

Reaktive Polymere
zur
funktionellen Oberflächenbeschichtung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich 09
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Marc Eberhardt
geb. in Trier

Mainz, 2006

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| INHALTSVERZEICHNIS..... | I |
| ABBILDUNGSVERZEICHNIS | IV |
| SCHEMATAVERZEICHNIS | IX |
| TABELLENVERZEICHNIS..... | XI |
| VERWENDETE ABKÜRZUNGEN | XII |
| 1. EINLEITUNG | 1 |
| 2. GRUNDLAGEN | 5 |
| 2.1 Lebende Polymerisation | 5 |
| 2.2 Freie radikalische Polymerisation | 5 |
| 2.3 Kontrollierte radikalische Polymerisation..... | 6 |
| 2.3.1 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) | 8 |
| 2.3.2 Stable Free Radical Polymerization (SFRP) | 11 |
| 2.3.3 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process..... | 13 |
| 2.3.4 Neuere Entwicklungen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation..... | 15 |
| 2.4 Blockcopolymere | 17 |
| 2.5 Polymere Aktivester und ihre Anwendung für polymeranaloge Reaktionen...19 | |
| 2.5.1 Polymeranaloge Umsetzungen | 19 |
| 2.5.2 Aktivesterpolymere..... | 23 |
| 2.6 Oberflächenmodifizierung..... | 25 |
| 2.7 Polymerunterstützte Lipiddoppelschichten | 29 |
| 2.8 Nanotechnologie | 33 |
| 2.8.1 Nanopartikel | 33 |
| 2.8.2 Analyse von Nanoteilchen | 34 |
| 2.8.3 Synthese von Nanopartikeln und ihre Anwendungen..... | 34 |
| 3. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG | 37 |
| 4. ALLGEMEINER TEIL | 39 |
| 4.1 Aktivesterpolymere und Reaktivität | 39 |
| 4.1.1 Detaillierte Analyse der Reaktivität neuartiger Aktivesterpolymere | 44 |
| 4.2 Kontrollierte Polymerisation von Aktivestermonomeren | 49 |
| 4.2.1 RAFT und Aktivestermonomere | 50 |

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.2 | RAFT-Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat | 52 |
| 4.2.3 | Synthese von reaktiven Blockcopolymeren mittels RAFT | 62 |
| 4.2.4 | Darstellung α,ω -endfunktionalisierter thermoschaltbarer Polymere | 68 |
| 4.3. | Polymer unterstützte Lipiddoppelschichten | 73 |
| 4.3.1 | α,ω -endfunktionalisierte Polymere als oberflächenaktive Materialien | 73 |
| 4.3.2 | QCM-D-Messungen | 81 |
| 4.3.2.1 | Quartzkristall-Mikrowaage | 81 |
| 4.3.2.2 | Ergebnisse | 83 |
| 4.4. | Polymere zum Multischichtaufbau | 89 |
| 4.4.1 | Darstellung von geladenen PNIPAM-Polymeren | 91 |
| 4.4.2 | Aufbau von Multischichten | 93 |
| 4.5 | Oberflächenmodifikationen von Nanoobjekten | 99 |
| 4.5.1 | Darstellung oberflächenaktiver Polymere zur Beschichtung von Nanoobjekten | 100 |
| 4.5.2 | Modifizierte Titandioxid-Nanoobjekte | 107 |
| 4.5.2.1 | Fluoreszierende Titandioxid-Nanoobjekte | 107 |
| 4.5.2.2 | Immobilisierung von Silicatein auf Titandioxid-Nanodrähten | 121 |
| 4.5.3 | Modifizierte Molybdänsulfid-Nanopartikel | 129 |
| 5. | ZUSAMMENFASSUNG | 137 |
| 6. | EXPERIMENTELLER TEIL | 141 |
| 6.1 | Verwendete Geräte | 141 |
| 6.2 | Verwendete Chemikalien | 143 |
| 6.3 | Synthese der Monomere | 145 |
| 6.3.1 | Darstellung von <i>N</i> -Acryloxysuccinimid | 145 |
| 6.3.2 | Darstellung von <i>N</i> -Methacryloxysuccinimid | 145 |
| 6.3.3 | Darstellung von Pentafluorphenylacrylat | 146 |
| 6.3.4 | Darstellung von Pentafluorphenylmethacrylat | 147 |
| 6.3.5 | Darstellung von <i>N,N</i> -Diethylacrylamid | 148 |
| 6.4 | Synthese der Homopolymere | 149 |
| 6.4.1 | Darstellung von Poly(<i>N</i> -Acryloxysuccinimid) | 149 |
| 6.4.2 | Darstellung von Poly(<i>N</i> -Methacryloxysuccinimid) | 150 |
| 6.4.3 | Darstellung von Poly(Pentafluorphenylacrylat) | 150 |
| 6.4.4 | Darstellung von Poly(Pentafluorphenylmethacrylat) | 152 |
| 6.5 | Untersuchungen zur Reaktivität | 155 |
| 6.5.1 | NMR-Analyse der polymeranalogen Reaktionen | 155 |
| 6.5.2 | FT-IR-Analyse der Kinetik der polymeranalogen Reaktionen | 155 |
| 6.6 | Synthese der RAFT-CTAs | 157 |
| 6.6.1 | Darstellung von Dithiobenzoessäure | 157 |
| 6.6.2 | Darstellung von Cumyldithiobenzoat (CTA 1) | 157 |
| 6.6.3 | Darstellung von 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (CTA 2) | 158 |
| 6.6.4 | DCC-Veresterung von CTA 2 zu CTA 3 | 159 |
| 6.6.5 | Darstellung von Dithiobenzoessäure-(4-dodecyl-benzyl)ester (CTA 4) | 160 |
| 6.6.6 | Darstellung von Benzylthiobenzoat (CTA 5) | 162 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.7 RAFT-Polymerization | 163 |
| 6.7.1 Kinetik-Messung | 163 |
| 6.7.2 Blockcopolymer-Synthese | 163 |
| 6.8 Synthese α,ω-funktionalisierter Polymere mittels RAFT | 165 |
| 6.8.1 RAFT-Polymerisation mit CTA 3 | 165 |
| 6.8.2 Synthese eines α,ω -funktionalisierten thermoschaltbaren Polymers | 165 |
| 6.8.3 RAFT-Polymerisation mit CTA 4 | 166 |
| 6.8.4 Synthese oberflächenaktiver thermoschaltbarer Polymere | 166 |
| 6.9 QCM-D-Messungen | 169 |
| 6.10 Multischichten aus Polymeren | 171 |
| 6.10.1 Darstellung geladener PNIPAMs..... | 171 |
| 6.10.2 Aufbau von Multischichtsystemen | 172 |
| 6.11 Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln | 175 |
| 6.11.1 Synthese von PiperazylnBD (pipNBD) | 175 |
| 6.11.2 Synthese von TiO ₂ -Nanodrähte..... | 175 |
| 6.11.3 Synthese oberflächenaktiver Polymere | 176 |
| 6.11.3.1 Darstellung fluoreszierender oberflächenaktiver Polymere..... | 176 |
| 6.11.3.2 Darstellung oberflächenaktiver Polymere zur Immobilisierung von Enzymen | 178 |
| 6.11.3.3 Darstellung oberflächenaktiver Polymere mit Biotin-Einheiten | 179 |
| 6.11.4 Oberflächenmodifizierung von TiO ₂ -Nanopartikeln | 180 |
| 6.11.5 Oberflächenmodifizierung von MoS ₂ -Nanopartikeln | 181 |
| 7. LITERATUR | 183 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 1. | Auswahl einiger literaturbekannter CTAs, die zur RAFT-Polymerisation eingesetzt werden: Dithiocarbamate (links) und Dithioester (rechts) | 13 |
| Abb. 2. | Bei der Mikrophasenseparation auftretende Strukturen in AB-Blockcopolymeren | 17 |
| Abb. 3. | Verschiedene Aktivestermonomere, R = H (Acrylate) und R = CH ₃ (Methacrylate) | 24 |
| Abb. 4. | Modellvorstellungen zur Adsorption von Knäuelmolekülen auf feste Oberflächen: A = zweidimensionales Knäuel, B = dreidimensionales Knäuel, C = Schlaufen, D = Bürsten | 26 |
| Abb. 5. | a) Adsorbiertes Polymer, b) Blockcopolymer mit langem Adsorptionsblock, c) Blockcopolymer mit kurzem Adsorptionsblock, d) Polymer mit einem Adsorptionspunkt | 27 |
| Abb. 6. | Aufbau eines Lipids mit den hydrophoben Alkylresten der Fettsäuren und dem hydrophilen Phosphorsäureester | 29 |
| Abb. 7. | Modell einer polymerunterstützten Lipidmembran | 31 |
| Abb. 8. | Zeitliche Entwicklung der Carbonyl-Aktivesterbande im Fall der Reaktion von poly(PFA)2 mit 1 Äquivalent n-Hexylamin in THF bei 50°C (FT-IR-Spektroskopie) | 44 |
| Abb. 9. | Umsatz-Zeit-Diagramm für die polymeranaloge Reaktion von poly(PFA)2 mit primären Aminen (Quadrate), sekundären Aminen (Kreise) und primären Alkoholen unter basischen Bedingungen (Sterne). Es wurde jeweils 1 Äquivalent Nukleophil zugegeben. | 45 |
| Abb. 10. | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von poly(PFA)2 mit primären Aminen (gefüllte Quadrate), poly(PFA)2 mit sekundären Aminen (leere Quadrate), poly(NHSA) mit primären Aminen (gefüllte Dreiecke) und poly(NHSMA) mit sekundären Aminen (leere Dreiecke) | 46 |
| Abb. 11. | Verwendete CTAs zur kontrollierten Polymerisation von PFMA | 52 |
| Abb. 12. | ¹ H-NMR-Spektrum von Dithiobenzoessäure in CDCl ₃ | 53 |
| Abb. 13. | ¹ H-NMR-Spektrum von Cumyldithiobenzoat CTA 1 in CDCl ₃ | 53 |
| Abb. 14. | FT-IR-Spektrum von Cumyldithiobenzoat CTA 1 | 53 |
| Abb. 15. | ¹ H-NMR-Spektrum von CTA 2 in CDCl ₃ | 55 |

