



Mechanofluorophore Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 13287–13293

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202101716

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202101716

Mehrfarbige Mechanofluorophore für die quantitative Anzeige kovalenter Bindungsbrüche in Polymeren

Christoph Baumann, Maria Stratigaki, Silvia P. Centeno und Robert Göstl*

Abstract: Der Bruch von Polymermaterialien ist ein multiskaliger Prozess, der mit der Spaltung einer einzelnen molekularen Bindung beginnt und sich bis zu einer Bruchstelle im Festkörper ausbreitet. Die Quantifizierung der während dieses Prozesses gebrochenen Bindungen bleibt eine große Herausforderung, würde aber helfen, die Verteilung und Dissipation makroskopischer mechanischer Energie zu verstehen. Wir zeigen hier die Gestaltung und die Synthese von fluorogenen molekularen optischen Kraftsonden (Mechanofluorophoren), die das gesamte sichtbare Spektrum sowohl in Absorption als auch in Emission abdecken. Ihre dual-fluoreszenten Eigenschaften ermöglichen es, nicht gebrochene und gebrochene Bindungen in gelösten Polymeren und im Festkörper durch Fluoreszenzspektroskopie und -mikroskopie zu verfolgen. Wichtig ist, dass wir einen Ansatz entwickeln, um die absolute Anzahl und den relativen Anteil von intakten und gebrochenen Bindungen mit hoher lokaler Auflösung zu bestimmen. Wir gehen davon aus, dass unsere Mechanofluorophore in Kombination mit unserer Quantifizierungsmethodik eine quantitative Beschreibung von Versagensprozessen in Materialien von weichen Hydrogelen bis hin zu Hochleistungspolymeren ermöglichen werden.

Einleitung

Verschleiß oder Bruch von Materialien, die mechanischer Kraft ausgesetzt sind, sind molekularer Prozesse, die sich zu einer makroskopischen Bruchstelle ausbreiten. Das Verständnis solcher multiskaligen Phänomene ist nicht trivial und erfordert daher die Entwicklung fortschrittlicher analy-

tischer Werkzeuge. In makromolekularen Materialien führt mechanische Kraft jenseits eines bestimmten Schwellenwerts letztlich zur Spaltung kovalenter Bindungen, und daher ist die qualitative und quantitative Beobachtung dieses Prozesses eine vielversprechende Strategie zur Bewältigung solcher Herausforderungen. Moleküle, die bei Einwirkung mechanischer Kraft eine produktive Bindungsspaltung eingehen (Mechanophore), insbesondere solche, die ihre optischen Eigenschaften verändern, zeigen in diesem Zusammenhang Potenzial und werden daher als Kraftsonden in Polymermaterialien untersucht.^[1–3] Wichtige Vertreter dieser sind Spiro(thio)pyran^[4–8] und seine Rhodamin Derivate,^[9–11] Dioxetan,^[12–14] persistente delokalisierte Radikale^[15–18] und aggregochrome Farbstoffe.^[19–21] Die direkte Korrelation von makroskopischer Verformung mit mikroskopischen und molekularen Ereignissen ist jedoch nach wie vor eine Herausforderung, die aber im Bereich der Polymerwissenschaften von grundlegender Bedeutung ist. Kürzlich wurden erste Schritte unternommen, um diese Herausforderung zu meistern, indem die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) in Kombination mit fluorogenen Mechanophoren eingesetzt wurde, um die räumliche Verteilung von Spannung, Dehnung und mechanischer Energiedissipation in Hydrogelen^[22,23] und Elastomeren^[24] quantitativ zu beschreiben. Diese Ansätze sind jedoch entweder durch eine komplizierte Beziehung zwischen dem Fluoreszenzsignal und der Anzahl der gebrochenen Bindungen^[22] oder durch eine fehlende Rückkopplung über die Anzahl der intakten Bindungen^[23,24] limitiert.

