [2M-H] $^-$. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse basiert vermutlich auf Redoxreaktionen, die in der ESI-Quelle auftreten.^[330] Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert.

FT-IR [cm^{-1}]: 3297 (w), 2977 (w), 1684 (m), 1664 (s), 1637 (m), 1624 (m), 1564 (m), 1468 (w), 1403 (m), 1371 (w), 1301 (w), 1284 (m), 1233 (w), 1181 (w), 1149 (m), 1139 (m), 1129 (m), 1039 (w), 912 (w), 876 (w), 815 (m), 769 (w), 143 (w), 727 (w), 681 (w), 646 (w), 615 (m), 591 (w).

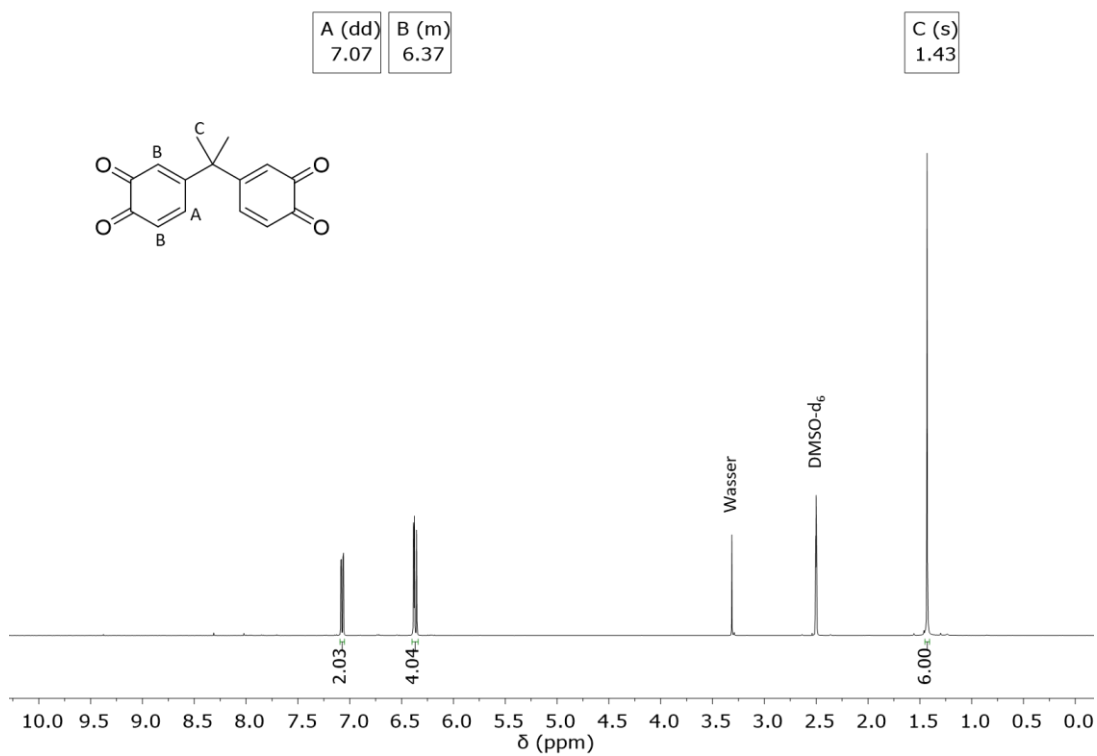


Abbildung E 25. ^1H -NMR-Spektrum von Dichinon A in DMSO-d_6 .

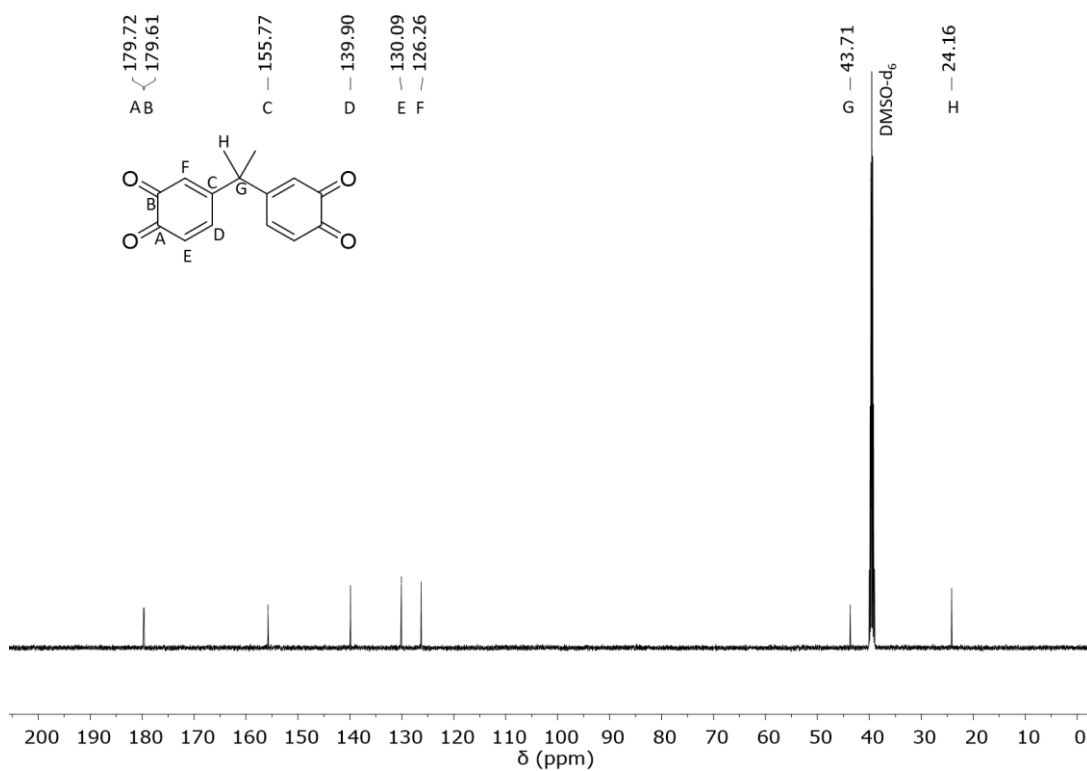
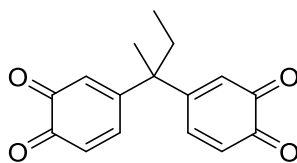


Abbildung E 26. ^{13}C -NMR-Spektrum von Dichinon A in DMSO-d_6 .

5.9.3 Dichinon B



In einem 100 mL Rundkolben wurde IBX (18,5 g, 66,1 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol B (5,3 g, 21,9 mmol) in 40 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird für 15 min bei RT gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Es wird erneut filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt wird ein roter kristalliner Feststoff erhalten (5,1 g, 18,9 mmol, 86 %).

NMR (vergl. Abbildung E 27 und Abbildung E 28):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 7,03 (dd, $J = 10,2, 2,5$ Hz, 2H), 6,38 – 6,32 (m, 4H), 1,87 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,35 (s, 3H), 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 179,80, 179,46, 154,90, 139,95, 130,09, 127,42, 47,25, 27,53, 20,64, 8,42.

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis (210 nm): $t_R = 2,245$ min, 2,430 min und 2,457 min, 99 % Reinheit (Gradient 10-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 269,08 [M-H] $^-$, 539,17 [2M-H] $^-$; gefunden (m/z): 271,05 [M-H] $^-$, 543,16 [2M-H] $^-$. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse basiert vermutlich auf Redoxreaktionen, die in der ESI-Quelle auftreten.^[330] Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert.

FT-IR [cm^{-1}]: 2984 (w), 2931 (w), 1684 (m), 1660 (s), 1621 (m), 1561 (m), 1467 (m), 1392 (m), 1281 (m), 1176 (w), 1150 (m), 1135 (m), 1065 (w), 1033 (w), 1015 (w), 916 (w), 891 (w), 879 (w), 831 (w), 818 (m), 800 (m), 766 (w), 725 (w), 691 (w), 647 (m), 629 (w), 612 (m).

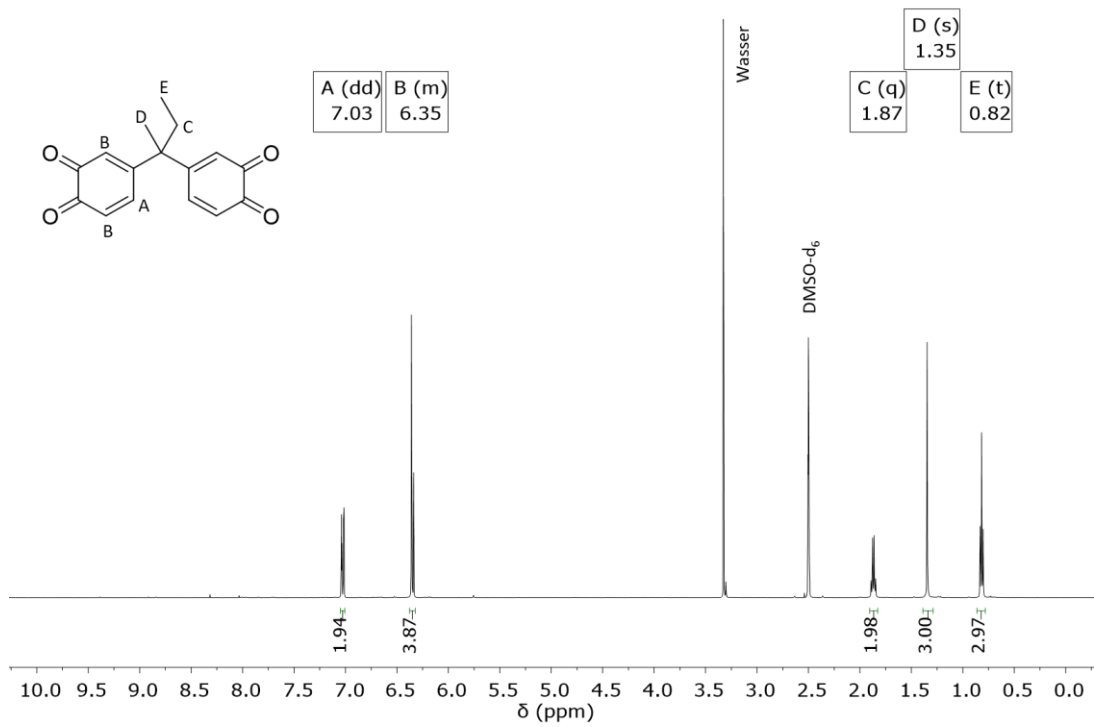


Abbildung E 27. ^1H -NMR-Spektrum von Dichinon B in DMSO-d_6 .

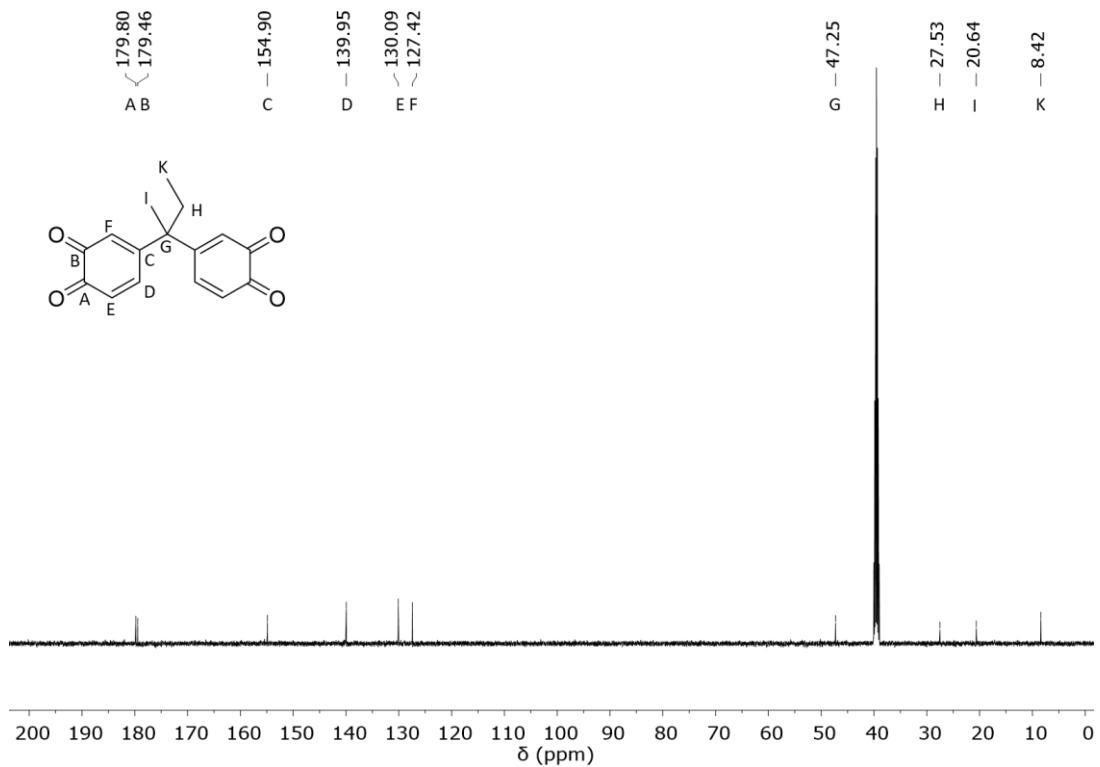
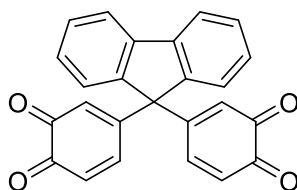


Abbildung E 28. ^{13}C -NMR-Spektrum von Dichinon B in DMSO-d_6 .

5.9.4 Dichinon FL



In einem 20 mL Rundkolben wurde IBX (370 mg, 1,3 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol FL (154 mg, 0,44 mmol) in 10 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird für 30 min bei RT gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und in 350 mL Phosphatpuffer (50 mM, pH 6) gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, vom Überstand getrennt und durch Aufschlännen mit Reinstwasser und erneutes zentrifugieren gereinigt. Es wird ein gelblich-hellbrauner Feststoff erhalten (137 mg, 0,36 mmol, 82 %).

NMR (vergl. Abbildung E 29 und Abbildung E 30):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 8,08 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,66 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,59 (td, $J = 7,5, 1,0$ Hz, 1H), 7,48 (td, $J = 7,5, 1,2$ Hz, 1H), 6,92 (dd, $J = 10,4, 2,4$ Hz, 2H), 6,36 (d, $J = 10,4$ Hz, 2H), 6.13 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 179,30, 179,23, 151,47, 142,77, 140,88, 139,49, 130,49, 129,79, 128,56, 127,55, 126,10, 121,53, 63,56.

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis (210 nm): $t_R = 3,148$ min und $3,260$ min, 93 % Reinheit (Gradient 10-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 377,08 $[\text{M-H}]^-$, 754,07 $[\text{2M-H}]^-$; gefunden (m/z): 379,14 $[\text{M-H}]^-$, 759,21 $[\text{2M-H}]^-$. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse basiert vermutlich auf Redoxreaktionen, die in der ESI-Quelle auftreten.^[330] Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert.

FT-IR [cm^{-1}]: 3061 (w), 1687 (m), 1662 (s), 1620 (m), 1561 (m), 1476 (w), 1448 (m), 1397 (m), 1270 (m), 1167 (w), 1135 (w), 1125 (w), 1035 (w), 1018 (w), 952 (w), 912 (w), 878 (w), 817 (w), 801 (m), 752 (m), 732 (m), 961 (w), 676 (w), 654 (w), 616 (w), 607 (w).

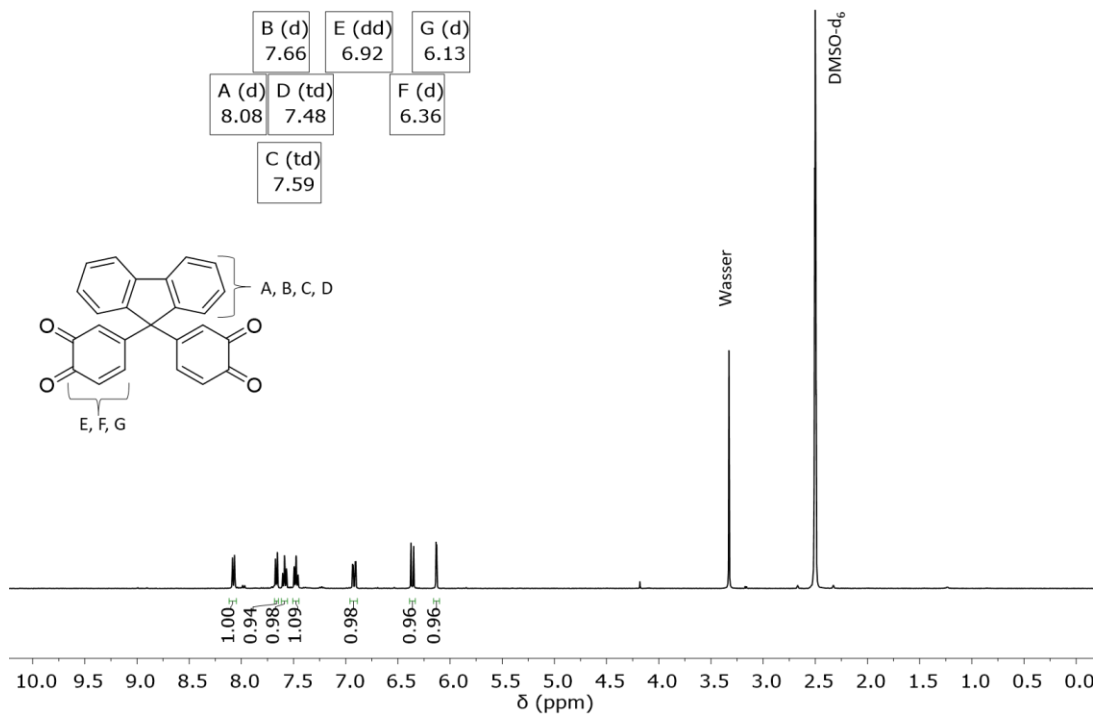


Abbildung E 29. ¹H-NMR-Spektrum von Dichinon FL in DMSO-d₆.

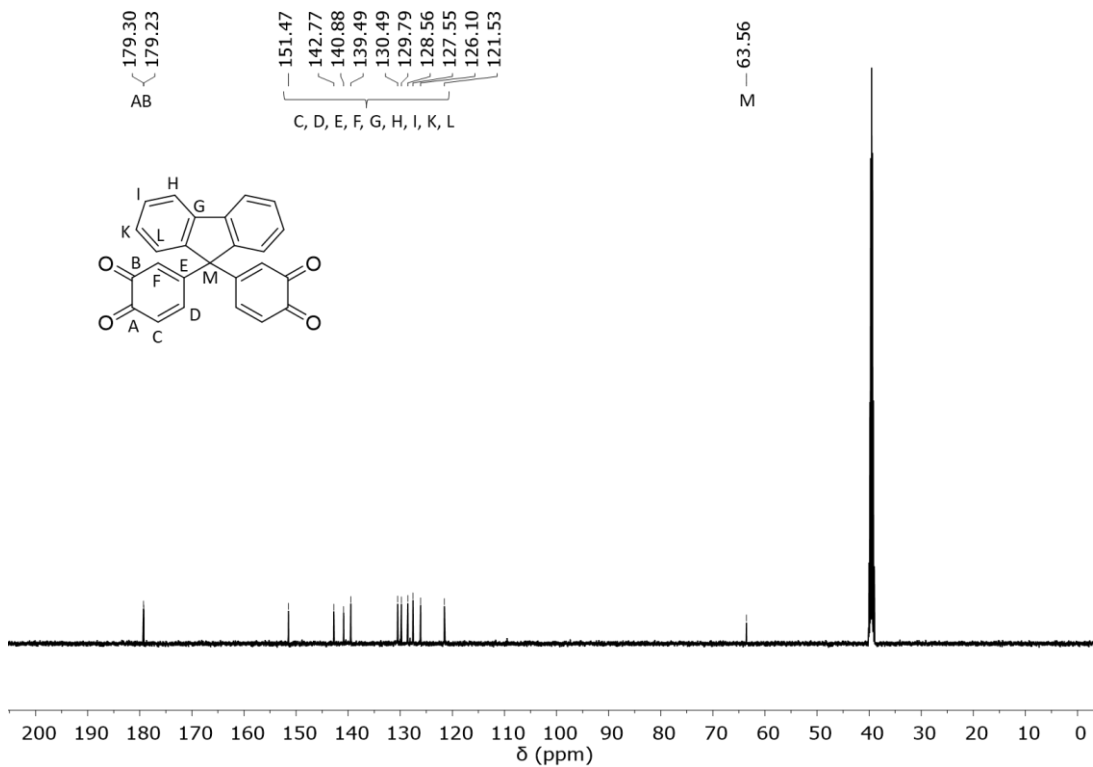
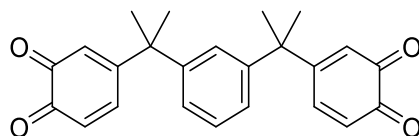


Abbildung E 30. ¹³C-NMR-Spektrum von Dichinon FL in DMSO-d₆.

5.9.5 Dichinon M



In einem 100 mL Rundkolben wurde IBX (2,43 g, 8,69 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol M (1,00 g, 2,89 mmol) in 70 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird für 30 min bei RT gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und in 1000 mL Phosphatpuffer (50 mM, pH 6) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Reinstwasser (mit 5 % Ameisensäure) gewaschen. Es wird ein grünlich-hellbrauner Feststoff erhalten (0,94 g, 2,51 mmol, 87 %).

NMR (vergl. Abbildung E 31 und Abbildung E 32):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta[\text{ppm}]$ 7,38 – 7,31 (m, 1H), 7,29 – 7,23 (m, 3H), 6,68 (dd, $J = 10,3, 2,3$ Hz, 2H), 6,38 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H), 6,22 (d, $J = 10,3$ Hz, 2H), 1,51 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta[\text{ppm}]$ 180,05, 179,98, 159,66, 145,17, 141,03, 129,04, 125,17, 124,79, 124,08, 43,38, 26,90.

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis (210 nm): $t_R = 3,366$ min, 98 % Reinheit (Gradient 10-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 373,14 $[\text{M-H}]^-$, gefunden (m/z): 375,19 $[\text{M-H}]^-$. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse basiert vermutlich auf Redoxreaktionen, die in der ESI-Quelle auftreten.^[330] Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert.

FT-IR [cm^{-1}]: 2972 (m), 2933 (w), 2875 (w), 1686 (m), 1662 (s), 1621 (m), 1566 (m), 1489 (w), 1464 (m), 1395 (m), 1370 (w), 1304 (w), 1279 (m), 1216 (w), 1174 (w), 1156 (w), 1134 (w), 1088 (w), 1046 (w), 1012 (w), 999 (w), 946 (w), 918 (w), 892 (w), 881 (w), 819 (m), 776 (w), 715 (m), 649 (w), 629 (w), 621 (w).

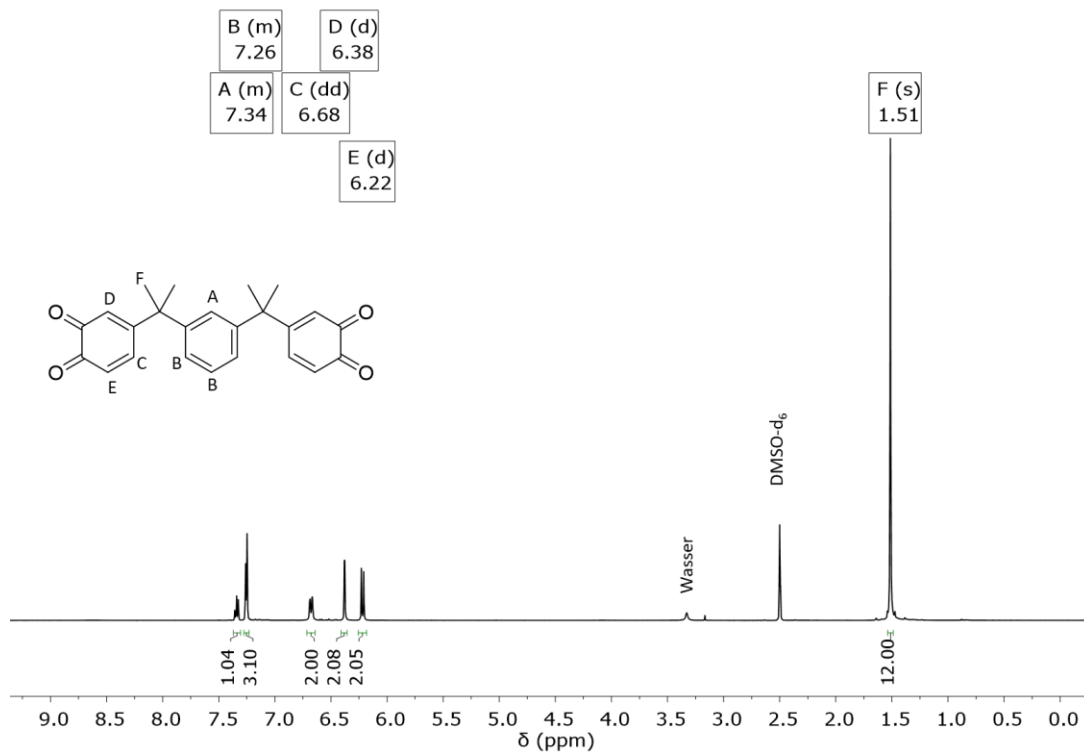


Abbildung E 31. ¹H-NMR-Spektrum von Dichinon M in DMSO-d₆.

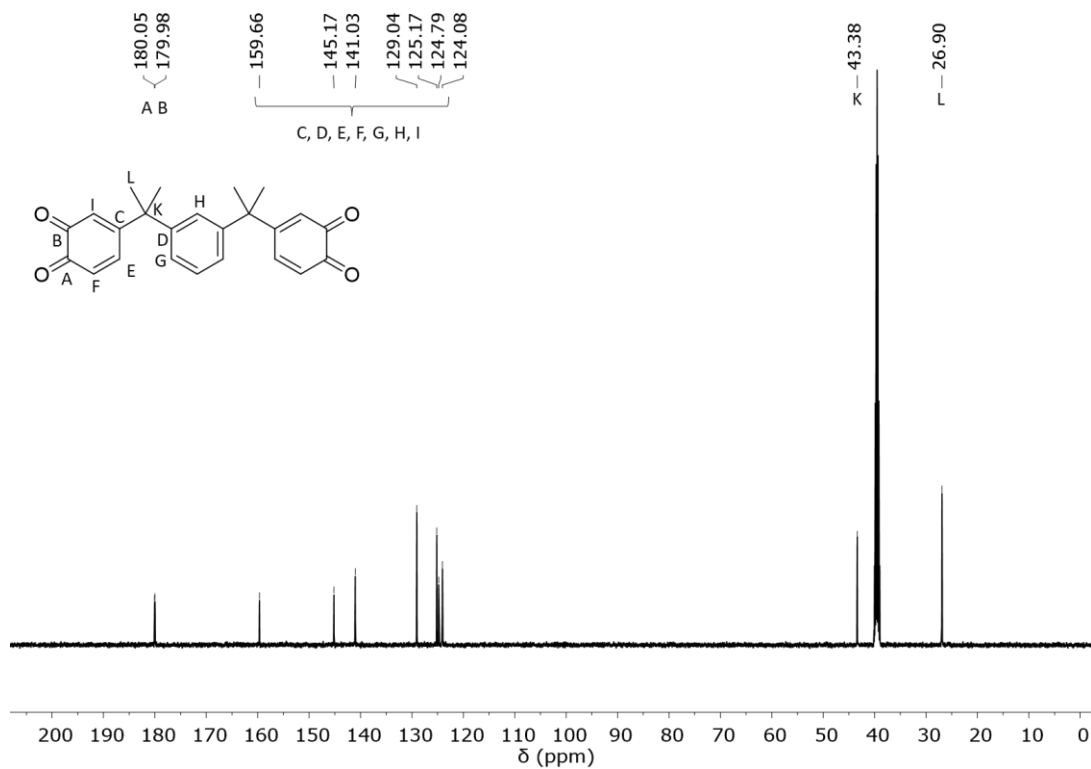
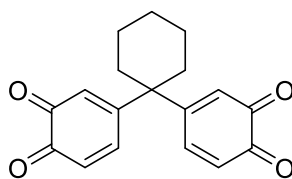


Abbildung E 32. ¹³C-NMR-Spektrum von Dichinon M in DMSO-d₆.

5.9.6 Dichinon Z



In einem 100 mL Rundkolben wurde IBX (18,5 g, 66 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol Z (6,0 g, 22,4 mmol) in 40 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird für 15 min bei RT gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Es wird erneut filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt wird ein brauner kristalliner Feststoff erhalten (4,9 g, 16,5 mmol, 74 %).

NMR (vergl. Abbildung E 33 und Abbildung E 34):

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ[ppm] 7,13 (dd, J = 10,4, 2,4 Hz, 2H), 6,46 (dd, J = 2,5, 0,7 Hz, 2H), 6,35 (dd, J = 10,4 Hz, 2H), 2,01 – 1,91 (m, 4H), 1,58 – 1,40 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ[ppm] 179,76, 179,53, 153,43, 139,38, 130,06, 128,51, 46,95, 30,97, 25,18, 21,53.

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis (210 nm): t_R = 2,643 min und 2,761 min, 99 % Reinheit (Gradient 10-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 295,09 [M-H]⁻, 591,19 [2M-H]⁻; gefunden (m/z): 297,07 [M-H]⁻, 595,20 [2M-H]⁻. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse basiert vermutlich auf Redoxreaktionen, die in der ESI-Quelle auftreten. Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert.

FT-IR [cm⁻¹]: 2924 (m), 2867 (m), 2851 (m), 1688 (m), 1660 (s), 1565 (m), 1453 (w), 1407 (m), 1397 (m), 1271 (m), 1191 (w), 1179 (m), 1126 (m), 1057 (w), 999 (w), 939 (w), 915 (w), 879 (w), 870 (w), 80 (w), 801 (m), 789 (w), 761 (w), 721 (w), 695 (w), 639 (w), 621 (w), 609 (w).

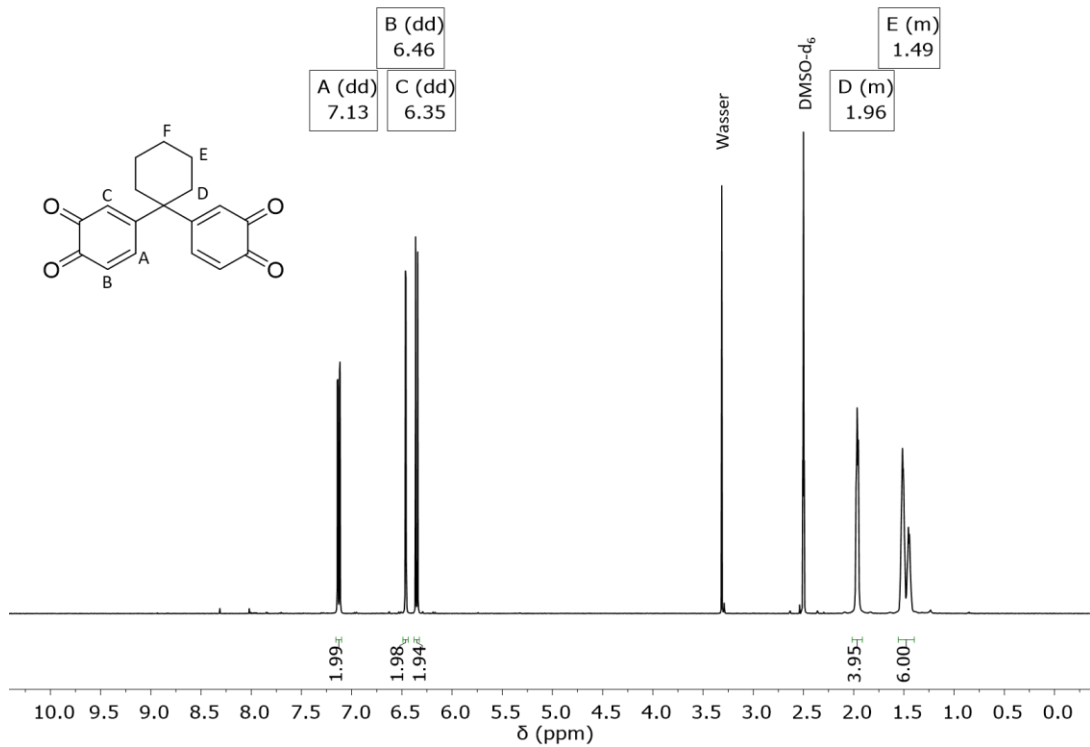


Abbildung E 33. ¹H-NMR-Spektrum von Dichinon Z in DMSO-d₆.

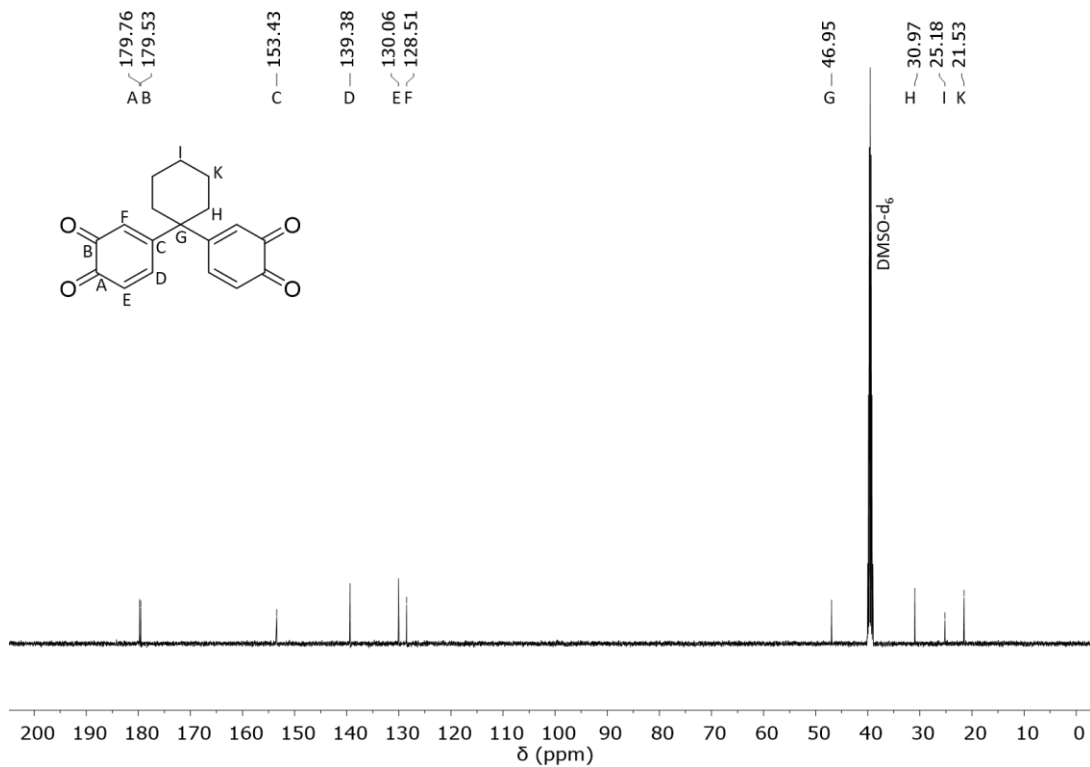
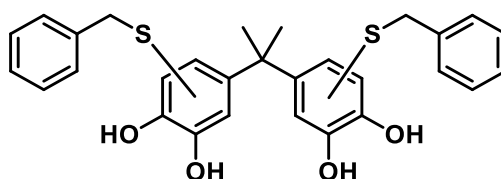


Abbildung E 34. ¹³C-NMR-Spektrum von Dichinon Z in DMSO-d₆.

5.9.7 Benzylmercaptanaddukt des DCAs (BM-DCA-BM)



Bisphenol A (33,9 mg, 0,132 mmol) wurde in 1 mL NMP gelöst, mit Benzylmercaptan (30,9 μ L, 0,264 mmol) versetzt und für 5 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Reinstwasser gefällt. Der Niederschlag wurde mittels präparativer HPLC gereinigt, wobei das zweifachsubstituierte Produkt (BM-DCA-BM) als weißer Feststoff isoliert wurde.

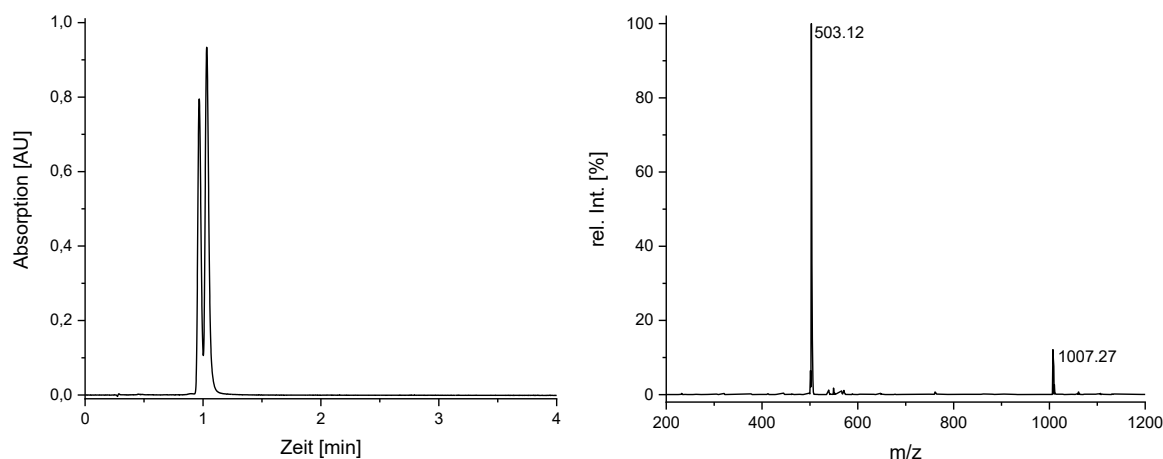


Abbildung E 35. UPLC-ESI-MS Analyse des Addukts von Benzylmercaptan und Dichinon A nach der Aufreinigung mittels prep-HPLC. Chromatogramm bei 280 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 0,96$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 60-90 % B (4 min).

NMR (vergl.):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 9,48 – 8,30 (aromat. OH, 4H), 7,32 – 6,32 (aromat. H, 14H), 4,09 – 3,36 (aliph. H BM, 4H), 1,41 (aliph. H DCA, 6H).

UPLC-UV/Vis-QMS:

UV/Vis: $t_R = 0,97$ min und 1,03 min, 99 % Reinheit (Gradient 60-90 % B).

ESI-QMS: berechnet (m/z): 503,13 $[\text{M-H}]^-$, 1007,27 $[2\text{M-H}]^-$; gefunden (m/z): 503,12 $[\text{M-H}]^-$, 1007,27 $[2\text{M-H}]^-$.

FT-IR $[\text{cm}^{-1}]$: 3370 (s), 2968 (m), 2932 (m), 1596 (w), 1579 (s), 1453 (m), 1412 (m), 1383 (w), 1361 (w), 1321 (w), 1264 (m), 1232 (s), 1198 (m), 1148 (m), 1136 (m), 1072 (w), 1030 (w), 974 (w), 908 (w), 866 (w), 850 (w), 816 (w), 775 (w), 698 (m), 661 (w), 648 (w), 615 (w).

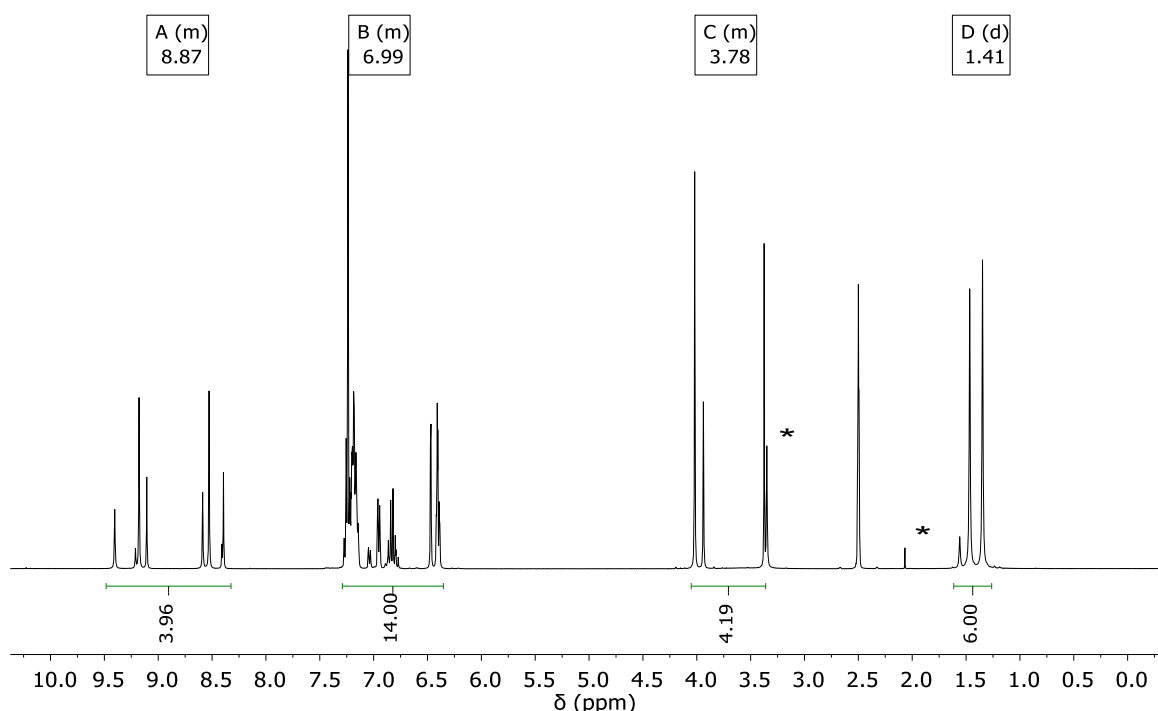


Abbildung E 36. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweifach umgesetzten Adduktes aus DCA und Benzylmercaptan (BM-DCA-BM) in DMSO-d_6 . Verunreinigungen (*): Wasser ($\delta[\text{ppm}]$: 3,35) und Aceton ($\delta[\text{ppm}]$: 2,07).

5.10 Experimentelle Daten: Chemisch aktivierte MIPoly synthetischer AA+BB-Systeme

5.10.1 Oxidation von BPA mit p-IBX



In einem Glasgefäß mit Rührfisch wurde p-IBX (208 mg, 0,25 mmol) vorgelegt, mit einer Lösung aus Bisphenol A (5 mg, 0,022 mmol, 0,044 mmol reaktive Einheiten) in 2 mL THF versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels UPLC-ESI-MS verfolgt. Hierfür wurden nach 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h und 5 h Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit einem Acetonitril-Wasser-Gemisch verdünnt (10 μL Reaktionsgemisch in 690 μL 80 % Acetonitril in Reinstwasser). Die Chromatogramme sind in Abbildung 26 dargestellt exemplarische ESI-MS-Spektren zur Zuordnung der jeweiligen Spezies sind in Abbildung 27 zu finden.

Für UV/Vis-Scans (vergl. Abbildung E 37) wurden nach 0 Reaktionsgemisch (10 μL) entnommen, in einer Mikrotiterplatte mit 290 μL des Acetonitril-Wasser-Gemisches (80 % Acetonitril in Reinstwasser) versetzt und mit dem Eon Mikropplattenleser (BioTek Instruments GmbH) im Bereich von 240 nm bis 700 nm untersucht.

Um die Bildung des Dichinons zu bestätigen, wurde die Oxidation des Bisphenols A mit p-IBX in THF-d₈ durchgeführt, wobei die Reaktionslösung nach 5 h Reaktionszeit von dem Oxidationsmittel abgetrennt, und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

NMR (vergl. Anhang, Abbildung A 7 und Abbildung A 8):

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ[ppm] 6,98 (dd, $J = 10,3, 2,4$ Hz, 2H), 6,41 (dd, $J = 2,4$ Hz, 2H), 6,28 (dd, $J = 10,4$ Hz, 2H), 1,50 (s, 6H).

¹³C-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ[ppm] 180,17, 156,33, 139,75, 131,38, 127,61, 66,49, 44,78, 15,85.

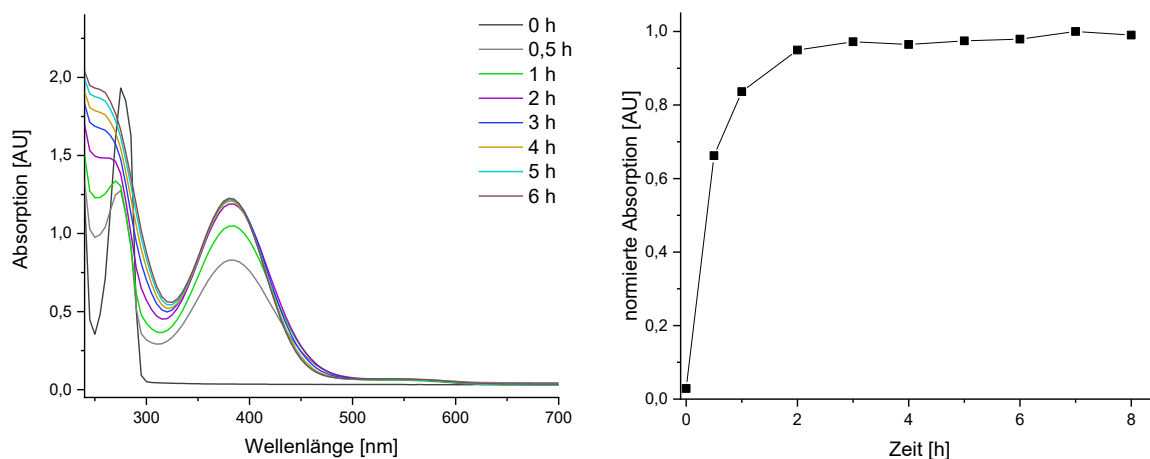


Abbildung E 37. Absorptionsspektren der Oxidationskinetik von Bisphenol A mittels p-IBX in THF im Bereich von 240 nm bis 700 nm (links) und Auftragung der normierten Absorptionswerte bei 380 nm in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (rechts).

5.10.2 Kinetik der Oxidation von Bisphenol A in NMP mit verschiedenen Äquivalenten an IBX

Bisphenol A (10,0 mg, 0,044 mmol, 0,088 mmol reaktive Einheiten) wurde gemäß Tabelle E 7 mit verschiedenen Äquivalenten an IBX versetzt und in 1 mL NMP bei RT gerührt. Nach definierten Zeiten wurden Proben entnommen und mittels UPLC-ESI-MS untersucht (vergl. Abbildung E 38). Die ESI-MS-Spektren sind in Abbildung E 39 exemplarisch für das Chromatogramm beim Einsatz von 2 Äquivalenten nach einer Reaktionszeit von 30 min dargestellt.

Tabelle E 7. Überblick der eingesetzten Äquivalente an IBX und der zugehörigen Massen.

IBX-Äquivalente pro reaktive Einheit	n(IBX) [mmol]	m(IBX) [mg]
1,0	0,088	24,5
1,5	0,132	37,0
2,0	0,176	49,3
3,0	0,264	74,0

Experimenteller Teil

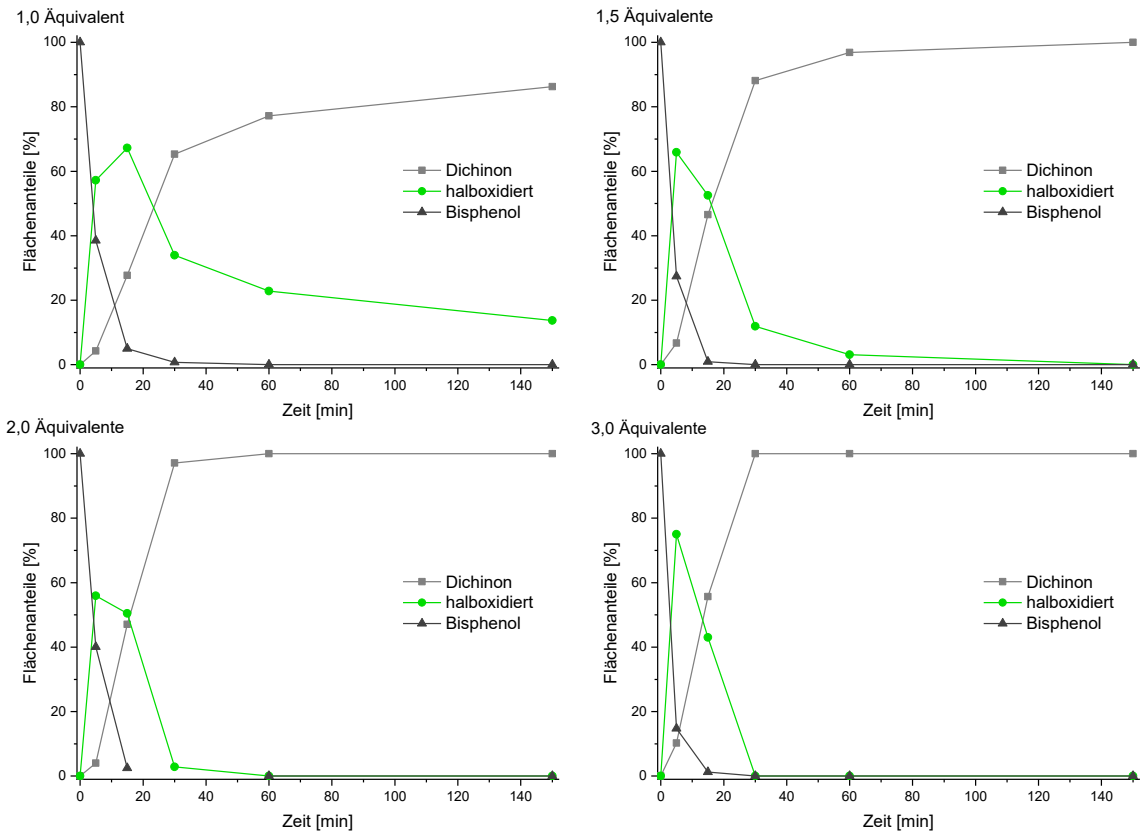


Abbildung E 38. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPA in NMP mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

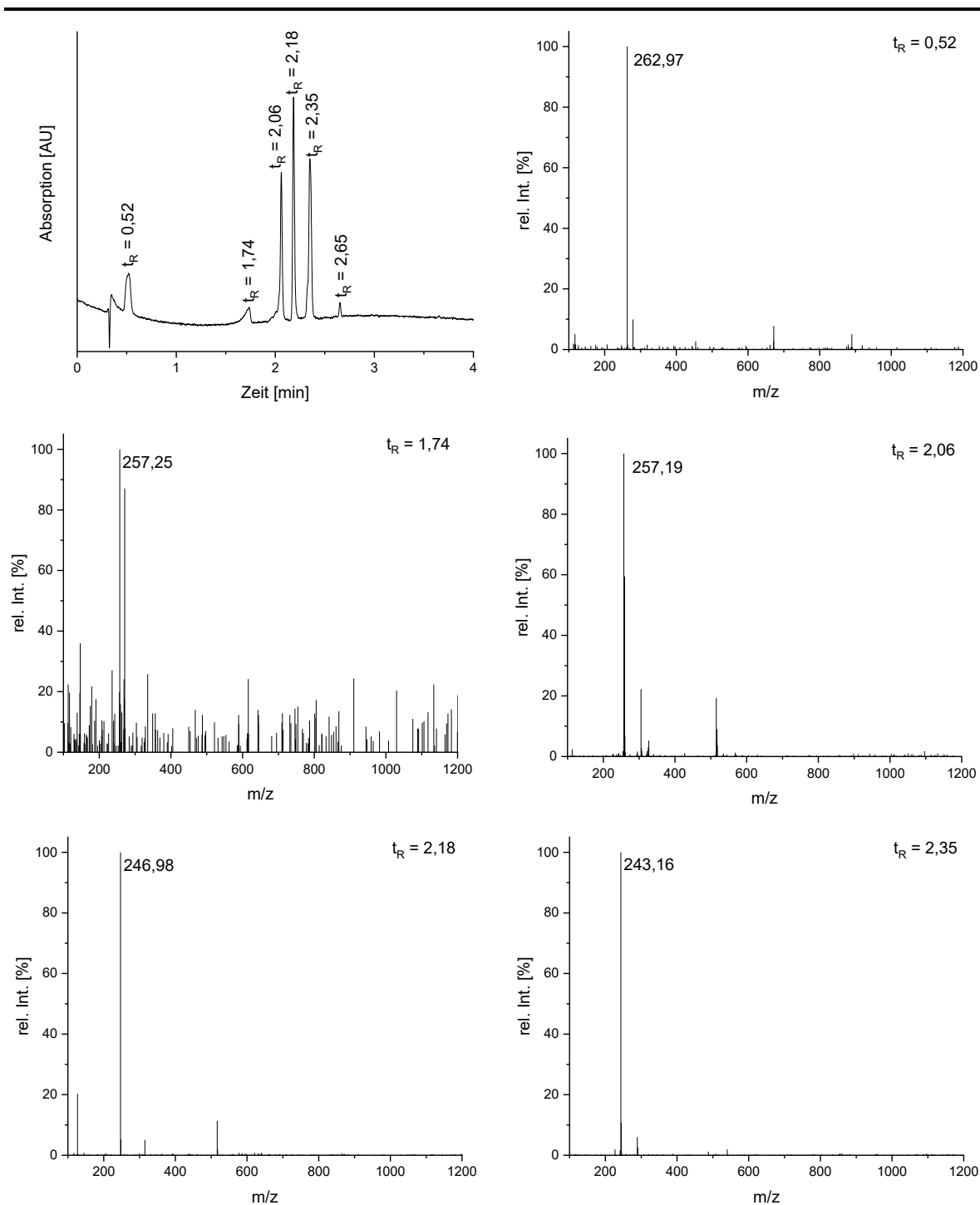


Abbildung E 39. Chromatogramm nach 30 min Reaktionszeit mit 2 Äquivalenten IBX in NMP (oben links, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der bei der Aktivierung von BPA mittels IBX beobachteten Signale bei $t_R = 0,52$ min (oben rechts, Iodosobenzoessäure, Nebenprodukt der Oxidation mit IBX), $t_R = 1,74$ min (mittig links, DCA), $t_R = 2,06$ min (mittig rechts, DCA), $t_R = 2,18$ min (unten links, Iodbenzoessäure, Nebenprodukt der Oxidation mit IBX) sowie $t_R = 2,35$ min (unten rechts, halboxidiertes BPA). Das Signal bei $t_R = 2,86$ min kann im negativen Modus der ESI-MS nicht analysiert werden. Es konnte mit Hilfe eines Vergleichschromatogramms als BPA identifiziert werden (Vergl. Abbildung A 9).

5.10.3 Kinetik der Oxidation von Bisphenol A in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX

Bisphenol A (50,0 mg, 0,219 mmol, 0,438 mmol reaktive Einheiten) wurde gemäß Tabelle E 8 mit verschiedenen Äquivalenten an IBX versetzt und in 2 mL Methanol bei RT gerührt. Nach definierten Zeiten wurden Proben entnommen und mittels UPLC-ESI-MS untersucht (vergl. Abbildung E 40). Die ESI-MS-Spektren sind in Abbildung E 41 und Abbildung E 39 exemplarisch für das Chromatogramm beim Einsatz von 2 Äquivalenten nach einer Reaktionszeit von 30 min dargestellt.

Tabelle E 8. Überblick der eingesetzten Äquivalente an IBX und der zugehörigen Massen.

IBX-Äquivalente pro reaktive Einheit	n(IBX) [mmol]	m(IBX) [mg]
1,05	0,460	129
1,20	0,526	147
1,50	0,657	184
3,00	1,314	368

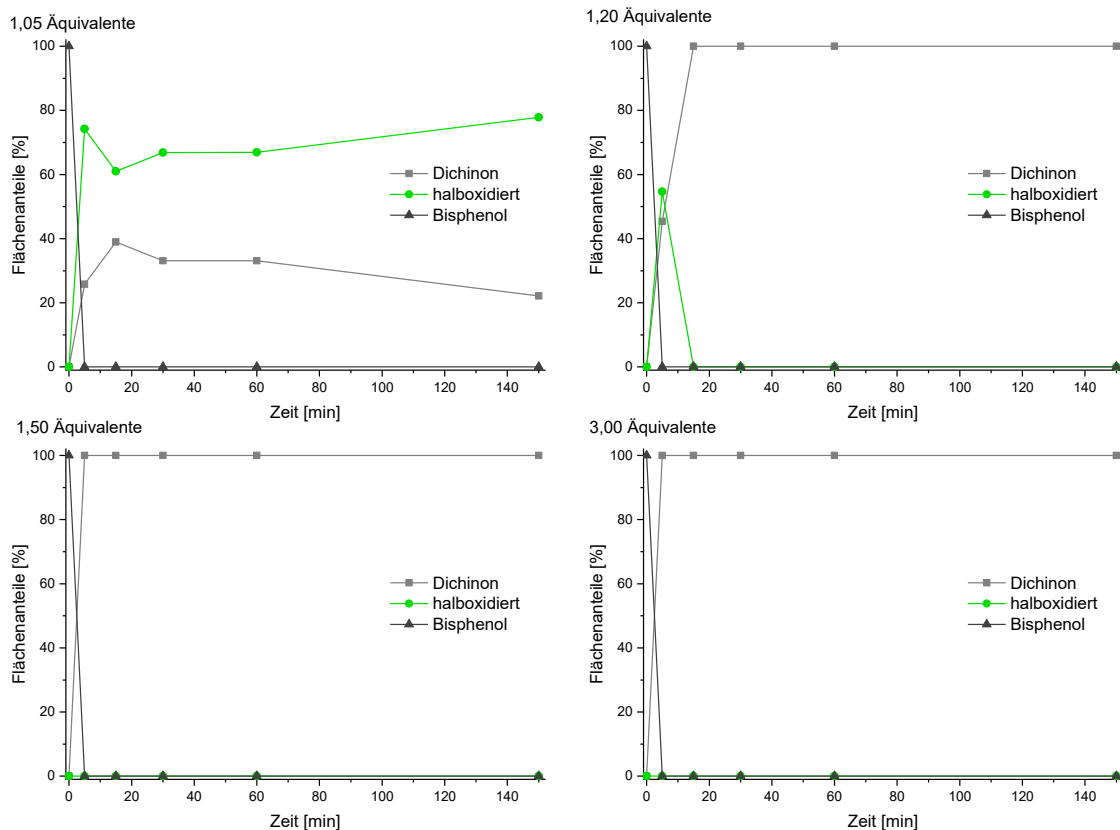


Abbildung E 40. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPA in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

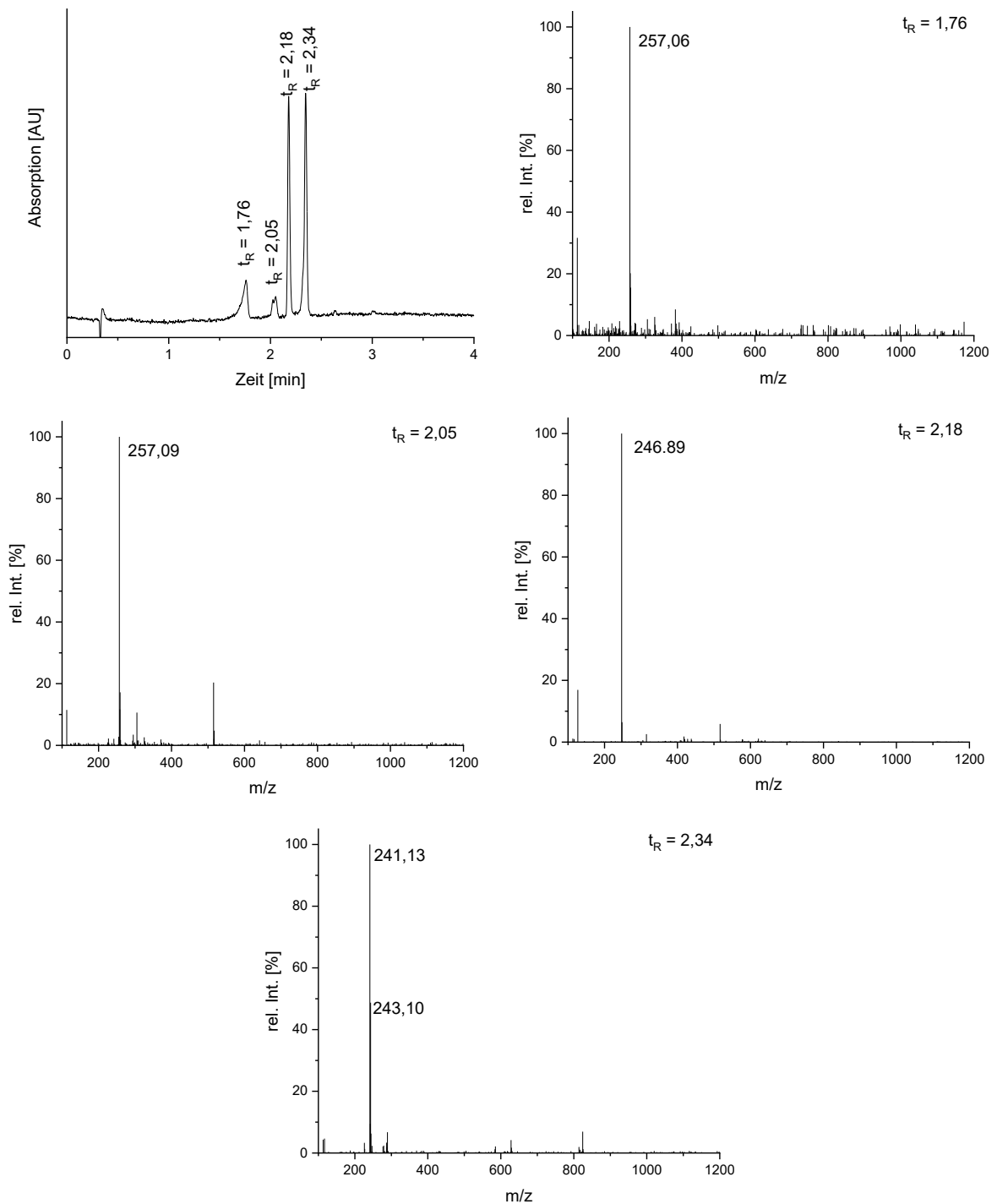


Abbildung E 41. Chromatogramm nach 5 min Reaktionszeit mit 1,05 Äquivalenten IBX in Methanol (oben links, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der bei der Aktivierung von BPA mittels IBX beobachteten Signale bei, $t_R = 1,76$ min (oben rechts, DCA), $t_R = 2,05$ min (mittig links, DCA), $t_R = 2,18$ min (mittig rechts, Iodbenzoesäure, Nebenprodukt der Oxidation mit IBX) sowie $t_R = 2,34$ min (unten, halboxidiertes BPA).

5.10.4 Lagerstabilität des Dichinons A

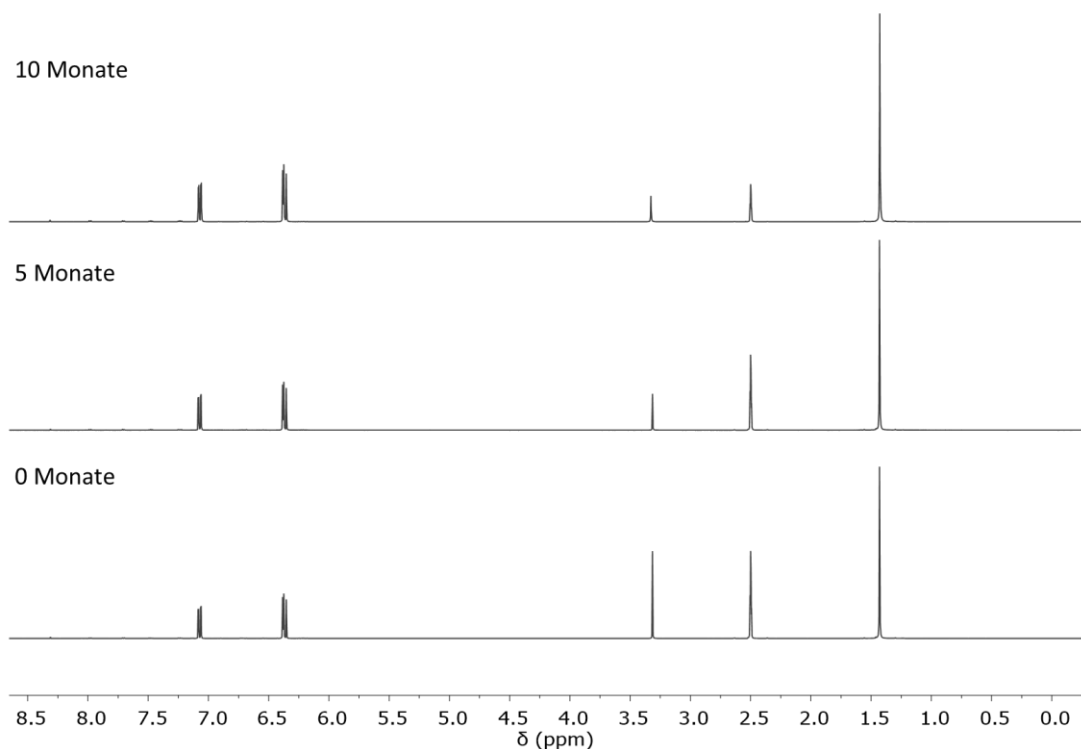
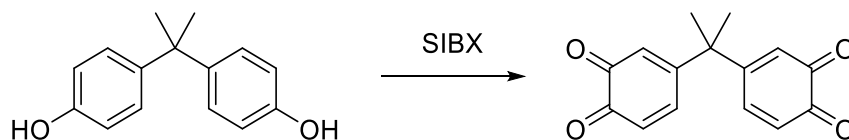


Abbildung E 42. ^1H -NMR-Spektren des Dichinons A nach unterschiedlich langer Lagerzeit des Feststoffes unter atmosphärischen Bedingungen bei Raumtemperatur. Verunreinigung: Wasser bei δ [ppm] 3,33.

5.10.5 Übertragung des Oxidationsprozesses von BPA auf den Einsatz von SIBX



Es wurden 4,1 g SIBX (1,8 g IBX, 6,4 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus Bisphenol A (0,5 g, 2,2 mmol) in 30 mL MeOH versetzt. Die Mischung wird für 20 min bei RT gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Es wird erneut filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt wird ein roter kristalliner Feststoff erhalten (0,43 g, 1,7 mmol, 76 %).

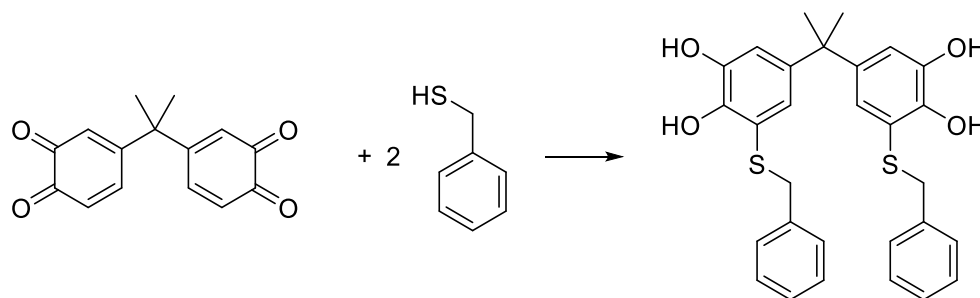
NMR:

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] 7,07 (dd, $J = 10,3, 2,4$ Hz, 2H), 6,40 – 6,33 (m, 4H), 1,43 (s, 6H).

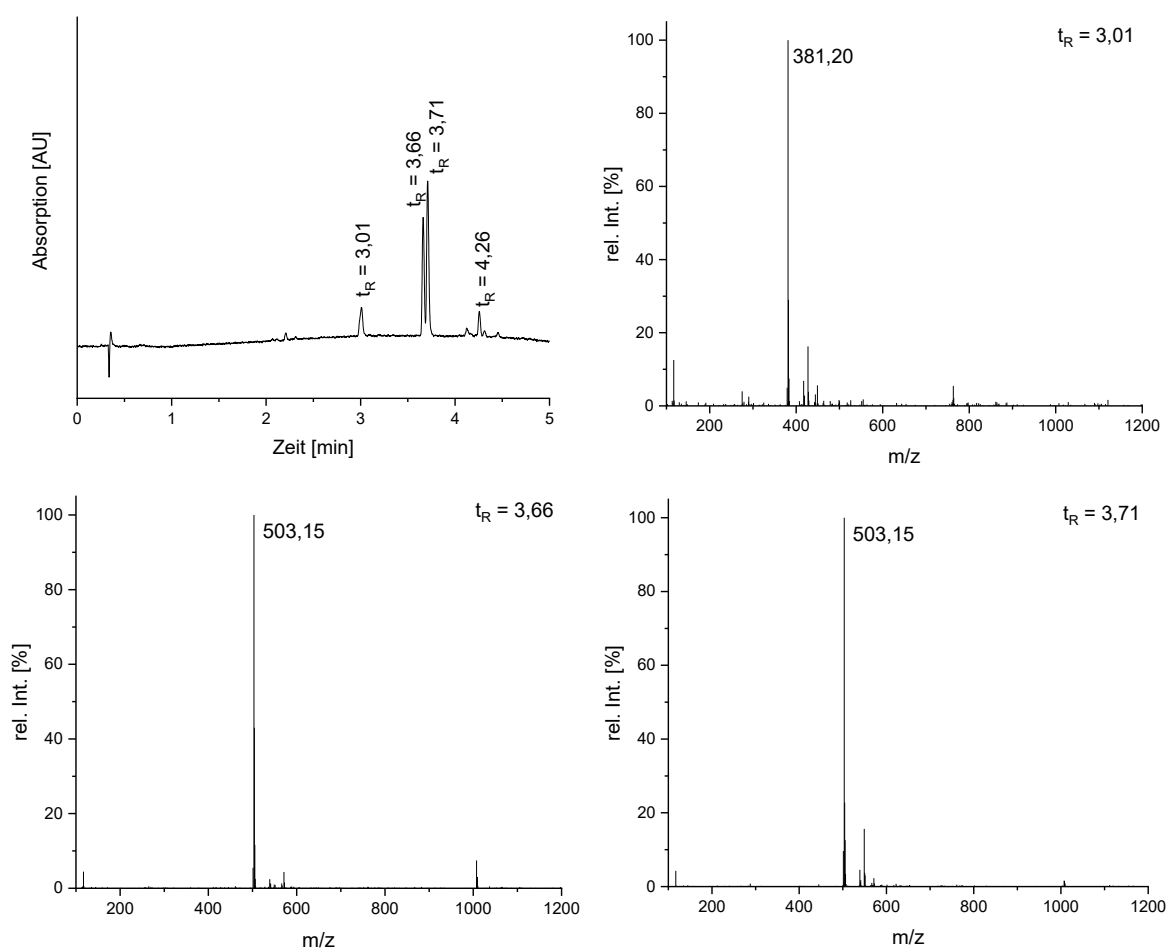
^{13}C -NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] 179,71, 179,59, 155,76, 139,89, 130,09, 126,26, 43,72, 24,17.

Die NMR-Daten entsprechen denen des mit IBX synthetisierten DCAs (vergl. Abschnitt 5.9.2).

5.10.6 Untersuchung der Michael-Addition von Monothiolen an DCA in unterschiedlichen Lösungsmitteln



Dichinon A (11,3 mg, 0,044 mmol) wurde in 1 mL Lösungsmittel (THF, MeOH oder NMP) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren Benzylmercaptan (10,3 μ L, 0,088 mmol, 1 Äquiv. pro Chinoneinheit) zugegeben. Es wurde bei RT gerührt. Nach definierten Zeiten wurden Proben entnommen und mittels UPLC-ESI-MS untersucht. Die Chromatogramme sind in Abbildung 30 sowie Abbildung A 10 bis Abbildung A 12 dargestellt und die zugehörigen ESI-MS-Spektren sind exemplarisch für das Reaktionsgemisch in NMP nach 15 min Reaktionszeit in Abbildung E 43 zu finden.



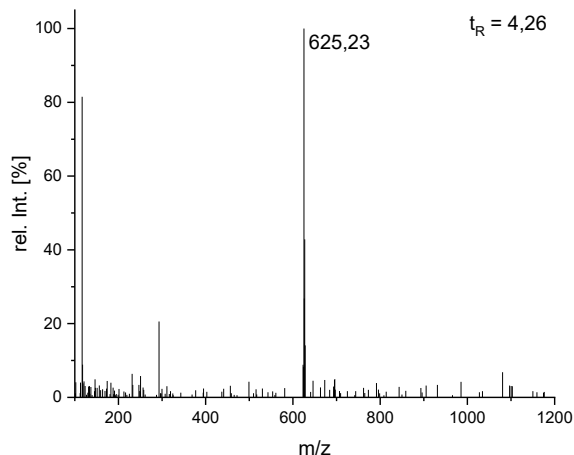
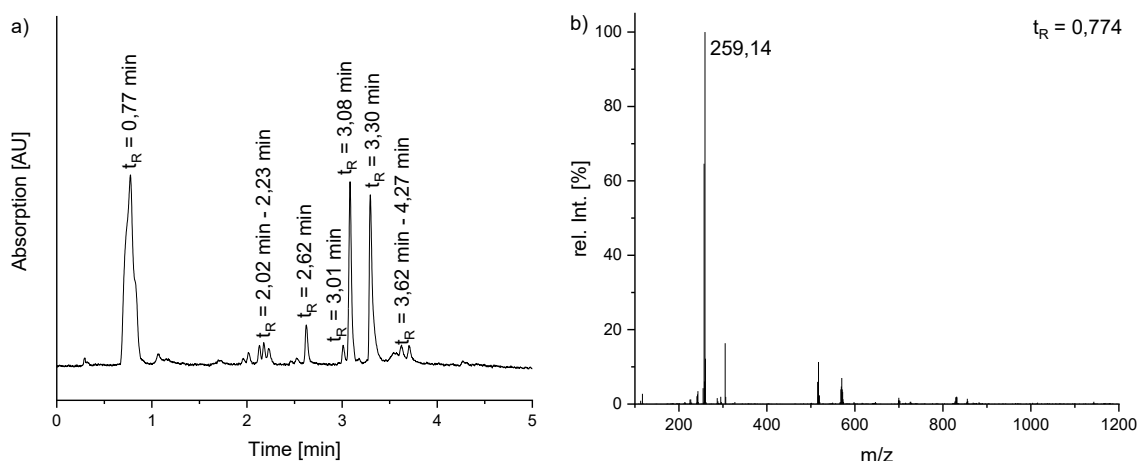


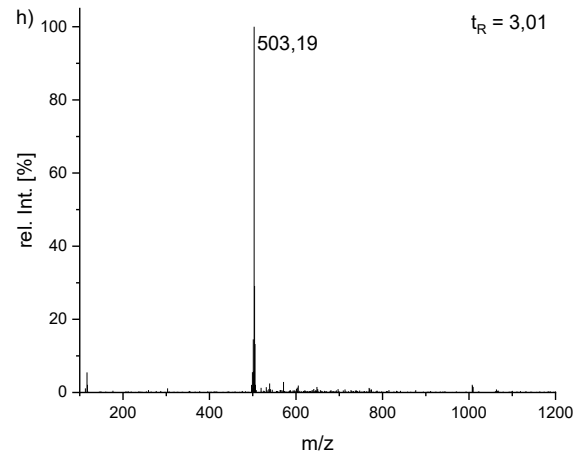
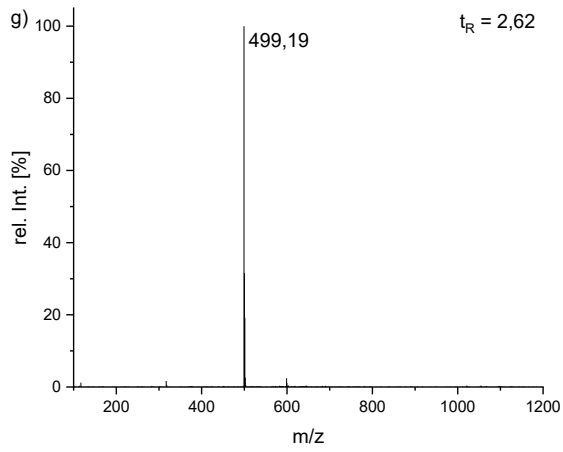
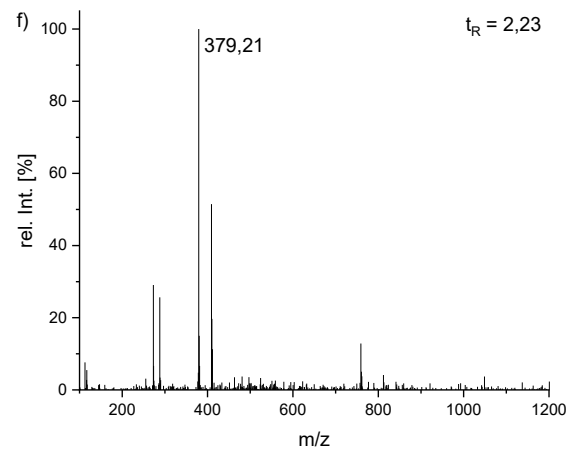
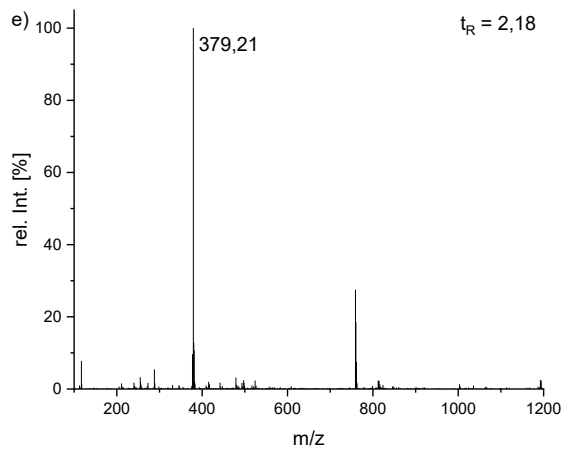
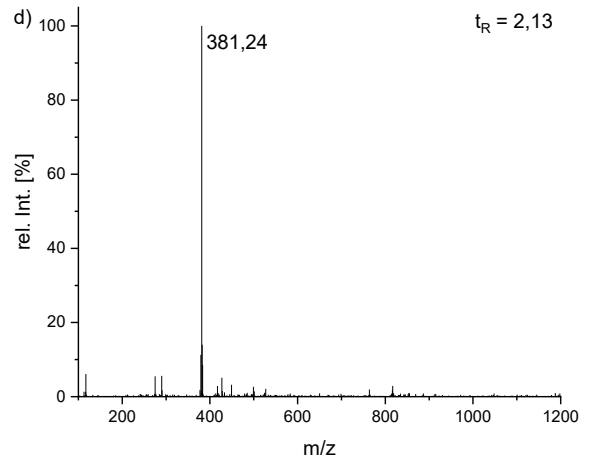
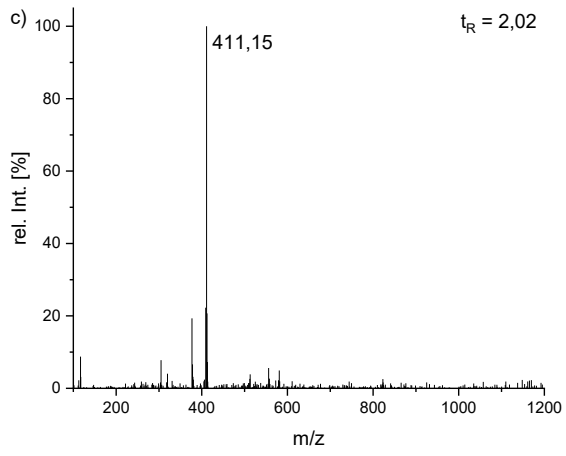
Abbildung E 43. Chromatogramm des Reaktionsgemisches der Umsetzung von DCA mit Benzylmercaptan in NMP nach 15 min Reaktionszeit (oben links, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der Signale bei, $t_R = 3,01$ min (oben rechts, 1-fach umgesetztes DCA), $t_R = 3,66$ min sowie, $t_R = 3,71$ min (mittig links und rechts, 2-fach umgesetztes DCA) sowie $t_R = 4,26$ min (mittig rechts, 3-fach umgesetztes DCA).

5.10.7 Untersuchung zur Oxidation der TCC durch DCA

Dichinon A (113 mg, 0,44 mmol) wurde in 5 mL NMP gelöst. Anschließend wurde unter Rühren pro reaktiver Einheit 1 Äquiv. Benzylmercaptan (0,88 mmol, 10,3 μ L) zugegeben. Nach 15 min bei RT wurden 500 μ L Aliquote entnommen und auf vorgelegtes DCA (unterschiedliche Äquivalente: A - 11,3 mg, 0,044 mmol, 1 Äquiv.; B - 5,7 mg, 0,022 mmol, 0,5 Äquiv.; C - 2,3 mg, 0,009 mmol, 0,2 Äquiv.) gegeben. Es wurde für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische mittels UPLC-ESI-MS untersucht. Für die Diskussion werden die Chromatogramme bei 280 nm und 380 nm untersucht.

Die Chromatogramme sind in Abbildung 31 dargestellt und die zugehörigen ESI-MS-Spektren in Abbildung E 44 zu finden.





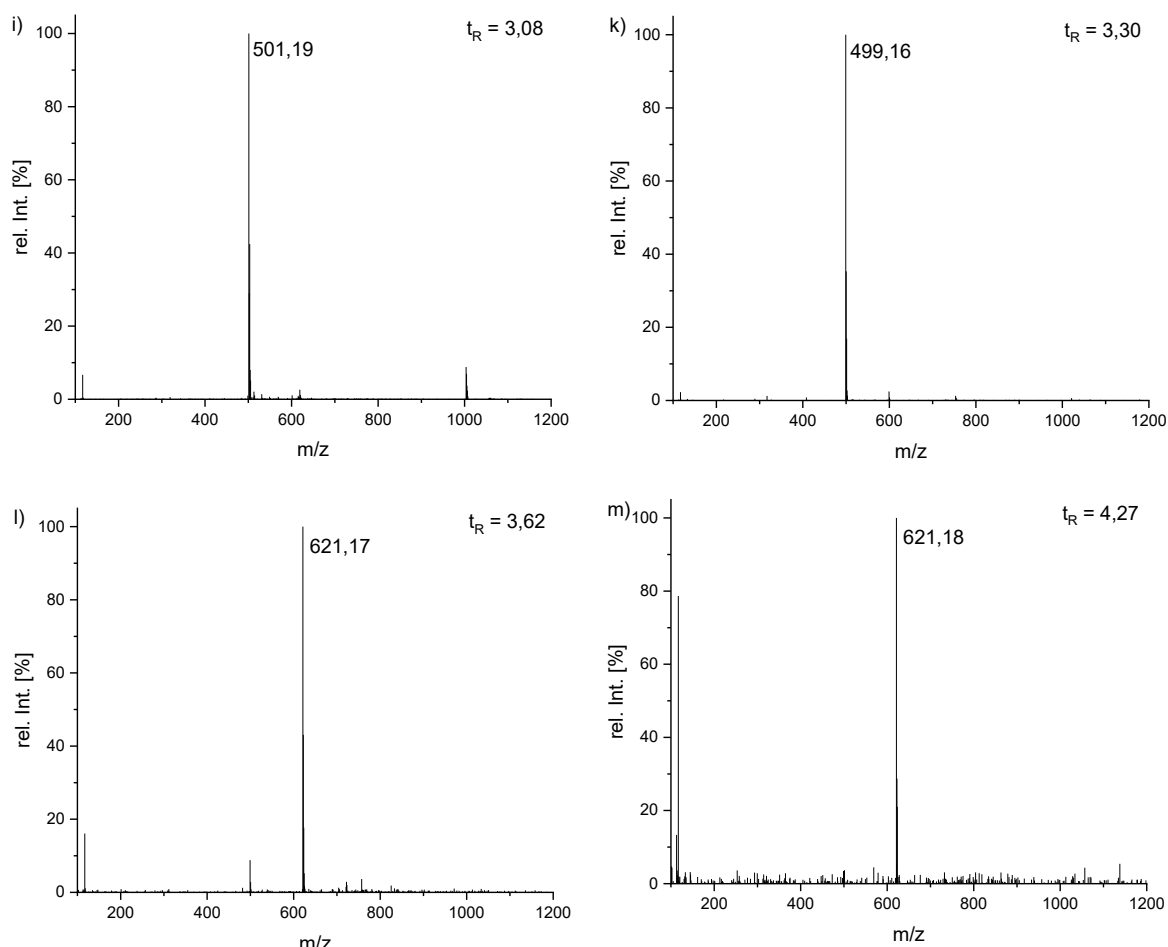


Abbildung E 44. Chromatogramm des Reaktionsgemisches der Oxidation der TCC durch 1 Äquivalent DCA (a, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 30-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der Signale bei $t_R = 0,77$ min (b, Dicatechol), $t_R = 2,02$ min (c, möglicherweise 1-fach umgesetzt mit oxidiertem Thioether), $t_R = 2,13$ min, $t_R = 2,18$ min und $t_R = 2,228$ min (d, e, und f, 1-fach umgesetzt, ox), $t_R = 2,62$ min, $t_R = 3,01$ min, $t_R = 3,08$ min und $t_R = 3,30$ min (g, h, i und k l, 2-fach umgesetzt, ox) sowie $t_R = 3,62$ min und $t_R = 4,27$ min (l und m, 3-fach umgesetzt, ox).

5.10.8 Untersuchung Reaktion von DCA mit verschiedenen Äquivalenten des Thiols

Dichinon A (11,3 mg, 0,044 mmol) wurde in 500 μL NMP gelöst und mit verschiedenen Äquivalenten Benzylmercaptan (bezogen auf die reaktiven Chinongruppen. 1,0 Äquiv.: 10,3 μL , 1,5 Äquiv.: 15,5 μL , 2,0 Äquiv.: 20,6 μL , 5,0 Äquiv.: 51,5 μL) versetzt. Die Reaktionsgemische wurden für 15 min bei RT gerührt und anschließend mittels UPLC-ESI-MS untersucht. Die prozentualen Peakflächenanteile der Chromatogramme der einzelnen Gemische bei 280 nm wurden verglichen (vergl. Abbildung E 45 und Tabelle E 9).

In einem weiteren Versuch wurde Dichinon A (11,3 mg, 0,044 mmol) in 500 μL NMP gelöst und zunächst mit 0,5 Äquiv. Benzylmercaptan (5,2 μL , 0,044 mmol) versetzt und für 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde ein Überschuss des Benzylmercaptans (1,5 Äquiv, 15,5 μL) zugegeben und für weitere 15 min in gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels UPLC-ESI-MS untersucht, wobei die Chromatogramme bei 280 nm und 380 nm berücksichtigt wurden (vergl. Abbildung E 46). Die zugehörigen ESI-MS-Daten sind in Abbildung E 47 aufgeführt.

Tabelle E 9. Peakflächenverhältnisse der unterschiedlichen Additionsmuster aus den Chromatogrammen (bei 280 nm) der Umsetzung von DCA mit verschiedenen Äquivalenten Benzylmercaptan.

Äquivalente Benzylmercaptan je Chinoneinheit	einfach umgesetztes Produkt	zweifach umgesetztes Produkt	dreifach umgesetztes Produkt
1,0 Äquiv.	9,0	80,6	10,4
1,5 Äquiv.	7,2	85,5	7,3
2,0 Äquiv.	7,0	87,6	5,4
5,0 Äquiv.	7,7	89,4	2,9

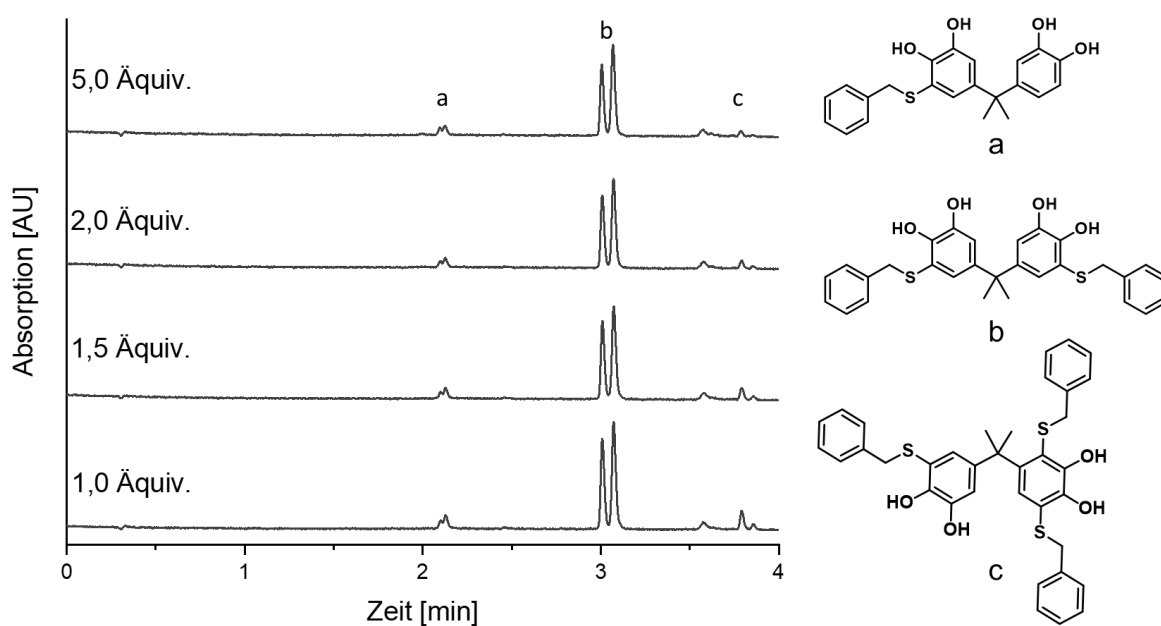


Abbildung E 45. UPLC-ESI-MS Chromatogramme (bei 280 nm) der Addition verschiedener Äquivalente Benzylmercaptan an DCA in NMP nach 15 min Reaktionszeit (links) und die Zuordnung der gefundenen Produkte (rechts). a: berechnet $m/z = 381,11$, gefunden $m/z = 381,23$; b: berechnet $m/z = 503,13$, gefunden $m/z = 503,18$; c: berechnet $m/z = 625,15$, gefunden $m/z = 625,20$. (Gradient: 30-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS, die dargestellten Substitutionsmuster sind exemplarisch, es können auch andere Konstitutionsisomere gebildet werden).

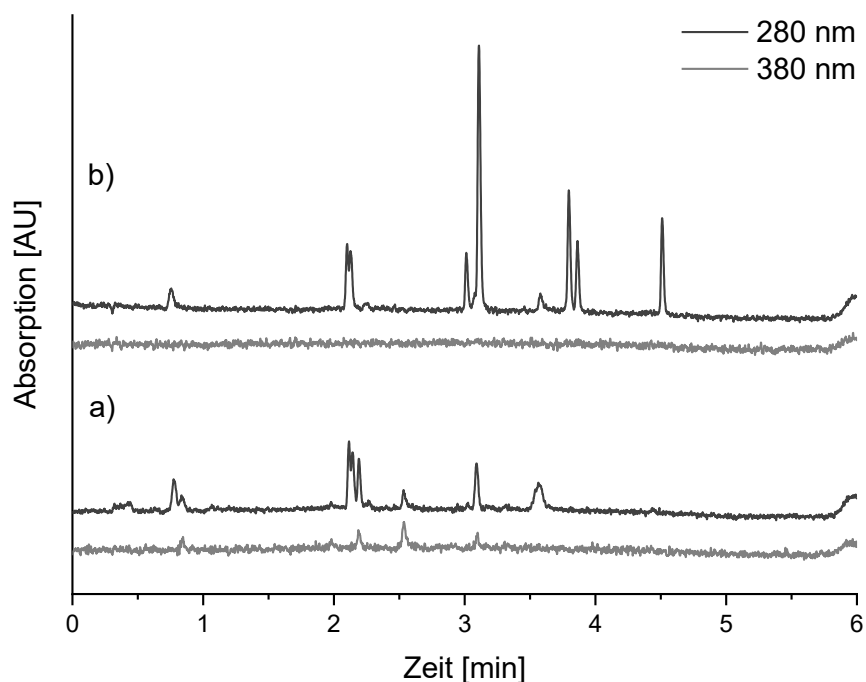
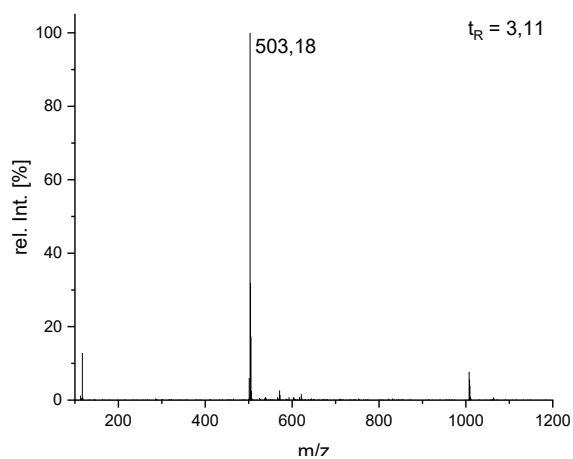
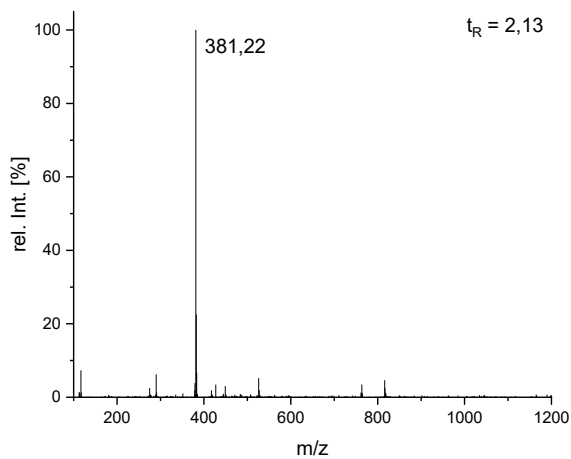
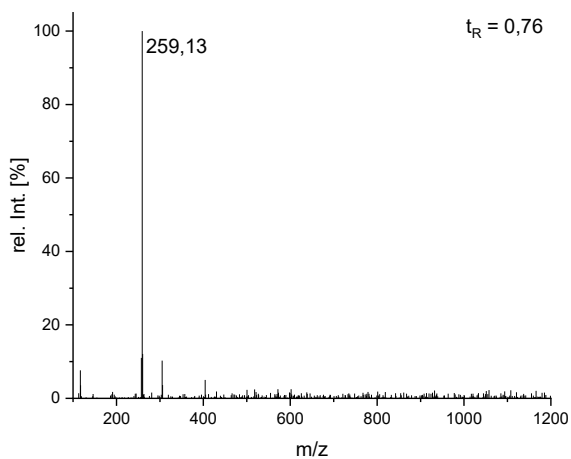
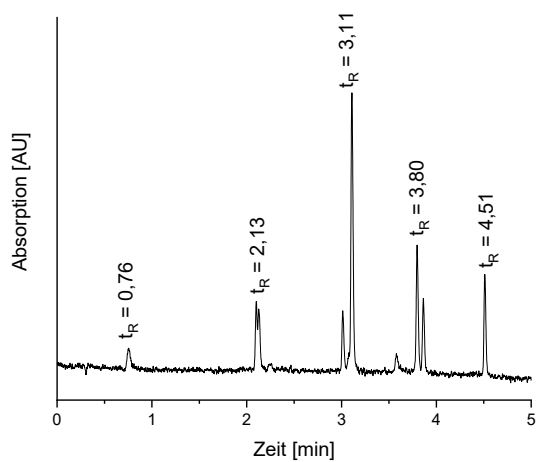


Abbildung E 46. UPLC-ESI-MS Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Addition 0,5 Äquivalente Benzylmercaptan an DC4 in NMP nach 15 min Reaktionszeit (a) sowie nach Zugabe weiterer 1,5 Äquivalente Benzylmercaptan (b) (a(Dicatchol A): berechnet $m/z = 259,09$, gefunden $m/z = 259,13$, b(1-fach umgesetzt): berechnet $m/z = 381,11$, gefunden $m/z = 381,22$; c(2-fach umgesetzt): berechnet $m/z = 503,13$, gefunden $m/z = 503,25$; d(3-fach umgesetzt): berechnet $m/z = 625,15$, gefunden $m/z = 625,25$, e(4-fach umgesetzt): berechnet $m/z = 747,17$, gefunden $m/z = 747,24$. (Gradient: 30-90 % Acetonitril, negativer Modus der ESI-MS).