| | | |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 16. | FT-IR-Spektrum von CTA 2 | 56 |
| Abb. 17. | CTA 1 und CTA 2 in CHCl ₃ (links) und UV-vis-Spektren der Lösungen (rechts) | 56 |
| Abb. 18. | ¹⁹ F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in Dioxan | 57 |
| Abb. 19. | Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der RAFT-Polymerisation von PFMA mit CTA 1 bei 90°C in Dioxan | 58 |
| Abb. 20. | Entwicklung des Molekulargewichts und der Polydispersität der RAFT-Polymerisation von PFMA mit CTA 1 bei 90°C in Dioxan | 58 |
| Abb. 21. | Zeitliches Verhalten des Umsatzes der RAFT-Polymerisation von PFMA mit CTA 2 bei 90°C in Dioxan | 60 |
| Abb. 22. | Entwicklung des Molekulargewichts und Polydispersität der RAFT-Polymerisation von PFMA mit CTA 2 bei 90°C in Dioxan | 60 |
| Abb. 23. | GPC-Messung zum zeitlichen Verhalten der RAFT-Polymerisation von PFMA mit CTA 2 bei 90°C in Dioxan (Flussrate: 1ml/min in THF). Gezeigt ist das Signal des RI-Detektors. | 61 |
| Abb. 24a. | GPC-Chromatogramm von poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(NAM) ausgehend von macroCTA1 , Eluent: THF | 65 |
| Abb. 24b. | GPC-Chromatogramm von poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(DEA) ausgehend von macroCTA1 , Eluent: THF | 65 |
| Abb. 25a. | ¹ H-NMR-Spektrum von poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(NAM) in DMSO-d ₆ | 66 |
| Abb. 25b. | ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆) von poly(NIPMAM)-<i>b</i>-poly(NAM) , das durch polymeranaloge Umsetzung von poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(NAM) hergestellt wurde. | 67 |
| Abb. 26. | ¹ H-NMR-Spektrum von CTA 3 in CDCl ₃ | 69 |
| Abb. 27. | LCST-Verhalten von P9 in Wasser | 70 |
| Abb. 28. | UV-vis-Absorptionsspektrum von P9 | 71 |
| Abb. 29. | QCM-D Messung der Chemisorption von P9 auf Gold | 71 |
| Abb. 30a. | ¹ H-NMR-Spektrum von CTA 4 in CDCl ₃ | 74 |
| Abb. 30b. | FT-IR-Spektrum (links) und UV-vis-Spektrum (rechts) von CTA 4 | 75 |
| Abb. 31. | GPC-Kurve von P10 (gezeigt ist das Signal des Lichtstreuendetektors) | 76 |
| Abb. 32. | Trübungskurven von P11 bis P16 | 78 |

| | | |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abb. 33. | Adsorption von Polymer P11 auf Gold | 84 |
| Abb. 34. | Adsorption von Polymer P13 auf Gold | 84 |
| Abb. 35. | Vesikel-Adsorption auf Polymer P11 | 87 |
| Abb. 36. | Vesikel-Adsorption auf Polymer P14 | 87 |
| Abb. 37. | Vesikel-Adsorption auf Polymer P13 | 88 |
| Abb. 38. | Strukturformel von PDAMAC | 94 |
| Abb. 39. | Multischicht-Aufbau mit P19/ PDAMAC mittels dipcoating-Verfahren | 94 |
| Abb. 40. | Multischicht-Aufbau mit P19/ PDAMAC mittels dipcoating-Verfahren | 95 |
| Abb. 41. | Multischicht-Aufbau mit P17/ PDAMAC mittels spincoating-Verfahren | 96 |
| Abb. 42. | Multischicht-Aufbau mit P17/ PDAMAC mittels spincoating-Verfahren | 96 |
| Abb. 43. | Multischicht-Aufbau mit P19/ PDAMAC mittels spincoating-Verfahren | 97 |
| Abb. 44. | Multischicht-Aufbau mit P19/ PDAMAC mittels spincoating-Verfahren | 97 |
| Abb. 45. | Aminofunktionalisierte Fluoreszenzfarbstoffe, die kovalent an das Aktivesterpolymer angebunden wurden | 100 |
| Abb. 46. | ^1H -NMR-Spektrum von P40 in DMSO-d_6 | 104 |
| Abb. 47. | FT-IR-Spektrum von P37 | 105 |
| Abb. 48. | TEM-Aufnahmen von TiO_2 -Nanoobjekten: a) TiO_2 -Nanodrähte zur <i>post</i> -Funktionalisierung, b) und c) in Gegenwart von P31 synthetisierte TiO_2 -Nanoteilchen | 107 |
| Abb. 49. | XRD-Spektrum der mit P31 modifizierten TiO_2 -Nanopartikel | 108 |
| Abb. 50. | <i>Post</i> -funktionalisierte TiO_2 -Nanodrähte: a) und b) mit P34 ; c) und d) mit P36 <i>in situ</i> -funktionalisierte TiO_2 -Nanoteilchen: e) mit P34 ; f) mit P36 | 110 |
| Abb. 51. | Dispergierte TiO_2 -Partikel in CHCl_3 : a) mit P36 , b) mit P34 und c) mit P31 <i>in situ</i> -funktionalisiert | 111 |