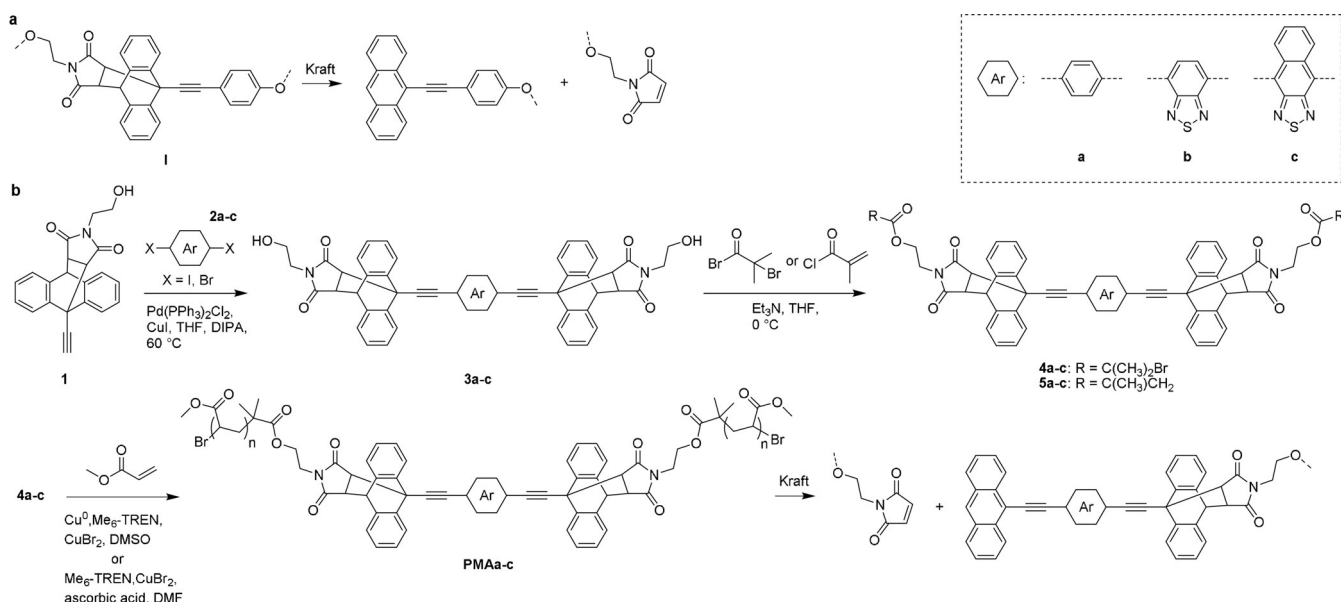
Hier berichten wir über ein neues Mechanofluorophor-Design, das die Feinstimmung von Anregungs- und Emissionswellenlängen ermöglicht und sowohl im deaktivierten als auch im aktivierten Zustand^[11,25] mit einer großen spektralen Trennung zwischen diesen Zuständen fluoreszierend ist. Die Beschaffenheit dieser fluorogenen Mechanophor-Plattform ermöglicht den quantitativen Nachweis von Bindungsspaltung durch CLSM mit hoher räumlicher Auflösung. Wir verwenden Diels–Alder (DA)-Addukte^[26–28] π -ausgedehnter Anthracene und Maleinimid als mechanoresponsive Motive, da die Änderung ihrer Fluoreszenz bei niedrigen Konzentrationen und zeitunabhängig nachweisbar ist (Schema 1 a).^[23,24,29–31] Dazu zeigen wir die Synthese von drei neuen Mechanofluorophoren, die auf einem symmetrischen Design basieren (Schema 1 b): Zunächst nähern wir uns dem konventionellen nicht-symmetrischen 9- π -ausgedehnten Anthracen-Mechanophor **I**^[29,30] mit einem zentralen Phenylrest **a** an, um das Funktionsprinzip des neuen Designkonzepts zu beweisen. Anschließend führen wir die dualen Fluoreszenzeigenschaften ein, indem wir Mechanofluorophore auf Acenothiadiazolbasis synthetisieren, die zentral entweder Benzo-

[*] C. Baumann, Dr. M. Stratigaki, Dr. S. P. Centeno, Dr. R. Göstl
DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien
Forckenbeckstr. 50, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: goestl@dwil.rwth-aachen.de

C. Baumann
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen
Worringerweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Dr. S. P. Centeno
Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202101716> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial No-Derivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Scheme 1. DA-Addukte π -ausgedehnter Anthracene und Maleinimid gehen eine kraftinduzierte Retro-DA-Reaktion ein. a) Konventionelles, nicht-symmetrisches Mechanofluorophor-Design vorheriger Arbeiten.^[29,30] b) Synthesepfad für das modulare, symmetrische Design dual-fluoreszenter Mechanofluorophore dieser Arbeit.

[c][1,2,5]-thiadiazol (BTD, **b**) oder Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol (NTD, **c**) tragen. Diese Acenothiadiazole zeigen nicht nur eine deutliche bathochrome Verschiebung ihrer Anregungs- und Emissionswellenlängen, sondern ermöglichen darüber hinaus eine direkte Quantifizierung der kovalenten Bindungsspaltungen an der Bruchstelle. Die Mechanofluorophore sind in lineare Poly(methylacrylat) (PMA) und vernetzte Poly(hexylmethacrylat) (PHMA) Netzwerke eingebaut. Die erfolgreiche kraftinduzierte Retro-DA-Reaktion wird in Lösung an linearen PMA-Ketten mittels Ultraschallbestrahlung und im festen Zustand an gebrochenen PHMA-Elastomernetzwerken bestätigt. Für die BTD-Mechanofluorophore in PHMA-Proben zeigen wir exemplarisch den Arbeitsablauf zur Quantifizierung der kovalenten Bindungsspaltung mittels CLSM.

Ergebnisse und Diskussion

Die Mechanofluorophore wurden ausgehend vom terminalen Alkin **1** erhalten, dessen Synthese wir zuvor beschrieben haben (Schema 1b).^[29,30] Anschließende Kreuzkupplungen nach Sonogashira mit Dihalogenidvorstufen der gewünschten zentralen Einheit **2a-c** ergaben die Dialkohole **3a-c**. Je nach gewünschter Polymerisationstechnik wurden die Dialkohole dann entweder mit α -Bromisobutyrylbromid zu den bifunktionellen Initiatoren **4a-c** für die kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP) oder mit Methacryloylchlorid zu den Vernetzern **5a-c** für die freie radikalische Substanzpolymerisation verestert. Cu-katalysierte CRP der Initiatoren **4a-c** ergab lineare telechelische Polymerketten **PMAa** ($M_n = 52.3$ kDa, $D_M = 1.17$), **PMAb** ($M_n = 57.3$ kDa, $D_M = 1.20$) und **PMAc** ($M_n = 59.5$ kDa, $D_M = 2.15$), die die Mechanofluorophore in ihrem Zentrum trugen (Abbildung S47–49). Der Einbau der Mechanofluorophore als Ver-

netzer im Festkörper erfolgte durch thermisch initiierte freie radikalische Substanzpolymerisation von Hexylmethacrylat mit Tetraethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) und **5a-c**, um Elastomernetzwerke **PHMAa-c** zu erhalten.