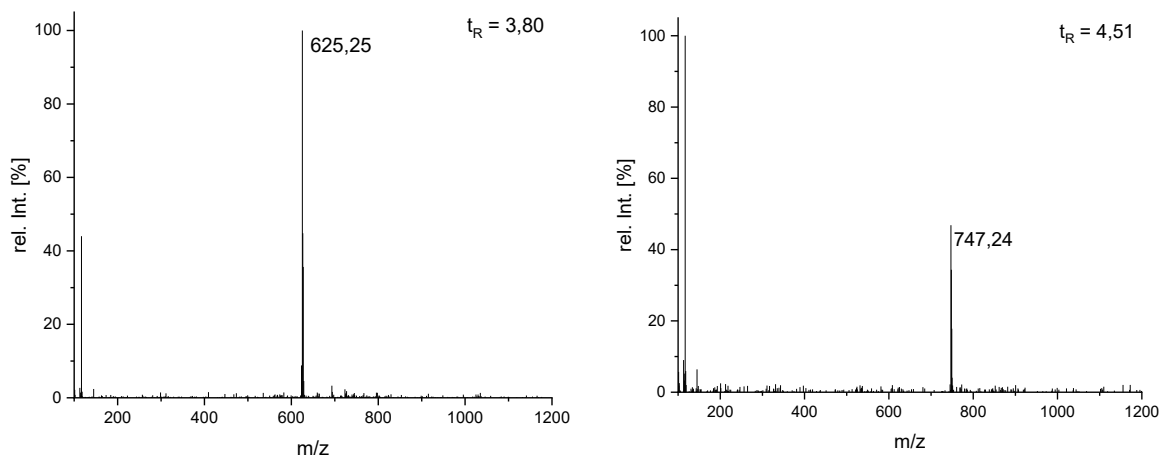


Abbildung E 47. Chromatogramm der Reaktion von DCA mit 0,5 Äquivalenten Benzylmercaptan und anschließender Zugabe eines Überschusses des Thiols (oben links, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 30-90 % B) und die ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der Signale bei $t_R = 0,76$ min (oben rechts, Dicatechol), $t_R = 2,13$ min (Mitte links, 1-fach umgesetztes DCA), $t_R = 3,11$ min (Mitte rechts, 2-fach umgesetztes DCA), $t_R = 3,80$ min (unten links, 3-fach umgesetztes DCA) sowie $t_R = 4,51$ min (unten rechts, 4-fach umgesetztes DCA).

5.10.9 Untersuchung der Stereochemie bei der Michael-artigen Addition von Benzylmercaptan an Dichinon A

Die 2D-NMR-Spektren des Addukts aus DCA und Benzylmercaptan (vergl. Abschnitt 3.2.2) wurden in DMSO- d_6 aufgenommen.

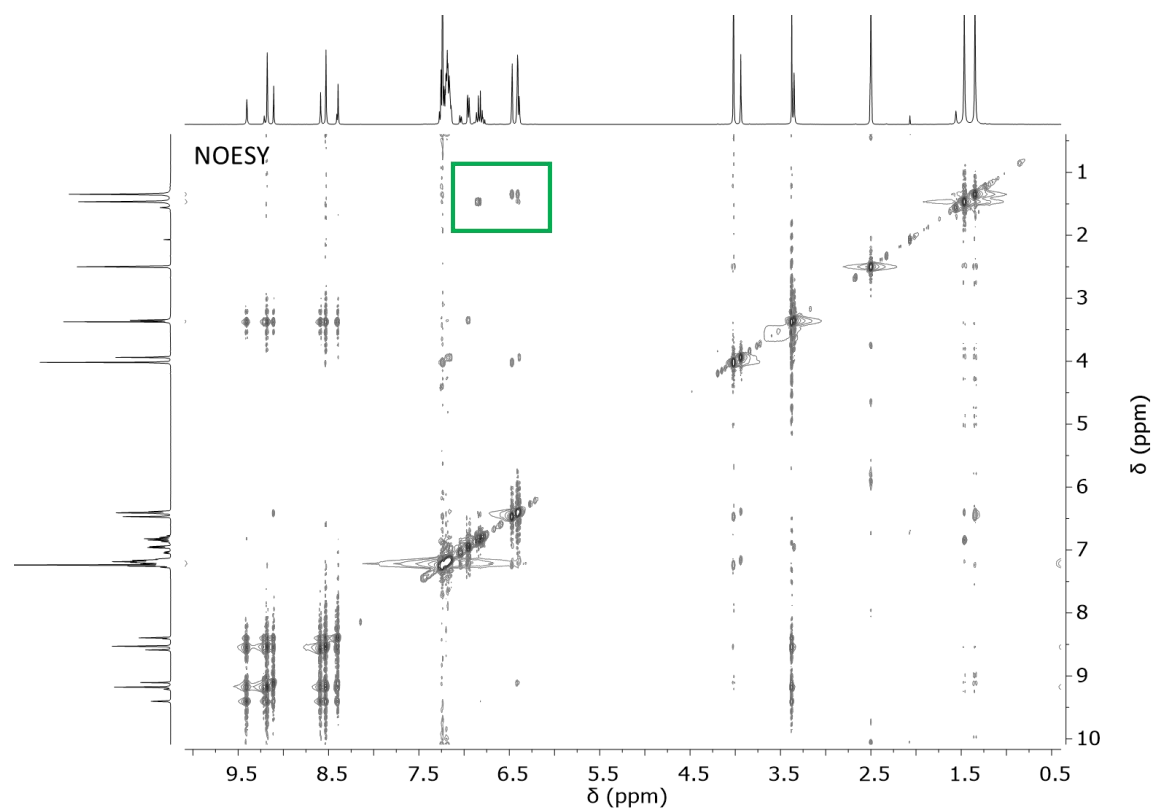


Abbildung E 48. ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum des DCA-BM in DMSO- d_6 . Der markierte Ausschnitt ist in Abbildung 32 vergrößert dargestellt.

5.10.10 Temperaturverlauf bei der MIPoly von DCA mit EDET

Die Aufnahme des Temperaturverlaufs wurde in einem Polymerisationsansatz gemäß AAV 5, mit einer Dichinon-Konzentration von 100 mg/mL durchgeführt.

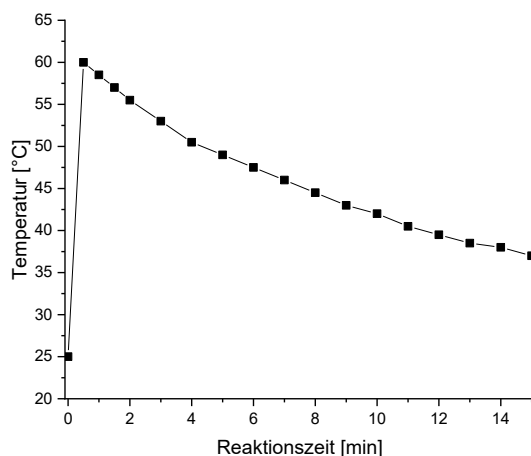


Abbildung E 49. Temperaturverlauf der MIPoly von DCA mit EDET.

5.10.11 Polymerisation von DCA mit EDET in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Polymerisation von DCA und EDET wurde nach AAV 5 durchgeführt. Hierbei wurden neben NMP auch DMSO, Methanol, Chloroform, THF, Ethanol, Ethylacetat, Dimethylformamid und Aceton als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktionsgemische wurden gefriergetrocknet und anschließend nach AAV 6 vorbereitet und mittels THF-GPC untersucht (Abbildung E 50).

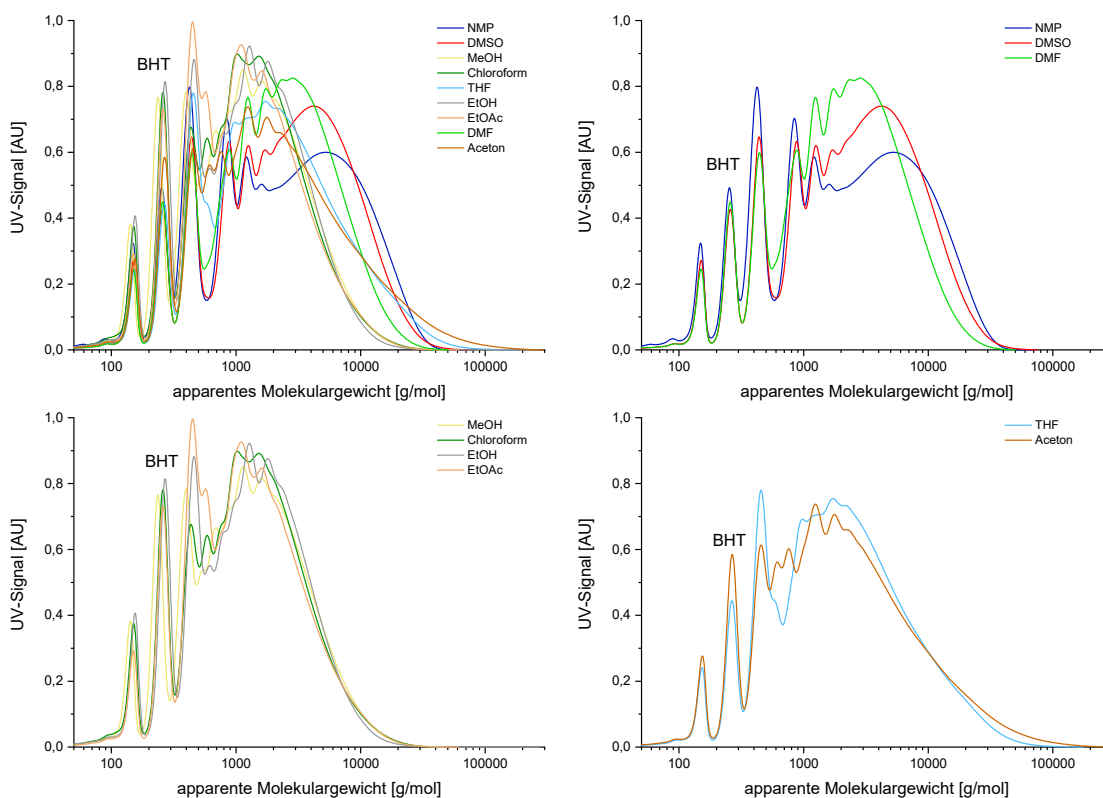


Abbildung E 50. Massenverteilung der Chromatogramme (bei 280 nm) der THF-GPC Untersuchung der MIPoly von DCA und EDET in verschiedenen Lösungsmitteln.

5.10.12 GPC-Untersuchung der Kinetik der MIPoly von DCA mit EDET

DCA und EDET wurden gemäß AAV 5 umgesetzt, wobei nach definierten Zeiten (15 s, 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1, 4 h) Proben des Reaktionsgemisches in THF entnommen und verdünnt (40 μ L Reaktionsgemisch in 3 mL THF) wurden. Die Lösungen wurden gemäß AAV 6 behandelt und anschließend mittels GPC analysiert (vergl. Abbildung 36). Ausgewählte GPC-Proben wurden mit dem Reduktionsmittel Tributylphosphin (5 μ L) versetzt, um zu untersuchen, ob Disulfidbrücken gebildet wurden (vergl. Abbildung E 51).

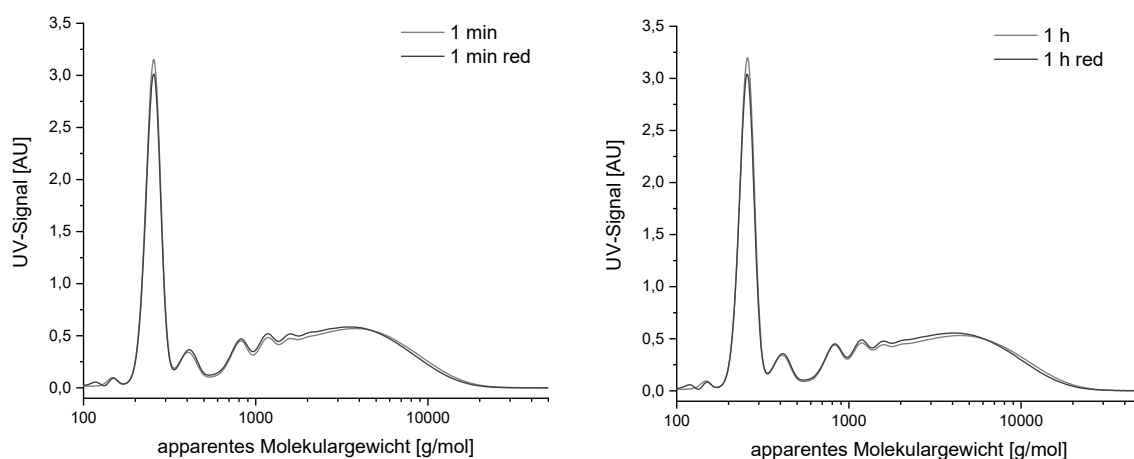


Abbildung E 51. GPC-Untersuchung der Stabilität ausgewählter Kinetikproben der Polymerisation von DCA mit EDET unter Zusatz des Reduktionsmittels Tributylphosphin. Die Signale mit $M_{p,app} = 260$ g/mol sind dem internen BHT-Standard zuzuordnen.

5.10.13 Einfluss NMP in den GPC-Proben auf das Elutionsverhalten

Um zu untersuchen, ob NMP die Elution des Polymers beeinflusst, wurden 3 mg Poly(DCA-EDET) in 3 mL THF gelöst anschließend wurden entweder 40 μ L THF oder 40 μ L NMP zugegeben. Die Probe wurde gemäß AAV 6 behandelt und mittels GPC untersucht. Hierbei konnte kein Einfluss des NMP beobachtet werden.

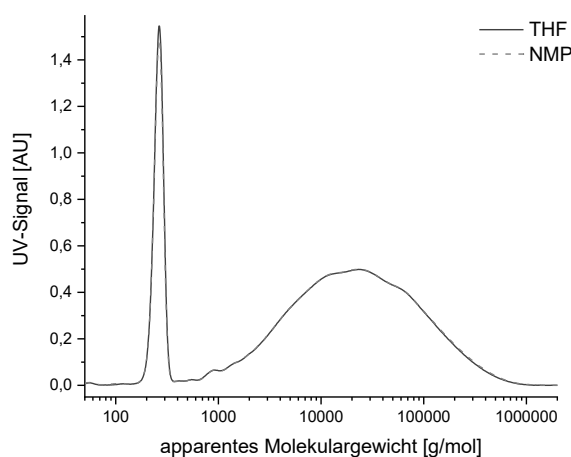


Abbildung E 52. Massenverteilung der Chromatogramme (bei 280 nm) der GPC-Untersuchung des Einflusses des NMP-Anteils im Lösungsmittel der TCC-Polymerprobe. Das Signal mit $M_{p,app} = 260$ g/mol ist dem internen BHT-Standard zuzuordnen.

5.10.14 Untersuchung der Polymerisationskinetik von DCA mit EDET mittels UPLC-ESI-MS

Die Polymerisation von DCA und EDET wurde nach AAV 5 durchgeführt. Nach definierten Zeiten wurden Proben des Reaktionsgemisches entnommen und mittels UPLC-ESI-MS untersucht (Abbildung E 53). Hierfür wurden 5 μL des Reaktionsgemisches in 1 mL Lösungsmittel (80 % Acetonitril und 20 % Reinstwasser) verdünnt. Die zugehörigen ESI-MS-Spektren sind in Abbildung E 54 dargestellt.

Einer der UPLC-Proben wurden 10 μL Ascorbinsäurelösung (50 mg/mL in Reinstwasser) zugesetzt. Die Chromatogramme sind in Abbildung 37 dargestellt.

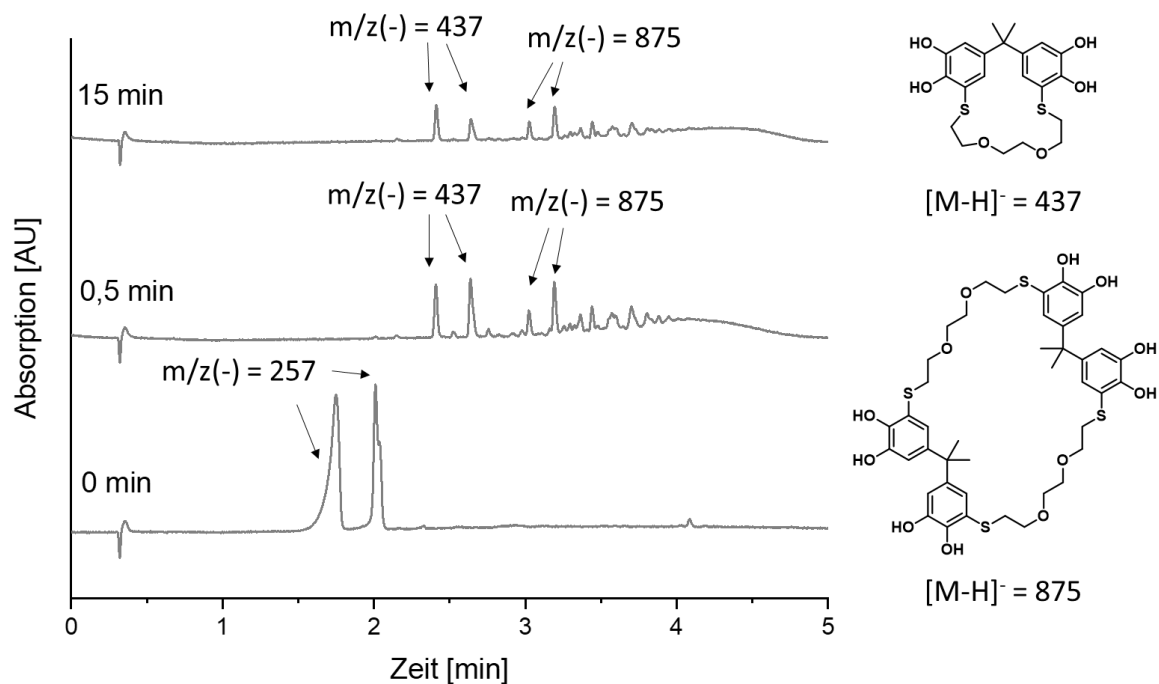
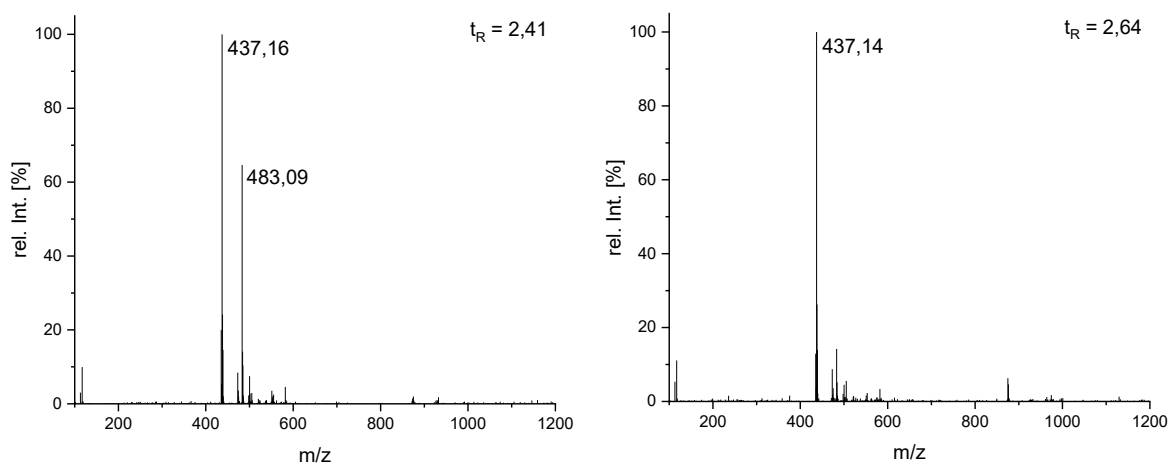


Abbildung E 53. UPLC-ESI-MS Analyse der Polymerisation von DCA mit EDET. Chromatogramme nach 0 min, 0,5 min und 15 min Reaktionszeit, die bei 280 nm aufgenommen wurden. Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min).



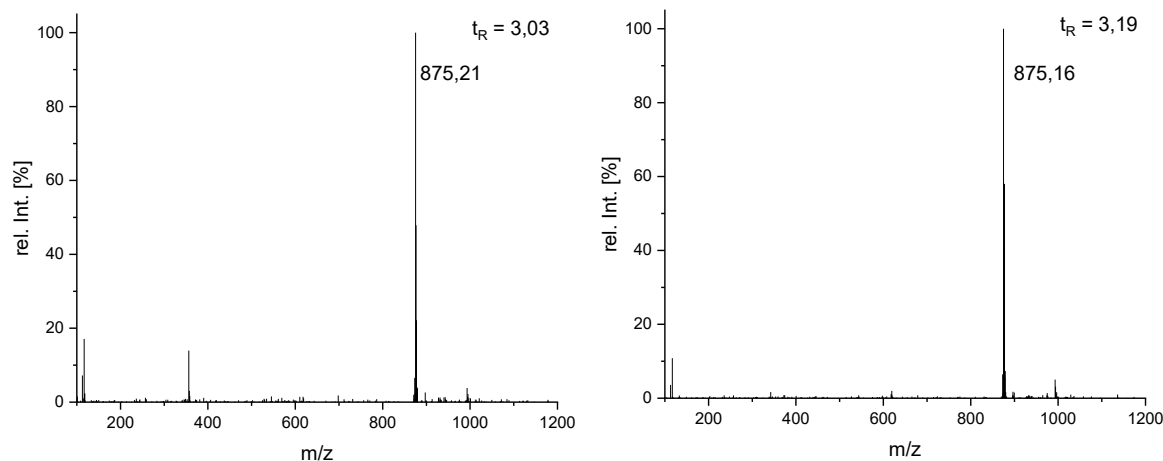


Abbildung E 54. ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der Signale des UPLC-Chromatogramms der Polymerisation von DCA mit EDET (vergl. Abbildung E 53, 15 min) bei $t_R = 2,41$ min und $t_R = 2,54$ min (oben, (AABB)) sowie bei $t_R = 3,03$ min und $t_R = 3,19$ min (unten, (AABB)₂).

5.10.15 UV/VIS-Kinetik der Polymerisation von DCA mit EDET

Dichinon A (11,3 mg, 0,044 mmol) wurden in 500 μL NMP gelöst, mit EDET (7,5 μL , 0,044 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gelöst. Nach definierten Zeiten wurden Proben genommen, in NMP verdünnt und in einem UV/VIS Spektrometer untersucht (Abbildung 36, rechts).

Für direkte kinetische UV/VIS-Untersuchungen des Polymerisationsprozesses wurden Dichinon A (11,3 mg, 0,044 mmol) und EDET (7,5 μL , 0,044 mmol) in jeweils 2,5 mL NMP gelöst. Ein Aliquot (100 μL) jeder Lösung wurde mit 1900 μL NMP verdünnt. Für die Messung wurden 1 mL der Dichinon A-Lösung mit 1 mL der EDET-Lösung direkt in einer Quarz-Küvette gemischt und gemessen (Abbildung E 55). Der Zeitraum zwischen dem Reaktionsstart und dem Beginn der Messung betrug weniger als 5 s und die Reaktion wurde über 8 min verfolgt.

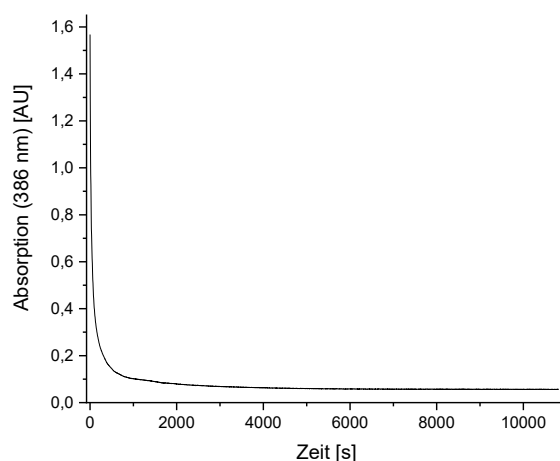


Abbildung E 55. Direkte UV/VIS Kinetik der Polymerisation von DCA mit EDET in 100-facher Verdünnung (rechts).

5.10.16 Untersuchung des Fällungsverfahrens für Poly(DCA-EDET)

Die Polymerisation von DCA und EDET wurde nach AAV 5 durchgeführt, wobei die Ansatzgröße 11 mL betrug. Nach 15 min wurden je 2,5 mL des Reaktionsgemisches unter Rühren in verschiedenen Fällungsmedien gegeben und mit verschiedenen Methoden weiter behandelt: A)

Eintropfen in 20 mL Reinstwasser und Gefriertrocknung des gesamten Reaktionsgemisches, B) Fällung in 20 mL Reinstwasser, abzentrifugieren des Niederschlags (20 min, 9000 min⁻¹) und Trocknung des Niederschlags mittels Gefriertrocknung und C) Fällung in 20 mL einer Mischung aus 60 % MeOH und 40 % Reinstwasser, abzentrifugieren des Niederschlags (20 min, 9000 min⁻¹) und Gefriertrocknung des Niederschlags. Die getrockneten Rückstände wurden gemäß AAV 6 vorbereitet und mittels THF-GPC untersucht (Abbildung E 56).

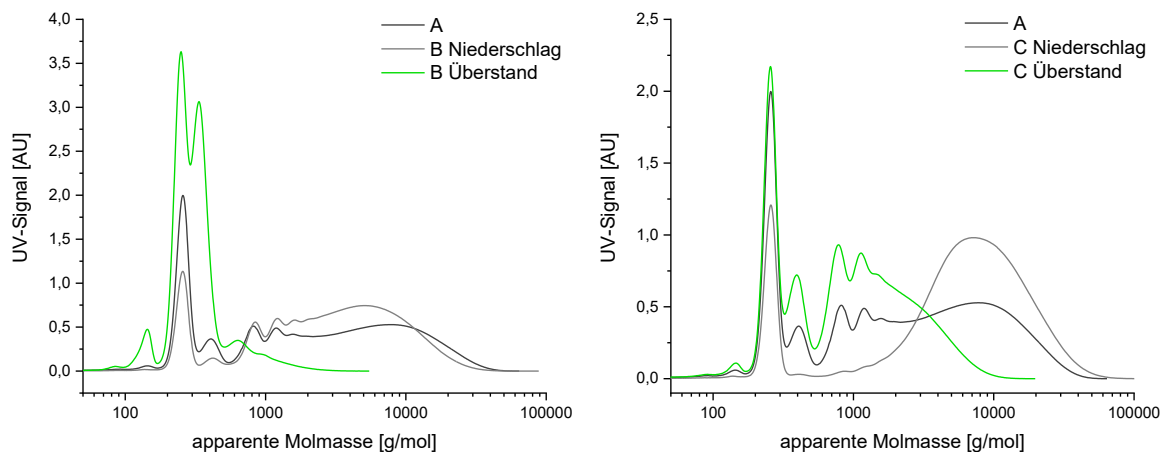


Abbildung E 56. THF-GPC Analyse der verschiedenen Fällungsexperimente für die Aufreinigung von Poly(DCA-EDET). Links: Vergleich des Reaktionsgemisches ohne Fällung (A) mit der Fällung in Reinstwasser (B). Rechts: Vergleich des Reaktionsgemisches ohne Fällung (A) mit der Fällung in 60 % MeOH und 40 % Reinstwasser (C). Die Signale mit $M_{p,app} = 260$ g/mol sind dem internen BHT-Standard zuzuordnen.

5.10.17 Abhängigkeit der MIPoly von der Monomerkonzentration

Die Umsetzung von DCA mit EDET erfolgte gemäß AAV 5 mit unterschiedlichen DCA-Konzentrationen. Es wurde sowohl die Polymerisation mit 22,6 g/L als auch mit 100 g/L untersucht. Nach 15 min Reaktionszeit wurde in 60 % Methanol und 40 % Reinstwasser gefällt. Die Niederschläge wurden getrocknet und gemäß AAV 6 vorbereitet. Die Massenverteilung der Chromatogramme der Poly(DCA-EDET) Chargen sind in Abbildung E 57 dargestellt.

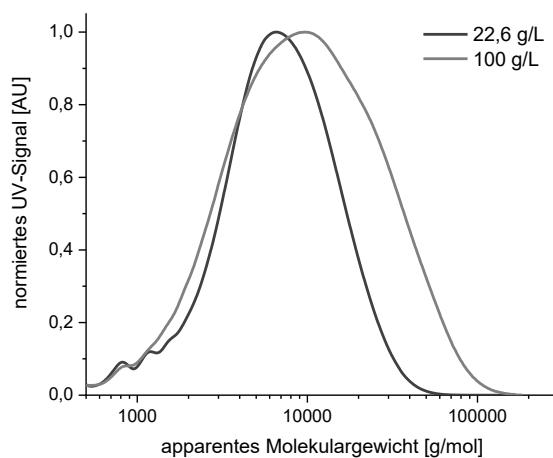


Abbildung E 57. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) von Poly(DCA-EDET), welches mit unterschiedlichen DCA-Konzentrationen synthetisiert wurde (22,6 g/L (DCA/NMP): $M_{w,app.} = 8,9$ kg/mol ($\bar{D} = 1,5$) und 100 g/L (DCA/NMP): $M_{w,app.} = 15,2$ kg/mol ($\bar{D} = 2,4$)).

5.10.18 $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung von Poly(DCA-EDET)

Es wurden NMR-Spektren von DCA, EDET sowie Poly(DCA-EDET) in DMSO- d_6 aufgenommen. Weiterhin wurde eine Messung des Polymeren unter Zusatz von D_2O durchgeführt, um die OH-Protonensignale zu verifizieren. Der Vergleich dieser NMR-Untersuchungen ist in Abbildung E 58 dargestellt.

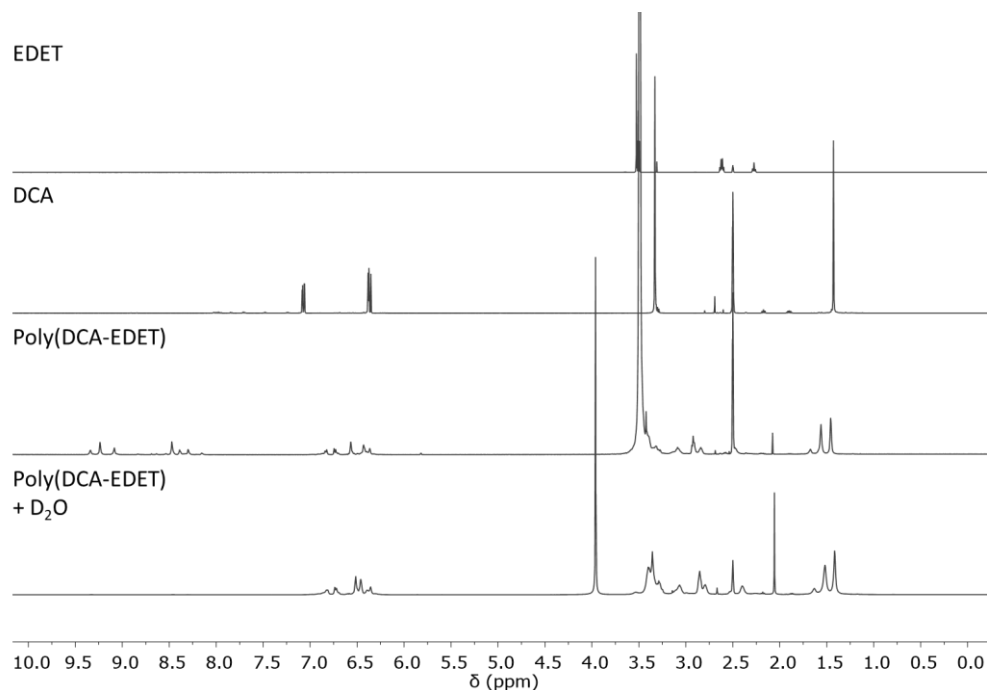


Abbildung E 58. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in DMSO- d_6 von EDET, DCA, Poly(DCA-EDET) und Poly(DCA-EDET) mit Zusatz von D_2O .

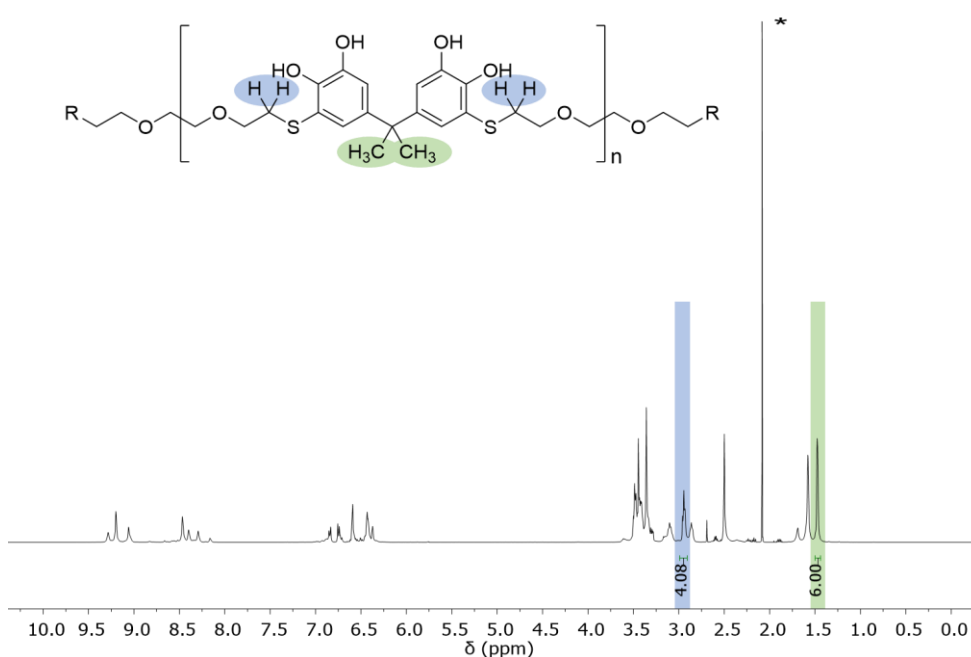


Abbildung E 59. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO- d_6 von Poly(DCA-EDET). Die Protonensignale der DCA- CH_3 -Gruppen (grün) und der α - CH_2 Gruppe des Thiols in EDET (blau) wurden zur Berechnung des Verhältnisses im TCC-Polymer herangezogen (* Verunreinigung: Aceton).

5.10.19 Untersuchung der Möglichkeit zur Reduktion von Disulfidbrücken mit Tributylphosphin

Die Reduktionseigenschaften von Tributylphosphin in den GPC-Proben wurde anhand einer oxidierten Probe des α,ω -Bismercapto-PEG (2 kg/mol, HS-PEG(2k)-SH) untersucht. Zunächst wurde HS-PEG(2k)-SH in Reinstwasser gelöst und für 1 Woche bei RT an der Luft gerührt. Anschließend wurde die Probe gefriergetrocknet. Anschließend wurde das teilweise oxidierte HS-PEG(2k)-SH in THF gelöst (1 mg/mL). Es wurde Tributylphosphin (5 μ L/mL, 40 Äquiv.) zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 h und 10 h wurden Proben mittels GPC untersucht. Die zugehörigen ermittelten Massenverteilungen sind in Abbildung E 60 dargestellt.

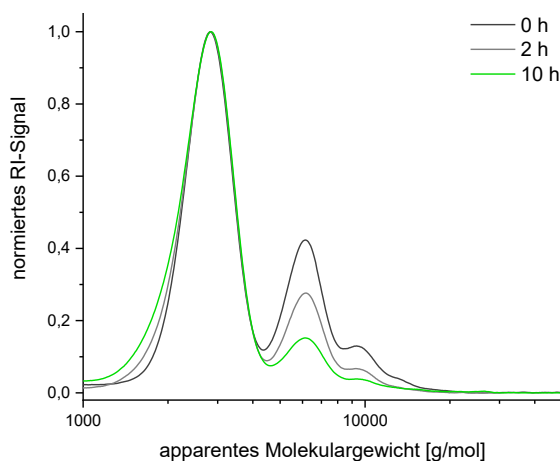


Abbildung E 60. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (RI-Signal, der Reduktion von HS-PEG(2k)-SH durch Tributylphosphin. Die Normierung erfolgte auf den HS-PEG(2k)-SH-Peak

5.10.20 MIPoly als Ein-Topf-Variante

Variante A: Polymerisation von DCA mit EDET gemäß AAV 5, wobei die Fällung in Reinstwasser erfolgte. Variante B (Ein-Topf-Variante): BPA (10 mg, 0,044 mmol) wurden in Methanol (200 μ L) gelöst und auf vorgelegtes IBX (29 mg, 0,104 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde bei RT für 15 min gerührt. Der dabei gebildete rote Niederschlag wurde anschließend mit NMP (300 μ L) gelöst. Das Gemisch wurde mit EDET (7,5 μ L, 0,044 mmol) versetzt und für weitere 15 min bei RT gerührt. Die Fällung erfolgte in Reinstwasser (4 mL).

Die Niederschläge beider Varianten wurden abzentrifugiert, getrocknet und gemäß AAV 6 mittels GPC untersucht. Die ermittelten Massenverteilungen sind in Abbildung E 61 dargestellt.

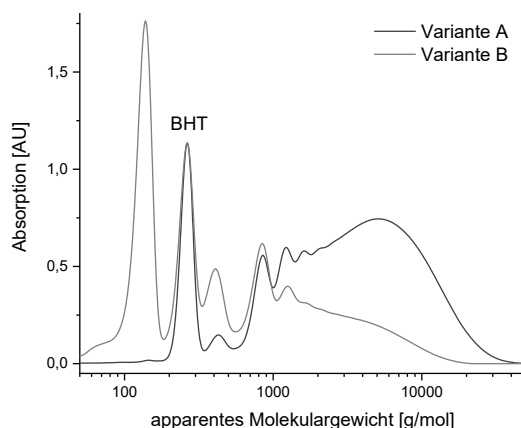


Abbildung E 61. GPC-Massenverteilung der normalen Polymerisationsvariante von DCA mit EDET (Variante A) und der Ein-Topf-Variante (Variante B). Das Signal $M_{p,app} = 260$ g/mol ist dem internen BHT-Standard zuzuordnen.

5.10.21 Polymerisation von DCA mit verschiedenen Äquivalenten an EDET

Die Umsetzung von DCA und EDET erfolgte gemäß AVV 5, wobei unterschiedliche Äquivalente des Dithiols (0,80 – 5,00 Äquiv. gemäß Tabelle E 10) eingesetzt wurden. Die Reaktionsgemische wurden mit und ohne Fällung (Direktinjektionen der Reaktionsgemische in die GPC nach 15 min, 2 Tagen und 6 Tagen) untersucht. Für die Fällung wurden die Reaktionsgemische in 60% MeOH und 40 % Reinstwasser gegeben. Die Niederschläge werden gefriergetrocknet, gemäß AAV 6 vorbereitet und mittels THF-GPC vermessen. Die nicht gefällten Proben wurden mit THF verdünnt, filtriert und mittels GPC untersucht. Außerdem wurde der Ansatz mit 2 Äquivalenten des Dithiols mittels UPLC-ESI-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Die zugehörigen ESI-MS-Spektren sind in Abbildung E 63 zusammengefasst.

Tabelle E 10. Äquivalente und Volumina an EDET für die Polymerisation von DCA mit EDET.

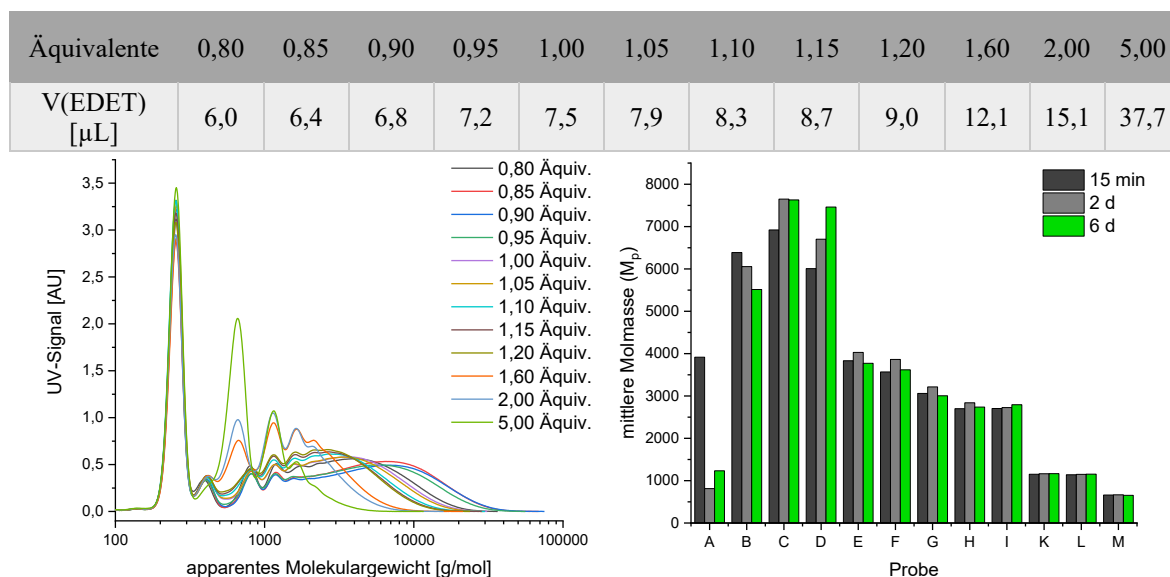


Abbildung E 62. Apparente Massenverteilung der GPC-Direktinjektionen nicht gefällter Ansätze mit unterschiedlichen Äquivalenten des Dithiols nach 15 min Reaktionszeit (links, das Signal $M_{p,app} = 260$ g/mol ist dem internen BHT-Standard zuzuordnen) und die apparenten M_p der Reaktionsgemische nach 15 min, 2 Tagen und 6 Tagen (links).

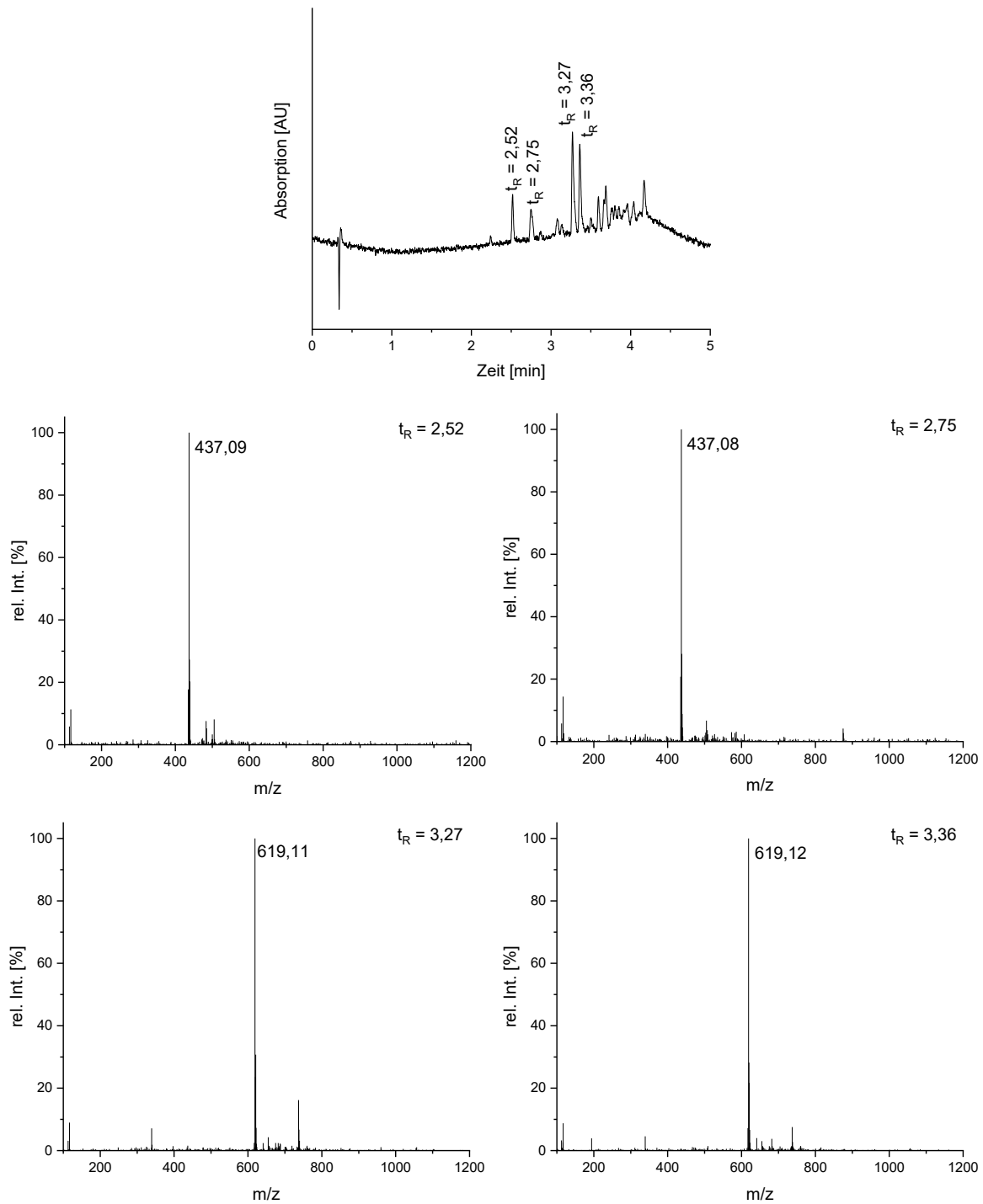


Abbildung E 63. ESI-MS-Spektren (negativer Modus) der Signale des UPLC-Chromatogramms der Polymerisation von DCA mit 2 Äquivalenten EDET (oben,, 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B). $t_R = 2,52$ min und $t_R = 2,75$ min (mittig, (AA-BB)) sowie bei $t_R = 3,27$ min und $t_R = 3,36$ min (unten, (BB-AA-BB)).

5.10.22 MALDI-TOF-MS und MALDI-TOF-MS/MS Untersuchung von Poly(DCA-EDET)

Poly(DCA-EDET) wurde gemäß AVV 5 synthetisiert und in Reinstwasser gefällt. Das TCC-Polymer wurde in THF (2 mg/mL) gelöst und mit Dithranol-Lösung (20 mg/mL) sowie Natriumtrifluoroacetat-Lösung (5 mg/mL) im Volumenverhältnis 1:1:1 gemischt. Anschließend wurden 2 μ L auf die MALDI-Platte aufgetragen und die Probe mittels MALDI-TOF-MS (vergl. Abbildung 41) und MALDI-TOF-MS/MS (Abbildung E 64) untersucht.

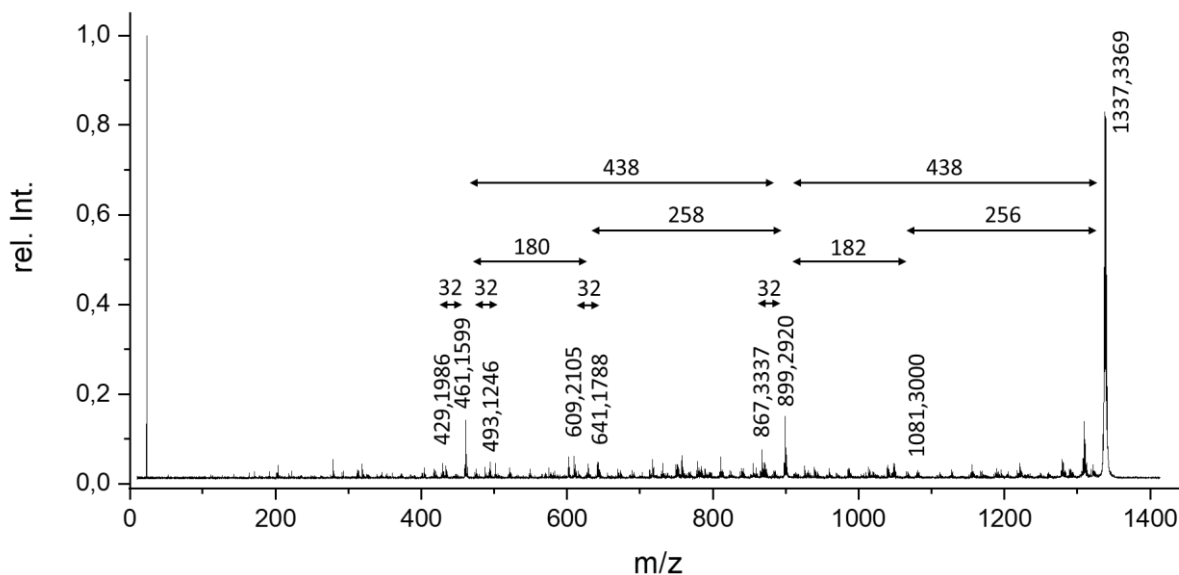


Abbildung E 64. MALDI-TOF-MS/MS Fragmentierung des Poly(DCA-EDET) Massesignale $m/z = 1337,3369$.

Tabelle E 11. Vergleich der gefundenen und berechneten m/z -Werte der Massefragmente von $m/z = 1337,3369$ und die Zuordnung von Fragmentnummerierung.

m/z gefunden	m/z berechnet	$m/z + Na$ berechnet	$\Delta(m/z)$	Fragment
429,20	406,15	429,14	0,06	F 1
461,16	438,12	461,11	0,05	F 2
493,12	470,09	493,08	0,04	F 3
609,21	586,17	609,17	0,04	F 4
641,18	618,15	641,14	0,04	F 5
867,33	844,26	867,25	0,08	F 6
899,29	876,23	899,22	0,07	F 7
1081,30	1058,28	1081,27	0,03	F 8
1337,33	1314,35	1337,34	-0,01	F 0

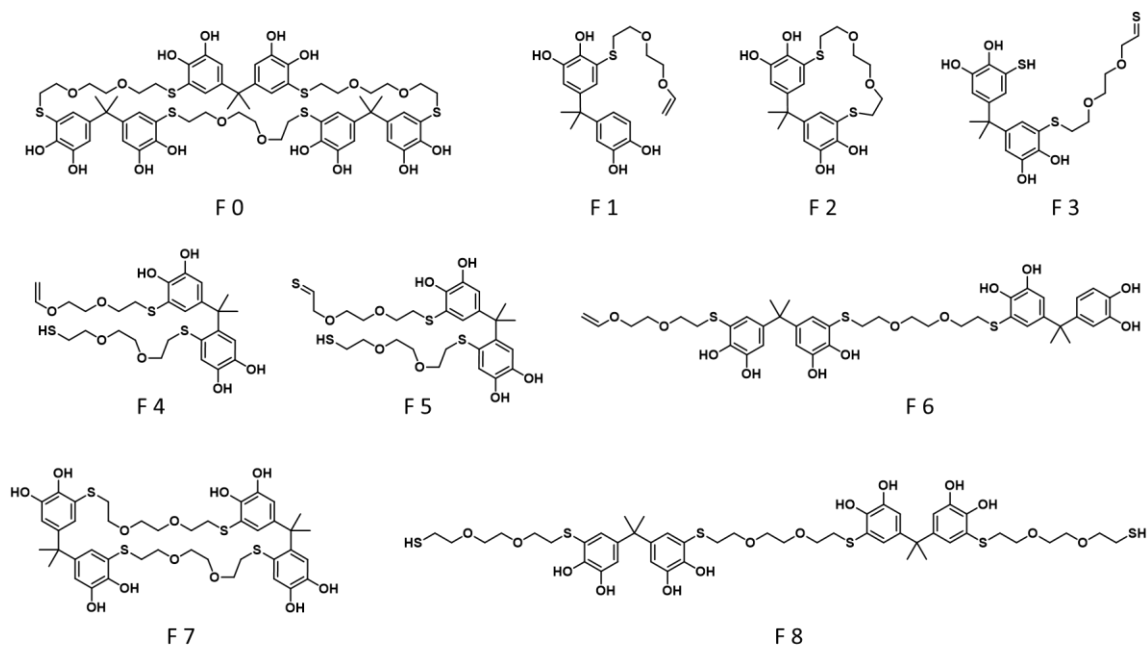


Abbildung E 65. Zuordnung der gefundenen Fragment-Ionen (F1-F8) und der initialen Struktur (F0). Alle gefundenen Fragmente werden als Na-Addukte gefunden. Für F2 und F7 könnten auch nicht-cyclische Formen möglich sein.

5.10.23 ^1H - ^1H -NOESY Spektrum von Poly(DCA-EDET)

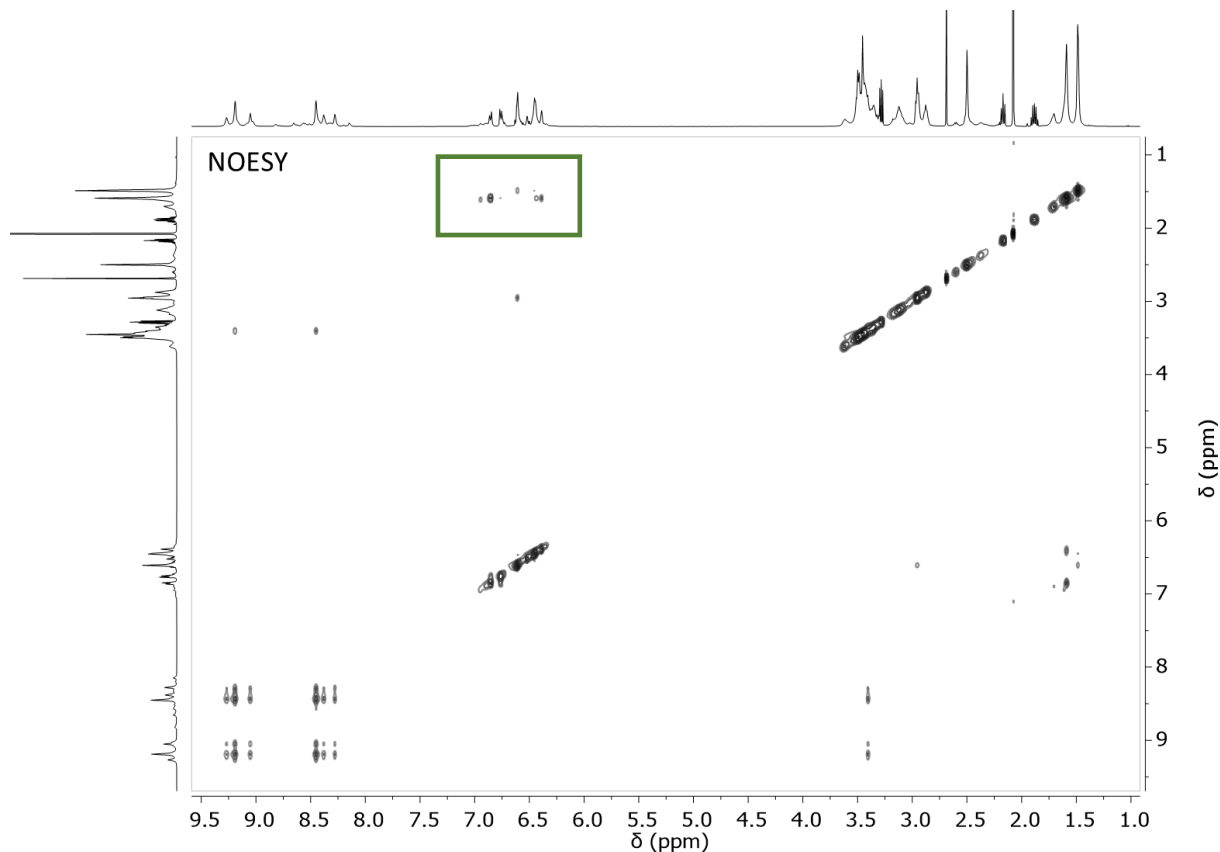


Abbildung E 66. ^1H - ^1H -NOESY Spektrum von Poly(DCA-EDET) in DMSO-d_6 . Der markierte Ausschnitt ist in Abbildung 43 vergrößert dargestellt.

5.10.24 Polymerisation von DCA mit EDET bei verschiedenen Temperaturen

Die Polymerisation von DCA mit EDET erfolgte nach AAV 5, wobei die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde. Hierbei wurde die DCA-Lösung auf die jeweils benötigte Temperatur (0 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C) gebracht und anschließend mit EDET versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 min bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 16 mL Fällungsmedium (60 % Methanol mit 40 % Reinstwasser) gefällt. Der Niederschlag wurde abgetrennt und getrocknet. Die Proben wurden gemäß AAV 6 vorbereitet und mittels THF-GPC analysiert (Abbildung E 67 und Abbildung 43, links).

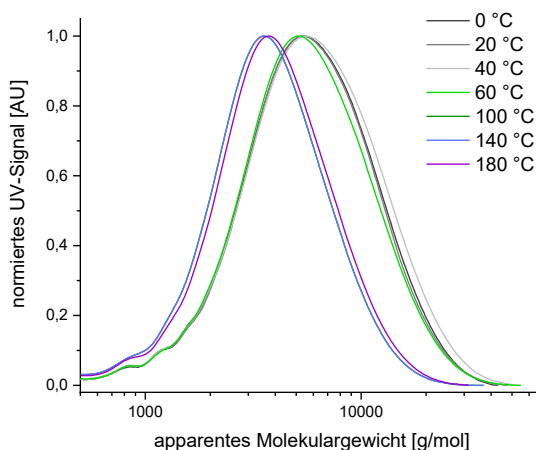


Abbildung E 67. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) von Poly(DCA-EDET), welches bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert wurde.

5.10.25 Polymerisation von DCA mit EDET ohne den Zusatz eines Lösungsmittels

DCA (113 mg, 0,44 mmol) wurde in einem GPC-Probengläschen vorgelegt und mit EDET (75 μ L, 0,44 mmol) versetzt und unmittelbar mit einem Spatel verknetet. Nach 15 min wurde das dunkle Produktgemisch mit THF versetzt und die löslichen Bestandteile wurden gemäß AAV 6 mittels GPC untersucht (Abbildung E 68).

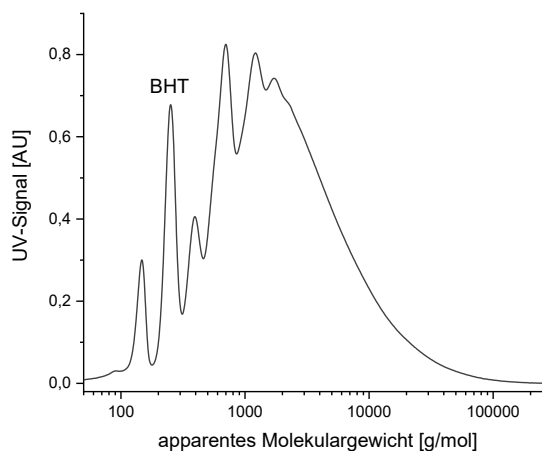


Abbildung E 68. Massenverteilung der Chromatogramme (bei 280 nm) der THF-GPC Untersuchung der MIPoly von DCA und EDET ohne den Zusatz eines Lösungsmittels.

5.10.26 Einfluss von Wasser auf die MIPoly

Die MIPoly wurde gemäß AAV 5 durchgeführt. Hierbei wurden dem Lösungsmittel NMP vor dem Lösen des DCAs verschiedene Anteile Reinstwasser (0 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %, 20 % und 50 %) zugesetzt. Die Fällung erfolgte in einer Mischung aus 60 % Methanol und 40 % Reinstwasser. Der Niederschlag wurde getrocknet, nach AAV 6 behandelt und mittels GPC untersucht. Die Massenverteilungen der Chromatogramme sind in Abbildung 43 (rechts) dargestellt.

5.10.27 Einfluss des pH-Wertes auf die MIPoly

Die Polymerisation von DCA mit EDET wurde gemäß AAV 5 durchgeführt, wobei dem NMP 10 % eines wässrigen Puffers (vergl. Tabelle E 12) zugesetzt wurde. Die Reaktionsgemische wurden in Reinstwasser gefällt, um auch die niedermolekularen Anteile untersuchen zu können. Alle Rückstände wurden mit dem gleichen Volumen an THF versetzt und die resultierenden Lösungen mittels GPC untersucht. Die ermittelten Massenverteilungen sind in Abbildung 45 aufgeführt.

Tabelle E 12. Überblick der eingesetzten wässrigen Puffersysteme sowie der erzielten Ausbeuten (*da nur einmal gefällt wurde, sind vermutlich noch NMP-Anteile enthalten). und der apparenten Peakmaxima der GPC-Analytik (Maximum des intensivsten Peaks) der TCC-Polymeren.

pH-Wert	Puffer	Ausbeute [%]*	$M_{p,app}$ [kg/mol]
2	Citronensäure	5	0,8
3	Citronensäure	71	0,8
4	Citronensäure	58	4,3
5	Citronensäure	94	4,8
6	Citronensäure	90	3,4
7	Phosphat	14	2,1
8	Bicarbonat	17	2,1

5.10.28 Einfluss des pH-Wertes auf die niedermolekulare Addition von Benzylmercaptan an DCA
 DCA (11,3 mg, 0,044 mmol) wurden in NMP (450 μ L) gelöst und mit wässrigem Puffer (50 μ L, Bicarbanoat-Puffer, pH 8) versetzt. Es wurde Benzylmercaptan (11,3 μ L, 0,088 mmol, 1 Äquiv. je reaktive Einheit) zugegeben und für 15 min bei RT gerührt. 5 μ L des Reaktionsgemisches wurden in 1000 μ L 80%igem wässrigem Acetonitril (mit 0,1 % Ameisensäure) verdünnt und mittels UPLC-ESI-MS untersucht (vergl. Abbildung E 69 und Abbildung E 70).

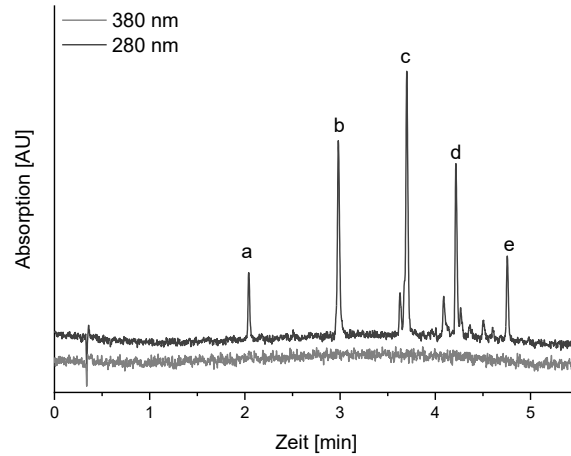
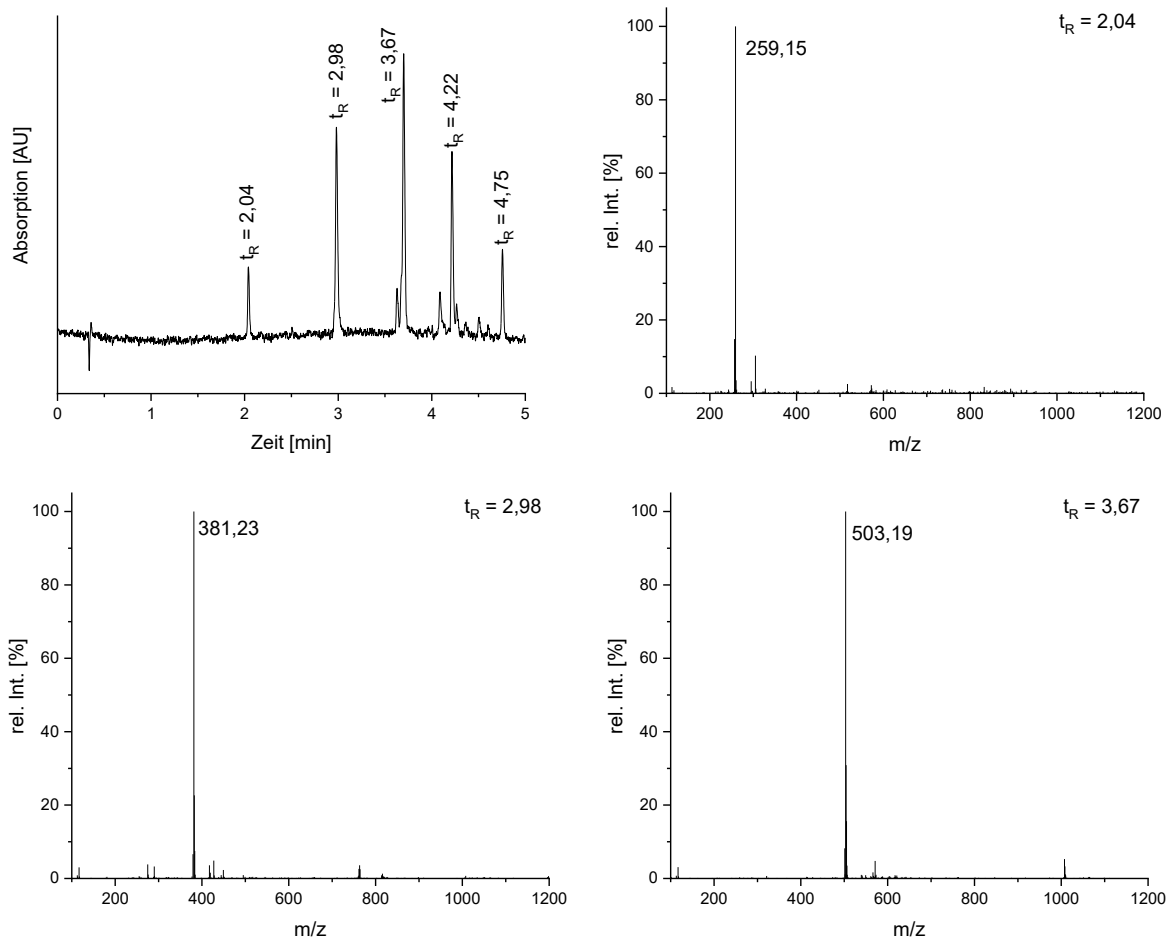


Abbildung E 69. Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Reaktion von DCA mit Benzylmercaptan in einem NMP-Puffer(pH 8)-Gemisch (a: Dichatechol, b: 1-fach umgesetzt, c: 2-fach umgesetzt, d: 3-fach umgesetzt, e: 4-fach umgesetzt). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min).



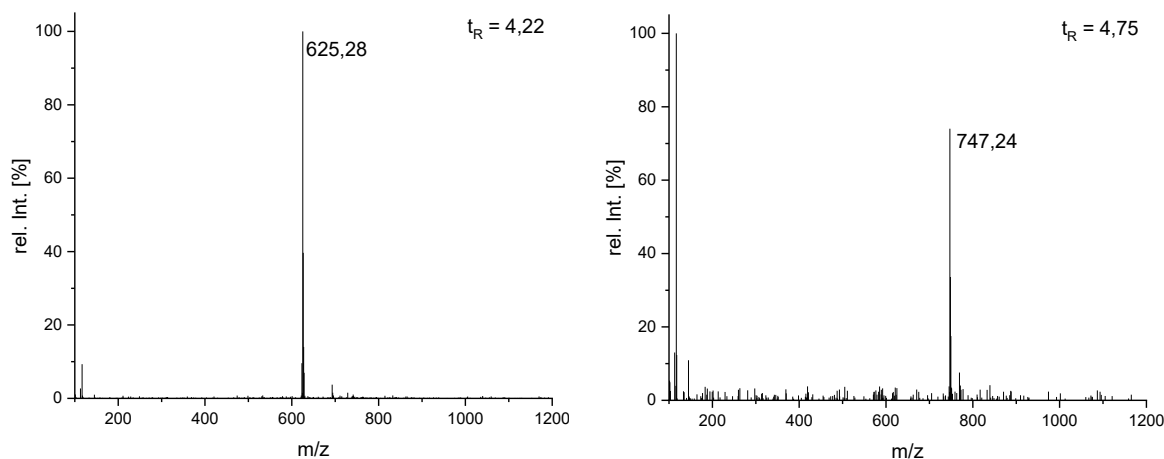
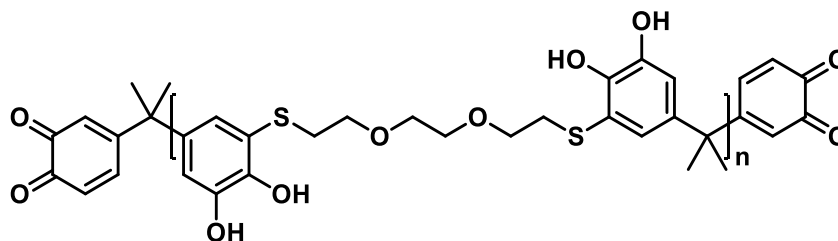


Abbildung E 70. ESI-MS-Spektren zu dem UPLC-Chromatogramm der Reaktion von DCA mit Benzylmercaptan in basisch gepuffertem NMP (oben links). Spektren zu $t_R = 2,04$ min (oben rechts, Dicatechol), $t_R = 2,98$ min (mittig links, 1-fach umgesetztes DCA), $t_R = 3,67$ min (mittig rechts, 2-fach umgesetztes DCA), $t_R = 4,22$ min (unten links, 3-fach umgesetztes DCA) und $t_R = 4,75$ min (unten rechts, 4-fach umgesetztes DCA).

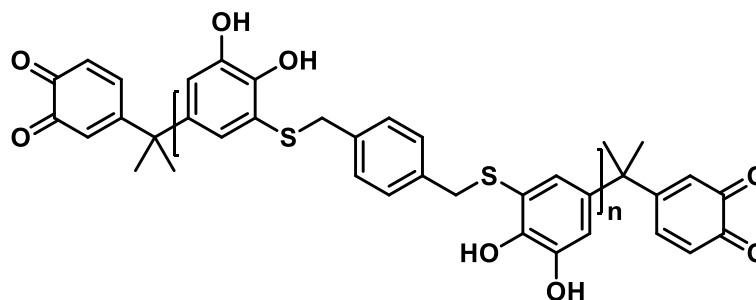
5.10.29 Einfluss der konformativen Beweglichkeit und des sterischen Anspruchs der Monomere auf die MIPoly

Die MIPoly wurde mit einer DC-Konzentration von $c(\text{DC}) = 0,5$ mol/L durchgeführt. So wurden 7,8 mmol des jeweiligen Dichinons ($m(\text{DCA}) = 2,00$ g und $m(\text{DCZ}) = 2,313$ g) in 20 mL NMP eingesetzt, sodass bei einem Monomerverhältnis von 1:1 entweder 1,337 mL EDET oder 1,356 mg BMT zugegeben wurde. Die erste Fällung erfolgte in 160 mL Fällungsmedium aus 60 % Methanol und 40 % Reinstwasser. Der Niederschlag wurde in Aceton gelöst und in 160 mL Reinstwasser gefällt. Der Rückstand wurde getrocknet

Die Dichinone DCA und DCZ wurden mit den Dithiolen EDET und BMT kombiniert, sodass vier TCC-Polymere erhalten wurden. Ein Überblick der Analyse ist im Folgenden zusammengefasst. Die GPC-Chromatogramme sind in Abbildung E 71 dargestellt.

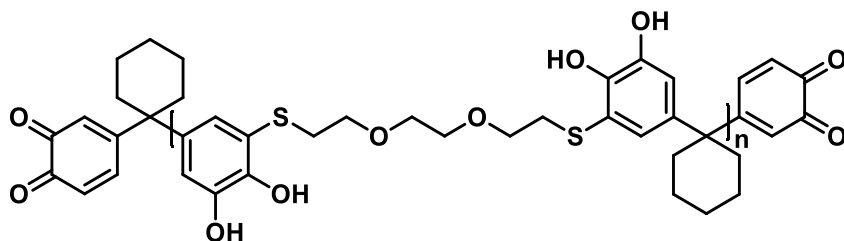
Poly(DCA-EDET)

Isolierte Ausbeute	60 %
GPC	$M_{w,app} = 15,9 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,6$, $DP(AA-BB) = 36$
T_g	66 °C
TGA	314 °C (maximale Abbaurate) 294 °C ($T_{5\%}$)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz)	$\delta[\text{ppm}]$ 9,31 – 8,10 (m, br.; 4H; DC ArOH), 6,99 – 6,24 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,65 – 2,79 (m, br.; 14H; DT aliph. H; Integral enthält Signal von H_2O), 1,76 – 1,39 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3339 (s), 2963 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1707 (w), 1587 (m), 1474 (s), 1408 (m), 1351 (m), 1273 (s), 1230 (s), 1198 (s), 1151 (s), 1129 (s), 1090 (s), 972 (m), 953 (m), 908 (w), 863 (w), 815 (w), 786 (w), 735 (w), 648 (w).

Poly(DCA-BMT)

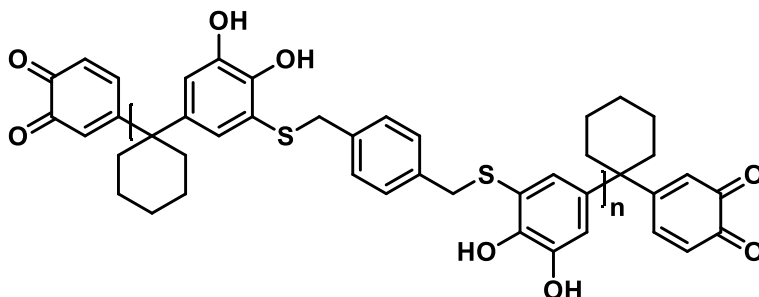
Isolierte Ausbeute	67 %
GPC	$M_{w,app} = 20,7 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 3,4$, $DP(AA-BB) = 48$
T_g	105
TGA	294 °C (maximale Abbaurate) 274 °C ($T_{5\%}$)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz)	$\delta[\text{ppm}]$ 9,43 – 8,27 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,38 – 6,20 (m, br.; 8H; DC und DT ArH), 4,19 – 3,34 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 1,69 – 1,16 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3369 (s), 2965 (m), 2926 (w), 2872 (w), 1697 (w), 1589 (m), 1508 (m), 1476 (s), 1412 (s), 1359 (m), 1325 (m), 1267 (s), 1228 (s), 1198 (s), 1151 (s), 1093 (m), 973 (w), 951 (m), 904 (w), 859 (m), 816 (w), 782 (w), 735 (w), 668 (w), 649 (w).

Poly(DCZ-EDET)



Isolierte Ausbeute	73 %
GPC	$M_{w,app} = 11,5 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,4$, $DP(AA-BB) = 24$
T_g	81 °C
TGA	329 °C (maximale Abbaurate) 295 °C ($T_{5\%}$)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz)	$\delta[\text{ppm}]$ 9,26 – 8,02 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,27 – 6,34 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,67 – 3,19 (m, br.; 11H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von H_2O), 3,13 – 2,77 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 2,39 – 2,25 (m, br.; 1H; DC aliph. H), 2,07 – 1,93 (m, br.; 3H; DC aliph. H), 1,56 – 1,31 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3314 (s), 2928 (s), 2860 (s), 1702 (m), 1653 (w), 1589 (m), 1475 (w), 1475 (s), 1451 (m), 1407 (s), 1353 (m), 1255 (s), 1213 (s), 1096 (s), 1033 (m), 965 (m), 897 (w), 855 (w), 810 (w), 735 (w), 659 (w).

Poly(DCZ-BMT)



Isolierte Ausbeute	87 %
GPC	$M_{w,app} = 19,0 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 3,8$, $DP(AA-BB) = 41$
T_g	106 °C
TGA	309 °C (maximale Abbaurate) 271 °C ($T_{5\%}$)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz)	$\delta[\text{ppm}]$ 9,40 – 8,11 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,22 – 6,38 (m, br.; 8H; DC und DT ArH), 4,25 – 3,57 (m, br.; 2H; DT aliph. H), 3,25 – 2,95 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 2,39 - 2,22 (m, br.; 1H; DC aliph. H), 2,03 – 1,68 (m, br.; 4H; DC aliph. H, Integral enthält ein Signal von NMP), 2,01 – 1,00 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3345 (s), 2931 (s), 2859 (m), 1697 (m), 1649 (m), 1589 (w), 1512 (m), 1477 (s), 1451 (w), 1407 (s), 1350 (m), 1255 (s), 1220 (s), 1179 (m), 1144 (m), 966 (w), 893 (w), 852 (w), 811 (w), 659 (w), 617 (w).

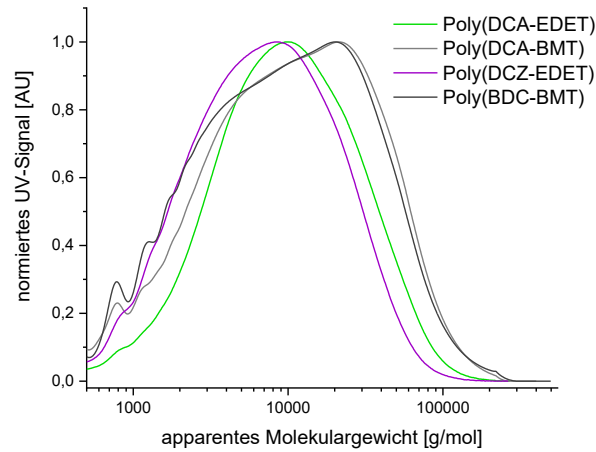


Abbildung E 71. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) der TCC-Polymere aus DCA und DCZ in Kombination mit EDET und BMT.

5.10.30 Untersuchung der niedermolekularen Anteile in Poly(DCA-EDET) und Poly(DCZ-BMT)

Die Polymerisation erfolgte gemäß AAV 5. Anschließend wurden aus dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und mit THF verdünnt. Die Lösungen wurden filtriert, mit BHT-Standard versetzt und mittels GPC untersucht. Die Berechnung der Anteile erfolgte mit der Software OriginPro 2019 und ergab niedermolekulare Anteile (von 330 g/mol bis 1300 g/mol) von 4,9 % für Poly(DCA-EDET) und 2,3 % für Poly(DCA-BMT) (vergl. Abbildung E 72).

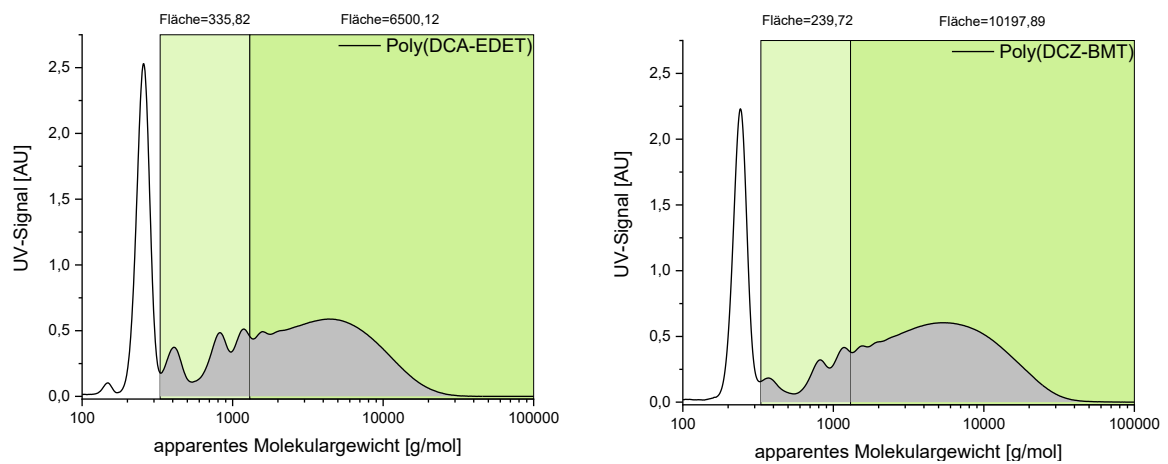


Abbildung E 72. Integration der Fläche unter der Massenverteilung der Chromatogramme (bei 280 nm) von Poly(DCA-EDET) und Poly(DCA-BMT) in den Bereichen von 330 g/mol und 1300 g/mol sowie 1300 g/mol bis 100000 g/mol. Das Signal $M_{p,app} = 260$ g/mol gehört zum internen BHT-Standard.

5.10.31 Modularität der chemisch aktivierten MIPoly vollsynthetischer Systeme

5.10.31.1 Kinetik der Oxidation verschiedener Bisphenole mit IBX

Die für Bisphenol A entwickelte Oxidation mit IBX konnte bei vergleichbarer Kinetik auf verschiedene Bisphenol-Strukturen übertragen werden. Hierfür wurde das jeweilige Bisphenol (0,044 mmol, vergleiche Tabelle E 13) in 1000 μ L Methanol gelöst und auf IBX (37 mg, 0,088 mmol, 1,5 Äquiv. je Phenoleinheit) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT gerührt und es wurden nach 0 min, 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 9 min und 15 min sowie für ausgewählte Bisphenole auch nach 30 min Proben entnommen, die mittels UPLC-ESI-MS untersucht wurden. Hierfür wurden 5 μ L des Reaktionsgemisches in 1000 μ L Lösungsmittel (80 % Acetonitril und 20 % Reinstwasser) verdünnt. Ausgewertet wurden das Verhältnis der Peakflächenanteile der Chromatogramme bei 280 nm der jeweiligen Bestandteile der Reaktionsgemische.

Von den so synthetisierten Dichinonen konnten Dichinon A, Dichinon B, Dichinon FL, Dichinon M und Dichinon Z isoliert werden (vergl. Abschnitte 5.9.2 bis 5.9.6).

Tabelle E 13. Übersicht der eingesetzten Massen der jeweiligen Bisphenole.

Bisphenol	MW [g/mol]	m(Bisphenol) [mg]	UPLC-Daten
Bisphenol A	228,3	10,0	Abbildung E 73, links
Bisphenol B	242,3	10,7	Abbildung E 73, rechts
Bisphenol E	214,3	9,4	Abbildung E 74, links
Bisphenol F	200,2	8,8	Abbildung E 74, rechts
Bisphenol FL	350,4	15,4	Abbildung E 75, links
Bisphenol Z	268,4	11,8	Abbildung E 75, rechts
Bisphenol M	346,5	15,2	Abbildung E 76, links
4,4'-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (BP-Säure)	286,3	12,6	Abbildung E 76, rechts
4,4'-Dihydroxydiphenylether (BP-Ether)	202,2	8,9	Abbildung E 77, links
4,4'-Dihydroxybenzophenon	214,2	9,4	Abbildung E 77, rechts
Bisphenol AF	336,2	14,8	Abbildung E 78, links
Bisphenol S	250,3	11,0	Abbildung E 78, rechts

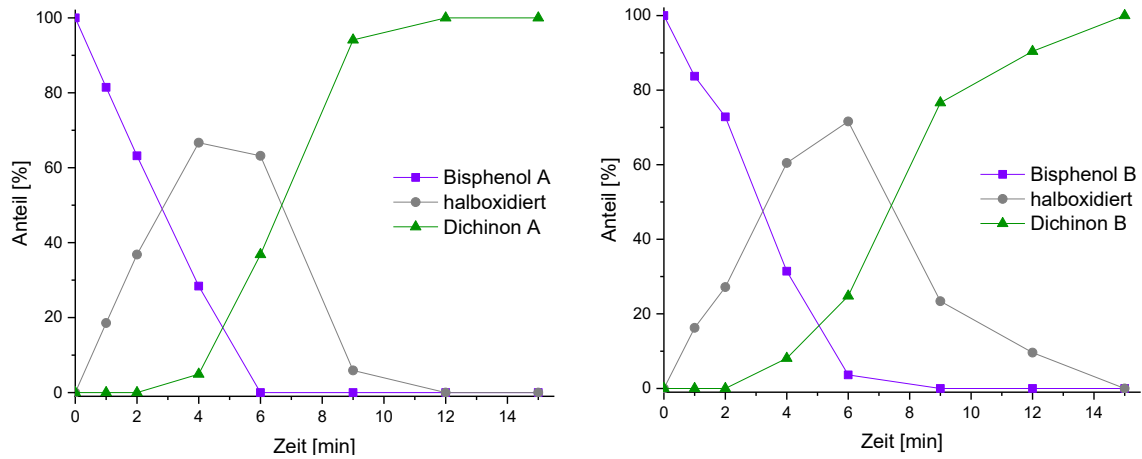


Abbildung E 73. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPA (links) und BPB (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

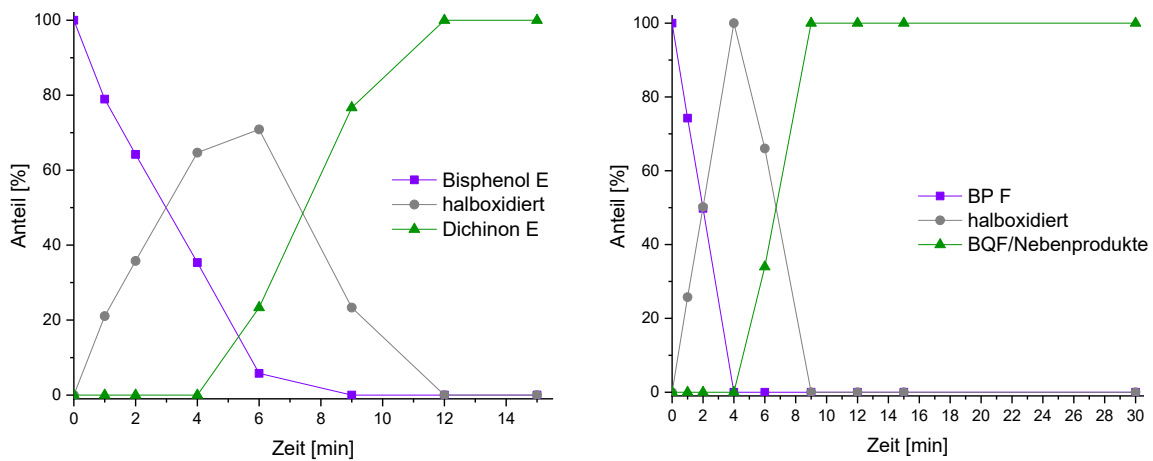


Abbildung E 74. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPE (links) und BPF (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

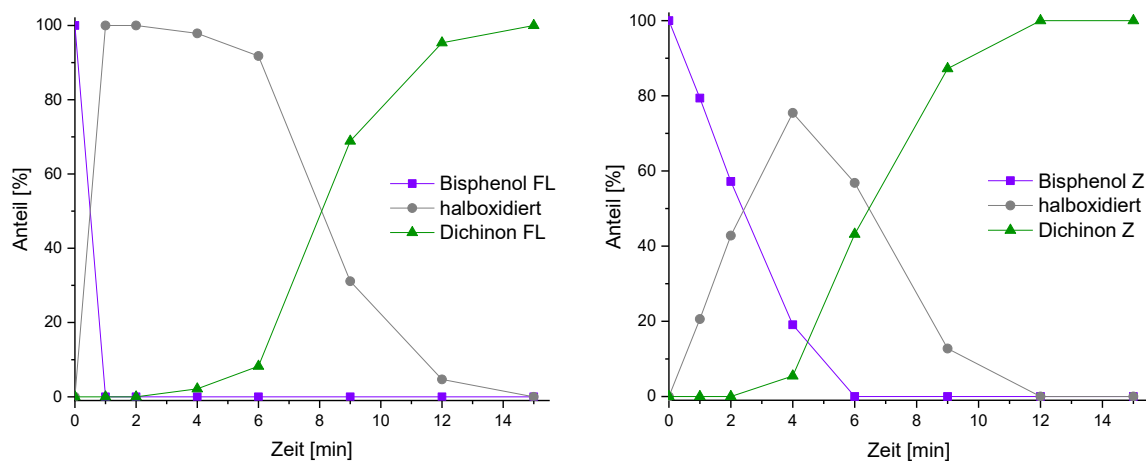


Abbildung E 75. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPFL (links) und BPZ (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

Experimenteller Teil

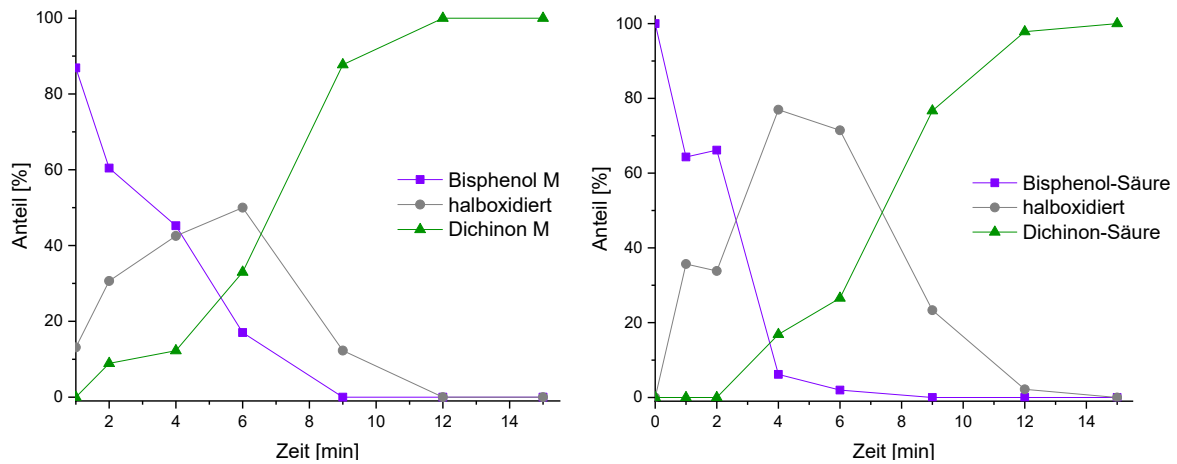


Abbildung E 76. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPM (links) und 4,4'-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (Bisphenol-Säure) (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

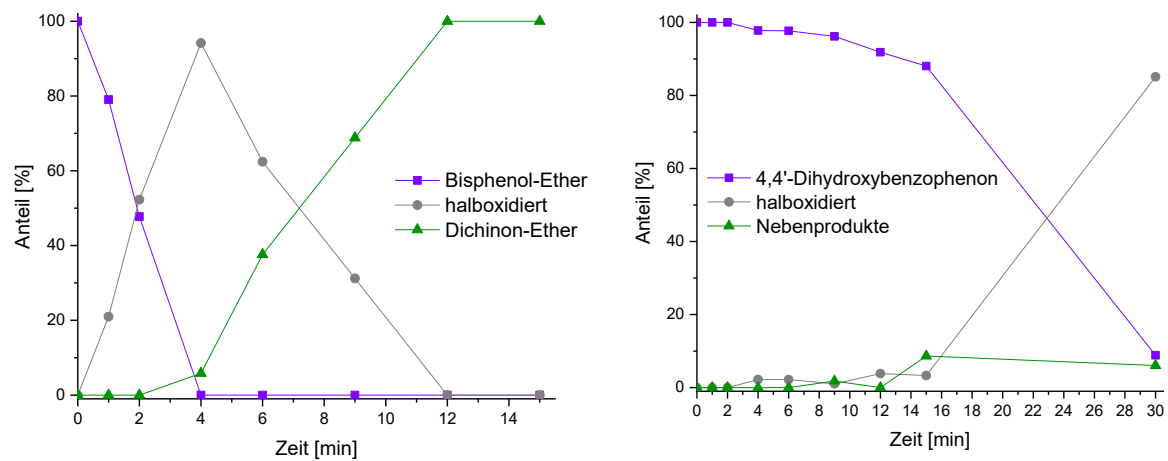


Abbildung E 77. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von 4,4'-Dihydroxydiphenylether (Bisphenol-Ether) (links) und 4,4'-Dihydroxybenzophenon (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

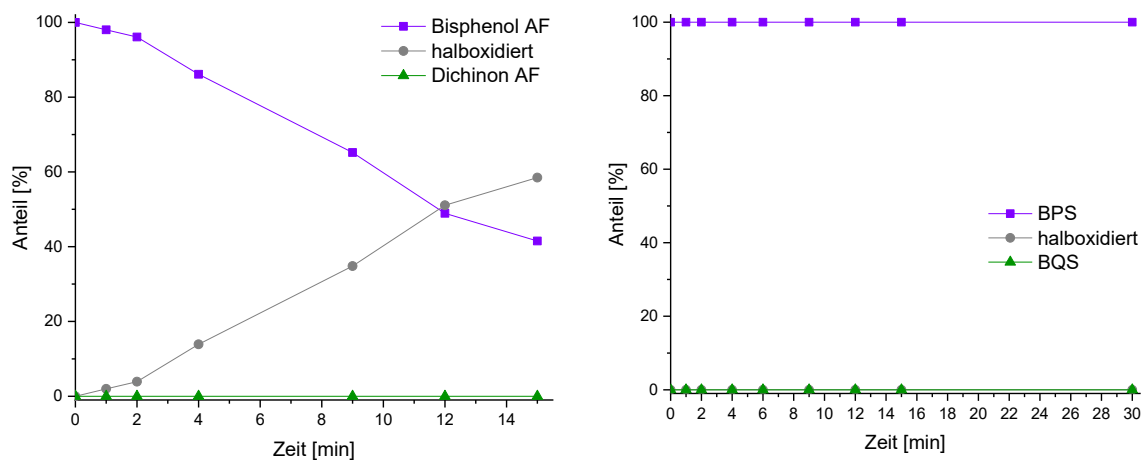


Abbildung E 78. UPLC-ESI-MS Untersuchung der Oxidationskinetik von BPAF (links) und BPS (rechts) in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an IBX. (Messung bei 280 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min)).

5.10.31.2 Fällung für ausgewählte Polymersysteme

Für die Untersuchung der Fällungsbedingungen für die Synthese der TCC-Matrix wurden ausgewählte Polymersysteme gemäß AAV 5 synthetisiert und anschließend in verschiedenen Fällungsmedien gefällt. Die Niederschläge wurden mittels GPC untersucht und für die Auswahl der besten Fällungsbedingungen wurden sowohl die Ausbeuten als auch die Form der GPC-Chromatogramme herangezogen. Hierfür wurde DCA (90,4 mg, 0,353 mmol) mit einem Äquivalent der Dithiole EDET (60,4 μ L), BMT (61,3 mg), DTT (55,5 mg), DMP (37,2 μ L), GDMA (53,4 μ L), BDT (42,7 μ L) sowie HDT (56,2 μ L) in 4 mL NMP umgesetzt. Außerdem wurden die TCC-Polymere aus DCZ (104,5 mg), DCM (132,1 mg) und BQFL (133,5 mg) mit EDET (60,4 μ L) in 4 mL NMP synthetisiert. Aus den Reaktionsgemischen werden jeweils 500 μ L in 4 mL der Fällungsmedien aus Tabelle E 14 gefällt. Die Niederschläge wurden getrocknet, ausgewogen und anschließend in 10 mL THF gelöst und mittels GPC untersucht. Die zugehörigen Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme sind in Abbildung E 79 bis Abbildung E 83 dargestellt.

Tabelle E 14. Überblick der für die Fällung der TCC-Polymere eingesetzten Zusammensetzungen der Fällungsmedien.

Probe	Methanol	Methanol	Reinstwasser	Reinstwasser
	[%]	[mL]	[%]	[mL]
a	80	3,2	20	0,8
b	65	2,6	35	1,4
c	50	2,0	50	2,0
d	35	1,4	65	2,6
e	20	0,8	80	3,2
f	0	0	100	4,0

Tabelle E 15. Überblick der bei der Fällung der TCC-Polymere in verschiedenen Fällungsmedien erhaltenen Ausbeuten. Ausbeuten über 100 % können durch NMP Rückstände im Polymer zustande kommen, da nur einmal gefällt wurde.

Ausbeute bei der Fällung in wässrigem Methanol (x%ig) [%]						
TCC-Polymer	80 %	65 %	50 %	35 %	20 %	0 %
Poly(DCA-EDET)	9	68	98	112	122	113
Poly(DCA-BMT)	20	89	108	116	126	143
Poly(DCA-DTT)	12	9	21	73	100	107
Poly(DCA-DMP)	6	6	34	85	101	115
Poly(DCA-GDMA)	8	50	88	97	83	70
Poly(DCA-BDT)	6	14	102	103	95	107
Poly(DCA-HDT)	8	64	112	124	116	123
Poly(DCZ-EDET)	36	88	102	107	105	110
Poly(DCM-EDET)	70	89	94	98	98	90
Poly(DCFL-EDET)	48	76	86	101	104	112

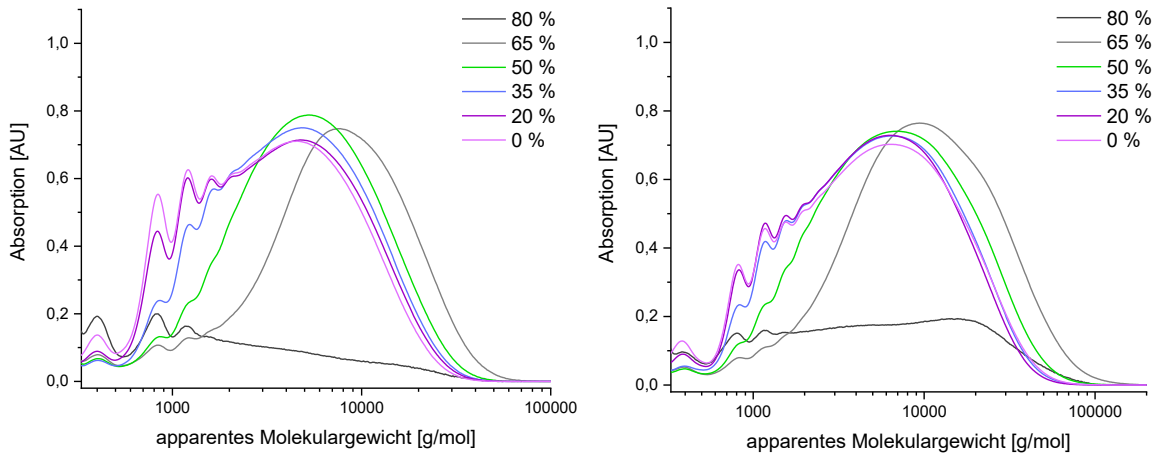


Abbildung E 79. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung des Fällungsverhaltens von Poly(DCA-EDET) (links) sowie Poly(DCA-BMT) (rechts) im wässrigen Fällungsmedium mit verschiedenen Anteilen an Methanol.