| | | |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abb. 52. | Fluoreszenz-Emissionsspektren von <i>in situ</i> -funktionalisierten TiO ₂ -Nanopartikeln | 112 |
| Abb. 53. | Fluoreszenzspektren der mit P34 <i>in situ</i> - und <i>post</i> -funktionalisierten Nanopartikel in CHCl ₃ (schwarze durchgezogene Linie: Referenzspektrum von P37 ; rot gepunktete Linie: <i>post</i> -funktionalisiert; blau gestrichelte Linie: <i>in situ</i> -funktionalisiert) | 113 |
| Abb. 54. | Thermogramm des Polymers P31 | 114 |
| Abb. 55. | TGA-Kurve der mit P31 <i>in situ</i> -beschichteten Nanopartikel | 115 |
| Abb. 56. | Verwendeter Versuchsaufbau zur Cyclovoltammetrie | 118 |
| Abb. 57. | Cyclovoltamogramm von pipNBD : negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts) | 119 |
| Abb. 58. | Cyclovoltamogramm von TiO ₂ -Nanopartikeln mit P35 <i>in situ</i> -funktionalisiert: negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts) | 119 |
| Abb. 59. | Cyclovoltamogramm von TiO ₂ -Nanopartikeln mit P31 <i>in situ</i> -funktionalisiert: negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts) | 120 |
| Abb. 60. | Vergleich der gemessenen FT-IR-Spektren von nicht-funktionalisierten TiO ₂ -Nanodrähten (schwarz), P40 (blau) und funktionalisierten TiO ₂ -Nanodrähten (rot) | 122 |
| Abb. 61. | a) Schematische Darstellung von immobilisierten, angefärbtem Silicatein auf TiO ₂ -Nanodrähten, b) CLSM-Übersichtsaufnahme c) HRCLSM-Aufnahme eines einzelnen TiO ₂ -Nanodrahtes, auf dem mehrere angefärbte Silicatein-Moleküle immobilisiert wurden. | 123 |
| Abb. 62. | UV-vis-Spektrum der TiO ₂ -Au-Nanokomposite | 125 |
| Abb. 63. | HR-SEM-Aufnahme der Aggregate aus TiO ₂ -Nanodrähte und Gold-Nanopartikeln | 126 |
| Abb. 64. | a) TEM-Aufnahme der nicht funktionalisierten TiO ₂ -Nanodrähte, b) TEM-Aufnahme der Gold-TiO ₂ -Nanokomposite (Übersicht), c) EDX-Spektrum der Gold-TiO ₂ -Nanokomposite d) HRTEM-Aufnahme eines Goldpartikel e) HRTEM-Aufnahme der Ecke eine Goldnanokristalls f) Electron Diffraction Pattern eines Goldpartikels in (110)-Sicht | 127 |
| Abb. 65. | Strukturformel von P37 | 130 |

| | | |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abb. 66. | Aufnahme der Lösungen/Dispersionen von MoS ₂ -Nanoteilchen vor (links) und nach Oberflächenmodifizierung mit P37 (rechts) | 131 |
| Abb. 67. | a) HRTEM-Aufnahme eines modifizierten MoS ₂ -Nanopartikel b) EDX-Spektrum des modifizierten MoS ₂ -Nanopartikels | 132 |
| Abb. 68. | FT-IR-Spektrum der mit P37 funktionalisierten MoS ₂ -Nanopartikel | 132 |
| Abb. 69. | UV-vis-Spektren: Nicht modifizierte MoS ₂ -Dispersion (schwarze Linie), P37 (grüne Linie) und mit P37 funktionalisierte MoS ₂ -Nanopartikel (rote Linie) | 133 |
| Abb. 70. | Thermogramm der mit P37 modifizierten MoS ₂ -Nanopartikel | 134 |
| Abb. 71. | a) TEM-Aufnahmen von MoS ₂ -Nanopartikeln, die auf TiO ₂ -Nanodrähten immobilisiert wurden; b) Vergrößerte Aufnahme | 135 |
| Abb. 72. | HRTEM-Aufnahme der Aggregate aus MoS ₂ -Nanopartikeln und TiO ₂ -Nanodrähten und schematische Darstellung des erhaltenen Systems | 135 |

Schemataverzeichnis

| | | |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Schema 1. | Prinzip der „lebenden“ radikalischen Polymerisation | 8 |
| Schema 2. | Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP | 9 |
| Schema 3. | Mechanismus der „lebenden“ radikalische SFRP von Styrol mit Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiatorsystem und TEMPO | 11 |
| Schema 4. | Mechanismus des RAFT-Prozesses (von der CSIRO-Gruppe postuliert) | 14 |
| Schema 5. | Terminierung der wachsende Kette mit Diphenylethen | 16 |
| Schema 6. | „Nachbargruppeneffekt“ bei der Verseifung von Poly(vinylacetat) | 21 |
| Schema 7. | Darstellung von NHSA und NHSMA und deren Polymere poly(NHSA) , poly(NHSMA) | 39 |
| Schema 8. | Synthese von PFA und PFMA und ihrer Polymere poly(PFA) , poly(PFMA) | 40 |
| Schema 9. | Synthese von CTA 1 in 2 Schritten | 52 |
| Schema 10. | Synthese von CTA 2 in 3 Schritten | 55 |
| Schema 11. | Synthetisierte Blockcopolymere ausgehend von durch RAFT hergestelltem poly(PFMA) -Makroinitiator | 62 |
| Schema 12. | Polymeranaloge Umsetzung des Blockcopolymers P3 in THF zum doppelt hydrophilen Blockcopolymer P7 | 66 |
| Schema 13. | Synthese des funktionellen RAFT-Reagenzes CTA 3 durch DCC -Veresterung | 69 |
| Schema 14. | Darstellung eines α,ω -funktionalisierten PNIPAM mittels RAFT | 70 |
| Schema 15. | Synthese von CTA 4 | 74 |
| Schema 16. | RAFT-Polymerisation von PFA in Dioxan bei 90°C mit CTA 4 | 76 |
| Schema 17. | Polymeranaloge Umsetzung des α,ω -funktionalisierten Aktivesterpolymers P10 zu oberflächenaktiven, thermo-schaltbaren Poly(Acrylamiden) P11 bis P16 verschiedener Zusammensetzung | 77 |
| Schema 18. | Adsorption von α,ω -funktionalisierten Polymeren auf Oberflächen: a) unbeschichtetes Substrat, b) Chemisorption der funktionalisierten Polymerketten, c) Ausrichtung des Polymerfilms mittels niedermolekularer Verbindungen | 83 |

| | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Schema 19. | Aufbau polymerunterstützter Lipiddoppelschichten: a) unbeschichtetes Substrat, b) Chemisorbierte und ausgerichtete α,ω -endfunktionalisierte Polymere, c) Vesikeladsorption, d) Ausbildung der Lipidmembran | 86 |
| Schema 20. | a) Konventionelle LBLSA-dip-Methode und b) neue LBLSA-spin-Methode zur Erzeugung von Multischichten | 90 |
| Schema 21. | Darstellung von fluoreszenzmarkierten, wasserlöslichen PNIPAMs | 91 |
| Schema 22. | Synthese fluoreszierender oberflächenaktiver Polymere P25 bis P36 zur Beschichtung von TiO ₂ -Partikeln | 100 |
| Schema 23. | Synthese des aminofunktionalisierten Farbstoffes pipNBD | 101 |
| Schema 24. | Darstellung von funktionellen Polymeren mit NTA -Einheiten zur Immobilisierung von Enzymen | 103 |
| Schema 25. | Darstellung von funktionellen Polymeren mit Biotin-Einheiten | 106 |
| Schema 26. | Synthese eines Aggregats aus TiO ₂ -Nanodraht, P37 , immobilisiertem Silicatein und Gold-Nanopartikeln | 125 |
| Schema 27. | Modifizierung einer MoS ₂ -Oberfläche mittels Ni ²⁺ -Ionen, die durch das funktionelle Polymer P37 komplexiert werden | 130 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 1. | Erhaltene Molekulargewichte bei der wiederholt durchgeführten radikalischen Polymerisation von PFA und PFMA | 40 |
| Tabelle 2. | Eigenschaften der Aktivesterpolymere poly(PFA) , poly(PFMA) , poly(NHSA) und poly(NHSMA) | 41 |
| Tabelle 3. | Umsatz der polymeranalogen Reaktion bei 50°C in DMF für 24h (NMR-Analyse) | 42 |
| Tabelle 4. | Ergebnisse der kinetischen Analyse für die polymeranaloge Reaktion von poly(PFA)2 und poly(NHSA) bei 50°C in THF | 47 |
| Tabelle 5. | Daten der Blockcopolymeren P1 bis P6 | 64 |
| Tabelle 6. | Zusammensetzung der thermoschaltbaren, oberflächenaktiven Polymere P11 bis P16 | 77 |
| Tabelle 7. | Übersicht der dargestellten negativ geladenen PNIPAMs | 92 |
| Tabelle 8. | Übersicht der dargestellten positiv geladenen PNIPAMs | 92 |
| Tabelle 9. | Synthetisierte fluoreszierende Polymere P25 bis P36 | 102 |
| Tabelle 10. | Zusammensetzung der Polymere mit NTA -Einheiten | 105 |
| Tabelle 11. | Zusammensetzung der Polymere mit Biotin-Einheiten | 106 |

Verwendete Abkürzungen

| | |
|---------------------------------|---------------------------------------------------|
| Abk. | Abkürzung |
| Abb. | Abbildung |
| APSA | 3-Aminopropansulfonsäure |
| Äquiv. | Äquivalent |
| AIBN | Azobis(isobutyronitril) |
| ATR-IR | Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy |
| ATRP | Atom Transfer Radical Polymerisation |
| bzw. | Beziehungsweise |
| BPO | Dibenzoylperoxid |
| ca. | Circa |
| CDCl ₃ | Deuteriertes Chloroform |
| CH ₂ Cl ₂ | Dichlormethan |
| CHCl ₃ | Chloroform |
| CCl ₄ | Tetrachlorkohlenstoff |
| CLSM | Confocal Laser Scanning Microscopy |
| CTA | Kettenüberträger (Chain transfer agent) |
| CTA 1 | Cumyldithiobenzoat |
| CTA 2 | 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure |
| CTA 3 | Pyren funktionalisierter CTA 2 |
| CTA 4 | Dithiobenzoessäure-(4-dodecyl-benzyl)ester |
| CTA 5 | Benzylidithiobenzoat |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| d.h. | Das heißt |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DMPC | Dimyristoyl-L-phosphatidylcholin |
| EDX | Energiedisperse Röntgen Analyse |
| evtl. | Eventuell |
| FT-IR | Fourier transformierte Infrarotspektroskopie |
| g | Gramm |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| h | Stunde |
| HR | High Resolution |
| Hz | Hertz |
| l | Liter |

| | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------|
| λ | Wellenlänge |
| LCST | Lower Critical Solution Temperature |
| LM | Lösemittel |
| M | Mega |
| M_n | Zahlenmittel |
| M_w | Gewichtsmittel |
| mg | Milligramm |
| ml | Milliliter |
| Mt. | Metall |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| PDAMAC | Poly(diallyldimethylammonium chlorid) |
| PDI | Polydispersitätsindex M_w/M_n |
| PEO | Poly(ethylenoxid) |
| PMMA | Poly(methylmethacrylat) |
| PNIPAM | Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid) |
| Poly(DEA) | Poly(<i>N,N</i> -diethylacrylamid) |
| Poly(NAM) | Poly(<i>N</i> -Acryloylmorpholin) |
| Poly(NHNDA) | Poly(endo- <i>N</i> -hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxyimide acrylat) |
| Poly(NHSA) | Poly(<i>N</i> -Acryloxysuccinimid) |
| Poly(NHSMA) | Poly(<i>N</i> -Methacryloxysuccinimid) |
| Poly(PFA) | Poly(pentafluorphenylacrylat) |
| Poly(PFMA) | Poly(pentafluorphenylmethacrylat) |
| Poly(TCPA) | Poly(2,4,6-Trichlorophenylacrylat) |
| ppm | Parts per million |
| PPO | Poly(propylenoxid) |
| PVC | Poly(vinylchlorid) |
| QCM | Quartz Crystal Microbalance |
| RAFT | Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerisation |
| rpm | Umdrehungen pro Minute |
| RT | Raumtemperatur |
| sec | Sekunde(n) |
| SFRP | Stable Free Radical Polymerisation |
| STM | Scanning Tunnel Microscopy |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| T_g | Glastemperatur |

| | |
|-------|-------------------------------------|
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| z. B. | Zum Beispiel |

1. Einleitung

Die Geschichte der polymeren Naturstoffe ist lang und einige wurden schon im Altertum eingesetzt, ohne dass der chemische Grundaufbau bekannt war. Einen der frühesten polymeren organischen Rohstoffe in der Geschichte der Menschheit stellt der natürliche Asphalt dar, der beim Erhitzen allmählich weich wird und sich gut verformen lässt. Beim natürlichen Asphalt handelt es sich um braunschwarze, fettglänzende Stücke, deren Lagerstätten sich in Cuba, den USA (Californien und Colorado), Argentinien, Syrien und am Toten Meer befinden.

Das Wort Asphalt kommt aus dem Griechischen und bedeutet "Erdpech". Bereits die Babylonier und die Sumerer benutzten vor mehr als 5000 Jahren Asphalt zum Abdichten von Bauwerken oder Wasserkanälen. In Deutschland wurde im Jahr 1838 erstmals eine Straße asphaltiert [1].

Auch wenn dem Franzosen Henri Victor Regnault (1810-1878) im gleichen Jahr eher zufällig die Herstellung von PVC gelang, in dem er Vinylchlorid dem Sonnenlicht aussetzte, beherrschten im 19. Jahrhundert zunächst polymere Stoffe, die aus der Natur gewonnen wurden, die technische Anwendung. Der erste mit technischen Mitteln hergestellte Kunststoff wurde im Jahre 1851 dem staunenden Publikum auf der Londoner Weltausstellung präsentiert: Charles Nelson Goodyear (1800-1860) hatte den weißen Milchsaft des Kautschukbaums mit Schwefel versetzt und einen elastischen Gummi erhalten.

Hermann Staudinger (1881-1965), der sich hauptsächlich mit der Polymerchemie befasste, erklärte in Thesen die Polymerisation schließlich als Kettenreaktion, bei der Makromoleküle entstehen, womit ihm der größte Verdienst bei der Aufklärung über den Aufbau der Kunststoffe gebührt. Er widersprach damit der damals gängigen Mizellartheorie, die den Aufbau der Polymere aus mizellenähnlichen Aggregaten zu erklären versuchte. Gegen zunächst heftigen Widerstand von Kollegen bewies Staudinger die Richtigkeit seiner Theorie und hatte dann einen wesentlichen Anteil an der raschen Entwicklung von neuen Kunststoffen ab 1930. Hermann Staudinger erhielt im Jahr 1953 den Chemie-Nobelpreis für seine Arbeiten über die „Makromoleküle“, einen Begriff, den er selbst geprägt hatte [2].

Nach der Herstellung der ersten Kunststoffe begann in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts eine umfangreiche Massenproduktion. Ab 1950 wurden dann zahlreiche technische Polymere für Spezialanwendungen entwickelt.