Wir erwarteten, dass das neue symmetrische Design nur zu einer Retro-DA-Reaktion pro Mechanofluorophor unter Kraft führen würde, obwohl zwei DA-Addukte vorhanden waren. Diese Hypothese basierte auf früheren Experimenten, die zeigten, dass ein Mechanophor nur aktiv ist, wenn es im zentralen Bereich der Kette positioniert ist,^[30] aber nicht, wenn es sich in einer terminalen Position befindet,^[32] wie es nach einem Spaltungsereignis der Fall wäre. Um das sichtbare Spektrum mit den verfügbaren Emissionswellenlängen vollständig abzudecken, haben wir einen Phenyl-, einen BTD- bzw. einen NTD-Kern eingeführt. Sowohl BTD als auch NTD sind weit verbreitete Chromophore für konjugierte Polymere und bieten eine ausgezeichnete π -Konjugation und Aromatizität.^[33–38] Zur Identifizierung der aktivierten Mechanofluorophore, zur Bestimmung der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten sowie zur Konzentrationskalibrierung für Bindungsspaltungsexperimente mittels CLSM wurden Kontrollverbindungen **6a-c** (Abbildung S1) synthetisiert, die den aktivierten Mechanofluorophoren ähneln.

Die kraftinduzierten Retro-DA-Reaktionen der Polymere **PMAa-c** wurden dann durch Bestrahlung mit Ultraschall unter Verwendung einer Tauchsonde (20 kHz) untersucht.^[39] Die Beschallungsexperimente wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) über den Brechungsindexdetektor (RI) begleitet, der die erwartete Abnahme der anfänglichen Signale mit hoher Molmasse und das Auftreten neuer Signale mit ca. der Hälfte der anfänglichen Molmasse mit fortschreitender Beschallungszeit zeigte (Abbildung 1a, S53, S55, S57). Die UV/Vis-Spektroskopie im Verlauf der Beschallung zeigte das Auftreten von bathochrom verscho-

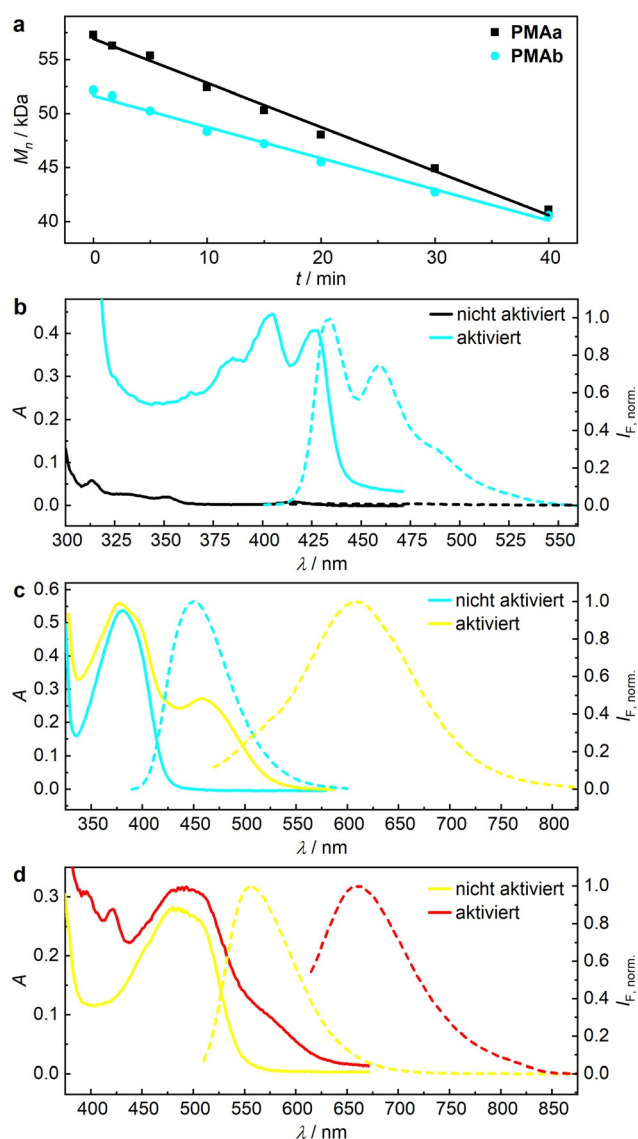


Abbildung 1. Sonochemische Spaltung der Polymere **PMAa–c**. a) Abnahme des M_n mit forlaufender Sonifizierungsdauer bestimmt über den RI Detektor von GPC Elugrammen inklusive deren linearer Regression. Absorptions- (durchgängige Linie) und Emissionsspektren (gepunktete Linie) in MeCN vor und nach Sonifizierung von b) **PMAa** ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm), c) **PMAb** ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ und 454 nm) und d) **PMAc** ($\lambda_{\text{exc}} = 495$ und 601 nm).

benen Absorptionsbanden im Vergleich zu den nicht aktivierten Mechanophoren. Bemerkenswert ist, dass das Absorptionsspektrum von **PMAa** nach der Beschallung nahezu identisch mit unsymmetrisch aktiviertem **I**^[29,30] war, mit einer leichten bathochromen Verschiebung, die auf die zusätzliche Alkineinheit zurückzuführen ist, die in das π -System konjugiert ist (Abbildung 1b, S54). Die Anregung bei einer Wellenlänge von 405 nm ergab die erwartete cyanfarbene Fluoreszenz zwischen 400–550 nm.

PMAb und **PMAc** waren bereits im deaktivierten Zustand fluoreszent und ihre spektralen Eigenschaften waren vergleichbar mit anderen in der Literatur beschriebenen alkynylierten BTDs und NTDs.^[40] **PMAb** vor der Sonifizie-

rung zeigte spektrale Eigenschaften analog zur aktivierten Version von **PMAa** mit cyanfarbener Fluoreszenz. Während der Beschallung von **PMAb** trat eine Absorptionsbande bei 455 nm auf, die im Vergleich zur nicht aktivierten Form des Mechanophors um ca. 75 nm rotverschoben war (Abbildung 1c, S56). Die Fluoreszenzanregung an dieser Bande bei einer Wellenlänge von 454 nm führte zu einer gelben Emission bei 609 nm. **PMAc** zeigte sich in seiner deaktivierten Form noch weiter rotverschoben mit einer Absorptionsbande bei 496 nm und gelber Fluoreszenz bei 558 nm. Die Aktivierung durch Sonifizierung ergab eine neue Absorptionsbande bei 552 nm, während die Anregung an dieser Bande bei der Wellenlänge von 601 nm zu einer roten Emission bei 659 nm führte (Abbildung 1d, S58).