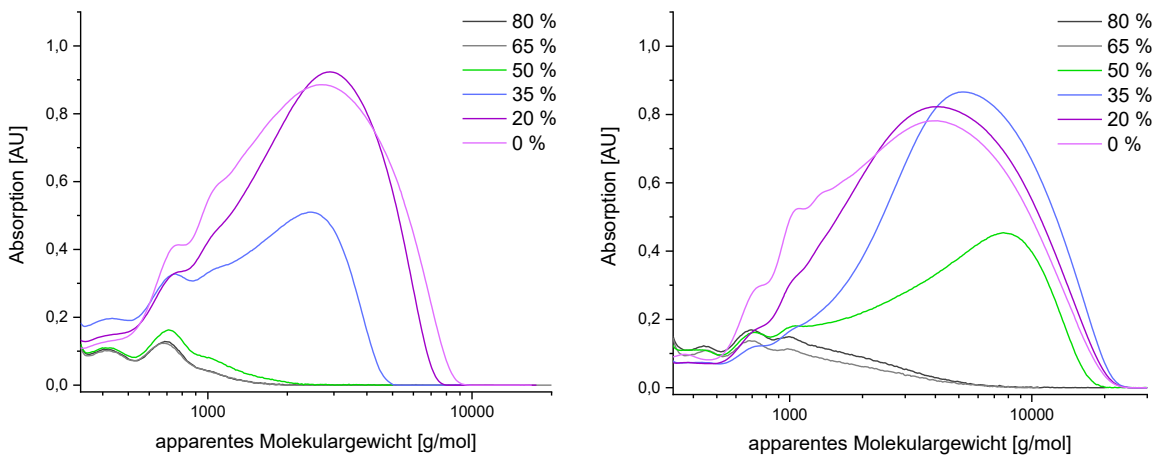


Abbildung E 80. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung des Fällungsverhaltens von Poly(DCA-DTT) (links) sowie Poly(DCA-DMP) (rechts) im wässrigen Fällungsmedium mit verschiedenen Anteilen an Methanol.

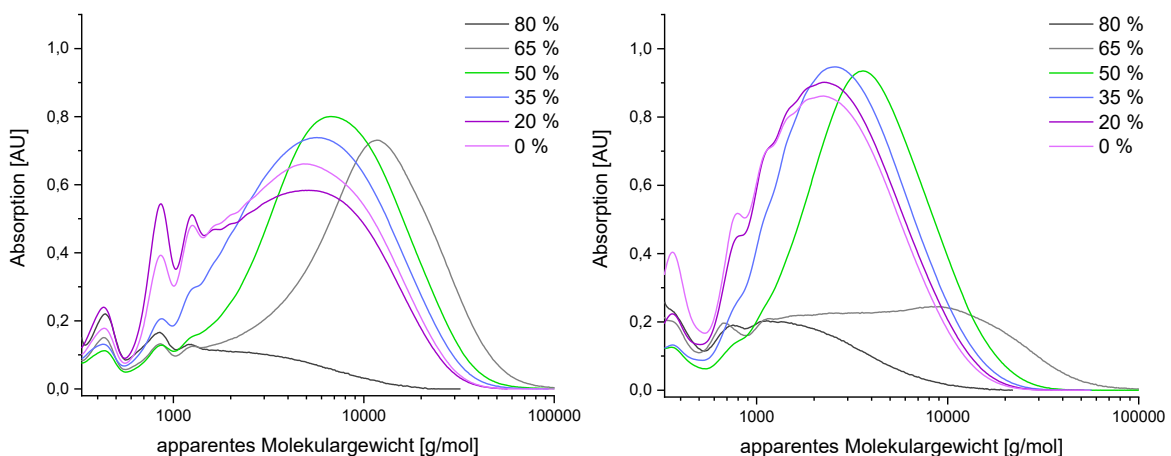


Abbildung E 81. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung des Fällungsverhaltens von Poly(DCA-GDMA) (links) sowie Poly(DCA-BDT) (rechts) im wässrigen Fällungsmedium mit verschiedenen Anteilen an Methanol.

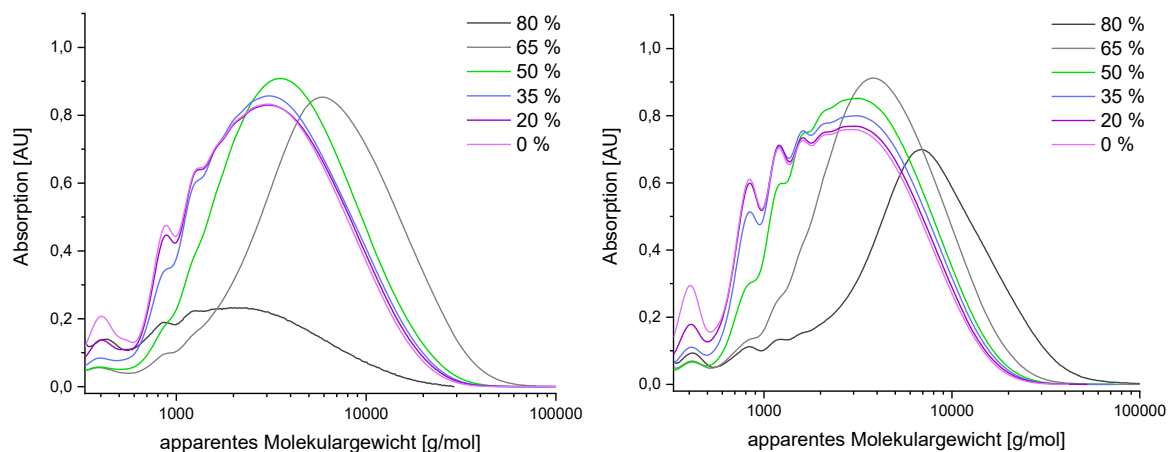


Abbildung E 82. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung des Fällungsverhaltens von Poly(DCA-HDT) (links) sowie Poly(DCZ-EDET) (rechts) im wässrigen Fällungsmedium mit verschiedenen Anteilen an Methanol.

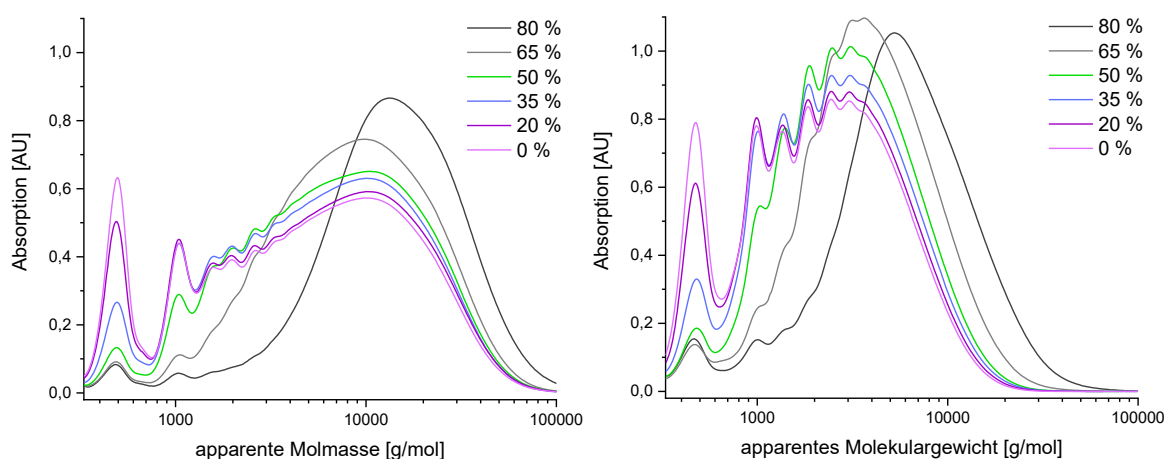


Abbildung E 83. Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung des Fällungsverhaltens von Poly(DCM-EDET) (links) sowie Poly(DCFL-EDET) (rechts) im wässrigen Fällungsmedium mit verschiedenen Anteilen an Methanol.

5.10.31.3 Synthese der TCC-Polymermatrix

Für die Synthese der TCC-Polymermatrix wurde das Dichinon (1,5 mmol, vergl. Tabelle E 16) in 10 mL NMP gelöst und anschließend mit 1 Äquivalent des jeweiligen Dithiols (vergl. Tabelle E 17) versetzt. Die Reaktionsgemische wurden für 15 min bei RT gerührt und in 120 mL Fällungsmedium gemäß Tabelle E 18 gefällt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, in wenig Aceton gelöst und erneut in 120 mL Reinstwasser gefällt. Der Niederschlag wurde isoliert und getrocknet. Die Ergebnisse der GPC- und der DSC Analyse der erhaltenen TCC-Polymere sind in Tabelle E 19 zusammengefasst. Die ausführliche Analytik (GPC, NMR, IR, MALDI-TOF-MS, DSC, TGA) ist im Anhang im Abschnitt 8.16 aufgeführt.

Tabelle E 16. Überblick der für die Synthese der TCC-Polymermatrix eingesetzten Mengen der Dichinone.

Dichinon	Molekulargewicht [g/mol]	m(Dichinon) [mg]
DCA	256,3	384,4
DCZ	296,3	444,5
DCB	270,3	405,4
DCM	374,4	561,7
DCFL	378,4	567,6

Tabelle E 17. Überblick der für die Synthese der TCC-Polymermatrix eingesetzten Mengen der Dithiole.

Dithiol	Molekulargewicht [g/mol]	Dichte [g/mL]	Reinheit [%]	m(Dithiol)/ V(Dithiol)
2,2'-(Ethyldioxy)-diethanthiol (EDET)	182,3	1,12	95	257 µL
1,4-Benzenedimethanthiol (BMT)	170,3	---	98	260,7 mg
Dithiothreitol (DTT)	154,3	---	98	236 µL
2,3-Dimercapto-1-propanol (DMP)	124,2	1,24	95	158 µL
Glycoldimercaptoacetat (GDMA)	210,3	1,39	---	226 µL
Glycoldimercaptopropionat (GDMP)	238,3	1,21	---	295 µL
1,4-Butandithiol (BDT)	122,3	1,06	95	182 µL
1,6-Hexandithiol (HDT)	150,3	0,98	96	239 µL

Tabelle E 18. Überblick der für die Synthese der TCC-Polymermatrix eingesetzten wässrigen Fällungsmedien.

TCC-Polymerfamilie mit folgendem Dithiol	Anteil Methanol [%]
EDET	60
BMT	60
DTT	20
DMP	35
GDMA	50
GDMP	50
BDT	50
HDT	65

Tabelle E 19. Zusammenfassung der GPC- und DSC Analyseergebnisse für die TCC-Polymermatrix. Für # wurde im untersuchten Temperaturbereich kein Glasübergang beobachtet.

BB \ AA	DCA	DCB	DCZ	DCM	DCFL
	$M_{w,app}$ [kg/mol] (Đ), $DP_{w,app}$ T_g [°C]				
EDET	11,5 (2,1), 26 68 °C	9,0 (2,1), 19 69 °C	10,8 (1,7), 24 83 °C	21,7 (2,5), 39 67 °C	3,6 (1,6), 6 115 °C
BMT	11,4 (2,0), 27 123 °C	14,7 (2,7), 31 124 °C	14,2 (2,3), 32 126 °C	21,1 (2,4), 39 101 °C	4,3 (1,9), 8 n.B.
DTT	2,2 (1,2), 5 124 °C	3,0 (1,5), 7 125 °C	3,5 (1,4), 8 129 °C	11,8 (1,9), 22 109 °C	2,6 (1,5), 5 112 °C
DMP	4,9 (1,5), 13 121 °C	5,7 (1,8), 13 110 °C	7,7 (1,9), 19 121 °C	26,0 (2,0), 52 112 °C	3,2 (1,7), 6 97 °C
GDMA	6,5 (1,8), 14 72 °C	6,7 (2,0), 13 72 °C	6,4 (1,8), 13 96 °C	13,9 (2,0), 24 73 °C	5,4 (2,0), 9 109 °C
GDMP	9,4 (1,7), 19 68 °C	7,5 (1,7), 14 69 °C	12,9 (1,8), 25 82 °C	18,5 (2,0), 30 62 °C	4,3 (1,9), 7 #
BDT	5,2 (1,6), 14 95 °C	5,2 (1,8), 13 98 °C	6,0 (1,7), 15 108 °C	7,9 (2,0), 16 75 °C	2,7 (1,8), 5 139 °C
HDT	7,2 (1,7), 18 72 °C	9,3 (2,1), 21 78 °C	7,7 (1,7), 18 99 °C	12,2 (2,1), 23 66 °C	4,5 (1,8), 9 120 °C

5.10.31.4 GPC-Untersuchung der Kinetik der MIPoly ausgewählter Monomerkombinationen

Die Polymerisationen wurden gemäß AAV 5 durchgeführt. Hierbei wurden zu definierten Zeiten (0,25 min, 0,5 min, 1,0 min, 2,0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min und 60 min) Aliquote (40 μ L) der Reaktionsgemische entnommen, mit 3 mL THF verdünnt, filtriert und mittels GPC untersucht. Als Monomerkombinationen wurden DCA mit EDET, BMT, DTT, DMP, GDMA, GDMP, BDT und HDT sowie DCB, DCZ, DCM und DCFL mit EDET ausgewählt. Die Massenverteilungen der gemessenen GPC-Chromatogramme sind in Abbildung E 84 bis Abbildung E 89 dargestellt.

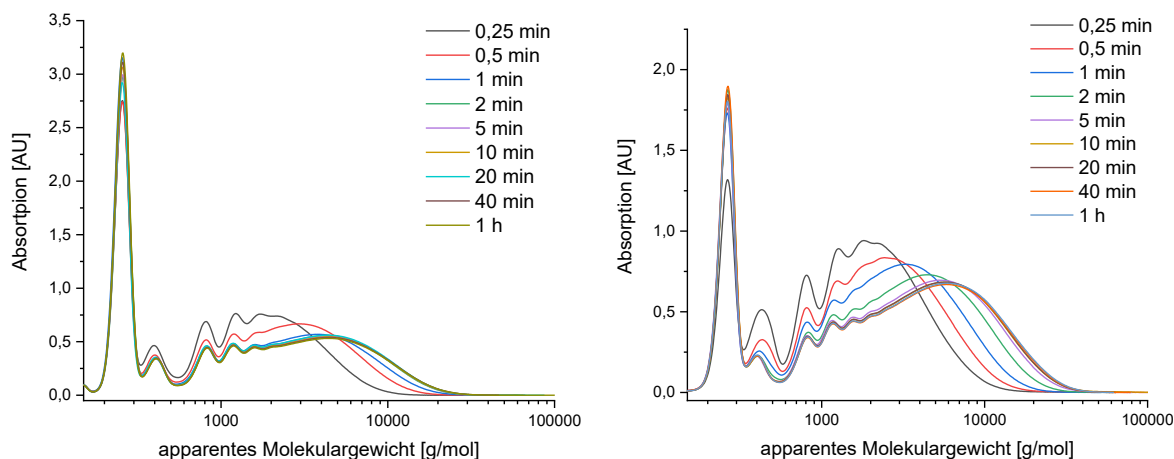


Abbildung E 84. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCA-EDET) (links) sowie Poly(DCA-BMT) (rechts).

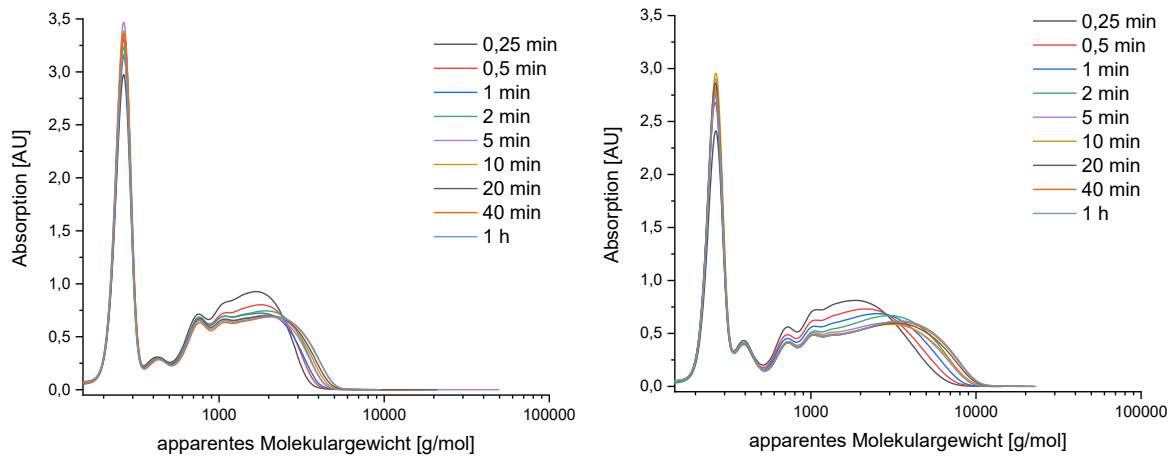


Abbildung E 85. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCA-DTT) (links) sowie Poly(DCA-DMP) (rechts).

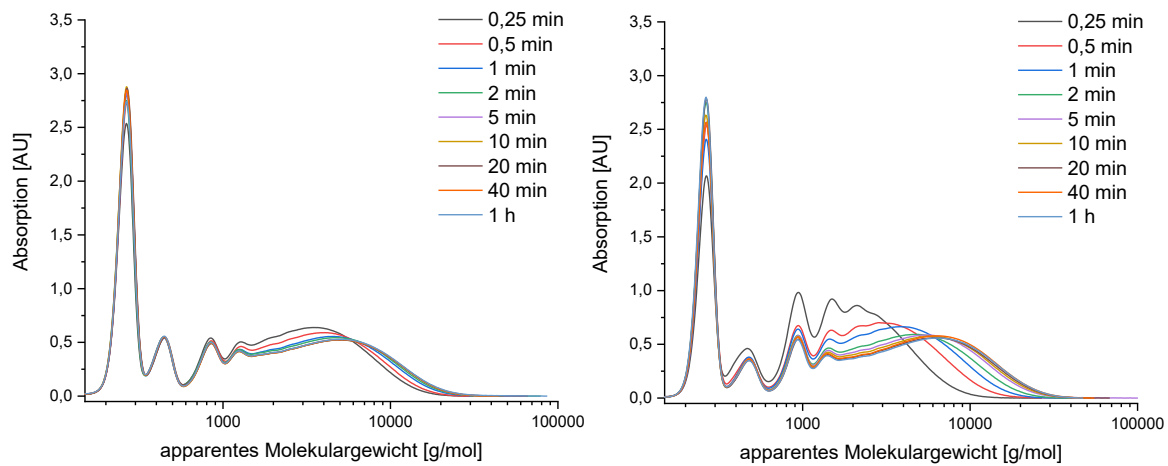


Abbildung E 86. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCA-GDMA) (links) sowie Poly(DCA-GDMP) (rechts).

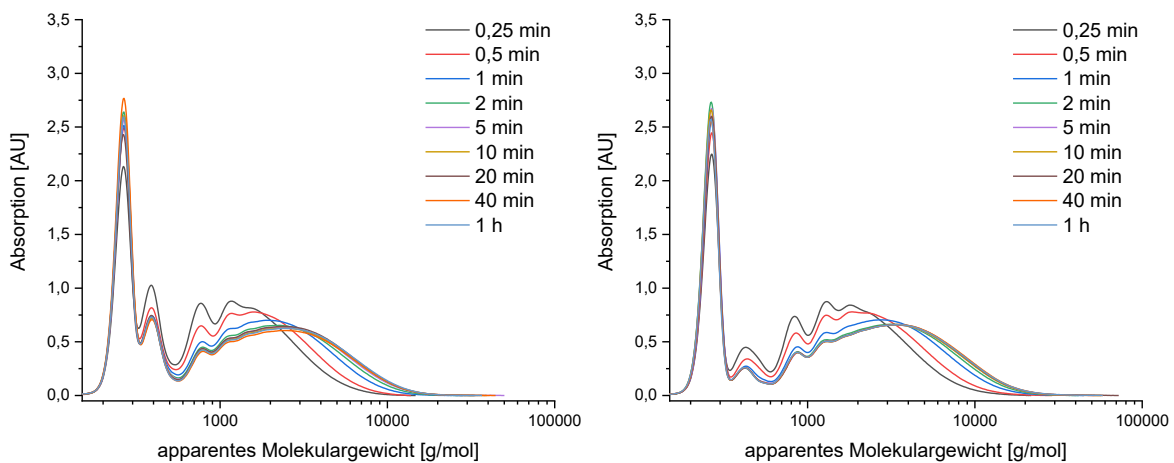


Abbildung E 87. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCA-BDT) (links) sowie Poly(DCA-HDT) (rechts).

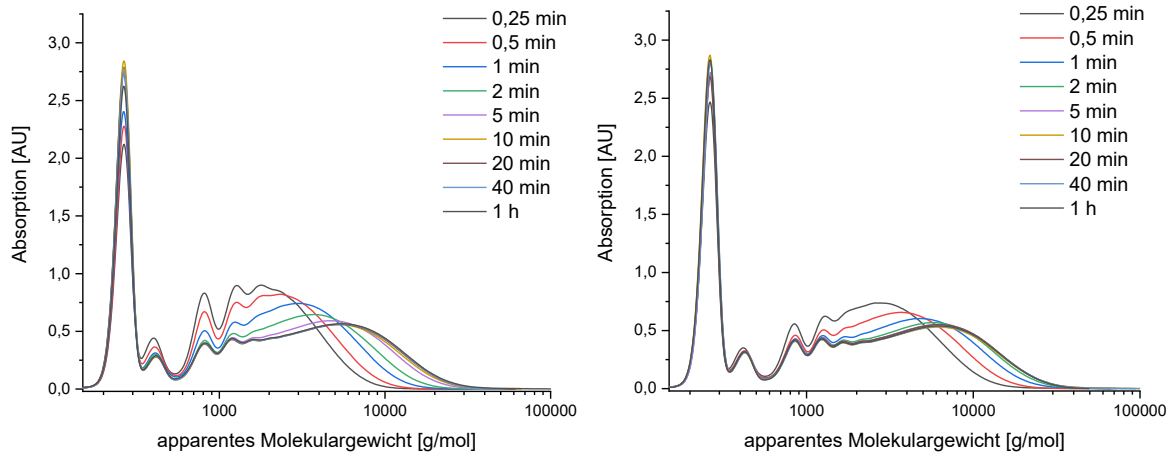


Abbildung E 88. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCZ-EDET) (links) sowie Poly(DCB-EDET) (rechts).

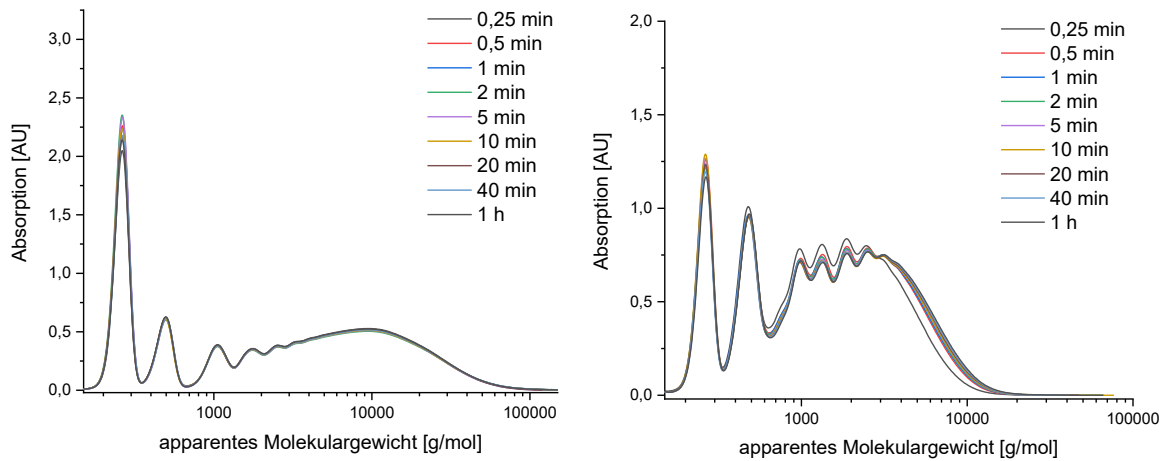


Abbildung E 89. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) zur Untersuchung der Polymerisationskinetik von Poly(DCM-EDET) (links) sowie Poly(DCFL-EDET) (rechts).

5.10.31.5 Berechnung der Anteile niedermolekularer Produkte

Für die Berechnung der niedermolekularen Anteile ($< DP_w = 3$) wurden die Chromatogramme nach 20 min Reaktionszeit aus Abschnitt 5.10.31.4 herangezogen. Die Berechnung erfolgte durch Integration der Fläche unter der Kurve unter Verwendung der Software OriginPro 2019. Hierfür wurde die Fläche der niedermolekularen Produkte (Integral zwischen internem Standard und $DP_w = 3$) mit der gesamten Fläche (Integral zwischen internem Standard und Ende des Chromatogramms) ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle E 20. Übersicht der für ausgewählte TCC-Polymere berechneten niedermolekularen Anteile ($< DP_w = 3$).

TCC-Polymer	Anteil der niedermolekularen Produkte ($< DP_w = 3$), [%]
Poly(DCA-EDET)	5,0
Poly(DCB-EDET)	3,5
Poly(DCZ-EDET)	4,3
Poly(DCM-EDET)	2,1
Poly(DCFL-EDET)	15,9
Poly(DCA-BMT)	2,4
Poly(DCA-DTT)	21,1
Poly(DCA-DMP)	7,8
Poly(DCA-GDMA)	5,7
Poly(DCA-GDMP)	4,2
Poly(DCA-BDT)	7,4
Poly(DCA-HDT)	4,0

5.11 Experimentelle Daten: Materialeigenschaften und makroskopische Klebetests

5.11.1 Makroskopische Klebetests mit Poly(DCA-EDET)

5.11.1.1 Eingesetzte Poly(DCA-EDET) Chargen

Für die Entwicklung des Klebeprozesses wurden zwei verschiedene Poly(DCA-EDET) Chargen eingesetzt, die unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden und vergleichbare mittlere Molekulargewichte aufwiesen (vergl. Tabelle E 21 und Abbildung E 90).

Die MIPoly wurde gemäß AAV 5, mit einer DCA-Konzentration von $c(\text{DC}) = 0,5 \text{ mol/L}$ durchgeführt. Dafür wurden DCA (2,000 g, 7,8 mmol) in 20 mL NMP gelöst und anschließend mit EDET (1,337 mL, 1 Äquiv.) versetzt. Nach 15 min bei RT erfolgte die erste Fällung in 160 mL einer Lösung aus 60 % Methanol und 40 % Reinstwasser. Der Niederschlag wurde in Aceton gelöst und in 160 mL Reinstwasser gefällt.

Tabelle E 21. Überblick der Poly(DCA-EDET) Chargen A und B, die für die Untersuchung des Klebprozesses eingesetzt wurden.

Poly(DCA-EDET)	$M_{w,app}$ [kg/mol]	\bar{D}	Ausbeute [%]
A	26,4	3,1	59
B	28,9	2,9	55

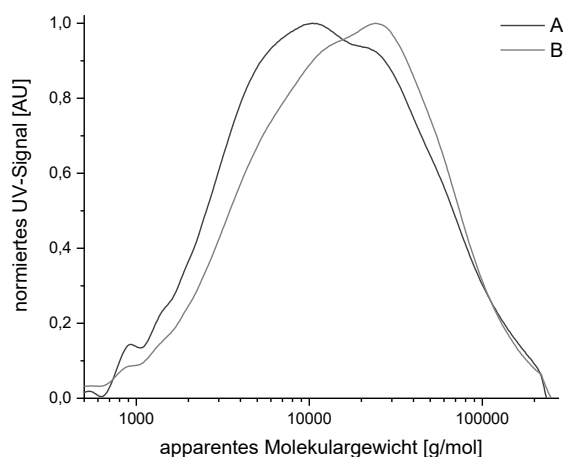


Abbildung E 90. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm) der Poly(DCA-EDET) Chargen A und B, die für die Entwicklung des Klebprozesses eingesetzt wurden.

5.11.1.2 Temperaturstabilität von Poly(DCA-EDET)

In 15 mL Glasfläschchen wurden 10 mg Poly(DCA-EDET) vorgelegt. Die einzelnen Gläschen wurden für 1 h bei verschiedenen Temperaturen (20 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C) gelagert. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die Polymerproben in 10 mL THF gelöst und nach AAV 6 behandelt. Anschließend wurden die Proben mittels THF-GPC untersucht (vergl. Abbildung E 91).

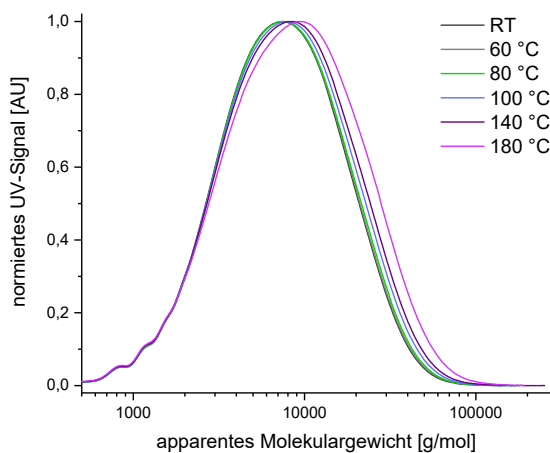


Abbildung E 91. Massenverteilungen der GPC-Chromatogramme der Untersuchung von Poly(DCA-EDET) nach der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen.

5.11.1.3 Kontaktwinkelmessung nach UV/Ozon Behandlung

Die Füge­teile aus Aluminium, Stahl, Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Teflon (PTFE) wurden mit Aceton abgewischt und anschließend für 5 min, 15 min und 30 min mit UV/Ozon behandelt. An drei Punkten der Oberflächen wurden Kontaktwinkel gemessen und mit nicht behandelten Proben verglichen (vergl. Tabelle E 22 und Abbildung 51).

Tabelle E 22. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf Aluminium, Stahl, Polypropylen, Polyamid und Teflon vor und nach der Vorbehandlung mittels UV/Ozon.

Material	Kontaktwinkel [°]	Kontaktwinkel [°]	Kontaktwinkel [°]	Kontaktwinkel [°]
	ohne Vorbehandlung	nach 5 min Vorbehandlung	nach 15 min Vorbehandlung	nach 30 min Vorbehandlung
Aluminium	108 ± 1	53 ± 9	17 ± 1	20 ± 4
Stahl	75 ± 2	55 ± 2	31 ± 0	26 ± 3
Polypropylen	112 ± 1	83 ± 1	76 ± 0	76 ± 2
Polyamid	72 ± 1	43 ± 6	14 ± 0	14 ± 0
Teflon	112 ± 3	---	---	113 ± 2

5.11.1.4 Untersuchung unterschiedlicher Temperaturen im Abbindeprozess

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfüge­teilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei das Abbindeverhalten bei 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C erfolgte. Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 23 zusammengefasst und in Abbildung 52 veranschaulicht. Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme im Anhang im Abschnitt 8.8 dargestellt.

Tabelle E 23. Ermittelte Haftfestigkeiten von Poly(DCA-EDET) auf Aluminium nach dem Abbinden bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Haftfestigkeit [MPa]
40	0,21 ± 0,16
60	1,10 ± 0,40
80	1,00 ± 0,47
100	1,87 ± 0,7
120	2,06 ± 0,43
140	2,72 ± 0,22

5.11.1.5 Untersuchung verschiedener Trocknungszeiten bei 80 °C und 120 °C

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfüge­teilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei das thermisch gestützte Abbinden für 15 min, 30 min oder 60 min bei 80 °C sowie bei 120 °C erfolgte. Die ermittelten

Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 24 zusammengefasst und in Abbildung E 92 veranschaulicht. Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme in Abschnitt 8.9 dargestellt.

Tabelle E 24. Ermittelte Haftfestigkeiten von Poly(DCA-EDET) auf Aluminium nach dem Abbinden für verschiedene Zeiten bei 80 °C und 120 °C.

Zeit [min]	Haftfestigkeit nach dem Abbinden bei 80 °C	Haftfestigkeit nach dem Abbinden bei 120 °C
	[MPa]	[MPa]
15	1,00 ± 0,47	2,34 ± 0,28
30	1,20 ± 0,27	2,11 ± 0,53
60	1,46 ± 0,26	2,31 ± 0,14

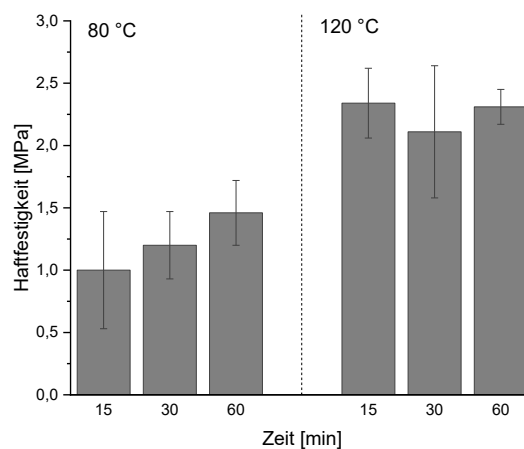


Abbildung E 92. Ermittelte Haftfestigkeit der Poly(DCA-EDET)-Klebung auf Aluminium, wobei als Abbindezeiten 15 min, 30 min sowie 60 min bei 80 °C oder 120 °C untersucht wurden.

5.11.1.6 Abbinden bei variierender Belastung der Klebeteile

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfügeteilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei das Abbinden für 15 min, bei 120 °C mit erfolgte. Zur Belastung der Prüfkörper in der Heißpresse wurden 1000 kg sowie 200 kg je Klebung untersucht. Als Kontrolle wurde die Heißpresse nur handfest geschlossen. Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 25 zusammengefasst und in Abbildung 53 veranschaulicht. Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme in Abschnitt 8.10 dargestellt.

Tabelle E 25. Ermittelte Haftfestigkeiten von Poly(DCA-EDET) auf Aluminium nach dem Abbinden bei unterschiedlicher Belastung der Klebungen.

Belastung je Klebung	Haftfestigkeit [MPa]
1000 kg	2,45 ± 0,23
200 kg	2,87 ± 0,62
handfest	2,36 ± 0,41

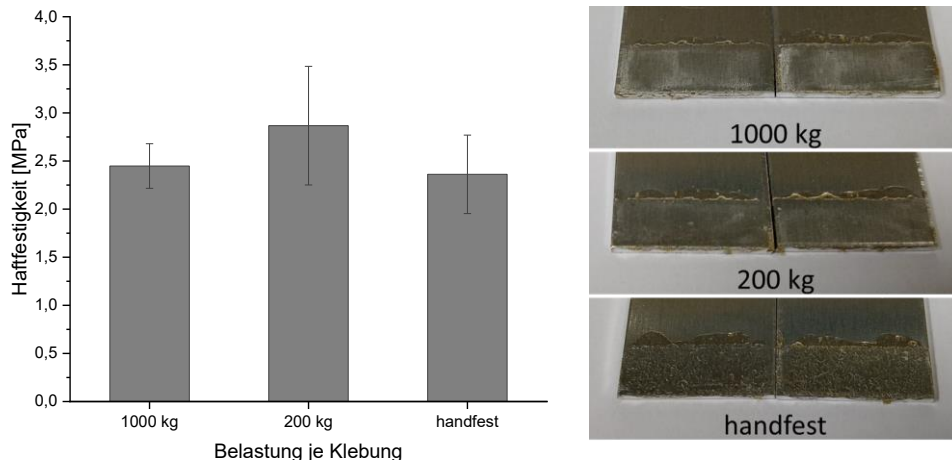


Abbildung E 93. Ermittelte Haftfestigkeit der Poly(DCA-EDET)-Klebung auf Aluminium nach der Verwendung variierender Belastungen der Klebefläche beim Abbinden (links) und exemplarische Abbildungen der Bruchflächen (rechts).

5.11.1.7 Untersuchung der Klebung mit unterschiedlichen Mengen des TCC-Polymer

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfügeteilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei 10 µL, 20 µL sowie 30 µL der TCC-Polymerlösung (150 mg/mL) eingesetzt wurden, was 0,01 mg/mm², 0,02 mg/mm² und 0,03 mg/mm² Polymer entsprach. Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 26 zusammengefasst und in Abbildung E 94 veranschaulicht. Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme in Abschnitt 8.11 dargestellt.

Tabelle E 26. Ermittelte Haftfestigkeiten von Poly(DCA-EDET) auf Aluminium beim Einsatz verschiedener Polymermengen.

TCC-Polymer [mg/mm ²]	Haftfestigkeit [MPa]
0,01	2,05 ± 0,41
0,02	2,92 ± 0,64
0,03	2,50 ± 0,75

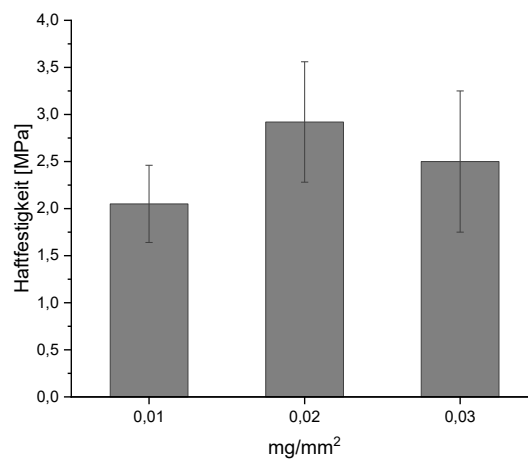


Abbildung E 94. Ermittelte Haftfestigkeit der Poly(DCA-EDET)-Klebung auf Aluminium bei der Verwendung unterschiedlicher Mengen des TCC-Polymer.

5.11.1.8 Klebung verschiedener Substratmaterialien und Untersuchung des Einflusses der UV/Ozon-Vorbehandlung

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7, wobei Füge­teile aus Aluminium, Stahl, Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Teflon (PTFE) eingesetzt und die Haftfestigkeit mit und ohne UV/Ozon-Vorbehandlung untersucht wurden (vergl. Tabelle E 27). Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind in Abschnitt 8.13 zusammengefasst.

Tabelle E 27. Ermittelte Haftfestigkeiten auf verschiedenen Substratoberflächen. Die Tests wurden mit und ohne UV/Ozon-Vorbehandlung durchgeführt.

Material	Heftfestigkeit mit Ozon-Vorbehandlung [MPa]	Heftfestigkeit ohne Ozon-Vorbehandlung [MPa]
Aluminium	$3,31 \pm 0,14$	$2,18 \pm 0,32$
Stahl	$3,51 \pm 0,71$	$2,80 \pm 0,46$
Polypropylen	$1,12 \pm 0,16$	$0,42 \pm 0,05$
Polyamid	$2,15 \pm 0,56$	$1,28 \pm 0,18$
Teflon	$0,21 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,04$

5.11.1.9 SEM Untersuchung exemplarischer Klebeflächen auf Aluminium und PP

Exemplarische Brüche der Klebung mit Poly(DCA-EDET) auf Aluminium und PP wurden mittels SEM untersucht. Die Bereiche der Überlappung wurden mit nicht beschichteten Substratoberflächen verglichen. Auf PP musste die Oberfläche eingeritzt werden, um auf der glatten Oberfläche fokussieren zu können (vergl. Abbildung E 95).

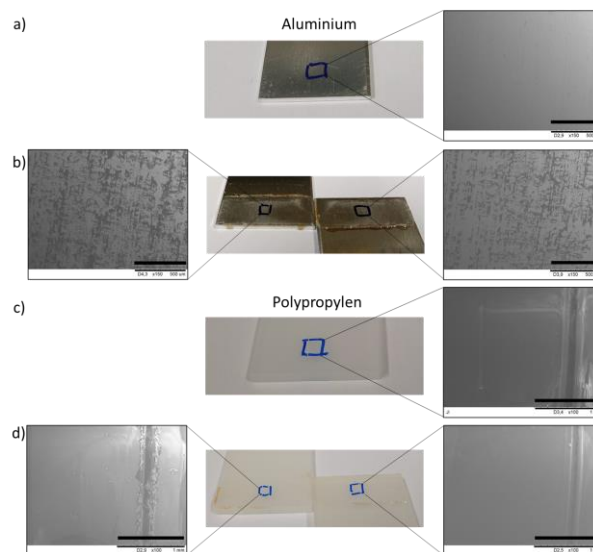


Abbildung E 95. Exemplarische Abbildungen der Brüche der Klebung mit Poly(DCA-EDET) auf Aluminium (b) und PP (d) und der nicht beschichteten Aluminium- und PP-Oberflächen zum Vergleich (a und c). Die gekennzeichneten Bereiche wurden mittels SEM analysiert, hierbei wurde die Oberfläche von PP für die Aufnahme eingeritzt. Die Maßstabsleiste auf Aluminium (a und b) entspricht 500 nm und auf PP (c und d) 1 mm.

5.11.1.10 Einfluss des Molekulargewichtes auf Aluminium und PP

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminium- und PP-Fügeteilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei Poly(DCA-EDET) mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt wurden: Polymer A: $M_{w,app} = 4,0$ kg/mol mit $\bar{D} = 1,8$, Polymer B: $M_{w,app} = 9,0$ kg/mol und $\bar{D} = 1,6$ und Polymer C: $M_{w,app} = 15,9$ kg/mol, $\bar{D} = 2,6$. Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 29 aufgeführt und die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme in Abschnitt 8.12 dargestellt.

Die Synthese dieser TCC-Polymere erfolgte nach AAV 5 durch den Einsatz unterschiedlicher DCA-Konzentrationen (A: 10 mg/mL; B: 30 mg/mL; C: 100 mg/mL). Die Fällung von A erfolgte in Reinstwasser, während B und C in 60 % wässrigem Methanol gefällt wurden. Die Analytik dieser Polymersysteme ist in Tabelle E 28 zusammengefasst.

Tabelle E 28. Poly(DCA-EDET) mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

Poly(DCA-EDET)	$M_{w,app}$ [kg/mol]	\bar{D}	Ausbeute [%]	T_g [°C]	$T_{(max)}$ (TGA) [°C]
A	4,0	1,8	69	58	344
B	9,0	1,6	35	59	341
C	15,9	2,6	60	66	314

Tabelle E 29. Ermittelte Haftfestigkeiten für die Klebung von Poly(DCA-EDET) mit verschiedenen Molekulargewichten auf Aluminium und Polypropylen.

Poly(DCA-EDET)	Haftfestigkeit auf Aluminium [MPa]	Haftfestigkeit auf PP [MPa]
A	0,77 ± 0,28	0,94 ± 0,16
B	1,81 ± 0,21	0,99 ± 0,08
C	2,46 ± 0,67	1,18 ± 0,22

5.11.1.11 Stabilität der Aluminiumklebung

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfügeteilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm), wobei die Klebungen vor dem Scherzug für 1 Tag, 7 Tage oder 28 Tage entweder an Luft oder in Reinstwasser gelagert wurden. Es wurden jeweils nur drei Klebungen untersucht. Aufgrund der geringen Probenzahl wurden alle Messwerte berücksichtigt. Tabelle E 30 fasst die ermittelten Haftfestigkeiten zusammen und die Kraft-Weg-Diagramme sind in Abschnitt 8.14 zu finden.

Tabelle E 30. Ermittelte Haftfestigkeiten der Klebungen von Aluminium mittels Poly(DCA-EDET) nach Lagerung unter trockenen bzw. nassen Bedingungen.

	nach 1 Tag	nach 7 Tagen	nach 28 Tagen
Trockenlagerung	1,79 ± 0,84	1,85 ± 0,60	2,17 ± 0,50
Nasslagerung	2,25 ± 1,42	2,19 ± 0,60	1,26 ± 0,15

5.11.2 Klebung mit kommerziellen Proben

Zwei verschiedene kommerzielle Proben werden auf Aluminium- und auf Polypropylenfügeteilen getestet: Ein Methacrylatkleber und ein Cyanoacrylatkleber.

Aluminium (5005 A, 100 mm × 25 mm × 1,5 mm) und Polypropylen (Simona DWST, 100 mm × 25 mm × 3 mm) Prüfkörper werden mit Aceton gesäubert und für 30 min mit dem UV/Ozon-Cleaner behandelt. Anschließend wurde am Ende des Prüfkörpers eine Fläche von 25 mm × 10 mm mit dem jeweiligen Kleber beschichtet. Nach dem vom Hersteller beschriebenen Verfahren wurde der Methacrylat-Kleber hierbei zunächst dünn auf beiden Prüfkörper aufgetragen und getrocknet. Anschließend wurde ein Prüfkörper erneut beschichtet und beide Fügeteile wurden verklebt. Alle Proben wurden für 5 min mit 1000 kg pro Klebung belastet und anschließend über Nacht bei RT gelagert.

Die Scherzugversuche für den Cyanoacrylatkleber wurden mit einem Zwick-Materialprüfsystem durchgeführt. Für alle anderen Proben wurde der Texture Analyzer eingesetzt (AAV 7). Die Ergebnisse der Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 31 zusammengefasst und die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind in Abschnitt 8.15 zu finden.

Tabelle E 31. Ermittelte Haftfestigkeiten der Klebungen mit kommerziellen Vergleichsprodukten auf Aluminium und Polypropylen.

TCC-Polymer	Haftfestigkeit auf Aluminium [MPa]	Haftfestigkeit auf Polypropylen [MPa]
Polyvinylester	0,25 ± 0,08	0,37 ± 0,12
Polycyanoacrylat	4,13 ± 2,21	0,81 ± 0,27

5.11.3 Makroskopische Klebetests der TCC-Polymermatrix

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7 auf Aluminiumfügeteilen (80 mm × 20 mm × 1,5 mm) und Polypropylenfügeteilen (80 mm × 25 mm × 3 mm). Die Klebefläche auf Aluminium entsprach 140 mm², die auf Polypropylen 250 mm². Die ermittelten Haftfestigkeiten sind in Tabelle E 32 aufgeführt und die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind im Abschnitt 8.18 dargestellt.

Tabelle E 32. Überblick der für die TCC-Polymermatrix ermittelten Haftfestigkeiten auf Aluminium und Polypropylen.

BB \ AA	DCA	DCZ	DCB	DCM
	Haftfestigkeit auf Aluminium [MPa] Haftfestigkeit auf Polypropylen [MPa]			
EDET	1,80 ± 0,48	1,10 ± 0,34	1,77 ± 0,73	1,77 ± 0,39
	0,87 ± 0,28	0,94 ± 0,10	0,75 ± 0,04	1,19 ± 0,22
BMT	0,74 ± 0,22	0,97 ± 0,19	---	1,40 ± 0,20
	0,31 ± 0,17	0,41 ± 0,16		0,96 ± 0,26
DMP	0,96 ± 0,45	0,61 ± 0,31	---	1,47 ± 0,73
	0,49 ± 0,11	0,35 ± 0,14		0,72 ± 0,31
GDMA	0,71 ± 0,30	---	---	---
	0,60 ± 0,07			
GDMP	1,80 ± 0,48	0,43 ± 0,13	---	2,40 ± 0,39
	0,80 ± 0,09	1,18 ± 0,21		1,12 ± 0,12
BDT	0,51 ± 0,10	---	---	---
	0,73 ± 0,12			
HDT	0,85 ± 0,21	0,88 ± 0,40	---	1,25 ± 0,39
	1,01 ± 0,14	1,02 ± 0,16		1,26 ± 0,16

5.11.4 Kontaktwinkel ausgewählter TCC Polymere auf PP

Die Kontaktwinkel ausgewählter Polymerfilme wurden auf PP untersucht (vergl. Tabelle E 33). Hierfür wurden sowohl Polymerfilme, die mittels Schleuderbeschichtung (Spin Coating) (100 µL einer 10 mg/mL Polymerlösung in Aceton, 60 s bei 2000 rpm) erhalten wurden, als auch die polymerbeschichteten Oberflächen der adhäsiven Brüche der Klebungen der TCC-Polymermatrix (vergl. Abschnitt 5.11.3) analysiert. In beiden Verfahren wurden die Kontaktwinkel für Poly(DCA-EDET), Poly(DCA-BMT), Poly(DCA-DMP), Poly(DCA-GDMA), Poly(DCA-GDMP), Poly(DCA-BDT) und Poly(DCA-HDT) ermittelt.

Tabelle E 33. Ermittelte Kontaktwinkel ausgewählter TCC-Polymerfilme auf Polypropylen. die Beschichtungen stammen entweder aus den Klebeversuchen der TCC-Matrix oder wurden mittels Schleuderbeschichtung hergestellt.

	Schleuderbeschichtung	Beschichtung aus den Klebetests (Abrissflächen)
unbeschichtetes	111 ± 1 (ohne Ozon)	98 ± 0 (mit Ozon)
Poly(DCA-HDT)	83 ± 3	76 ± 4
Poly(DCA-BMT)	80 ± 2	83 ± 4
Poly(DCA-BDT)	73 ± 2	78 ± 2
Poly(DCA-GDMA)	70 ± 2	76 ± 4
Poly(DCA-GDMP)	66 ± 2	78 ± 0
Poly(DCA-EDET)	66 ± 3	66 ± 6
Poly(DCA-DMP)	63 ± 4	92 ± 2

5.11.5 Löslichkeit der TCC-Polymere der Materialplattform in Chloroform

Die Löslichkeit ausgewählter TCC-Polymeren wurde mit einer Konzentration von 100 mg/mL untersucht. hierfür wurden 5 mg vorgelegt und mit 50 μ L des jeweiligen Lösungsmittels versetzt. Als Lösungsmittel wurden NMP, DMSO, Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton, Chloroform, Essigsäureethylester, Acetonitril und DCM untersucht (vergl. Tabelle 6 und Tabelle E 34)

Tabelle E 34. Löslichkeit ausgewählter TCC-Polymere (100 mg/mL) in Chloroform mit (+) für löslich und (-) für unlöslich.

Polymer	+/-	Polymer	+/-	Polymer	+/-
Poly(DCA-EDET)	-	Poly(DCZ-EDET)	+	Poly(DCB-EDET)	+
Poly(DCA-BMT)	-	Poly(DCZ-BMT)	-	Poly(DCB-BMT)	-
Poly(DCA-DTT)	-	Poly(DCZ-DTT)	-	Poly(DCB-DTT)	-
Poly(DCA-DMP)	-	Poly(DCZ-DMP)	-	Poly(DCB-DMP)	-
Poly(DCA-GDMA)	-	Poly(DCZ-GDMA)	-	Poly(DCB-GDMA)	-
Poly(DCA-GDMP)	-	Poly(DCZ-GDMP)	-	Poly(DCB-GDMP)	-
Poly(DCA-BDT)	-	Poly(DCZ-BDT)	-	Poly(DCB-BDT)	-
Poly(DCA-HDT)	-	Poly(DCZ-HDT)	-	Poly(DCB-HDT)	-
Poly(DCM-EDET)	+	Poly(DCFL-EDET)	-		
Poly(DCM-BMT)	+	Poly(DCFL-BMT)	-		
Poly(DCM-DTT)	-	Poly(DCFL-DTT)	-		
Poly(DCM-DMP)	-	Poly(DCFL-DMP)	-		
Poly(DCM-GDMA)	+	Poly(DCFL-GDMA)	-		
Poly(DCM-GDMP)	+	Poly(DCFL-GDMP)	-		
Poly(DCM-BDT)	+	Poly(DCFL-BDT)	-		
Poly(DCM-HDT)	+	Poly(DCFL-HDT)	-		

5.11.6 Unterwasserklebung ausgewählter TCC-Polymere

Für die UW-Klebetest wurde in einer großen Kristallisierschale ein Plateau aufgebaut, unter dem ein Magnetrührer platziert wurde (vergl. Abbildung E 96). anschließend wurde das Becken, je nach Versuch, mit Wasser oder 599 mM NaCl-Lösung gefüllt. Die Aluminiumprüfkörper wurden gemäß AAV 7 vorbehandelt und die ausgewählten TCC-Polymere, Poly(DCB-EDET), Poly(DCZ-EDET), Poly(DCM-EDET), Poly(DCM-BMT), Poly(DCM-GDMP) sowie Poly(DCM-HDT), wurden in Chloroform (750 mg/mL) gelöst. Anschließend wurden Prüfkörper unter Wasser platziert und mit 60 μ L der TCC-Polymerlösung beschichtet (vergl. Abbildung E 96, c). Ein zweiter Prüfkörper wird so auf den ersten gedrückt, dass eine Überlappfläche von etwa 10 mm \times 20 mm entstand. Die Klebungen wurden mit einem Gewicht (ca. 350 g pro Klebung) fixiert und das Abbinden erfolgte für 3 Tage bei 50 °C. Anschließend wurde das Wasserbad etwas abgekühlt und die Prüfkörper wurden entnommen. Die Scherzugprüfung erfolgte unmittelbar nach der Entnahme der Prüfkörper aus den Wasserbecken.

Für Poly(DCZ-EDET) wurden Vergleichsklebung unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Hierfür wurden die Aluminiumprüfkörper nach AAV 7 vorbehandelt, im Trockenen einseitig mit

60 mL der TCC-Polymerlösung (750 mg/mL in Chloroform) beschichtet und direkt mit einem zweiten Fügeteil verklebt. Die Klebungen wurden mit 350 g pro Klebung fixiert und das Abbinden erfolgte für 3 Tage bei 50 °C im Trockenschrank.

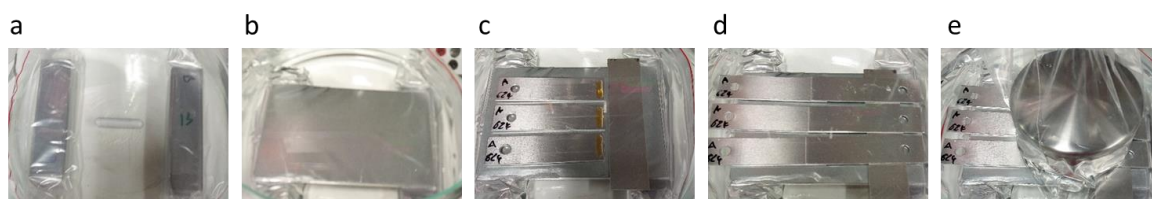


Abbildung E 96. Aufbau und Durchführung der UW-Klebetests. In einer große Kristallisierschale werden Abstandshalter und ein Rührfisch eingesetzt (a). Anschließend wird eine Metallplatte darübergerlegt, um eine Ebene Grundfläche sicherzustellen, und der Aufbau mit Wasser bzw. 599 mM NaCl-Lösung gefüllt (b). Die vorbehandelten Prüfkörper werden auf der Platte positioniert und die TCC-Polymerlösung in Chloroform wird unter Wasser aufgetragen (c). Ein zweiter Prüfkörper wird so auf den ersten gedrückt, dass eine Überlappfläche von etwa 10 mm x 20 mm entsteht (d) und die Klebungen werden mit einem Gewicht beschwert (e).

Die ermittelten Haftfestigkeiten der verschiedenen UW-Klebetests sind in Tabelle E 35 und Tabelle E 36 zusammengefasst. Die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind im Anhang in Abschnitt 8.21 aufgeführt.

Tabelle E 35. Haftfestigkeiten der UW-Klebung von Aluminium mit Poly(DCZ-EDET) in Wasser, im Meerwassermodell (599 mM NaCl-Lösung) sowie unter trockenen Vergleichsbedingungen.

Polymer	Haftfestigkeit nach dem Abbinden in Wasser [MPa]	Haftfestigkeit nach dem Abbinden im Meerwassermodell [MPa]	Haftfestigkeit des Kontrollversuchs im Trockenem [MPa]
Poly(DCZ-EDET)	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1

Tabelle E 36. Haftfestigkeiten der UW-Klebung von Aluminium mit verschiedenen TCC-Polymeren unter Meerwassermodellbedingungen (599 mM NaCl-Lösung).

Polymer	Haftfestigkeit nach dem Abbinden im Meerwassermodell [MPa]
Poly(DCB-EDET)	0,99 ± 0,29
Poly(DCZ-EDET)	0,55 ± 0,22
Poly(DCM-EDET)	1,25 ± 0,57
Poly(DCM-BMT)	1,02 ± 0,58
Poly(DCM-GDMP)	1,02 ± 0,42
Poly(DCM-HDT)	1,17 ± 0,39

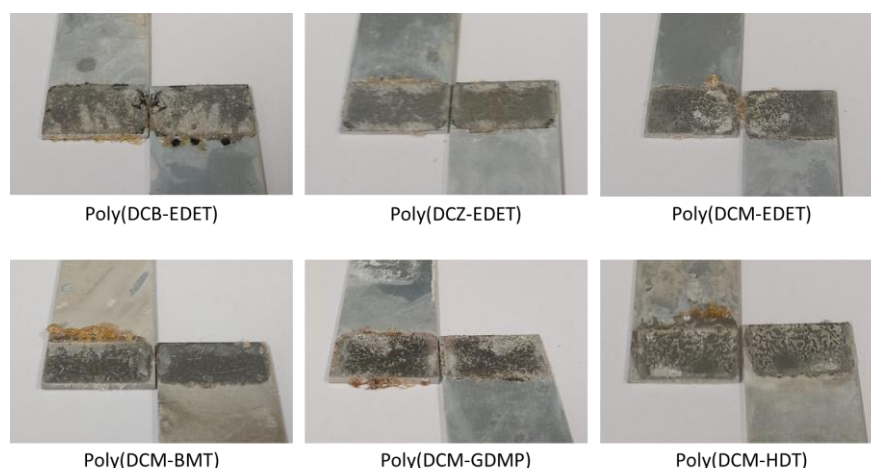


Abbildung E 97. Bruchbilder der Unterwasserklebeversuche mit verschiedenen TCC-Polymeren.

5.12 Experimentelle Daten: Perspektiven der MIPoly

5.12.1 Synthese von „Copolymeren“

Die Synthese erfolgte gemäß AAV 5, wobei DCA mit verschiedenen Mischungen aus EDET und BMT versetzt wurden. Hierfür wurde DCA (384 mg) in NMP (9 mL) gelöst und mit der jeweiligen Dithiollösung (Dithiollösung vergl. Tabelle E 37 in 1 mL NMP) versetzt. Die Fällung erfolgte in 120 mL eines Fällungsmediums aus 60 % Methanol und 40 % Reinstwasser.

Ein Überblick der Charakterisierung dieser Polymere ist in Tabelle E 38 zu finden.

Tabelle E 37. Übersicht der eingesetzten Dithiollmengen für die Synthese von Polymeren mit verschiedenen Anteilen an EDET und BMT (Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x})).

	Anteil EDET	Anteil BMT	V(EDET) [μL]	m(BMT) [mg]
Poly(DCA-EDET₁₀₀/BMT₀)	100 %	0 %	257	0
Poly(DCA-EDET₇₅/BMT₂₅)	75 %	25 %	193	65
Poly(DCA-EDET₅₀/BMT₅₀)	50 %	50 %	129	130
Poly(DCA-EDET₂₅/BMT₇₅)	25 %	75 %	64	196
Poly(DCA-EDET₀/BMT₁₀₀)	0 %	100 %	0	261

 Tabelle E 38. Überblick der Charakterisierung der synthetisierten Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) Varianten.

TCC-Polymer	M _{w,app} [kg/mol]	Đ	Ausbeute [%]	T _g [°C]	T _(max) (TGA) [°C]
Poly(DCA-EDET₁₀₀/BMT₀)	8,5	1,6	45	61	347
Poly(DCA-EDET₇₅/BMT₂₅)	8,5	1,6	40	69	334
Poly(DCA-EDET₅₀/BMT₅₀)	9,7	1,8	42	87	331
Poly(DCA-EDET₂₅/BMT₇₅)	9,3	1,7	50	92	330
Poly(DCA-EDET₀/BMT₁₀₀)	9,6	1,8	57	99	324

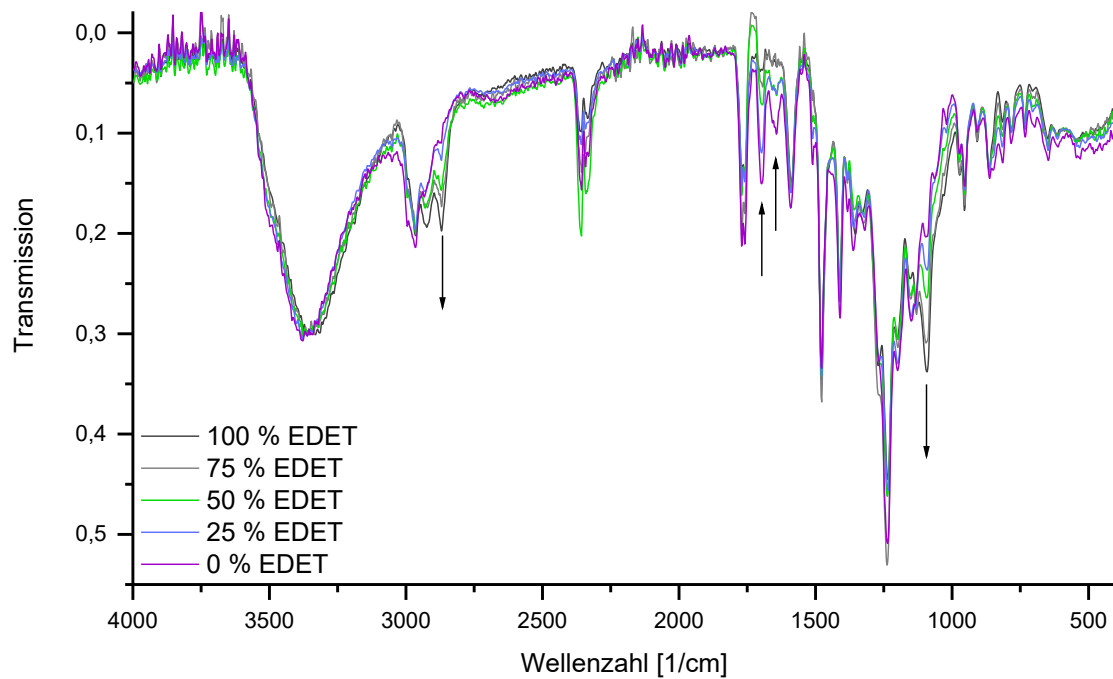


Abbildung E 98. IR-Spektren der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) mit unterschiedlichen Anteilen der Dithiole. Die Spektren wurden auf das OH-Signal bei 3362 cm⁻¹ normiert.

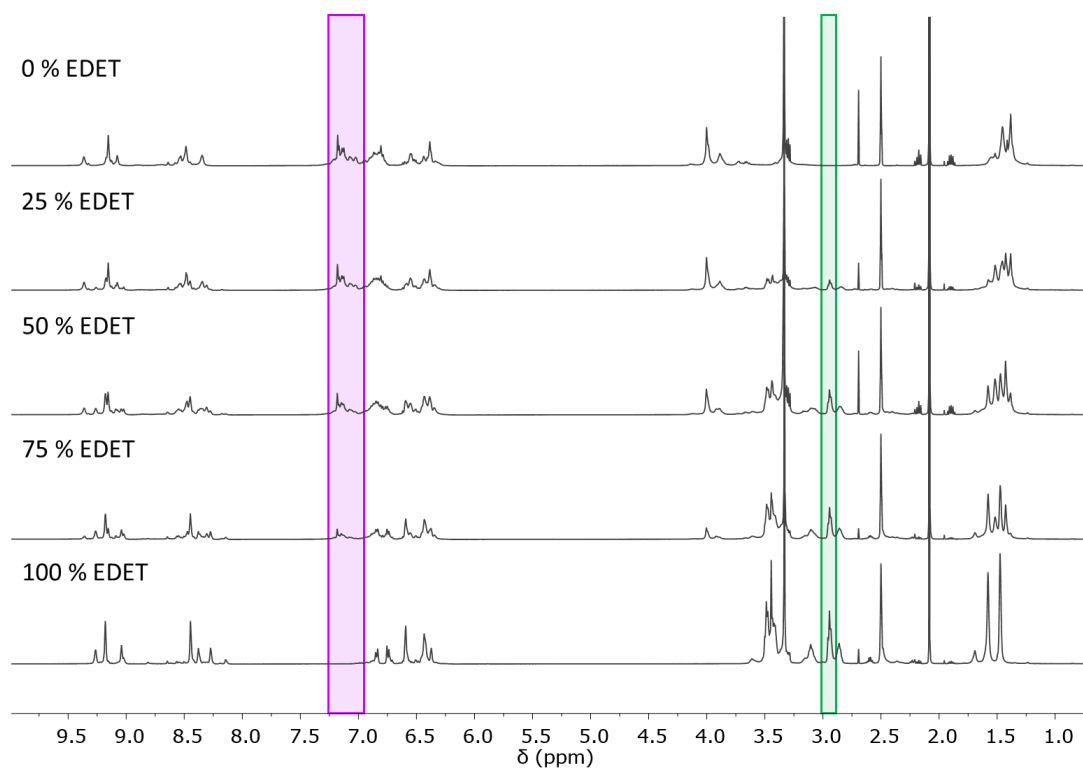


Abbildung E 99. ¹H-NMR-Spektren der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) mit unterschiedlichen Anteilen der Dithiole. Die für die Berechnung der Anteile untersuchten Signale wurden markiert (grün: CH₂-Gruppe des Ethersegments, lila: aromatische Protonen BMT).

5.12.2 Untersuchung der Haftfestigkeit der „Copolymere“

Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7, wobei Füge­teile aus Aluminium und Polypropylen verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle E 39 aufgelistet und die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind in Abschnitt 8.22 dargestellt.

Tabelle E 39. Ermittelte Haftfestigkeiten für die Klebungen der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) auf Aluminium und Polypropylen

	Haftfestigkeit auf Aluminium [MPa]	Haftfestigkeit auf Polypropylen [MPa]
Poly(DCA-EDET₁₀₀/BMT₀)	1,43 ± 0,23	0,92 ± 0,14
Poly(DCA-EDET₇₅/BMT₂₅)	1,47 ± 0,27	0,86 ± 0,15
Poly(DCA-EDET₅₀/BMT₅₀)	1,19 ± 0,14	0,73 ± 0,10
Poly(DCA-EDET₂₅/BMT₇₅)	1,03 ± 0,18	0,60 ± 0,14
Poly(DCA-EDET₀/BMT₁₀₀)	0,53 ± 0,08	0,63 ± 0,13

5.12.3 Synthese von verzweigten TCC-Polymersystemen

Die Synthese erfolgte gemäß AAV 5, wobei DCA mit verschiedenen Mischungen aus dem Dithiol EDET und dem Trithiol (TT) Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) versetzt wurden. Hierfür wurde DCA (384 mg) in NMP (10 mL) gelöst und mit der jeweiligen Thiollösung (Mischung aus Di- und Trithiol vergl. Tabelle E 40 in 500 µL NMP) versetzt.

Ein Überblick der zugehörigen Charakterisierung ist in Tabelle E 41 aufgeführt.

Tabelle E 40. Übersicht der eingesetzten Dithiol- und Trithiolmengen für die Synthese von Polymeren mit verschiedenen Anteilen eines Trithiols (Poly(DCA-EDET_x/TT_{1-x})).

	Anteil EDET	Anteil TT	V(EDET) [µL]	m(TT) [µL]
Poly(DCA-EDET₁₀₀/TT₀)	100	0	257	0
Poly(DCA-EDET₉₉/TT₁)	99	1	254	3,5
Poly(DCA-EDET₉₅/TT₅)	95	5	244	17,3
Poly(DCA-EDET₈₀/TT₂₀)	80	20	206	69

Tabelle E 41. Überblick der Charakterisierung der synthetisierten Poly(DCA-EDET_x/TT_{1-x}) Varianten.

TCC-Polymer	M _{w,app} [kg/mol]	Đ	T _g [°C]	T _(max) (TGA) [°C]
Poly(DCA-EDET₁₀₀/TT₀)	7,0	1,5	59	338
Poly(DCA-EDET₉₉/TT₁)	9,2	1,6	57	351
Poly(DCA-EDET₉₅/TT₅)	10,6	1,8	57	347
Poly(DCA-EDET₈₀/TT₂₀)	14,0	1,9	66	348

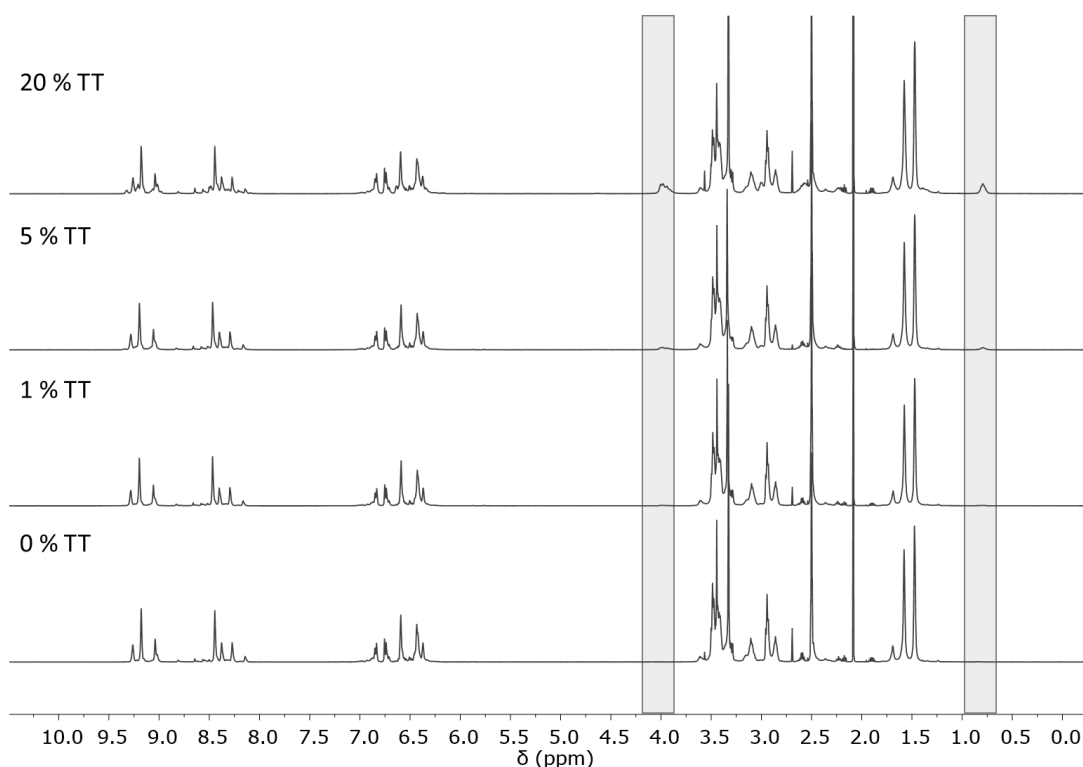


Abbildung E 100. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der TCC-Polymere $\text{Poly}(\text{DCA-EDET}_x/\text{TT}_{1-x})$ mit verschiedenen Anteilen des Trithiols. Die grau hinterlegten Signale zeigen den steigenden Anteil des Trithiols an.

5.12.4 Untersuchung der Haftfestigkeit der verzweigten TCC-Polymersysteme

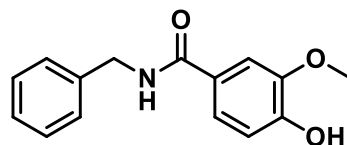
Die Vorbereitung der Klebungen und Durchführung der Scherzugexperimente erfolgte gemäß AAV 7, wobei Füge­teile aus Aluminium verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle E 42 aufgelistet und die zugehörigen Kraft-Weg-Diagramme sind in Abschnitt 8.23 dargestellt.

Tabelle E 42. Ermittelte Haftfestigkeiten für die Klebungen der TCC-Polymere $\text{Poly}(\text{DCA-EDET}_x/\text{TT}_{1-x})$ auf Aluminium.

Haftfestigkeit auf Aluminium [MPa]	
Poly(DCA-EDET₁₀₀/TT₀)	1,33 ± 0,33
Poly(DCA-EDET₉₉/TT₁)	2,05 ± 0,17
Poly(DCA-EDET₉₅/TT₅)	1,85 ± 0,58
Poly(DCA-EDET₈₀/TT₂₀)	1,37 ± 0,46

5.12.5 Untersuchung der Einsetzbarkeit biobasierter Monomerausgangsverbindungen

5.12.5.1 Synthese der niedermolekularen Mustersubstanz



Die Synthese wurde unter Argon durchgeführt. Zunächst wurden HATU (1,4 Äquiv., 4,94 g), HOBT (1,4 Äquiv., 1,76 g), Vanillinsäure (1,4 Äquiv., 2,19 g) und DIPEA (1,4 Äquiv., 2,26 mL) in 50 mL trockenem Dichlormethan und 6 mL DMF gelöst. Die Mischung wird für 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde Benzylamin (1 Äquiv., 1,02 mL, 9,33 mmol) zugegeben und es wurde über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M HCl, konz. NaCO₃ und abschließend mit Reinstwasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Eluent: Hexan und Essigsäureethylester (7:3)). Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (1,37 g, 72 %).

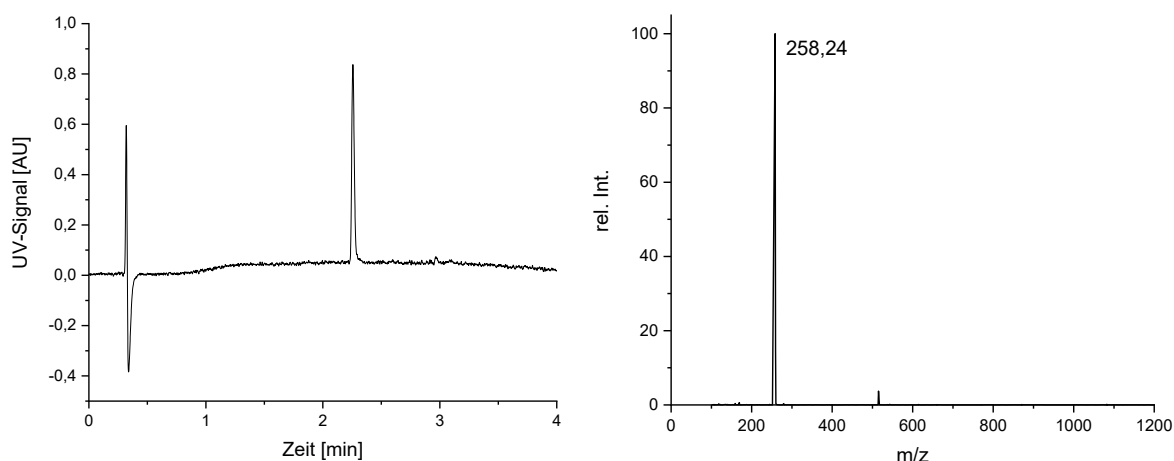
UPLC-UV/Vis-QMS:

Abbildung E 101. UPLC-ESI-MS Analyse von *N*-Benzylvanillinamid. Chromatogramm bei 210 nm (links) und Massensignale bei $t_R = 2,257$ min (rechts). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min).

UV/Vis (vergl. Abbildung E 101, links): $t_R = 2,26$, 97 % Reinheit.

ESI-QMS (vergl. Abbildung E 101, rechts): berechnet (m/z): 258,30 [M-H]⁺; gefunden (m/z): 258,24 [M-H]⁺.

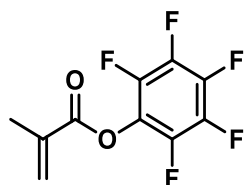
NMR:

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 9,59 (s, 1H), 8,85 (t, J = 6,0 Hz, 1H), 7,52 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,44 (dd, J = 8,2, 2,0 Hz, 1H), 7,40 – 7,31 (m, 4H), 7,30 – 7,24 (m, 1H), 6,85 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 4,49 (d, J = 6,0 Hz, 2H), 3,85 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] 165,82, 149,50, 147,13, 140,01, 128,24, 127,19, 126,65, 125,29, 120,78, 114,80, 111,27, 55,63, 42,53.

FT-IR: 3414 (w), 3144 (m), 2961 (w), 2934 (w), 1629 (m), 1606 (m), 1583 (m), 1550 (m), 1503 (s), 1450 (m), 1427 (m), 1388 (w), 1318 (m), 1285 (s), 1225 (s), 1202 (s), 1173 (s), 1120 (m), 1077 (w), 1027 (m), 901 (w), 865 (w), 848 (w), 776 (w), 746 (m), 693 (m), 603 (w).

5.12.5.2 Monomersynthese: Pentafluorophenylmethacrylat



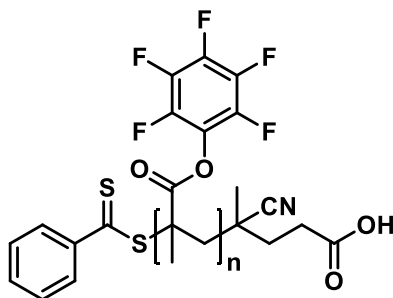
Die Synthese des Pentafluorophenylmethacrylats erfolgte nach dem Verfahren von Théato *et al.*^[394] unter trockenen Bedingungen in einer Argonathmosphäre. Pentafluorophenol (10,0 g, 54,3 mmol) und 2,6-Lutidin (6,31 mL, 54,3 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (100 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde Methacryloylchlorid (5,75 mL, 59,8 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 3 h bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Der hierbei gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Reinstwasser (2 × 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (Silica, Eluent: Hexan). Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit (5,42-6,30 g, 21,5-25,0 mmol, 40-46 %) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] 6,45 (m, J = 1,0 Hz, 1H), 5,91 (m, J = 1.6 Hz, 1H), 2,09 (t, J = 1,3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ[ppm] 163,22, 133,85, 130,12, 77,41, 77,16, 76,91, 18,43.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃) δ[ppm] -162,74 (t, 2F), -158,44 (t, 1F), -153,02 (d, 2F).

5.12.5.3 RAFT-Polymerisation: Polypentafluorophenylmethacrylat (Poly(PFPMA))



Die Synthese des Poly(PFPMA)s basierte auf dem von Théato *et al.*^[395] beschriebenen Verfahren. In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden Pentafluorophenylmethacrylat (3,0 g, 11,9 mmol), AIBN (44 mg, 0,27mmol) und 4-Cyano-4(phenylcarbonylthio)pentansäure (151 mg, 0,54 mmol) vorgelegt (Monomer:CTA:AIBN = 220:10:5) und in trockenem Dioxan (6,0 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast und anschließend in einem vorgeheizten Ölbad für 3 h bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad abgekühlt und das Produkt durch dreimalige Fällung in Methanol aufgereinigt. Der

Niederschlag wurde abzentrifugiert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet, wodurch Poly(PFPMA) (1,56-1,90 g, 45-64 %) als weißer Feststoff isoliert wurde.

NMR:

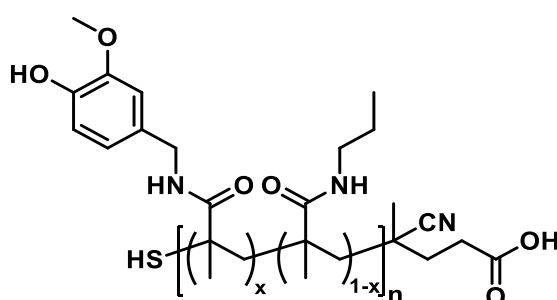
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 2,7 – 2,0 (m, br, 2H, CH_2), 1,7 – 1,1 (m, br, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3) δ [ppm] -162,3 (br, 2F), -157,0 (br, 1F), -152,59 – -149,05 (br, 2F).

GPC(THF): $M_{n,app} = 5,0\text{-}5,8$ kg/mol, $M_{w,app} = 6,4\text{-}7,6$ kg/mol, $\text{Đ} = 1,2\text{-}1,3$

IR: 1776 cm^{-1} (m), 1518 cm^{-1} (s), 1472 cm^{-1} (w), 1057 cm^{-1} (m), 991 cm^{-1} (m).

5.12.5.4 Modifizierung mit Vanillylaminhydrochlorid und Propylamin: Poly(VA_xMA)



Die Umsetzung des Aktivesterpolymers erfolgte in Anlehnung an die von Klok *et al.* beschriebene Synthese.^[414]

Poly(PFPMA) wurde zunächst mit verschiedenen Anteilen Vanillylaminhydrochlorid ($x = 0,1, 0,2$ oder $0,3$) umgesetzt. Anschließend wurden die verbleibenden Aktivestergruppen mit Propylamin substituiert und es wurden die Polymere Poly(VA_xMA) mit $x = 0,1, 0,2$ oder $0,3$ erhalten wurde.

Beispielhafte Ansätze sind in Tabelle E 44 zu finden. Es wurden jeweils Poly(PFPMA), Vanillylaminhydrochlorid und Triethylamin in DMF (0,25 M) gelöst und für 3 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde ein Überschuss an Propylamin zusammen mit weiterem Triethylamin zugegeben und für 20 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Fällung des Polymers erfolgte zweimal in 5%iger Natriumchloridlösung sowie einmal in 2%iger Ameisensäurelösung. Die Polymere wurden abzentrifugiert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet, wobei die Polymere als weiße Feststoffe erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 80 – 90 %.

NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 8,9 – 8,6 (m, br, OH), 7,9 – 7,0 (m, br, NH), 6,9 – 6,5 (m, br, Ar-H), 4,8 – 3,8 (m, br, benz. CH_2), 3,8 – 3,6 (s, br, OMe), 3,1 – 2,7 (s, br, NH-CH_2), 2,4 – 0,6 (m, br, Propylamin- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, Rückgrat).

Tabelle E 43. Überblick der angestrebten und der mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile des Vanillylamins im synthetisierten Poly(VA_xMA). Für die Berechnung wurde das Protonensignal der Methoxygruppe des Vanillylamins mit dem der α-CH₂-Gruppe am Amin des Propylamins verglichen (vergl. Abbildung A 151 bis Abbildung A 153).

angestrebte Zusammensetzung des Poly(VA _x MA)s	berechneter Anteil an Vanillylamin
Poly(VA ₁₀ MA)	10 %
Poly(VA ₂₀ MA)	19 %
Poly(VA ₃₀ MA)	30 %

IR: 3370 cm⁻¹ (br), 2960 cm⁻¹ (m), 2937 cm⁻¹ (m), 1772 cm⁻¹ (w), 1718 cm⁻¹ (w), 1655 cm⁻¹ (m), 1518 cm⁻¹ (s), 1458 cm⁻¹ (m), 1387 cm⁻¹ (m), 1275 cm⁻¹ (m), 1200 cm⁻¹ (m), 1155 cm⁻¹ (m), 1122 cm⁻¹ (m), 1038 cm⁻¹ (m), 995 cm⁻¹ (m).

GPC (THF):

x = 10 %: M_{n,app} = 4,1-4,3 kg/mol, M_{w,app} = 5,0-5,3 kg/mol, Đ = 1,2

x = 20 %: M_{n,app} = 3,9-4,1 kg/mol, M_{w,app} = 4,7-5,2 kg/mol, Đ = 1,2-1,3

x = 30 %: M_{n,app} = 4,2-4,3 kg/mol, M_{w,app} = 5,3-5,5 kg/mol, Đ = 1,2-1,3

Tabelle E 44. Beispielhafte Ansätze zur Umsetzung von Poly(PFPMA) mit verschiedenen Anteilen (x) Vanillylamin und Propylamin, wodurch Poly(VA_xMA) synthetisiert wird.

Substanz		Poly(VA ₁₀ MA)	Poly(VA ₂₀ MA)	Poly(VA ₃₀ MA)
Schritt 1	Poly(PFPMA)	600 mg n(Aktivester): 2,40 mmol	740 mg n(Aktivester): 2,78 mmol	500 mg n(Aktivester): 1,88 mmol
	Vanillylamin- hydrochlorid	45,5 mg 0,24 mmol	105 mg 0,56 mmol	107 mg 0,56 mmol
	Triethylamin	33,3 µL 0,48 mmol	154 µL 1,11 mmol	156 µL 1,13 mmol
	DMF	9,60 mL	11,1 mL	7,5 mL
Schritt 2	Propylamin	531 µL 6,48 mmol	547 µL 6,66 mmol	323 µL 3,94 mmol
	Triethylamin	898 µL 6,48 mmol	923 µL 6,66 mmol	554 mg 3,94 mmol

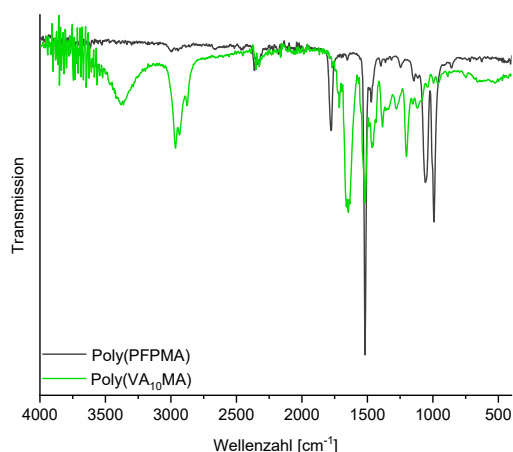


Abbildung E 102. IR-Spektren der Untersuchung von Poly(PFPMA) und Poly(VA₁₀MA).

5.12.5.5 Untersuchung zur Aktivierung der Lignin-Mustersubstanz *N*-Benzylvanillinamid mittels IBX und der Umsetzung mit Benzylmercaptan

Für die kinetische Untersuchung der Oxidation der Mustersubstanz mit IBX wurde IBX gemäß den Angaben in Tabelle E 45 vorgelegt und mit einer Lösung aus *N*-Benzylvanillinamid (10 mg, 0,040 mmol) in 1 mL Methanol versetzt. Es wurde bei RT gerührt und nach 5 min, 10 min, 15 min, 30 min und 60 min wurden Proben entnommen und mittels UPLC-ESI-MS analysiert (Abbildung E 103). Die zugehörigen Chromatogramme sind in Abbildung A 146 bis Abbildung A 149 aufgeführt.

Das Reaktionsgemisch der Oxidation mit 1,5 Äquivalenten IBX wurde anschließend mit Benzylmercaptan (4,6 µL, 0,040 mmol, 1 Äquiv.) versetzt, für weitere 15 min bei RT gerührt und anschließend mittels UPLC-ESI-MS analysiert. Die UPLC-Chromatogramme sind in Abbildung 73 dargestellt.

Tabelle E 45. Eingesetzte Äquivalente und Massen an IBX für die Untersuchung der Oxidation von *N*-Benzylvanillinamid.

	1,0 Äquiv.	1,1 Äquiv.	1,2 Äquiv.	1,5 Äquiv.
n(IBX) [mmol]	0,039	0,043	0,047	0,058
m(IBX) [mg]	10,9	12,0	13,1	16,3

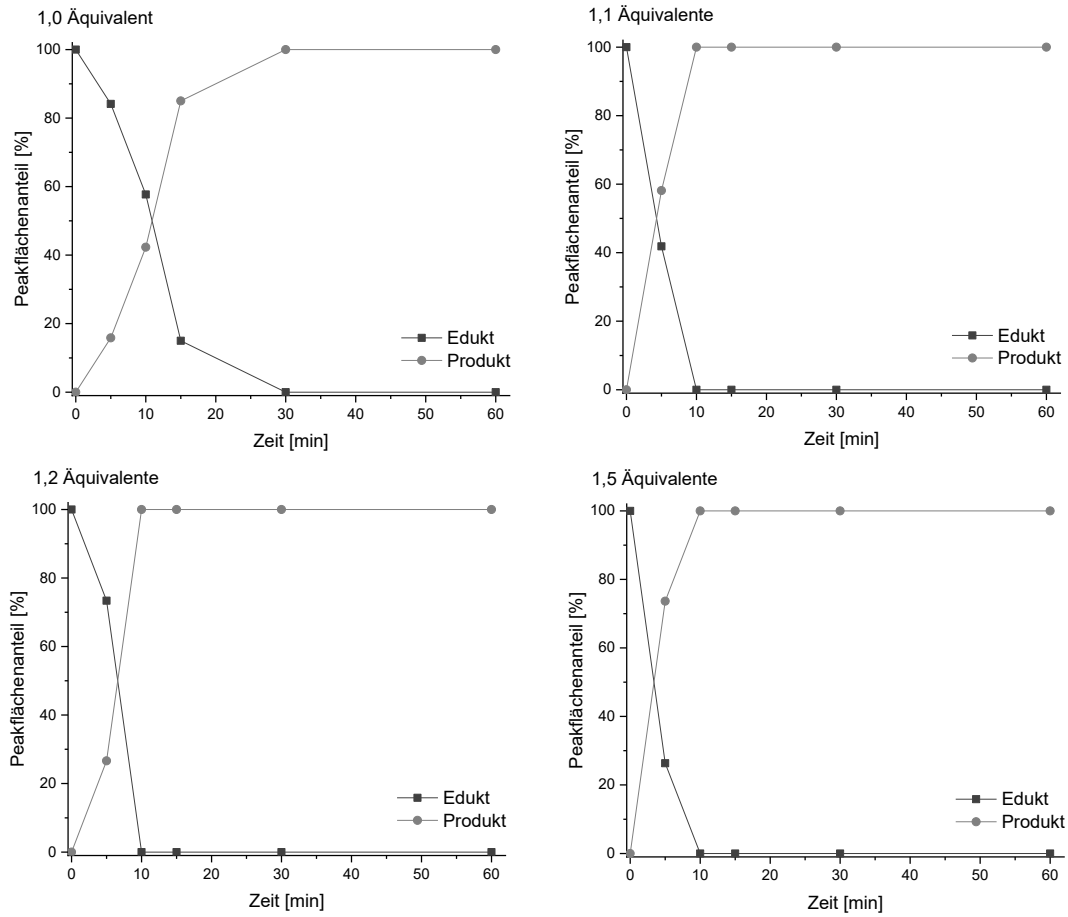


Abbildung E 103. Prozentuale Peakflächenanteile aus den UPLC-Chromatogrammen bei 210 nm der Reaktionsgemische der Oxidation von *N*-Benzylvanillinamid unter Einsatz von 1,0 Äquivalent IBX (oben links) und 1,1 Äquivalenten IBX (oben rechts) sowie 1,2 Äquivalenten IBX (unten links) und 1,5 Äquivalenten IBX (unten rechts).

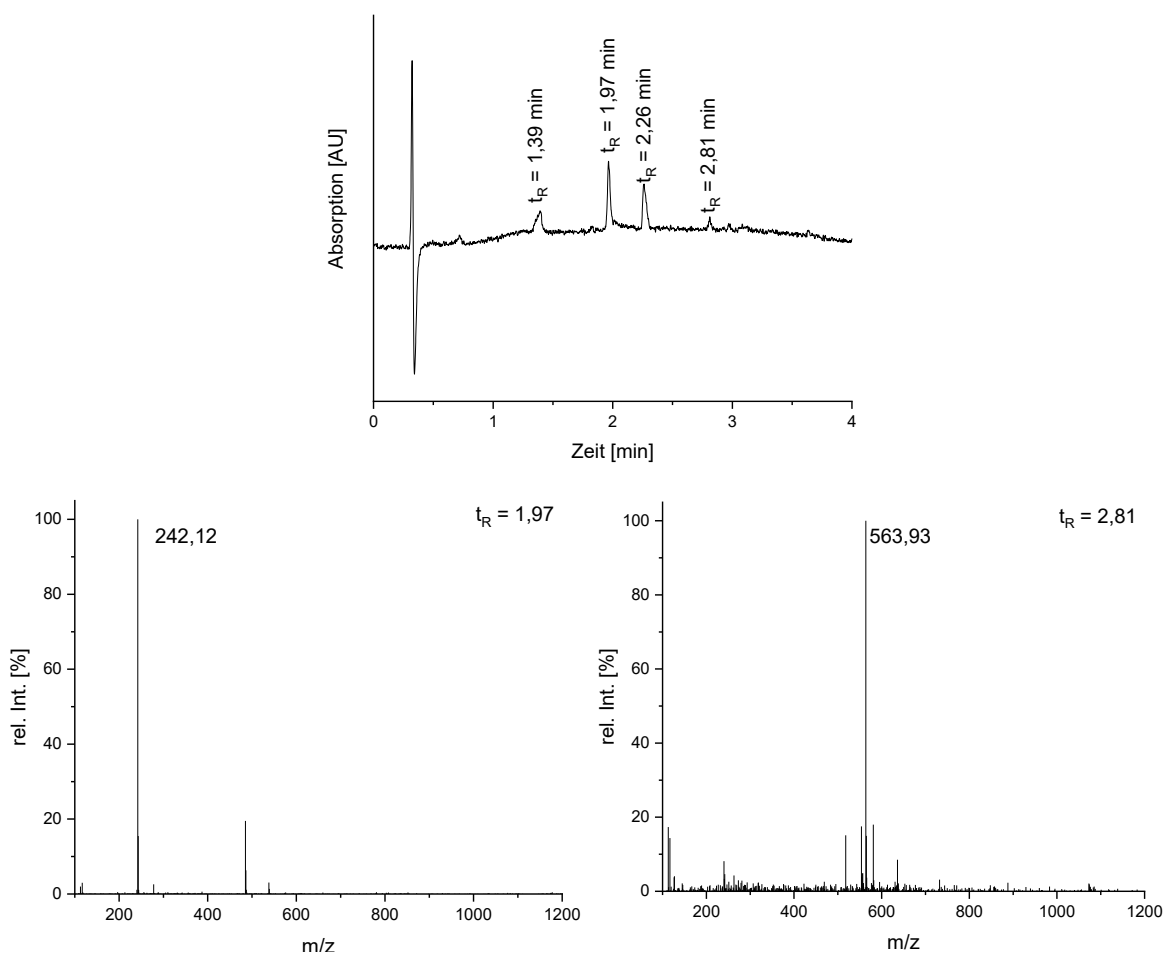
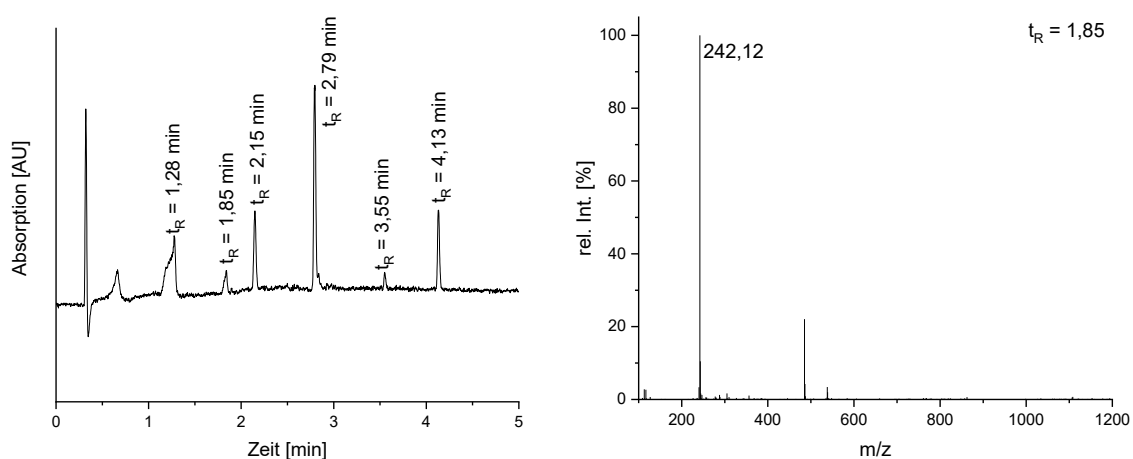


Abbildung E 104. Chromatogramm der Oxidation von *N*-Benzylvanillinamid mit 1,1 Äquivalenten IBX in Methanol nach 5 min Reaktionszeit (oben links bei 210 nm, oben rechts bei 380 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Signale für $t_R = 1,97$ min und $t_R = 2,81$ min (unten). Die Signale bei $t_R = 1,39$ min und $t_R = 2,26$ min konnten nicht mittels ESI-MS identifiziert werden, wobei das zweite über Vergleichsspektren dem Edukt zugeordnet werden konnte (vergl. Abbildung A 147).