Heutzutage zählen Kunststoffe zweifellos zu den zentralen Bestimmungsgrößen unserer Technik- und Informationsgesellschaft. Waren sie zu Zeiten der Industrialisierung zunächst lediglich als Ersatzstoffe für Naturkautschuk, Naturfasern und Elfenbein konzipiert, so sind

sie heute zu einem unverwechselbaren und unersetzlichen Bestandteil unseres Lebens geworden. Aufgrund ihrer neuen, sehr variablen Eigenschaften konnten sie sich zu einer vielfältigen Materialklasse entwickeln und herkömmliche Werkstoffe wie Metall, Holz, Glas, Keramik, Wolle und Baumwolle in vielen Einsatzgebieten erfolgreich verdrängen [3]. Ihre Einsatzgebiete reichen von der „einfachen“ Verpackungsfolie bis tief hinein in die Optik und Elektronik. Dementsprechend groß ist auch ihre wirtschaftliche Bedeutung gerade für Deutschland mit seiner hoch entwickelten Kunststoff-Industrie – beginnend bei den Erzeugern in der chemischen Industrie über die große Zahl der meist mittelständischen Verarbeiter bis hin zu den Herstellern von Verarbeitungsmaschinen, die weltweit führend sind.

1949 überschritt die Weltproduktion die Grenze von einer Million Tonnen Polymere; im Jahr 2003 wurden weltweit etwa 221 Millionen Tonnen Polymere und Kautschuk hergestellt und weiteres Produktionswachstum wird prognostiziert [4]. Mit einem Umsatz von etwa 80 Milliarden Euro erwirtschaftet die Branche knapp 7% des Bruttoinlandsprodukts in Deutschland.

Durch ihre Eigenschaften wie erhöhte mechanische Belastbarkeit, Transparenz, optisch, elektrisch und mechanisch anisotropes Verhalten, elektrische Leitfähigkeit, Biokompatibilität und Bioresorbierbarkeit werden Kunststoffe auch in den nächsten Jahrzehnten unverzichtbar sein und zur Lösung vieler globaler Probleme beitragen können.

Die Voraussetzung für das Einstellen einer jeden Eigenschaft sind die Kenntnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und geeignete Polymerisationsverfahren, die eine genaue Kontrolle der molekularen Architektur eines Polymers gewährleisten [5]. Das Ziel, neuartige polymere Werkstoffe zu entwickeln, die ihren Vorgängern in Eigenschaften, Anwendbarkeit und Funktionalität weit überlegen sind, erfordert demnach die Entwicklung selektiver Polymerisationsverfahren, die den Aufbau wohldefinierter Strukturen ermöglichen. In den letzten Jahren wurden neuartige Produkte mit kontrollierter Primärstruktur durch Polymerisationsverfahren zugänglich, die die etablierten ionischen Verfahren zum Aufbau definierter molekularer Strukturen ergänzen [6, 7]. Im idealen Fall der lebenden Polymerisation sind dabei die Konstitution, die Molekulargewichtsverteilung, die Art und Zahl der Endgruppen und bei der Synthese von Blockcopolymeren die Zahl der Blöcke, die Blocklängen und die Blocklängenverteilung einstellbar.

Ein neues Verfahren zur Darstellung wohldefinierter Polymere ist die „lebende“ oder kontrollierte radikalische Polymerisation, die in der letzten Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden ist [8, 9].

In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften der lebenden Polymerisation und die der radikalischen Polymerisation beschrieben. Das Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation und unterschiedliche Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisationsführung werden vorgestellt. Es werden Strategien zur Darstellung von Blockcopolymeren beschrieben. Des Weiteren ermöglicht die kontrollierte radikalische Polymerisation die Darstellung von α,ω -endfunktionalisierten Makromolekülen, die die Realisierung von polymerunterstützten Lipiddoppelschichten erlauben. Ebenso wird die Chemie der Aktivesterpolymere vorgestellt, die einen wichtigen Ausgangspunkt zur Synthese oberflächenaktiver Polymere darstellen. Besonders die Modifizierung von Nanopartikel-Oberflächen ermöglicht es, die Eigenschaften dieser Nano-Materialien gezielt einzustellen.

2. Grundlagen

2.1 Lebende Polymerisation

Eine lebende Polymerisation nach Szwarc [10] ist definiert als eine Kettenreaktion ohne irreversible Übertragungs- oder Abbruchreaktionen, die zu wohl definierten Polymeren führt. Dazu sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen [11]:

1. Die Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion ist gleich oder größer der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums.
2. Die Zahl der aktiven Zentren bleibt während der Polymerisationszeit konstant.
3. Die Kinetik des Kettenwachstums ist erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Monomers und der aktiven Spezies.
4. Die Molekulargewichtsverteilung entspricht im Idealfall einer Poisson-Verteilung.

Diese Forderungen wurden bislang nur von anionischen [12] und mit Einschränkungen von kationischen und Gruppentransfer-Polymerisationen unter erheblichem präparativen Aufwand erfüllt [13, 14]. Da bei einer lebenden Polymerisation die Kettenenden auch nach vollständigem Umsatz aktiv bleiben, werden durch sequentielle Zugabe von Monomeren Blockcopolymerer und durch gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien endfunktionalisierte Polymere zugänglich. Durch lebende Polymerisationen können so eine Vielzahl komplizierter Polymerarchitekturen wie hochverzweigte Polymere, Stern-, Kamm- und Pfropfpolymerer sowie Di-, Tri- oder Multi-Blockcopolymerer dargestellt werden [15].

2.2 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation ist das gegenwärtig am weitesten verbreitete Verfahren zur Darstellung synthetischer Polymerer. Im Jahr 2004 hat Asien mit 34% der Weltproduktion an Kunststoffen in dieser Statistik die Führungsrolle übernommen. Europa ist trotz eines leichten Wachstums mit insgesamt 31% der Weltproduktion auf den zweiten Rang zurückgefallen [16]. Hauptanteil der produzierten Polymerer sind *Commodities* wie Polyethylen (LDPE), Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril und Polymethylmethacrylat, die fast ausschließlich durch freie radikalische Polymerisation hergestellt werden.

Die freie radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion; als solche beinhaltet sie Kettenstart, -wachstum, -übertragung und -abbruch. Als Initiatoren werden beispielsweise Peroxy- oder Azoverbindungen eingesetzt, die unter Zuführung von Energie Radikale ausbilden. Diese Radikale reagieren mit dem Monomer und starten so die Polymerisation. Durch Reaktion mit weiteren Monomeren bildet sich das Makromolekül.

Die polymerisationsaktiven Spezies, die freien Radikale, sind hochreaktive Teilchen, die miteinander annähernd diffusionskontrolliert unter Kombination oder Disproportionierung reagieren können. Eine weitere Reaktion ist die Übertragung des aktiven Zentrums auf eine andere Kette, ein Monomer, ein Lösemittelmolekül oder einen gezielt eingesetzten Überträger. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Abbruchreaktionen k_t ist aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie um ca. fünf Zehnerpotenzen größer als die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p [17]. Die Folge ist im Idealfall eine Schulz-Flory-Verteilung mit $1,5 < PDI < 2$ [18].

2.3 Kontrollierte radikalische Polymerisation

In den letzten zwanzig Jahren ist die Übertragbarkeit der Eigenschaften lebender ionischer Polymerisationen auf die freie radikalische Polymerisation untersucht worden. Durch die Entwicklung neuer Verfahren hat das Interesse an dieser Fragestellung weiter zugenommen. Man erhofft sich dabei, die Vorteile der lebenden Polymerisation, die zu wohldefinierten Produkten führt, mit den Vorteilen der radikalischen Polymerisation zu vereinen, die sich durch eine Vielzahl von polymerisierbaren, kommerziell zugänglichen Monomeren sowie durch Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen und Wasser auszeichnet [19].