Im Verlauf der Sonifizierung wurden die anscheinenden Ratenkonstanten der Kettenspaltung k aus der GPC, aber auch aus UV/Vis-Messungen über die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der Kontrollverbindungen **6a–c** bestimmt.^[41–43] Beide Ansätze führten zu vergleichbaren Werten, die auf eine bevorzugte Kettenspaltung am Mechanophor hindeuten, jedoch die Ratenkonstanten durch UV/Vis aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber unspezifischer Kettenspaltung leicht unterschätzen (Abbildung S53–62). Die anscheinenden Ratenkonstanten wurden zu $k_{\text{PMAa,UV/Vis}} = 6.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und $k_{\text{PMAb,UV/Vis}} = 4.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ berechnet. Da wir keine niedrigdisperse Variante von **PMAc** erhalten konnten, konnten die Ratenkonstanten für dieses Mechanophor nicht zuverlässig bestimmt werden. Zusammen mit den spektralen Eigenschaften der Kontrollverbindungen **6a–c**, die für jedes aktivierte Mechanophor hergestellt wurden (Abbildung S50–52), bestätigen diese Daten jedoch nachdrücklich die erfolgreiche und einigermaßen selektive kraftinduzierte Retro-DA-Reaktion in der Mitte der Polymerketten, bei der nur ein DA-Addukt gespalten wird und der zweite intakt bleibt.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden an den niedermolekularen Initiatoren **4a–c** für den nicht aktivierten und den Kontrollverbindungen **6a–c** für den aktivierten Zustand in MeCN mit einer Ulbricht-Kugel bestimmt (Tabelle S1 auch für Hexylacetat und Hexan). Das Phenyl-Mechanophor war nur im aktivierten Zustand **6a** fluoreszent und zeigte einen Wert von $\Phi_F = 0.72$ ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm); vergleichbar mit dem aktivierten Mechanophor **I**.^[29] Das dual-fluoreszente BTD-Mechanophor zeigte im nicht aktivierten Zustand **4b** eine exzellente Quantenausbeute von $\Phi_F = 0.84$ ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm), während das kraftaktivierte Derivat **6b** auf $\Phi_F = 0.09$ ($\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm) abfiel. Ein ähnlicher Trend wurde für das NTD-Mechanophor beobachtet, bei dem eine gute Quantenausbeute im nicht aktivierten Zustand **4c** von $\Phi_F = 0.50$ ($\lambda_{\text{exc}} = 496$ nm), aber eine niedrige Quantenausbeute von $\Phi_F = 0.02$ ($\lambda_{\text{exc}} = 601$ nm) des kraftaktivierten Chromophors **6c** gemessen wurde. Wir führten dies auf den Solvatofluorochromismus zurück, der typischerweise bei solchen Donor-Akzeptor-Farbstoffkonjugaten beobachtet und im Allgemeinen auf intramolekularen Ladungstransfer (ICT) zurückgeführt wird.^[44]

Anschließend wendeten wir uns den PHMA-Elastomernetzwerken zu, in denen die Gesamtmenge des Vernetzers 1 mol % betrug, wovon 0.02 mol % Mechanophore **5a–c**

waren. Der geringe Mechanophor-Gehalt gewährleistet eine ausreichende Nachweisbarkeit,^[23] während die mechanischen Eigenschaften nicht vom Ausgangsmaterial zu unterscheiden sind.^[24] Würfelförmige Proben von ca. $2 \times 2 \times 2$ mm wurden durch Schneiden der entsprechenden PHMA-Proben gewonnen und die Schnittkanten mittels CLSM untersucht. Die aufgenommenen Bilder entsprechen einer Draufsicht auf die xy -Ebene (Abbildung 2). Die Wellenlängen der Anregungslaser (λ_{exc}) und die Scanbereiche (λ_{em}) wurden anhand der in Abbildung 1 dargestellten Spektren gewählt.

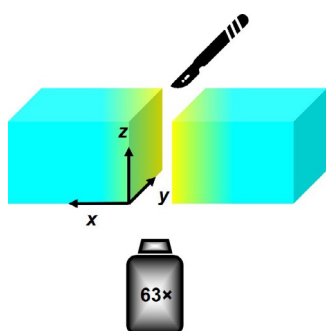


Abbildung 2. Schema einer mit einer Klinge geschnittenen Probe sowie die Beobachtung der Fluoreszenz an der Bruchstelle (Draufsicht auf die xy -Ebene) mit einem $63\times$ Objektiv mittels CLSM.

Während die mikroskopischen Aufnahmen von **PHMAa** erwartungsgemäß die Lokalisierung von Bindungsbruchereignissen ermöglichten (Abbildung 3a), wurde der Vorteil der Verwendung von dual-fluoreszenten Mechanophoren sofort sichtbar. Sowohl bei **PHMAb** als auch bei **PHMAc** konnten die nicht aktivierten Mechanophore aufgrund ihrer großen spektralen Trennung in einem anderen Kanal als die aktivierten Mechanophore beobachtet werden, was eine klare Identifizierung von beschädigten und unbeschädigten Bereichen ermöglichte (Abbildung 3b,c). Während die Mehrzahl der nicht aktivierten Mechanophore innerhalb der Proben lokalisiert war, befanden sich die aktivierten Mechanophore in der Nähe des Schnitts als Resultat der kovalenten Bindungsspaltung. Da die Probe zunächst mit einer scharfen Präzisionsklinge geschnitten und dann auf den Objektträger geladen wurde, zeigen die beiden Fluoreszenzmodi an der Bruchstelle die verbleibenden nicht aktivierten und aktivierten Mechanophore nach dem Schnitt und nicht die PHMA-Probe vor und nach der Beschädigung.