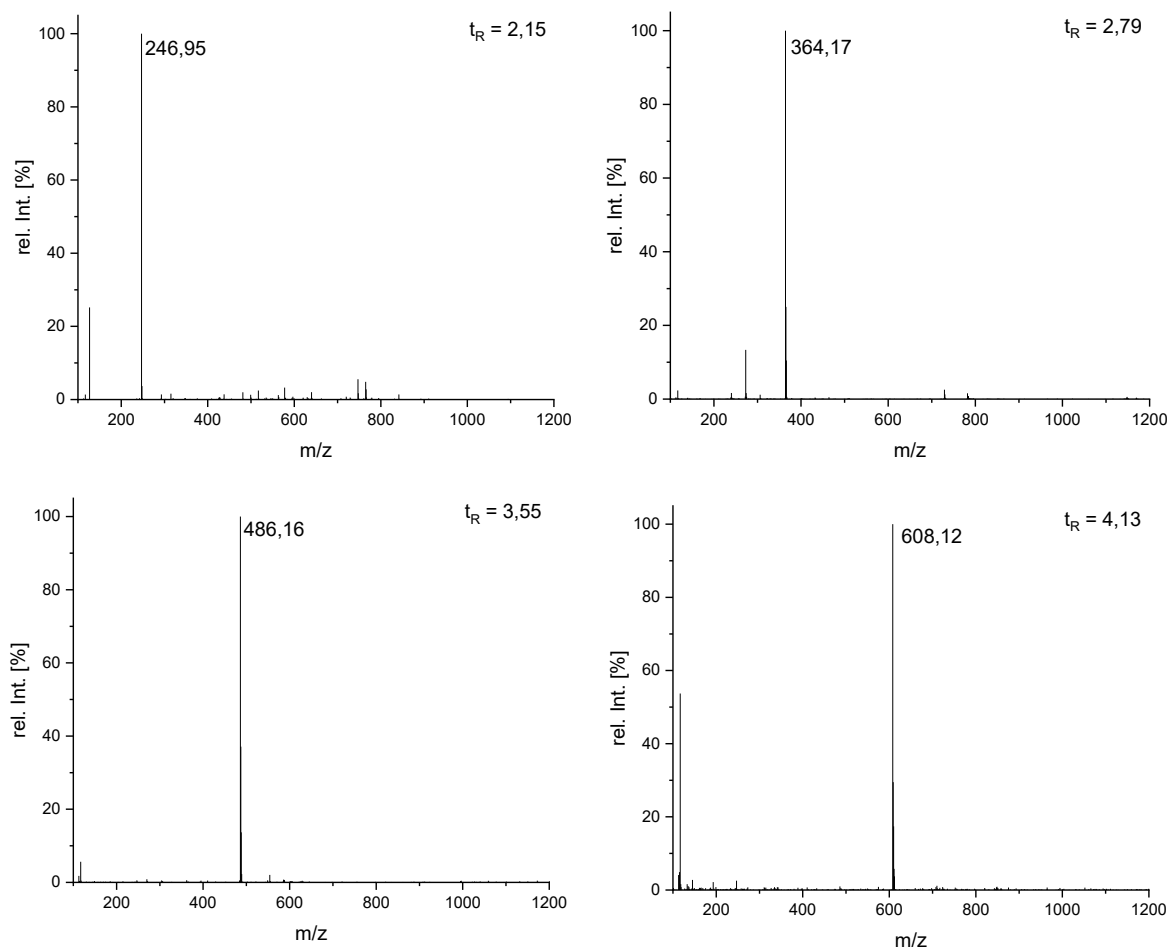
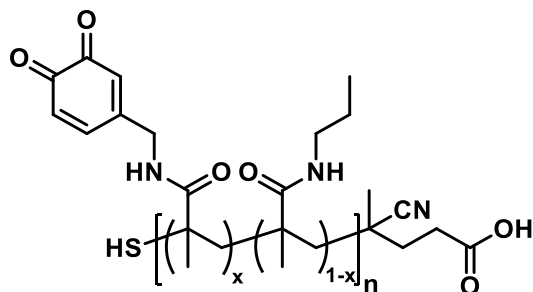


Abbildung E 105. Chromatogramm der Umsetzung des oxidierten *N*-Benzylvanillinamids mit Benzylmercaptan (oben links, 210 nm, Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B) und die ESI-MS-Signale für $t_R = 1,85$ min (oben rechts, nicht umgesetzt: Catechol), $t_R = 2,15$ min (mittig links, Iodbenzoesäure, Nebenprodukt der IBX Oxidation), $t_R = 2,79$ min (mittig rechts, einfach umgesetztes Produkt), $t_R = 3,55$ min (unten links, zweifach umgesetztes Produkt) sowie $t_R = 4,13$ min (unten rechts, dreifach umgesetztes Produkt und vermutlich Disulfid des Thiols, vergl. Vergleichsspektrum in Abbildung A 150). Das Signal bei $t_R = 1,28$ min konnte nicht mittels ESI-MS identifiziert werden.

5.12.5.6 Aktivierung der Lignin-Modelle: Oxidation der Poly(VA_xMA)



Beispielhafte Ansätze für die Oxidation mit IBX sind in Tabelle E 46 zu finden. Poly(VA_xMA) wurde in Methanol (0,025 M bezogen auf die *ortho*-Methoxyphenolgruppen) gelöst und mit IBX (1,1 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend zweimal in Phosphatpuffer (0,1 M, pH = 6,5) gefällt. Die Polymere wurden abzentrifugiert und im

Vakuumentrockenschrank getrocknet, wobei die oxidierte Polymere als braune Feststoffe erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 85 – 95 %.

NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] 8,0 – 7,0 (m, br, NH), 7,0 – 6,4 (m, br, Ar-H), 4,8 – 3,8 (m, br, benz. CH_2), 3,1 – 2,7 (s, br, NH-CH_2), 2,4 – 0,6 (m, br, Propylamin- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, Rückgrat).

GPC (THF):

x = 10 %: $M_{n,app} = 4,6\text{-}5,5 \text{ kg/mol}$, $M_{w,app} = 6,6\text{-}8,5 \text{ kg/mol}$, $\text{Đ} = 1,4\text{-}1,6$

x = 20 %: $M_{n,app} = 4,9\text{-}5,1 \text{ kg/mol}$, $M_{w,app} = 8,0\text{-}9,9 \text{ kg/mol}$, $\text{Đ} = 1,6\text{-}1,9$

x = 30 %: $M_{n,app} = 5,5\text{-}6,3 \text{ kg/mol}$, $M_{w,app} = 15,4\text{-}18,6 \text{ kg/mol}$, $\text{Đ} = 2,8\text{-}2,9$

Tabelle E 46. Beispielhafte Ansätze zur Oxidation von Poly(VA_xMA) mit 1,1 Äquivalenten IBX.

	Poly(VA_{10}MA) _{ox}	Poly(VA_{20}MA) _{ox}	Poly(VA_{30}MA) _{ox}
Polymer	202 mg n(<i>o</i> -Methoxyphenol): 0,146 mmol	171 mg n(<i>o</i> -Methoxyphenol): 0,222 mmol	261 mg n(<i>o</i> -Methoxyphenol): 0,479 mmol
IBX	45,3 mg 0,161 mmol	68,4 mg 0,244 mmol	148 mg 0,527 mmol
Methanol	5,9 mL	8,9 mL	19 mL

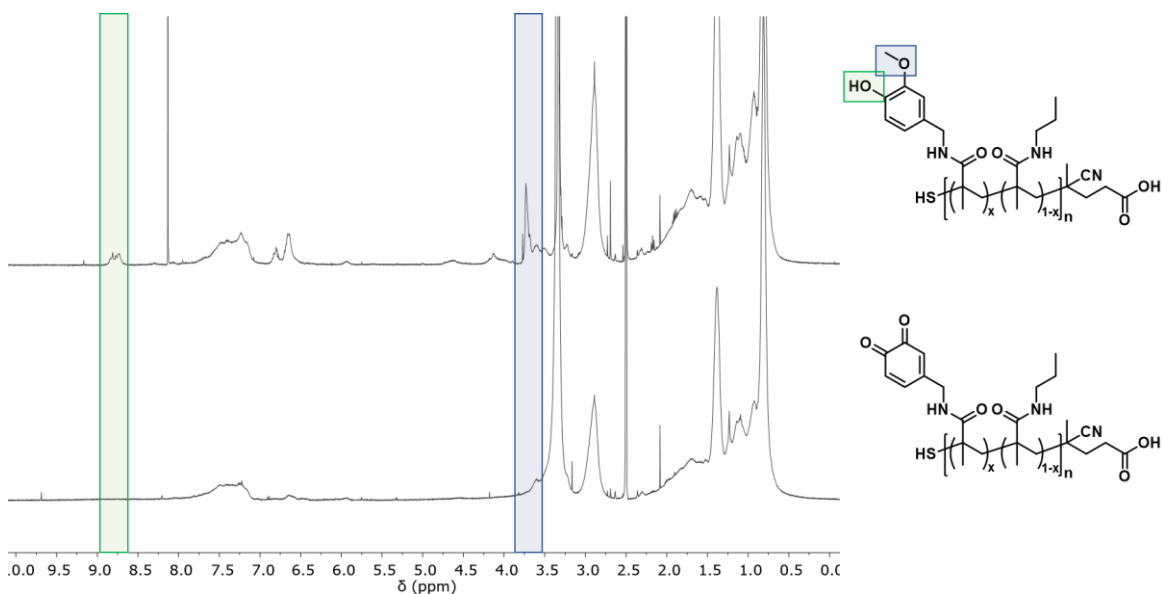


Abbildung E 106. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Poly(VA_{10}MA) (oben) und Poly(VA_{10}MA)_{ox} (unten). Das Verschwinden der Protonensignale der Hydroxy- und Methoxygruppe bestätigen die Oxidation des Polymers

5.12.5.7 Aktivierung der Lignin-Modelle: UV/Vis-Untersuchung der Oxidation

Poly(VA_{30}MA)_{ox} (18,3 mg) wurde in Methanol gelöst (1,34 mL, 0,025 M), mit IBX (10,4 mg, 1,1 Äquiv.) versetzt und bei RT gerührt. Nach definierten Zeiten werden 50 μL -Aliquote entnommen

und mit 2 mL Methanol verdünnt. Das Absorptionsverhalten der Proben wurde mittels UV/Vis untersucht.

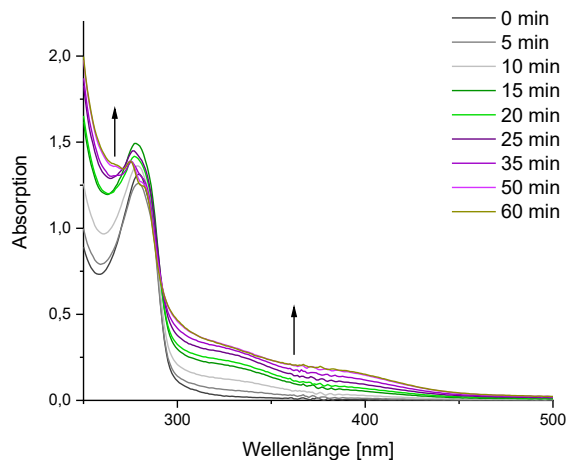


Abbildung E 107. UV/Vis Spektren (250-500 nm) der Oxidation des Poly(VA₃₀%MA)_{ox} mit IBX in Methanol.

5.12.5.8 Ellmanns Test

Poly(VA_xMA)-Lösungen (1 mL, 1 mM) in Ethanol wurden mit 50 µL einer Lösung aus 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure) (DTNB, 4 g) in Ethanol (1 mL) versetzt. Die Proben wurden für 15 min bei RT geschüttelt. Als Vergleichsprobe wurde Mercaptoethanol (1 mM in Ethanol) und als Blindprobe reines Ethanol verwendet.

5.12.5.9 GPC-Untersuchung zur Vernetzung der Lignin-Modelle

Poly(VA_xMA)_{ox} wurde in NMP (100 mg/mL) gelöst und mit α,ω-Bismercapto-PEG (2 kg/mol, HS-PEG(2k)-SH, 1 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT gerührt, wobei nach definierten Zeiten Proben entnommen und mittels GPC untersucht wurden. Beispielhafte Ansätze sind in Tabelle E 47 aufgeführt.

Tabelle E 47. Beispielhafte Ansätze zur Untersuchung der Kinetik der MIPoly von Poly(VA_xMA)_{ox} mit HS-PEG(2k)-SH (DT).

	Synthese von Poly(VA ₁₀ MA-DT)	Synthese von Poly(VA ₂₀ MA-DT)	Synthese von Poly(VA ₃₀ MA-DT)
Poly(VA_xMA)_{ox}	24,4 mg n(Chinone): 0,018 mmol	23,6 mg n(Chinone): 0,033 mmol	16,1 mg n(Chinone): 0,031 mmol
HS-PEG(2k)-SH	17,9 mg 0,009 mmol	33,0 mg 0,017 mmol	30,5 mg 0,015 mmol
NMP	244 µL	236 µL NMP	161 µL
Probennahme nach x min	30, 60, 120, 240	15, 30, 60, 120	5, 10, 15, 30

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Gegner, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2008**, *39*, 33-44.
- [2] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen, Vol. 6*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, **2009**.
- [3] A. H. Hofman, I. A. van Hees, J. Yang, M. Kamperman, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1704640.
- [4] E. Hennebert, B. Maldonado, P. Ladurner, P. Flammang, R. Santos, *Interface Focus* **2015**, *5*, 20140064.
- [5] M. Cui, S. Ren, S. Wei, C. Sun, C. Zhong, *APL Mater.* **2017**, *5*, 116102.
- [6] J. H. Waite, *Chapter 9. Translating Mussel Adhesion: Four Uncertainties about the Interface*, in *Bio-inspired Polymers* (Eds.: N. Bruns, A. F. M. Kilbinger), Royal Society of Chemistry, **2016**, pp. 305-321.
- [7] H. G. Silverman, F. F. Roberto, *Mar. Biotechnol.* **2007**, *9*, 661-681.
- [8] J. H. Waite, *J. Exp. Biol.* **2017**, *220*, 517-530.
- [9] B. P. Lee, P. B. Messersmith, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 99-132.
- [10] P. Kord Forooshani, B. P. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 9-33.
- [11] J. L. Dalsin, B.-H. Hu, B. P. Lee, P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4253-4258.
- [12] M. Yu, T. J. Deming, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4739-4745.
- [13] P. Wilke, H. G. Börner, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 871-875.
- [14] Q. Wei, K. Achazi, H. Liebe, A. Schulz, P. L. Noeske, I. Grunwald, R. Haag, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 11650-11655.
- [15] H. Lee, B. P. Lee, P. B. Messersmith, *Nature* **2007**, *448*, 338-341.
- [16] C. Zhang, B. Wu, Y. Zhou, F. Zhou, W. Liu, Z. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3605-3637.
- [17] Q. Guo, J. Chen, J. Wang, H. Zeng, J. Yu, *Nanoscale* **2020**, *12*, 1307-1324.
- [18] J. Horsch, P. Wilke, M. Pretzler, M. Seuss, I. Melnyk, D. Remmler, A. Fery, A. Rompel, H. G. Börner, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15954-15958.
- [19] H. Zhao, J. H. Waite, *Biochemistry* **2005**, *44*, 15915-15923.
- [20] Y. Li, Y. Cao, *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 4246-4257.
- [21] E. Dinte, B. Sylvester, *Adhesives: Applications and Recent Advances*, in *Applied Adhesive Bonding in Science and Technology* (Ed.: H. Ozer), IntechOpen, **2018**.
- [22] E. M. Petrie, *Handbook of Adhesives and Sealants*, McGraw-Hill Handbooks, **2007**.
- [23] *Handbuch Klebtechnik 2020*, Industrieverband Klebstoffe e. V., Fachzeitschrift Adhäsion Kleben&Dichten Wiesbaden, **2021**.
- [24] E. Papon, *Adhesive Families*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 315-339.
- [25] A. Tang, Superstarker Kleber hält 17-Tonner eine Stunde in der Luft, <https://www.guinnessworldrecords.de/news/2019/7/super-strong-glue-holds-17-tonne-truck-in-the-air-for-one-hour-584909/>, **01.05.2020**.
- [26] Delo, Der stärkste Klebstoff der Welt, <https://www.delo.de/news/branchen/branchenuebergreifendes/der-staerkste-klebstoff-der-welt/>, **01.05.2020**.
- [27] J. H. Waite, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1987**, *7*, 9-14.
- [28] J. H. Waite, *Integr. Comp. Biol.* **2002**, *42*, 1172-1180.

- [29] G. Critchlow, *General Introduction to Surface Treatments*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 119-146.
- [30] J. M. Lane, *Underwater Adhesives*, in *Handbook of Adhesion*, 2 ed. (Ed.: D. E. Packham), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2005**, pp. 565-569.
- [31] M. Bassas-Galia, S. Follonier, M. Pusnik, M. Zinn, *Natural polymers: a source of inspiration*, in *Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications* (Eds.: G. Perale, J. Hilborn), Elsevier, Cambridge, Kidlington, **2017**, pp. 31-64.
- [32] H. Zhao, C. Sun, R. J. Stewart, J. H. Waite, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 42938-42944.
- [33] Y. Huang, Y. Wang, L. Sun, R. Agrawal, M. Zhang, *J. R. Soc., Interface* **2015**, *12*, 20150226.
- [34] K. Autumn, A. M. Peattie, *Integr. Comp. Biol.* **2002**, *42*, 1081-1090.
- [35] E. Arzt, S. Gorb, R. Spolenak, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 10603-10606.
- [36] B. Melzer, R. Seidel, T. Steinbrecher, T. Speck, *J. Exp. Bot.* **2012**, *63*, 191-201.
- [37] S. C. Lenaghan, M. Zhang, *Plant. Sci.* **2012**, *183*, 206-211.
- [38] M. Almeida, R. L. Reis, T. H. Silva, *Mater. Sci. Eng., C* **2020**, *108*, 110467.
- [39] B. Soltannia, D. Sameoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21995-22003.
- [40] S. Li, N. Chen, E. R. Gaddes, X. Zhang, C. Dong, Y. Wang, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14297.
- [41] B. P. Lee, *Chapter 10. Mussel Adhesive-inspired Polymers*, in *Bio-inspired Polymers* (Eds.: N. Bruns, A. F. M. Kilbinger), Royal Society of Chemistry, **2016**, pp. 322-353.
- [42] N. Pandey, L. F. Soto-Garcia, J. Liao, Z. Philippe, K. T. Nguyen, Y. Hong, *Biomater. Sci.* **2020**, *8*, 1240-1255.
- [43] L. Li, H. Zeng, *Biotribology* **2016**, *5*, 44-51.
- [44] M. Krogsgaard, V. Nue, H. Birkedal, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 844-857.
- [45] W. Zhang, R. Wang, Z. Sun, X. Zhu, Q. Zhao, T. Zhang, A. Cholewinski, F. K. Yang, B. Zhao, R. Pinnaratip, P. K. Forooshani, B. P. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 433-464.
- [46] J. H. Waite, N. H. Andersen, S. Jewhurst, C. Sun, *J. Adhes.* **2005**, *81*, 297-317.
- [47] A. Hagenau, M. H. Suhre, T. R. Scheibel, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1564-1583.
- [48] Q. Lu, E. Danner, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, H. Zeng, D. S. Hwang, *J. R. Soc., Interface* **2013**, *10*, 20120759.
- [49] E. W. Danner, Y. Kan, M. U. Hammer, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Biochemistry* **2012**, *51*, 6511-6518.
- [50] J. Yu, W. Wei, E. Danner, R. K. Ashley, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 588-590.
- [51] J. Yu, W. Wei, E. Danner, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2362-2366.
- [52] J. Yu, W. Wei, M. S. Menyo, A. Masic, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 1072-1077.
- [53] J. J. Wilker, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 579-580.
- [54] D. S. Hwang, H. Zeng, A. Masic, M. J. Harrington, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *J. Biol. Chem.* **2010**, *285*, 25850-25858.
- [55] B. K. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10166-10171.
- [56] J. H. Waite, M. L. Tanzer, *Science* **1981**, *212*, 1038-1040.
- [57] J. H. Waite, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 2911-2915.
- [58] G. P. Maier, M. V. Rapp, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, A. Butler, *Science* **2015**, *349*, 628-632.
- [59] M. V. Rapp, G. P. Maier, H. A. Dobbs, N. J. Higdon, J. H. Waite, A. Butler, J. N. Israelachvili, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9013-9016.

- [60] F. Zhang, S. Liu, Y. Zhang, Y. Wei, J. Xu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8919-8921.
- [61] M. Shin, J. Y. Shin, K. Kim, B. Yang, J. W. Han, N.-K. Kim, H. J. Cha, *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *563*, 168-176.
- [62] N. L. Venkatareddy, P. Wilke, N. Ernst, J. Horsch, M. Weber, A. Dallmann, H. G. Börner, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900501.
- [63] J. Saiz-Poseu, J. Mancebo-Aracil, F. Nador, F. Busque, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 696-714.
- [64] T. Utzig, P. Stock, M. Valtiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 9524-9528.
- [65] Y. Li, H. Liu, T. Wang, M. Qin, Y. Cao, W. Wang, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1466-1469.
- [66] P. Das, M. Reches, *Nanoscale* **2016**, *8*, 15309-15316.
- [67] Y. Li, M. Qin, Y. Li, Y. Cao, W. Wang, *Langmuir* **2014**, *30*, 4358-4366.
- [68] H. Lee, N. F. Scherer, P. B. Messersmith, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 12999-13003.
- [69] J. Yang, M. A. Cohen Stuart, M. Kamperman, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8271-8298.
- [70] S. W. Weidman, E. T. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5820-5827.
- [71] M. Yu, J. Hwang, T. J. Deming, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5825-5826.
- [72] B. P. Lee, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1038-1047.
- [73] P. Bovicelli, R. Antonioletti, A. Onori, G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 635-639.
- [74] M. Saeed, E. Rogan, E. Cavalieri, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4449-4451.
- [75] F. Zhang, P. W. Fan, X. Liu, L. Shen, R. B. van Breemen, J. L. Bolton, *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 53-62.
- [76] P. Deng, D. Zhong, F. Nan, S. Liu, D. Li, T. Yuan, X. Chen, J. Zheng, *Chem. Res. Toxicol.* **2010**, *23*, 1617-1628.
- [77] H. Matsumoto, M. Yamashita, T. Tahara, S. Hayakawa, S.-i. Wada, K. Tomioka, A. Iida, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 4133-4144.
- [78] S. Ito, G. Prota, *Experientia* **1977**, *33*, 1118-1119.
- [79] S. Jus, V. Kokol, G. M. Guebitz, *Enzyme Microb. Technol.* **2008**, *42*, 535-542.
- [80] W.-Z. Qiu, Q.-Z. Zhong, Y. Du, Y. Lv, Z.-K. Xu, *Green Chem.* **2016**, *18*, 6205-6208.
- [81] Y. Zhong, J. Wang, Z. Yuan, Y. Wang, Z. Xi, L. Li, Z. Liu, X. Guo, *Colloids Surf., B* **2019**, *179*, 462-469.
- [82] P. Wilke, N. Helfricht, A. Mark, G. Papastavrou, D. Faivre, H. G. Börner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12667-12674.
- [83] S. Ito, T. Kato, K. Shinpo, K. Fujita, *Biochem. J.* **1984**, *222*, 407-411.
- [84] K. Marumo, J. H. Waite, *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1986**, *872*, 98-103.
- [85] A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, D. P. Stack T., S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 5398-5401.
- [86] V. Lykourinou, L. J. Ming, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 375-381.
- [87] J. D. More, N. S. Finney, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3001-3003.
- [88] A. Ozanne, L. Pouységu, D. Depernet, B. François, S. Quideau, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2903-2906.
- [89] M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019-8022.
- [90] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, G. Palmisano, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7272-7276.
- [91] A. Schulze, A. Giannis, *Synthesis* **2006**, *2006*, 257-260.
- [92] R. Bernini, M. Barontini, F. Crisante, M. C. Ginnasi, R. Saladino, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6519-6521.
- [93] R. Bernini, F. Crisante, M. Barontini, G. Fabrizi, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3838-3842.

- [94] D. Magdziak, A. A. Rodriguez, R. W. Van De Water, T. R. R. Pettus, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 285-288.
- [95] Y. Huang, J. Zhang, T. R. R. Pettus, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5841-5844.
- [96] M. De Lucia, L. Panzella, A. Pezzella, A. Napolitano, M. d'Ischia, *Chem. Res. Toxicol.* **2008**, *21*, 2407-2413.
- [97] D. E. Stack, B. Mahmud, *Synth. Commun.* **2018**, *48*, 161-167.
- [98] A. Pezzella, L. Lista, A. Napolitano, M. d'Ischia, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3541-3544.
- [99] P. Sun, J. Wang, X. Yao, Y. Peng, X. Tu, P. Du, Z. Zheng, X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12495-12504.
- [100] H. S. Kim, H. O. Ham, Y. J. Son, P. B. Messersmith, H. S. Yoo, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3940-3949.
- [101] B. K. Ahn, S. Das, R. Linstadt, Y. Kaufman, N. R. Martinez-Rodriguez, R. Mirshafian, E. Kesselman, Y. Talmon, B. H. Lipshutz, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8663.
- [102] S. Roston, *J. Biol. Chem.* **1960**, *235*, 1002-1004.
- [103] T. Kato, S. Ito, K. Fujita, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1986**, *881*, 415-421.
- [104] H. M. Bolt, H. Kappus, *J. Steroid Biochem.* **1974**, *5*, 179-184.
- [105] G. N. L. Jameson, J. Zhang, R. F. Jameson, W. Linert, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 777-782.
- [106] L. Panzella, L. Verotta, L. Goya, S. Ramos, M. A. Martín, L. Bravo, A. Napolitano, M. d'Ischia, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 1710-1717.
- [107] H. Zhao, J. H. Waite, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 26150-26158.
- [108] A. M. Christensen, J. Schaefer, K. J. Kramer, T. D. Morgan, T. L. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6799-6802.
- [109] K. J. Kramer, M. R. Kanost, T. L. Hopkins, H. Jiang, Y. C. Zhu, R. Xu, J. L. Kerwin, F. Turecek, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 385-392.
- [110] H. G. Börner, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 811-851.
- [111] Y. K. Jo, H. J. Kim, Y. Jeong, K. I. Joo, H. J. Cha, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800068.
- [112] J. Wang, T. Scheibel, *Biotechnol. J.* **2018**, *13*, e1800146.
- [113] H. J. Cha, D. S. Hwang, S. Lim, *Biotechnol. J.* **2008**, *3*, 631-638.
- [114] K. Graumann, A. Premstaller, *Biotechnol. J.* **2006**, *1*, 164-186.
- [115] T. Dingermann, *Biotechnol. J.* **2008**, *3*, 90-97.
- [116] D. C. Andersen, L. Krummen, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2002**, *13*, 117-123.
- [117] N. Budisa, T. Schneider, *ChemBioChem* **2019**, *20*, 2163-2190.
- [118] R. Strausberg, R. Link, *Trends Biotechnol.* **1990**, *8*, 53-57.
- [119] D. R. Filpula, S. M. Lee, R. P. Link, S. L. Strausberg, R. L. Strausberg, *Biotechnol. Prog.* **1990**, *6*, 171-177.
- [120] M. Kitamura, K. Kawakami, N. Nakamura, K. Tsumoto, H. Uchiyama, Y. Ueda, I. Kumagai, T. Nakaya, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 729-736.
- [121] B. Yang, D. G. Kang, J. H. Seo, Y. S. Choi, H. J. Cha, *Biofouling* **2013**, *29*, 483-490.
- [122] D. S. Hwang, Y. Gim, H. J. Yoo, H. J. Cha, *Biomaterials* **2007**, *28*, 3560-3568.
- [123] Y. S. Choi, Y. J. Yang, B. Yang, H. J. Cha, *Microb. Cell Fact.* **2012**, *11*, 139.
- [124] S. Lim, K. R. Kim, Y. S. Choi, D. K. Kim, D. Hwang, H. J. Cha, *Biotechnol. Prog.* **2011**, *27*, 1390-1396.
- [125] M. G. Hoesl, N. Budisa, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2012**, *23*, 751-757.
- [126] Y. Zheng, M. J. Lajoie, J. S. Italia, M. A. Chin, G. M. Church, A. Chatterjee, *Mol. Biosyst.* **2016**, *12*, 1746-1749.
- [127] B. Yang, N. Ayyadurai, H. Yun, Y. S. Choi, B. H. Hwang, J. Huang, Q. Lu, H. Zeng, H. J. Cha, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 13360-13364.

- [128] L. Alfonta, Z. Zhang, S. Uryu, J. A. Loo, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14662-14663.
- [129] M. Hauf, F. Richter, T. Schneider, T. Faidt, B. M. Martins, T. Baumann, P. Durkin, H. Dobbek, K. Jacobs, A. Moglich, N. Budisa, *ChemBioChem* **2017**, *18*, 1819-1823.
- [130] H. G. Silverman, F. F. Roberto, Cloning and expression of recombinant adhesive protein mefp-2 of the blue mussel, *Mytilus Edulis*, US2006/0029996A1, Feb. 9, **2006**
- [131] H. G. Silverman, F. F. Roberto, Cloning and expression of recombinant adhesive protein mefp-1 of the blue mussel, *Mytilus Edulis*, US 6,987,170 B1 Jan. 17, **2005**
- [132] D. S. Hwang, H. J. Yoo, J. H. Jun, W. K. Moon, H. J. Cha, *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, *70*, 3352-3359.
- [133] D. S. Hwang, Y. Gim, H. J. Cha, *Biotechnol. Prog.* **2005**, *21*, 965-970.
- [134] D. s. M. M. Jaradat, *Amino Acids* **2017**, *50*, 39-68.
- [135] R. Behrendt, P. White, J. Offer, *J. Pept. Sci.* **2016**, *22*, 4-27.
- [136] A. R. Statz, R. J. Meagher, A. E. Barron, P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7972-7973.
- [137] K. H. Lau, C. Ren, T. S. Sileika, S. H. Park, I. Szleifer, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, *28*, 16099-16107.
- [138] H. Yamamoto, T. Hayakawa, *Biopolymers* **1979**, *18*, 3067-3076.
- [139] H. Yamamoto, T. Hayakawa, *Biopolymers* **1982**, *21*, 1137-1151.
- [140] H. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 613-618.
- [141] H. Yamamoto, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1987**, *1*, 177-183.
- [142] H. Tatehata, A. Mochizuki, T. Kawashima, S. Yamashita, H. Yamamoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 929-937.
- [143] B. P. Lee, C.-Y. Chao, F. N. Nunalee, E. Motan, K. R. Shull, P. B. Messersmith, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1740-1748.
- [144] H. Yamamoto, T. Hayakawa, *Polymer* **1978**, *19*, 963-968.
- [145] T. H. Anderson, J. Yu, A. Estrada, M. U. Hammer, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4196-4205.
- [146] K. Numata, P. J. Baker, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 3206-3212.
- [147] Z. Liu, B.-H. Hu, P. B. Messersmith, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5519-5521.
- [148] E. Faure, C. Falentin-Daudré, C. Jérôme, J. Lyskawa, D. Fournier, P. Woisel, C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 236-270.
- [149] A. Statz, J. Finlay, J. Dalsin, M. Callow, J. A. Callow, P. B. Messersmith, *Biofouling* **2006**, *22*, 391-399.
- [150] V. S. Wilms, H. Bauer, C. Tonhauser, A. M. Schilmann, M. C. Muller, W. Tremel, H. Frey, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 193-199.
- [151] P.-X. Wang, Y.-S. Dong, X.-W. Lu, J. Du, Z.-Q. Wu, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5563-5570.
- [152] C. d. Zobrist, J. Sobocinski, J. I. Lyskawa, D. Fournier, V. r. Miri, M. Traisnel, M. Jimenez, P. Woisel, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5883-5892.
- [153] J. Liu, W. Yang, H. M. Zareie, J. J. Gooding, T. P. Davis, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2931-2939.
- [154] M. Chanana, S. Jahn, R. Georgieva, J.-F. o. Lutz, H. Bäumler, D. Wang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1906-1914.
- [155] M. Arslan, T. N. Gevrek, J. Lyskawa, S. Szunerits, R. Boukherroub, R. Sanyal, P. Woisel, A. Sanyal, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5124-5134.
- [156] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [157] A. S. Goldmann, C. Schodel, A. Walther, J. Yuan, K. Loos, A. H. Muller, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1608-1615.

- [158] E. Pozo-Torres, C. Caro, A. Avasthi, J. M. Paez-Munoz, M. L. Garcia-Martin, I. Fernandez, M. Pernia Leal, *Soft Matter* **2020**, *16*, 3257-3266.
- [159] M. A. Watson, J. Lyskawa, C. Zobrist, D. Fournier, M. Jimenez, M. Traisnel, L. Gengembre, P. Woisel, *Langmuir* **2010**, *26*, 15920-15924.
- [160] C. M. Preuss, M. M. Zieger, C. Rodriguez-Emmenegger, N. Zydziak, V. Trouillet, A. S. Goldmann, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1169-1173.
- [161] H. Watanabe, A. Fujimoto, R. Yamamoto, J. Nishida, M. Kobayashi, A. Takahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3648-3653.
- [162] Q. Ye, X. Wang, S. Li, F. Zhou, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5554-5560.
- [163] J. Kuang, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, *28*, 7258-7266.
- [164] X. Fan, L. Lin, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15843-15847.
- [165] X. Fan, L. Lin, P. B. Messersmith, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2443-2448.
- [166] Y. Su, T. Feng, W. Feng, Y. Pei, Z. Li, J. Huo, C. Xie, X. Qu, P. Li, W. Huang, *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, e1900268.
- [167] Q. Ye, W. Zhao, W. Yang, X. Pei, F. Zhou, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1700085.
- [168] Y. Oz, M. Arslan, T. N. Gevrek, R. Sanyal, A. Sanyal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 19813-19826.
- [169] Q. Ye, X. Wang, H. Hu, D. Wang, S. Li, F. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7677-7683.
- [170] J. Wang, J. Wei, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *382*, 202-216.
- [171] X. Fan, L. Lin, P. B. Messersmith, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1198-1204.
- [172] L. M. Hamming, X. W. Fan, P. B. Messersmith, L. C. Brinson, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2042-2048.
- [173] G. Marcelo, A. Muñoz-Bonilla, J. Rodríguez-Hernández, M. Fernández-García, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 558-567.
- [174] S. Kim, J.-M. Moon, J. S. Choi, W. K. Cho, S. M. Kang, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4099-4105.
- [175] C. J. Kastrup, M. Nahrendorf, J. L. Figueiredo, H. Lee, S. Kambhampati, T. Lee, S. W. Cho, R. Gorbatov, Y. Iwamoto, T. T. Dang, P. Dutta, J. H. Yeon, H. Cheng, C. D. Pritchard, A. J. Vegas, C. D. Siegel, S. MacDougall, M. Okonkwo, A. Thai, J. R. Stone, A. J. Coury, R. Weissleder, R. Langer, D. G. Anderson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 21444-21449.
- [176] S. Yan, W. Wang, X. Li, J. Ren, W. Yun, K. Zhang, G. Li, J. Yin, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 6377-6390.
- [177] J. H. Ryu, J. S. Choi, E. Park, M. R. Eom, S. Jo, M. S. Lee, S. K. Kwon, H. Lee, *J. Controlled Release* **2020**, *317*, 57-66.
- [178] K. Kim, K. Kim, J. H. Ryu, H. Lee, *Biomaterials* **2015**, *52*, 161-170.
- [179] C. Shi, X. Chen, Z. Zhang, Q. Chen, D. Shi, D. Kaneko, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2020**, *31*, 491-503.
- [180] D. Wang, J. Zhang, Y. Zhong, M. Chu, W. Chang, Z. Yao, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 18904-18912.
- [181] Z. Tang, M. Zhao, Y. Wang, W. Zhang, M. Zhang, H. Xiao, L. Huang, L. Chen, X. Ouyang, H. Zeng, H. Wu, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *144*, 127-134.
- [182] Y. Fu, P. Ren, F. Wang, M. Liang, W. Hu, N. Zhou, Z. Lu, T. Zhang, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 2148-2154.
- [183] R. Lv, Z. Bei, Y. Huang, Y. Chen, Z. Zheng, Q. You, C. Zhu, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, e1900450.
- [184] H. Lee, Y. Lee, A. R. Statz, J. Rho, T. G. Park, P. B. Messersmith, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1619-1623.

- [185] Y. Zhou, L. Kang, Z. Yue, X. Liu, G. G. Wallace, *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *3*, 628-638.
- [186] X. Han, G. Meng, Q. Wang, L. Cui, H. Wang, J. Wu, Z. Liu, X. Guo, *J. Biomater. Appl.* **2019**, *33*, 915-923.
- [187] M. H. Kim, J. N. Lee, J. Lee, H. Lee, W. H. Park, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2020**, *6*, 3103-3113.
- [188] M. Guvendiren, D. A. Brass, P. B. Messersmith, K. R. Shull, *J. Adhes.* **2009**, *85*, 631-645.
- [189] S. Saxer, C. Portmann, S. Tosatti, K. Gademann, S. Zürcher, M. Textor, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1050-1060.
- [190] N. Hadjesfandiari, M. Weinhart, J. N. Kizhakkedathu, R. Haag, D. E. Brooks, *Adv. Healthcare Mater.* **2018**, *7*, 1700839.
- [191] H. Lee, K. D. Lee, K. B. Pyo, S. Y. Park, H. Lee, *Langmuir* **2010**, *26*, 3790-3793.
- [192] J. L. Murphy, L. Vollenweider, F. Xu, B. P. Lee, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2976-2984.
- [193] S. Kim, T. Gim, Y. Jeong, J. H. Ryu, S. M. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 7626-7631.
- [194] D. G. Barrett, G. G. Bushnell, P. B. Messersmith, *Adv. Healthcare Mater.* **2013**, *2*, 745-755.
- [195] C. Schlaich, L. Yu, L. Cuellar Camacho, Q. Wei, R. Haag, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 7446-7454.
- [196] L. Q. Xu, H. Jiang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, G. D. Fu, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 920-927.
- [197] L. Li, B. Yan, J. Yang, L. Chen, H. Zeng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1294-1299.
- [198] B. Wang, J. S. Lee, Y.-S. Jeon, J. Kim, J.-H. Kim, *Polym. Int.* **2018**, *67*, 557-565.
- [199] A. Li, Y. Mu, W. Jiang, X. Wan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9117-9120.
- [200] T. Kang, X. Banquy, J. Heo, C. Lim, N. A. Lynd, P. Lundberg, D. X. Oh, H. K. Lee, Y. K. Hong, D. S. Hwang, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, C. J. Hawker, *ACS Nano* **2016**, *10*, 930-937.
- [201] J. Heo, T. Kang, S. G. Jang, D. S. Hwang, J. M. Spruell, K. L. Killops, J. H. Waite, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20139-20145.
- [202] Y. Mu, X. Wan, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 545-550.
- [203] Y. Mu, Z. Wu, Y. Ma, J. Zheng, W. Zhang, Z. Sun, X. Wang, D. Pei, L. Li, W. Jiang, J. Hou, X. Wan, *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 1742-1752.
- [204] M. Puertas-Bartolome, B. Vazquez-Lasa, J. San Roman, *Polymers* **2018**, *10*, 768.
- [205] S. H. Kim, S. Lee, I. In, S. Y. Park, *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48*, 995-1001.
- [206] G. Westwood, T. N. Horton, J. J. Wilker, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3960-3964.
- [207] C. R. Matos-Perez, J. D. White, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9498-9505.
- [208] H. J. Meredith, C. L. Jenkins, J. J. Wilker, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3259-3267.
- [209] C. L. Jenkins, H. J. Meredith, J. J. Wilker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5091-5096.
- [210] M. A. North, C. A. Del Grosso, J. J. Wilker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7866-7872.
- [211] K. Niederer, C. Schüll, D. Leibig, T. Johann, H. Frey, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1655-1665.
- [212] B. Klöckner, K. Niederer, A. Fokina, H. Frey, R. Zentel, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3779-3788.
- [213] K. Degawa, A. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 928-931.
- [214] J. Yang, J. Keijsers, M. van Heek, A. Stuijver, M. A. Cohen Stuart, M. Kamperman, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3121-3130.

- [215] J. D. White, J. J. Wilker, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5085-5088.
- [216] B. K. Ahn, D. W. Lee, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 867-872.
- [217] S. Qiu, J. Zhuang, S. Jin, N. L. Yang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10748-10751.
- [218] J. Nishida, M. Kobayashi, A. Takahara, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1058-1065.
- [219] N. Patil, C. Falentin-Daudré, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2919-2933.
- [220] I. Dobryden, M. Steponaviciute, V. Klimkevicius, R. Makuska, A. Dédinaité, X. Liu, R. W. Corkery, P. M. Claesson, *Langmuir* **2019**, *35*, 15515-15525.
- [221] D. Gan, T. Xu, W. Xing, X. Ge, L. Fang, K. Wang, F. Ren, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805964.
- [222] B. D. B. Tiu, P. Delparastan, M. R. Ney, M. Gerst, P. B. Messersmith, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 28296-28306.
- [223] T. Harper, R. Slegeris, I. Pramudya, H. Chung, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 1830-1839.
- [224] H. Chung, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9666-9673.
- [225] H. Yan, L. Li, Z. Wang, Y. Wang, M. Guo, X. Shi, J.-M. Yeh, P. Zhang, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2019**, *6*, 634-646.
- [226] W. Hu, S. Lu, Z. Zhang, L. Zhu, Y. Wen, T. Zhang, Z. Ji, *Biomater. Sci.* **2019**, *7*, 1323-1334.
- [227] M. S. Grewal, H. Yabu, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 4058-4063.
- [228] Y. Zhao, Y. Wu, L. Wang, M. Zhang, X. Chen, M. Liu, J. Fan, J. Liu, F. Zhou, Z. Wang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2218.
- [229] H. Chung, P. Glass, J. M. Pothén, M. Sitti, N. R. Washburn, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 342-347.
- [230] S. Lamping, T. Otremba, B. J. Ravoo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 2474-2478.
- [231] Y. Zhang, Y. Zhao, S. Xia, L. Tao, Y. Wei, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, e1900533.
- [232] X. Zhang, H. Liu, L. Yue, J. He, Y. Bai, *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *167*, 130-138.
- [233] D. Payra, M. Naito, Y. Fujii, N. L. Yamada, S. Hiromoto, A. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15977-15984.
- [234] Y. Saito, T. Kawano, M. Shimomura, H. Yabu, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 630-634.
- [235] R. Zhang, H. Peng, T. Zhou, Y. Yao, X. Zhu, B. Bi, X. Zhang, B. Liu, L. Niu, W. Wang, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 2883-2889.
- [236] A. B. Asha, Y. Chen, H. Zhang, S. Ghaemi, K. Ishihara, Y. Liu, R. Narain, *Langmuir* **2019**, *35*, 1621-1630.
- [237] A. Charlot, V. Sciannaméa, S. Lenoir, E. Faure, R. Jérôme, C. Jérôme, C. Van De Weert, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet, A.-S. Duwez, C.-A. Fustin, C. Detrembleur, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4117-4125.
- [238] X. Wang, Q. Ye, J. Liu, X. Liu, F. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *351*, 261-266.
- [239] B. J. Sparks, E. F. T. Hoff, L. P. Hayes, D. L. Patton, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3633-3642.
- [240] C. L. Jenkins, H. M. Siebert, J. J. Wilker, *Macromolecules* **2017**, *50*, 561-568.
- [241] Y. Xu, Q. Liu, A. Narayanan, D. Jain, A. Dhinojwala, A. Joy, *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1700506.
- [242] S. Kaur, A. Narayanan, S. Dalvi, Q. Liu, A. Joy, A. Dhinojwala, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 1420-1429.

- [243] X. Lu, S. Shi, H. Li, E. Gerhard, Z. Lu, X. Tan, W. Li, K. M. Rahn, D. Xie, G. Xu, F. Zou, X. Bai, J. Guo, J. Yang, *Biomaterials* **2020**, 232, 119719.
- [244] I. Manolakis, B. A. Noordover, R. Vendamme, W. Eevers, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 71-76.
- [245] S. Panchireddy, B. Grignard, J.-M. Thomassin, C. Jerome, C. Detrembleur, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 14936-14944.
- [246] E. Filippidi, T. R. Cristiani, C. D. Eisenbach, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, B. K. Ahn, M. T. Valentine, *Science* **2017**, 358, 502-505.
- [247] L. Q. Xu, D. Pranantyo, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, S. L.-M. Teo, G. D. Fu, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 493-501.
- [248] B. Peng, X. Lai, L. Chen, X. Lin, C. Sun, L. Liu, S. Qi, Y. Chen, K. W. Leong, *ACS Omega* **2017**, 2, 6053-6062.
- [249] Y. Liu, A. Demirci, H. Zhu, J. Cai, S. Yamamoto, A. Watanabe, T. Miyashita, M. Mitsuishi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 8903-8910.
- [250] P. Zhao, C. Yin, Y. Zhang, X. Chen, B. Yang, J. Xia, L. Bian, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 12463-12471.
- [251] Q. Wei, X. Wang, F. Zhou, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 2129-2137.
- [252] H. M. Siebert, J. J. Wilker, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 13315-13323.
- [253] X. Sha, C. Zhang, M. Qi, L. Zheng, B. Cai, F. Chen, Y. Wang, Y. Zhou, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, e2000055.
- [254] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, 318, 426-430.
- [255] A. Postma, Y. Yan, Y. Wang, A. N. Zelikin, E. Tjipto, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3042-3044.
- [256] K. R. Yoon, K. A. Lee, S. Jo, S. H. Yook, K. Y. Lee, I.-D. Kim, J. Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1806929.
- [257] D. Zhao, J. F. Kim, G. Ignacz, P. Pogany, Y. M. Lee, G. Szekely, *ACS Nano* **2019**, 13, 125-133.
- [258] R. A. Zangmeister, T. A. Morris, M. J. Tarlov, *Langmuir* **2013**, 29, 8619-8628.
- [259] J. Dai, M. Liang, P. Ren, Y. Fu, F. Wang, X. Ge, T. Zhang, *Mater. Lett.* **2020**, 266, 127487.
- [260] Q. Gao, X. Li, W. Yu, F. Jia, T. Yao, Q. Jin, J. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 2999-3010.
- [261] L. Han, K. Liu, M. Wang, K. Wang, L. Fang, H. Chen, J. Zhou, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1704195.
- [262] H. Lee, J. Rho, P. B. Messersmith, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 431-434.
- [263] X. Zhang, M. Liu, Y. Zhang, B. Yang, Y. Ji, L. Feng, L. Tao, S. Li, Y. Wei, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12153-12155.
- [264] Y. Cao, X. Zhang, L. Tao, K. Li, Z. Xue, L. Feng, Y. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 4438-4442.
- [265] K. Wang, Y. Dong, Y. Yan, S. Zhang, J. Li, *RSC Adv.* **2017**, 7, 29149-29158.
- [266] X. Liao, H. Li, X. Su, H. Zhan, X. Lai, X. Zeng, *J. Mater. Sci.* **2018**, 54, 3648-3660.
- [267] J. Zhao, D. Li, H. Han, J. Lin, J. Yang, Q. Wang, X. Feng, N. Yang, Y. Zhao, L. Chen, *Langmuir* **2019**, 35, 2630-2638.
- [268] Z. Ma, X. Jia, J. Hu, Z. Liu, H. Wang, F. Zhou, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 12232-12237.
- [269] Z. Y. Ma, X. Jia, G. X. Zhang, J. M. Hu, X. L. Zhang, Z. Y. Liu, H. Y. Wang, F. Zhou, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 5474-5482.
- [270] Y. Song, G. Ye, Y. Lu, J. Chen, J. Wang, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 382-386.

- [271] H. Huang, M. Liu, D. Xu, L. Mao, Q. Huang, F. Deng, J. Tian, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, *Mater. Sci. Eng., C* **2020**, *106*, 110157.
- [272] D. Perrot, C. Croutxe-Barghorn, X. Allonas, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2635-2638.
- [273] S. M. Kang, N. S. Hwang, J. Yeom, S. Y. Park, P. B. Messersmith, I. S. Choi, R. Langer, D. G. Anderson, H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2949-2955.
- [274] J. Zhang, L. Zhang, J. Zhao, W. Qu, Z. Wang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 5080-5089.
- [275] C. Zhang, L. Xiang, J. Zhang, L. Gong, L. Han, Z. K. Xu, H. Zeng, *Langmuir* **2019**, *35*, 5257-5263.
- [276] A. He, C. Zhang, Y. Lv, Q. Z. Zhong, X. Yang, Z. K. Xu, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1460-1465.
- [277] Z. Jia, P. Xiu, S.-I. Roohani-Esfahani, H. Zreiqat, P. Xiong, W. Zhou, J. Yan, Y. Cheng, Y. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4447-4469.
- [278] X. Liu, J. Kang, Y. Wang, W. Li, H. Guo, L. Xu, X. Guo, F. Zhou, X. Jia, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800160.
- [279] Z. Yang, Y. Yang, L. Zhang, K. Xiong, X. Li, F. Zhang, J. Wang, X. Zhao, N. Huang, *Biomaterials* **2018**, *178*, 1-10.
- [280] Q. Wei, F. Zhang, J. Li, B. Li, C. Zhao, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1430-1433.
- [281] F. Ponzio, J. Barthès, J. Bour, M. Michel, P. Bertani, J. Hemmerlé, M. d'Ischia, V. Ball, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4697-4705.
- [282] I. You, H. Jeon, K. Lee, M. Do, Y. C. Seo, H. A. Lee, H. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *46*, 379-385.
- [283] G. Wang, X. Huang, P. Jiang, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 43071.
- [284] J. Hong, D. G. Jwa, H. Ha, J. Kwak, M. Kim, S. M. Kang, *Langmuir* **2019**, *35*, 6898-6904.
- [285] J. Hong, S. Choi, D. G. Jwa, M. Kim, S. M. Kang, *Langmuir* **2020**, *36*, 1608-1614.
- [286] T. S. Sileika, D. G. Barrett, R. Zhang, K. H. Lau, P. B. Messersmith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 10766-10770.
- [287] Y. Xu, D. Guo, T. Li, Y. Xiao, L. Shen, R. Li, Y. Jiao, H. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *565*, 23-34.
- [288] B. García, J. Saiz-Poseu, R. Gras-Charles, J. Hernando, R. Alibés, F. Novio, J. Sedó, F. Busqué, D. Ruiz-Molina, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17616-17625.
- [289] Q. Lyu, J. Zhang, K. G. Neoh, C. Li Lin Chai, *Nanoscale* **2017**, *9*, 12409-12415.
- [290] J. H. Ryu, Y. Lee, W. H. Kong, T. G. Kim, T. G. Park, H. Lee, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 2653-2659.
- [291] Y. Lee, H. J. Chung, S. Yeo, C.-H. Ahn, H. Lee, P. B. Messersmith, T. G. Park, *Soft Matter* **2010**, *6*, 977-983.
- [292] I. Stefanov, D. Hinojosa-Caballero, S. Maspoch, J. Hoyo, T. Tzanov, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 7943-7953.
- [293] K. Wei, B. Senturk, M. T. Matter, X. Wu, I. K. Herrmann, M. Rottmar, C. Toncelli, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 47707-47719.
- [294] S. Arias, S. Amini, J. Horsch, M. Pretzler, A. Rompel, I. Melnyk, D. Sychev, A. Fery, H. G. Börner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 18495-18499.
- [295] M. Pretzler, A. Bijelic, A. Rompel, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1810.
- [296] J. Riedel, Bachelorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2018**.
- [297] J. M. Kohn, J. Riedel, J. Horsch, H. Stephanowitz, H. G. Börner, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, e1900431.
- [298] E. Adler, R. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 505-519.
- [299] F. J. R. Hird, J. R. Yates, *J. Sci. Food Agric.* **1961**, *12*, 89-95.
- [300] S. Haemers, G. J. M. Koper, G. Frens, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 632-640.
- [301] L. A. Burzio, J. H. Waite, *Biochemistry* **2000**, *39*, 11147-11153.

- [302] J. Yang, V. Saggiomo, A. H. Velders, M. A. Cohen Stuart, M. Kamperman, *PLoS One* **2016**, *11*, e0166490.
- [303] Y. S. Cheah, S. Santhanakrishnan, M. B. Sullivan, K. G. Neoh, C. L. L. Chai, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6543-6550.
- [304] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Band 1: Chemische Struktur und Synthesen, Vol. 1*, 6 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [305] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206-222.
- [306] M. C. Dixon, *J Biomol Tech* **2008**, *19*, 151-158.
- [307] F. Höök, B. Kasemo, T. Nylander, C. Fant, K. Sott, H. Elwing, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5796-5804.
- [308] C. Huber, I. Klimant, C. Krause, T. Werner, T. Mayr, O. S. Wolfbeis, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 196-202.
- [309] I. Steinhorn, G. Assaf, J. R. Gat, A. Nishry, A. Nissenbaum, M. Stiller, M. Beyth, D. Neev, R. Garber, G. M. Friedman, W. Weiss, *Science* **1979**, *206*, 55-57.
- [310] J. M. Krüger, C.-Y. Choi, F. Lossada, P. Wang, O. Löschke, D. Auhl, H. G. Börner, *Macromolecules* **2022**, *55*, 989-1002.
- [311] J. M. Krüger, H. G. Börner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 6408-6413.
- [312] E. C. A. (ECHA), ECHA - Substance Infocard: 4,4'-isopropylidenediphenol, <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.001.133>, European Chemicals Agency (ECHA) **11.04.2021**.
- [313] C. Hartmann, V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1727-1732.
- [314] J. B. Plumb, D. J. Harper, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*, 3.
- [315] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.
- [316] H. Tohma, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 111-124.
- [317] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. L. Zhong, K. Sugita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212-2220.
- [318] K. C. Nicolaou, K. Sugita, P. S. Baran, Y. L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221-2232.
- [319] A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1524-1552.
- [320] M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.* **2009**, 2086-2099.
- [321] P. Lecarpentier, S. Crosignani, B. Linclau, *Mol. Diversity* **2005**, *9*, 341-351.
- [322] N. N. Reed, M. Delgado, K. Hereford, B. Clapham, K. D. Janda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2047-2049.
- [323] H.-S. Jang, W.-J. Chung, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3731-3734.
- [324] H.-S. Jang, Y.-H. Kim, Y.-O. Kim, S.-M. Lee, J. W. Kim, W.-J. Chung, Y.-S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 29-36.
- [325] M. Mülbaier, A. Giannis, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4530-4532.
- [326] G. Sorg, A. Mengel, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4395-4397.
- [327] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537-4538.
- [328] M. Yoshida, H. Ono, Y. Mori, Y. Chuda, M. Mori, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4377-4381.
- [329] M. O. Ratnikov, L. E. Farkas, E. C. McLaughlin, G. Chiou, H. Choi, S. H. el-Khalafy, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2585-2593.
- [330] J. Pei, C.-C. Hsu, Y. Wang, K. Yu, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 43540-43545.
- [331] S. C. T. Nicklisch, J. E. Spahn, H. Zhou, C. M. Gruian, J. H. Waite, *Biochemistry* **2016**, *55*, 2022-2030.
- [332] G. P. Maier, C. M. Bernt, A. Butler, *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 332-339.
- [333] S. Ito, M. Sugumaran, K. Wakamatsu, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 6080.
- [334] B. A. Laurent, S. M. Grayson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2202-2013.

- [335] H. R. Kricheldorf, S. M. Weidner, F. Scheliga, *Macromol. Symp.* **2017**, *375*, 1600169.
- [336] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [337] S. N. Mthembu, A. Sharma, F. Albericio, B. G. de la Torre, *Chembiochem* **2020**, *21*, 1947-1954.
- [338] SciFinder, Substance Detail CAS: 14970-87-7, <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/61b24487ec34044e4452ee09/substanceDetails>, American Chemical Society, **09.12.2021**.
- [339] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Vol. 2, 6 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [340] M. Uchimiya, A. T. Stone, *Chemosphere* **2009**, *77*, 451-458.
- [341] C. W. Paul, *Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs)*, in *Handbook of Adhesion Technology*, **2011**, pp. 341-372.
- [342] N. Mills, M. Jenkins, S. Kukureka, *Molecular structures and polymer manufacture*, in *Plastics - Microstructure and Engineering Applications*, Elsevier, **2020**, pp. 13-31.
- [343] C. J. Cooksey, E. J. Land, F. A. P. Rushton, C. A. Ramsden, P. A. Riley, *Quant. Struct.-Act. Relat.* **1996**, *15*, 498-503.
- [344] L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams, *Introduction to Adhesive Bonding Technology*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 1-7.
- [345] C. Bruner, R. Dauskardt, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1117-1121.
- [346] L. F. M. da Silva, T. N. S. S. Rodrigues, M. A. V. Figueiredo, M. F. S. F. de Moura, J. A. G. Chousal, *J. Adhes.* **2006**, *82*, 1091-1115.
- [347] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 948-968.
- [348] E. M. Petrie, *Met. Finish.* **2008**, *106*, 55-57.
- [349] B. Duncan, *14 - Developments in testing adhesive joints*, in *Advances in Structural Adhesive Bonding* (Ed.: D. A. Dillard), Woodhead Publishing, **2010**, pp. 389-436.
- [350] G. D. Davis, *Surface Treatments of Selected Materials*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 147-177.
- [351] Zugscherversuch, <https://leitfaden.klebstoffe.com/6-5-1-zugscherversuch/>, Industrieverband Klebstoffe e.V., **24.03.2021**.
- [352] L. F. M. da Silva, *Failure Strength Tests*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 443-471.
- [353] Deutsches I. f. N. e.V., *DIN EN 1465:2009, Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2009**.
- [354] J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol., A* **1985**, *3*, 1027-1034.
- [355] I. Mathieson, R. H. Bradley, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**, *16*, 29-31.
- [356] S. Man Lung, L. Jing, M. Peng Cheng, J.-K. Kim, *J. Compos. Mater.* **2009**, *43*, 1537-1564.
- [357] X. Zhang, H. Liu, L. Yue, Y. Bai, J. He, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 7981-7997.
- [358] K. Sommer, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 590-599.
- [359] D. Freitag, G. Fengler, L. Morbitzer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1626-1638.
- [360] J. Schmidhauser, P. D. Sybert, *J. Macromol. Sci., Part C* **2007**, *41*, 325-367.
- [361] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

- [362] U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, *The Molten State*, in *Fundamental Polymer Science*, 2 ed., Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 201-250.
- [363] C. Juds, J. Schmidt, M. G. Weller, T. Lange, U. Beck, T. Conrad, H. G. Börner, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10624-10628.
- [364] S. A. Mian, L. M. Yang, L. C. Saha, E. Ahmed, M. Ajmal, E. Ganz, *Langmuir* **2014**, *30*, 6906-6914.
- [365] C. Cui, C. Fan, Y. Wu, M. Xiao, T. Wu, D. Zhang, X. Chen, B. Liu, Z. Xu, B. Qu, W. Liu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1905761.
- [366] J. Comyn, *Thermal Properties of Adhesives*, in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 415-442.
- [367] M. J. Kade, D. J. Burke, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 743-750.
- [368] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301-5338.
- [369] C. Resetco, B. Hendriks, N. Badi, F. Du Prez, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 1041-1053.
- [370] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4820-4870.
- [371] D. Hoch, Bachelorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2020**.
- [372] D. G. Barrett, T. S. Sileika, P. B. Messersmith, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7265-7268.
- [373] H. Ejima, J. J. Richardson, K. Liang, J. P. Best, M. P. van Koevreden, G. K. Such, J. Cui, F. Caruso, *Science* **2013**, *341*, 154-157.
- [374] G. Griffini, V. Passoni, R. Suriano, M. Levi, S. Turri, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1145-1154.
- [375] W. J. Mulder, R. J. A. Gosselink, M. H. Vingerhoeds, P. F. H. Harmsen, D. Eastham, *Ind. Crops Prod.* **2011**, *34*, 915-920.
- [376] M. Olivares, J. A. Guzmán, A. Natho, A. Saavedra, *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 157-165.
- [377] S. Zhao, M. M. Abu-Omar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1477-1493.
- [378] X. Ma, J. Chen, J. Zhu, N. Yan, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, e2000492.
- [379] J. H. Lora, W. G. Glasser, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 39-48.
- [380] M. G. Banwell, B. Pollard, X. Liu, L. A. Connal, *Chem. Asian. J.* **2021**, *16*, 604-620.
- [381] M. Y. Balakshin, E. A. Capanema, I. Sulaeva, P. Schlee, Z. Huang, M. Feng, M. Borghei, O. J. Rojas, A. Potthast, T. Rosenau, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1016-1036.
- [382] J. Becker, C. Wittmann, *Biotechnol. Adv.* **2019**, *37*, 107360.
- [383] K. T. Chung, T. Y. Wong, C. I. Wei, Y. W. Huang, Y. Lin, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1998**, *38*, 421-464.
- [384] Y. Zuo, *Talanta* **2002**, *57*, 307-316.
- [385] M. Koushki, N. Amiri-Dashatan, N. Ahmadi, H. A. Abbaszadeh, M. Rezaei-Tavirani, *Food Sci. Nutr.* **2018**, *6*, 2473-2490.
- [386] G. Bultosa, *Functional Foods: Overview*, in *Reference Module in Food Science*, Elsevier, **2016**.
- [387] K. Ercsey, E. Nagy-Scholz, S. Gergely, A. Salgó, *Chapter 6 - Lignan Analysis of Cereal Samples by GC/MS*, in *HEALTHGRAIN Methods* (Eds.: P. R. Shewry, J. L. Ward), AACC International Press, **2009**, pp. 53-57.
- [388] A. López-Biedma, C. Sánchez-Quesada, M. Delgado-Rodríguez, J. J. Gaforio, *J. Funct. Foods* **2016**, *26*, 36-47.
- [389] L. Lombardo, F. Grasso, F. Lanciano, S. Loria, E. Monetti, *Broad-Spectrum Health Protection of Extra Virgin Olive Oil Compounds*, in *Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 57*, Elsevier, **2018**, pp. 41-77.
- [390] Z. Stanic, *Plant Foods Hum. Nutr* **2017**, *72*, 1-12.

- [391] R. A. Sharma, A. J. Gescher, W. P. Steward, *Eur. J. Cancer* **2005**, *41*, 1955-1968.
- [392] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S. F. Koelewijn, G. T. Beckham, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 852-908.
- [393] C. S. Lancefield, H. L. J. Wienk, R. Boelens, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6348-6360.
- [394] M. Eberhardt, R. Mruk, R. Zentel, P. Théato, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1569-1575.
- [395] M. Eberhardt, P. Théato, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1488-1493.
- [396] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*, 6 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [397] A. Lampel, S. A. McPhee, H.-A. Park, G. G. Scott, S. Humagain, D. R. Hekstra, B. Yoo, P. W. J. M. Frederix, T.-D. Li, R. R. Abzalimov, S. G. Greenbaum, T. Tuttle, C. Hu, C. J. Bettinger, R. V. Ulijn, *Science* **2017**, *356*, 1064-1068.
- [398] S. M. M. Reddy, E. Rasslenberg, S. Sloan-Dennison, T. Hesketh, O. Silberbush, T. Tuttle, E. Smith, D. Graham, K. Faulds, R. V. Ulijn, N. Ashkenasy, A. Lampel, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2003511.
- [399] J. Xu, J. He, D. Fan, X. Wang, Y. Yang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8616-8624.
- [400] E. Schué, A. Kopyshv, J. F. Lutz, H. G. Börner, *J. Polym. Sci.* **2019**, *58*, 154-162.
- [401] P. Sun, J. a. Liu, Z. Zhang, K. Zhang, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2239-2244.
- [402] J. R. Montenegro-Burke, J. M. Bennett, J. A. McLean, D. M. Hercules, *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 677-681.
- [403] A. P. Thottumkara, M. S. Bowsher, T. K. Vinod, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2933-2936.
- [404] M. S. Akram Bhuiyan, J. D. Roland, B. Liu, M. Reaume, Z. Zhang, J. D. Kelley, B. P. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4631-4638.
- [405] Reaxys, Struktursuche für HS-R-SH und H₂N-R-NH₂, <https://www.reaxys.com/#/search/quick>, Elsevier Life Sciences IP Limited, **25.03.2021**.
- [406] K. Olofsson, V. Granskog, Y. Cai, A. Hult, M. Malkoch, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 26398-26405.
- [407] B. J. Smith, *SDS Polyacrylamide Gel Electrophoresis of Proteins*, in *Basic Protein and Peptide Protocols* (Ed.: J. M. Walker), Humana Press, Totowa, NJ, **1994**, pp. 23-34.
- [408] F. E. Grubbs, *Technometrics* **1969**, *11*, 1-21.
- [409] F. W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, 107 ed., De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [410] J. C. F. de Winter, *Pract. Assess. Res. Evaluation* **2013**, *18*, Article 10.
- [411] W. M. A. Niessen, *Cationization Mass Spectrometry for Condensed-Phase Samples*, in *Ion/Molecule Attachment Reactions: Mass Spectrometry* (Ed.: T. Fujii), Springer US, New York, **2015**.
- [412] J. A. Loo, C. S. Kaddis, *Direct Characterization of Protein Complexes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry and Ion Mobility Analysis*, in *Mass Spectrometry of Protein Interactions* (Ed.: K. M. Downard), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2007**, pp. 1-23.
- [413] L.-K. Zhang, B. N. Pramanik, *Mass Spectral Interpretation*, in *Mass Spectrometry in Drug Metabolism and Disposition* (Eds.: M. S. Lee, M. Zhu), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2011**, pp. 321-351.
- [414] M. I. Gibson, E. Fröhlich, H.-A. Klok, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4332-4345.

7 Abkürzungsverzeichnis

2K-Kleber	Zweikomponentenkleber
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
app.	apparent
Äquiv.	Äquivalente
ATRP	Atomübertragungspolymerisationen (atom transfer radical polymerization)
BDT	1,4-Butandithiol
BP-Ether	4,4'-Dihydroxydiphenylether
BP-Säure	4,4'-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure
BM	Benzylmercaptan
BMT	1,4-Benzendimethanthiol
BPA	Bisphenol A
BPAF	Bisphenol AF
BPB	Bisphenol B
BPE	Bisphenol E
BPF	Bisphenol F
BPFL	Bisphenol FL
BPM	Bisphenol M
BPS	Bisphenol S
BPZ	Bisphenol Z
CAGE	Catechol(acetonid)glycidylether
CP-AFM	Kolloidalrastersondenmikroskopie (colloidal probe atomic force microscopy)
CTA	Kettenübertragungsreagenz (chain-transfer-agent)
Đ	Dispersität
DC	Dichinon
DCA	Dichinon A
DCAF	Dichinon AF
DCB	Dichinon B
DCE	Dichinon E
DC-Ether	1,1'-Bis(3,4-dichinon)ether
DCF	Dichinon F
DCFL	Dichinon FL
DCM	Dichinon M
DCS	Dichinon S
DC-Säure	4,4'-Bis(3,4-dichinon)pentansäure
DCZ	Dichinon Z
DIPEA	N-Ethyl-N-(propan-2-yl)propan-2-amine
DMP	2,3-Dimercapto-1-propanol
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dopa	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin
DSC	dynamischer Differenzkalorimetrie
DT	Dithiol
DTT	Dithiothreitol
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid

EDET	2,2'-(Ethylendioxy)diethanthiol
EDT	Ethandithiol
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (electrospray ionization mass spectrometry)
FA	Ameisensäure (formic acid)
fp	Fußproteine
FPLC	schneller Protein-Flüssigkeitschromatographie (fast-protein liquid chromatography)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GDMA	Glycoldimercaptoacetat
GDMP	Glycoldimercaptopropionat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HATU	<i>O</i> -(7-Azabenzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluronium-hexafluorphosphat
HBTU	2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorphosphat
HDT	1,6-Hexandithiol
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HS-PEG-SH	α,ω -Bismercaptop-PEG
IBX	Iodoxybenzoesäure
MA	Methacrylat
MALDI-TOF-MS	Matrix-Assistierter Laser-Desorption-Ionisierungs Flugzeit Massenspektrometrie (matrix assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry)
Mfp	Muschelfußprotein (mussel foot protein)
MIPoly	Muschelinspirierte Polymerisation
M_p	Maximum einer Molekulargewichtsverteilung
M_w	massengemitteltes Molekulargewicht
NCA	<i>N</i> -Carboxyanhydriden
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
NOESY	Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy
<i>o</i> NB	<i>ortho</i> -Nitrobenzyl
OTS	orthogonale Translationssysteme
PA	Propylamid
PC	Polycarbonat
PDA	Polydopamin
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PFMA	Pentafluorophenylmethacrylat
Poly(AA-BB)	Polymer aus Dichinon X (AA-Monomer) und Dithiol (BB-Monomer)
Poly(PFMA)	Polypentafluorophenylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTM	posttranslationale Modifikation

PU	Polyurethan
QCM-D	Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsmessung (quartz crystal microbalance with dissipation monitoring)
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation (reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization)
rel. Int.	relative Intensität
ROMP	Ringöffnende Methathese-Polymerisation (ring-opening metathesis polymerization)
SDS-PAGE	Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamidgelelektrophorese
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscope)
SPPS	Festphasenpeptidsynthese (solid phase peptide synthesis)
TCC	Thiol-Catechol-Verknüpfung (thiol-catechol-connectivity)
TES	Triethylsilan
TFA	Trifluoressigsäure
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TT	Trithiol
UPLC	Ultraleistungsflüssigkeitschromatographie
UW	Unterwasser
VA	Vanillylamin
WW	Wechselwirkungen

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren der Peptidsynthesen

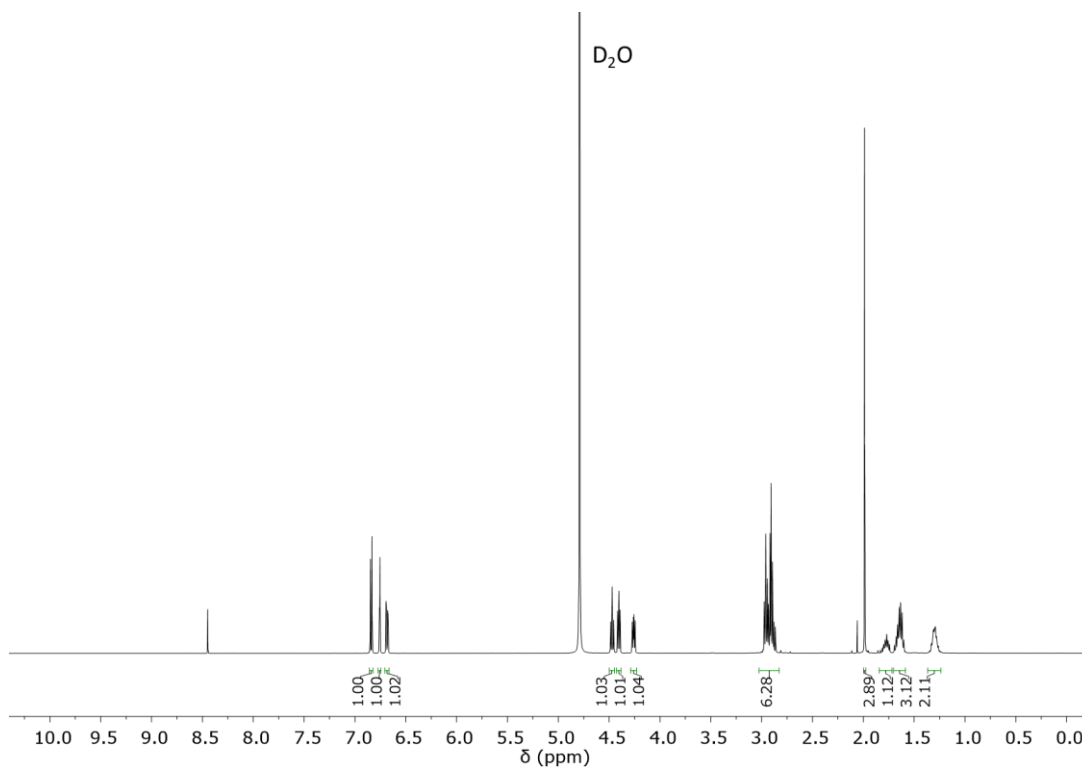


Abbildung A 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Peptids Y*KC in D_2O .

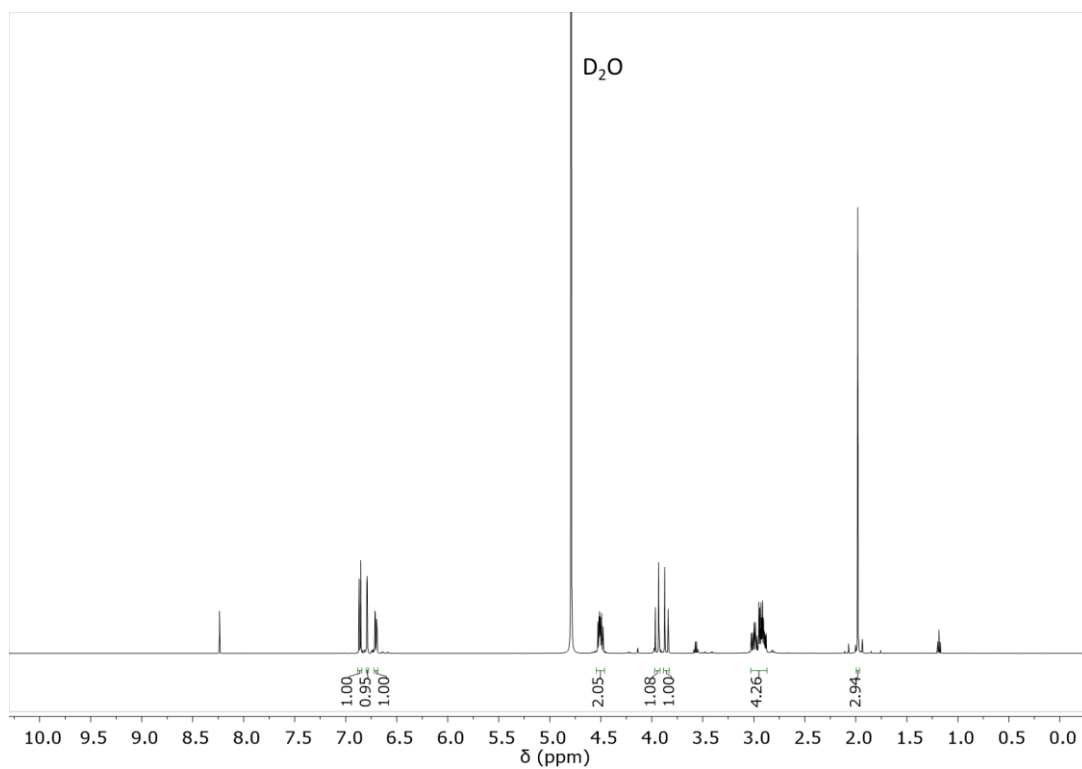
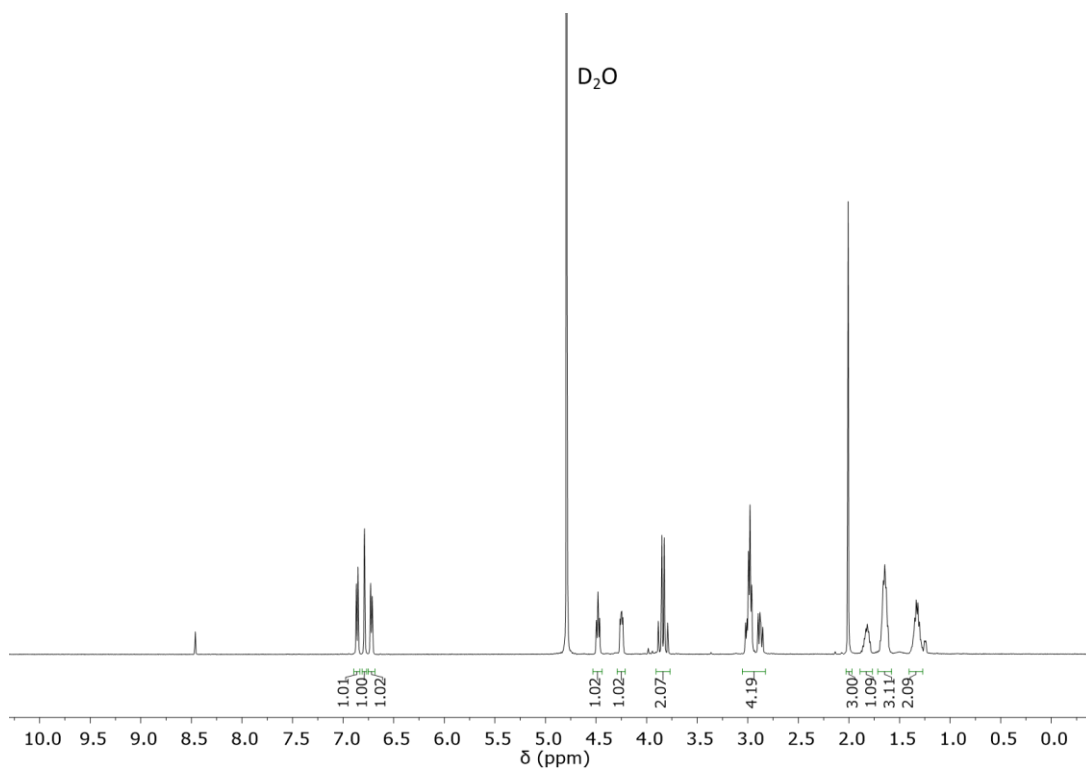
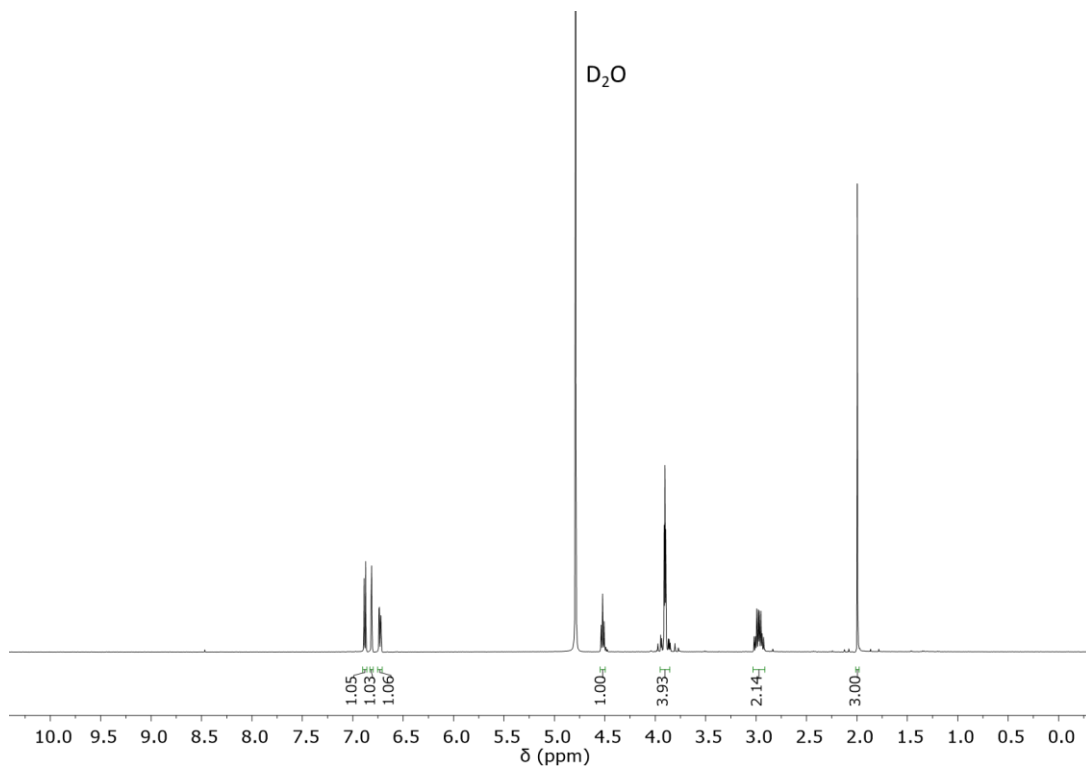


Abbildung A 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Peptids Y*GC in D_2O .

Abbildung A 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Peptids Y*KG in D_2O .Abbildung A 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Peptids Y*GG in D_2O .

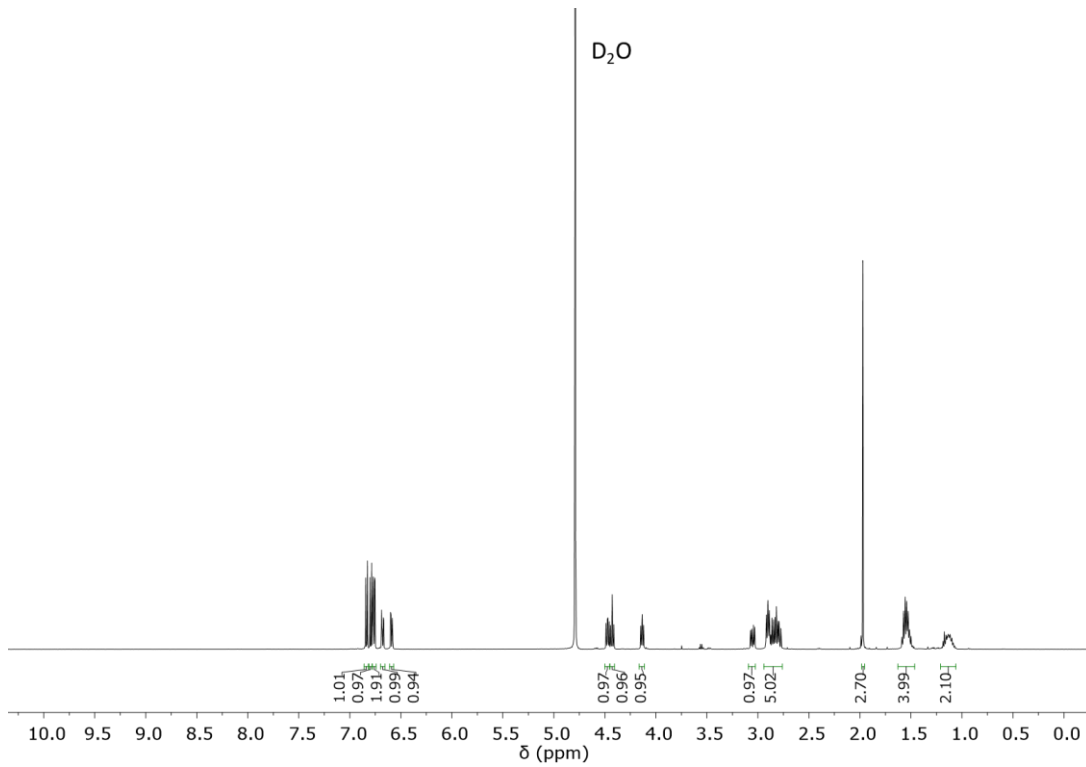


Abbildung A 5. ¹H-NMR-Spektrum des Peptids Y*KY* in D₂O.

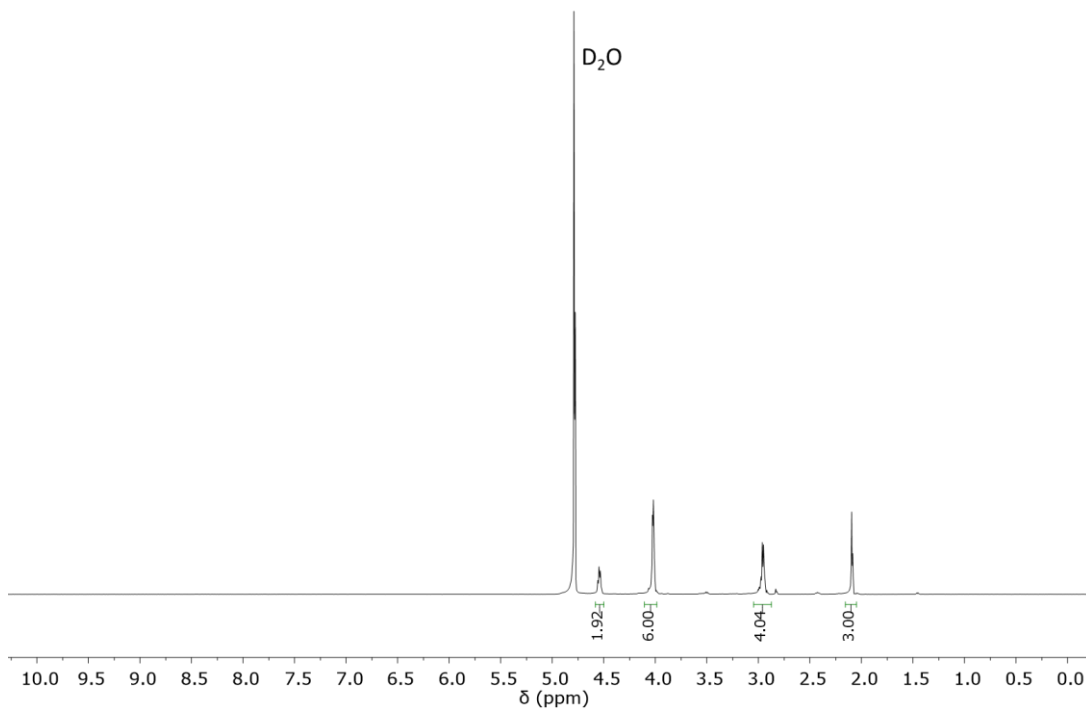
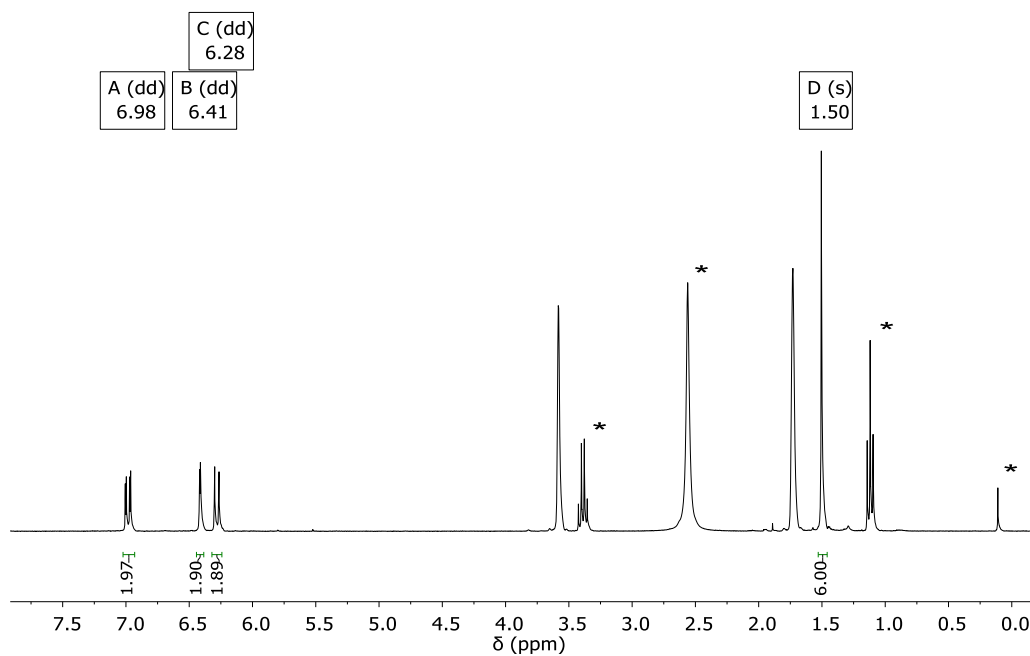
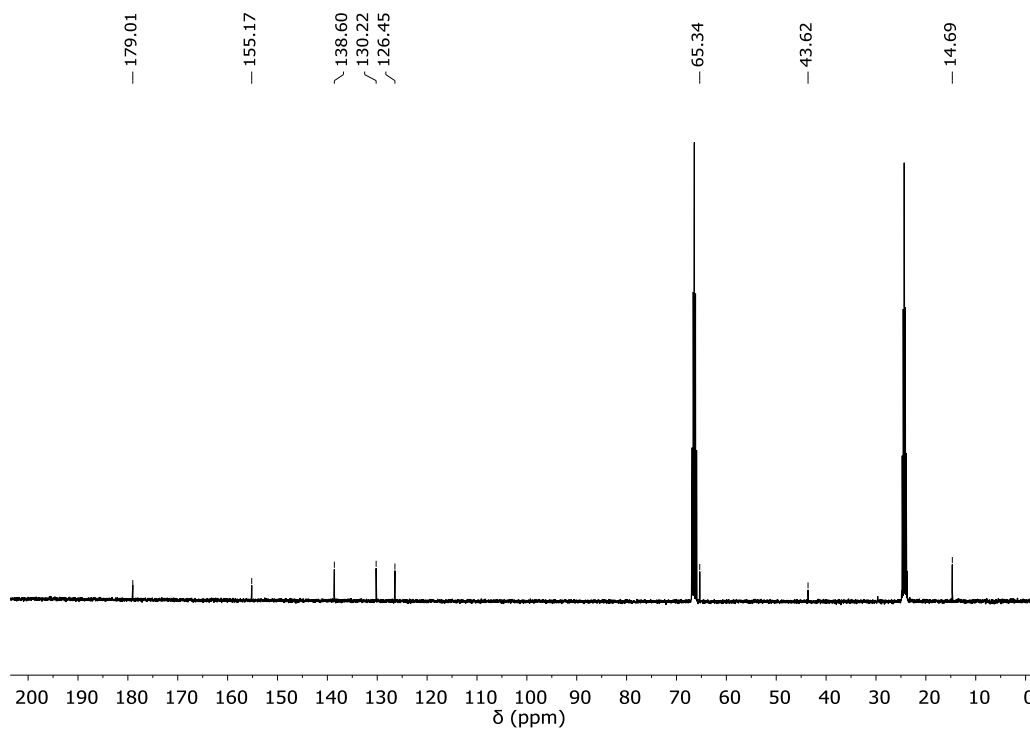


Abbildung A 6. ¹H-NMR-Spektrum des Peptids CGGGC in D₂O.

8.2 NMR-Spektrum der Oxidation von BPA mit p-IBX in THF-d₈

Vergl. Abschnitt 5.10.1

Abbildung A 7. ¹H-NMR-Spektrum des BQA, oxidiert mittels p-IBX in THF-d₈. Die mit (*) gekennzeichneten Signale stammen aus dem p-IBX und werden auch in der Probe ohne Bisquinon A gefunden.Abbildung A 8. ¹³C-NMR-Spektrum des BQA, oxidiert mittels p-IBX in THF-d₈.

8.3 UPLC-Chromatogramm der Bisphenol A Vergleichssubstanz

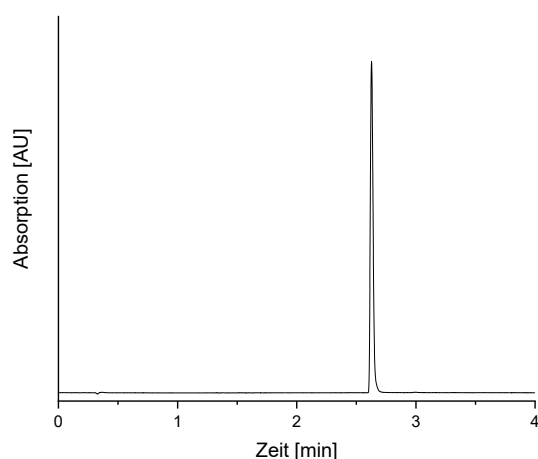


Abbildung A 9. UPLC-ESI-MS Chromatogramme (bei 280 nm) der BPA Vergleichssubstanz mit $t_R = 2,63$ min (Gradient: 10-90 % Acetonitril).

8.4 UPLC-Chromatogramme der Untersuchung der Michael-artigen Addition von Monothiolen an DCA in NMP, Methanol und THF

Vergl. Abschnitt 5.10.6

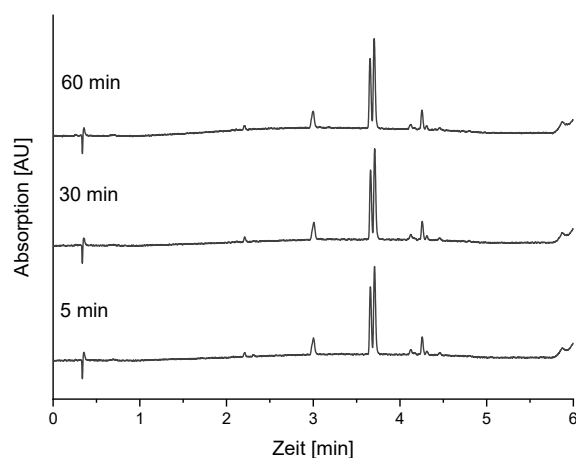


Abbildung A 10. Chromatogramm der UPLC-ESI-MS Untersuchung (bei 280 nm) der Michael-artigen Addition Benzylmercaptan an DCA in NMP nach 5 min, 30 min und 60 min Reaktionszeit. (Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B, 4 min).

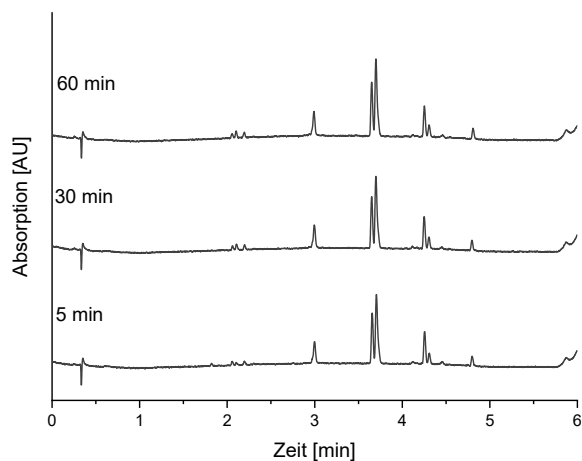


Abbildung A 11. Chromatogramm der UPLC-ESI-MS Untersuchung (bei 280 nm) der Michael-artigen Addition und Benzylmercaptan an DCA in Methanol nach 5 min, 30 min und 60 min Reaktionszeit. (Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B, 4 min).

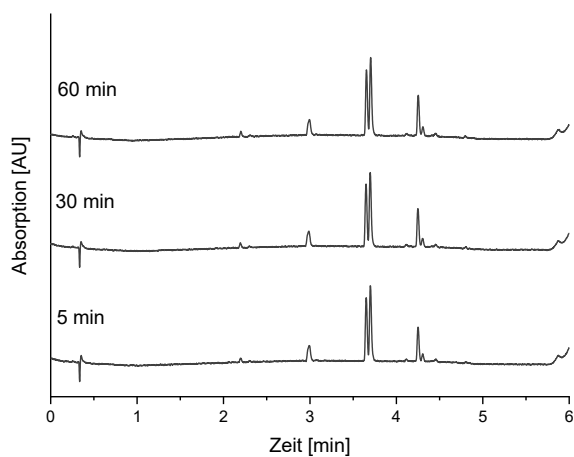


Abbildung A 12. Chromatogramm der UPLC-ESI-MS Untersuchung (bei 280 nm) der Michael-artigen Addition und Benzylmercaptan an DCA in THF nach 5 min, 30 min und 60 min Reaktionszeit. (Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B, 4 min).

8.5 Chromatogramme zur Untersuchung der niedermolekularen Produkte der MIPoly von DCA mit EDET mittels UPLC

Vergl. Abbildung 37

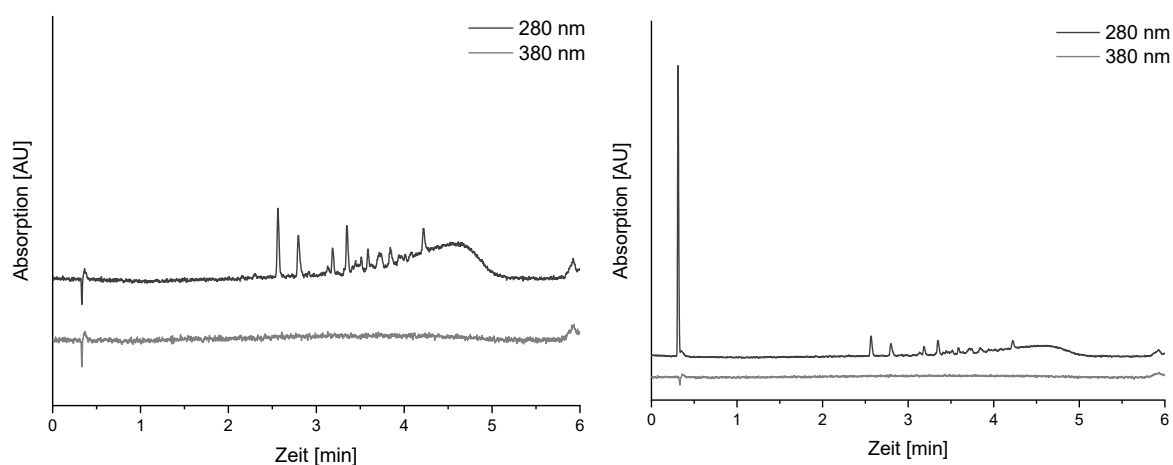


Abbildung A 13. Vollständige UPLC ESI-MS Chromatogramme (bei 280 nm und 380 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von DCA mit EDET ohne (links) und mit (rechts) dem Zusatz von Ascorbinsäure ($t_R = 0,310$). Lösungsmittel A: Reinstwasser, 0,1 % Ameisensäure, Lösungsmittel B: Acetonitril, 0,1 % Ameisensäure, Gradient 10-90 % B (4 min).