Die Wachstumsgeschwindigkeit der freien radikalischen Polymerisation ist erster Ordnung in Bezug auf die Radikalkonzentration, während die Abbruchreaktionen (Kombination und Disproportionierung) einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgen (Gleichung 1 und 2).

$$v_p = k_p \cdot [R\bullet] \cdot [M] \quad (1)$$

$$v_t = k_t \cdot [R\bullet]^2 \quad (2)$$

v_p = Wachstumsgeschwindigkeit

k_p = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion

$[R\bullet]$ = Radikalkonzentration

$[M]$ = Monomerkonzentration

v_t = Geschwindigkeit der Abbruchreaktion

k_t = Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion

Der Polymerisationsgrad wird durch das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu Abbruchgeschwindigkeit kontrolliert (Gleichung 3).

$$\overline{P}_n = v_p / v_t \quad (3)$$

\overline{P}_n = Zahlenmittel des Polymerisationsgrads

Das Konzept der „lebenden“ radikalischen Polymerisation besteht darin, durch eine verminderte Radikalkonzentration die Abbruchreaktionen zurückzudrängen. Mit abnehmender Radikalkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktionen im Quadrat (Gleichung 2) und die der Wachstumsreaktion nur linear ab (Gleichung 1), so dass \bar{P}_n gegen unendlich strebt (Gleichung 3). In diesem Fall spricht man von einer kontrollierten oder „lebenden“ radikalischen Polymerisation. Die Abbruchreaktionen finden weiter mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit statt, werden aber so stark unterdrückt, dass die Zahl der abgebrochenen Ketten vernachlässigbar klein ist [20].

Die „lebende“ radikalische Polymerisation ermöglicht so eine Kontrolle des Polymerisationsverlaufs und damit der Architektur des Produkts. Es gelten die für die lebende Polymerisation bekannten Gleichungen für den Polymerisationsgrad (Gleichung 4) und die Molekulargewichtsverteilung - ausgedrückt durch den Polydispersitätsindex PDI – nach Poisson (Gleichung 5).

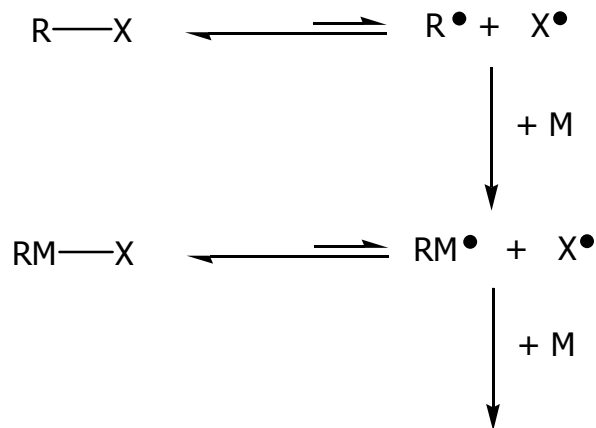
$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot x_p \quad (4)$$

- \bar{P}_n = Zahlenmittel des Polymerisationsgrads
 $[M]_0$ = Monomerkonzentration zum Zeitpunkt 0
 $[I]_0$ = Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt 0
 x_p = Umsatz

$$PDI = 1 + \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{1}{\bar{P}_n^2} \quad (5)$$

PDI = Polydispersitätsindex

Die für eine „lebende“ radikalische Polymerisation notwendige niedrige stationäre Konzentration an Radikalen wird durch das Gleichgewicht zwischen einer aktiven Spezies und einer inaktiven „schlafenden“ Spezies erreicht, das weit auf der Seite der inaktiven Spezies liegt. Die „schlafende“ Spezies ist nicht polymerisationsaktiv, steht aber in einem schnellen reversiblen Austausch mit der aktiven Spezies, die als freies Radikal in einem Wachstumsschritt Monomer anlagern kann und dann wieder in das Gleichgewicht eintritt.



- R-X = inaktive „schlafende“ Spezies
 R• = aktive Spezies
 X• = „Gegenradikal“
 M = Monomer

Schema 1. Prinzip der „lebenden“ radikalischen Polymerisation

Voraussetzungen für eine enge Molekulargewichtsverteilung sind eine Austauschgeschwindigkeit zwischen aktiver und inaktiver Spezies, die gleich groß oder größer als die Wachstumsgeschwindigkeit ist, und eine schnelle Startreaktion.

In den nächsten Kapiteln wird eine Auswahl der wichtigsten Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation kurz vorgestellt, wobei besondere Betonung auf dem von Rizzardo et al. entwickelten Verfahren der reversiblen Addition und Fragmentierung, kurz „RAFT“, liegen soll.

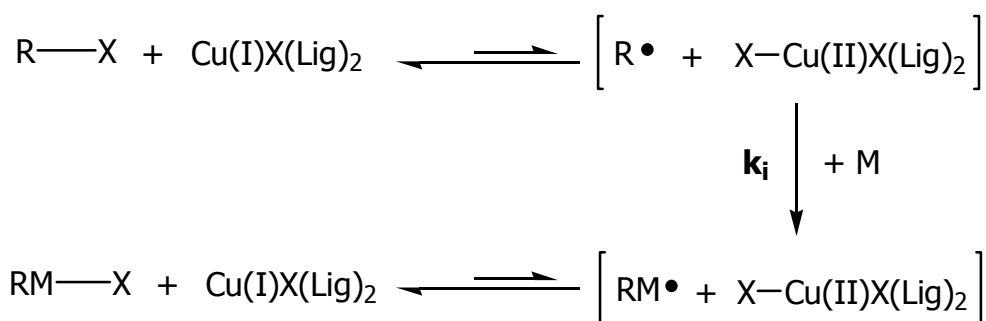
2.3.1 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) basiert auf der in der organischen Chemie bekannten, übergangsmetallkatalysierten „Atom Transfer Radical Addition“ (ATRA) und wurde 1995 von Matyjaszewski erstmals veröffentlicht [21].

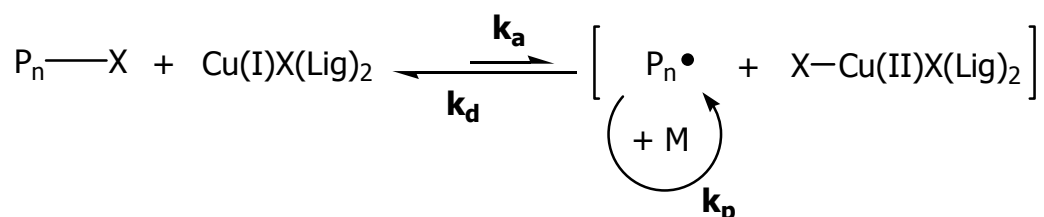
Seitdem ist dieser Ansatz zur kontrollierten radikalischen Polymerisation Gegenstand intensiver Forschung und wird unter anderem von Sawamoto et al. (Mt. = Ru, Fe) [22], Percec et al. (Mt. = Cu, RX = Arylsulfonylhalogenid) [23], der Firma Du Pont (Mt. = Co, Rh) [24] und insbesondere von Matyjaszewski et al. [25] (Mt. = Cu, Fe) untersucht.

Als Monomere für die ATRP sind prinzipiell alle vinylichen Monomere geeignet, deren Doppelbindung mit aktivierenden Resten wie z. B. mit Aromaten, Estern, Nitrilgruppen oder konjugierten Doppelbindungen substituiert ist. Der Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP ist in Schema 2 dargestellt.

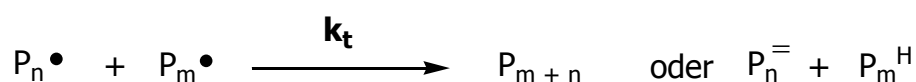
1. Initiierung



2. Kettenwachstum



3. Kettenabbruch (sehr selten)



Lig = Ligand

X• = „Gegenradikal“

Schema 2. Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP

Der Kupfer(I)komplex (gebildet aus CuX und 2 Liganden) reagiert reversibel mit einem geeigneten Organohalogenid – dem Initiator – durch eine Halogenatomtransferreaktion unter Ausbildung eines freien Radikals. Das freie Radikal lagert im Initiierungsschritt ein Monomermolekül an und wird durch Reaktion mit dem im ersten Schritt entstandenen Kupfer(II)komplex wieder reversibel in ein Organohalogenid überführt.