Wir schlussfolgerten dann, dass die dual-fluoreszenten Eigenschaften der BTD- und NTD-Mechanophore die orts aufgelöste Bestimmung des Verhältnisses von nicht-aktiviertem zu aktiviertem Mechanophor und, kalibriert mit den Kontrollverbindungen, die absolute Quantifizierung der Anzahl der nicht-gespaltenen und gespaltenen Vernetzungen ermöglichen würde. Dazu führten wir eine quantitative Bildaufnahme an gebrochenem **PHMAb** mittels CLSM im photonenquantitativen Modus durch (siehe Hintergrundinformationen für die detaillierte Vorgehensweise). Das horizontale Schneiden dieser Mikrographen in x -Richtung führte zu individuellen Intensitätsprofilen für jede Pixelzeile. Wir

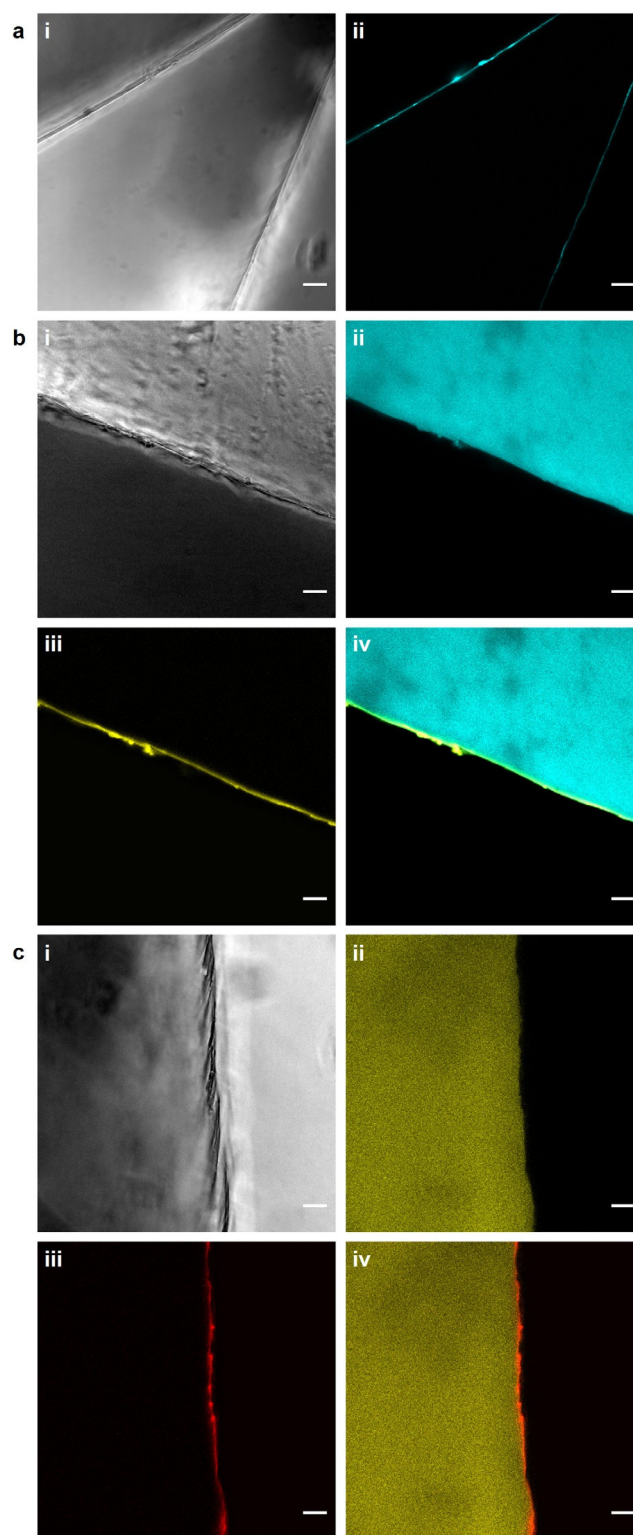


Abbildung 3. Hellfeld-Aufnahmen (i), CLSM Mikrographen (ii, iii) und Komposite (iv) der Kanten von geschnittenem PHMA Elastomernetzwerk-Proben. a) **PHMAa**; ii) aktiviert $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 420\text{--}500$ nm. b) **PHMAb**; ii) nicht aktiviert $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 420\text{--}500$ nm, iii) aktiviert $\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 530\text{--}650$ nm. c) **PHMAc**; ii) nicht aktiviert $\lambda_{\text{exc}} = 495$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 530\text{--}650$ nm; iii) aktiviert $\lambda_{\text{exc}} = 601$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 616\text{--}785$ nm. Maßstabsleiste: $20\text{ }\mu\text{m}$.

stellten die Hypothese auf, dass aufgrund der inhomogenen Verteilung von Spannung und Dehnung während des Bruchs der Netzwerke die Anzahl der aktivierten Mechanophoren innerhalb verschiedener Bereiche des Schnitts lokal variierte. Um einen repräsentativen Eindruck über die gemessene Fläche zu erhalten, haben wir daher die einzelnen Intensitätsprofilscheiben über die gesamte y-Richtung gemittelt und so ein gemittelttes Plotprofil erhalten (Abbildung 4a). Dabei zeigte sich, dass sich die Fluoreszenz des aktivierten BTDMechanofluorophors über einen Bereich von 30 Pixeln (15 μm) vom Schnitt ausbreitete, was auf den vom Bruchvorgang betroffenen Bereich hinweist. Parallel dazu stagnierte die Intensität des nicht aktivierten Mechanofluorophors in Bereichen, die von der Bruchstelle entfernt waren, und nahm dann beim Erreichen der Bruchstelle progressiv ab, während das Signal des aktivierten Mechanofluorophors zunahm.