8.6 Lagerstabilität von Poly(DCA-EDET)

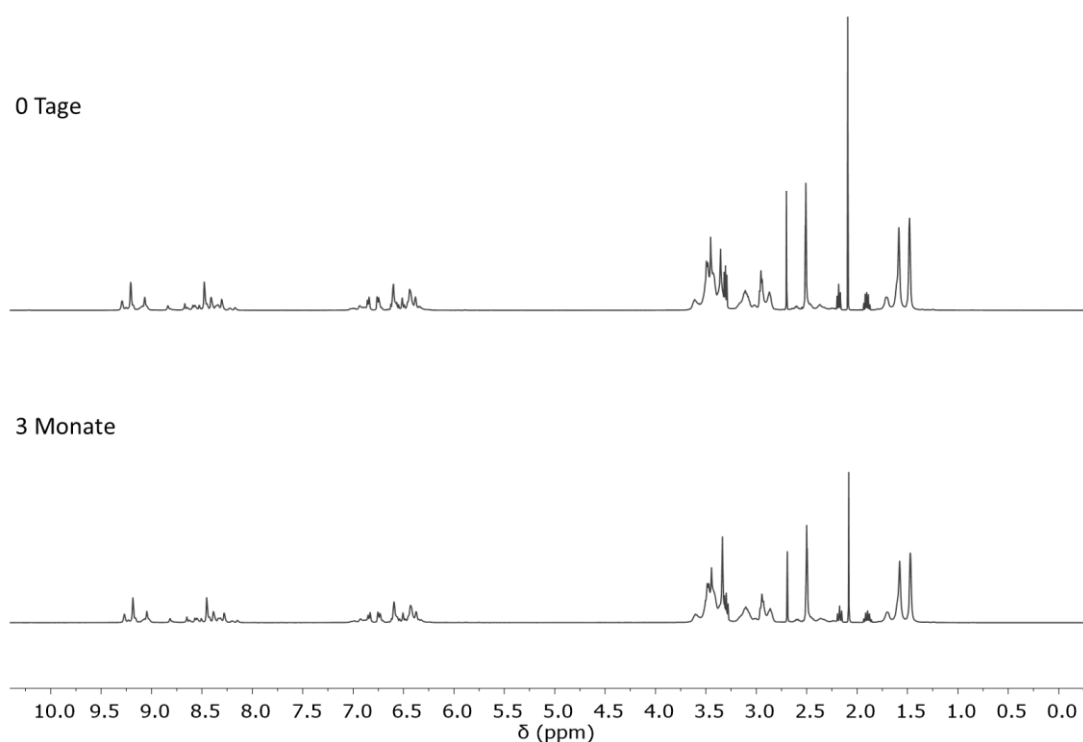


Abbildung A 14. ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-*d*₆ zur Untersuchung der Lagerstabilität von Poly(DCA-EDET) bei RT nach 0 Tagen und 3 Monaten.

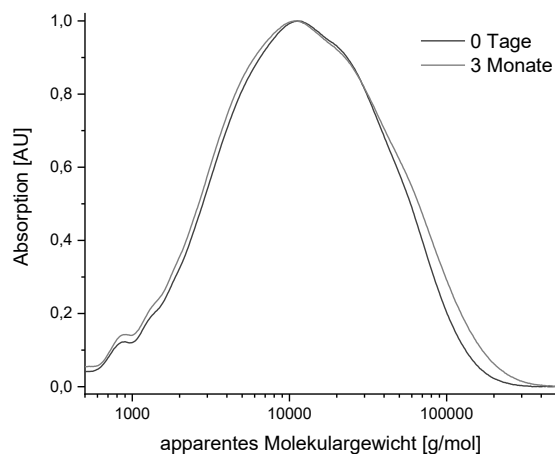


Abbildung A 15. GPC-Untersuchung der Lagerstabilität von Poly(DCA-EDET) bei RT nach 0 Tagen und 3 Monaten.

8.7 Fotos der Kontaktwinkelmessungen nach UV/Ozon Behandlung

Vergl. Abschnitt 5.11.1.3

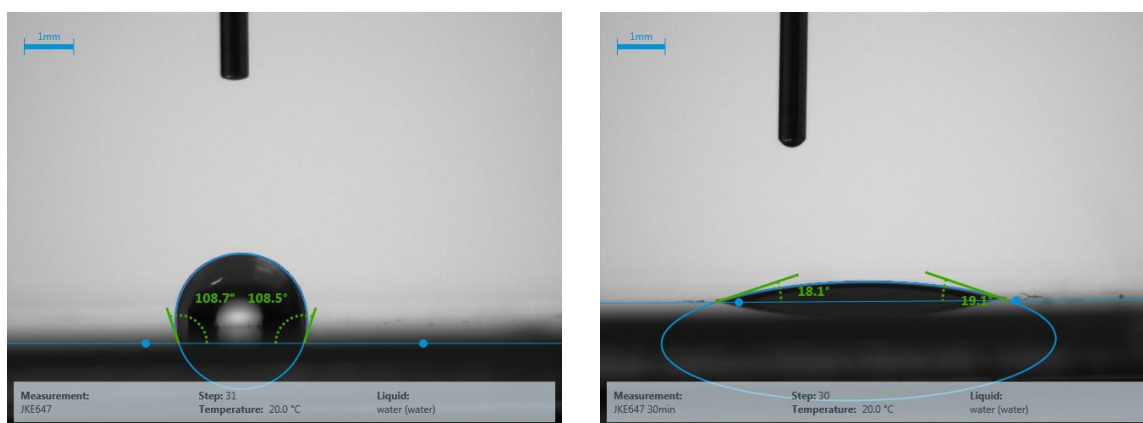


Abbildung A 16. Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf Aluminium ohne (links) und nach 30 min UV/Ozon-Behandlung.

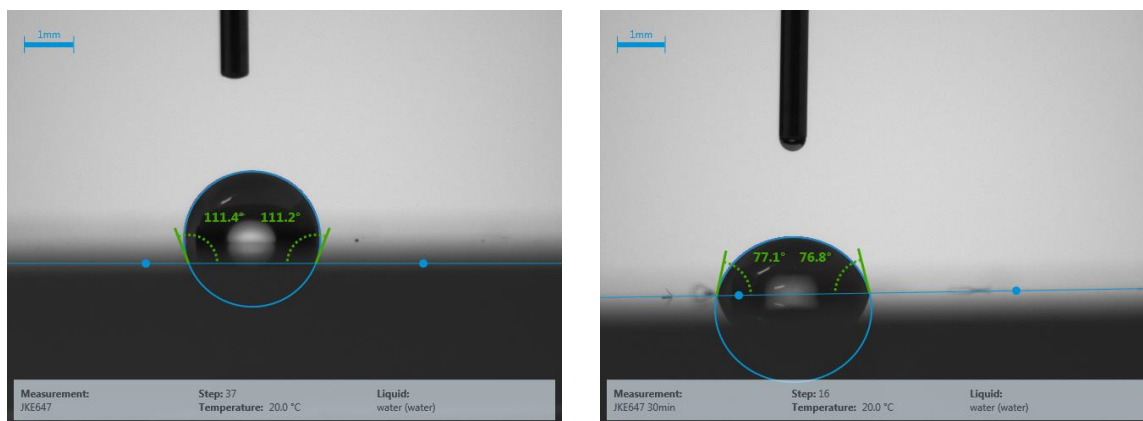


Abbildung A 17. Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf PP ohne (links) und nach 30 min UV/Ozon-Behandlung.

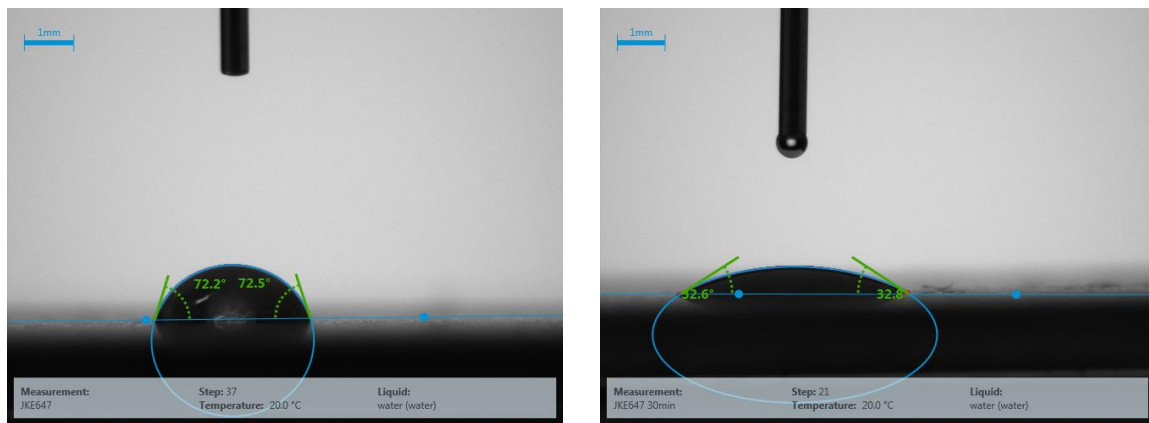


Abbildung A 18. Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf Stahl ohne (links) und nach 30 min UV/Ozon-Behandlung.

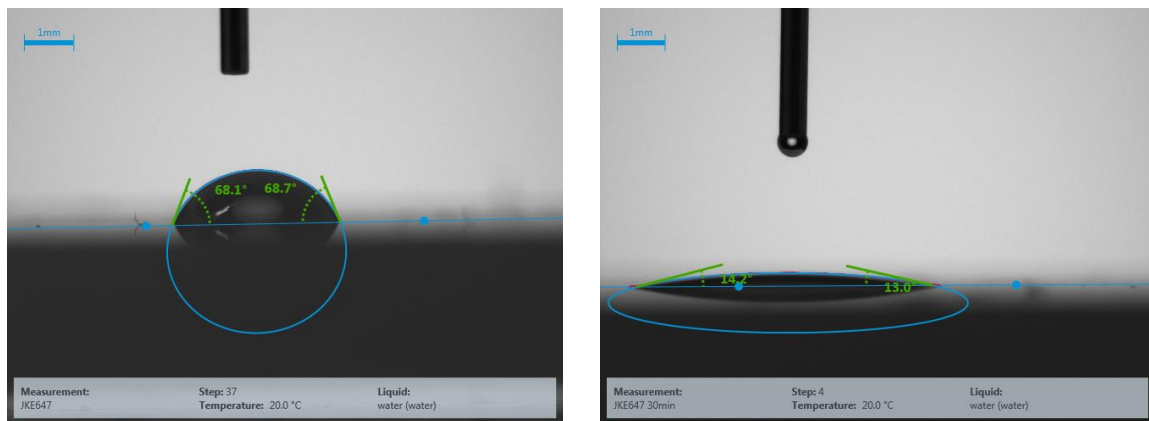


Abbildung A 19. Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf PA ohne (links) und nach 30 min UV/Ozon-Behandlung.

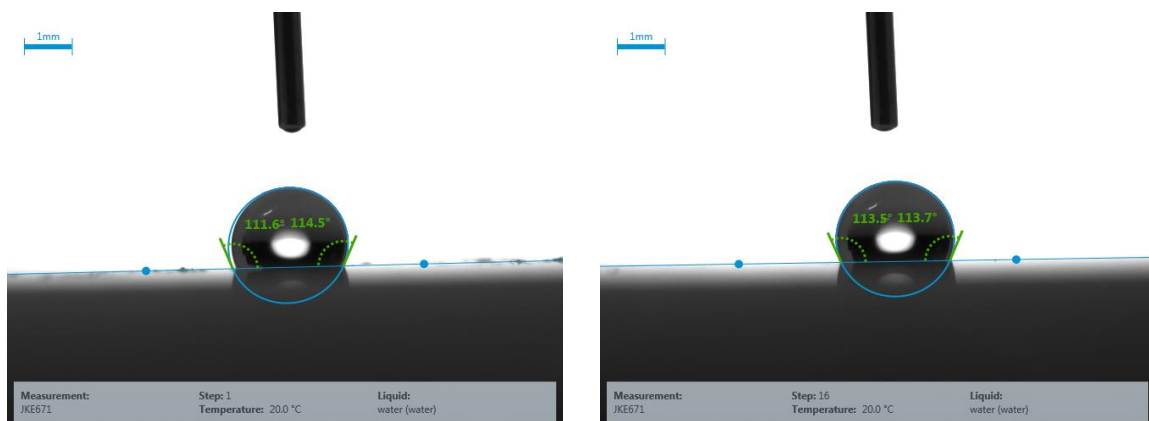


Abbildung A 20. Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf PTFE ohne (links) und nach 30 min UV/Ozon-Behandlung.

8.8 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung zur Untersuchung verschiedener Abbinde Temperaturen

Vergl. Abschnitt 5.11.1.4

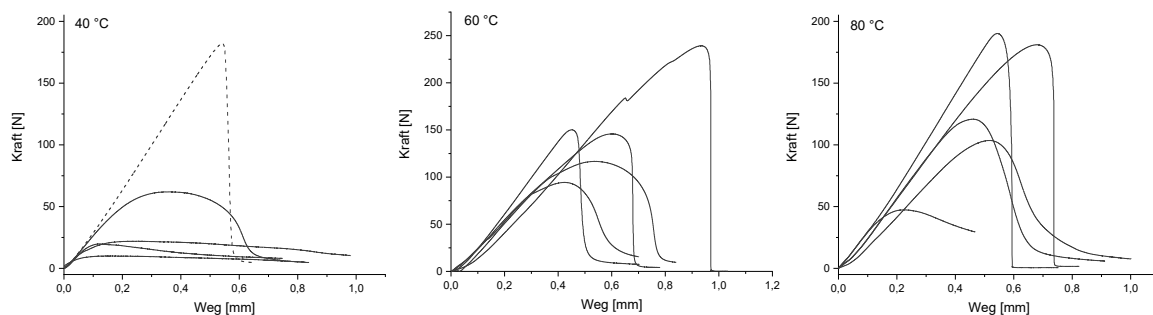


Abbildung A 21. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente nach dem Abbinden bei 40 °C (links), 60 °C (mittig) und 80 °C (rechts). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

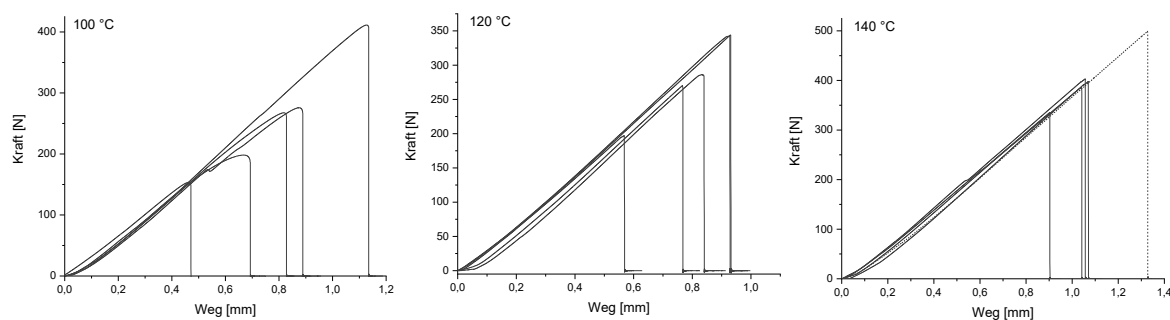


Abbildung A 22. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente nach dem Abbinden bei 100 °C (links), 120 °C (mittig) und 140 °C (rechts). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

8.9 Kraft-Weg-Diagramme der Untersuchung verschiedener Abbindezeiten bei 80 °C sowie 120 °C

Vergl. Abschnitt 5.11.1.5

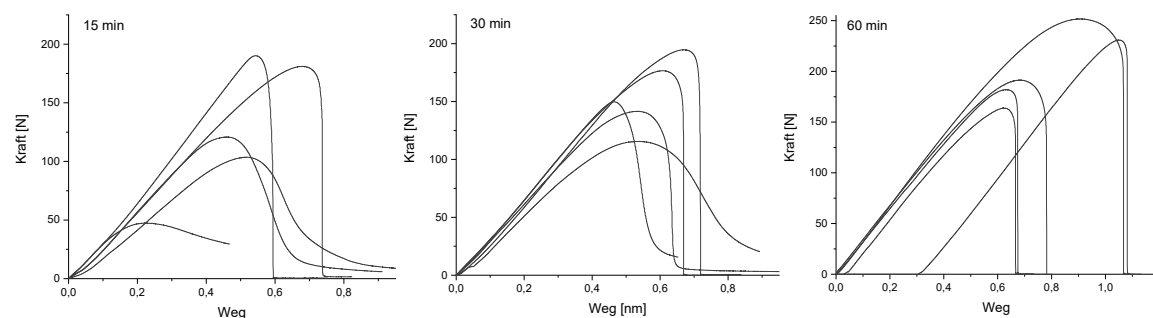


Abbildung A 23. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente nach dem Abbinden für 15 min (links), 30 min (mittig) und 60 min (rechts) bei 80 °C.

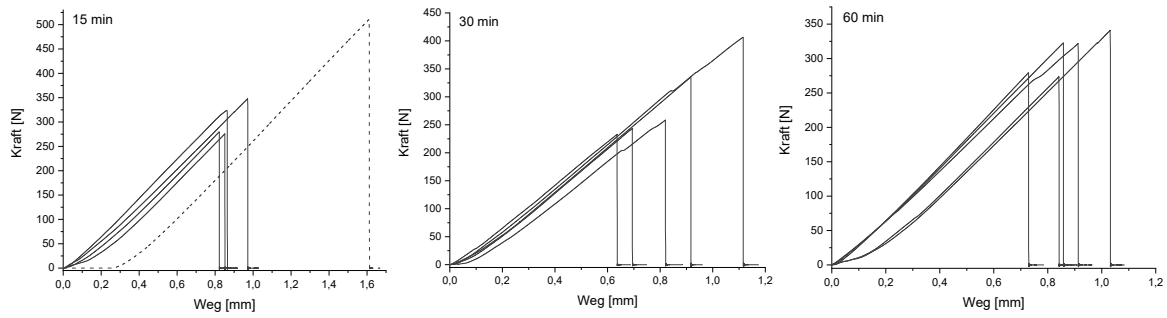


Abbildung A 24. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente nach dem Abbinden für 15 min (links), 30 min (mittig) und 60 min (rechts) bei 120 °C. Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

8.10 Kraft-Weg-Diagramme der Untersuchung verschiedener Belastungen bei dem Abbinden der Poly(DCA-EDET)-Klebung

Vergl. Abschnitt 5.11.1.6

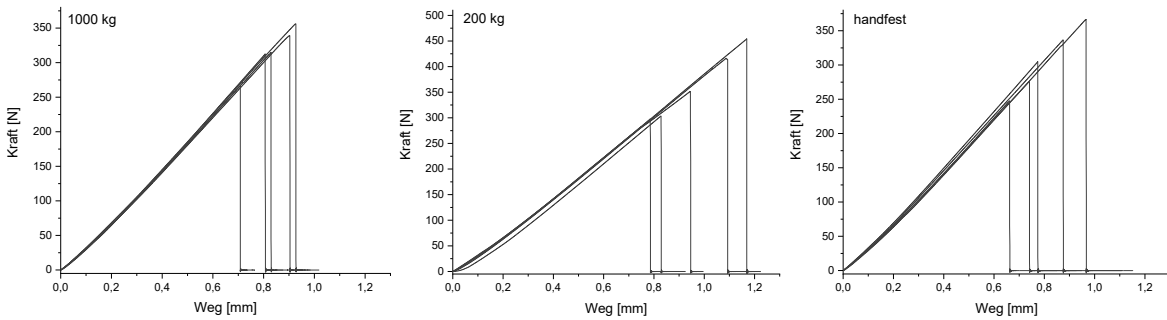


Abbildung A 25. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente nach dem Abbinden in der Heißpresse bei einer Belastung von 1000 kg (links) und 200 kg (mittig) je Klebung sowie die Kontrolle ohne den Einsatz der Presse (rechts).

8.11 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente von Poly(DCA-EDET)-Klebungen mit unterschiedlichen Mengen des TCC-Polymers

Vergl. Abschnitt 5.11.1.7

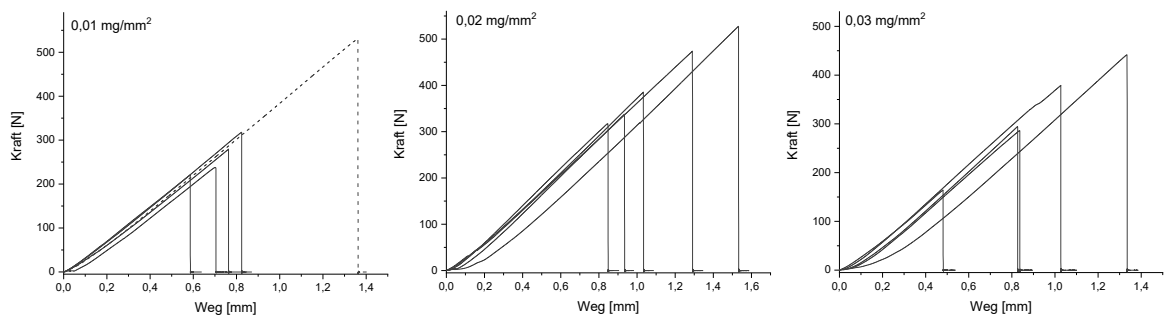


Abbildung A 26. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente bei der Verwendung 0,01 mg/mm² (links), 0,02 mg/mm² (mittig) und 0,03 mg/mm² (rechts), des TCC-Polymers. Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

8.12 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Molekulargewichte bei der Klebung von Aluminium- oder PP-Substraten.

Vergl. Abschnitt 5.11.1.8

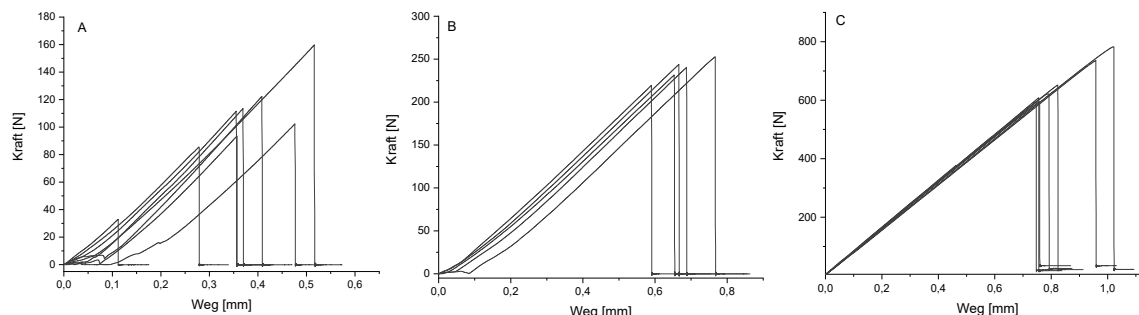


Abbildung A 27. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente bei der Verwendung von Poly(DCA-EDET) verschiedener Molekulargewichte auf Aluminium (A: $M_{w,app} = 4,0$ kDa, $\bar{D} = 1,8$ (links), B: $M_{w,app} = 9,0$ kDa, $\bar{D} = 1,6$ (mittig) and C: $M_{w,app} = 15,9$ kDa, $\bar{D} = 2,6$ (rechts)).

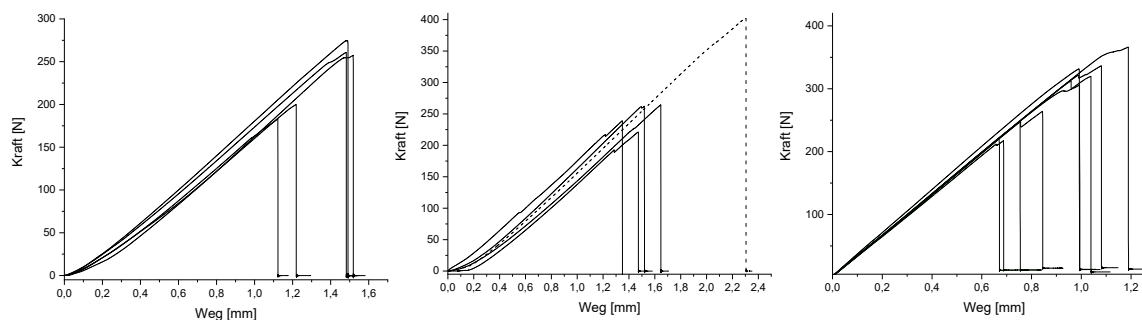


Abbildung A 28. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente bei der Verwendung von Poly(DCA-EDET) verschiedener Molekulargewichte auf PP (A: $M_{w,app} = 4,0$ kDa, $\bar{D} = 1,8$ (links), B: $M_{w,app} = 9,0$ kDa, $\bar{D} = 1,6$ (mittig) and C: $M_{w,app} = 15,9$ kDa, $\bar{D} = 2,6$ (rechts), Ausreißer sind gestrichelt dargestellt).

8.13 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung zur Untersuchung des Einflusses der Ozon-Behandlung auf verschiedenen Oberflächen

Vergl. Abschnitt 5.11.1.8

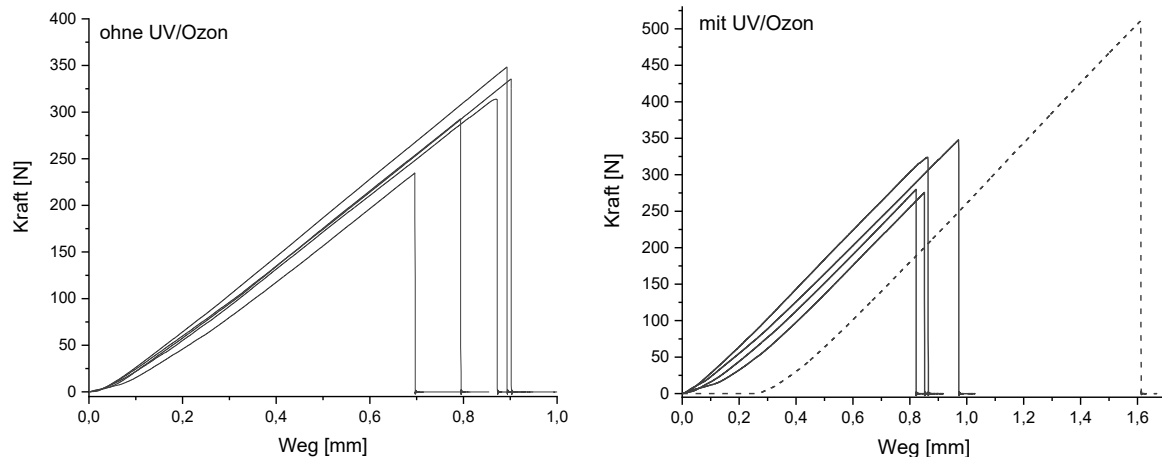


Abbildung A 29. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium mittels Poly(DCA-EDET) ohne (links) und mit UV/Ozon-Vorbehandlung (rechts) der Fügeteile. Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

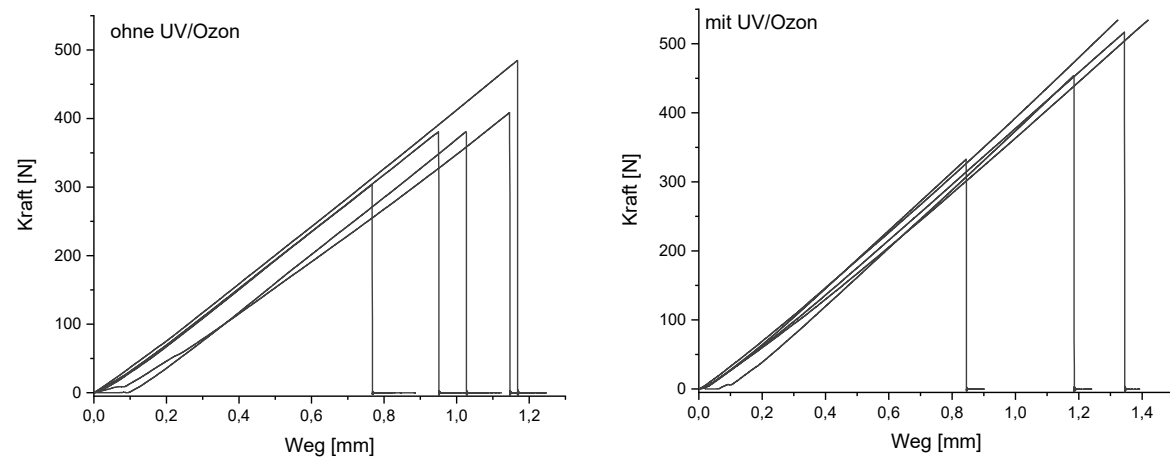


Abbildung A 30. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Stahl mittels Poly(DCA-EDET) ohne (links) und mit UV/Ozon-Vorbehandlung (rechts) der Fügeteile. Zwei der Klebungen mit UV/Ozon brachen genau am Maximum der Kraftmesszelle.

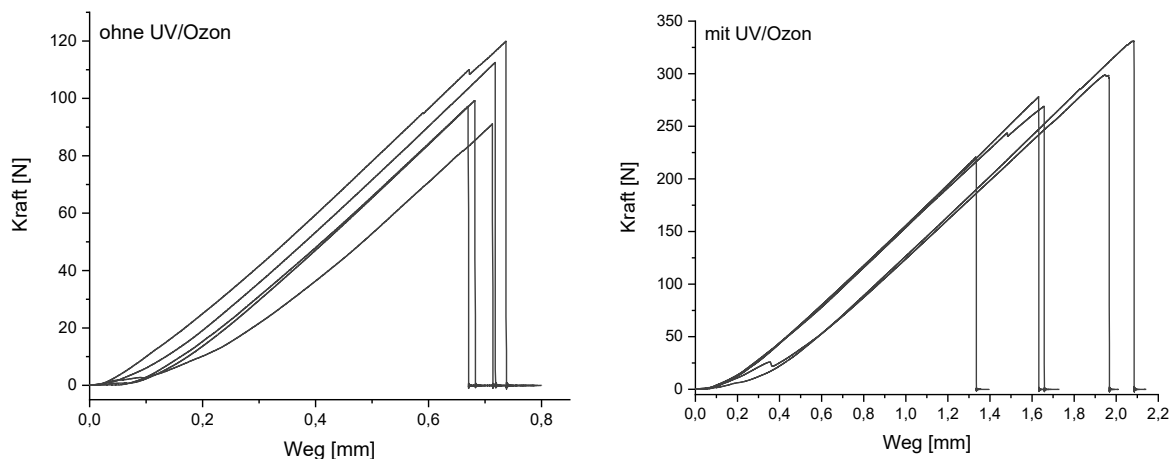


Abbildung A 31. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Polypropylen mittels Poly(DCA-EDET) ohne (links) und mit UV/Ozon-Vorbehandlung (rechts) der Fügeiteile.

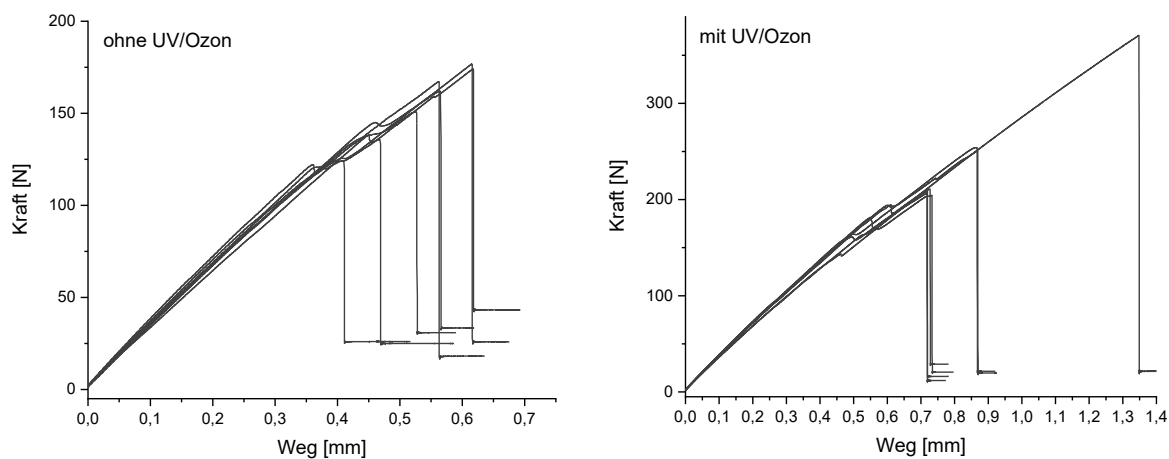


Abbildung A 32. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Polyamid mittels Poly(DCA-EDET) ohne (links) und mit UV/Ozon-Vorbehandlung (rechts) der Fügeiteile. Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

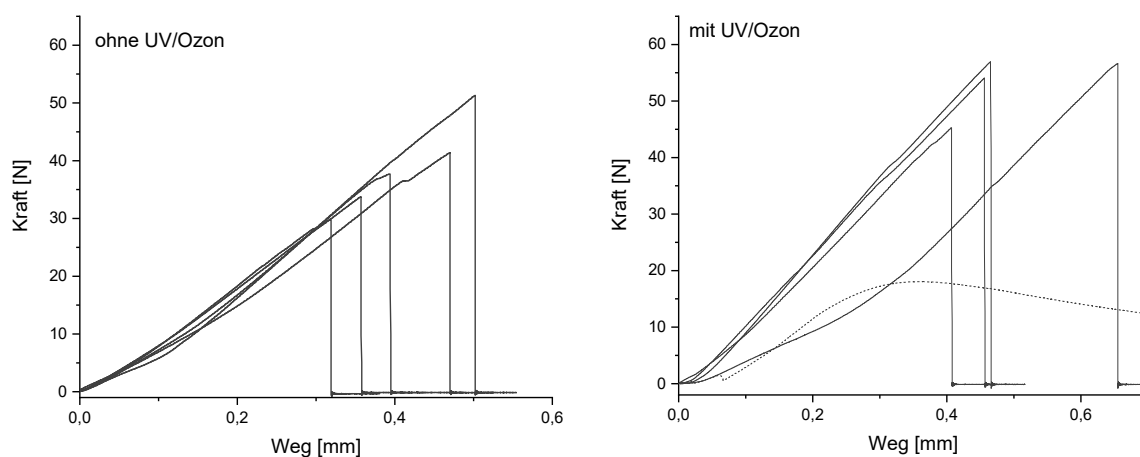


Abbildung A 33. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Teflon mittels Poly(DCA-EDET) ohne (links) und mit UV/Ozon-Vorbehandlung (rechts) der Fügeiteile. Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

8.14 Kraft-Weg-Diagramme zur Untersuchung der Lagerstabilität von TCC-Polymerklebung mittels Poly(DCA-EDET) unter trockenen und nassen Bedingungen.

Vergl. Abschnitt 5.11.1.11

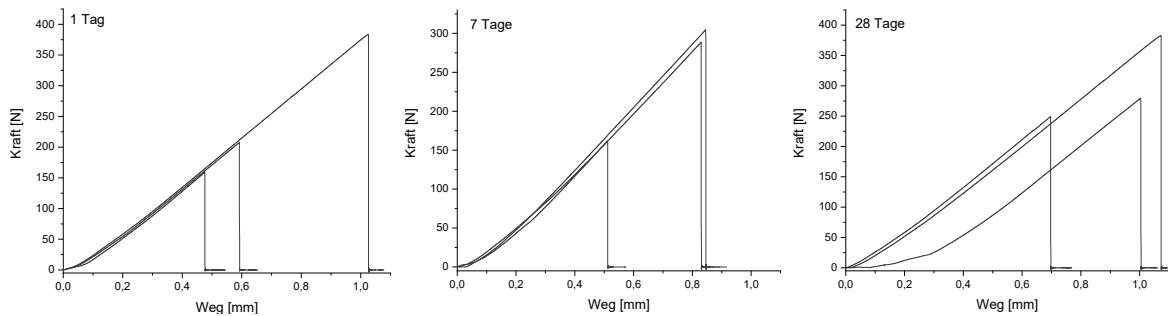


Abbildung A 34. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente zur Untersuchung der Stabilität der Klebung mittels Poly(DCA-EDET) bei trockener Lagerung für 1 Tag (links), 7 Tage (mittig) und 28 Tage (rechts).

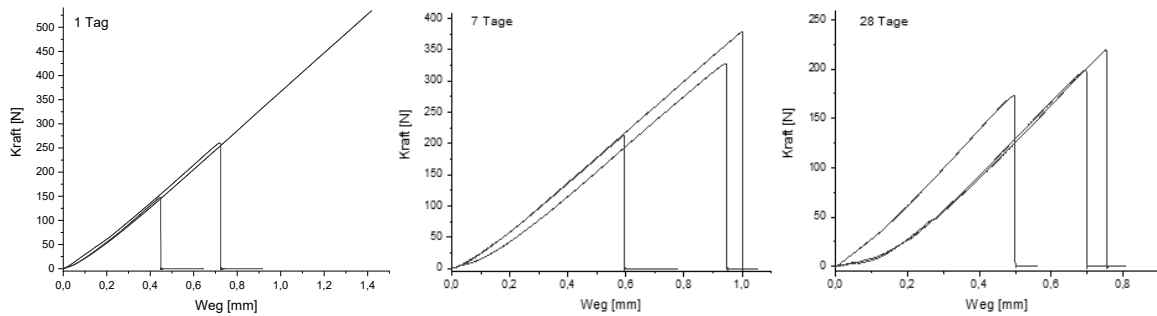


Abbildung A 35. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente zur Untersuchung der Stabilität der Klebung mittels Poly(DCA-EDET) bei Nasslagerung für 1 Tag (links), 7 Tage (mittig) und 28 Tage (rechts). Eine Probe brach erst am Maximum der Kraftmesszelle.

8.15 Kraft-Weg-Diagramme der Untersuchung der Klebung von Aluminium und Polypropylen mittels kommerzieller Klebstoffe.

Vergl. Abschnitt 5.11.2

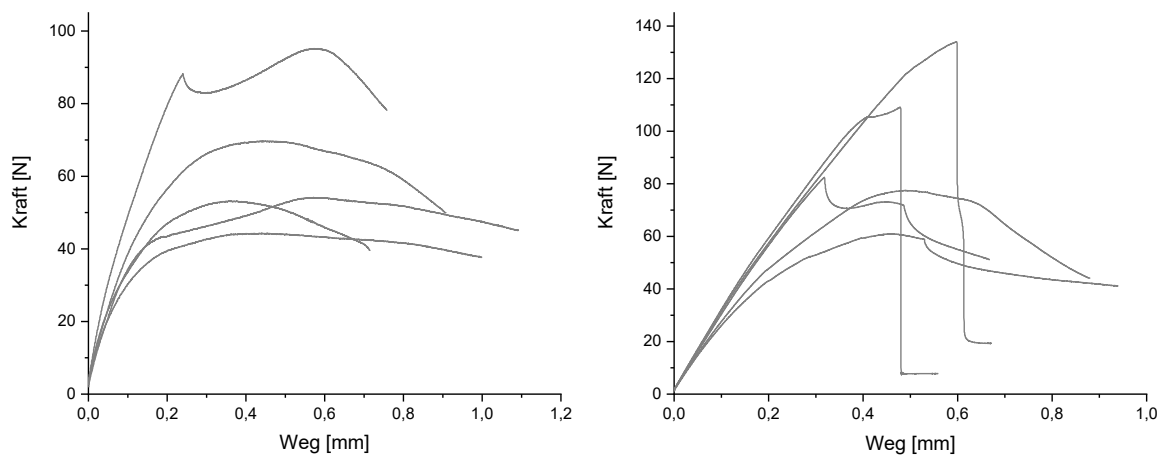


Abbildung A 36. Kraft-Weg-Diagramme des Methacrylat-Klebers auf Aluminium (links) und Polypropylen (rechts).

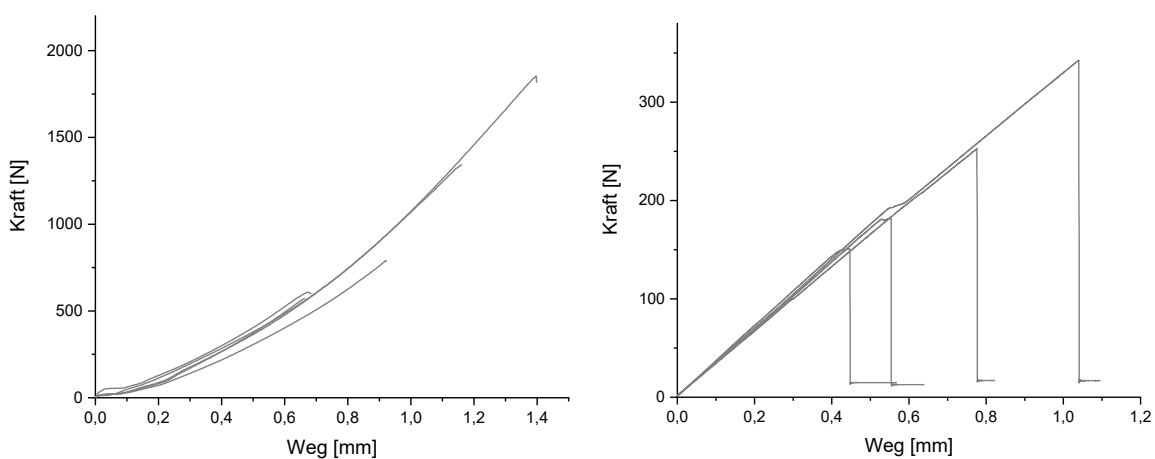


Abbildung A 37. Kraft-Weg- Diagramme des Cyanoacrylat-Klebers auf Aluminium (links) und Polypropylen (rechts).

8.16 Analytik der Polymere aus der TCC-Polymermatrix

vergl. Abschnitt 5.10.31.3

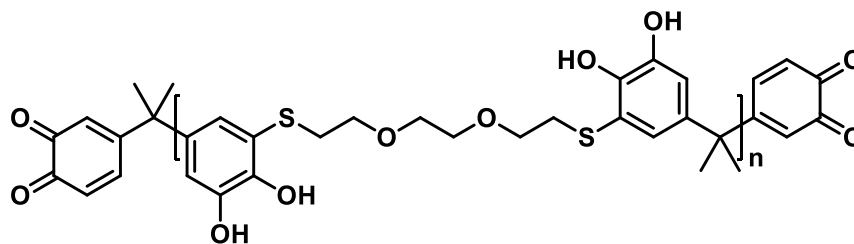
Die TCC-Polymere wurden mittels THF-GPC, DSC, TGA, ¹H-NMR, FT-IR und MALDI-TOF-MS untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden detailliert aufgeführt.

Anmerkungen:

Für die MALDI-TOF-MS Untersuchungen wurde Dithranol als Matrix und Natriumtrifluoracetat (NaTFA) als Salz eingesetzt. Dithranol (40 mg/mL), NaTFA (5 mg/mL) und das jeweilige TCC-Polymer (1-2 mg/mL) wurden in THF gelöst und im Verhältnis 1:1:1 gemischt.

¹H-NMR-Messungen erfolgten in DMSO-d₆. Die gemessenen Spektren sind in Abschnitt 8.17 abgebildet. Aufgrund der vielen möglichen Konstitutionsisomere der TCC-Polymere wurden nicht alle einzelnen Signale, sondern die jeweiligen Bereiche integriert. So wurden die aromatischen OH-Signale (ca. 9,8 ppm bis 7,7 ppm) die aromatischen Protonensignale (ca. 7,5 ppm bis 6,0 ppm), ggf. die aliphatischen OH-Signale der Dithiole (ca. 5,4 ppm bis 4,6 ppm), die aliphatischen Protonensignale der Dithiole (ca. 4,0 ppm bis 2,0 ppm) sowie die Protonensignale der Brückenatome des DC-Bausteins (ca. < 2 ppm) als Gruppen integriert und berücksichtigt. Je nach Monomerkombination können die jeweiligen Bereiche geringfügig abweichen.

Poly(DCA-EDET)



Isolierte Ausbeute	47 %
GPC	$M_{w,app} = 11,5 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,1$, $DP(AA-BB) = 26$
T_g	68 °C
TGA	339 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,40 – 8,10 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,03 – 6,22 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,69-2,75 (m, br.; 13H; DT aliph. H; Integral enthält Signal von H ₂ O), 1,83 – 1,38 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3326 (s), 2964 (m), 2929 (m), 2871 (m), 1700 (w), 1590 (m), 1478 (s), 1412 (m), 1354 (m), 1272 (s), 1230 (s), 1200 (s), 1152 (s), 1132 (s), 1092 (s), 973 (m), 954 (m), 908 (w), 866 (w), 814 (w), 786 (w), 734 (w), 648 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1777,5$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1777,4$

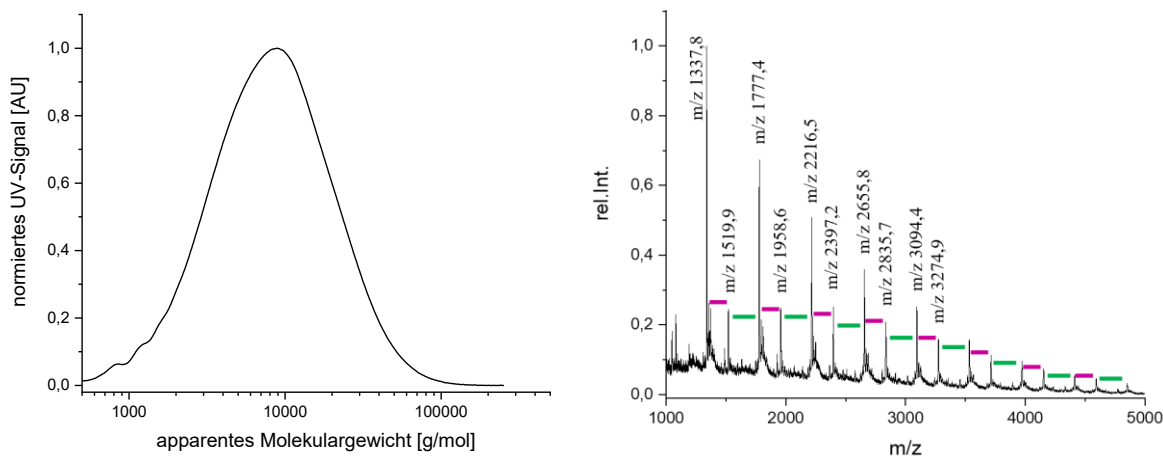
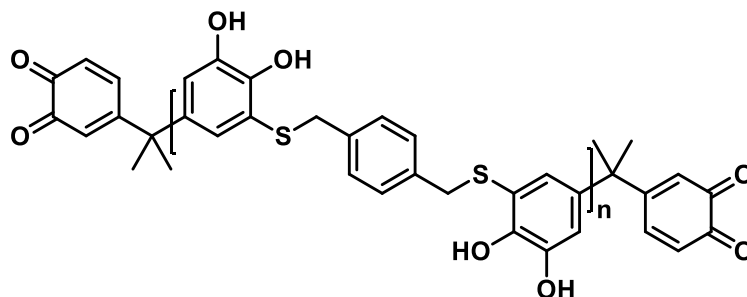


Abbildung A 38. Analyse des Poly(DCA-EDET). Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCA-BMT)



Isolierte Ausbeute	59 %
GPC	$M_{w,app} = 11,4 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 27$
T_g	123 °C
TGA	320 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,52 – 8,29 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,31 – 6,27 (m, br.; 8H; DC und DT ArH), 4,23 – 3,50 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 1,71 – 1,16 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3368 (s), 2968 (m), 2926 (w), 2872 (w), 1699 (w), 1591 (m), 1508 (m), 1477 (s), 1411 (s), 1361 (m), 1338 (m), 1320 (m), 1268 (s), 1231 (s), 1198 (s), 1150 (s), 1100 (m), 1091 (m), 971 (w), 953 (m), 862 (m), 814 (w), 782 (w), 731 (w), 648 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1729$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1730$

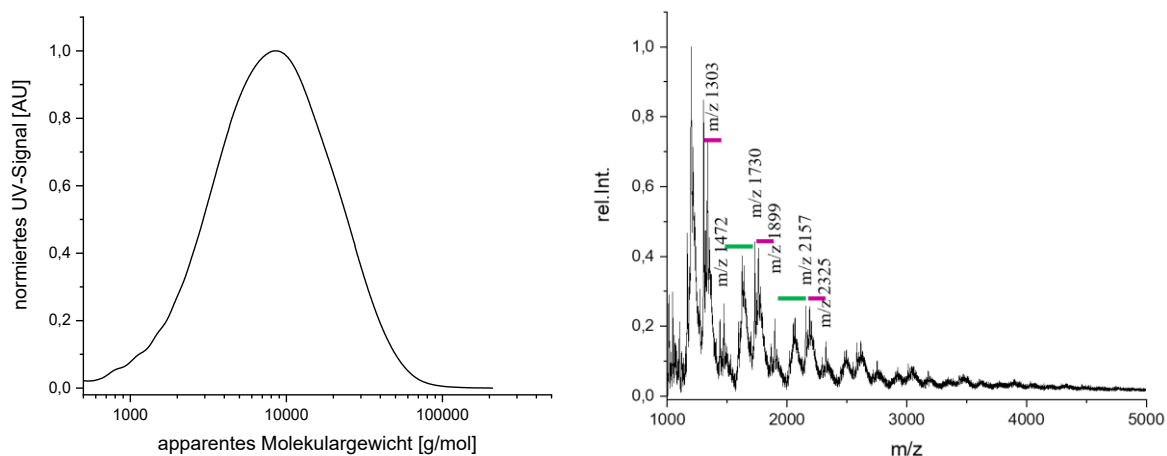
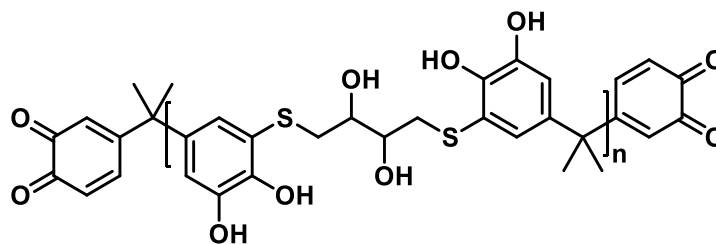


Abbildung A 39. Analyse des Poly(DCA-BMT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün das Dichinon und lila das Dithiol zugeordnet ist. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCA-DTT)



Isolierte Ausbeute	72 %
GPC	$M_{w,app} = 2,21 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,2$, $DP(AA-BB) = 5$
T_g	124 °C
TGA	323 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,20 – 8,14 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,14 – 6,08 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,36 – 4,76 (m, br.; 2H; DT OH), 3,86 – 2,21 (m, br.; 9H; DT aliphat. H; Integral enthält die Signale von H ₂ O und DMSO), 1,94 – 1,19 (m, br.; 6H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3326 (s), 2970 (m), 2931 (m), 1698 (m), 1591 (m), 1479 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1272 (m), 1229 (s), 1203 (s), 1156 (m), 1088 (m), 1041 (m), 973 (w), 955 (m), 908 (w), 863 (m), 816 (w), 785 (w), 732 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1665,4$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1664,9$

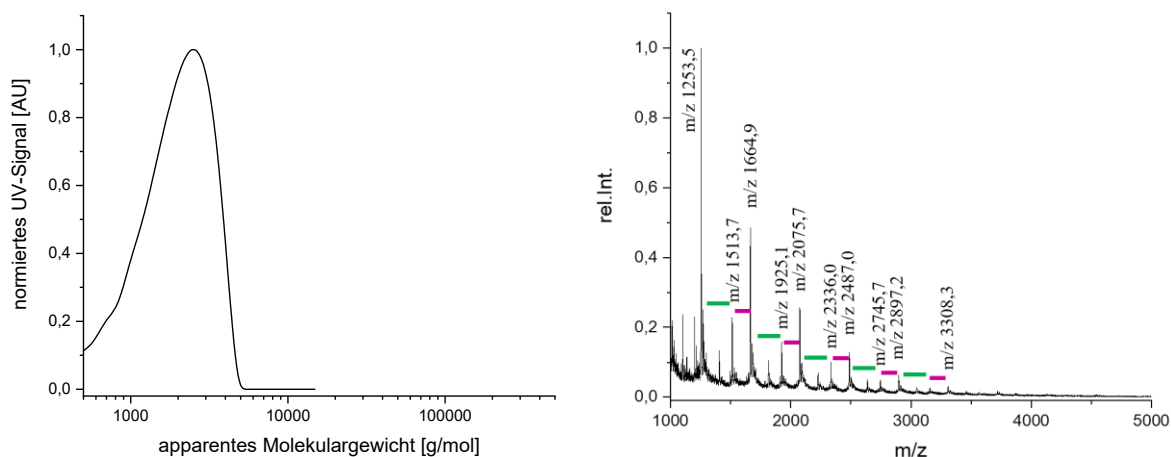
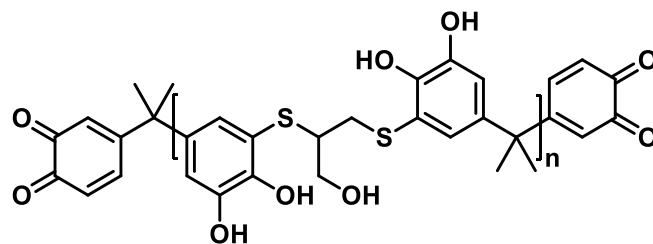


Abbildung A 40. Analyse des Poly(DCA-DTT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCA-DMP)



Isolierte Ausbeute	58 %
GPC	$M_{w,app} = 4,89 \text{ kg/mol}$, $\text{Đ} = 1,5$, $\text{DP(AA-BB)} = 13$
T_g	121 °C
TGA	315 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,47 – 8,01 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,08 – 6,03 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,37 – 4,82 (m, br.; 1H; DT OH), 3,86 – 2,73 (m, br.; 6H; DT aliphat. H; Integral enthält Signal von H_2O), 1,93 – 1,12 (m, br.; 6H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3356 (s), 2968 (m), 2935 (m), 2881 (w), 1749 (w), 1735 (w), 1698 (w), 1649 (w), 1478 (s), 1411 (m), 1363 (m), 1339 (m), 1271 (s), 1230 (s), 1202 (s), 1152 (s), 1091 (m), 1035 (w), 971 (w), 956 (m), 908 (w), 864 (m), 814 (w), 785 (w), 733 (w), 650 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M(AA-BB)}_4 + \text{Na}]^+ = 1545$ gefunden (m/z): $[\text{M(AA-BB)}_4 + \text{Na}]^+ = 1545$

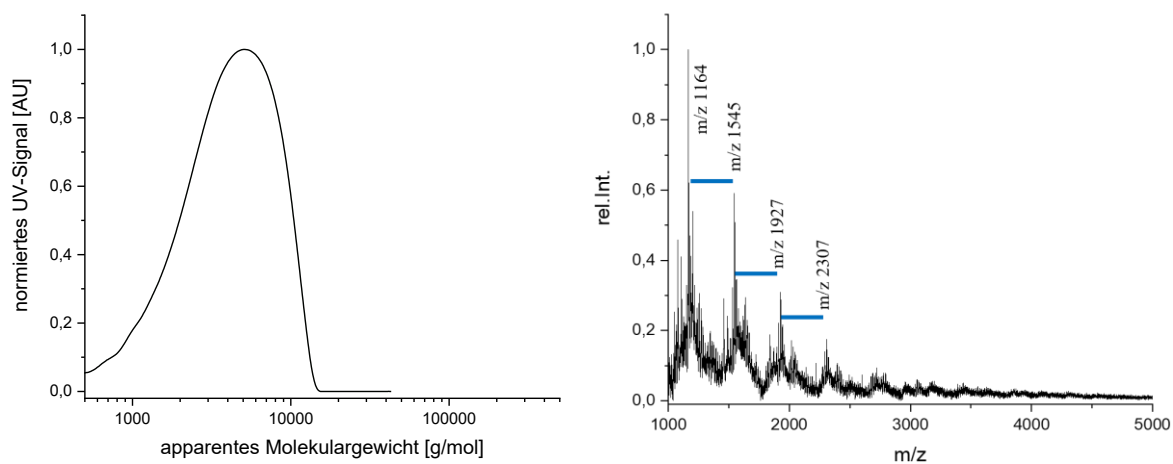
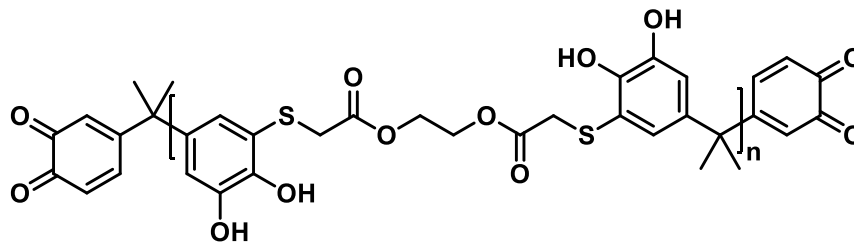


Abbildung A 41. Analyse des Poly(DCA-DMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCA-GDMA)



Isolierte Ausbeute	55 %
GPC	$M_{w,app} = 6,48 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 14$
T_g	72 °C
TGA	354 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,91 – 8,39 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,30 – 6,27 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,40 – 3,08 (m, br.; 4H; DT aliph. H, Integral enthält Signal von H ₂ O), 1,89 – 1,29 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3383 (s), 2968 (m), 1733 (s), 1718 (s), 1701 (s), 1652 (w), 1590 (m), 1478 (s), 1412 (m), 1365 (m), 1341 (m), 1271 (s), 1230 (s), 1183 (s), 1155 (s), 1127 (s), 1054 (w), 971 (m), 960 (m), 866 (m), 817 (w), 785 (w), 733 (w), 650 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1889,3$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1889,6$

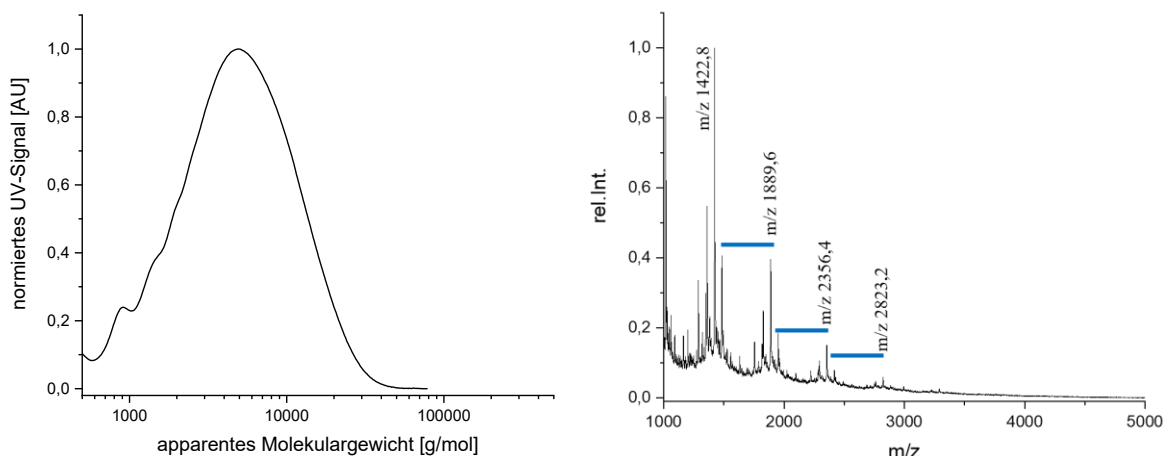
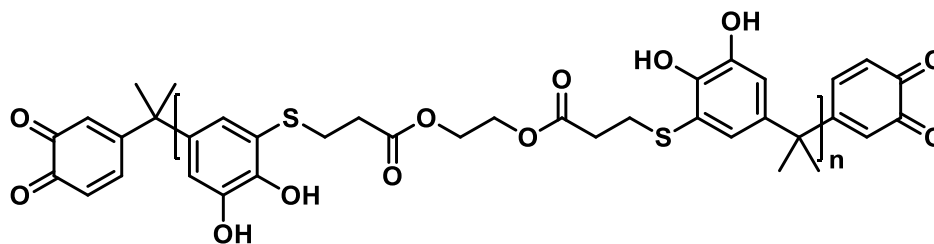


Abbildung A 42. Analyse des Poly(DCA-GDMA): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCA-GDMP)



Isolierte Ausbeute	49 %
GPC	$M_{w,app} = 9,39 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 19$
T_g	68 °C
TGA	339 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,46 – 8,08 (m, br.; 4H; DC ArOH), 6,97 – 6,22 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,31 – 4,05 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 3,11 – 2,04 (m, br.; 10H; DT aliph. H), 1,82 – 1,29 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3378 (s), 297, (m), 1718 (s), 1591 (m), 1479 (m), 1410 (m), 1362 (m), 1340 (m), 1271 (m), 1230 (s), 1184 (s), 1134 (s), 1057 (m), 955 (m), 864 (w), 816 (w), 785 (w), 735 (w), 650 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2001,4$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2001,8$

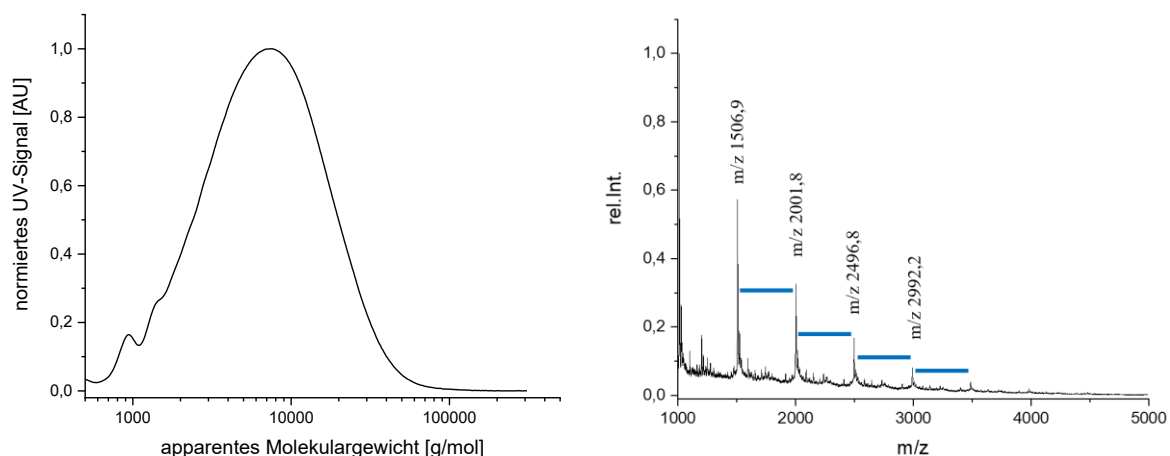
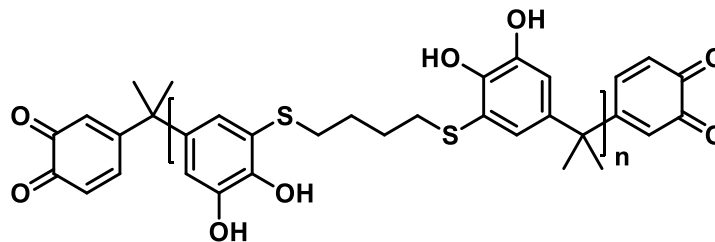


Abbildung A 43. Analyse des Poly(DCA-GDMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCA-BDT)



Isolierte Ausbeute	39 %
GPC	$M_{w,app} = 5,21 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,6$, $DP(AA-BB) = 14$
T_g	95 °C
TGA	342 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,52 – 7,83 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,10 – 6,16 (m, br.; 4H; DC ArH), 2,96 – 2,55 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 2,36 – 2,00 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 1,83 – 0,92 (m, br.; 12H; DC und DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3366 (s), 2966 (m), 2930 (m), 2870 (w), 1749 (w), 1741 (w), 1699 (m), 1591 (m), 1508 (w), 1477 (s), 1412 (s), 1361 (m), 1338 (m), 1319 (m), 1271 (s), 1230 (s), 1198 (s), 1149 (s), 1090 (m), 655 (m), 908 (w), 862 (m), 816 (w), 785 (w), 733 (w), 650 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 1537$ gefunden (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 1537$

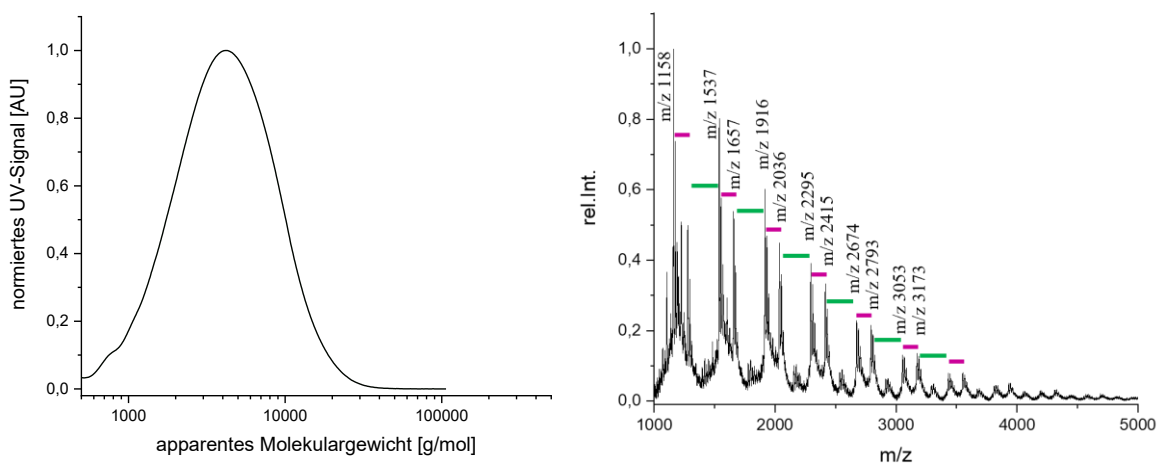
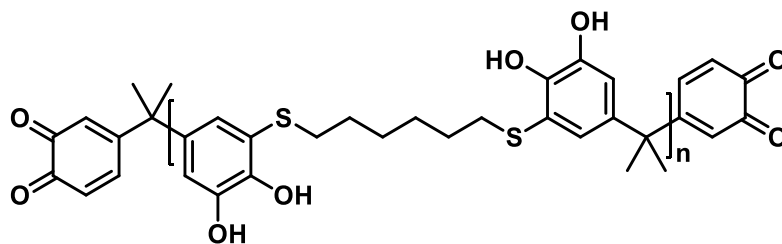


Abbildung A 44. Analyse des Poly(DCA-BDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCA-HDT)



Isolierte Ausbeute	47 %
GPC	$M_{w,app} = 7,18 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 18$
T_g	72 °C
TGA	351 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,31 – 7,88 (m, br.; 4H; DC ArOH), 6,97– 6,22 (m, br.; 4H; DC ArH), 2,93 – 1,98 (m, br.; 7H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 1,86 – 0,88 (m, br.; 16H; DC und DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3366 (s), 2964 (m), 2928 (s), 2856 (m), 1748 (w), 1736 (w), 1699 (w), 1649 (w), 1593 (m), 1508 (w), 1477 (s), 1412 (s), 1362 (m), 1338 (m), 1319 (m), 1267 (s), 1230 (s), 1198 (s), 1149 (s), 1090 (m), 955 (m), 908 (w), 864 (m), 814 (w), 783 (w), 731 (w), 648 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1649$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1650$

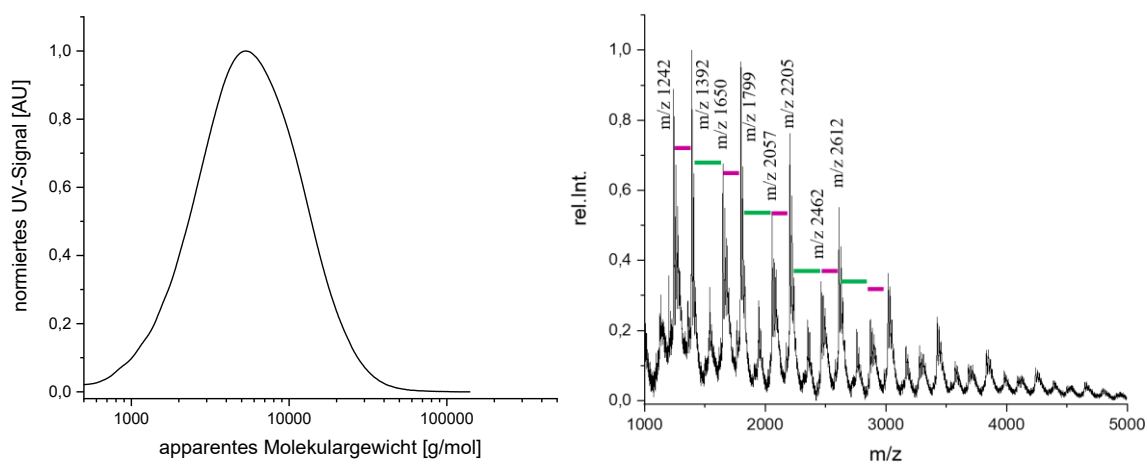
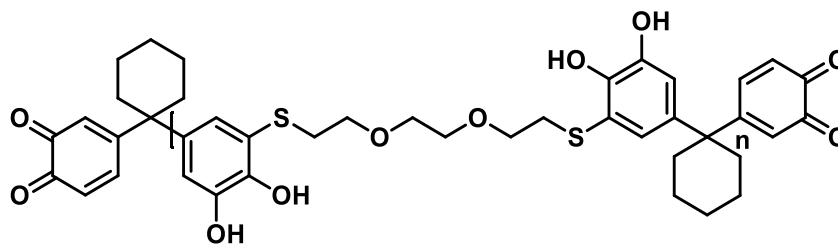


Abbildung A 45. Analyse des Poly(DCA-HDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCZ-EDET)



Isolierte Ausbeute	73 %
GPC	$M_{w,app} = 9,06 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,1$, $DP(AA-BB) = 19$
T_g	83 °C
TGA	350 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,35 – 8,01 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,19 – 6,40 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,66 – 3,19 (m, br.; 9H; DT aliphat. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 3,14 – 2,76 (m, br.; 4H; DT aliphat. H), 2,40 – 1,82 (m, br.; 4H; DC aliphat. H), 1,70 – 1,17 (m, br.; 6H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3325 (s), 2928 (s), 2858 (s), 1771 (w), 1749 (w), 1733 (w), 1699 (m), 1653 (w), 1591 (m), 1541 (w), 1474 (s), 1410 (s), 1354(m), 1252 (s), 1217 (s), 1092 (s), 1040 (m), 965 (m), 900 (w), 854 (w), 808 (w), 733 (w), 685 (w), 653 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1937,6$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1937,9$

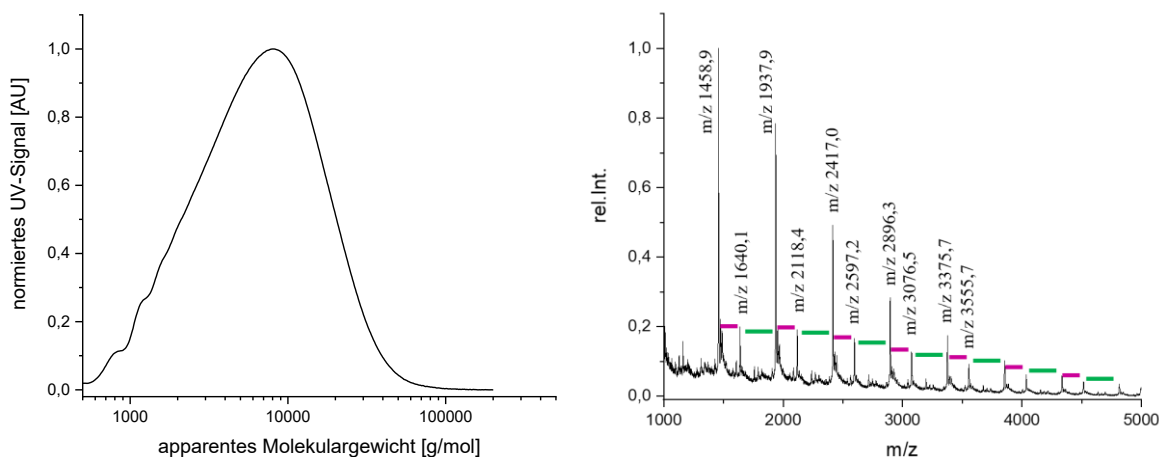
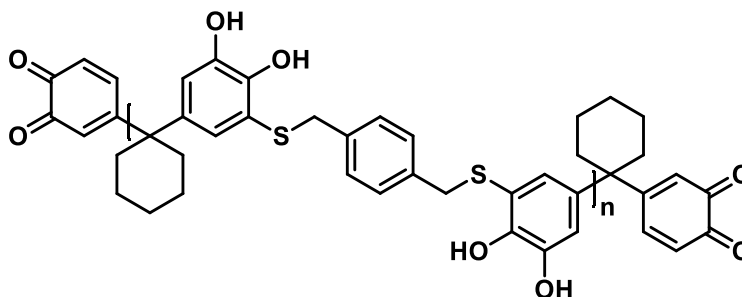


Abbildung A 46. Analyse des Poly(DCZ-EDET): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCZ-BMT)



Isolierte Ausbeute	80 %
GPC	$M_{w,app} = 14,7 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,7$, $DP(AA-BB) = 31$
T_g	126 °C
TGA	341 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	δ [ppm] 9,47 – 8,10 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,33 – 6,22 (m, br.; 8H; DC und DT ArH), 4,27 – 3,71 (m, br.; 2H; DT aliph. H), 3,25 – 2,96 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 2,48 – 1,69 (m, br.; 4H; DC aliph. H), 1,62 – 0,87 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3375 (s), 2932 (s), 2856 (m), 1771 (w), 1749 (w), 1699 (m), 1653 (m), 1541 (w), 1508 (m), 1475 (s), 1408 (s), 1354 (m), 1340 (m), 1317 (m), 1250 (s), 1217 (s), 1176 (m), 1142 (m), 1099 (w), 964 (w), 895 (w), 852 (w), 808 (w), 728 (w), 656 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 1889$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 1890$

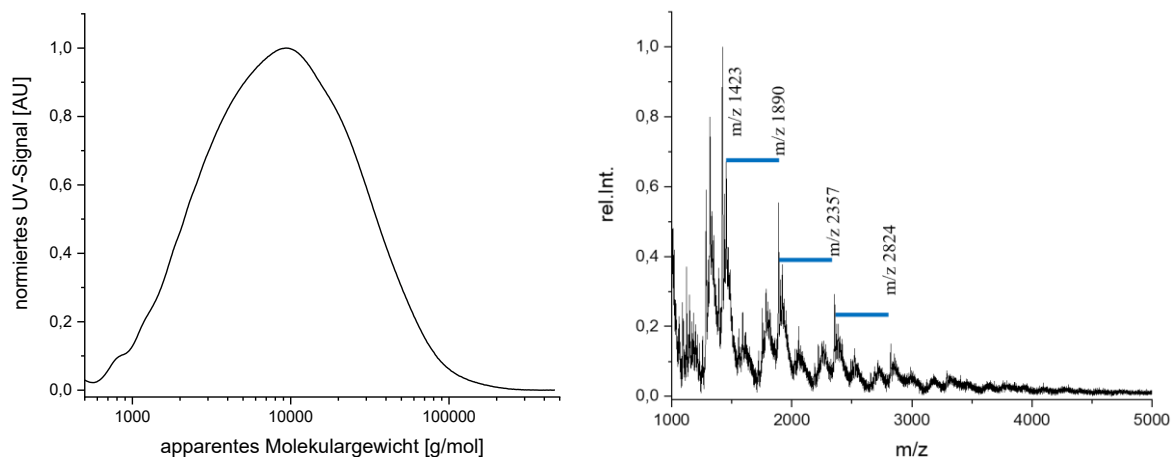
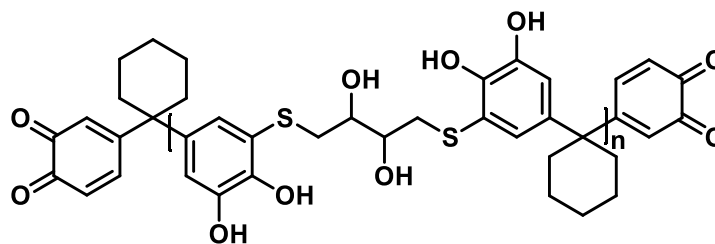


Abbildung E 108. Analyse des Poly(DCZ-BMT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCZ-DTT)



Isolierte Ausbeute	76 %
GPC	$M_{w,app} = 3,01 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,5$, $DP(AA-BB) = 7$
T_g	129 °C
TGA	341 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,19 – 8,11 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,26 – 6,18 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,29 – 4,75 (m, br.; 2H; DT OH), 3,86 – 3,17 (m, br.; 5H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von H_2O), 3,09 – 2,53 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 2,45 – 1,78 (m, br.; 4H; DC aliph. H), 1,66 – 1,02 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3336 (s), 2930 (s), 2856 (m), 1771 (w), 1749 (w), 1699 (m), 1653 (w), 1593 (m), 1558 (w), 1475 (m), 1410 (m), 1364 (m), 1247 (s), 1232 (s), 1216 (s), 1090 (m), 1041 (m), 699 (m), 897 (w), 854 (w), 808 (w), 731 (w), 685 (w), 656 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 1825,4$ gefunden (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 1825,8$

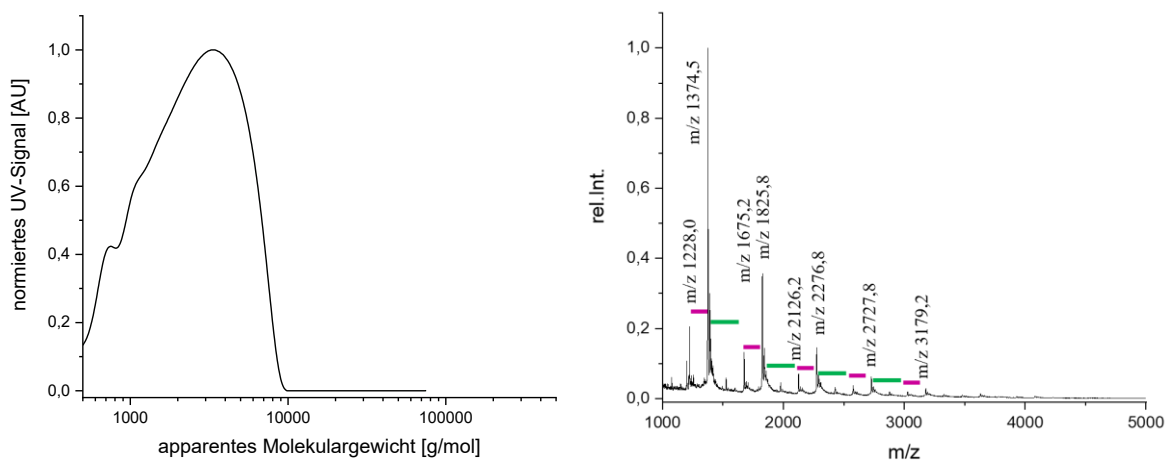
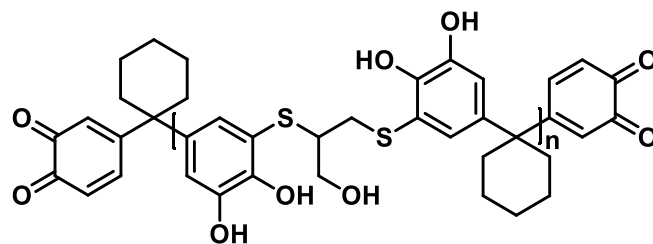


Abbildung A 47. Analyse des Poly(DCZ-DTT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCZ-DMP)



Isolierte Ausbeute	58 %
GPC	$M_{w,app} = 5,65 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 13$
T_g	113 °C
TGA	327 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,42 – 8,08 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,21 – 6,26 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,41 – 4,88 (m, br.; 1H; DT OH), 3,81 – 2,54 (m, br.; 10H; DT aliph. H); Integral enthält das Signal von H ₂ O), 2,43 – 1,78 (m, br.; 3H; DC aliph. H), 1,60 – 1,08 (m, br.; 6H; DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3348 (s), 2934 (s), 2856 (m), 1772 (w), 1757 (w), 1781 (w), 1699 (w), 1653 (w), 1591 (w), 1541 (w), 1507 (w), 1474 (m), 1408 (m), 1364 (m), 1248 (s), 1217 (s), 1176 (m), 1147 (m), 1063 (w), 1038 (w), 965 (w), 895 (w), 854 (w), 808 (w), 729 (w), 685 (w), 653 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1705$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1706$

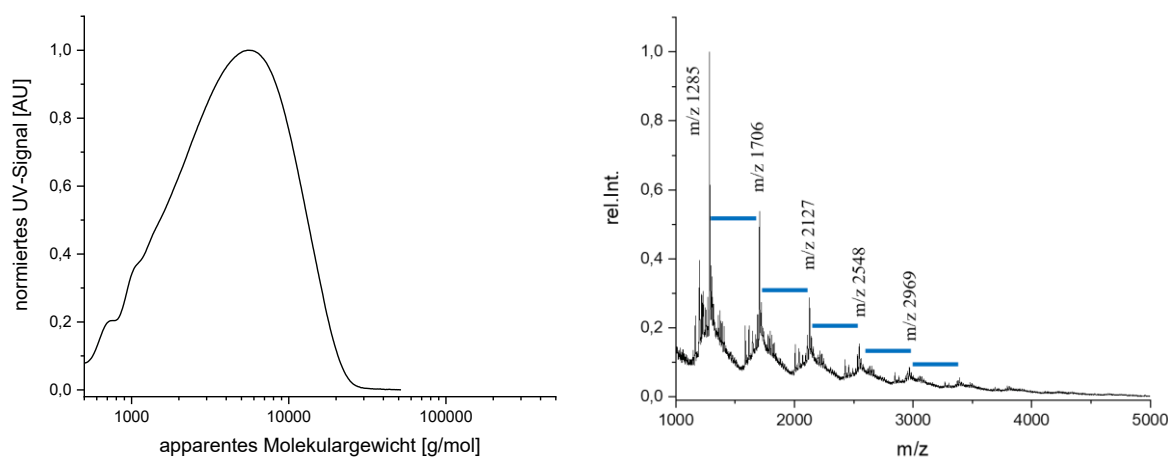
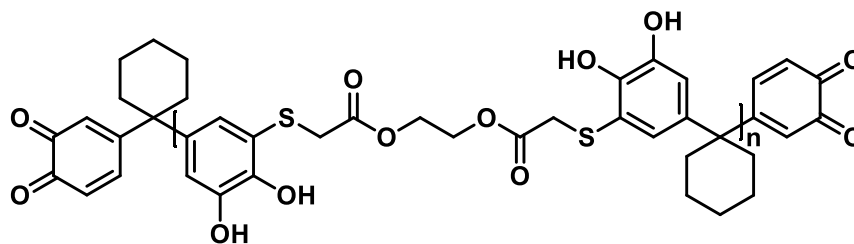


Abbildung A 48. Analyse des Poly(DCZ-DMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden). Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCZ-GDMA)



Isolierte Ausbeute	46 %
GPC	$M_{w,app} = 6,70 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 13$
T_g	96 °C
TGA	376 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,88 – 8,25 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,32 – 6,22 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,36 – 3,42 (m, br.; 6H; DT aliph. H), 3,10 – 2,80 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 2,48 – 1,87 (m, br.; 4H; DC aliph. H), 1,67 – 1,13 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3373 (s), 2937 (s), 2858 (m), 1734 (s), 1718 (s), 1593 (w), 1475 (m), 110 (m), 1365 (m), 1250 (s), 1175 (s), 1122 (s), 1055 (w), 699 (w), 891 (w), 856 (w), 810 (w), 731 (w), 685 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2049,4$ gefunden (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2050,4$

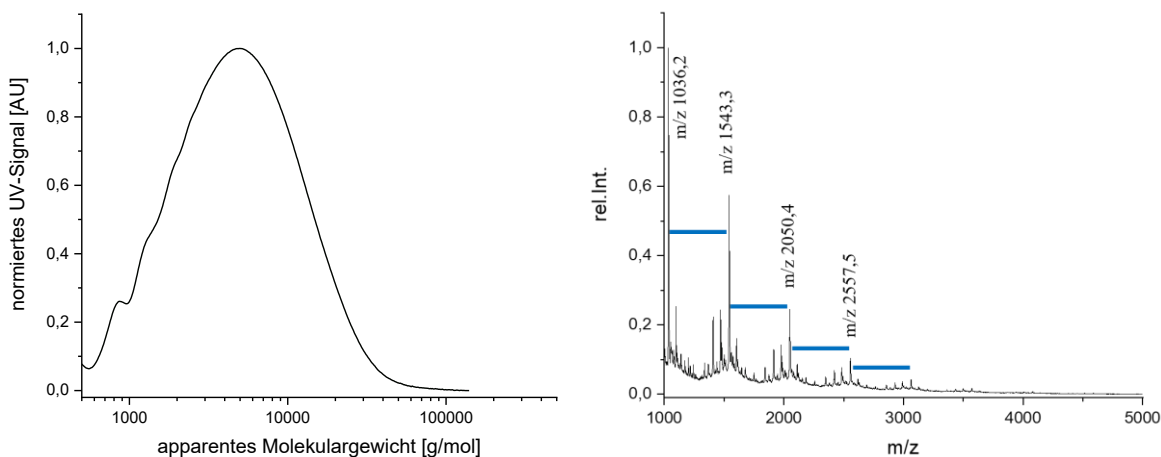
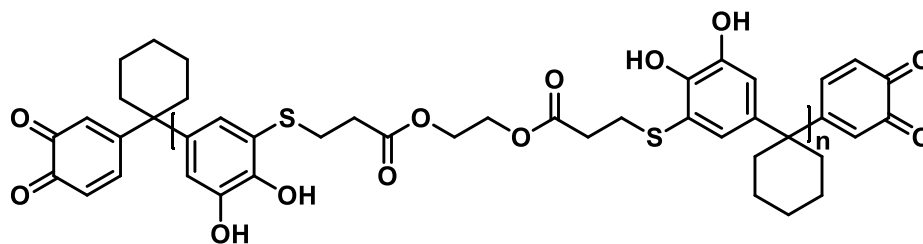


Abbildung A 49. Analyse des Poly(DCZ-GDMA): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente.