Das Kettenwachstum erfolgt durch Reaktion des entstandenen Organohalogenids, der so genannten „schlafenden“ Spezies, mit dem Kupfer(I)katalysator zu einem Radikal, das im Wachstumsschritt ein Monomermolekül anlagert. Die neu entstandene aktive Spezies reagiert wiederum mit dem Kupfer(II)komplex zurück zur „schlafenden“ Spezies.

Die Konzentration der aktiven Spezies beträgt z. B. bei der Polymerisation von Styrol bei 110°C in Masse ca. $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, die Gleichgewichtskonstante wurde auf $K_{\text{eq}} \approx 10^{-8}$ geschätzt. Das Gleichgewicht liegt damit deutlich auf Seite der „schlafenden“ Spezies [26].

Die Kinetik der ATRP ist sehr komplex und lässt sich nur durch eine Vielzahl von Faktoren erklären. Die ATRP unterliegt dem von Fischer erstmals beobachteten „persistent radical effect“ [27]:

In der Vorgleichgewichtsphase zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration der Radikale und der Kupfer(II)spezies gleich null. Durch das Anspringen der Reaktion nehmen die Konzentrationen der beiden Spezies zu, wobei es sich bei den Radikalen um eine vergängliche „transient“ Spezies handelt, während das „Gegenradikal“, die Kupfer(II)spezies, nur mit der aktiven Spezies reagiert und als beständig oder „persistent“ bezeichnet wird.

Während dieser ersten Reaktionsschritte ist die Konzentration an Radikalen sehr hoch und die Geschwindigkeit, mit der die Radikale in die „schlafenden“ Spezies überführt werden, ist geringer als die Geschwindigkeit der Kombinations- oder Disproportionierungsreaktionen.

Mit jeder dieser Reaktionen nimmt die Konzentration an Radikalen ab und die der Kupfer(II)komplexe zu. Ist eine genügend hohe Konzentration an Kupfer(II)spezies erreicht, so wird die Reaktion zur „schlafenden“ Spezies schneller als die Abbruchreaktionen und ein kontrollierter Verlauf der Polymerisation wird möglich.

Eine endliche Konzentration an Radikalen während des Kettenwachstums bedeutet, dass Abbruchreaktionen nie vollständig unterdrückt werden können. Da die Kupfer(II)spezies beständig ist und ihre Konzentration im Laufe der Polymerisation zunimmt, sollte sich das Gleichgewicht immer stärker auf die Seite der „schlafenden“ Spezies verschieben und die Polymerisation so verlangsamen. Berechnungen von Fischer sagen daher eine nichtlineare Kinetik erster Ordnung in bezug auf den Monomerumsatz voraus [28].

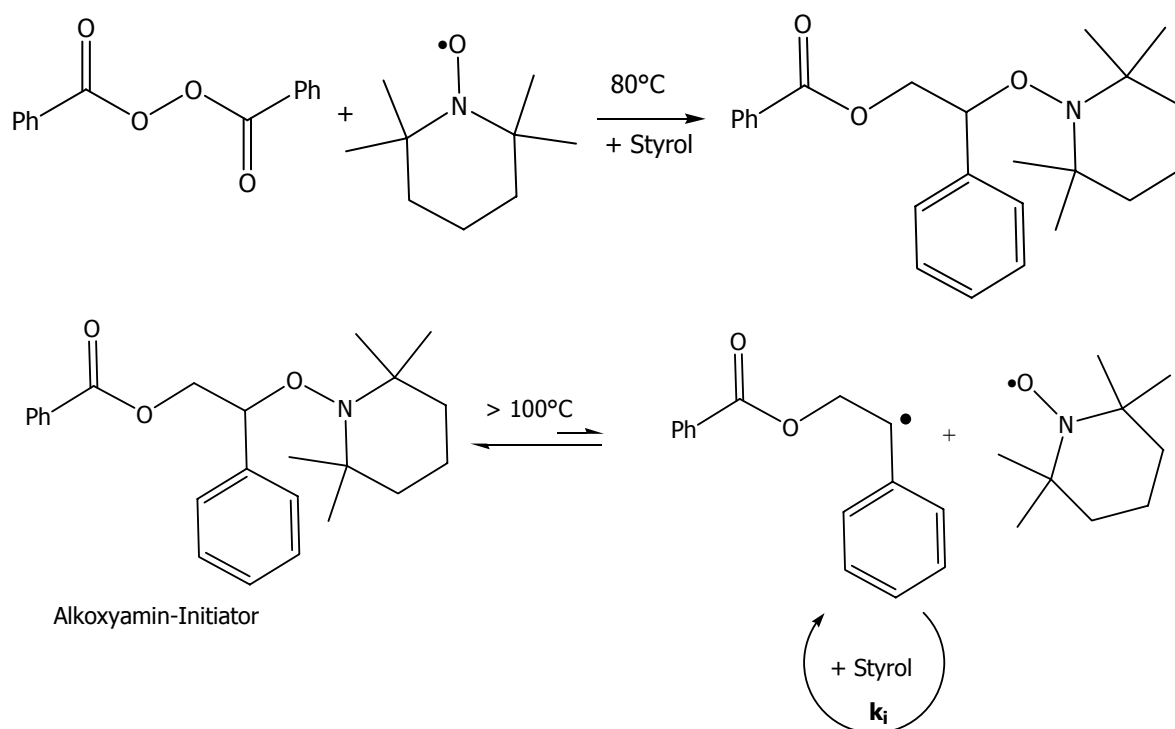
Die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP hängt von der Art und Konzentration des verwendeten Initiators ab, da der Initiator direkt den Verlauf der Vorgleichgewichtsphase beeinflusst. Weitere Faktoren sind die Reinheit des Kupfer(I)halogenids, das mit Kupfer(II)halogenid verunreinigt sein kann, die verwendeten Monomere, das Lösemittel und der Ligand, da diese die Löslichkeitsprodukte der Katalysatoren bestimmen. Außerdem spielen äußere Faktoren, wie die Reihenfolge, in der die Reagenzien zugegeben werden, die Art der Durchmischung und der Restsauerstoffgehalt im Reaktionsgefäß eine Rolle [29].

So ist es zu erklären, dass die kinetischen Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zu unterschiedlichen Reaktionsordnungen führen. Trotzdem wird eine gute bis befriedigende Kontrolle des Polymerisationsverlaufs und damit auch der Polymerisationsprodukte erreicht.

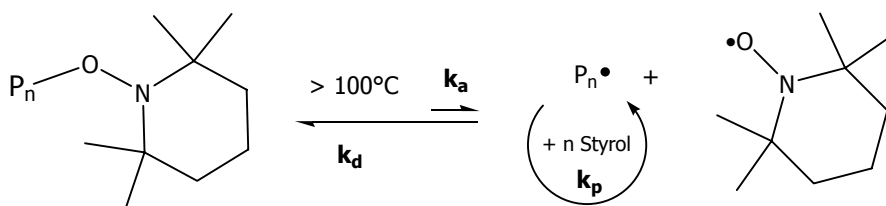
2.3.2 Stable Free Radical Polymerization (SFRP)

Die Stable Free Radical Polymerization (SFRP) beruht auf dem Prinzip eines reversiblen Kettenabbruchs propagierender Polymerketten durch Kombination mit stabilen Radikalen. Solomon et al. [30] nutzten in den achtziger Jahren stabile Radikale auf Basis von linearen oder cyclischen Nitroxiden wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) zur Synthese oligomerer Acrylate und Methacrylate. TEMPO ist als stabiles Radikal befähigt, reversibel mit anderen Radikalen diffusionskontrolliert unter Ausbildung von Alkoxyaminen zu reagieren. Diese unterliegen bei Temperaturen größer 100°C einer reversiblen Spaltung der C-ON-Bindung unter Rückbildung des Radikals und des stabilen Nitroxidradikals. Das Gleichgewicht liegt hierbei weit auf der Seite der „schlafenden“ Spezies, des Alkoxyamins.