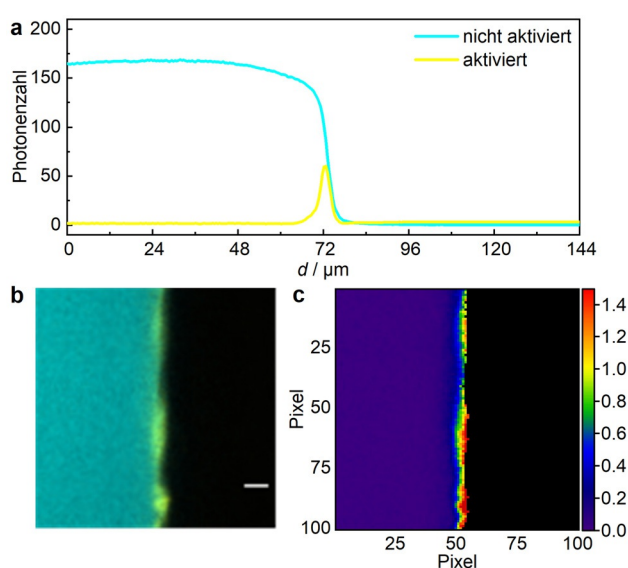


Abbildung 4. a) Plotprofil von nicht aktiviertem und aktiviertem BTDMechanophor an der Bruchstelle von **PHMAb** (300 $\times$ 300 Pixel). Die Zahl der Photonen pro Pixel wurde vertikal über die Länge des Schnittes gemittelt und ist in Abhängigkeit der horizontalen Entfernung vom Schnitt gezeigt. b) Komposit eines 100 $\times$ 100 Pixel CLSM Micrographen von nicht aktiviertem und aktiviertem BTDMechanophor. Maßstabsleiste: 5 μm . c) Pixel-für-pixel Konturkarte, die den prozentualen Anteil von aktivierten relativ zu verbleibenden nicht aktivierten BTDMechanophoren zeigt. Errechnet aus Paneel b.

Um auszuschließen, dass die ungleichmäßige Aktivierung des BTDMechanofluorophors über die Länge des Schnitts ein Artefakt der Herstellung oder der Messungen ist, erstellten wir ein Multi-Plotprofil-Analyse-Makro, um aufeinanderfolgende horizontale Auswahlen mit einem definierten Abstandsintervall zu zeichnen.

Unter Anwendung eines Region-of-Interest-Werkzeugs und Statistikfunktionen fanden wir heraus, dass die maximale gemessene Photonenzahl für das aktivierte Mechanofluorophor lokal 162 erreichte, während die Photonenzahl des nicht aktivierten Mechanofluorophors weder abseits noch an der Bruchstelle signifikant variierte (Beispielfälle in Abbil-

dung S2). Vernetzte Polymernetzwerke sind nicht ideal, enthalten hängende Kettenenden und Schleifen,^[45] und die Mechanophore sind in Bezug auf die Richtung der makroskopischen Krafteinwirkung unterschiedlich ausgerichtet.^[46–48] Daher enthielt jedes Pixelvolumen eine unterschiedliche Anzahl von aktiven Mechanofluorophoren. Die oben genannten Daten erlaubten es uns jedoch, extreme Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der Vernetzer innerhalb von **PHMAb** auszuschließen und die Variation in der Aktivierung auf mikroskopische Unterschiede in der Spannungs- und Dehnungsverteilung zurückzuführen.

Um nicht aktivierte und aktivierte Mechanofluorophore innerhalb von gebrochenem **PHMAb** zu quantifizieren, kalibrierten wir das CLSM-Setup, indem wir den photonenquantitativen Modus auf Lösungen der Kontrollsubstanzen anwendeten (Tabelle S2). Wir wählten Hexylacetat als Lösungsmittel, da sein Brechungsindex und seine physikalisch-chemische Mikroumgebung mit denen von PHMA übereinstimmen.^[49] Daraus ergaben sich Kalibrierkurven für die Anzahl der Photonen pro Pixel als Funktion der Konzentration des jeweiligen Moleküls (Tabelle S3, Abbildung S3). Durch Anwendung der linearen Regressionsgraden zur Umrechnung der Anzahl der Photonen in Konzentrationen (mol L^{-1}) und anschließender Multiplikation mit der Avogadro-Konstante, um die Anzahl der BTDMoleküle pro m^3 zu erhalten, berechneten wir Zahlendichten der aktivierten Mechanofluorophore bei ihren Peak-Intensitäten an der Bruchstelle von durchschnittlich $7.5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, die lokal innerhalb des Schnitts bis zu $1.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ erreichten. Die Zahlendichte der nicht aktivierten Mechanophore wurde an der Bruchstelle, an der die aktivierten Mechanofluorophore ihr Maximum erreichten, auf durchschnittlich $3.3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ und innerhalb des unbeeinflussten Festkörpers auf $7.3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ berechnet. Die für das nicht aktivierte BTDMechanophor gemessenen Werte stimmten mit den Substanz-Mechanophor-Zahlendichten von $6.0 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ überein, die aus den Syntheseparametern von **PHMAb** und den zuvor für vergleichbare Materialien berichteten Werten geschätzt wurden.^[24] Aus dem 0.02 mol % Anteil der BTDMechanophor Vernetzungen berechneten wir die Gesamtvernetzungsichte des Netzwerks zu $7.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, was in etwa mit einem Wert von $6.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ übereinstimmte, der aus Quellexperimenten und der Flory-Rehner-Gleichung erhalten wurde (siehe Hintergrundinformationen für die detaillierte Vorgehensweise).