Poly(DCZ-GDMP)



Isolierte Ausbeute	79 %
GPC	$M_{w,app} = 7,56 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 14$
T_g	82 °C
TGA	347 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,36 – 8,01 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,20 – 6,33 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,39 – 4,04 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 3,20 – 2,84 (m, br.; 2H; DT aliph. H), 2,58 – 1,89 (m, br.; 7H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 1,68 – 1,22 (m, br.; 6H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3366 (s), 2939 (s), 2858 (w), 1734 (s), 1650 (w), 1594 (w), 1541 (w), 1520 (w), 1509 (m), 1456 (m), 1408 (m), 1364 (m), 1248 (s), 1231 (s), 1216 (s), 1176 (s), 1136 (s), 1054 (w), 966 (w), 931 (w), 895 (w), 854 (w), 810 (w), 732 (w), 655 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2161,6$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2162,7$

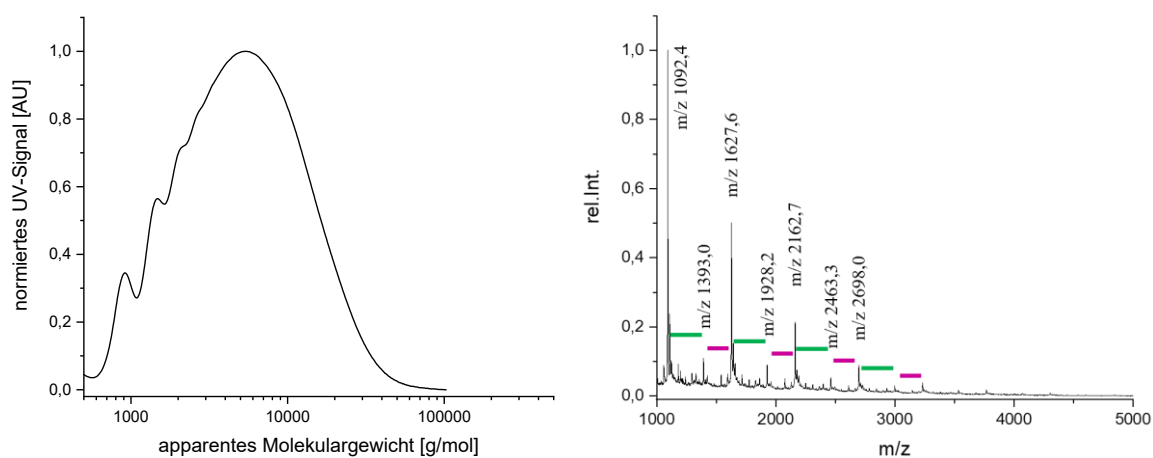
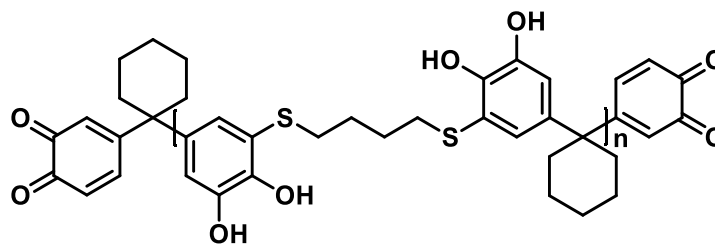


Abbildung A 50. Analyse des Poly(DCZ-GDMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden). Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCZ-BDT)



Isolierte Ausbeute	69 %
GPC	$M_{w,app} = 5,23 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 13$
T_g	108 °C
TGA	345 °C (maximale Abbaurrate)
¹ H-NMR (500 MHz) in DMSO-d ₆	δ [ppm] 9,27 – 7,76 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,26 – 6,13 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,05 – 2,39 (m, br.; 5H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 2,38 – 1,88 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 1,86 – 0,69 (m, br.; 12H; DC and DT aliph. H)
FT-IR [cm ⁻¹]	3364 (m), 2930 (s), 2856 (m), 1749 (m), 1699 (m), 1593 (m), 1508 (m), 1475 (s), 1410 (s), 1364 (s), 1248 (s), 1217 (s), 1176 (s), 1141 (m), 966 (w), 899 (w), 854 (w), 808 (w), 731 (w), 653 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1698$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1697$

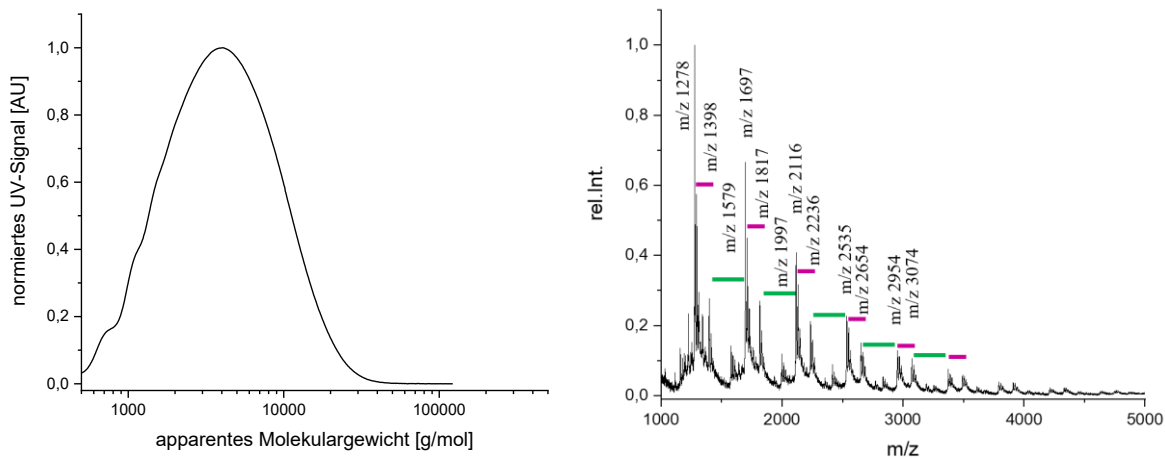
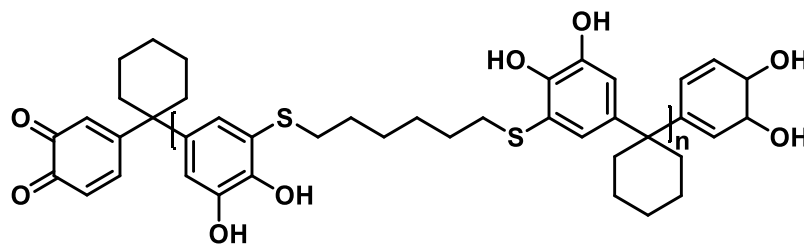


Abbildung A 51. Analyse des Poly(DCZ-BDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCZ-HDT)



Isolierte Ausbeute	70 %
GPC	$M_{w,app} = 9,31 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,1$, $DP(AA-BB) = 21$
T_g	99 °C
TGA	351 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,25 – 7,80 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,25 – 6,25 (m, br.; 4H; DC ArH), 2,99 – 2,28 (m, br.; 6H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 2,24 – 1,68 (m, br.; 4H; DC aliph. H), 1,68 – 0,80 (m, br.; 16H; DC and DT aliph. H)
FT-IR [cm^{-1}]	3375 (m), 2928 (s), 2856 (m), 1749 (m), 1716 (m), 1699 (m), 1649 (w), 1595 (w), 1509 (w), 147a (m), 1457 (m), 1410 (m), 1364 (m), 1248 (s), 1231 (s), 1218 (s), 1176 (m), 1142 (m), 966 (w), 899 (w), 854 (w), 808 (w), 730 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1810$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1810$

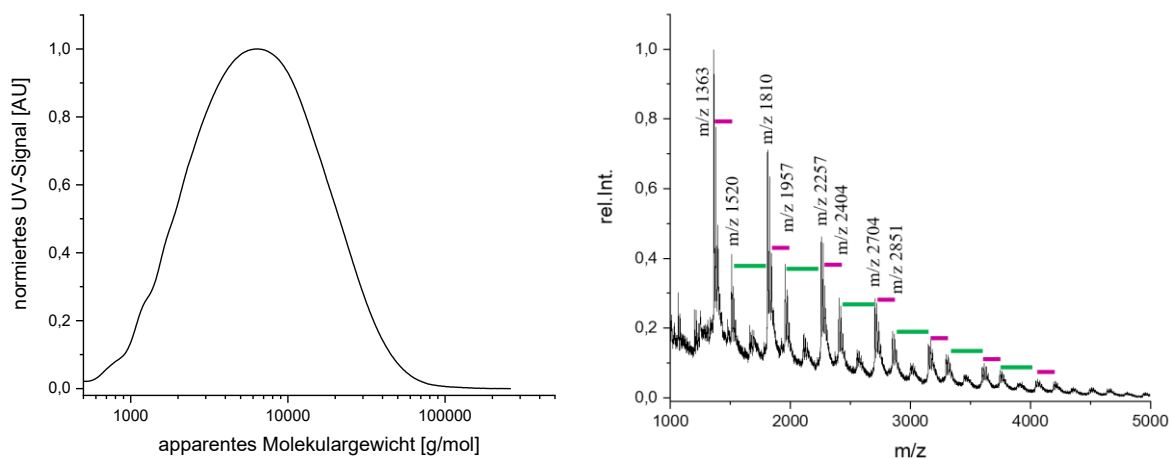
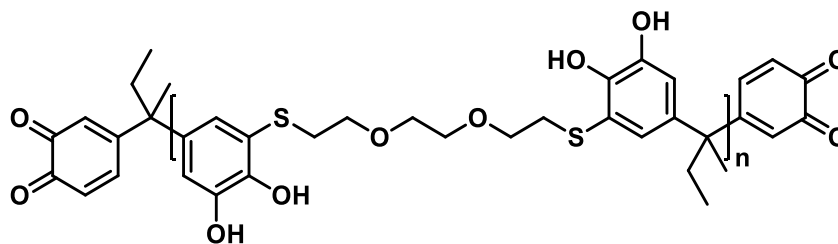


Abbildung A 52. Analyse des Poly(DCZ-HDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCB-EDET)



Isolierte Ausbeute	49 %
GPC	$M_{w,app} = 10,8 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 24$
T_g	69 °C
TGA	346 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,36 – 8,03 (m, br.; 4H; DC ArOH), 6,96 – 6,22 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,71 – 3,23 (m, br.; 10H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 3,21 – 2,73 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 2,11 – 0,36 (m, br.; 8H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3340 (s), 2970 (m), 2928 (m), 2874 (m), 1770 (m), 1749 (m), 1714 (w), 1699 (w), 1591 (w), 1475 (s), 1412 (m), 1364 (m), 1257 (s), 1232 (s), 1190 (m), 1092 (s), 957 (m), 862 (w), 782 (w), 733 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1833,5$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1833,9$

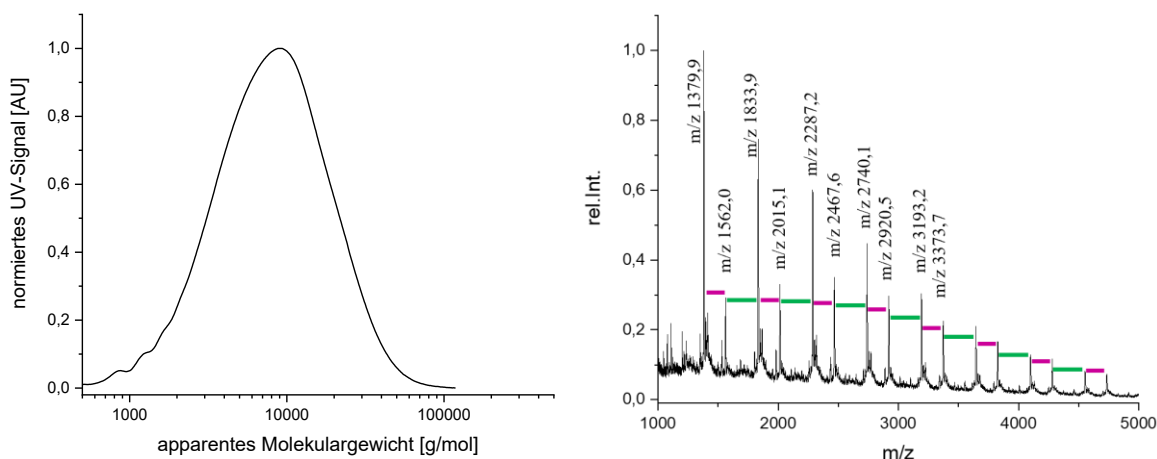
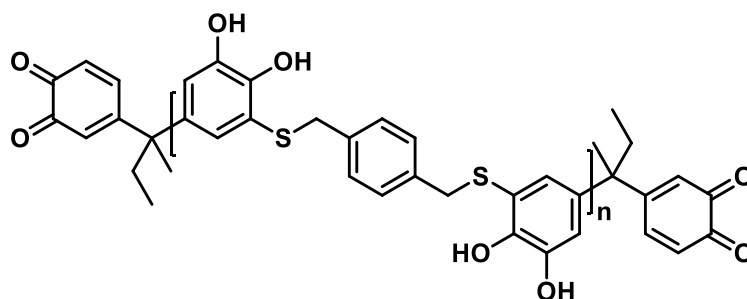


Abbildung A 53. Analyse des Poly(DCB-EDET): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts), die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCB-BMT)



Isolierte Ausbeute	58 %
GPC	$M_{w,app} = 14,2 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,3$, $DP(AA-BB) = 32$
T_g	124 °C
TGA	325 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,59 – 8,15 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,26 – 6,23 (m, br.; 8H; DT und DT ArH), 4,24 – 2,90 (m, br.; 5H; DT aliph. H, enthält das Signal von H ₂ O), 1,90 – 0,24 (m, br.; 8H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3360 (s), 2970 (s), 2935 (m), 1749 (m), 1716 (m), 1699 (m), 1649 (m), 1593 (m), 1541 (w), 1508 (m), 1475 (s), 1410 (m), 1373 (m), 1319 (m), 1230 (s), 1138 (m), 1101 (m), 957 (w), 862 (w), 730 (w), 651 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1785$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1786$

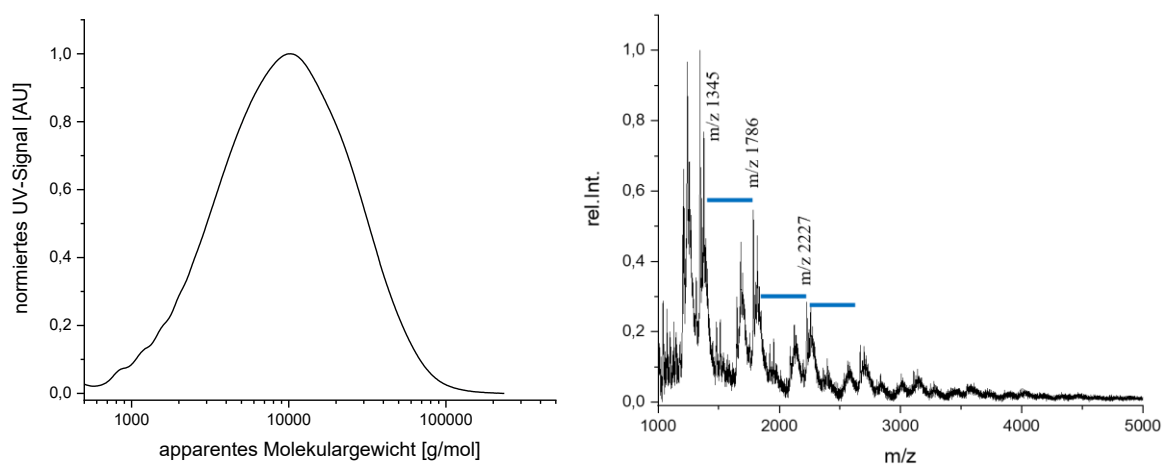
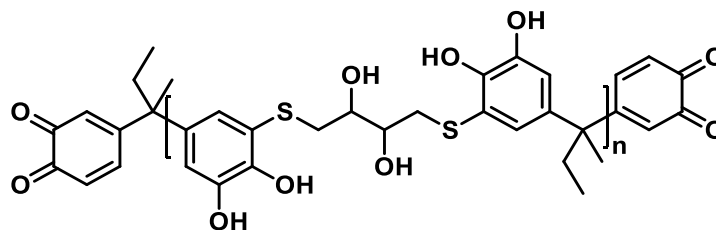


Abbildung A 54. Analyse des Poly(DCB-BMT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCB-DTT)



Isolierte Ausbeute	75 %
GPC	$M_{w,app} = 3,50 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,4$, $DP(AA-BB) = 8$
T_g	125 °C
TGA	334 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,23 – 8,13 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,06 – 6,13 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,42 – 4,69 (m, br.; 2H; DT OH), 3,81 – 2,56 (m, br.; 9H; DT aliphat. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 2,00 – 0,30 (m, br.; 8H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3355 (s), 2970 (s), 2930 (m), 1749 (m), 1716 (m), 1699 (m), 1647 (w), 1591 (w), 1475 (m), 1412 (m), 1373 (m), 1230 (s), 1149 (m), 1090 (m), 1048 (m), 957 (w), 862 (w), 817 (w), 785 (w), 731 (w), 655 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1721,4$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1722,0$

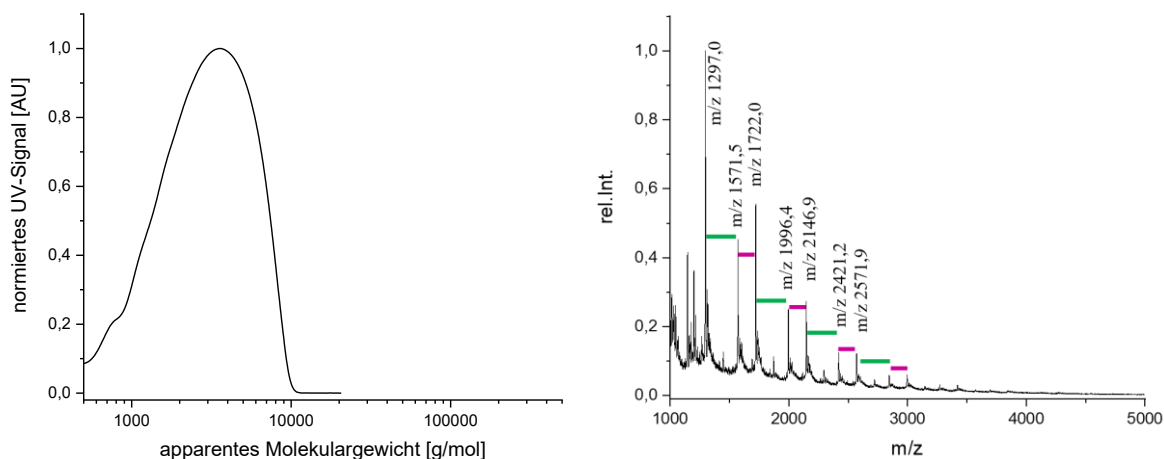
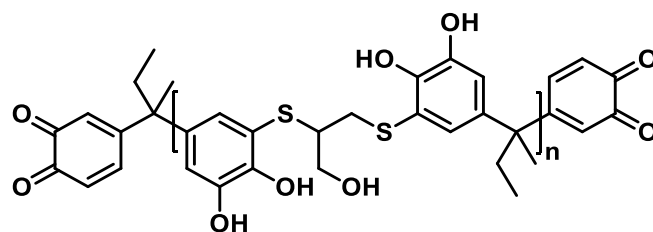


Abbildung A 55. Analyse des Poly(DCB-DTT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts), die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCB-DMP)



Isolierte Ausbeute	62 %
GPC	$M_{w,app} = 7,67 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,9$, $DP(AA-BB) = 19$
T_g	110 °C
TGA	321 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,51 – 8,07 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,14 – 6,80 (m, br.; 4H; DC ArH), 5,38 – 4,77 (m, br.; 1H; DT OH), 3,86 – 2,53 (m, br.; 6H; DT aliphat. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 2,07 – 0,08 (m, br.; 8H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3364 (s), 2970 (s), 2935 (m), 1749 (m), 1716 (m), 1699 (m)n 1510 (m), 1475 (s), 1410 (m), 1373 (m), 1232 (s), 1147 (m), 957 (w), 862 (w), 818 (w), 783 (w), 730 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1601$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1601$

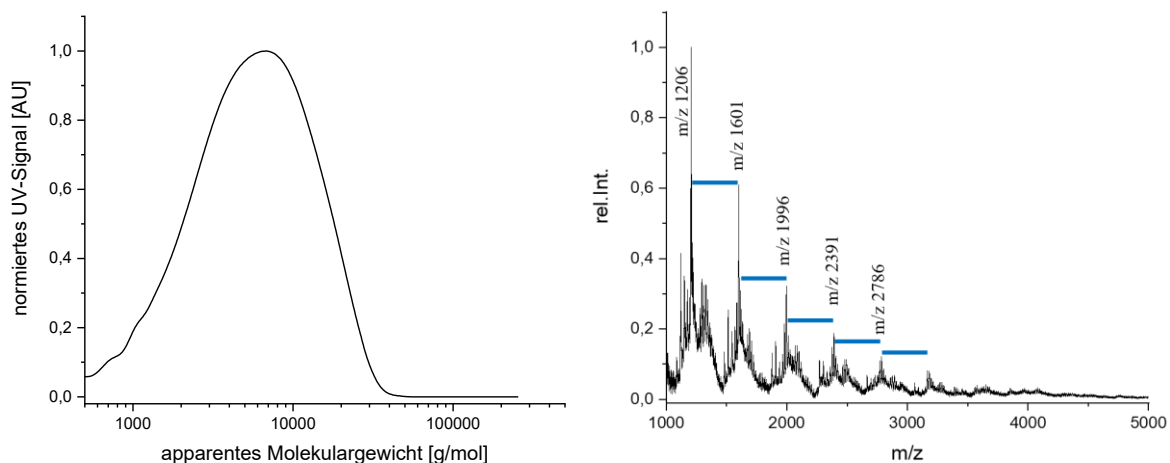
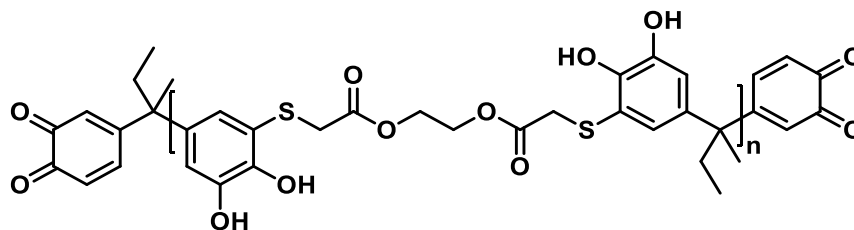


Abbildung A 56. Analyse des Poly(DCB-DMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCB-GDMA)



Isolierte Ausbeute	59 %
GPC	$M_{w,app} = 6,39 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 13$
T_g	72 °C
TGA	354 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	δ [ppm] 9,86 – 8,34 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,12 – 6,20 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,32 – 3,47 (m, br.; 7H; DT aliph. H), 3,31 – 3,04 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 2,08 – 0,34 (m, br.; 8H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3376 (m), 2970 (m), 1736 (s), 1591 (w), 1475 (m), 1412 (m), 1371 (m), 1232 (s), 1122 (m), 1055 (w), 956 (w), 864 (w), 818 (w), 785 (w), 732 (w), 656 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1945,4$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1945,5$

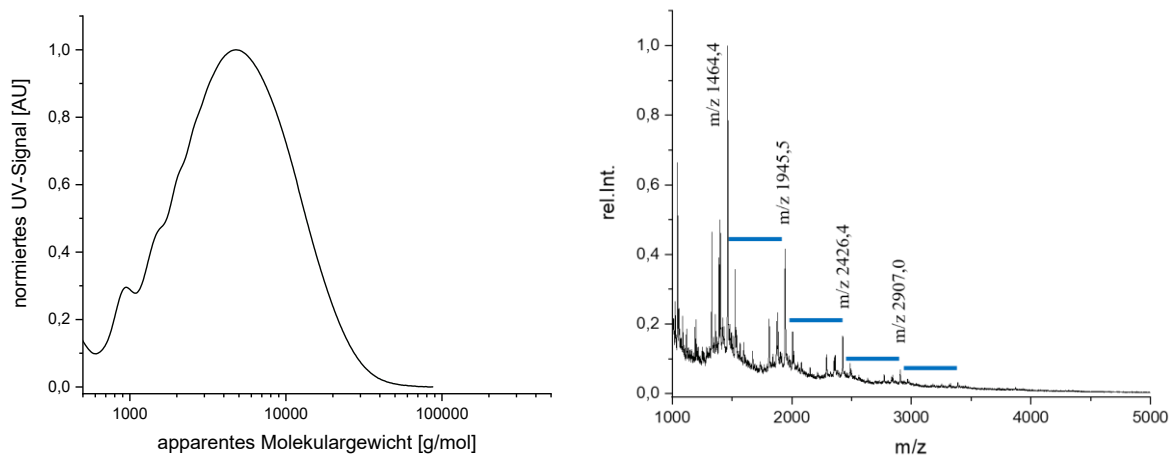
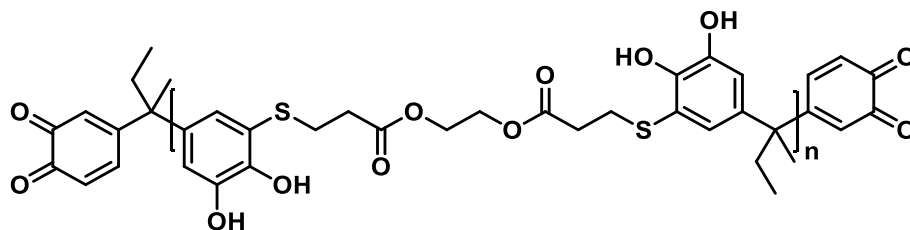


Abbildung A 57. Analyse des Poly(DCB-GDMA): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCB-GDMP)



Isolierte Ausbeute	59 %
GPC	$M_{w,app} = 12,8 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 25$
T_g	69 °C
TGA	341 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	δ [ppm] 9,44 – 8,10 (m, br.; 4H; DC ArOH), 6,92 – 6,21 (m, br.; 4H; DC ArH), 4,31 – 4,09 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 3,16 – 2,09 (m, br.; 12H; DT aliph. H); Integral enthält das Signal von H ₂ O), 2,00 – 0,33 (m, br.; 8H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3377 (m), 2970 (m), 2941 (m), 2880 (w), 1734 (s), 1719 (s), 1591 (w), 1795 (m), 1458 (m), 1410 (m), 1375 (m), 1232 (s), 1184 (s), 1134 (s), 1051 (m), 957 (w), 862 (w), 816 (w), 783 (w), 732 (w), 653 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2057,5$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2057,9$

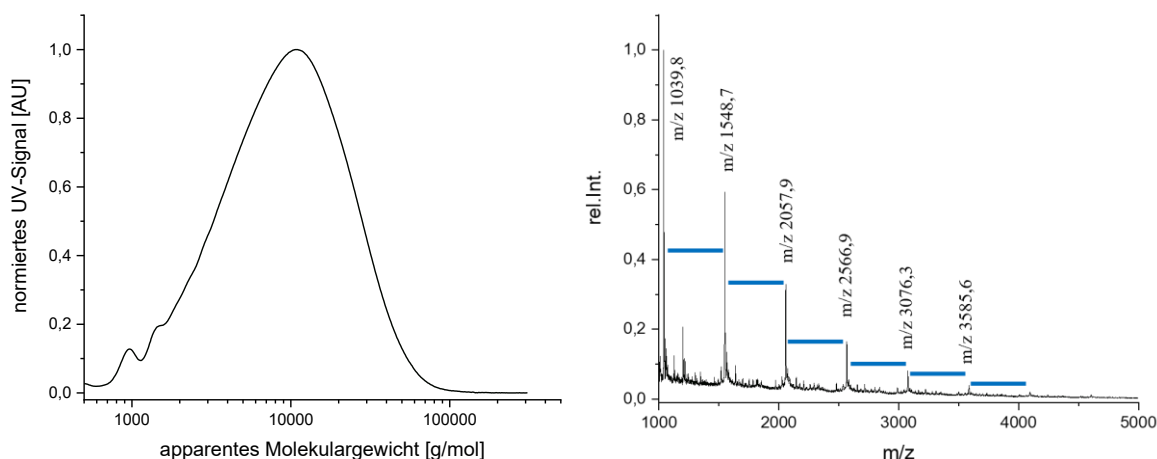
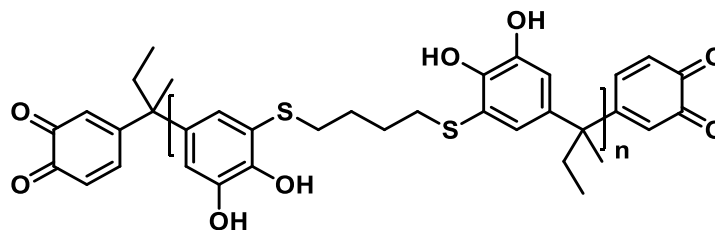


Abbildung A 58. Analyse des Poly(DCB-GDMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCB-BDT)



Isolierte Ausbeute	48 %
GPC	$M_{w,app} = 6,04 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 15$
T_g	98 °C
TGA	348 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,45 – 7,73 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,12 – 5,98 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,06 – 2,10 (m, br.; 5H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 2,01 – 0,39 (m, br.; 12H; DC und DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3340 (s), 2968 (m), 2936 (m), 2875 (w), 1965 (w), 1644 (w), 1593 (m), 1515 (w), 1477 (m), 1412 (m), 1323 (m), 1259 (s), 1230 (s), 1190 (s), 1142 (m), 955 (w), 862 (w), 812 (w), 783 (w), 731 (w), 654 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1593$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 1593$

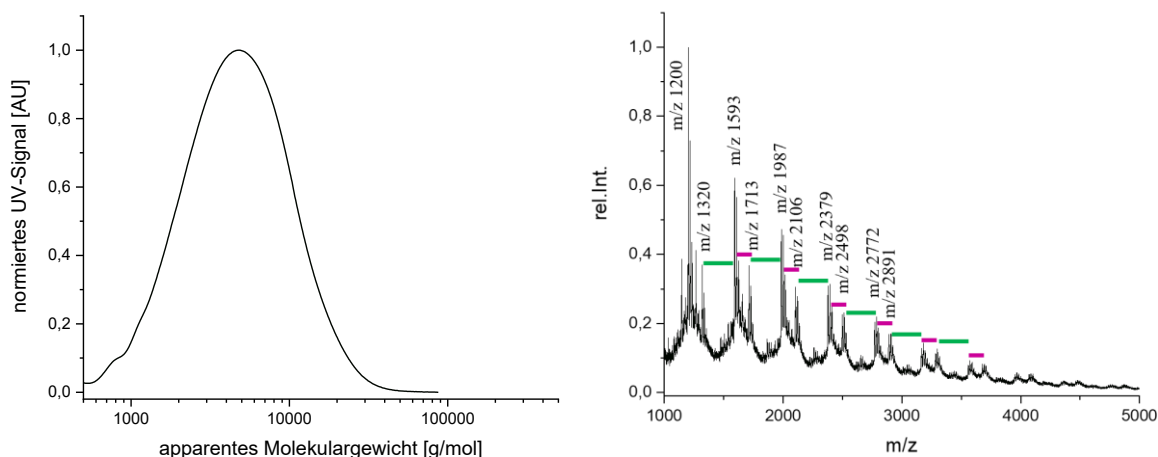
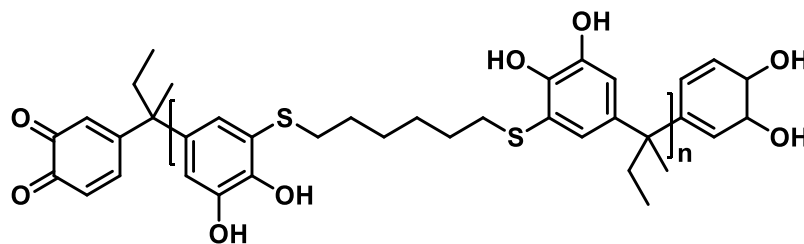


Abbildung A 59. Analyse des Poly(DCB-BDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCB-HDT)



Isolierte Ausbeute	35 %
GPC	$M_{w,app} = 7,68 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 18$
T_g	78 °C
TGA	352 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,42 – 7,90 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,11 – 5,91 (m, br.; 4H; DC ArH), 3,01 – 2,05 (m, br.; 7H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 2,01 – 0,32 (m, br.; 18H; DC and DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3368 (s), 2968 (m), 2927 (s), 2855 (m), 1740 (w), 1701 (w), 1593 (m), 1477 (s), 1412 (s), 1321 (m), 1257 (s), 1229 (s), 1132 (s), 1140 (s), 947 (m), 858 (w), 802 (w), 781 (w), 729 (w), 654 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1706$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 1706$

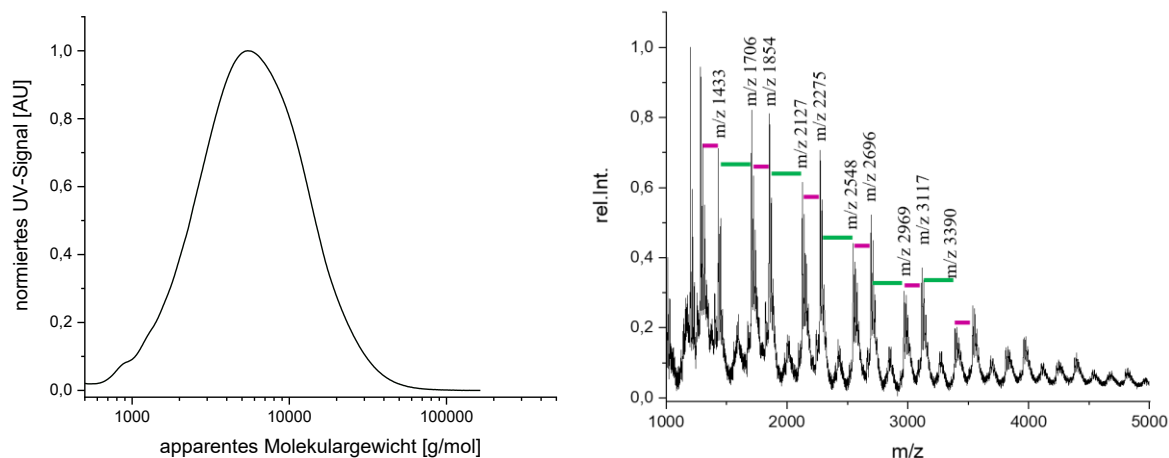
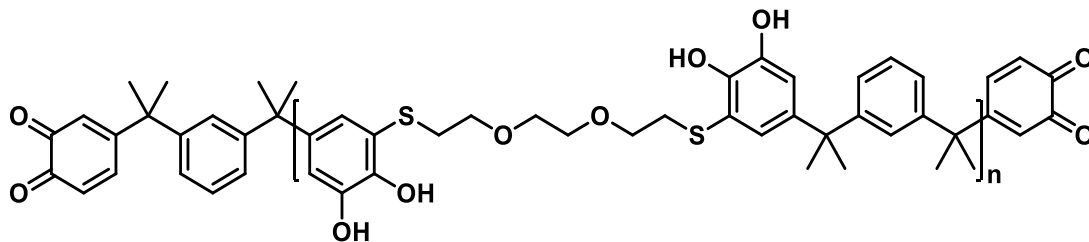


Abbildung A 60. Analyse des Poly(DCB-HDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCM-EDET)



Isolierte Ausbeute	46 %
GPC	$M_{w,app} = 21,7 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,5$, $DP(AA-BB) = 39$
T_g	67 °C
TGA	352 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,32 – 8,18 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,21 – 6,32 (m, br.; 8H; DC ArH), 3,68 – 3,19 (m, br.; 10H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 3,14 – 2,78 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 1,72 – 1,29 (m, br.; 12H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3350 (s), 2968 (s), 2928 (s), 2870 (s), 1738 (m), 1593 (m), 1513 (w), 1479 (s), 1414 (m), 1383 (m), 1362 (m), 1271 (s), 1230 (s), 1203 (s), 1163 (m), 1094 (s), 964 (m), 866 (w), 797 (m), 710 (w), 655 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2249,8$ gefunden (m/z): $M(AA-BB)_4 + \text{Na}^+ = 2250,9$

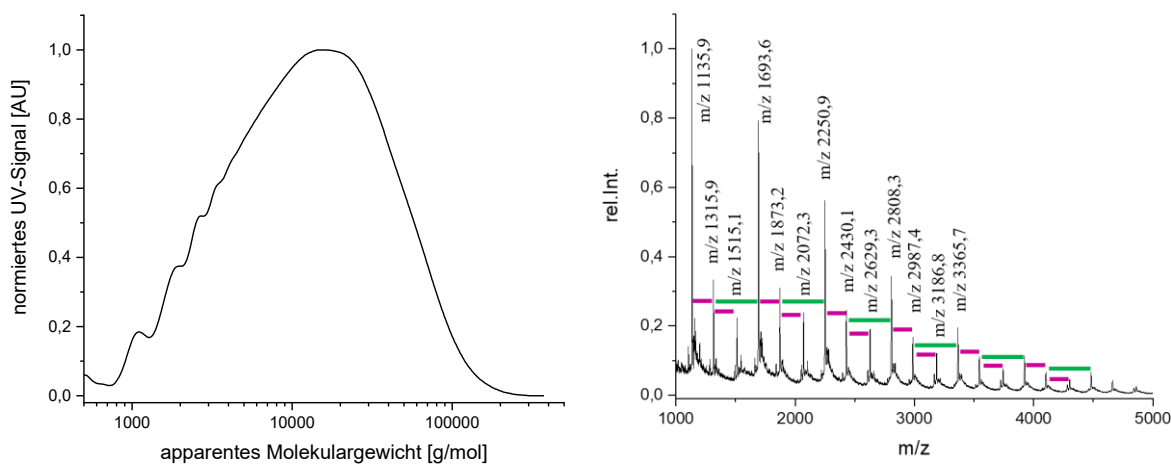
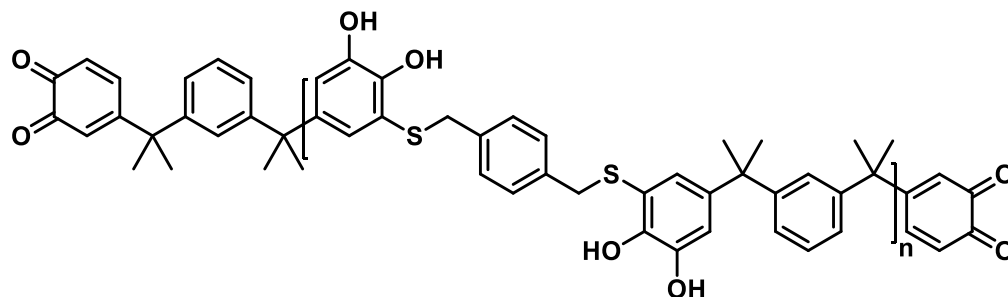


Abbildung A 61. Analyse des Poly(DCM-EDET): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCM-BMT)



Isolierte Ausbeute	61 %
GPC	$M_{w,app} = 21,1 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,4$, $DP(AA-BB) = 39$
T_g	101 °C
TGA	330 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,56 – 8,31 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,35 – 6,23 (m, br.; 12H; DC und DT ArH), 4,24 - 3,72 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 1,80 – 1,19 (m, br.; 12H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3380 (s), 2968 (s) 2932 (m), 2872 (w), 1755 (w), 1651 (w), 1595 (m), 1479 (s), 1412 (s), 1362 (m), 1269 (s), 1232 (s), 1201 (s), 1155 (s), 1092 (w), 966 (w), 864 (w), 825 (w), 797 (w), 710 (w), 657 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2201$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2203$

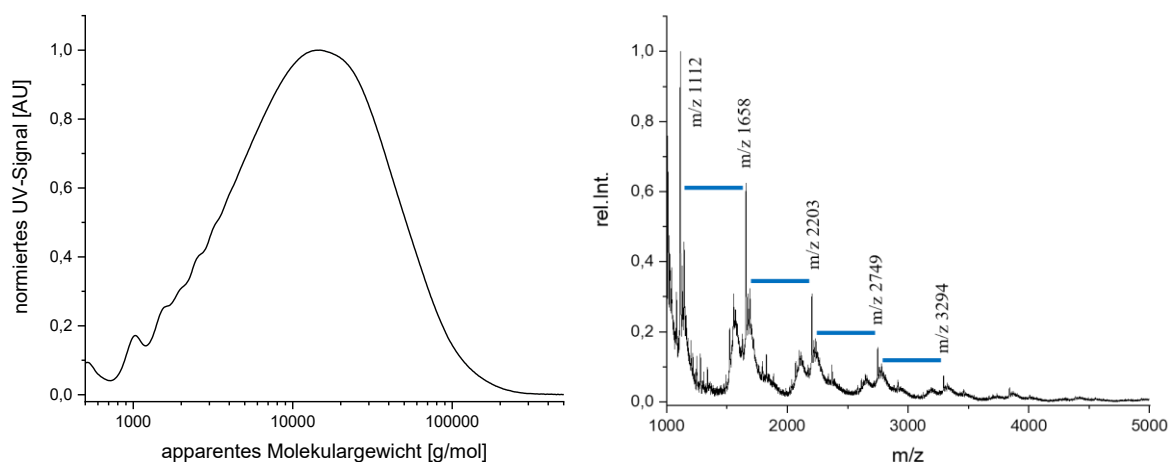
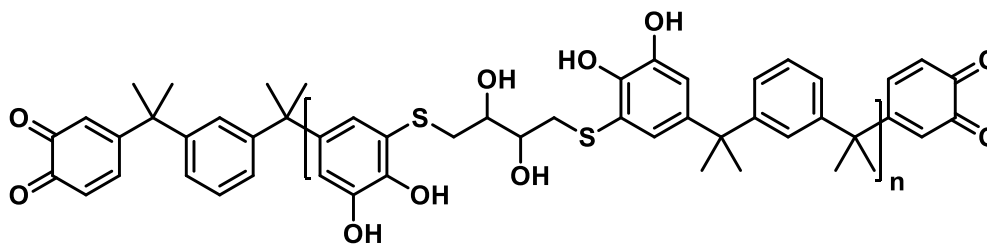


Abbildung A 62. Analyse des Poly(DCM-BMT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCM-DTT)



Isolierte Ausbeute	58 %
GPC	$M_{w,app} = 11,8 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,9$, $DP(AA-BB) = 22$
T_g	109 °C
TGA	339 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,27 – 8,34 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,27 – 6,28 (m, br.; 8H; DC ArH), 5,33 – 4,82 (m, br.; 2H; DT OH), 3,78 – 2,57 (m, br.; 7H; DT aliphat. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O), 1,85 – 1,21 (m, br.; 12H; DC aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3359 (s), 2968 (s), 2930 (m), 2874 (w), 1757 (w), 1699 (w), 1646 (w), 1595 (m), 1479 (s), 1412 (m), 1384 (m), 1362 (m), 1273 (s), 1232 (s), 1207 (s), 1163 (m), 1083 (m), 1057 (m), 966 (w), 927 (w), 864 (w), 796 (w), 710 (w), 653 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2137,7$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2138,7$

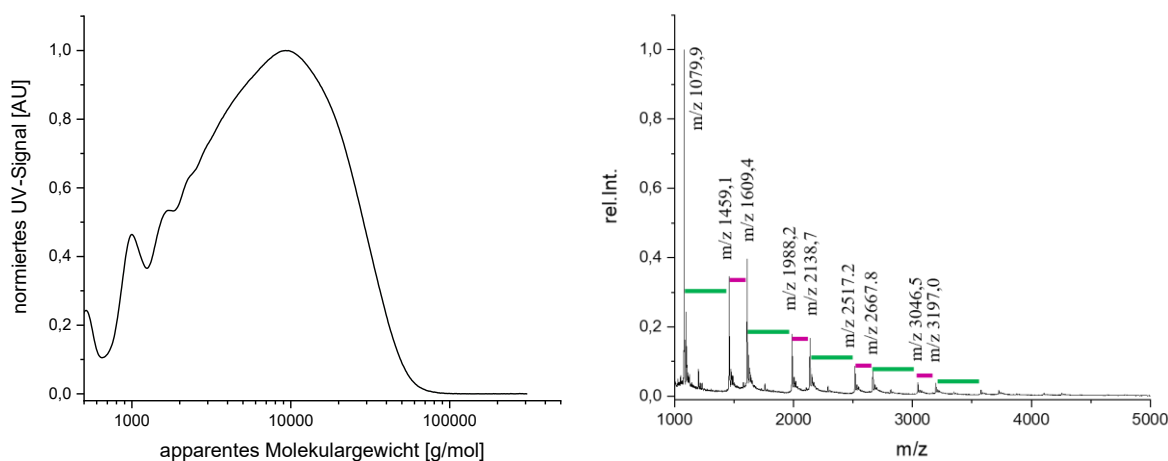
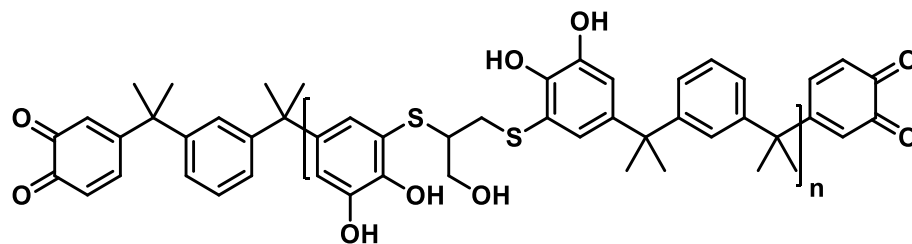


Abbildung A 63. Analyse des Poly(DCM-DTT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCM-DMP)



Isolierte Ausbeute	29 %
GPC	$M_{w,app} = 26,0 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 52$
T_g	112 °C
TGA	324 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,32 – 8,26 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,35 – 6,28 (m, br.; 8H; DC ArH), 5,38 – 5,02 (m, br.; 1H; DT OH), 3,58 – 3,48 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 3,26 – 2,79 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 1,69 - 1,30 (m, br.; 12H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3373 (s), 2968 (s), 2934 (m), 2874 (w), 1753 (w), 1734 (w), 1651 (w), 1591 (m), 1479 (s), 1412 (m), 1364 (m), 1271 (s), 1230 (s), 1205 (s), 1157 (m), 1092 (w), 964 (w), 866 (w), 798 (w), 710 (w), 650 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2018$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2018$

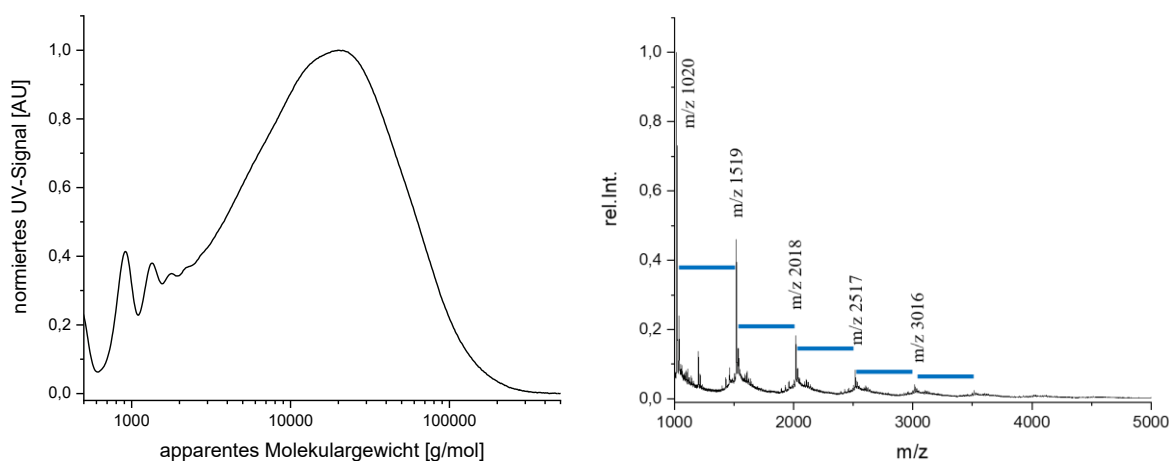
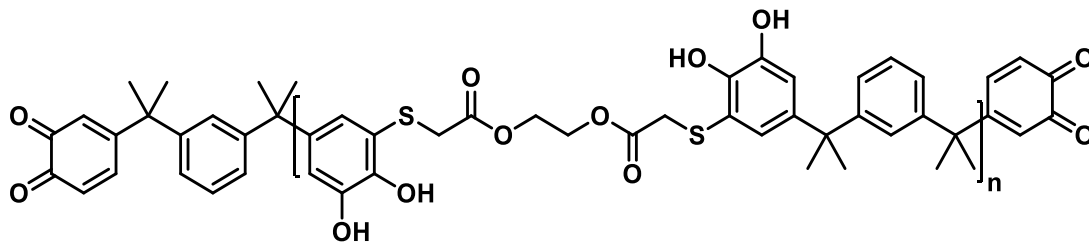


Abbildung A 64. Analyse des Poly(DCM-DMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCM-GDMA)



Isolierte Ausbeute	25 %
GPC	$M_{w,app} = 13,9 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 24$
T_g	73 °C
TGA	365 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,86 – 8,36 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,32 – 6,24 (m, br.; 8H; DC ArH), 4,32 – 3,41 (m, br.; 7H; DT aliph. H), 3,08 – 2,84 (m, br.; 1H; DT aliph. H), 1,80 – 1,24 (m, br.; 12H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3389 (m), 2970 (m), 1738 (s), 1593 (w), 1481 (m), 1413 (m), 1366 (m), 1269 (s), 1232 (s), 1157 (m), 1132 (m), 1055 (w), 966 (w), 891 (w), 864 (w), 798 (w), 710 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2361,6$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2363,0$

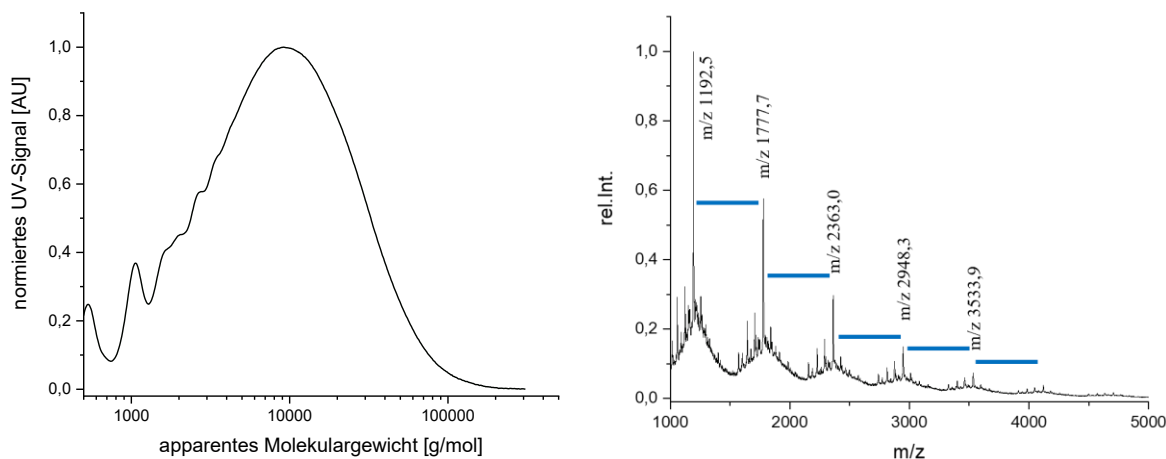
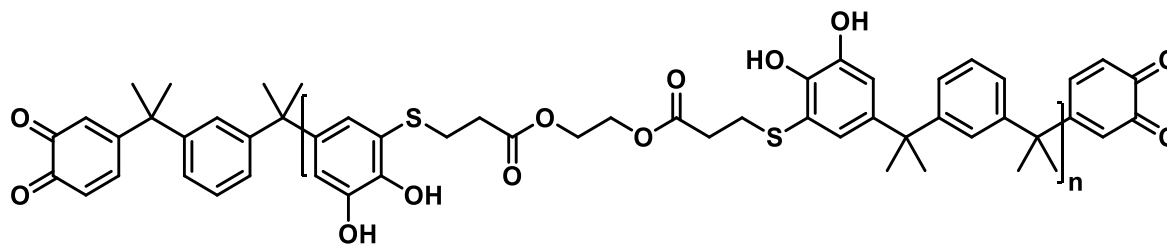


Abbildung A 65. Analyse des Poly(DCM-GDMA): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCM-GDMP)



Isolierte Ausbeute	49 %
GPC	$M_{w,app} = 18,5 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 30$
T_g	62 °C
TGA	356 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,48 – 8,24 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,26 – 6,35 (m, br.; 8H; DC ArH), 4,34 – 3,85 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 3,06 – 2,82 (m, br.; 3H; DT aliph. H), 2,67 – 1,94 (m, br.; 6H; DT aliph. H), 1,70 – 1,23 (m, br.; 12H; DC aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3389 (m), 2970 (m), 1736 (s), 1593 (w), 1479 (m), 1412 (m), 1381 (m), 1366 (m), 1234 (s), 1136 (s), 1055 (w), 964 (w), 930 (w), 864 (w), 830 (w), 798 (w), 710 (w), 654 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2473,7$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2474,9$

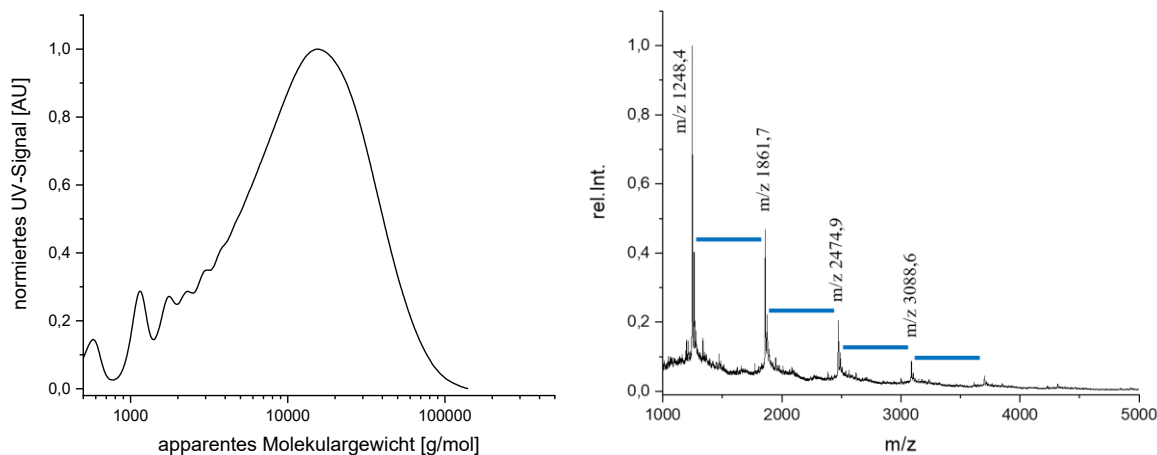
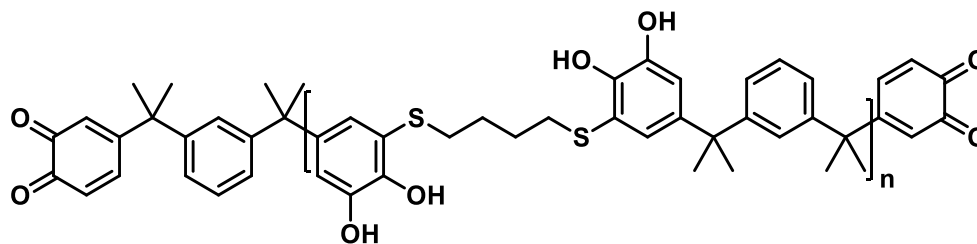


Abbildung A 66. Analyse des Poly(DCM-GDMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCM-BDT)



Isolierte Ausbeute	48 %
GPC	$M_{w,app} = 7,93 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 16$
T_g	75 °C
TGA	357 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,30 – 8,07 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,28 – 6,28 (m, br.; 8H; DC ArH), 2,94 – 2,51 (m, br.; 3H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 1,72 – 1,03 (m, br.; 17H; DC und DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3377 (s), 2964 (s), 3932 (m), 2868 (w), 1650 (w), 1595 (m), 1479 (s), 1412 (m), 1360 (m), 1322 (m), 1271 (s), 1223 (s), 1196 (s), 1146 (s), 1090 (w), 966 (w), 930 (w), 866 (w), 825 (w), 797 (w), 731 (w), 710 (w), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2010$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4+Na]^+ = 2010$

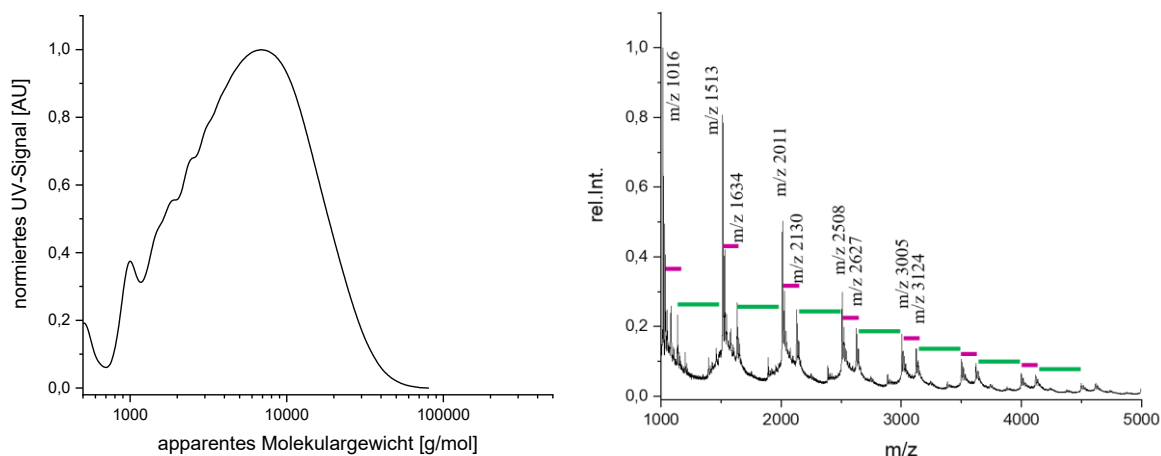
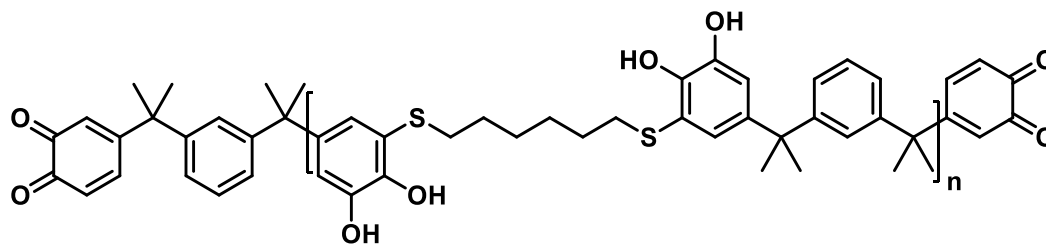


Abbildung A 67. Analyse des Poly(DCM-BDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCM-HDT)



Isolierte Ausbeute	61 %
GPC	$M_{w,app} = 12,2 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 2,1$, $DP(AA-BB) = 23$
T_g	66 °C
TGA	361 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,31 – 8,05 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,19 – 6,37 (m, br.; 8H; DC ArH), 2,93 – 2,56 (m, br.; 6H; DT aliph. H), 1,64 – 0,80 (m, br.; 23H; DC und DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3377 (s), 2964 (s), 2932 (s), 2858 (m), 1649 (w), 1595 (m), 1479 (s), 1414 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1323 (m), 1269 (s), 1229 (s), 1198 (s), 1157 (s), 1092 (w), 966 (w), 928 (w), 864 (w), 797 (w), 731 (w), 710 (m), 652 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2122$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2123$

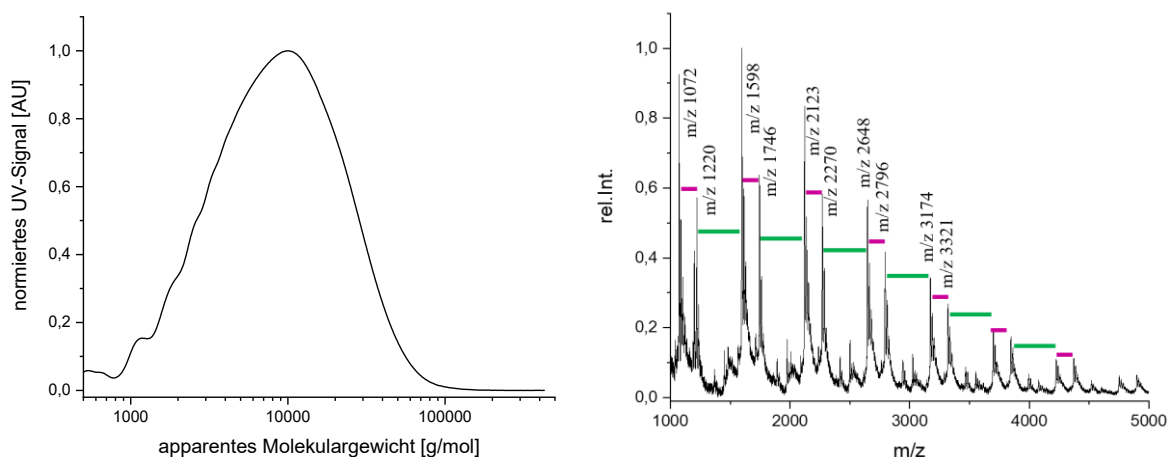
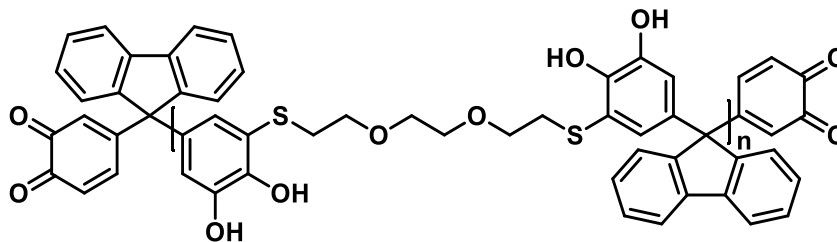


Abbildung A 68. Analyse des Poly(DCM-HDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCFL-EDET)



Isolierte Ausbeute	58 %
GPC	$M_{w,app} = 3,58 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,6$, $DP(AA-BB) = 6$
T_g	115 °C
TGA	341 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,58 – 8,44 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,98 – 6,21 (m, br.; 12H; DC ArH), 3,66 – 2,71 (m, br.; 14H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von H ₂ O).
FT-IR [cm^{-1}]	3320 (m), 2994 (w), 2913 (w), 2870 (w), 1769 (m), 1759 (m), 1699 (w), 1584 (w), 1473 (m), 1444 (m), 1409 (m), 1352 (m), 1323 (m), 1244 (s), 1171 (m), 1095 (m), 1063 (m), 900 (w), 850 (w), 751 (w), 735 (m), 655 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 2267,9$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 2267,8$

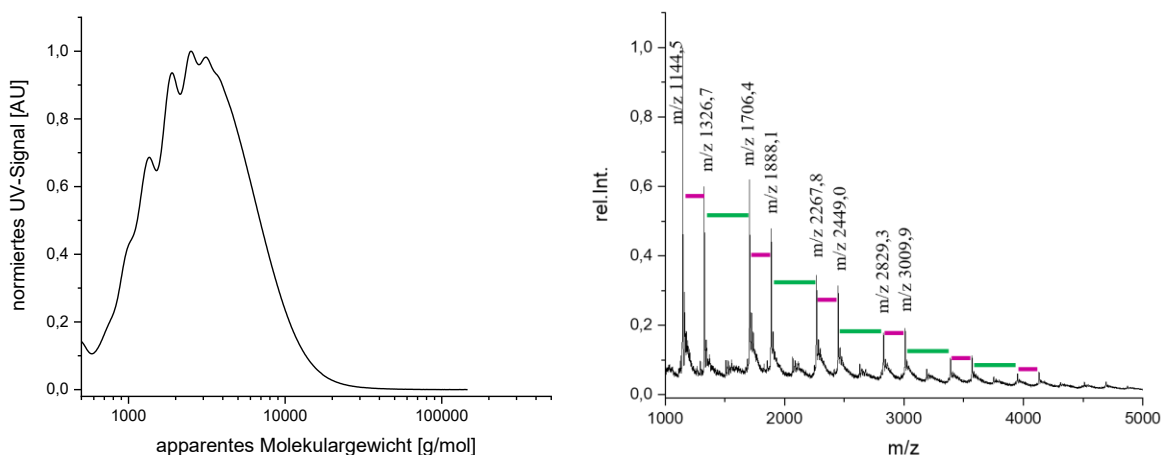
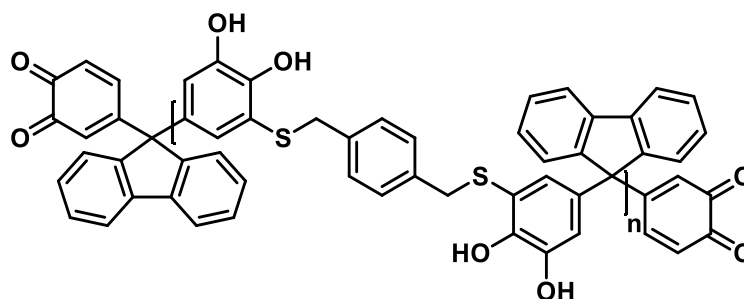


Abbildung A 69. Analyse des Poly(DCFL-EDET): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCFL-BMT)



Isolierte Ausbeute	91 %
GPC	$M_{w,app} = 4,33 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,9$, $DP(AA-BB) = 8$
T_g	konnte in dem betrachteten Temperaturbereich nicht detektiert werden
TGA	326 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO-d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,79 – 8,30 (m, br.; 4H; DC ArOH), 8,00 – 6,04 (m, br.; 12H; DC und DT ArH), 4,05 – 3,48 (m, br.; 4H; DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3365 (m), 3054 (m), 2995 (m), 1770 (m), 1696 (w), 1645 (w), 1588 (w), 1509 (w), 1476 (m), 1447 (m), 1411 (m), 1356 (m), 1320 (m), 1243 (s), 1167 (m), 1117 (m), 1095 (m), 1059 (w), 1021 (w), 897 (w), 846 (w), 825 (w), 751 (w), 734 (m), 698 (w), 657 (w), 619 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2219$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2219$

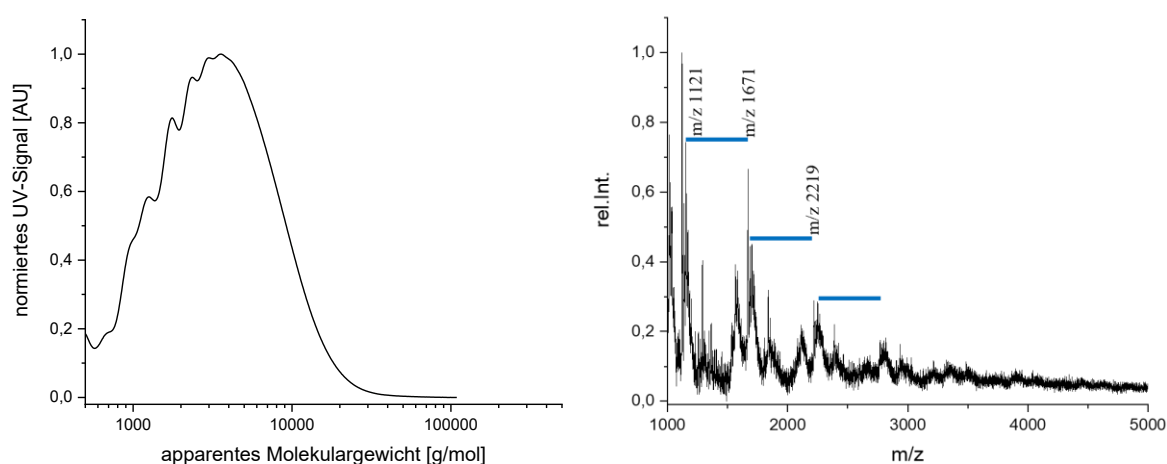
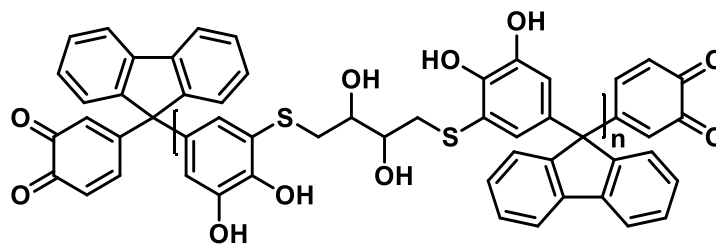


Abbildung A 70. Analyse des Poly(DCFL-BMT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCFL-DTT)



Isolierte Ausbeute	78 %
GPC	$M_{w,app} = 2,56 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,5$, $DP(AA-BB) = 5$
T_g	112 °C
TGA	331 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,52 – 8,38 (m, br.; 4H; DC ArOH), 8,17 – 6,17 (m, br.; 12H; DC ArH), 5,30 – 4,23 (m, br.; 2H; DT OH), 3,22 – 2,56 (m, br.; 3H; DT aliphat. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3320 (s), 2995 (m), 2921 (m), 1771 (m), 1761 (m), 1694 (m), 1643 (w), 1588 (m), 1476 (m), 1447 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1238 (s), 1168 (m), 1117 (m), 1091 (m), 1056 (m), 898 (w), 850 (w), 750 (w), 734 (m), 657 (w), 619 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2155,3$ gefunden (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2155,6$

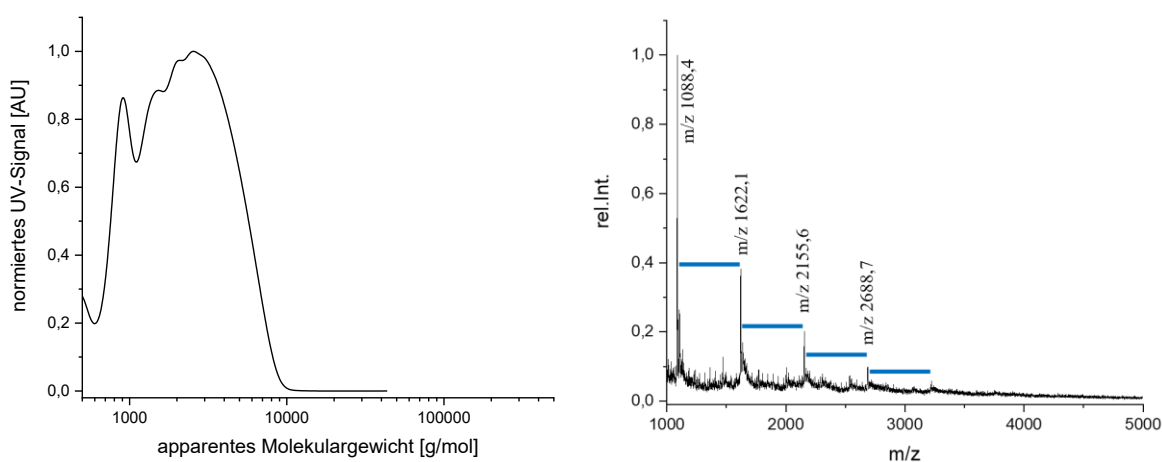
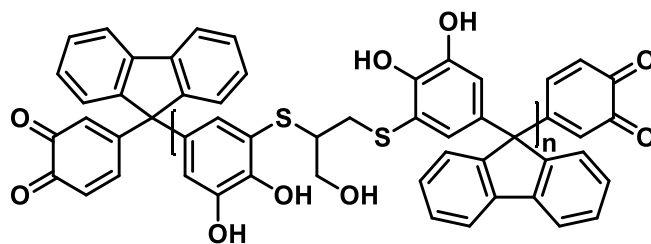


Abbildung A 71. Analyse des Poly(DCFL-DTT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden). Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCFL-DMP)



Isolierte Ausbeute	49 %
GPC	$M_{w,app} = 3,20 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,7$, $DP(AA-BB) = 6$
T_g	97 °C
TGA	325 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,63 – 8,49 (m, br.; 4H; DC ArOH), 8,05 – 6,26 (m, br.; 12H; DC ArH), 5,20 – 4,78 (m, br.; 1H; DT OH), 3,32 – 2,56 (m, br.; 6H; DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3343 (s), 3091 (m), 2995 (m), 2944 (m), 1770 (m), 1760 (m), 1697 (m), 1645 (m), 1585 (m), 1473 (m), 1445 (m), 1412 (m), 1357 (m), 1242 (s), 1167 (m), 1118 (m), 1097 (m), 1061 (m), 1021 (m), 897 (w), 852 (w), 819 (w), 752 (w), 734 (m), 658 (w), 619 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2035$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2035$

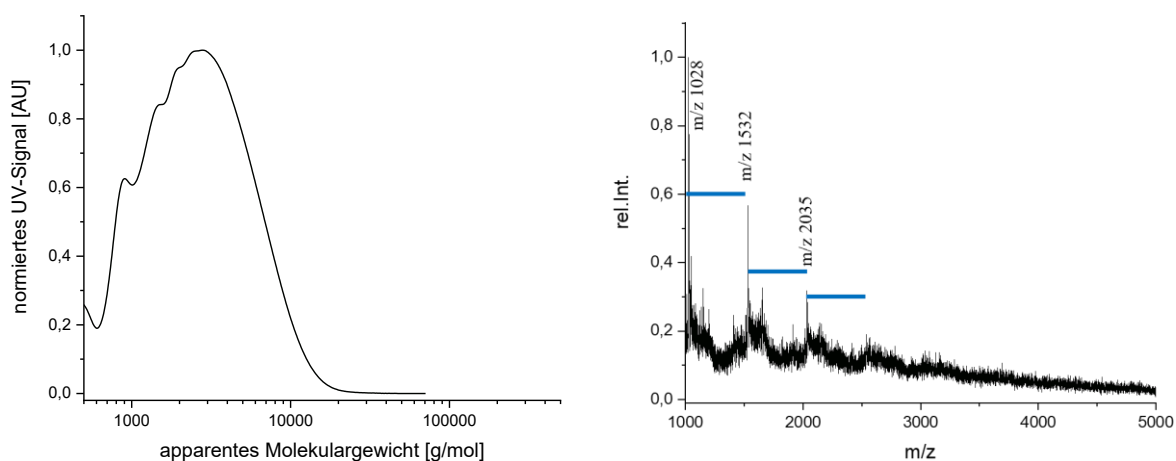
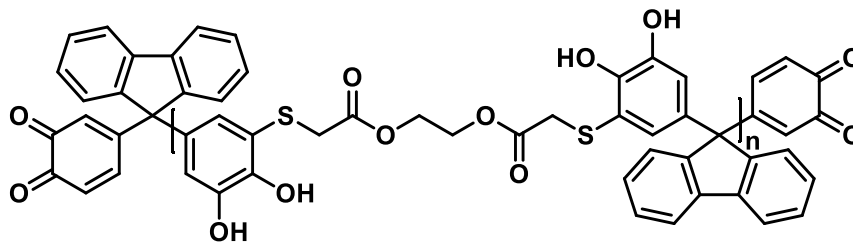


Abbildung A 72. Analyse des Poly(DCFL-DMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente. Das TCC-Polymer zeigt ein schwieriges Desorptionsverhalten, welches die Aufnahme gut aufgelöster MALDI-TOF-MS Spektren verhindert).

Poly(DCFL-GDMA)



Isolierte Ausbeute	17 %
GPC	$M_{w,app} = 5,44 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 2,0$, $DP(AA-BB) = 9$
T_g	109 °C
TGA	367 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	δ [ppm] 9,64 – 8,63 (m, br.; 4H; DC ArOH), 8,01 – 6,23 (m, br.; 12H; DC ArH), 4,27 – 3,41 (m, br.; 7H; DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3372 (m), 3061 (m), 2995 (m), 1758 (m), 1729 (m), 1702 (s), 1656 (w), 1587 (m), 1475 (m), 1446 (m), 1411 (m), 1358 (m), 1489 (s), 1167 (s), 1120 (s), 1055 (m), 1024 (m), 974 (w), 893 (w), 853 (w), 752 (w), 735 (m), 697 (w), 656 (w), 619 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2378,6$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2378,6$

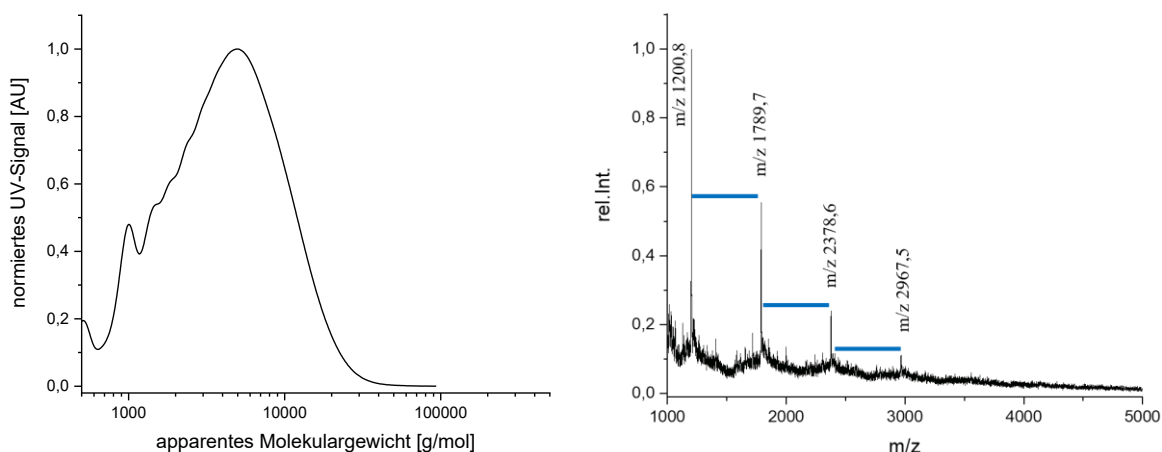
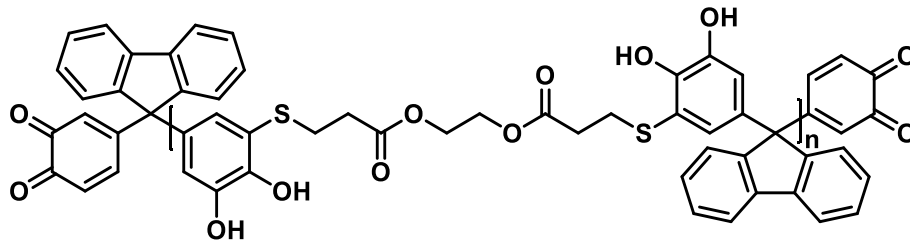


Abbildung A 73. Analyse des Poly(DCFL-GDMA): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden). Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA-BB Additionen im TCC-Polymer. Die blauen Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen AA-BB-Segmente).

Poly(DCFL-GDMP)



Isolierte Ausbeute	24 %
GPC	$M_{w,app} = 4,32 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1,9$, $DP(AA-BB) = 7$
T_g	konnte in dem betrachteten Temperaturbereich nicht detektiert werden
TGA	341 °C (maximale Abbaurate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO- d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,53 – 8,46 (m, br.; 4H; DC ArOH), 8,00 – 6,22 (m, br.; 12H; DC ArH), 4,28 – 4,00 (m, br.; 4H; DT aliph. H), 3,05 – 2,22 (m, br.; 10H; DT aliph. H; Integral enthält Signale von DMSO und NMP).
FT-IR [cm^{-1}]	3372 (m), 3062 (w), 2995 (w), 2958 (w), 1732 (s), 1705 (s), 1588 (w), 1474 (m), 1444 (m), 1411 (m), 1357 (m), 1231 (s), 1184 (m), 1145 (s), 1058 (w), 1028 (w), 929 (w), 898 (w), 854 (w), 814 (w), 752 (w), 737 (m), 662 (w), 619 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2491,5$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + \text{Na}]^+ = 2491,6$

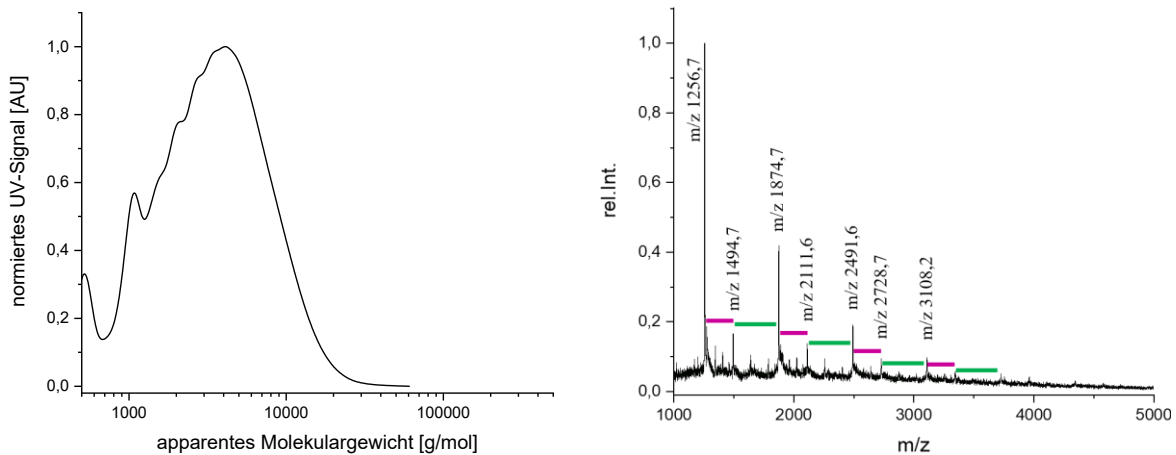
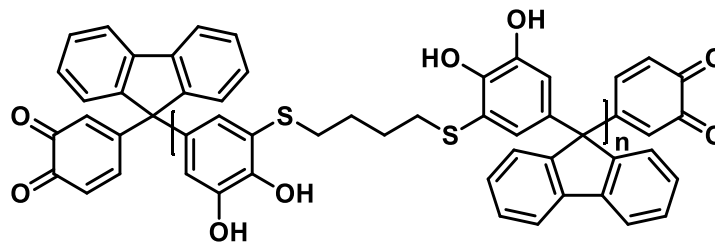


Abbildung A 74. Analyse des Poly(DCFL-GDMP): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCFL-BDT)



Isolierte Ausbeute	59 %
GPC	$M_{w,app} = 2,73 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 5$
T_g	139 °C
TGA	346 °C (maximale Abbaurrate)
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) in DMSO-d_6	$\delta[\text{ppm}]$ 9,66 – 8,20 (m, br.; 4H; DC ArOH), 7,99 – 6,11 (m, br.; 12H; DC ArH), 3,13 – 1,88 (m, br.; 6H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 1,84 – 0,59 (m, br.; 4H; DT aliph. H).
FT-IR [cm^{-1}]	3365 (m), 3061 (m), 3003 (m), 2929 (m), 2854 (m), 1771 (w), 1758 (w), 1697 (m), 1645 (w), 1589 (m), 1472 (m), 1447 (m), 1411 (m), 1352 (m), 1319 (m), 1251 (s), 1232 (s), 1165 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1024 (w), 907 (w), 851 (w), 811 (w), 750 (w), 735 (m), 701 (w), 655 (w), 618 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2027$ gefunden (m/z): $[\text{M}(\text{AA-BB})_4 + \text{Na}]^+ = 2027$

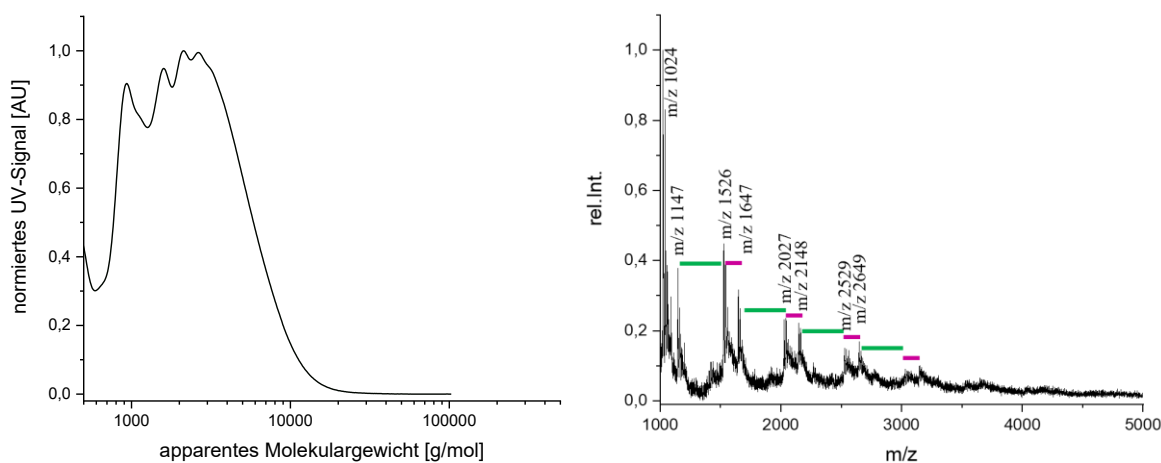
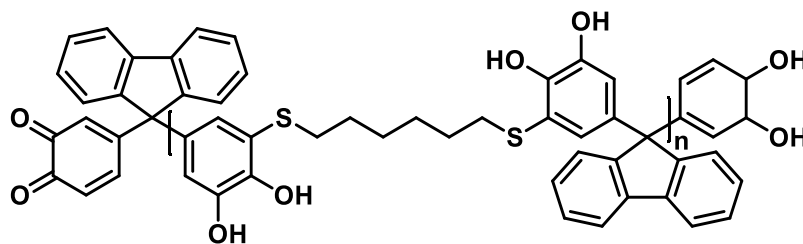


Abbildung A 75. Analyse des Poly(DCFL-BDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts), die m/z Werte können den Na^+ -Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

Poly(DCFL-HDT)



Isolierte Ausbeute	48 %
GPC	$M_{w,app} = 4,56 \text{ kg/mol}$, $\overline{D} = 1,8$, $DP(AA-BB) = 9$
T_g	120 °C
TGA	356 °C (maximale Abbaurate)
¹ H-NMR (500 MHz) in DMSO-d ₆	$\delta[\text{ppm}]$ 9,51 – 8,36 (m, br.; 5H; DC ArOH), 8,01 – 6,22 (m, br.; 12H; DC ArH), 2,82 – 1,92 (m, br.; 8H; DT aliph. H; Integral enthält das Signal von DMSO), 1,66 – 0,44 (m, br.; 11H; DT aliph. H).
FT-IR [cm ⁻¹]	3387 (s), 2995 (m), 2929 (s), 2855 (m), 1771 (m), 1701 (m), 1653 (w), 1592 (w), 1477 (m), 1448 (m), 1413 (m), 1359 (m), 1320 (m), 1240 (s), 1180 (m), 1116 (m), 1058 (w), 927 (w), 899 (w), 806 (w), 752 (w), 736 (m), 659 (w).
MALDI-TOF-MS	berechnet (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 2140$ gefunden (m/z): $[M(AA-BB)_4 + Na]^+ = 2140$

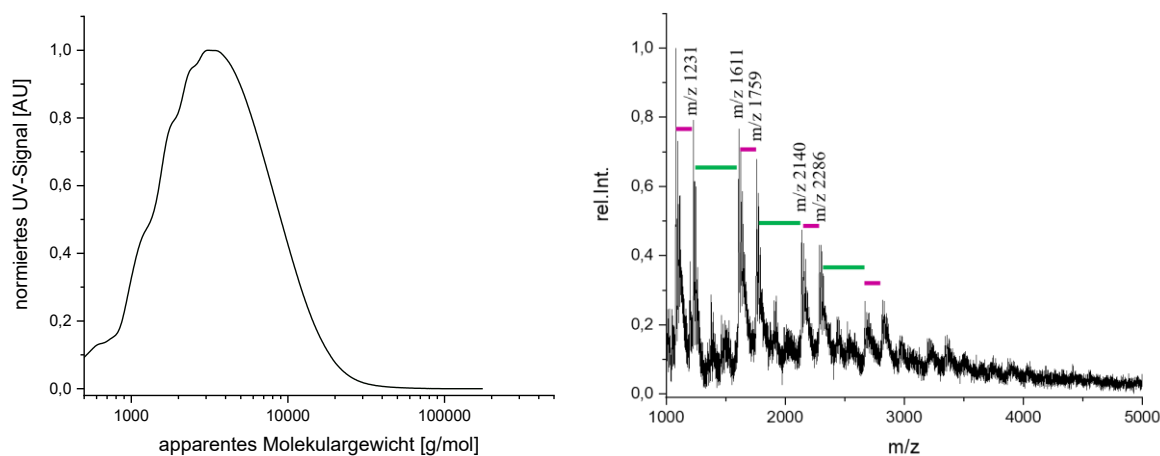
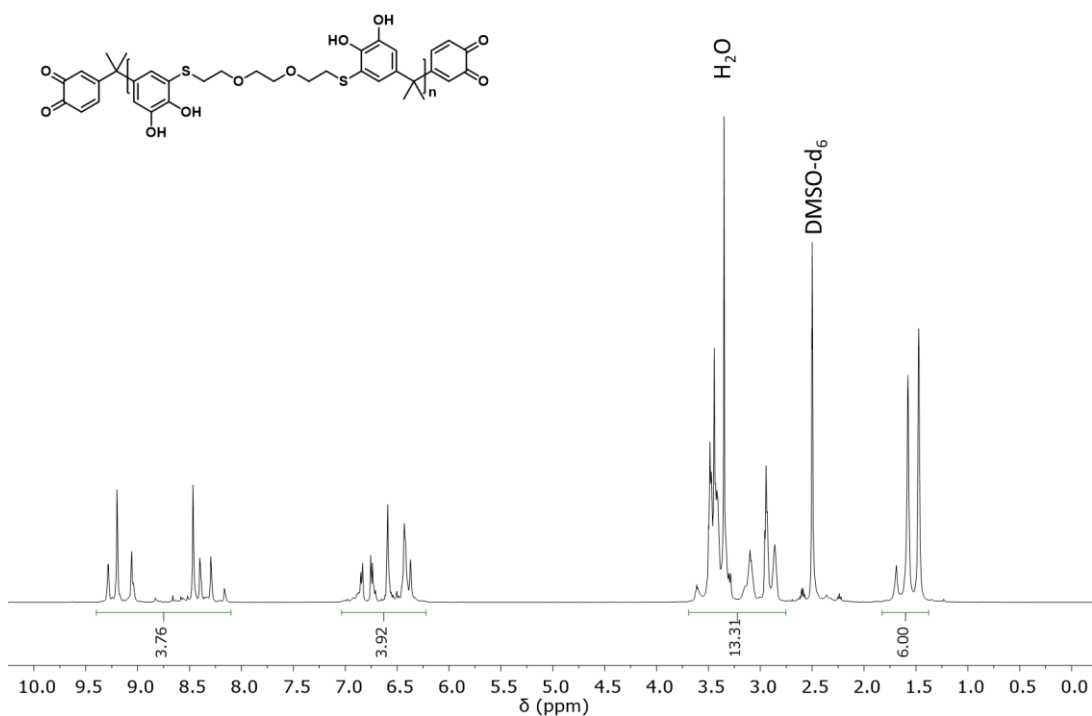
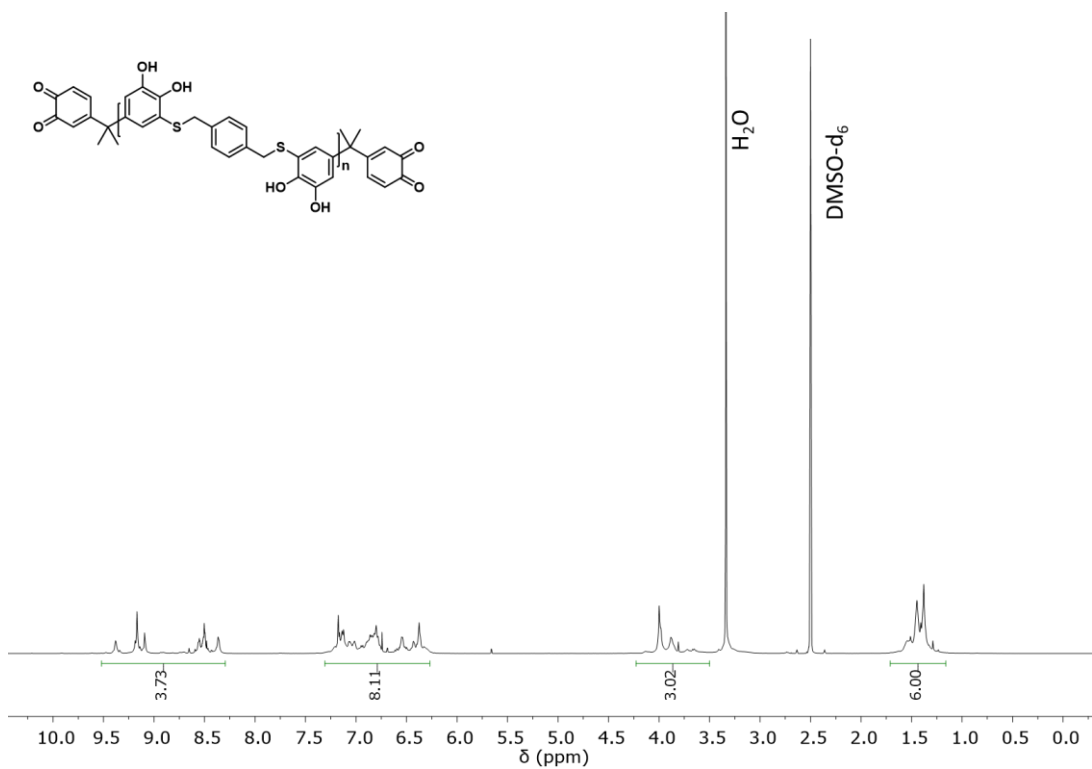


Abbildung A 76. Analyse des Poly(DCFL-HDT): Massenverteilung der GPC-Chromatogramme (bei 280 nm, links) und MALDI-TOF-MS Spektrum (rechts, die m/z Werte können den Na⁺-Ionenaddukten der jeweiligen Oligomere zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt die homologe Reihe aus AA und BB Monomeradditionen im TCC-Polymer. Die gefärbten Balken repräsentieren die Massedifferenzen der jeweiligen Wiederholungseinheit, wobei grün dem Dichinon und lila dem Dithiol zugeordnet ist).

8.17 $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Polymere der TCC-MatrixAbbildung A 77. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(DCA-EDET) in DMSO-d_6 .Abbildung A 78. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(DCA-BMT) in DMSO-d_6 .

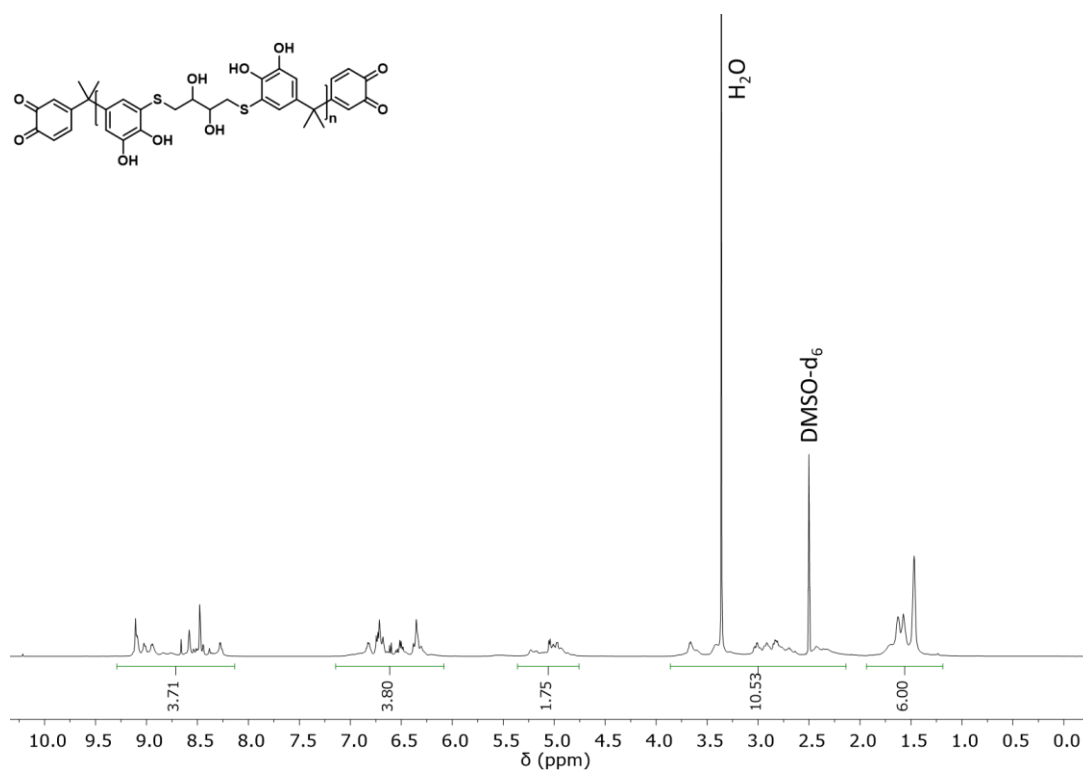


Abbildung A 79. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-DTT) in DMSO-d₆.

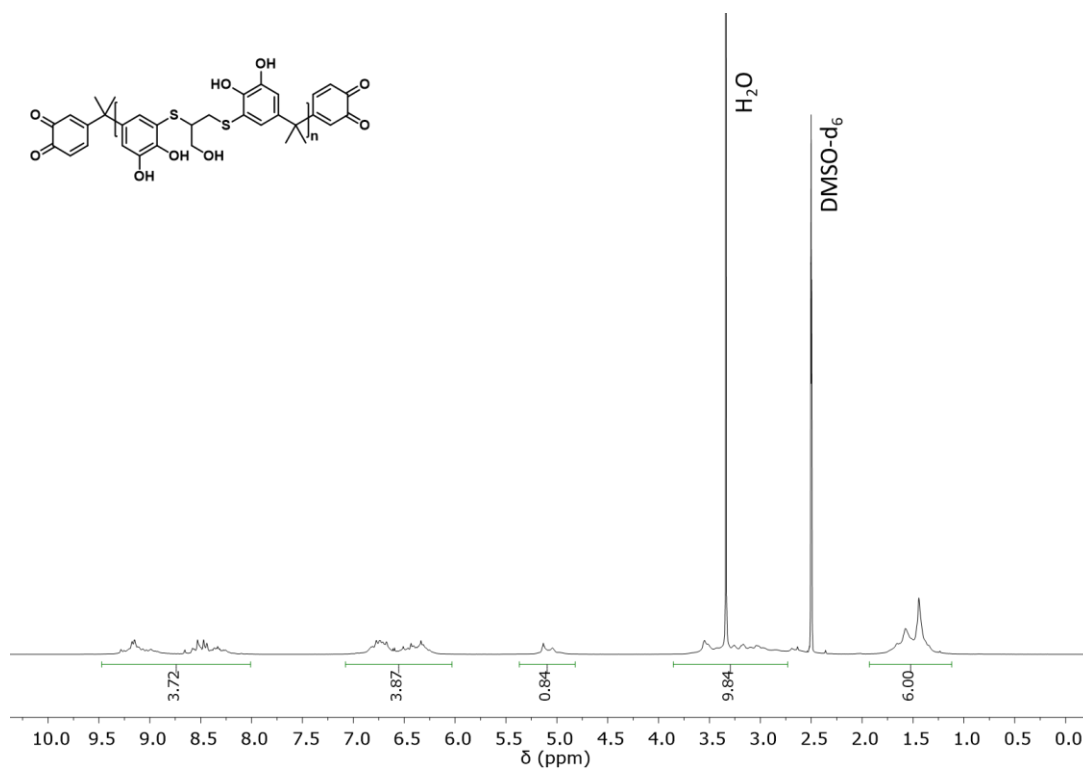
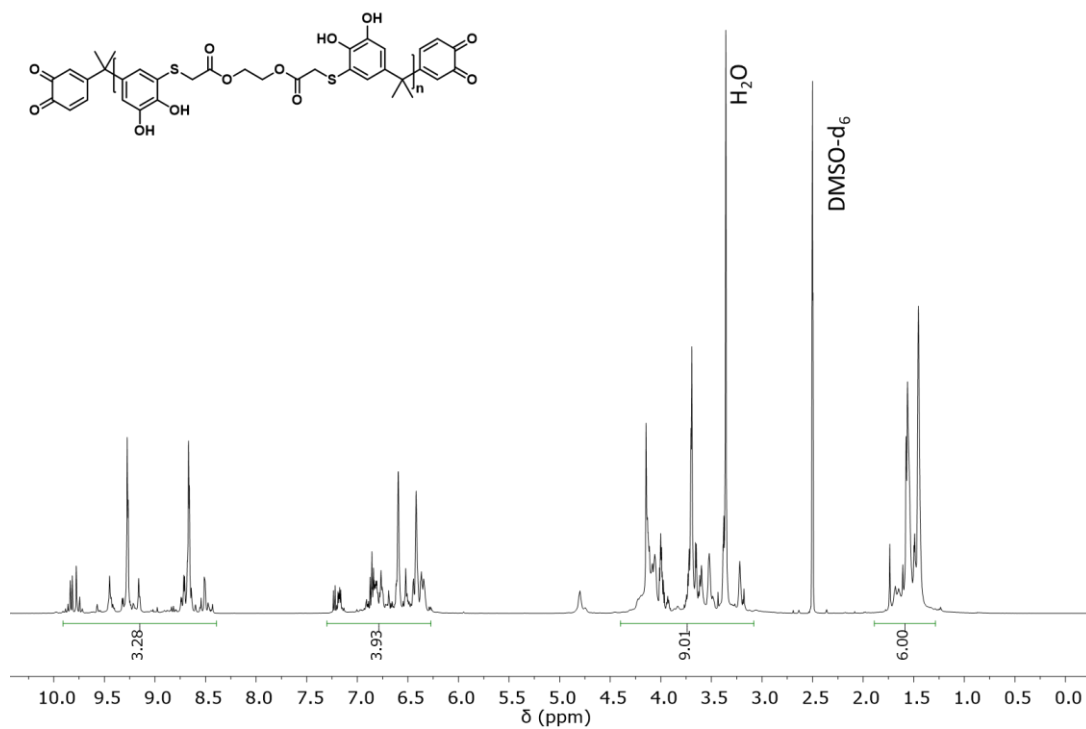
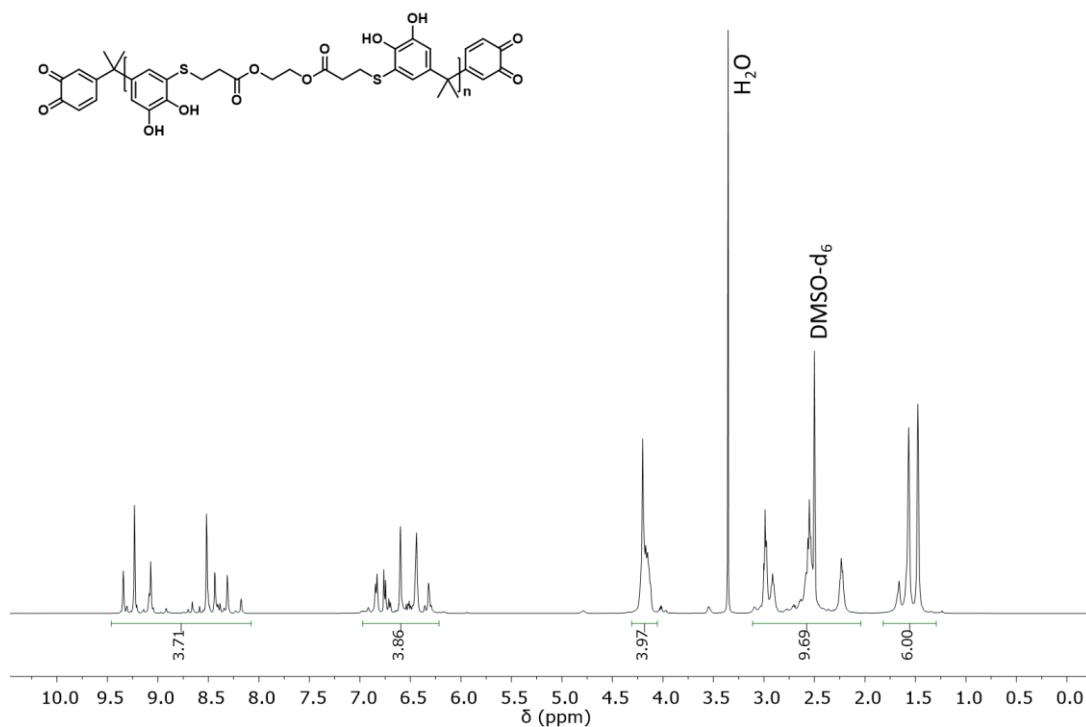


Abbildung A 80. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-DMP) in DMSO-d₆.

Abbildung A 81. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-GDMA) in DMSO-d₆.Abbildung A 82. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-GDMP) in DMSO-d₆.

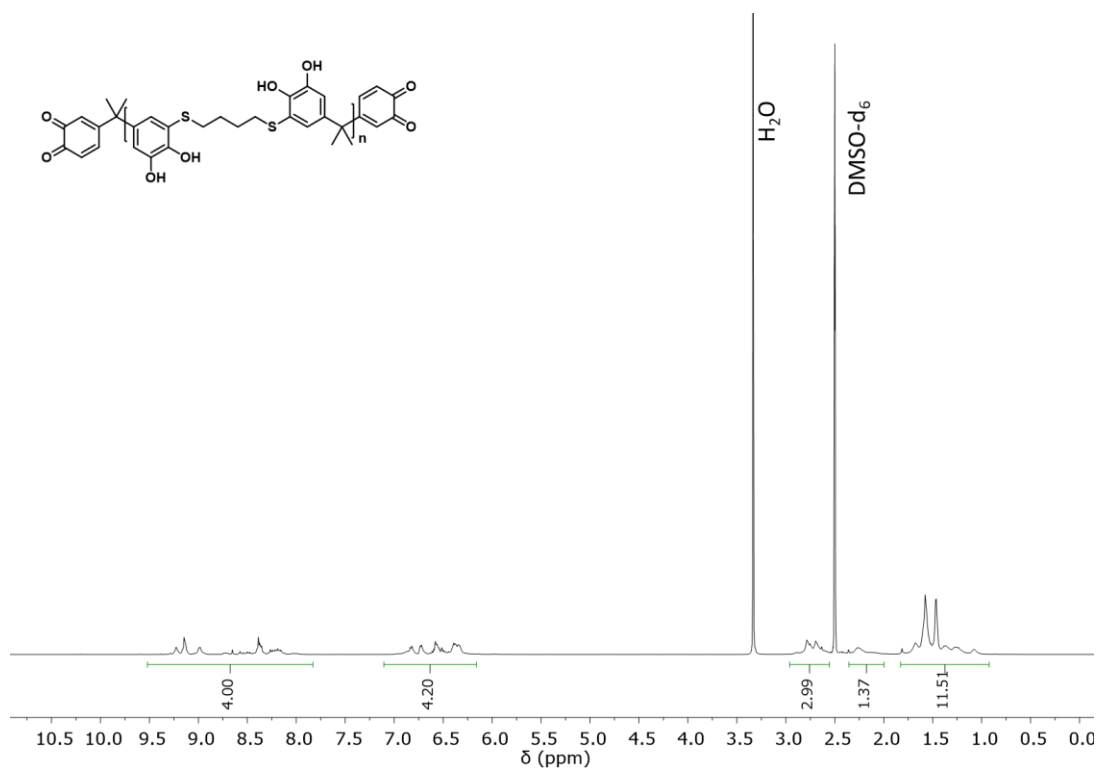


Abbildung A 83. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-BDT) in DMSO-d₆.