Um die Anzahl der Mechanofluorophore pro konfokalem Volumen weiter zu quantifizieren und direkt zu vergleichen, gingen wir zum z-Scannen von Sub-Diffraktions-Fluoreszenzkugeln über (siehe Hintergrundinformationen für das detaillierte Verfahren). Nach diesen Berechnungen betrug das konfokale Volumen für den nicht aktivierten Modus $0.5 \mu\text{m}^3$ (nahe den typischen $0.2 \mu\text{m}^3$),^[50] während es für den aktivierten Modus $1.6 \mu\text{m}^3$ betrug. Die gemessenen Konzentrationen entsprachen somit durchschnittlich 1199 und lokal bis zu 3115 aktivierten und 163 441 nicht aktivierten Mechanofluorophoren an der Bruchstelle und 366 028 nicht aktivierten in nicht betroffenen Festkörper pro Pixel. Die offensichtlich inkonsistente Gesamtzahl an Mechanofluorophoren pro Pixel war in der abnehmenden Materialdichte an der Bruchstelle

begründet, da während des Bruchs das freie Volumen zunahm und das Material dünner wurde und ausfrante. Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) zwischen nicht aktivierten (FRET-Donor) und aktivierten (FRET-Akzeptor) BTM-Mechanophoren wurde als wesentlicher Beitrag zu diesem Phänomen ausgeschlossen, indem die FRET-Effizienz in **PHMAb** auf 0.26 % berechnet wurde (detaillierte Berechnungen siehe Hintergrundinformationen).

Anschließend ermöglichten diese Daten eine noch nie dagewesene visuelle Darstellung des mechanochemischen Aktivierungsprozesses. Durch die Berechnung des Anteils der aktivierten im Verhältnis zu den verbleibenden nicht aktivierten Mechanofluorophoren pro einzeltem Pixel lieferten wir nicht nur qualitative Informationen zur Bindungsspaltung, sondern auch eine direkte Pixel-für-Pixel-Quantifizierungsvisualisierung, die durch die dual-fluoreszenten Eigenschaften der verwendeten Mechanofluorophore ermöglicht wurde (Abbildung 4b,c).

Um den Bruch quantitativ in einem Versuchsaufbau zu verfolgen, der mehr Kontrolle bietet als das Schneiden mit einer Klinge, hängten wir Gewichte (85 g und 275 g) an gestützte, gekerbte rechteckige **PHMAb**-Proben und verursachten so den Bruch durch Rissausbreitung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Film S1) und visualisierten das Ausmaß der Bindungsspaltung in CLSM-Plotprofilen (Abbildung S4). Wir beobachteten, dass ein höheres Gewicht zu einer schnelleren Rissausbreitung und folglich zu einem höheren Anteil an aktivierten Mechanophoren führte, was das Potenzial dieses Mechanophorsystems hervorhebt, mikroskopische Bindungsspaltungsereignisse mit den makroskopischen mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials zu korrelieren (Abbildung S5).

Schlussfolgerung

Wir haben hier die Gestaltung und die Synthese einer Mechanofluorophor-Familie vorgestellt, die auf Diels–Alder-Addukten von π -ausgedehnten Anthracenen und Maleinimid basiert. Der zentrale aromatische Teil dieser optischen Kraftsonden konnte leicht gegen Dihalogenid-Bausteine ausgetauscht werden, was den Zugang zu rotverschobenen Absorptions- und Emissionsspektren sowie dualer Fluoreszenz ermöglichte. Der mechanisch induzierte Bindungsspaltungsprozess wurde qualitativ in Lösung mittels Fluoreszenzspektroskopie und in Elastomernetzwerken mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie beobachtet. Darüber hinaus erlaubte die beträchtliche spektrale Trennung der Emission von nicht aktivierten und aktivierten Mechanofluorophoren die direkte und lokalisierte Quantifizierung von nicht gebrochenen und gebrochenen Bindungen.

Wir gehen davon aus, dass diese Mechanofluorophore in Zukunft vermehrt Anwendung finden werden, um das Verhalten von Polymermaterialien unter Krafteinwirkung zu analysieren, da ihre dual-fluoreszenten Eigenschaften die Verfolgung der nicht gebrochenen Materialien erlaubt, eine räumlich aufgelöste Quantifizierung von Schadensereignissen ermöglicht und die Grundlage für ihre optische Feinstimmbarkeit über das gesamte sichtbare Spektrum durch ver-

gleichsweise einfache Synthese darstellt. Wir erwarten daher, dass diese Mechanofluorophore zur Aufklärung von Phänomenen der Kraftübertragung und -dissipation sowie des Bruchs von Materialien, von weichen Hydrogelen bis hin zu Hochleistungspolymeren, beitragen werden.

Danksagung

R.G. und C.B. sind für die Unterstützung durch ein Freigeist-Fellowship der Volkswagen-Stiftung dankbar (Nr. 92888). M.S. und R.G. bedanken sich für finanzielle Unterstützung durch die Boehringer Ingelheim Stiftung. Teile der analytischen Untersuchungen wurden am Zentrum für Chemische Polymertechnologie CPT durchgeführt, das durch die Europäische Kommission und das Bundesland Nordrhein-Westfalen unterstützt wurde (Nr. 300088302). Für finanzielle Unterstützung durch die Europäische Kommission (EUSMI, Nr. 731019) sind wir ebenfalls dankbar. Die Autoren danken F. Meder, L. Witzdam, T. Zensen, S. Folkerts, P. Marten, N. Münstermann und D. Korkut für ihre synthetischen Beiträge. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Bruch · Fluoreszenz · Mechanochemie · Mikroskopie · Polymere

- [1] D. R. T. Roberts, S. J. Holder, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8256–8268.
- [2] F. Ciardelli, G. Ruggeri, A. Pucci, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 857–870.
- [3] M. J. Jacobs, K. Blank, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1680–1697.
- [4] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [5] J. Li, C. Nagamani, J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2181–2190.
- [6] G. R. Gossweiler, T. B. Kouznetsova, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6148–6151.
- [7] H. Zhang, F. Gao, X. Cao, Y. Li, Y. Xu, W. Weng, R. Boulatov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3040–3044; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3092–3096.
- [8] Y. Pan, H. Zhang, P. Xu, Y. Tian, C. Wang, S. Xiang, R. Boulatov, W. Weng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21980–21985; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22164–22169.
- [9] M. J. Teng, X. R. Jia, X. F. Chen, Y. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6398–6401; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6504–6507.
- [10] Z. Ma, M. Teng, Z. Wang, S. Yang, X. Jia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12268–12272; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12494–12498.
- [11] Z. Wang, Z. Ma, Y. Wang, Z. Xu, Y. Luo, Y. Wei, X. Jia, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6469–6474.
- [12] E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma, C. Creton, *Science* **2014**, *344*, 186–189.
- [13] Y. Chen, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 559–562.

- [14] Y. Yuan, W. Chen, Z. Ma, Y. Deng, Y. Chen, Y. Chen, W. Hu, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2206–2211.
- [15] T. Yamamoto, S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2680–2683; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2712–2715.
- [16] T. Kosuge, X. Zhu, V. M. Lau, D. Aoki, T. J. Martinez, J. S. Moore, H. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1898–1902.
- [17] K. Ishizuki, D. Aoki, R. Goseki, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 556–560.
- [18] K. Imato, A. Irie, T. Kosuge, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6168–6172; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6266–6270.
- [19] C. Löwe, C. Weder, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1625–1629.
- [20] A. Lavrenova, D. W. R. Balkenende, Y. Sagara, S. Schrettl, Y. C. Simon, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4302–4305.
- [21] C. Calvino, A. Guha, C. Weder, S. Schrettl, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704603.
- [22] T. Matsuda, R. Kawakami, T. Nakajima, J. P. Gong, *Macromolecules* **2020**, *53*, 8787–8795.
- [23] M. Stratigaki, C. Baumann, L. C. A. van Breemen, J. P. A. Heuts, R. P. Sijbesma, R. Göstl, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 358–366.
- [24] J. Slootman, V. Waltz, C. J. Yeh, C. Baumann, R. Göstl, J. Comtet, C. Creton, *Phys. Rev. X* **2020**, *10*, 041045.
- [25] M. Karman, E. Verde-Sesto, C. Weder, Y. C. Simon, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1099–1104.
- [26] J. Li, T. Shiraki, B. Hu, R. A. E. Wright, B. Zhao, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15925–15928.
- [27] J. Li, B. Hu, K. Yang, B. Zhao, J. S. Moore, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 819–822.
- [28] E. Izak-Nau, D. Campagna, C. Baumann, R. Göstl, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 2274–2299.
- [29] R. Göstl, R. P. Sijbesma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 370–375.
- [30] D. Yildiz, C. Baumann, A. Mikosch, A. J. C. Kuehne, A. Herrmann, R. Göstl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12919–12923; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13051–13055.
- [31] E. Izak-Nau, D. E. Demco, S. Braun, C. Baumann, A. Pich, R. Göstl, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 1682–1691.
- [32] J. M. Lenhardt, A. L. Black Ramirez, B. Lee, T. B. Kouznetsova, S. L. Craig, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6396–6403.
- [33] S. E. Tan, M. S. Sarjadi, *Polym. Sci. Ser. B* **2017**, *59*, 479–496.
- [34] J. Du, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15771–15787.
- [35] T. C. Parker, D. G. Patel, K. Moudgil, S. Barlow, C. Risko, J. L. Brédas, J. R. Reynolds, S. R. Marder, *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 22–36.
- [36] Y. Wang, T. Michinobu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6200–6214.
- [37] R. Ratha, A. Singh, M. A. Afroz, R. K. Gupta, M. Baumgarten, K. Müllen, P. K. Iyer, *Synth. Met.* **2019**, *252*, 113–121.
- [38] B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. Da Silva Júnior, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228–255.
- [39] G. Cravotto, E. C. Gaudino, P. Cintas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7521–7534.
- [40] A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5222–5225.
- [41] T. Sato, D. E. Nalepa, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 865–867.
- [42] M. J. Kryger, A. M. Munaretto, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18992–18998.
- [43] R. Stevenson, G. De Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16768–16771.
- [44] P. Rietsch, S. Sobottka, K. Hoffmann, P. Hildebrandt, B. Sarkar, U. Resch-Genger, S. Eigler, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 668–673.
- [45] L. W. Hill, *Prog. Org. Coatings* **1997**, *31*, 235–243.
- [46] B. A. Beiermann, S. L. B. Kramer, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 163–166.
- [47] A. D. N. Celestine, B. A. Beiermann, P. A. May, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2014**, *55*, 4164–4171.
- [48] B. A. Beiermann, S. L. B. Kramer, P. A. May, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1529–1537.
- [49] G. Scott, *Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [50] K. Jespersen, Y. Zausjitsyn, S. Westenhoff, T. Pullerits, A. Yartsev, O. Inganäs, V. Sundström, *Fluorescence of Supermolecules, Polymers, and Nanosystems*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.

Manuskript erhalten: 3. Februar 2021
 Veränderte Fassung erhalten: 23. März 2021
 Akzeptierte Fassung online: 30. März 2021
 Endgültige Fassung online: 3. Mai 2021