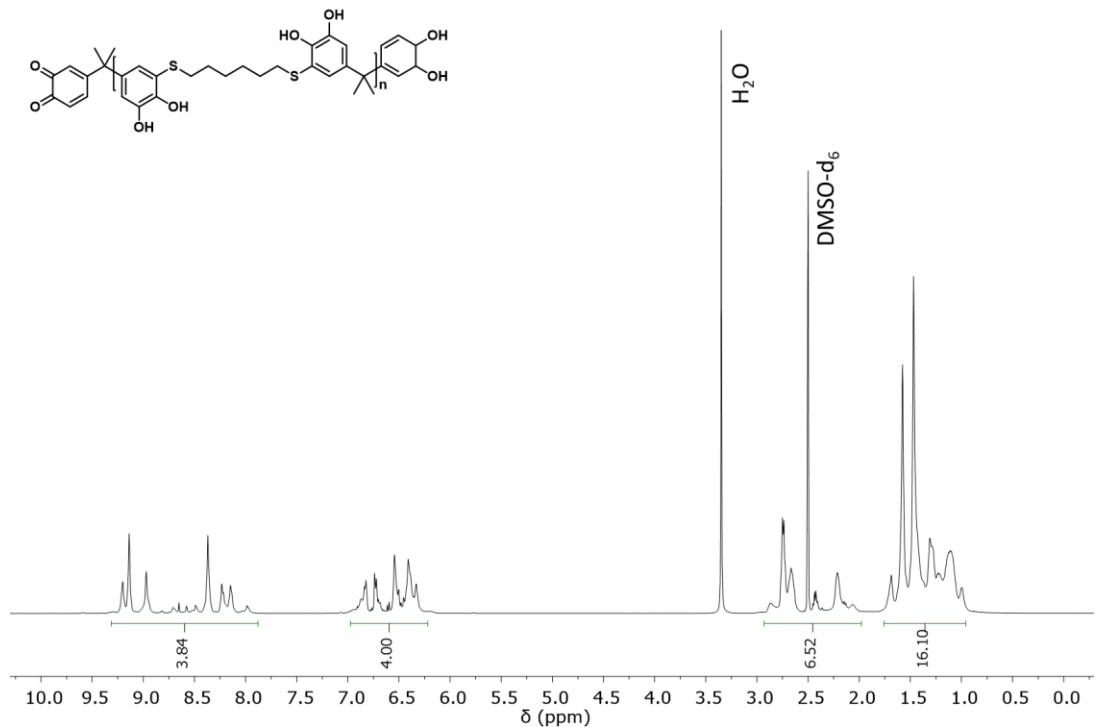
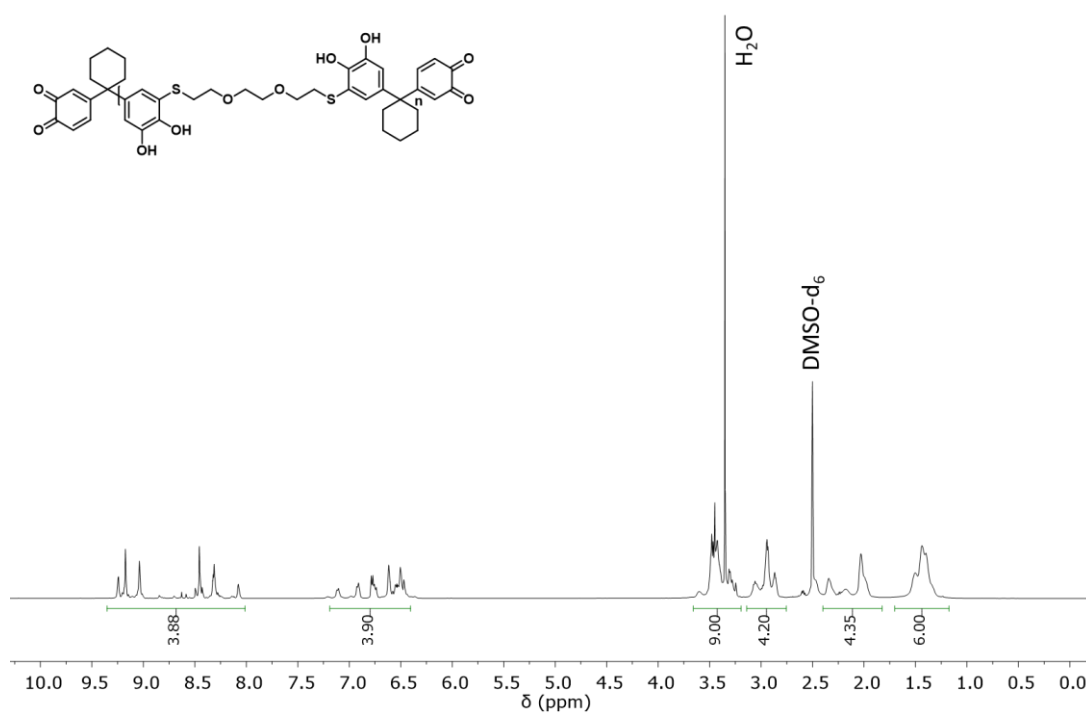
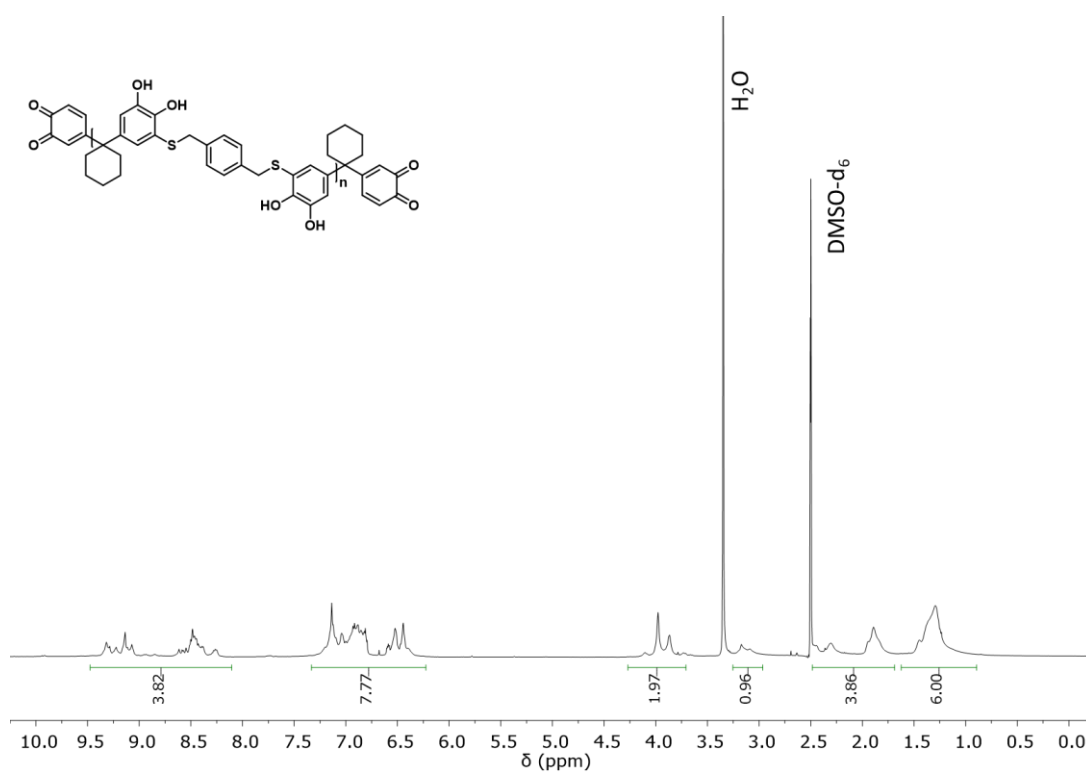


Abbildung A 84. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCA-HDT) in DMSO-d₆.

Abbildung A 85. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-EDET) in DMSO-d₆.Abbildung A 86. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-BMT) in DMSO-d₆.

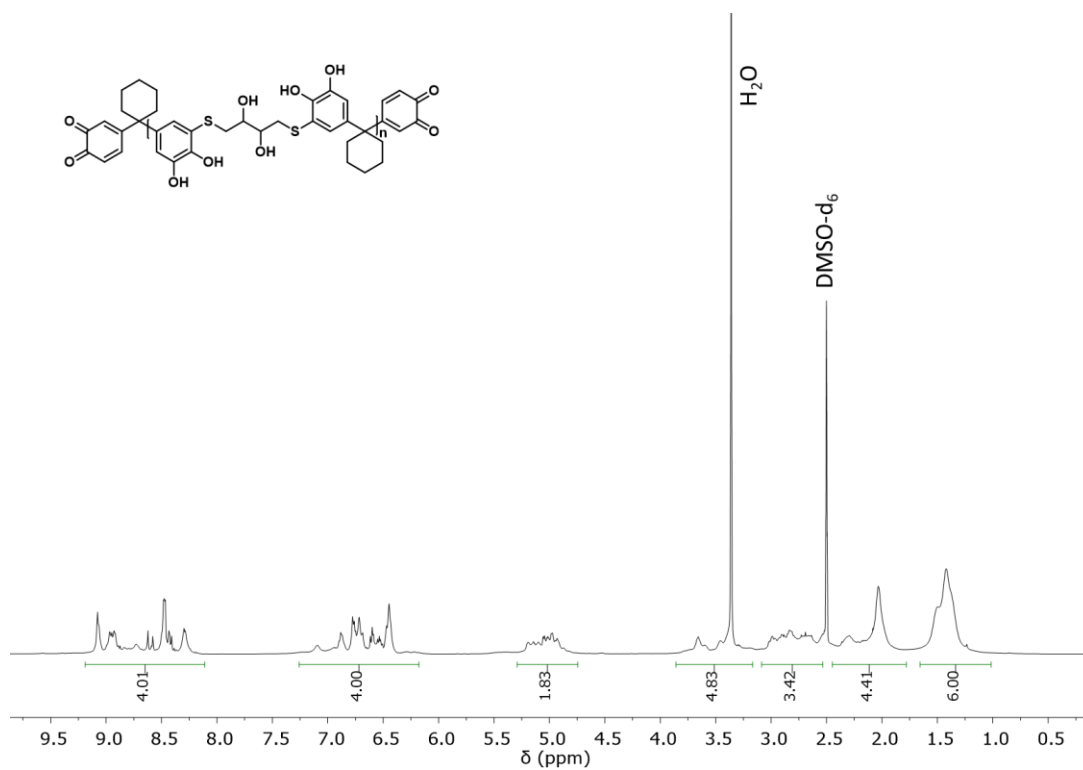


Abbildung A 87. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-DTT) in DMSO-d₆.

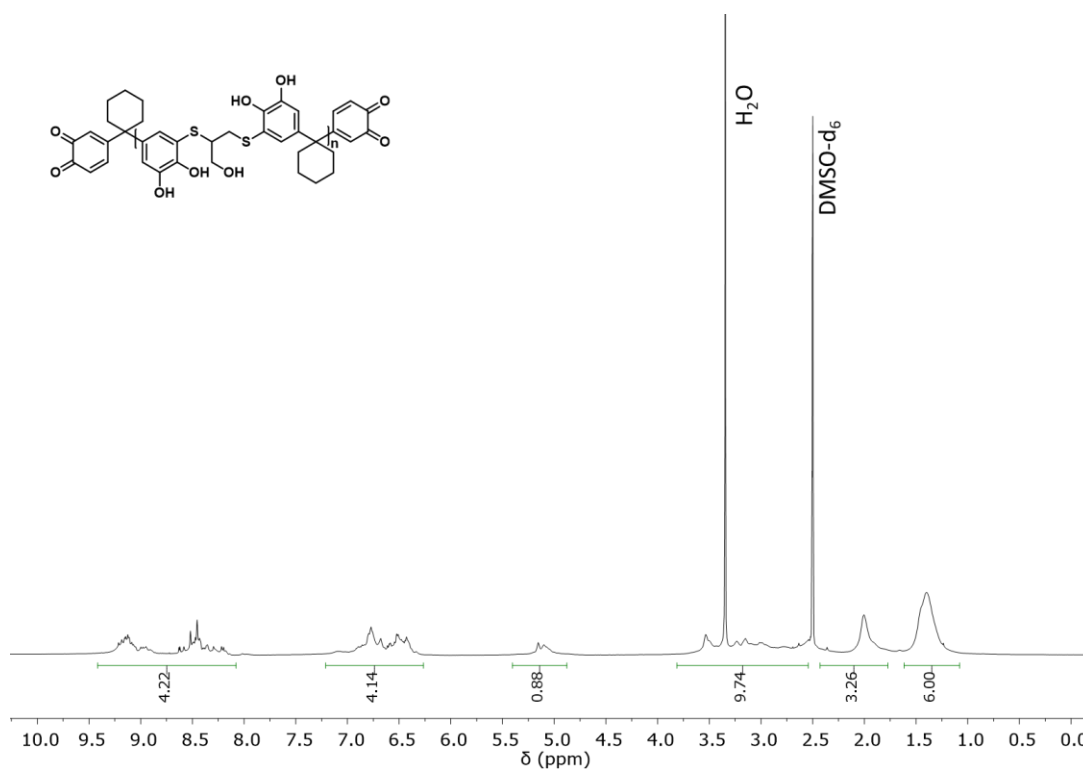
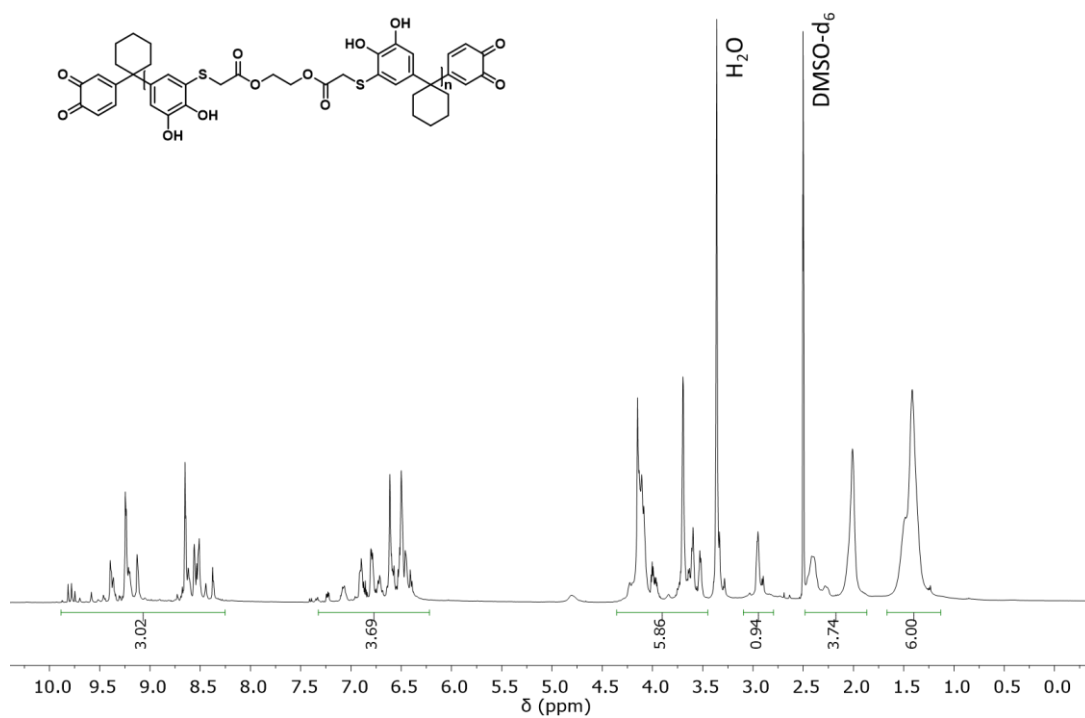
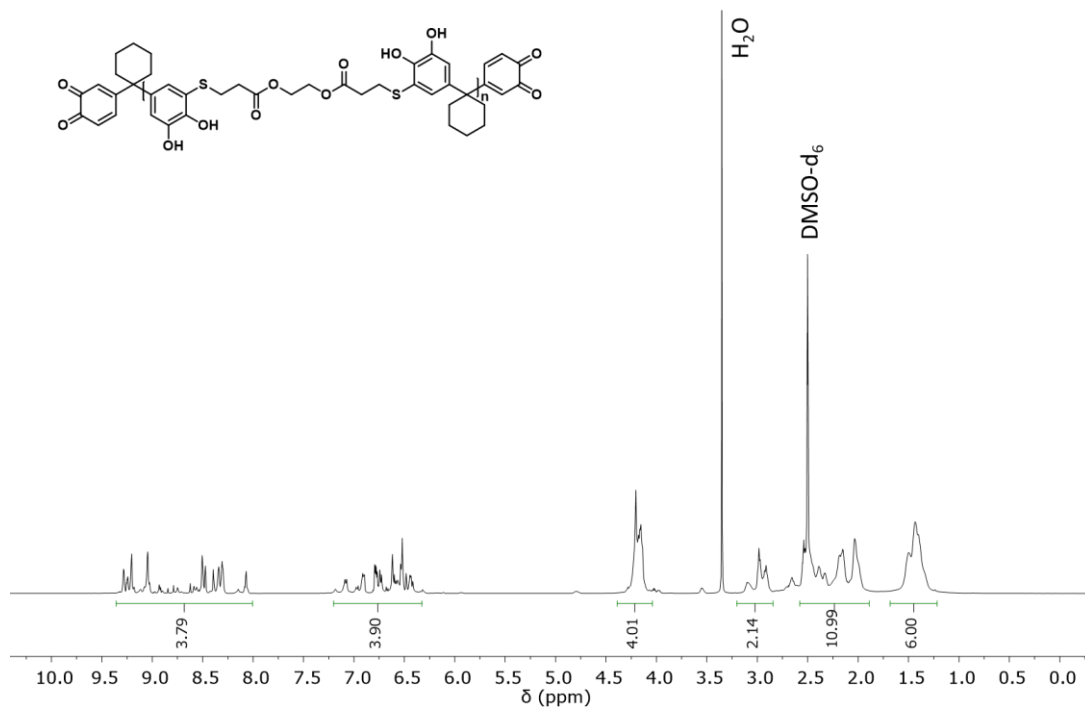


Abbildung A 88. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-DMP) in DMSO-d₆.

Abbildung A 89. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-GDMA) in DMSO-d₆.Abbildung A 90. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-GDMP) in DMSO-d₆.

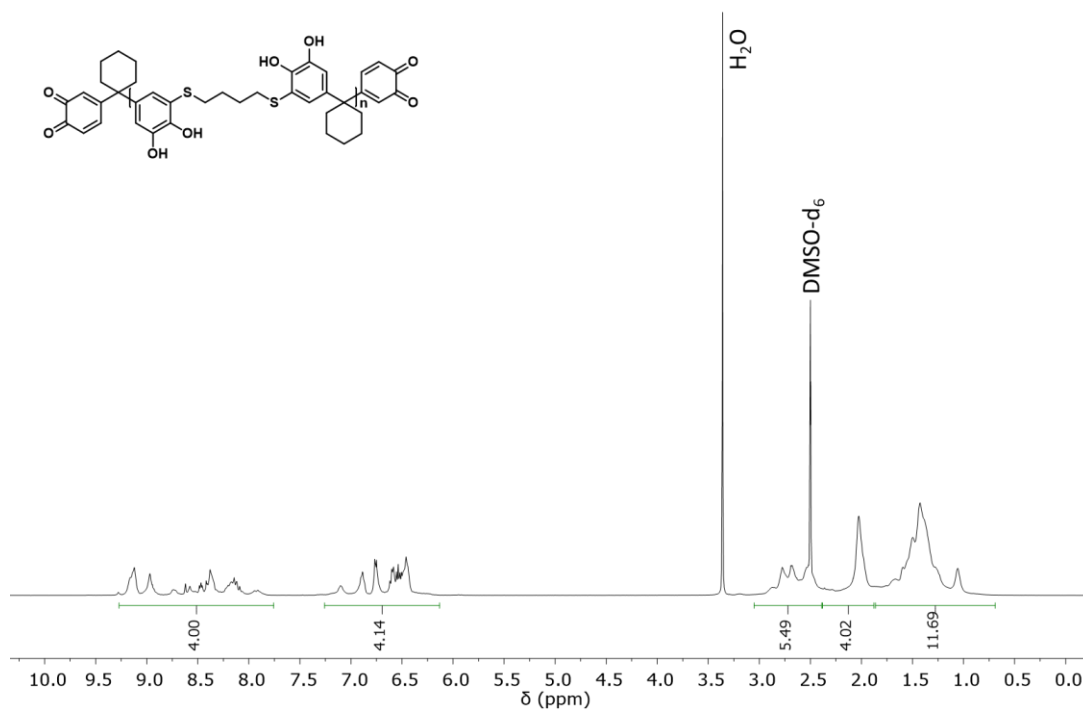


Abbildung A 91. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-BDT) in DMSO-d₆.

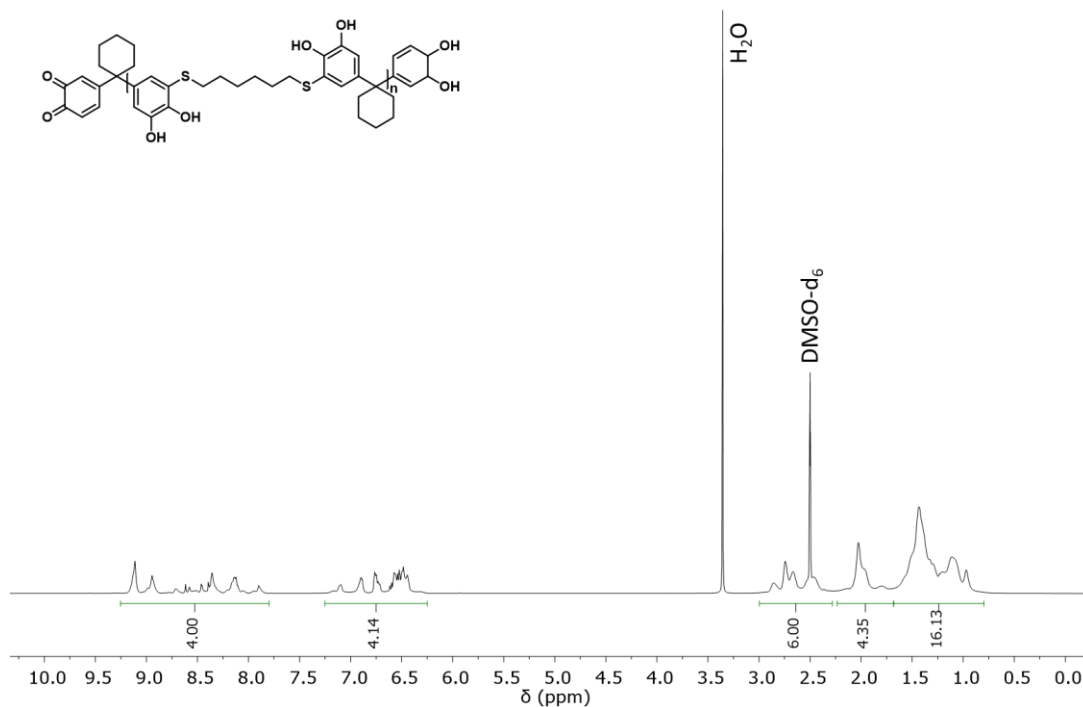
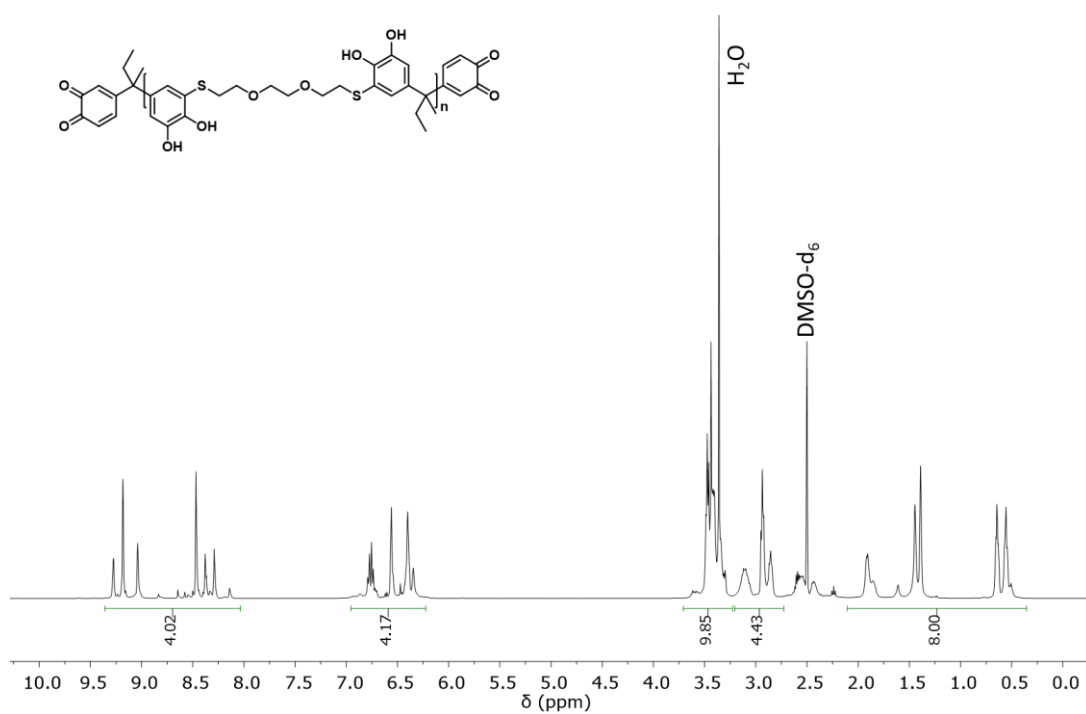
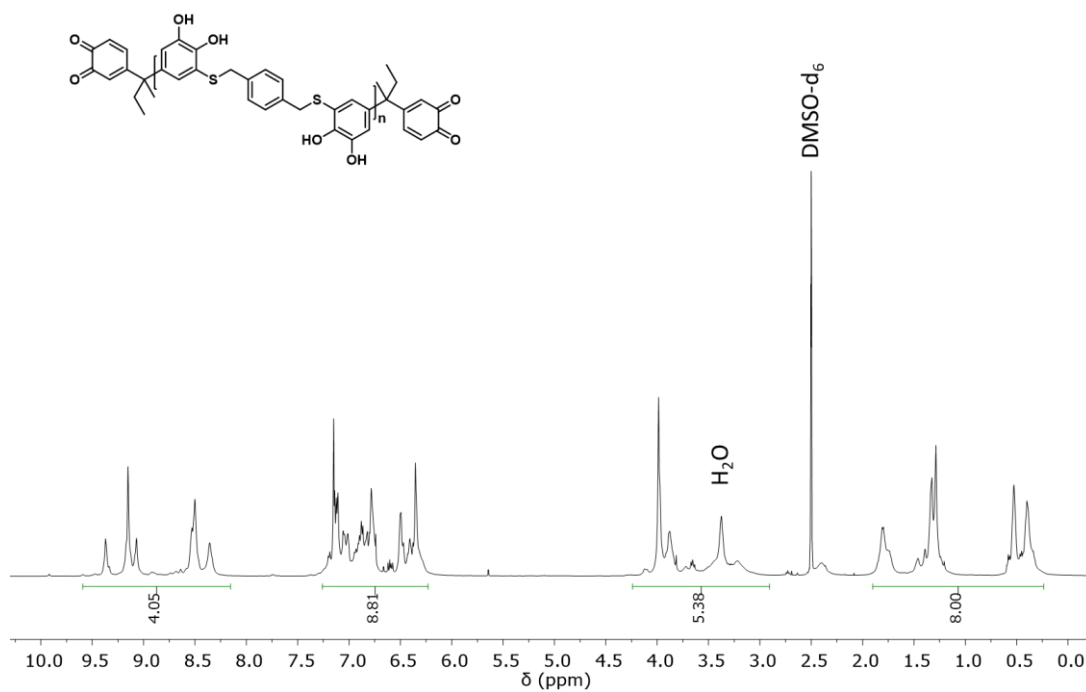


Abbildung A 92. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCZ-HDT) in DMSO-d₆.

Abbildung A 93. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-EDET) in DMSO-d₆.Abbildung A 94. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-BMT) in DMSO-d₆.

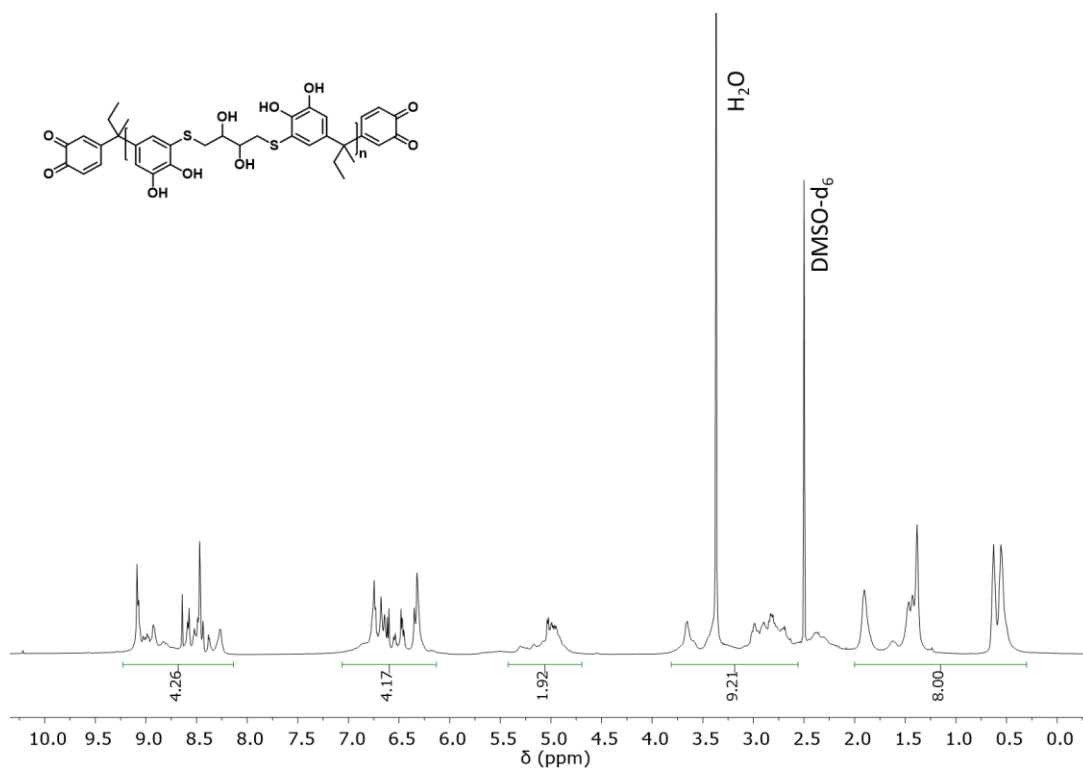


Abbildung A 95. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-DTT) in DMSO-d₆.

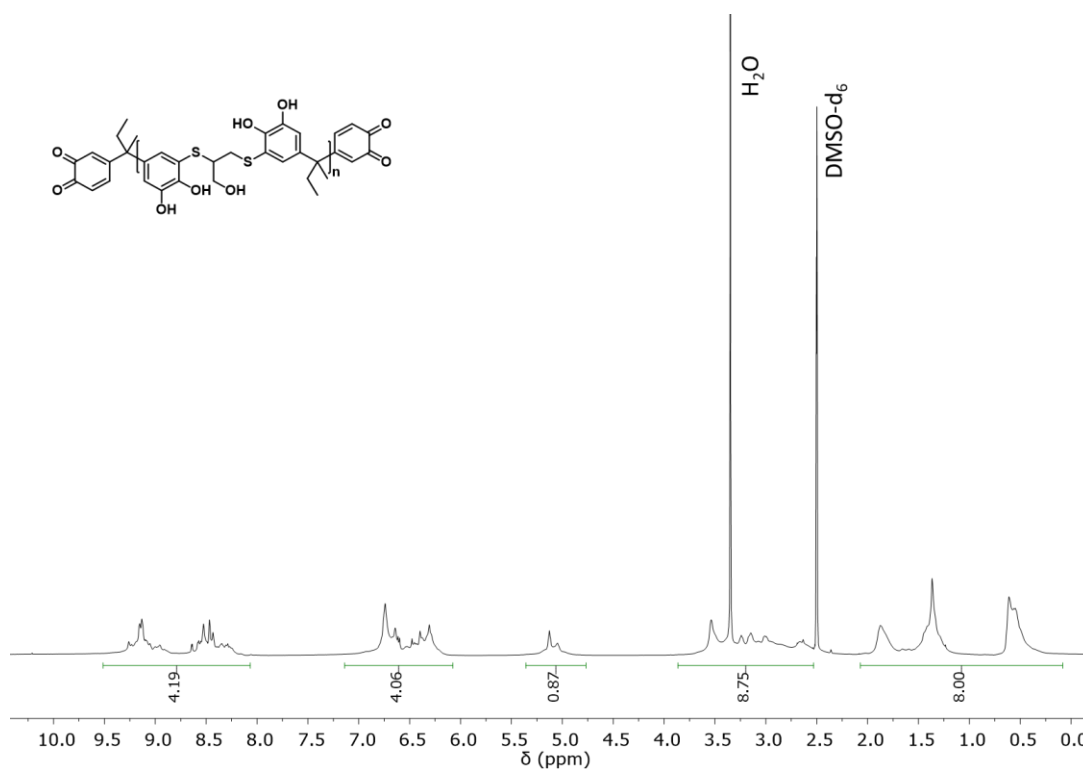
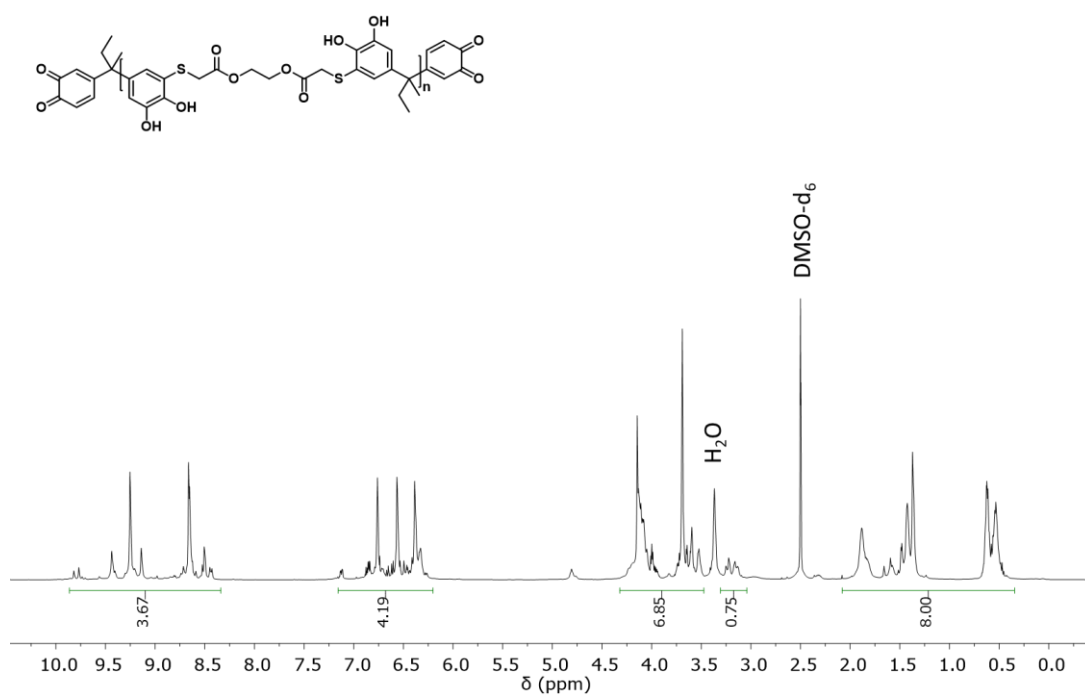
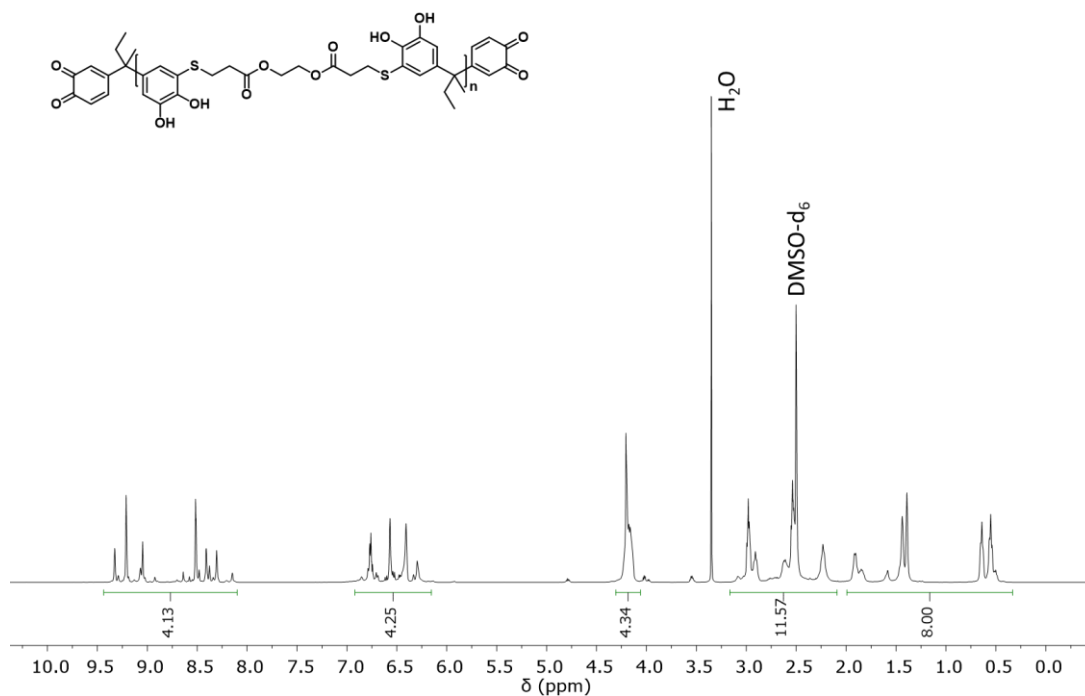


Abbildung A 96. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-DMP) in DMSO-d₆.

Abbildung A 97. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-GDMA) in DMSO-d₆.Abbildung A 98. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-GDMP) in DMSO-d₆.

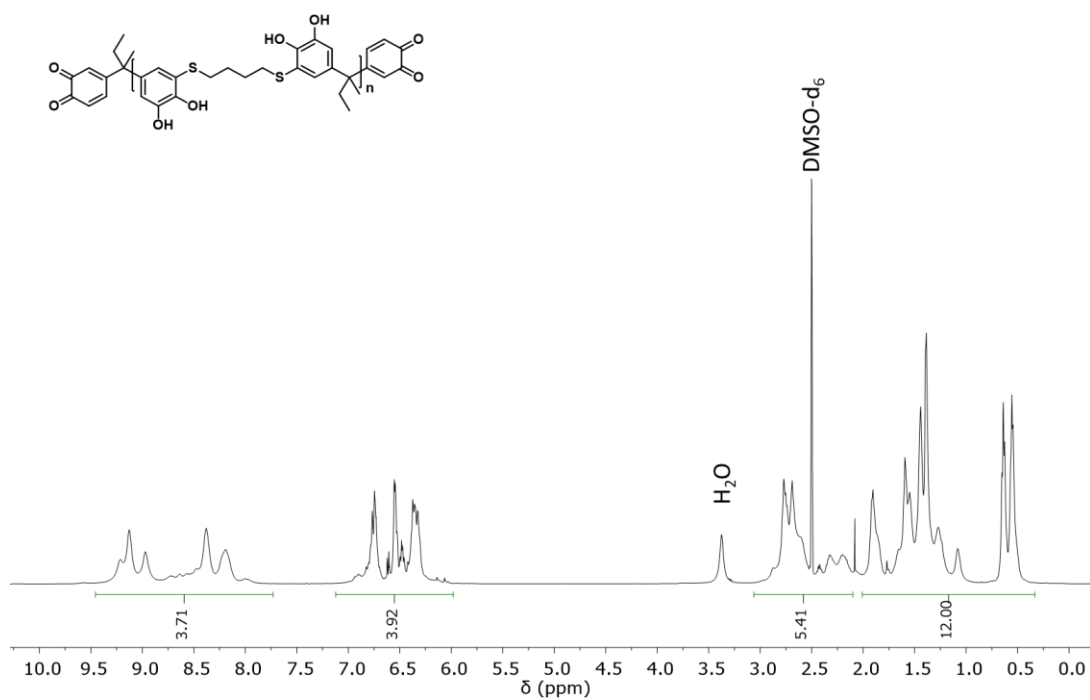


Abbildung A 99. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-BDT) in DMSO-d₆.

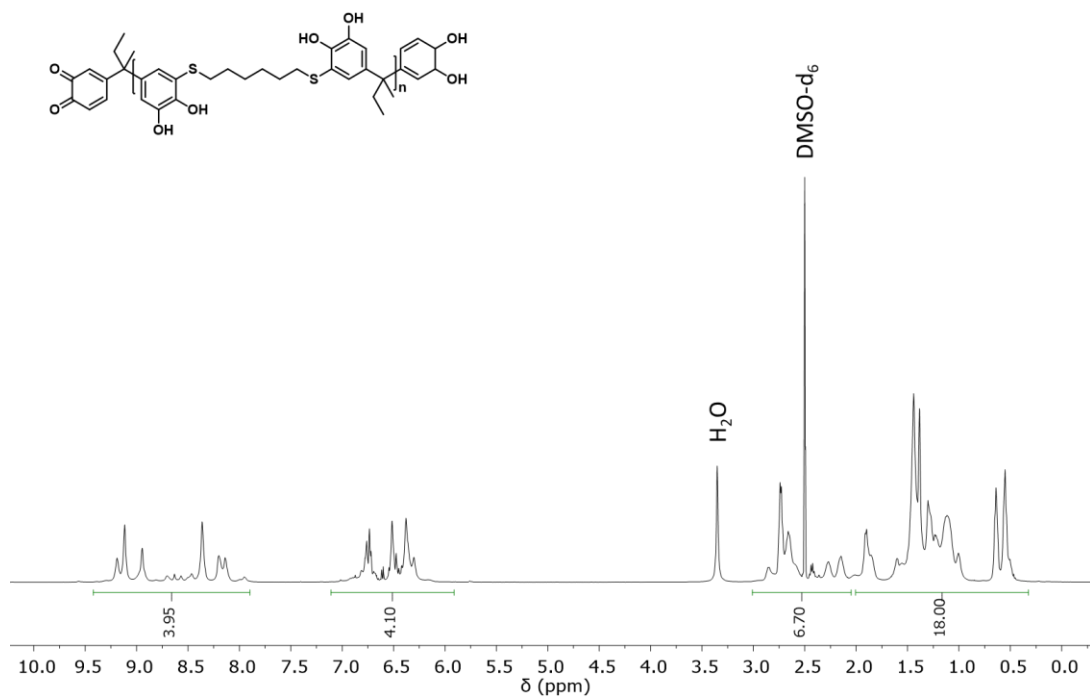
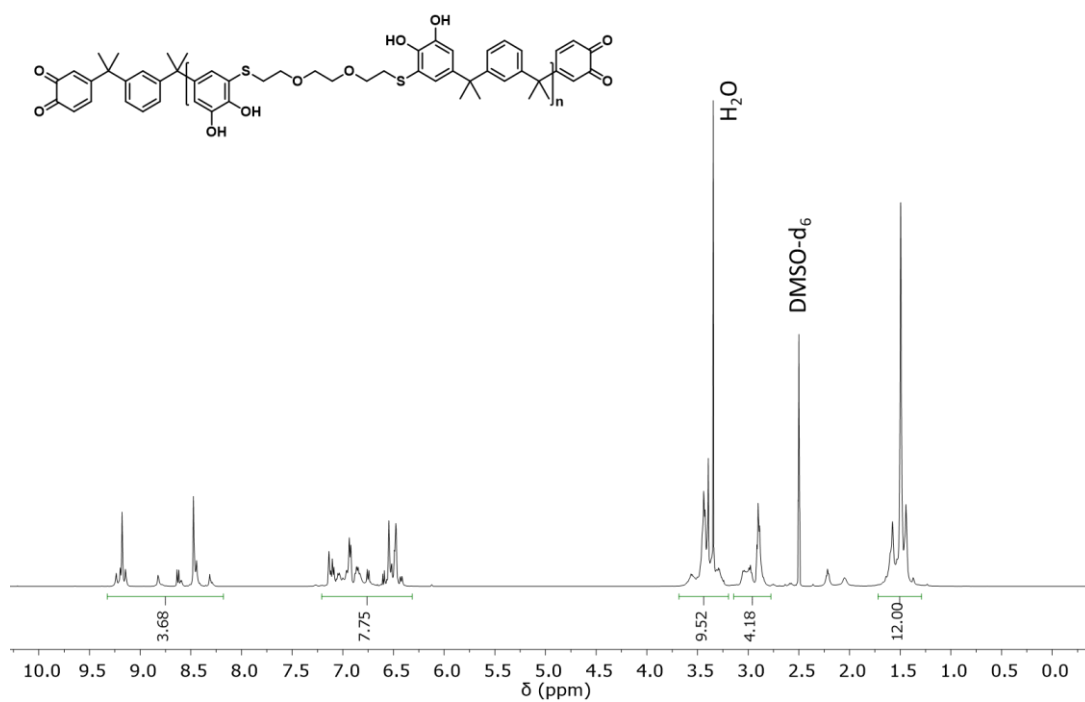
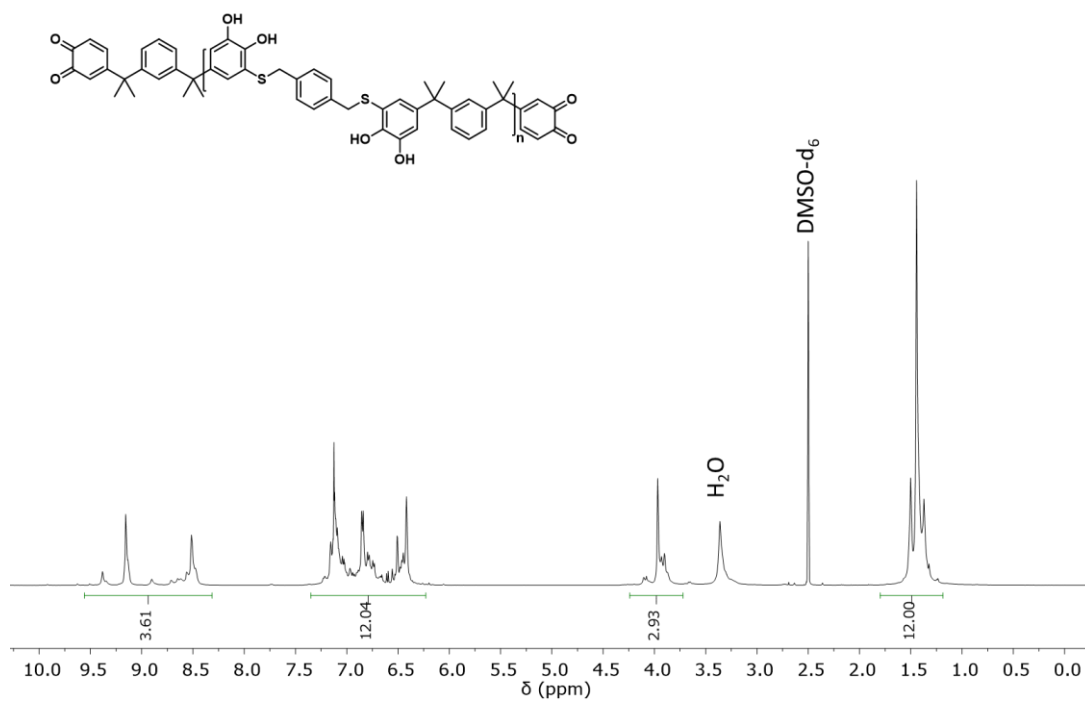


Abbildung A 100. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCB-HDT) in DMSO-d₆.

Abbildung A 101. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-EDET) in DMSO-d₆.Abbildung A 102. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-BMT) in DMSO-d₆.

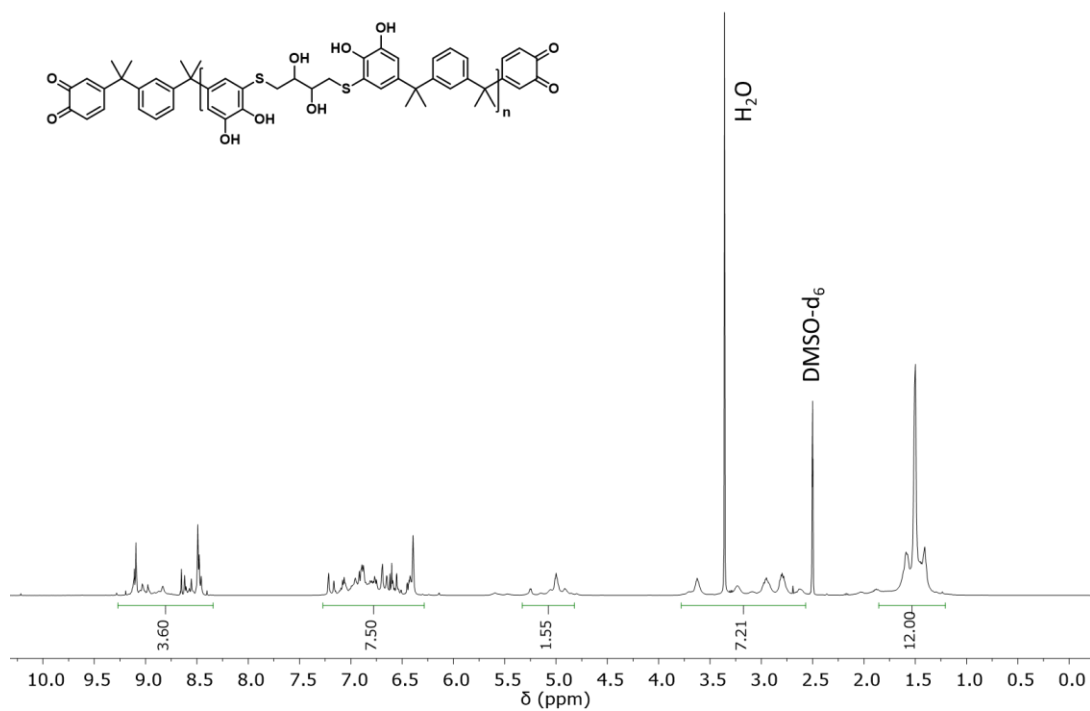


Abbildung A 103. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-DTT) in DMSO-d₆.

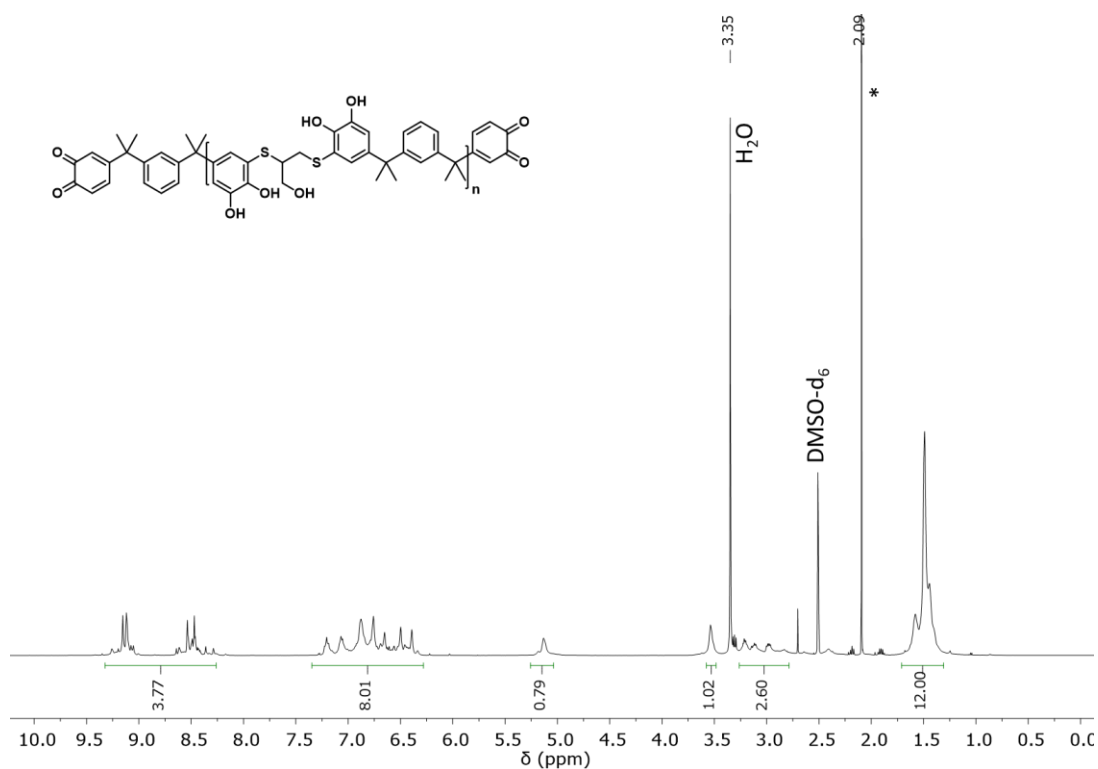
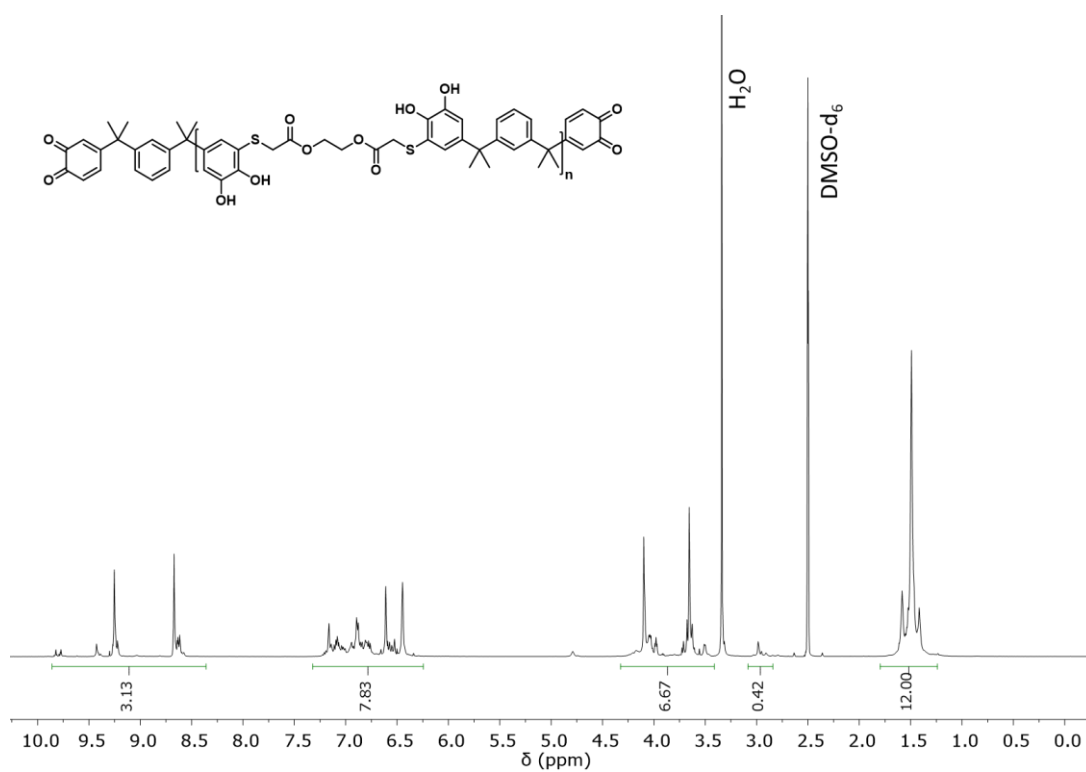
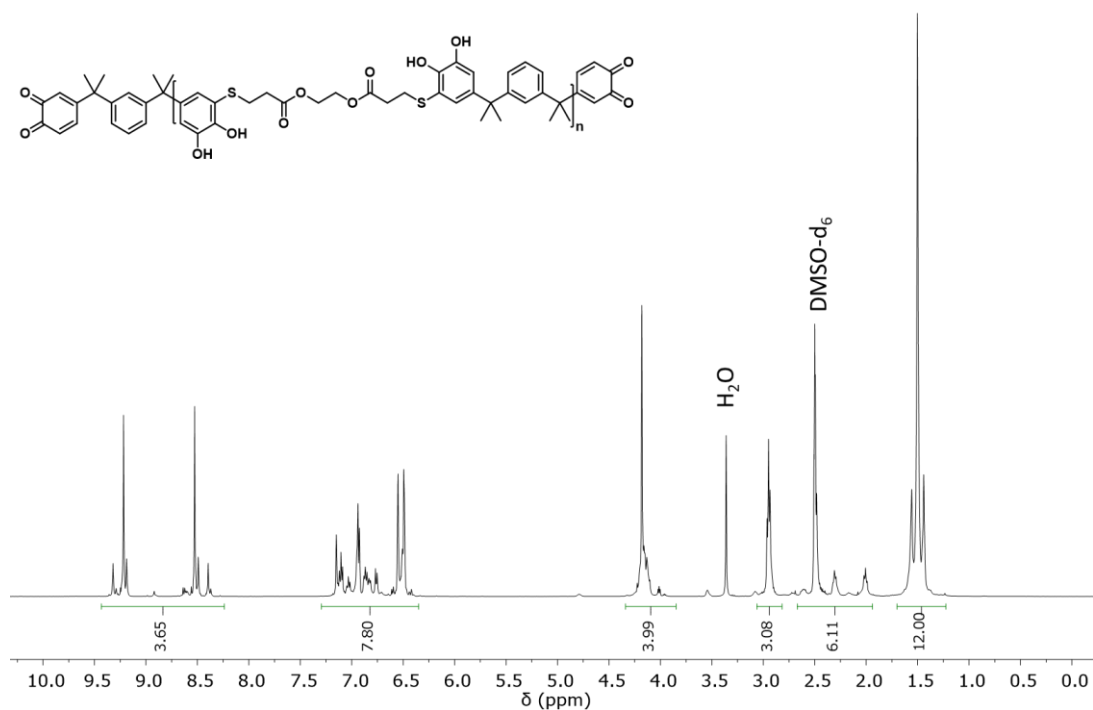
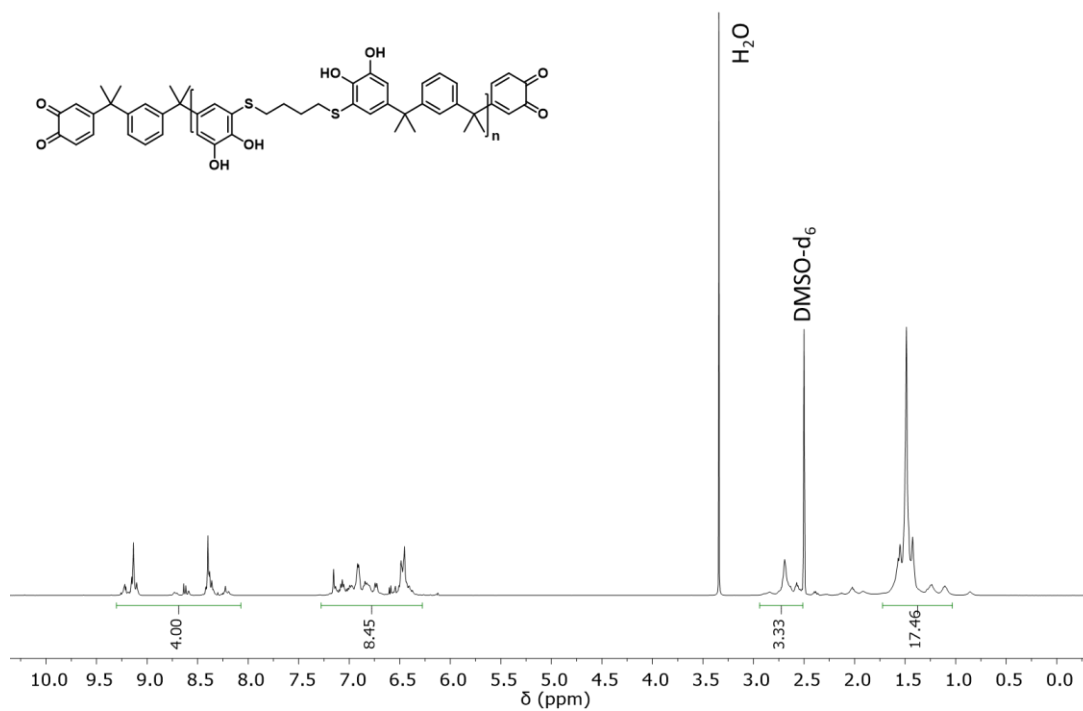
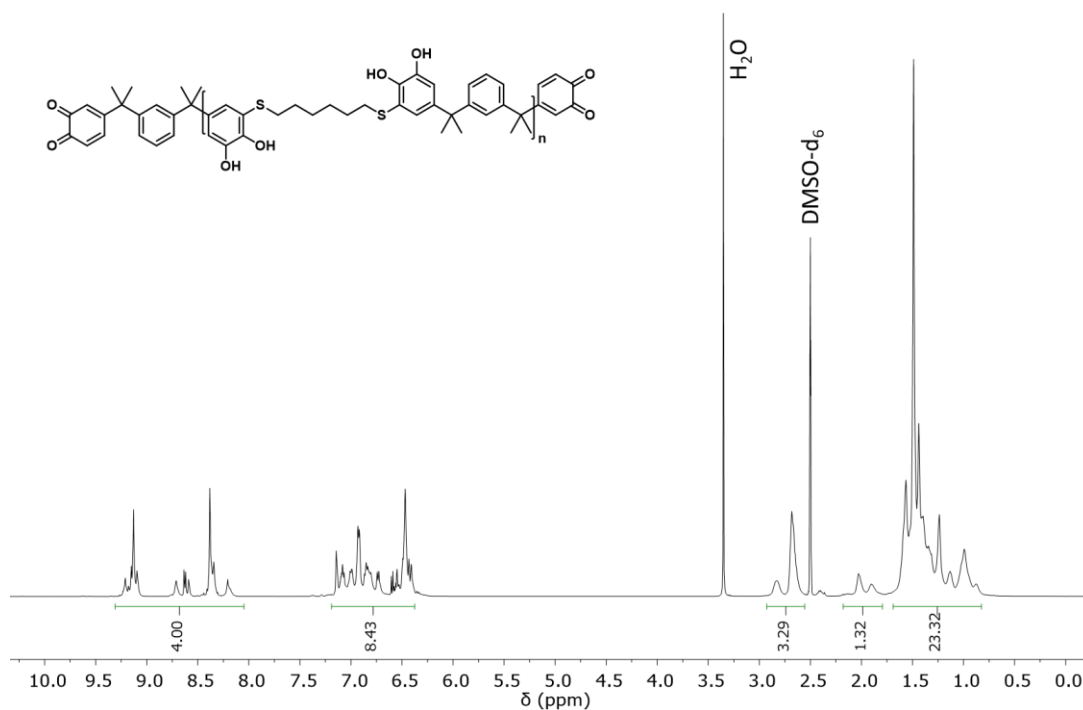
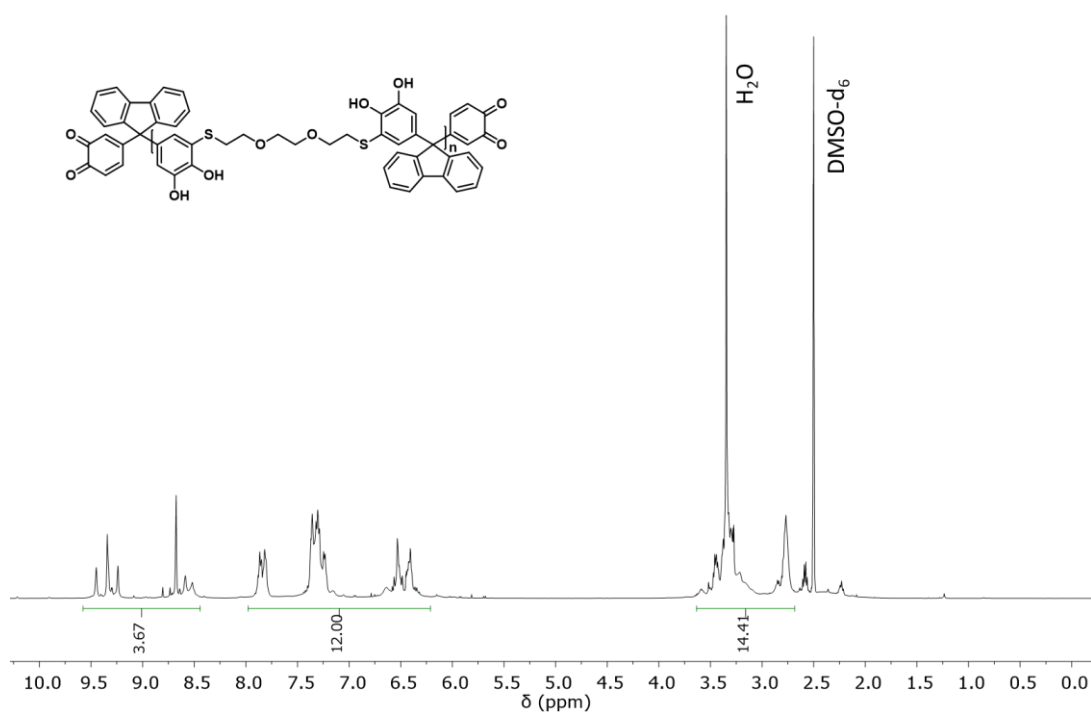
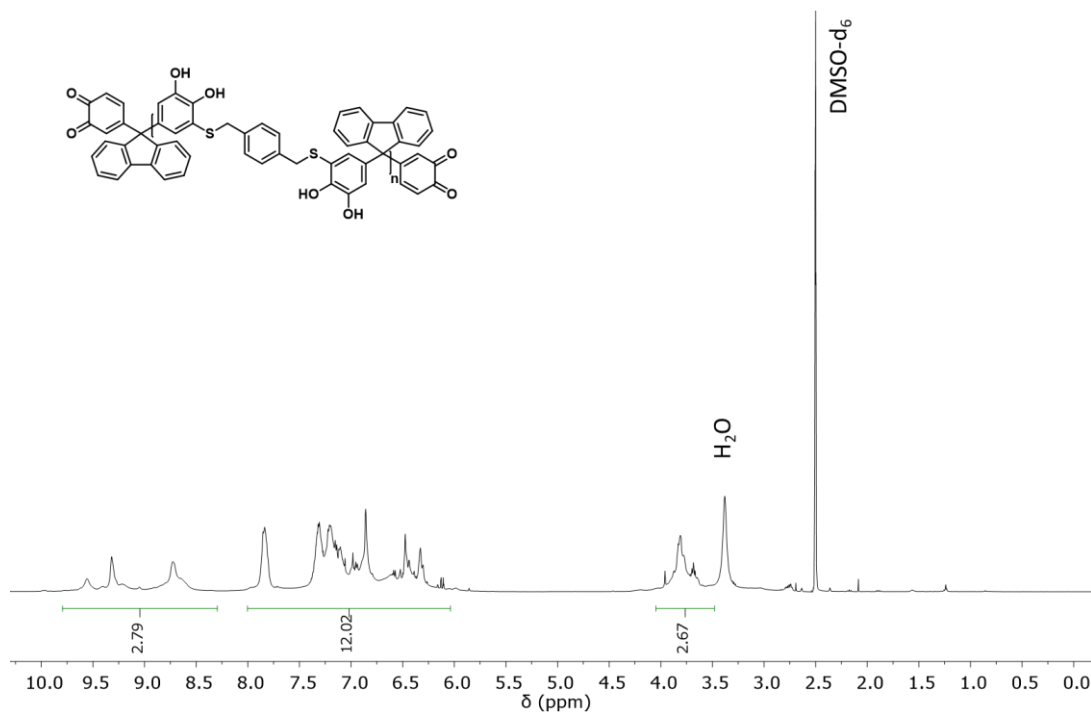


Abbildung A 104. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-DMP) in DMSO-d₆. *Restacetone aus dem Fällungsprozess.

Abbildung A 105. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-GDMA) in DMSO-d₆.Abbildung A 106. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-GDMP) in DMSO-d₆.

Abbildung A 107. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-BDT) in DMSO-d₆.Abbildung A 108. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCM-HDT) in DMSO-d₆.

Abbildung A 109. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-EDET) in DMSO-d₆.Abbildung A 110. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-BMT) in DMSO-d₆.

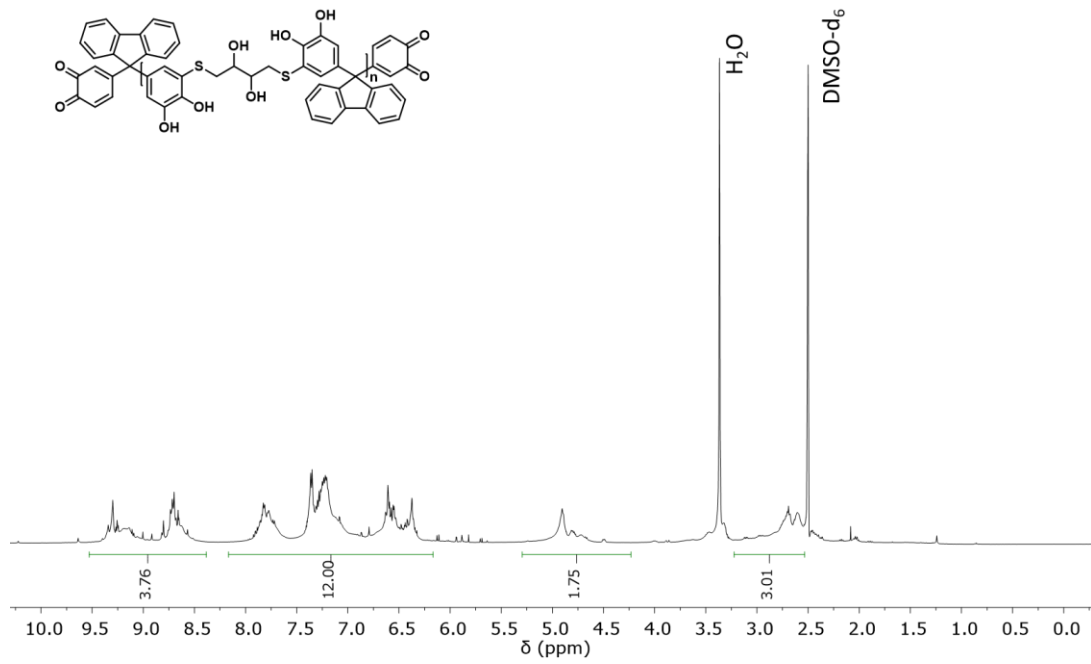


Abbildung A 111. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-DTT) in DMSO-d₆.

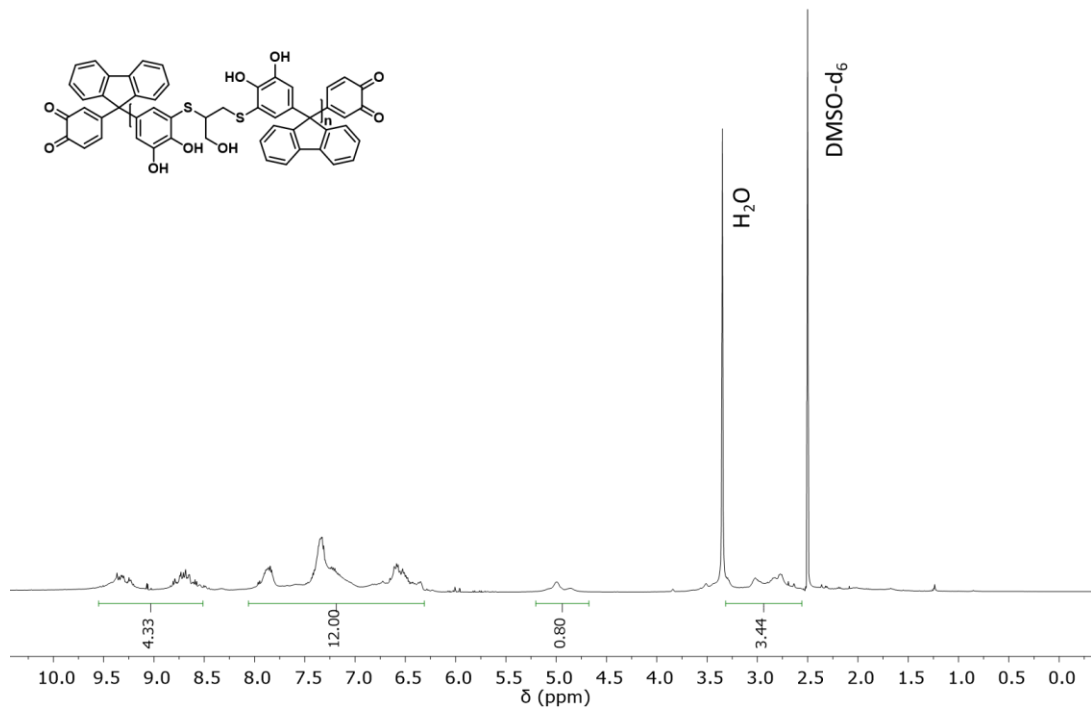


Abbildung A 112. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-DMP) in DMSO-d₆.

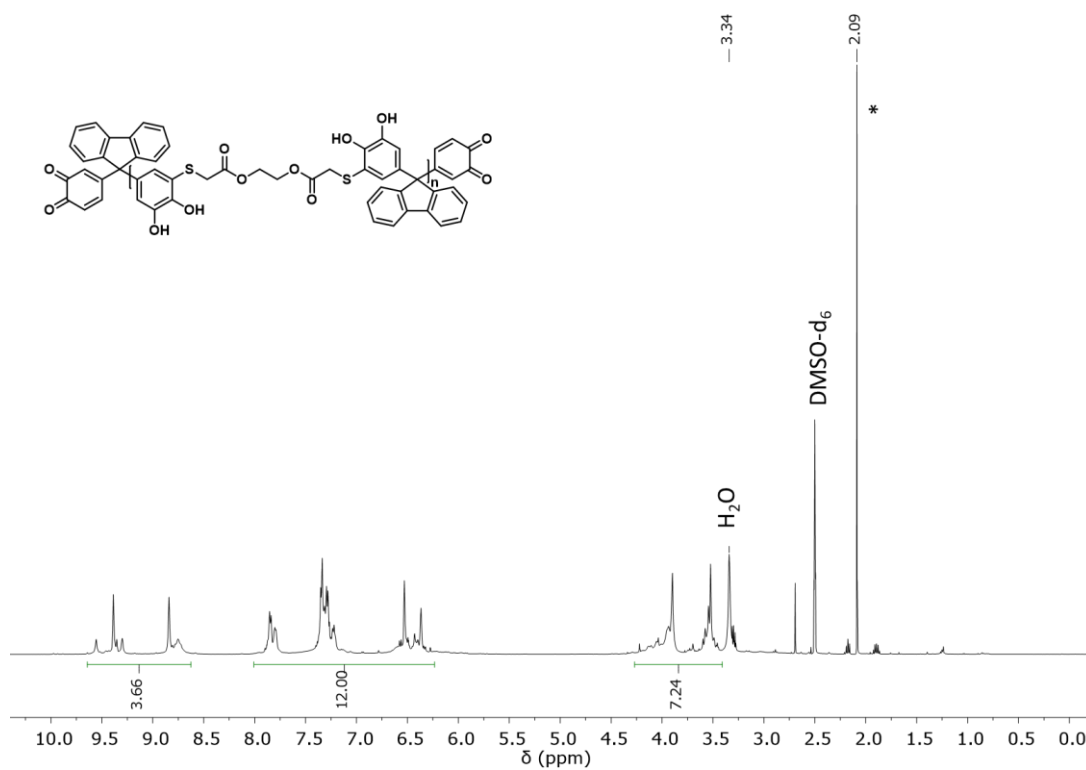


Abbildung A 113. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(DCFL-GDMA) in DMSO-d_6 . *Restacetone aus dem Fällungsprozess.

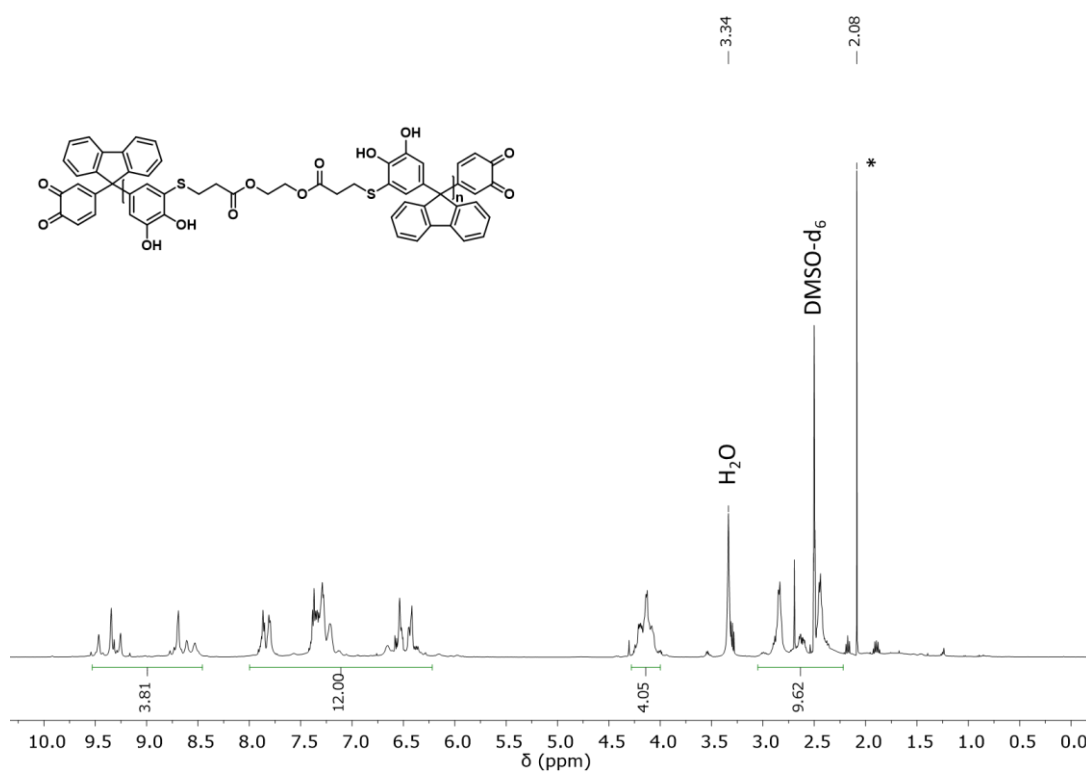


Abbildung A 114. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(DCFL-GDMP) in DMSO-d_6 . *Restacetone aus dem Fällungsprozess.

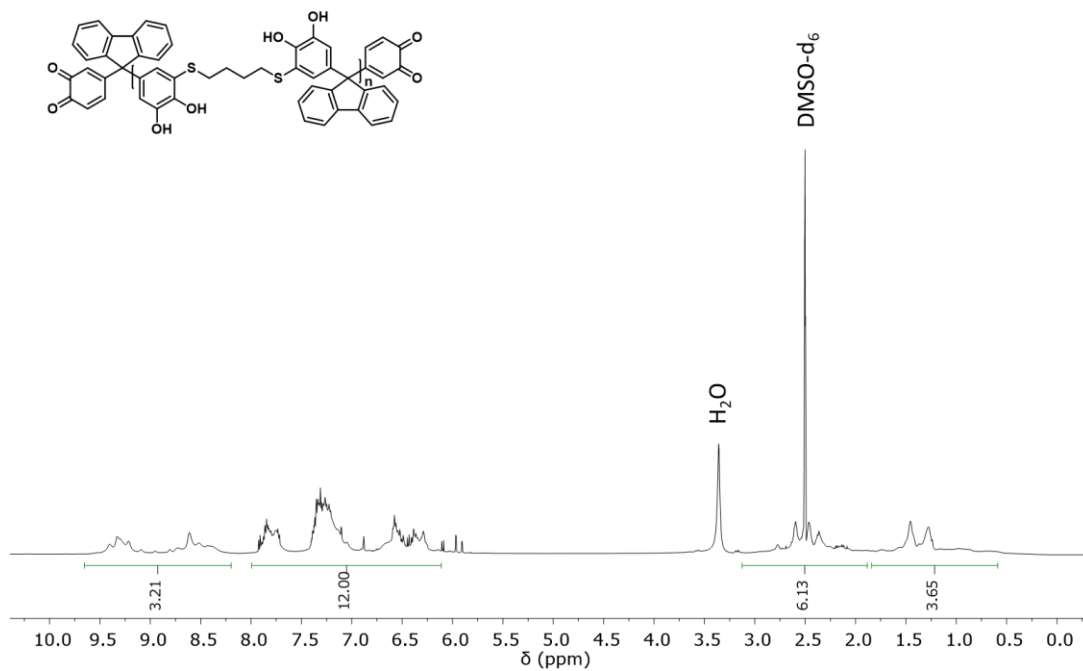


Abbildung A 115. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-BDT) in DMSO-d₆.

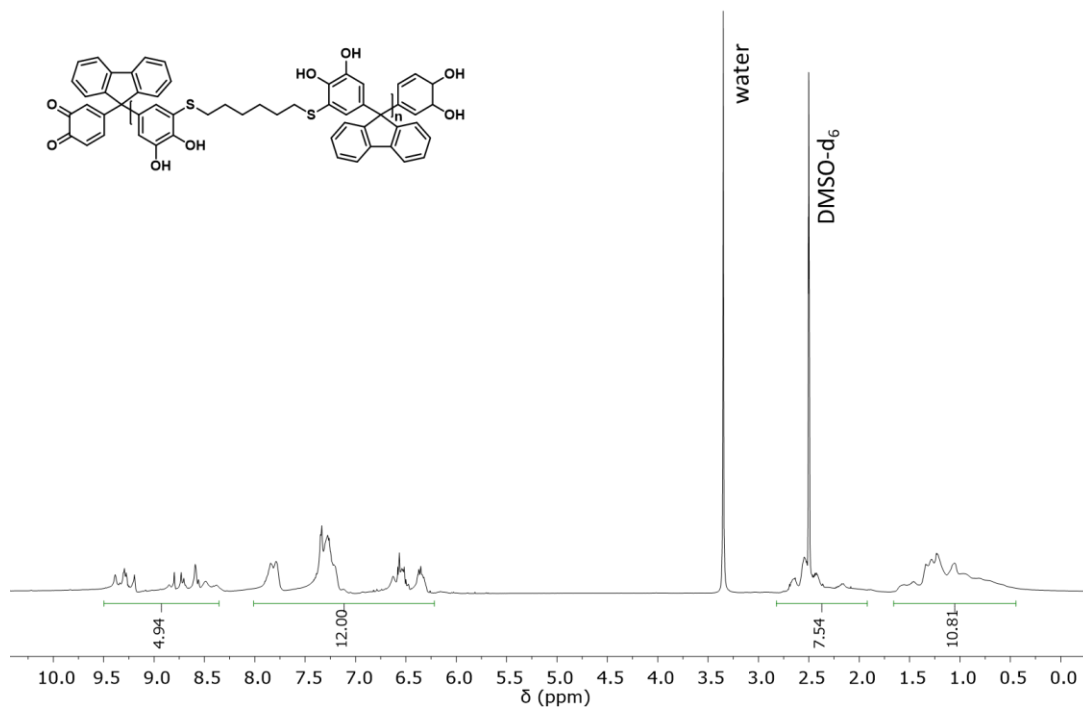


Abbildung A 116. ¹H-NMR Spektrum von Poly(DCFL-HDT) in DMSO-d₆.

8.18 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente mit TCC-Polymeren der Polymermatrix

Vergl. Abschnitt 5.11.3

DCA-Familie:

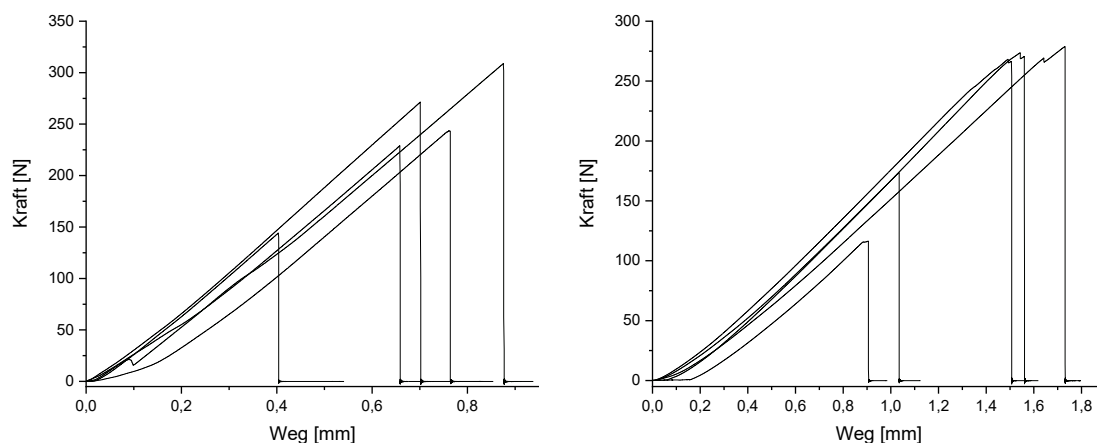


Abbildung A 117. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET).

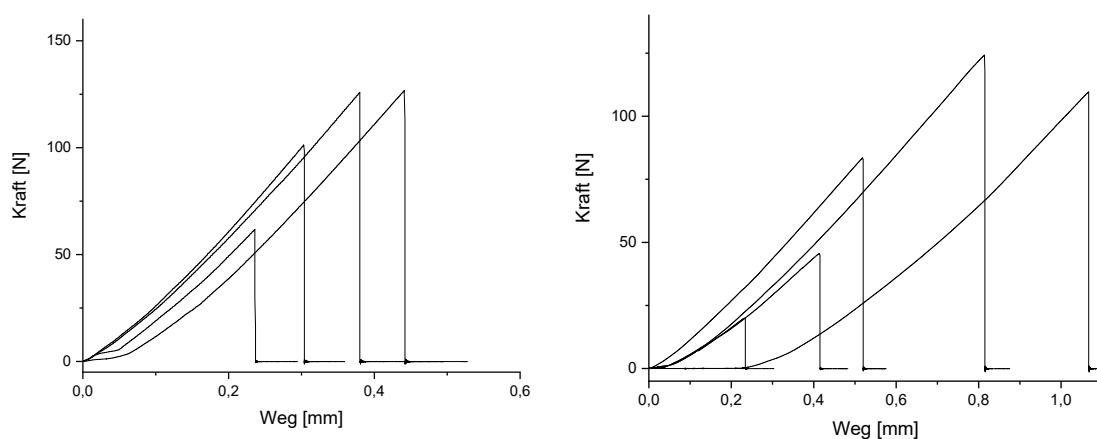


Abbildung A 118. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-BMT).

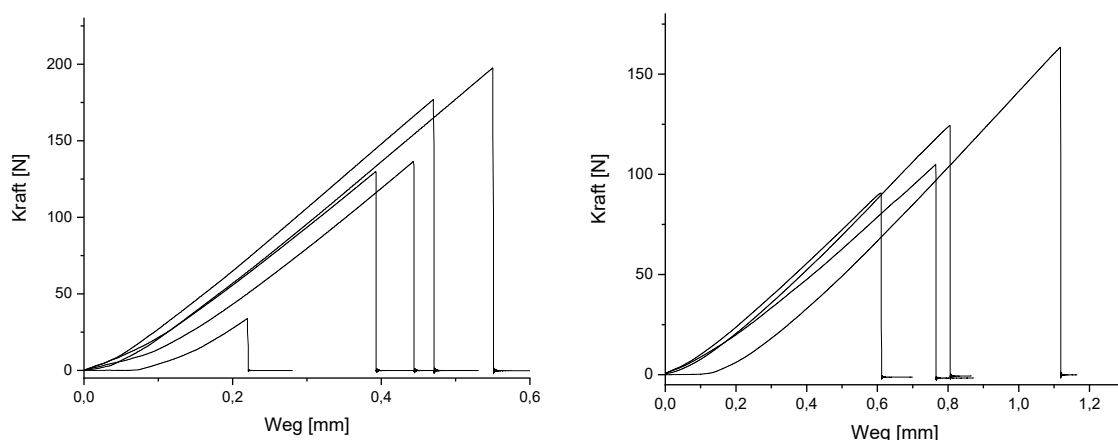


Abbildung A 119. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-DMP).

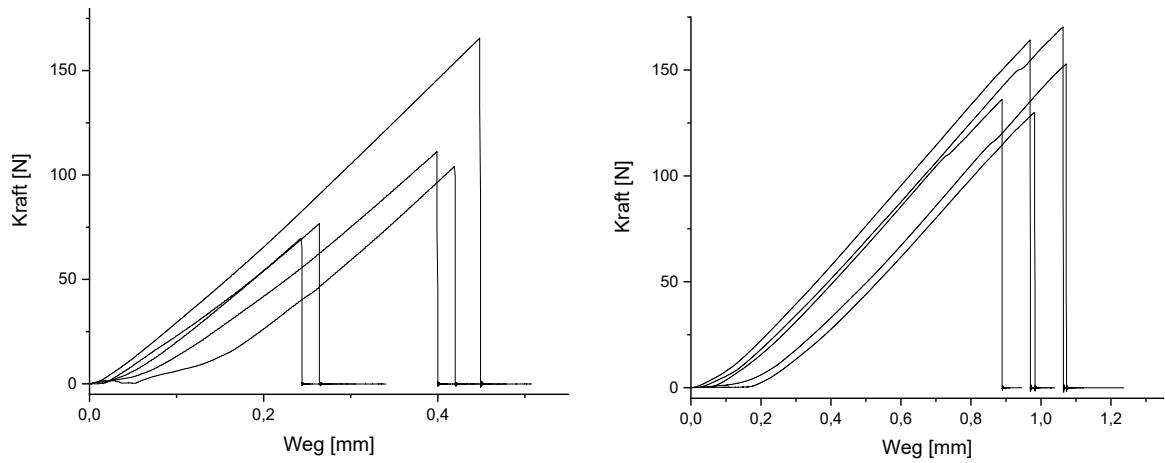


Abbildung A 120. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-GDMA).

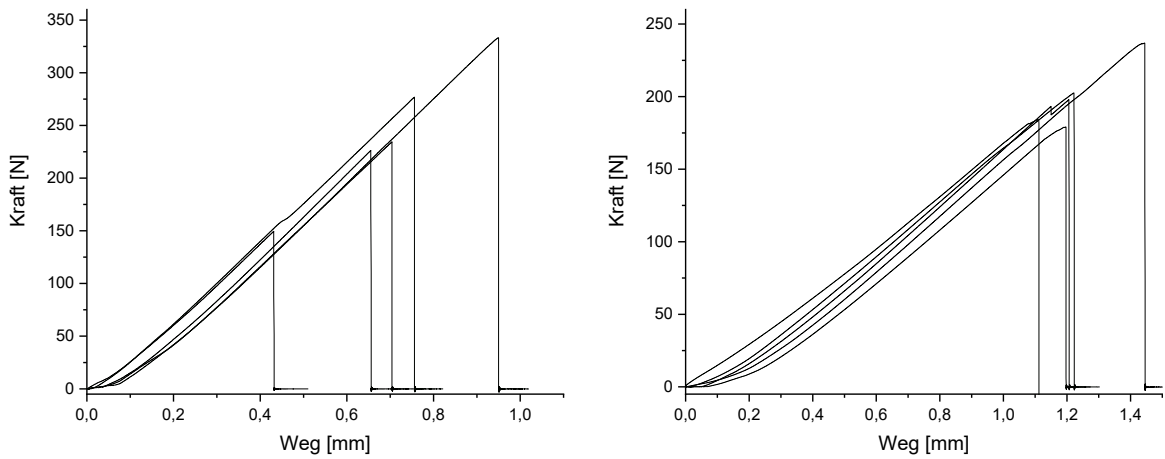


Abbildung A 121. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-GDMP).

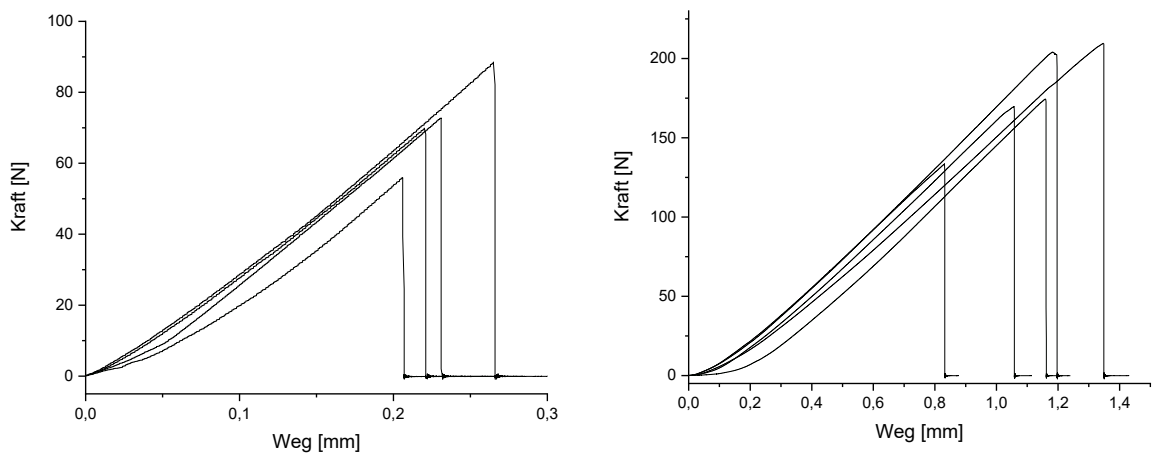


Abbildung A 122. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-BDT).

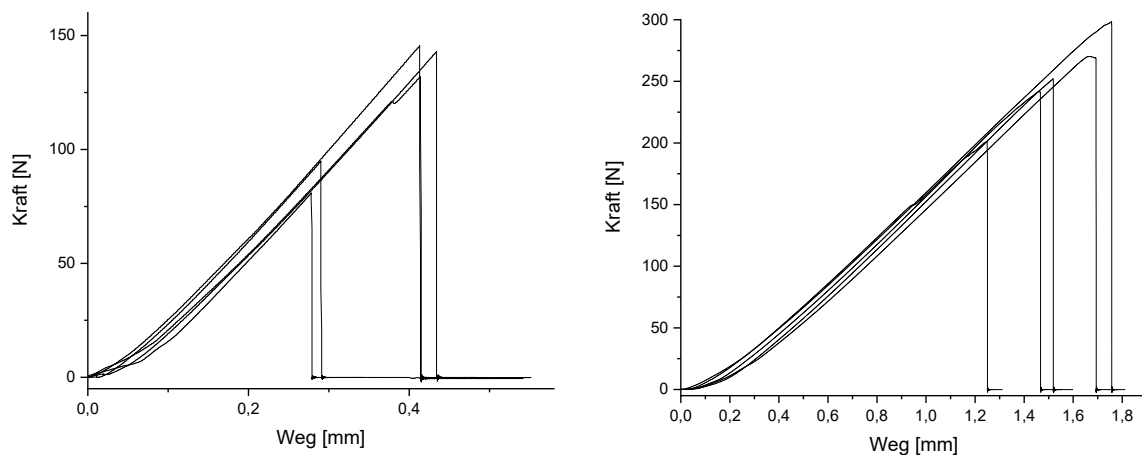


Abbildung A 123. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-HDT).

DCZ-Familie:

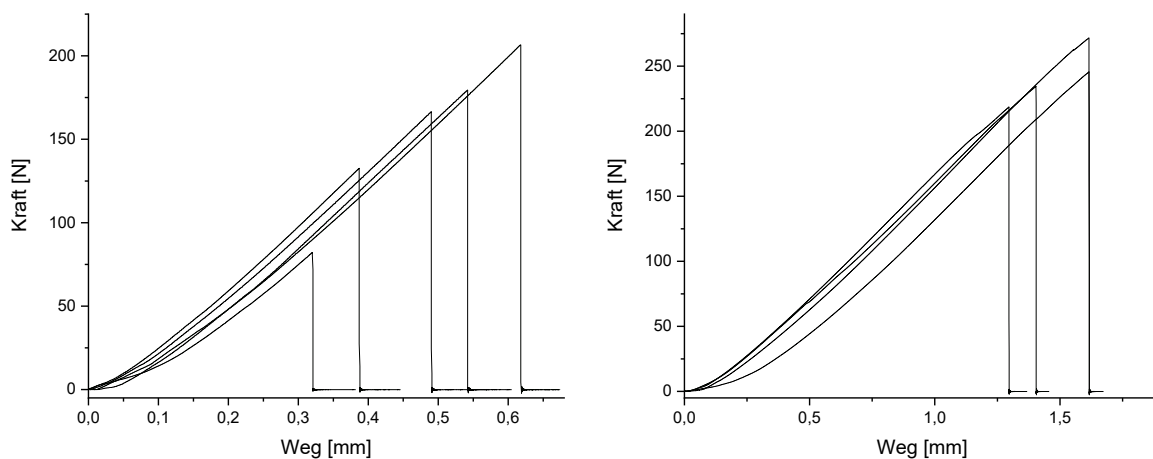


Abbildung A 124. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCZ-EDET).

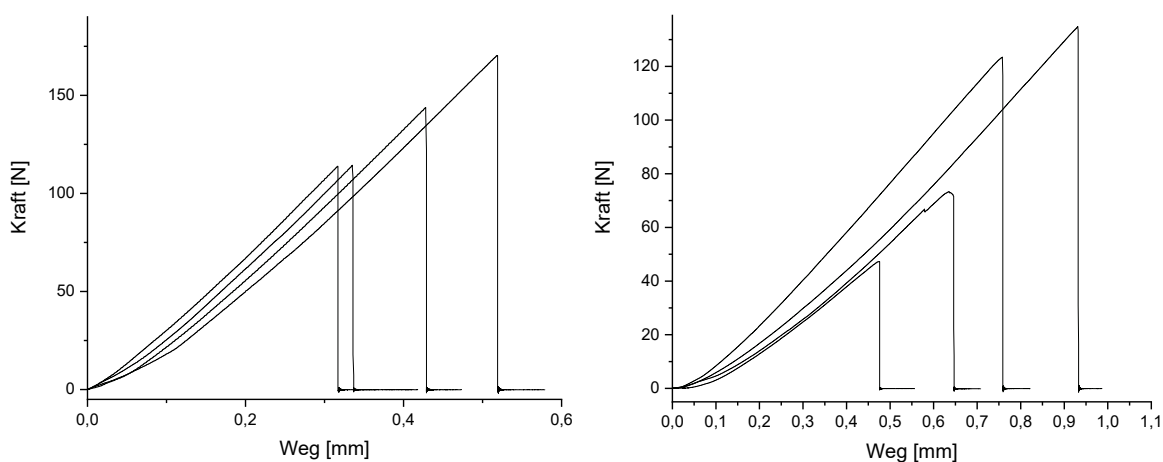


Abbildung A 125. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCZ-BMT).

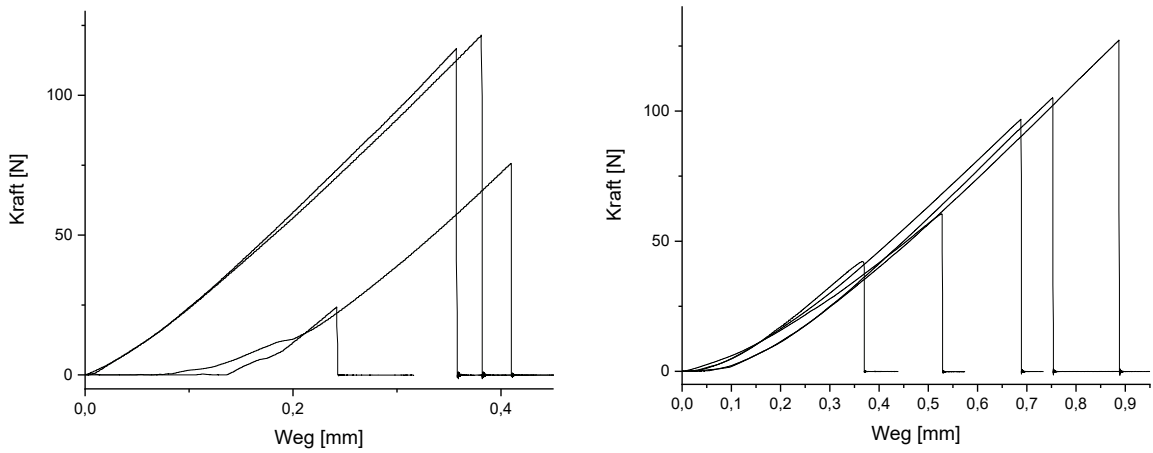


Abbildung A 126. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCZ-DMP).

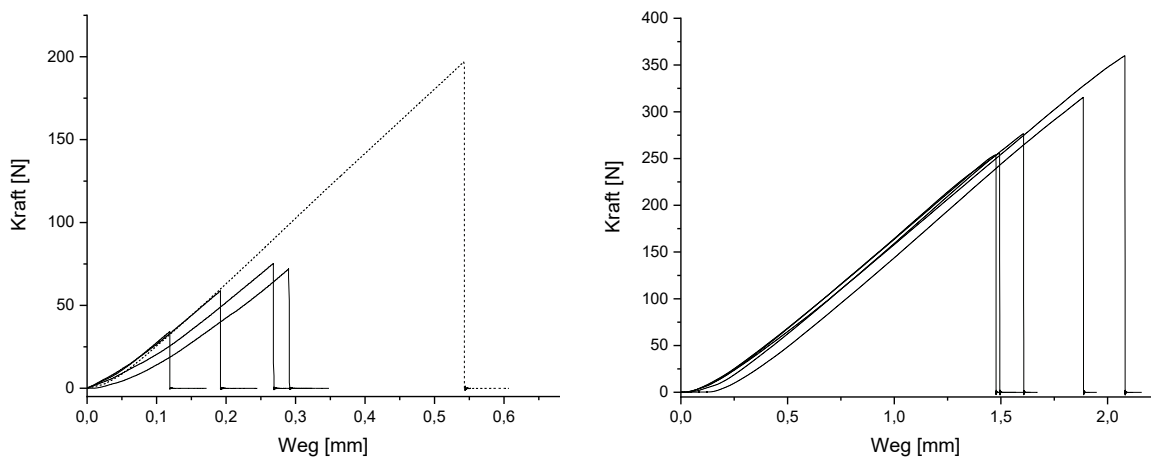


Abbildung A 127. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCZ-GDMP). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt.

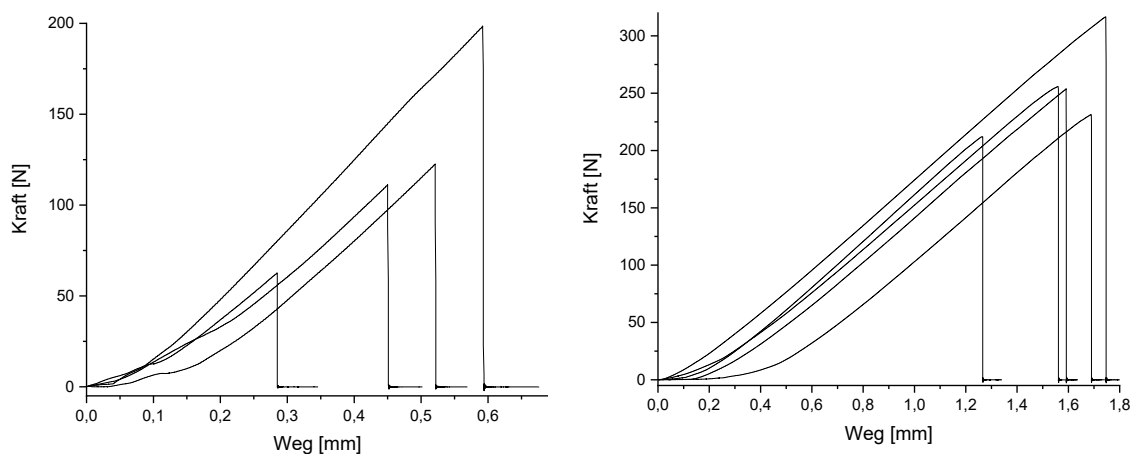


Abbildung A 128. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCZ-HDT).

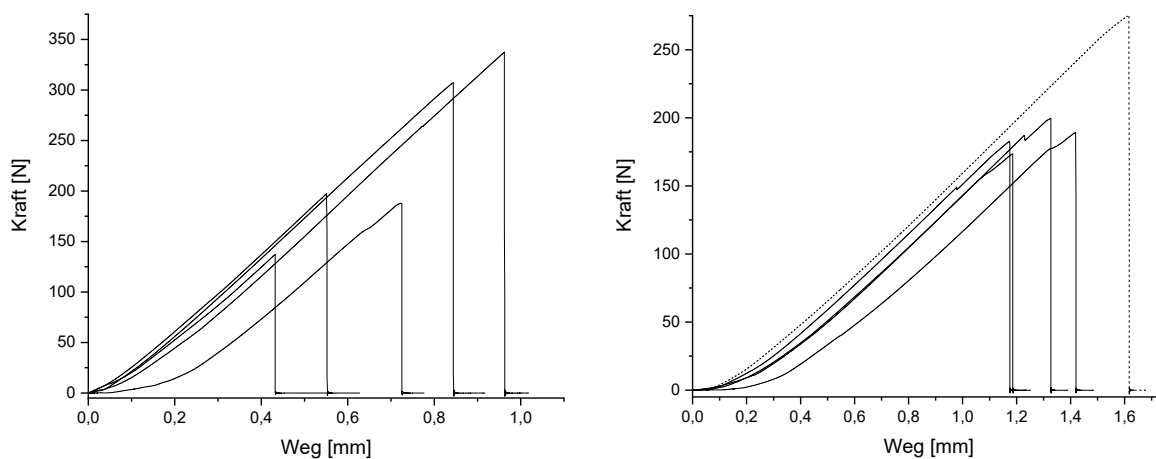
DCB-Familie

Abbildung A 129. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCB-EDET). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt.

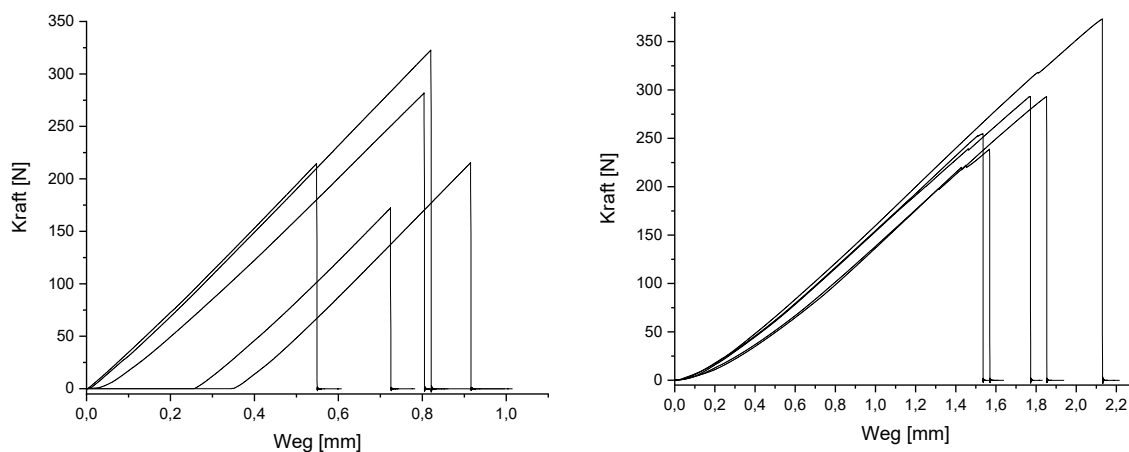
DCM-Familie:

Abbildung A 130. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCM-EDET).

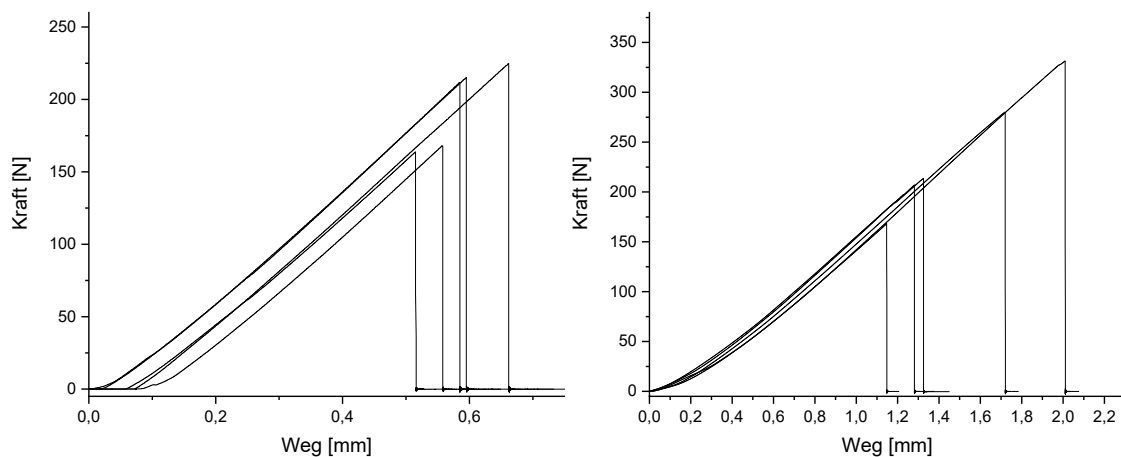


Abbildung A 131. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCM-BMT).

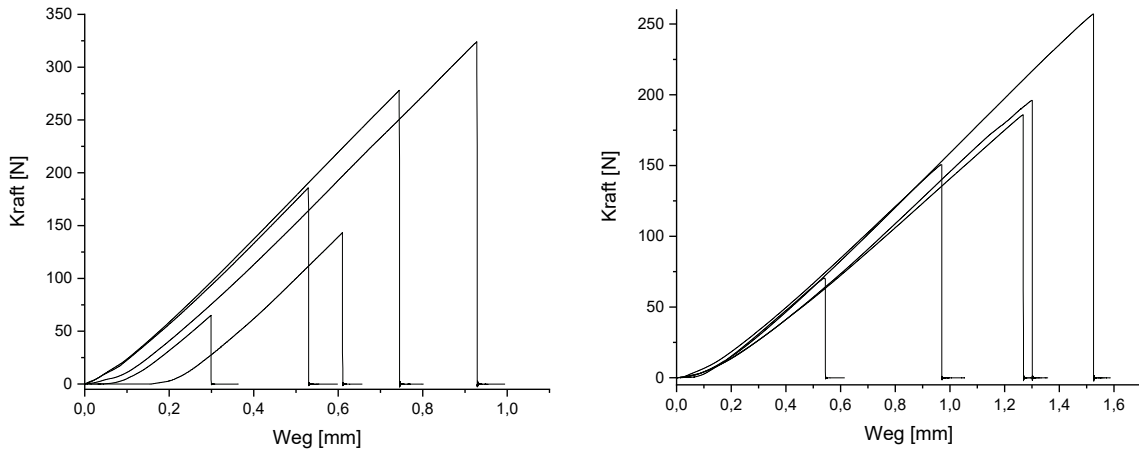


Abbildung A 132. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCM-DMP).

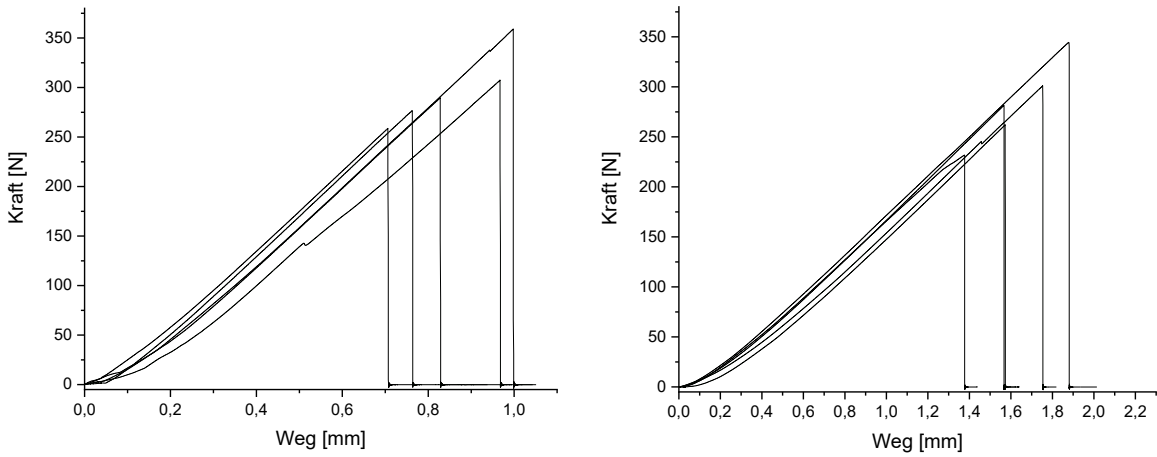


Abbildung A 133. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCM-GDMP).

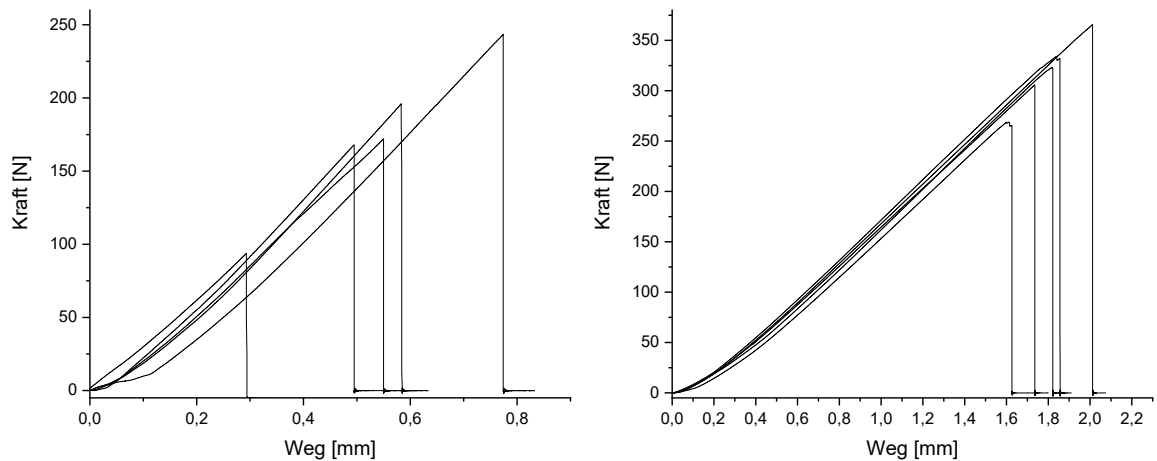


Abbildung A 134. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCM-HDT).

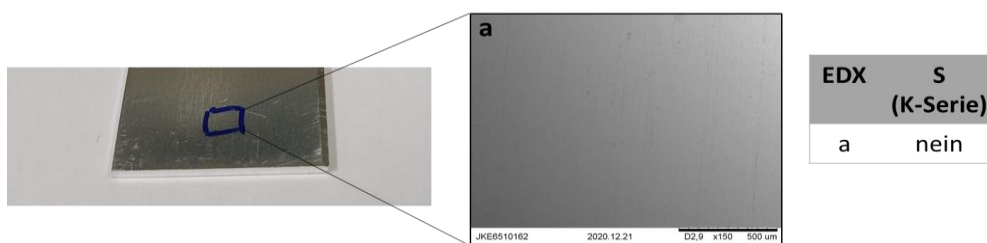
8.19 Exemplarische SEM-Bilder der Scherzugversuche der TCC-Polymermatrix

Vergl. Abschnitt 5.11.3

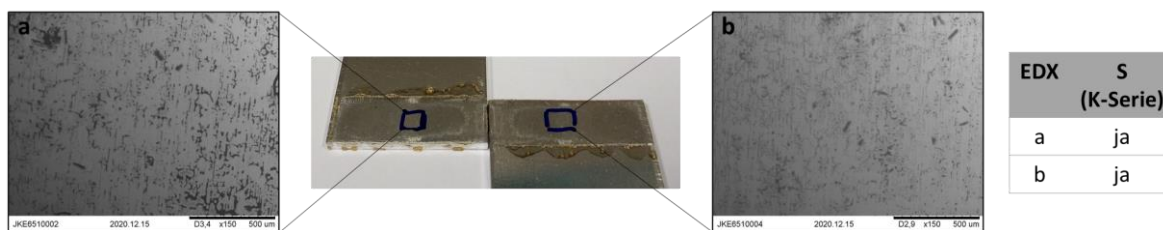
Es wurden SEM Aufnahmen der jeweils markierten Bereiche durchgeführt, wobei die Oberfläche der Polypropylenproben eingeritzt werden musste, um eine Aufnahme zu ermöglichen. Der Maßstabsbalken entspricht für die Aluminiumproben 500 µm und für die Polypropylenproben 1 mm. Außerdem wurden die jeweiligen Klebeflächen auch mittels EDX untersucht, um das Polymer anhand des enthaltenen Schwefels nachweisen zu können. Die Kombination beider Techniken bestätigte, dass auf Aluminium überwiegend kohäsive und auf PP überwiegend adhäsive Brüche auftreten.

Im Folgenden werden die erhaltenen Aufnahmen und Ergebnisse für die Klebungen von Aluminium aufgeführt:

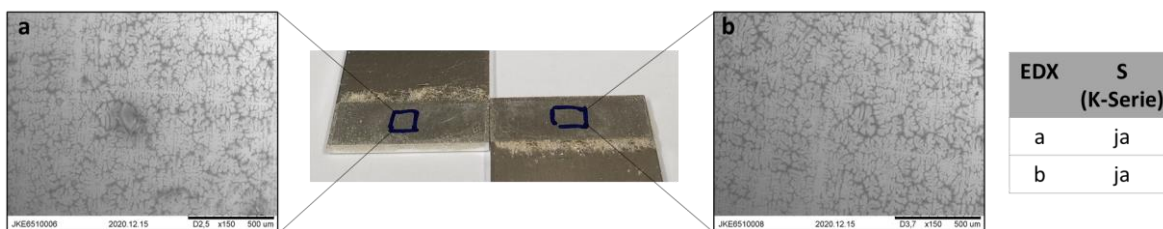
- unbeschichtetes Aluminium:



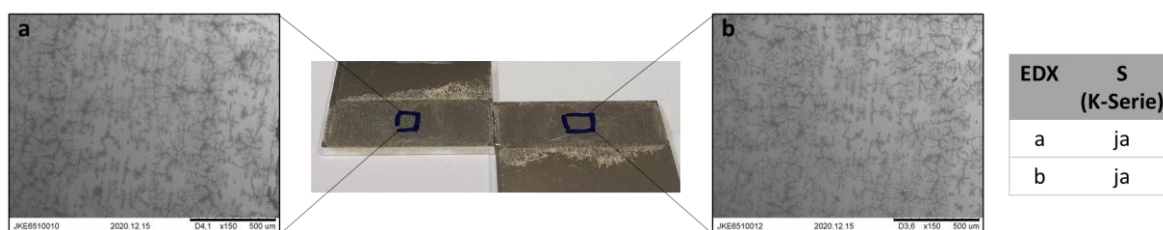
- Poly(DCA-EDET):



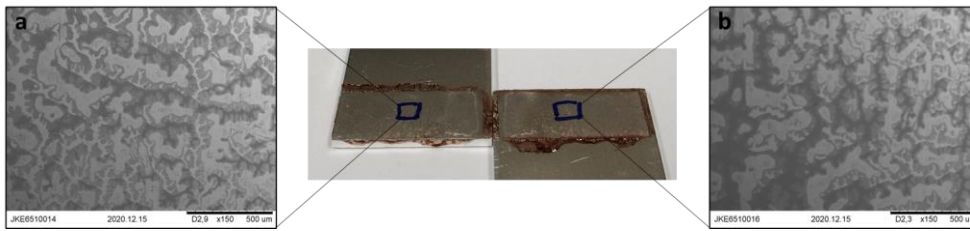
- Poly(DCA-BMT):



- Poly(DCA-DMP):

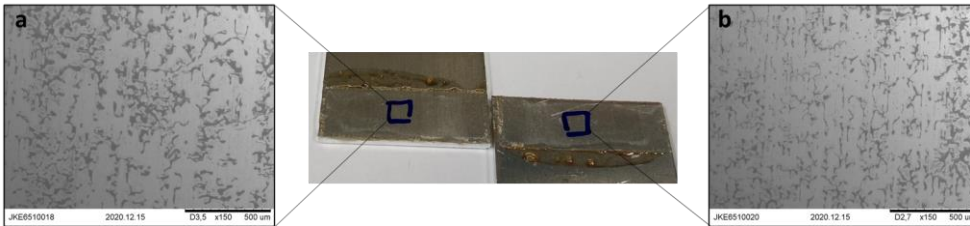


- Poly(DCA-GDMA):



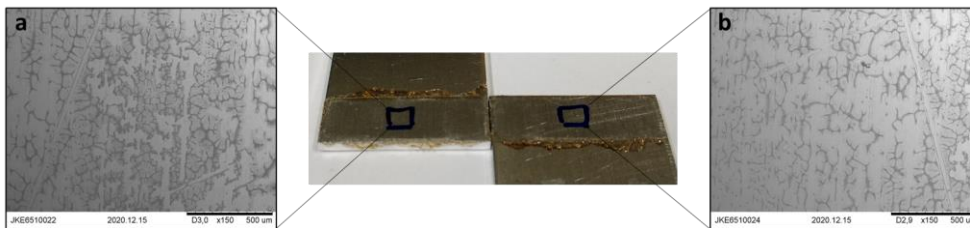
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCA-GDMP):



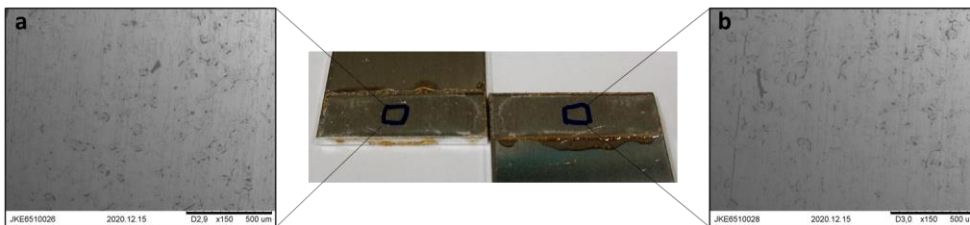
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCA-BDT):



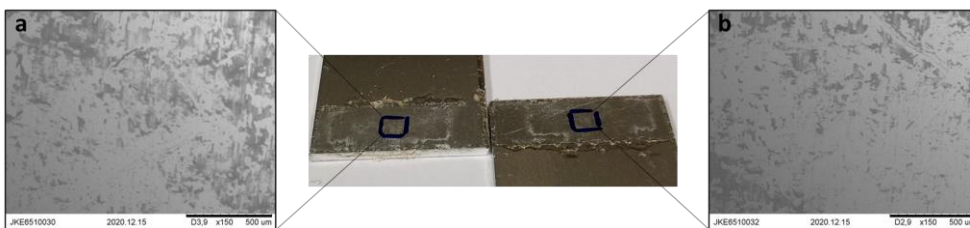
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCA-HDT):



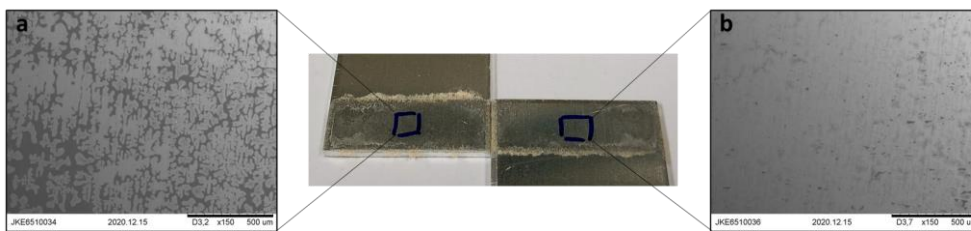
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCZ-EDET):



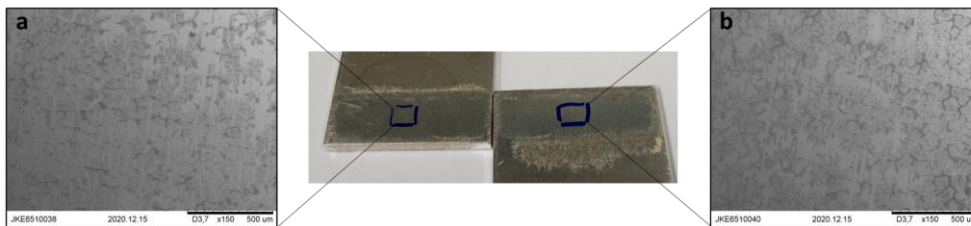
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCZ-BMT):



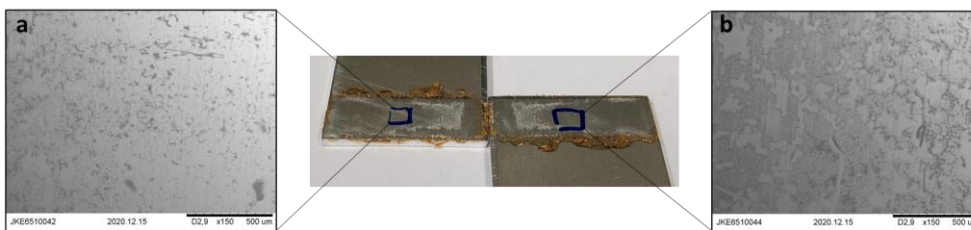
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCZ-DMP):



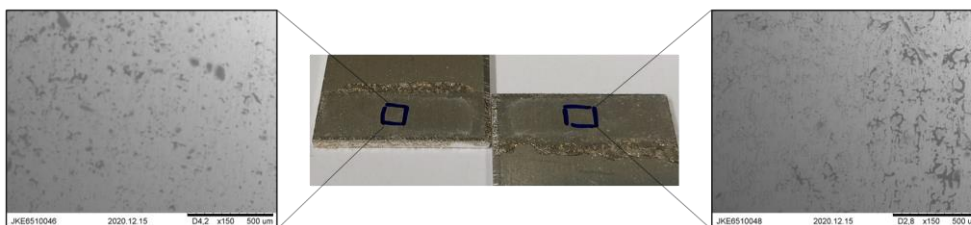
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCZ-GDMP):



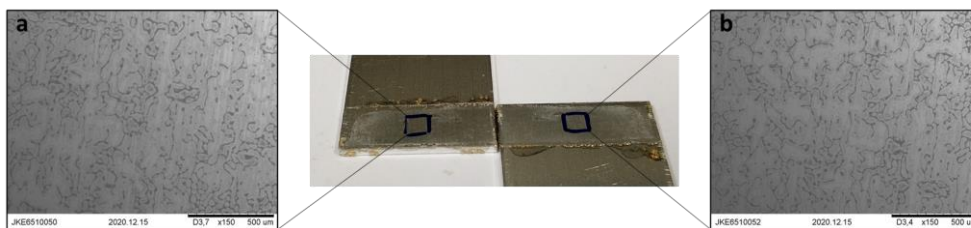
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCZ-HDT):



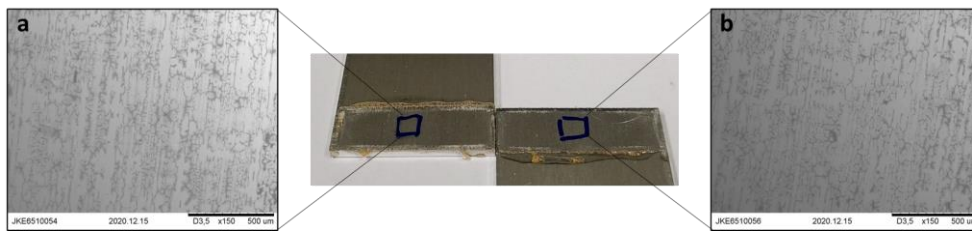
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCB-EDET):



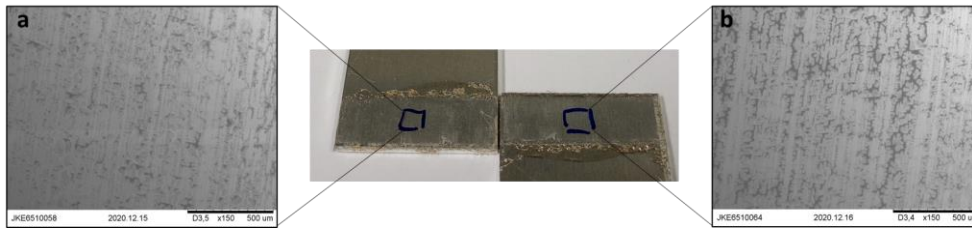
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCM-EDET):



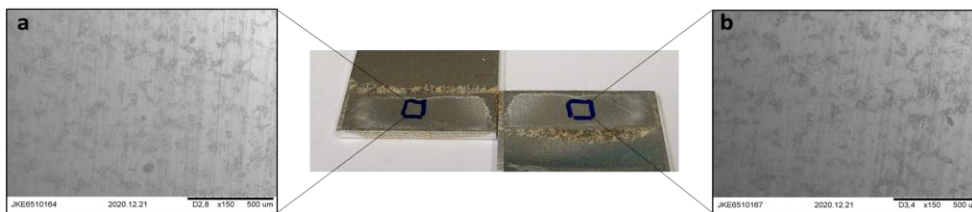
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCM-BMT):



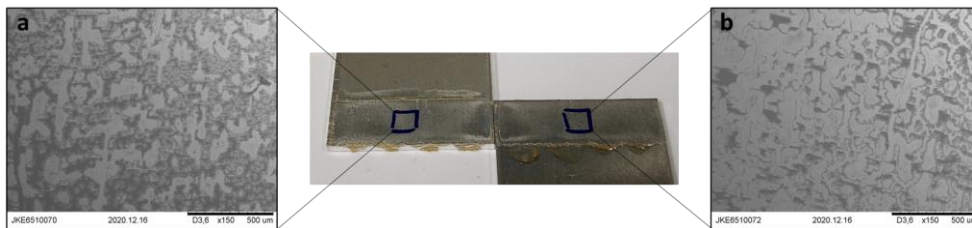
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCM-DMP):



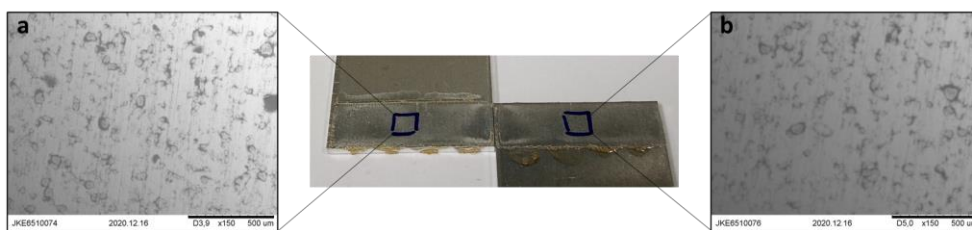
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

- Poly(DCM-GDMP):



EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

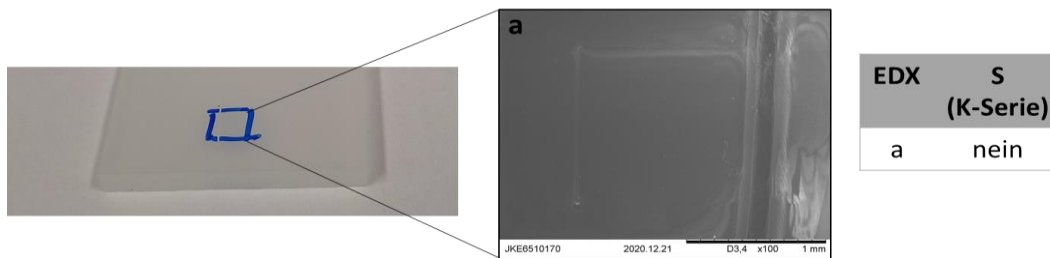
- Poly(DCM-HDT):



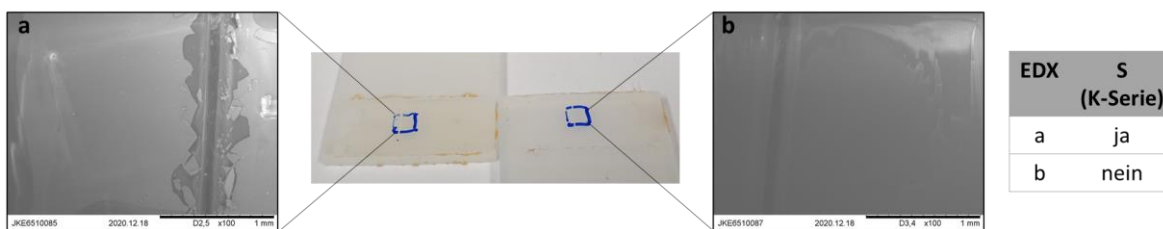
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja

Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse für die Klebungen von Polypropylen aufgeführt:

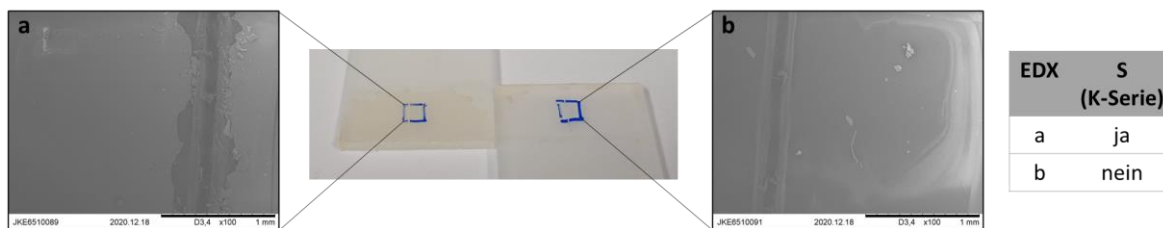
- unbeschichtetes Polypropylen:



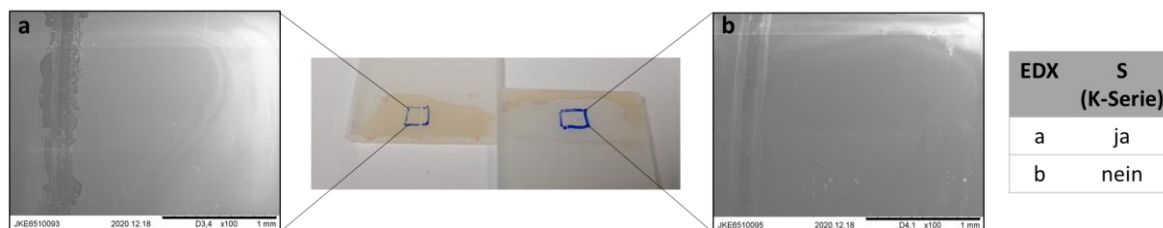
- Poly(DCA-EDET):



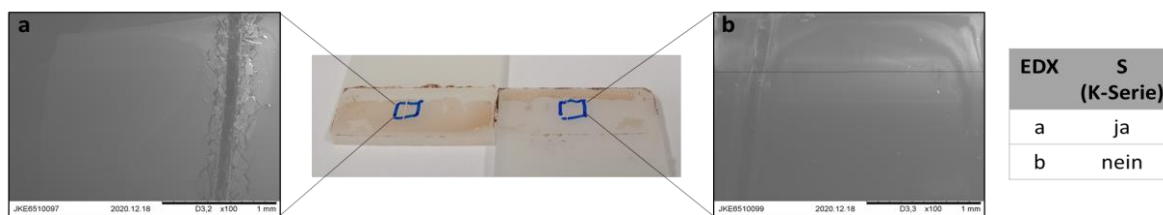
- Poly(DCA-BMT):



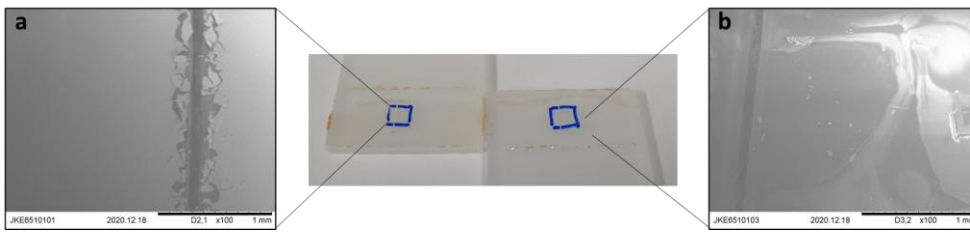
- Poly(DCA-DMP):



- Poly(DCA-GDMA):

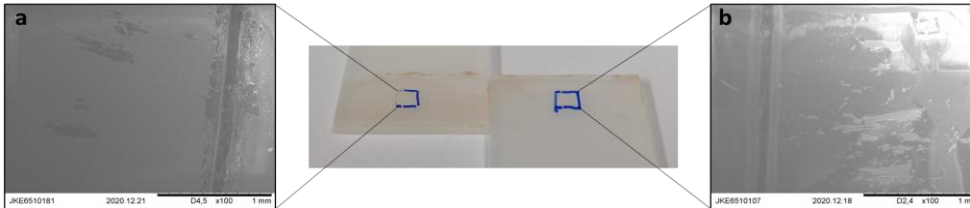


- Poly(DCA-GDMP):



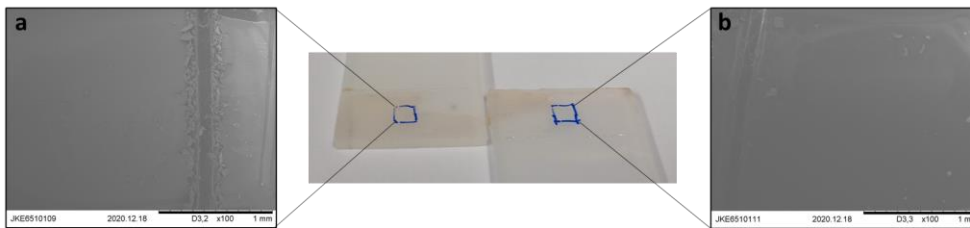
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	nein

- Poly(DCA-BDT):



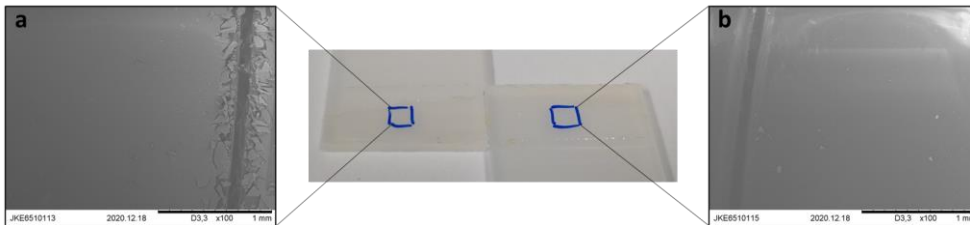
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja, geringer

- Poly(DCA-HDT):



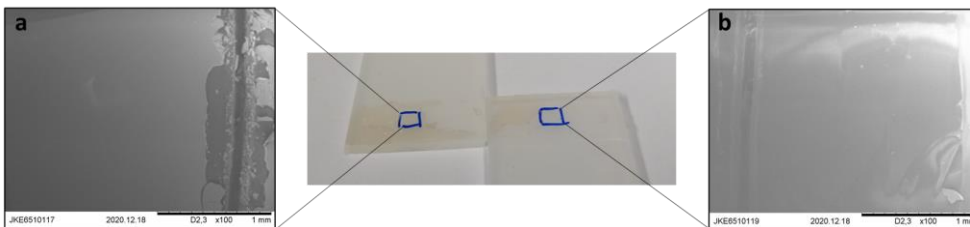
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	ja, geringer

- Poly(DCZ-EDET):



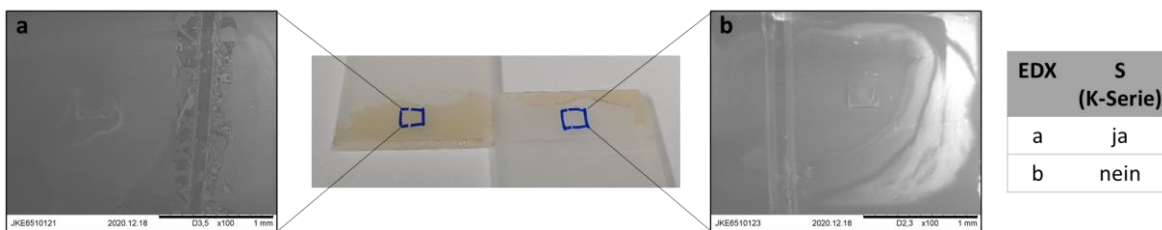
EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	nein

- Poly(DCZ-BMT):

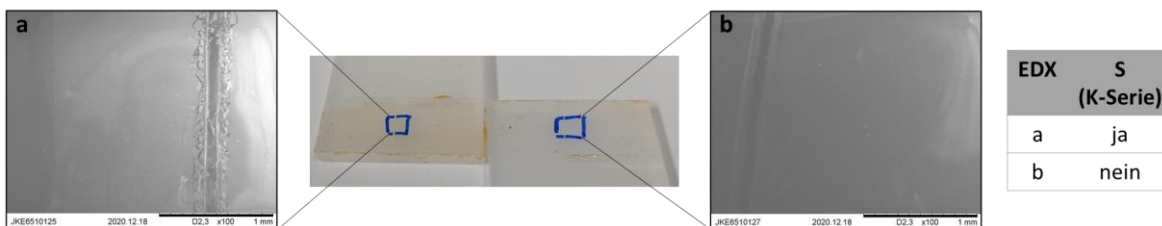


EDX	S (K-Serie)
a	ja
b	nein

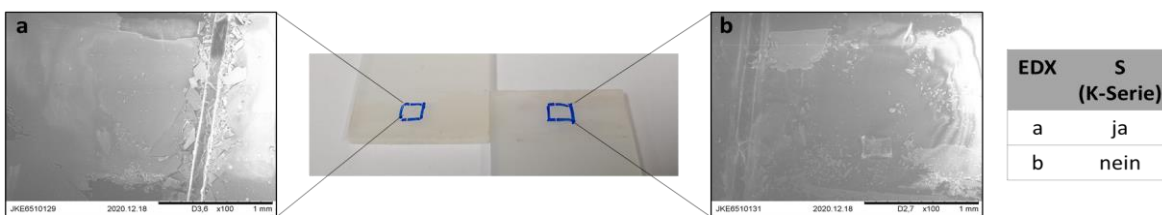
• Poly(DCZ-DMP):



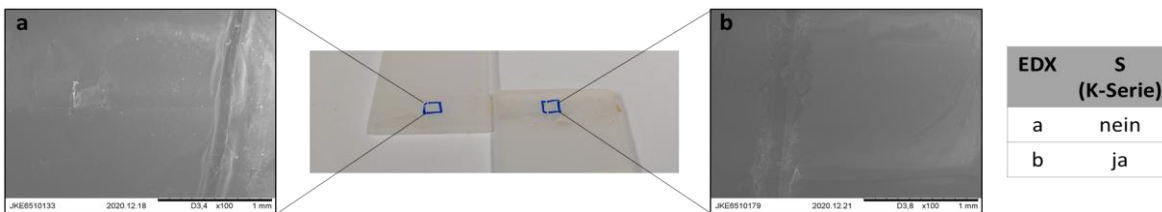
• Poly(DCZ-GDMP):



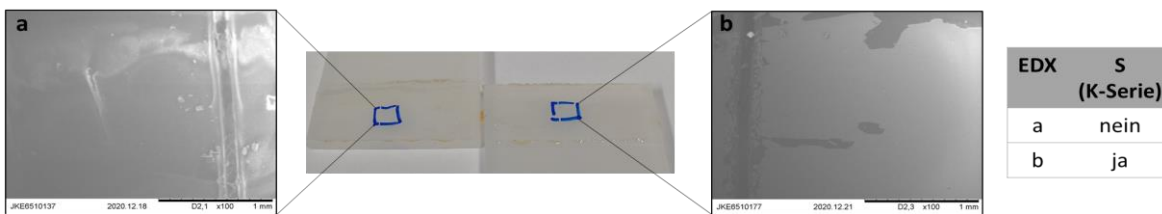
• Poly(DCZ-HDT):



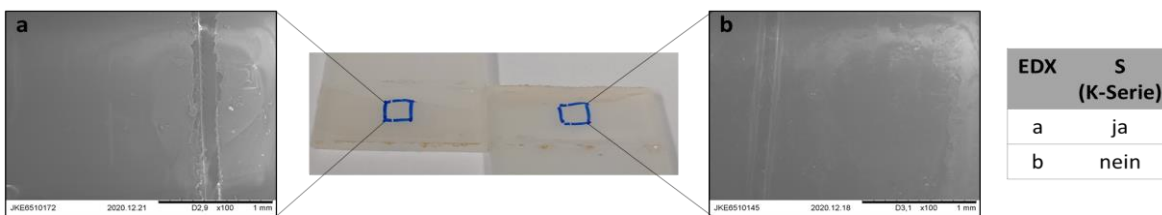
• Poly(DCB-EDET):



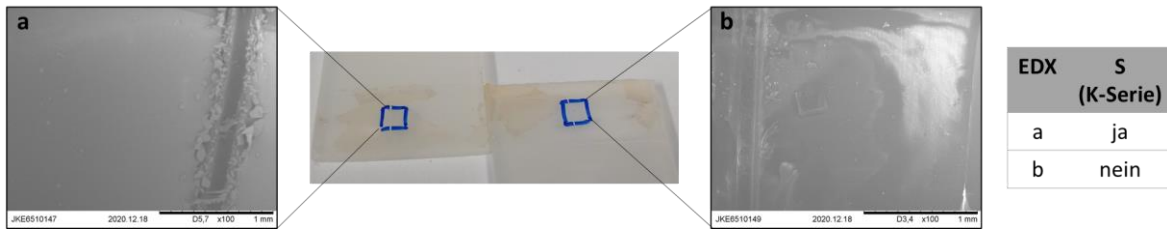
• Poly(DCM-EDET):



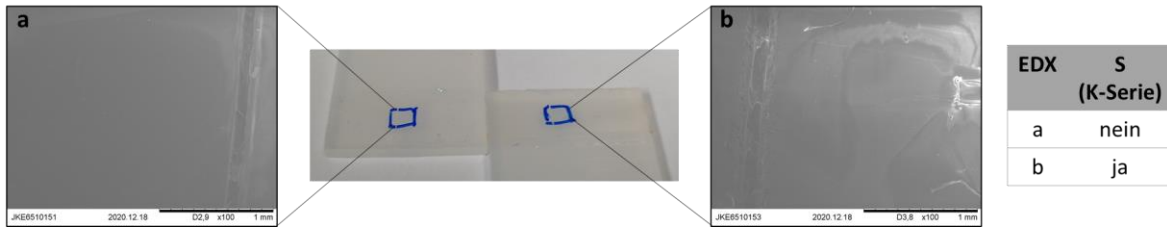
• Poly(DCM-BMT):



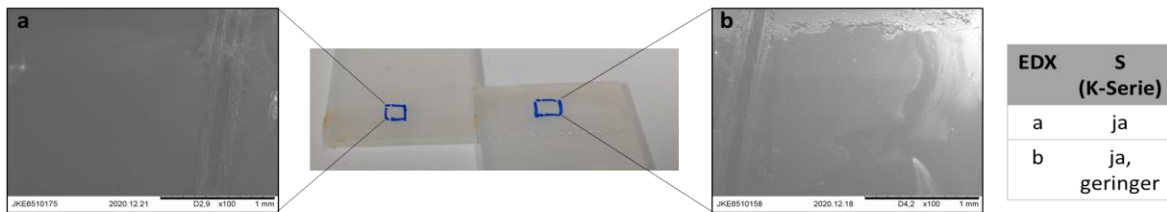
- Poly(DCM-DMP):



- Poly(DCM-GDMP):



- Poly(DCM-HDT):



8.20 Exemplarische Bilder der Kontaktwinkelmessungen von TCC-Polymerbeschichtungen auf PP

Vergl. Abschnitt 5.11.4

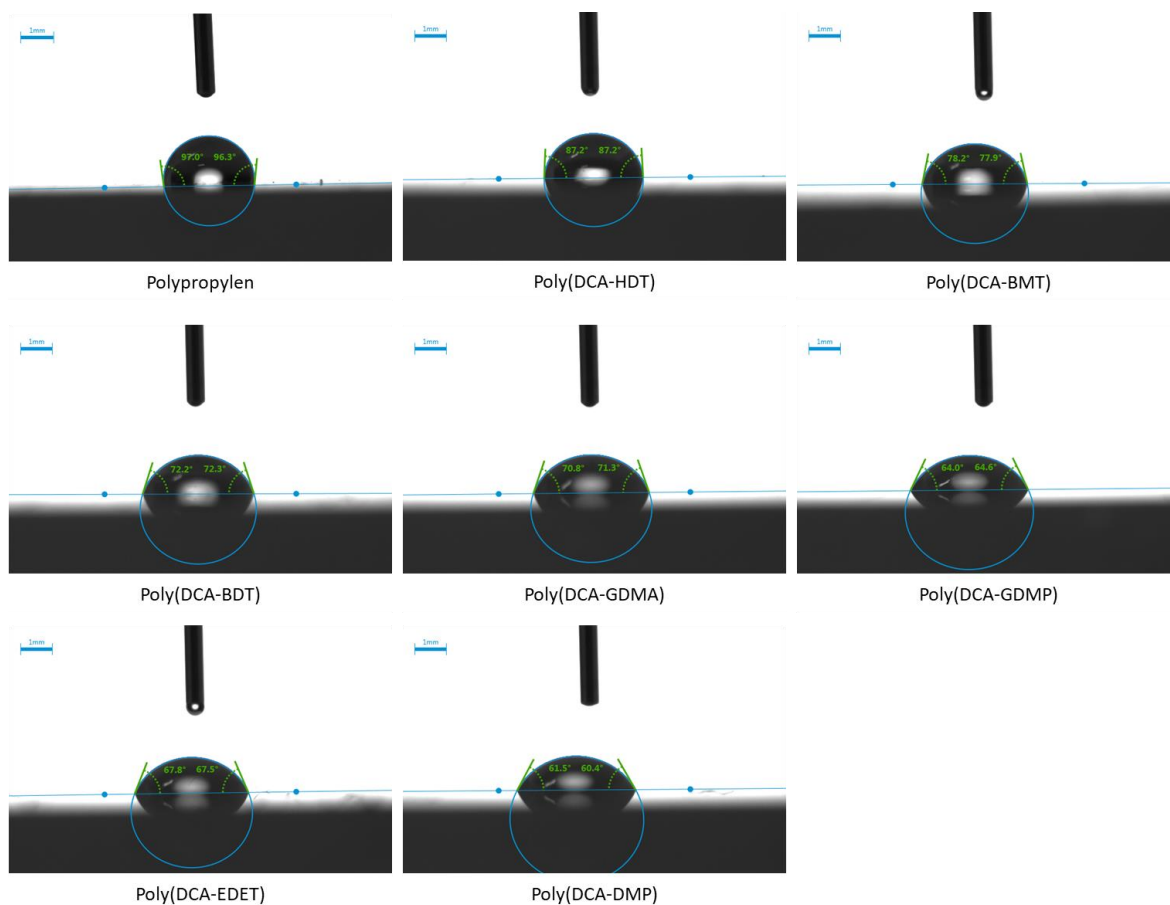


Abbildung A 135. Exemplarische Darstellung der Wassertropfe zur Bestimmung der Kontaktwinkel ausgewählter TCC-Polymere auf Polypropylen im Vergleich zu nicht beschichteten Polypropylen nach der Ozon-Behandlung. Die Polymerfilme wurden mittels Schleuderbeschichtung erstellt. Der Maßstabsbalken entspricht 1 mm.

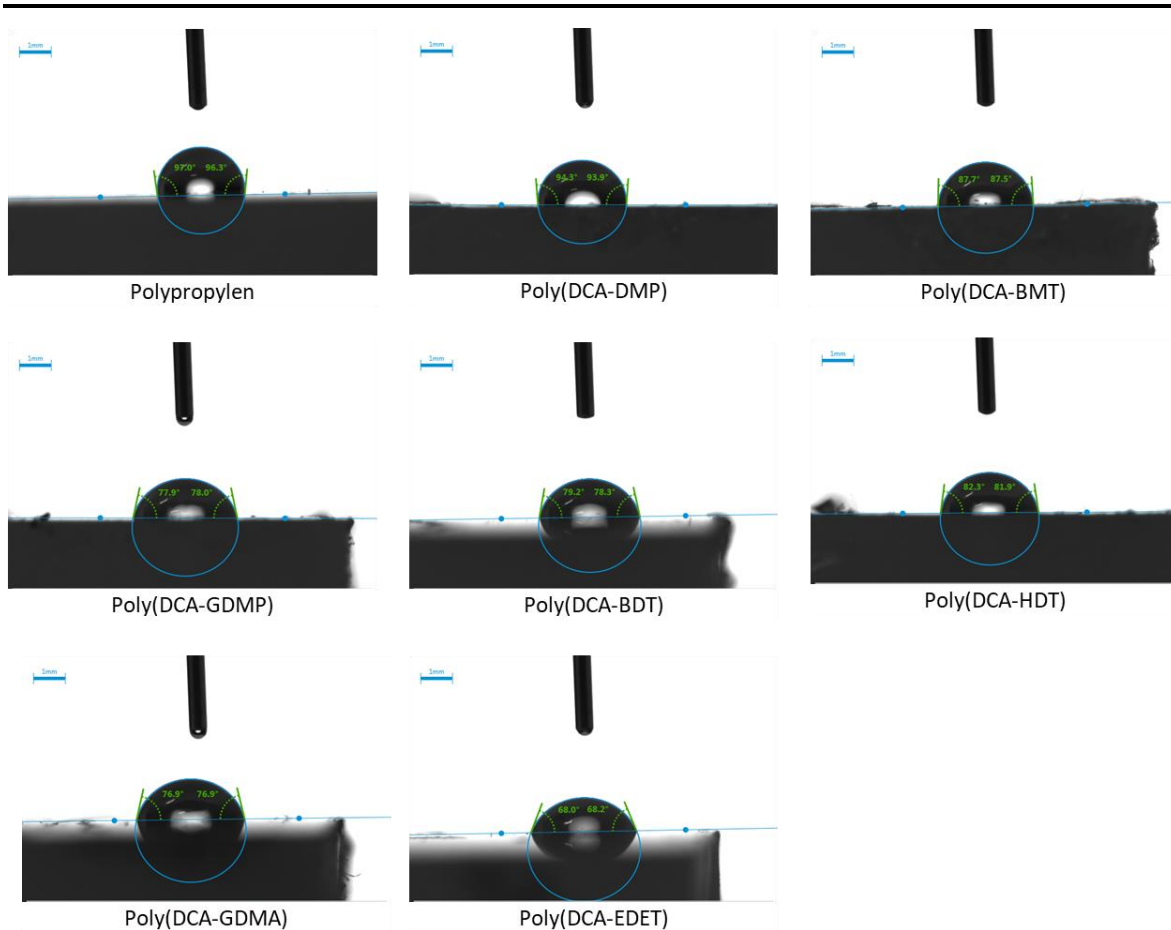


Abbildung A 136. Exemplarische Darstellung der Wassertropfe zur Bestimmung der Kontaktwinkel ausgewählter TCC-Polymere auf Polypropylen im Vergleich zu nicht beschichteten Polypropylen nach der Ozon-Behandlung. Es wurden die Proben aus den adhäsiven Brüchen der Klebetests der Polymermatrix untersucht. Der Maßstabsbalken entspricht 1 mm.

8.21 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung der UW-Klebung von Aluminium mit verschiedenen TCC-Polymeren

Vergl. Abschnitt 5.11.5

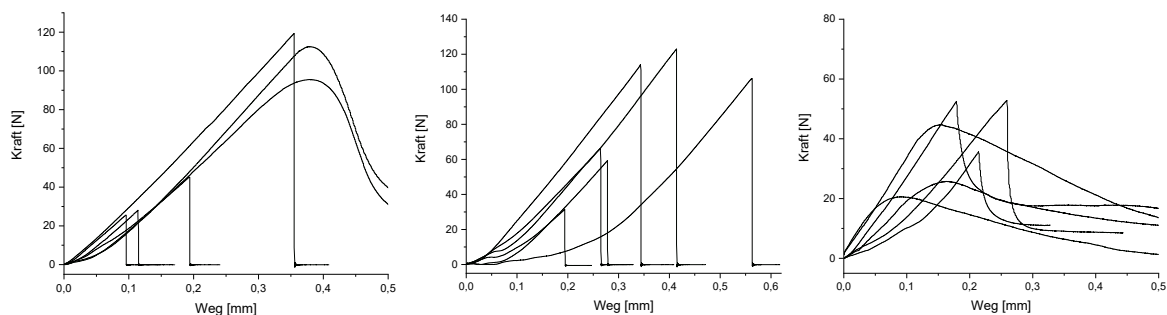


Abbildung A 137. Kraft-Weg-Diagramme der Klebung mit Poly(DCZ-EDET) in Wasser (links), im Meerwassermodell (699 mM NaCl-Lösung) (mittig) und unter trockenen Kontrollbedingungen (rechts).

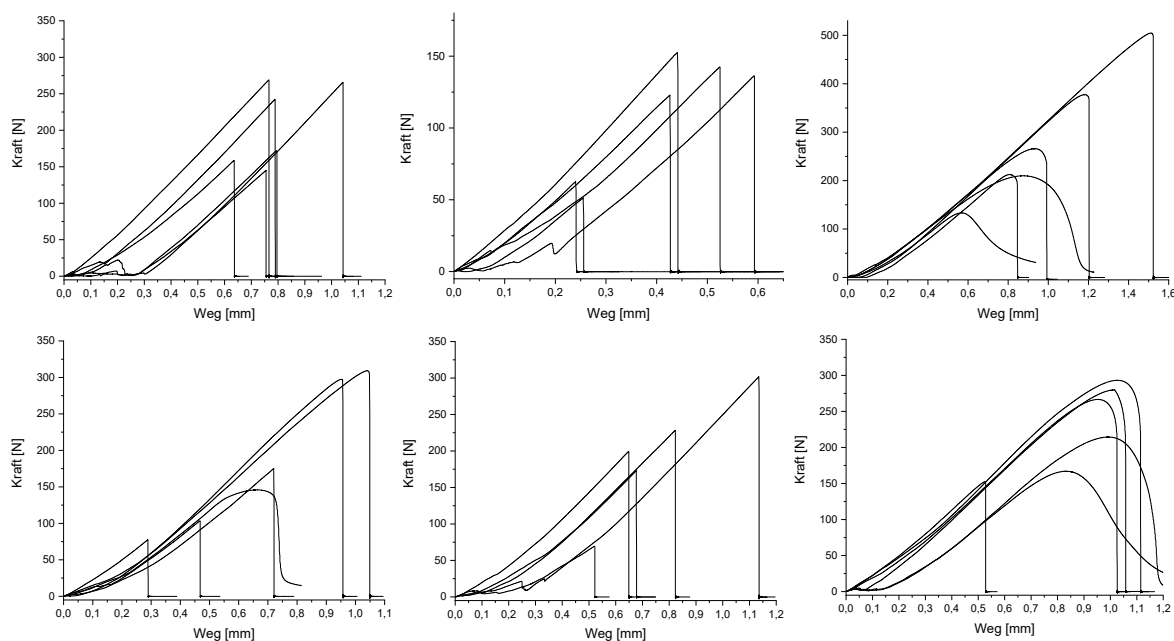


Abbildung A 138. Kraft-Weg-Diagramme der UW-Klebung von Aluminium mittels Poly(DCB-EDET) (oben links), Poly(DCZ-EDET) (oben mittig), Poly(DCM-EDET) (oben rechts), Poly(DCM-BMT) (unten links) sowie Poly(DCM-GDMP) (unten mittig) und Poly(DCM-HDT) (unten rechts).

8.22 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung der TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/BMT_{1-x}) auf Aluminium und PP.

Vergl. Abschnitt 5.12.2

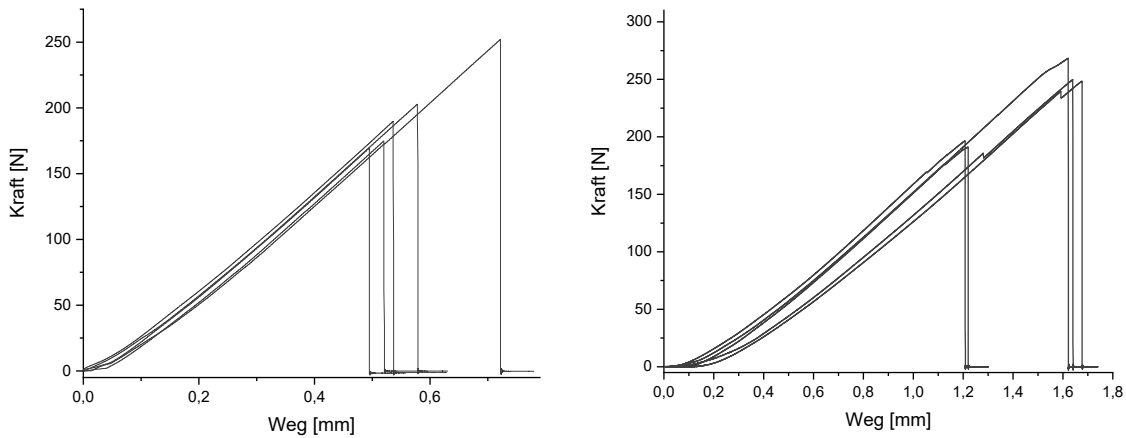


Abbildung A 139. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET₁₀₀/BMT₀).

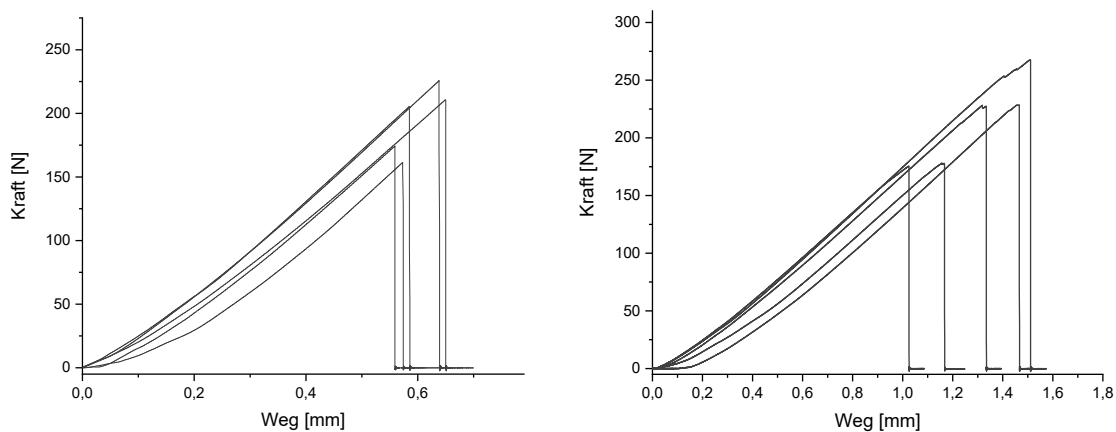


Abbildung A 140. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET₇₅/BMT₂₅).

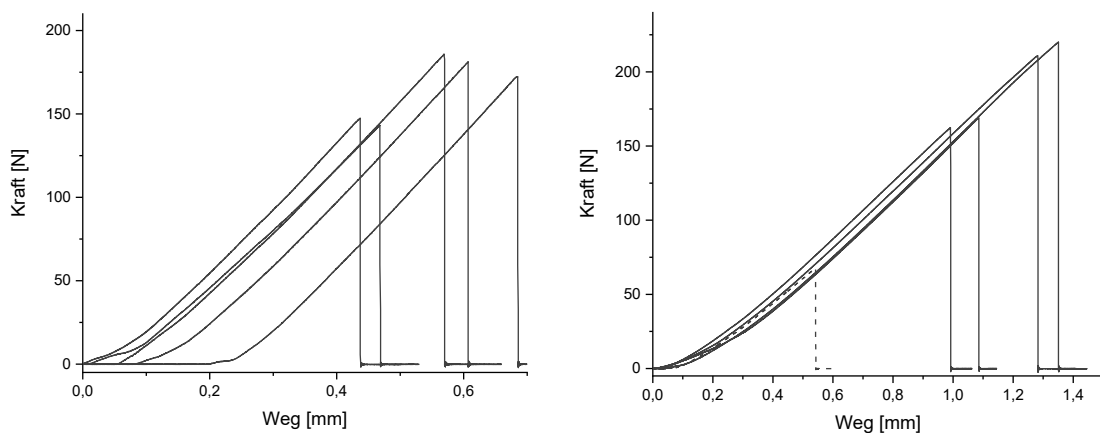


Abbildung A 141. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET₅₀/BMT₅₀). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

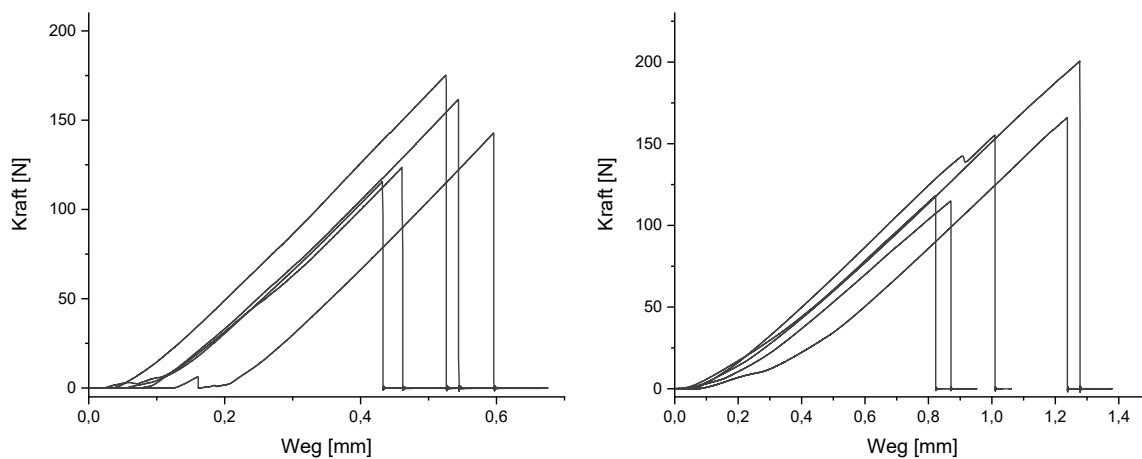


Abbildung A 142. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET₂₅/BMT₇₅).

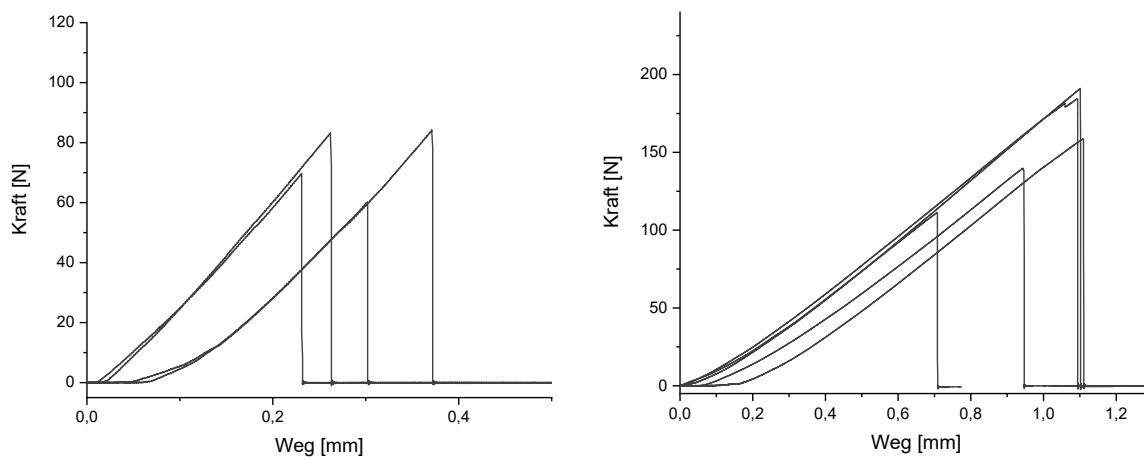


Abbildung A 143. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium (links) und Polypropylen (rechts) mittels Poly(DCA-EDET₀/BMT₁₀₀).

8.23 Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugprüfung der verzweigten TCC-Polymere Poly(DCA-EDET_x/TT_{1-x}) auf Aluminium.

Vergl. Abschnitt 5.12.4

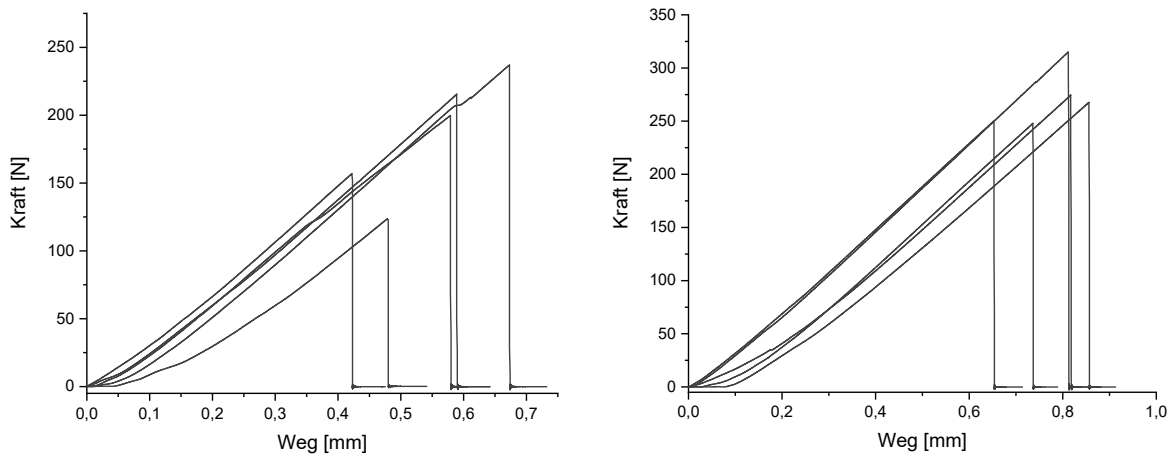


Abbildung A 144. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium mittels Poly(DCA-EDET_{100%}) (links) und Poly(DCA-EDET_{99%}/TT_{1%}) (rechts). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

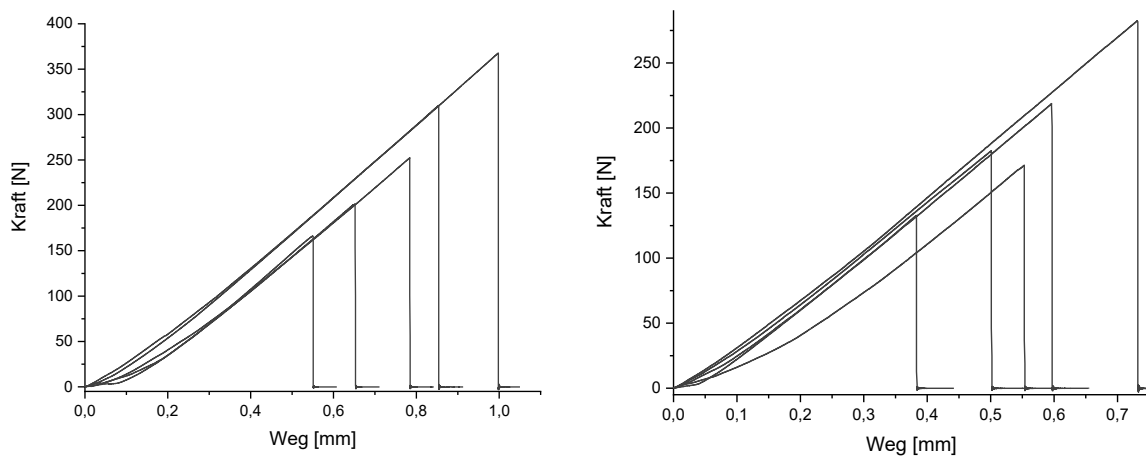


Abbildung A 145. Kraft-Weg-Diagramme der Scherzugexperimente der Klebung von Aluminium mittels Poly(DCA-EDET_{95%}/TT_{5%}) (links) und Poly(DCA-EDET_{80%}/TT_{20%}) (rechts). Ausreißer sind gestrichelt dargestellt und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

8.24 UPLC-Chromatogramme zur Untersuchung der Aktivierung der niedermolekularen Lignin-Mustersubstanz mittels IBX.

Vergl. Abschnitt 5.12.5.5

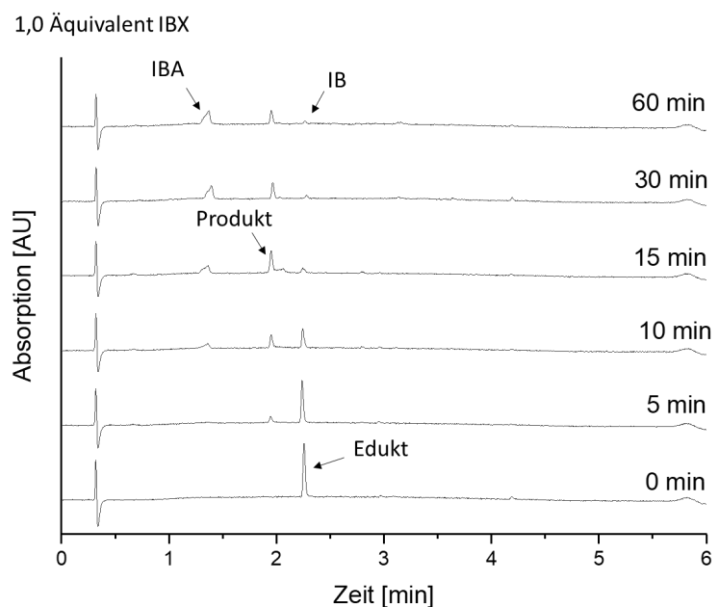


Abbildung A 146. UPLC Chromatogramme (bei 210 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von *N*-Benzylvanillinamid mit 1,0 Äquivalent IBX in MeOH nach 0 min, 5 min, 10 min 30 min, 15 min und 60 min Reaktionszeit.

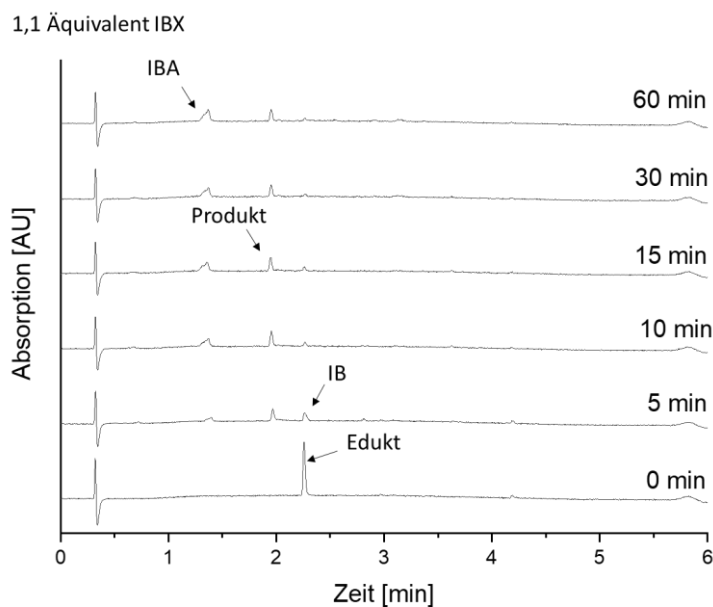


Abbildung A 147. UPLC Chromatogramme (bei 210 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von *N*-Benzylvanillinamid mit 1,1 Äquivalenten IBX in MeOH nach 0 min, 5 min, 10 min 30 min, 15 min und 60 min Reaktionszeit.

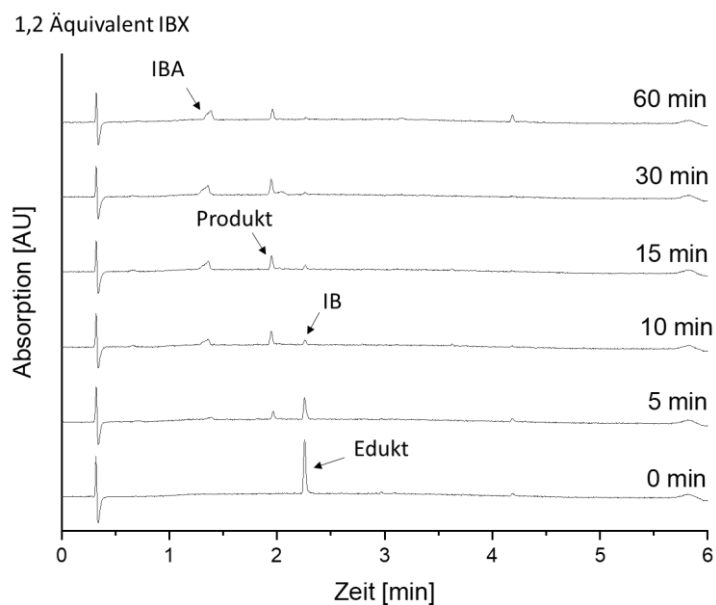


Abbildung A 148. UPLC Chromatogramme (bei 210 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von *N*-Benzylvanillinamid mit 1,2 Äquivalenten IBX in MeOH nach 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 15 min und 60 min Reaktionszeit.

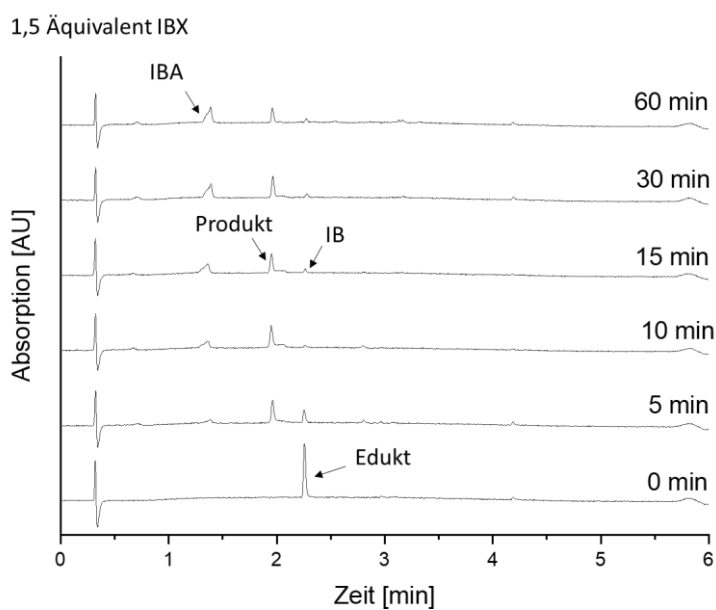


Abbildung A 149. UPLC Chromatogramme (bei 210 nm) der Reaktionsgemische aus der Umsetzung von *N*-Benzylvanillinamid mit 1,5 Äquivalenten IBX in MeOH nach 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 15 min und 60 min Reaktionszeit.

8.25 UPLC-Vergleichschromatogramm von Benzylmercaptan unter oxidativen Bedingungen

Vergl. Abschnitt 5.12.5.5

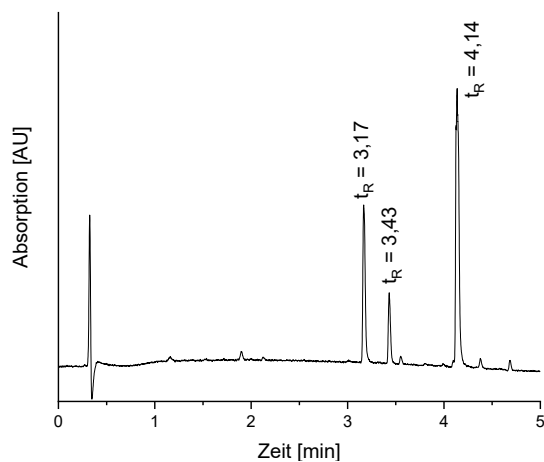


Abbildung A 150. UPLC Chromatogramm (bei 210 nm) von Benzylmercaptan unter oxidativen Bedingungen. Oxidationsprodukte des Benzylmercaptans eluieren bei $t_R = 3,17$, $t_R = 3,43$ sowie $t_R = 4,14$. Die Retentionszeit des nicht oxidierten Benzylmercaptans lag bei $t_R = 2,93$.

8.26 NMR-Spektren zur Bestimmung des Anteils an Vanillylamin im Poly(VA_xMA)

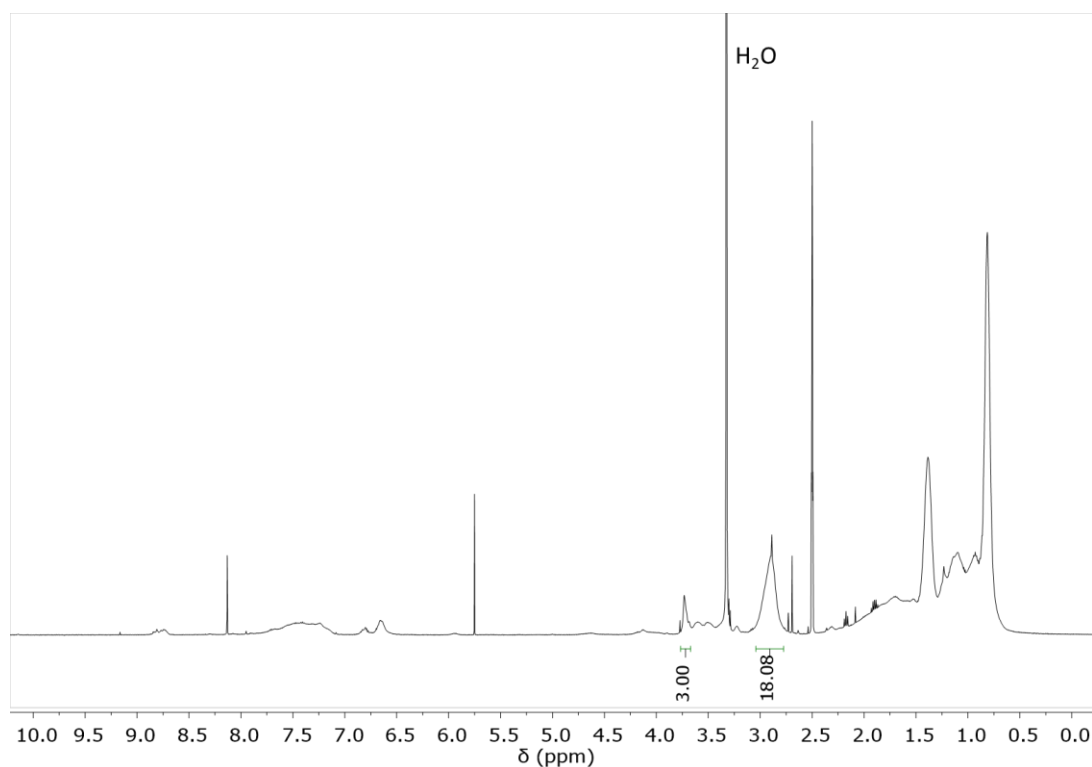


Abbildung A 151. ¹H-NMR-Spektrum von Poly(VA₁₀%MA) in DMSO-d₆.

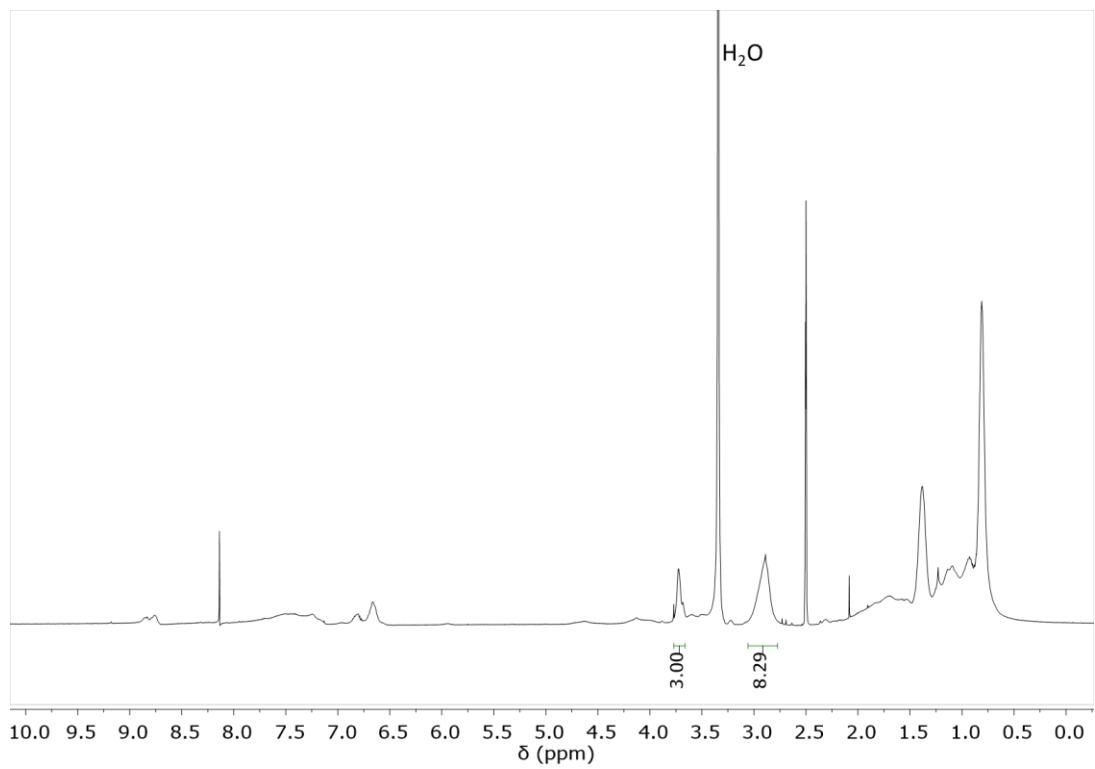


Abbildung A 152. ¹H-NMR-Spektrum von Poly(VA₂₀%MA) in DMSO-d₆.

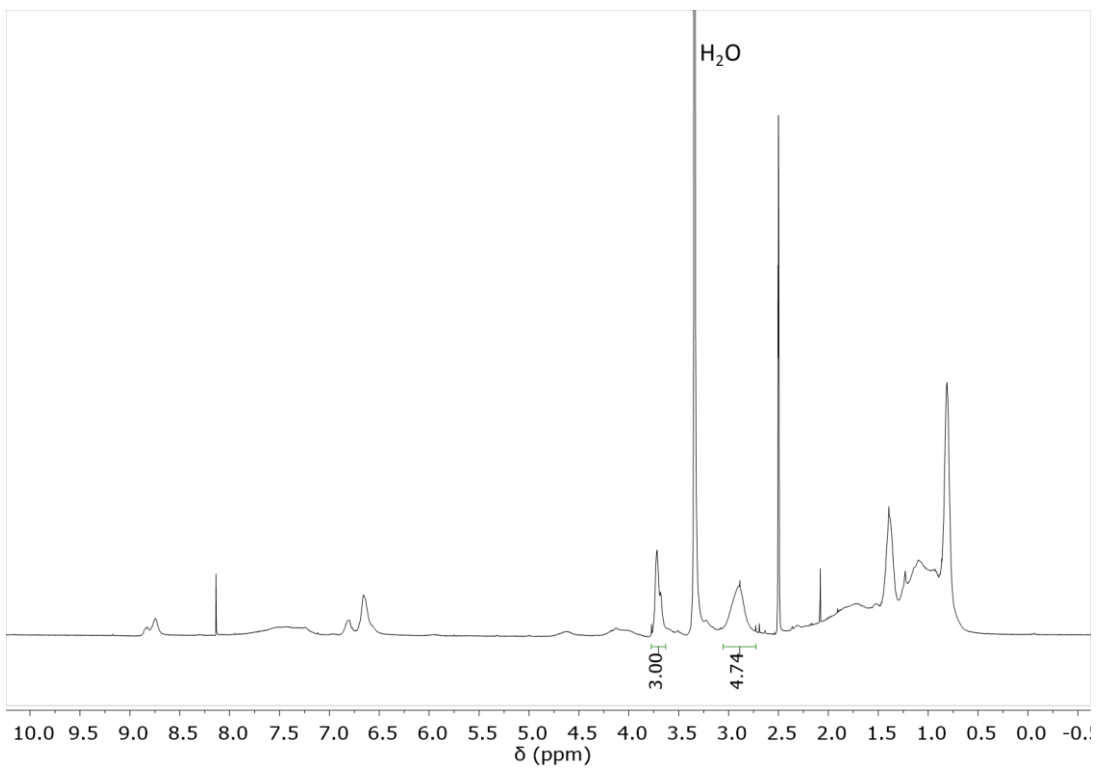


Abbildung A 153. ¹H-NMR-Spektrum von Poly(VA₃₀%MA) in DMSO-d₆.

Publikationsliste

Fachartikel

1. J. M. Kohn, J. Riedel, J. Horsch, H. Stephanowitz, H. G. Börner, Mussel-inspired polymerization of peptides: The chemical activation route as key to broaden the sequential space of artificial mussel-glue proteins. *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, 41, e1900431.
2. J. M. Krüger, H. G. Börner, Accessing the next generation of synthetic mussel-glue polymers via mussel-inspired polymerization. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, 60, 6408-6413.
3. S. Arias, S. Amini, J. M. Krüger, L. D. Bangert, H. G. Börner, Implementing Zn²⁺ ion and pH-value control into artificial mussel glue proteins by abstracting a His-rich domain from preCollagen. *Soft Matter* **2021**, 17, 2028-2033.
4. J. M. Krüger, C.-Y. Choi, F. Lossada, P. Wang, O. Löschke, D. Auhl, H. G. Börner, Broadening the Chemical Space of Mussel-Inspired Polymerization: The Roll-out of a TCC-Polymer Platform with Thiol–Catechol Connectivities, *Macromolecules*, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02192>

Patentanmeldungen

1. J. M. Krüger, H. G. Börner, Muschel-inspirierte Polymerer Haftstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE 10 2020 108 099.9; Anmeldedatum (Deutsches Patent- und Markenamt (DPMA)): 24.03.2020; Offenlegungstag: 30.09.2021.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten Jahren mit ihrer persönlichen und fachlichen Unterstützung begleitet haben.

Hierbei gilt mein besonderer Dank Prof. Hans G. Börner für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis zu erstellen, für das hierbei entgegengebrachte Vertrauen und die vielen fachlichen Diskussionen, Denkanstöße und Ideen sowie die Möglichkeit meine Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen vorstellen zu dürfen.

Weiterhin möchte ich Prof. Stefan Hecht und Prof. Tanja Weil für die Begutachtung dieser Arbeit danken.

Des Weiteren danke ich Heike Stephanowitz und Dr. Fan Liu des Leibniz-Forschungsinstituts für Molekulare Pharmakologie in Berlin-Buch für die Durchführung der MALDI-TOF-MS/MS Messungen, Dr. Björn Kobin aus dem Arbeitskreis von Prof. Stefan Hecht für die TGA-Untersuchungen der TCC-Polymere und für die Möglichkeit der Nutzung des IR Geräts sowie Marlies Gräwert vom MPIKG in Golm für die wässrigen GPC-Analysen. Danken möchte ich auch Dr. Steffen M. Weidner und Anett Myxa von der BAM in Berlin für die Zurverfügungstellung des MALDI-TOF-MS Geräts sowie die Einweisung für dessen Nutzung. Weiterhin möchte ich auch Prof. Dietmar Auhl, Peng Wang und Oliver Löschke für diverse TGA-, DSC- sowie ausgewählte Scherzugmessungen danken. Außerdem danke ich dem NMR-Team der HU-Berlin für die Vielzahl an NMR-Messungen und insbesondere Dr. André Dallmann für die fachlichen. Auch gilt mein Dank Eva Deister vom MPIP in Mainz für ausgewählte DSC-Messungen sowie Dr. Andreas Taden von Henkel AG & Co. KGaA in Düsseldorf für die fachliche Diskussionen und die Möglichkeit der Nutzung eines QCM-Geräts.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Börner für das großartige Arbeitsklima und die schöne Zeit bedanken. Insbesondere danke ich Regina König für die zuverlässige Hilfe bei allen organisatorischen Fragen, Frank Polster für die stetige Unterstützung bei allen Geräteangelegenheiten im Labor sowie Dr. Justus Horsch für die Einarbeitung in die Welt der muschelinspirierten Polymerisation und Dr. Dario Remmler für die umfassende Einweisung in den AK Börner. Des Weiteren danke ich meinen Laborkollegen Steffen Busche, Ching-Yi Choi, Tom Kunde und Dr. Sandra Arias für die angenehme und kurzweilige Zusammenarbeit und fachlichen Diskussionen in unserem Labor. Danken möchte ich außerdem Sonja Christ für viele spannende Gespräche und Anna Grafl für den vielfältigen Austausch und einen wunderbaren Besuch der APME 2019. Weiterhin möchte ich Carolin Schröter und Lukas Bangert sowie Stefan Peplau für umfassende fachliche Diskussionen und viele kurzweiligen Mittagspausen danken.

Mein Dank gilt auch Keven Walter, Dominik Hoch, Carla Hansen, Jerome Riedel und Ahmed Ali, die in ihren Abschlussarbeiten vielfältige Einblicke in weiterführende Themen geliefert haben.

Weiterhin danke ich Marius Holtel sowie erneut Andras Taden und Carolin Schröter für die Hilfe bei der Korrektur der Arbeit.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Mann und meinen Eltern, die mir immer zur Seite standen und mir in den immer wieder stressigen Zeiten Halt und Ruhe gegeben haben.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 42/2018 am 11.07.2018 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hemsbach, den 26.01.2022

Jana Maria Krüger