1. Initiierung



2. Kettenwachstum



Schema 3. Mechanismus der „lebenden“ radikalischen SFRP von Styrol mit Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiatorsystem und TEMPO

Dieses Konzept des reversiblen Abbruchs mit Nitroxidradikalen bauten Georges et al. sowie Hawker et al. zu einer praxistauglichen Polymerisationsmethode aus [31, 32]. Zu Beginn wurden die Polymerisationen durch klassische Radikalstarter (BPO, AIBN etc.) initiiert, die in einer Vorgleichgewichtsphase an das Monomere addieren und so die aktive Spezies ausbilden, die *in situ* von TEMPO zum Alkoxyamin abgefangen wird. Bei Temperaturen über 100°C kann die entstandene C-ON-Bindung reversibel gespalten und Monomer addiert werden (siehe Schema 3).

In späteren Arbeiten konnte das in der Vorgleichgewichtsphase gebildete Alkoxyamin isoliert werden [33]. Es wurde gezeigt, dass die erhaltenen Alkoxyamine die SFRP starten und zu einer besseren Kontrolle führen als bimolekular initiierte Eintopfsysteme [34].

Im Unterschied zur ATRP sind durch die Polymerisation mit TEMPO nur Polystyrol oder Copolymere auf Basis von Styrol zugänglich. Die Homopolymerisation von nicht styrolischen Monomeren gelingt nach Matyjaszewski et al. [35] und Müllen et al. [36] mit TEMPO nicht. Ein Grund dafür ist die bei 125°C sehr kleine Gleichgewichtskonstante ($K_{\text{eq}} < 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) für das Gleichgewicht zwischen aktiver und „schlafender“ Spezies, die eine sehr geringe Konzentration an aktiven Zentren von ca. $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bedingt; das ist eine Größenordnung kleiner als die Konzentration der aktiven Spezies in der ATRP. Die Folge ist eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit.

Bei Temperaturen über 100°C spielt bei der Polymerisation von Styrol die thermische Selbstinitiiierung über das Mayo-Dimere eine Rolle [37]. Unabhängig voneinander fanden Fukuda et al. [38] und Matyjaszewski et al. [39], dass die Geschwindigkeit des Kettenwachstums bei der SFRP von Styrol unabhängig von der Initiatorkonzentration ist und der Geschwindigkeit einer rein thermisch initiierten Polymerisation entspricht. Die durch thermische Selbstinitiiierung gestarteten Ketten nehmen am Gleichgewicht zwischen aktiver und „schlafender“ Spezies teil. Erst durch die thermisch initiierten Ketten wird eine akzeptable Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht. Ihre absolute Zahl ist im Vergleich zur Anzahl der durch den Initiator vorgegebenen Menge an Ketten gering, und es wird folgerichtig nur ein geringer Effekt auf das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung oder auf die Endgruppendefinition der erhaltenen Polymere beobachtet.

Neue unsymmetrisch substituierte Nitroxidradikale ermöglichen neuerdings die kontrollierte Homopolymerisation von Acrylaten und die kontrollierte Copolymerisation von Methacrylaten mit Styrol [40]. Eine kontrollierte Homopolymerisation von Methacrylaten ist aber immer noch nicht möglich.

2.3.3 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process

Eine weitere vielversprechende Methode, eine kontrollierte Polymerisation von Vinylmonomeren durchzuführen, ist der „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)“-Prozess (siehe nachfolgendes Schema 4) [41]. Als Initiator für die Polymerisation dienen kleine Mengen von Peroxy- oder Azoverbindungen, die zu Radikalen zerfallen. Diese können Monomer addieren und mit einer im großen Überschuss vorhandenen Menge eines Kettenüberträgers („chain transfer agent“, kurz: CTA) im Sinne einer „radikalischen Umesterung“ reagieren. Die so freiwerdenden Radikale (aktive Spezies) können Monomere addieren und stehen wiederum in einem schnellen reversiblen Austausch mit ihrer „schlafenden“ Spezies, dem CTA. Als CTAs werden überwiegend Dithiocarbamate und Dithioester verwendet. Eine Auswahl solcher Reagentien ist in Abbildung 1 zusammengestellt.

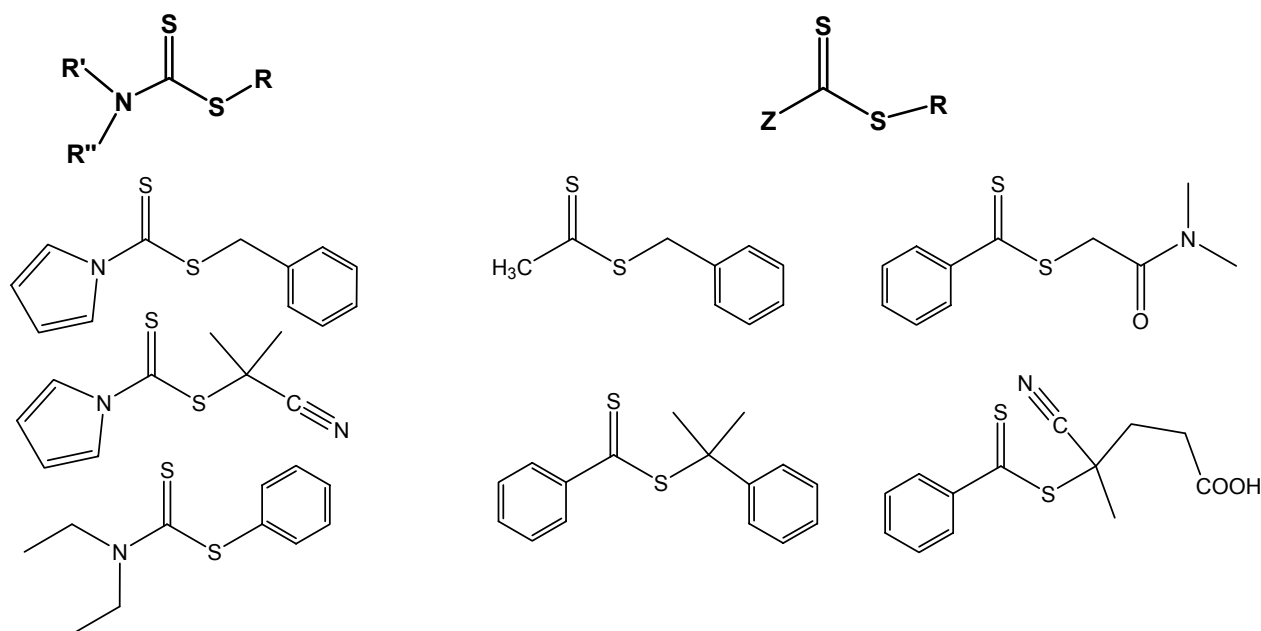
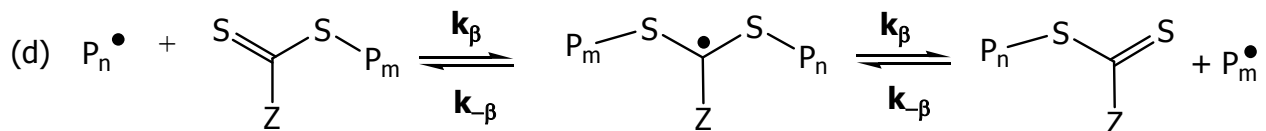
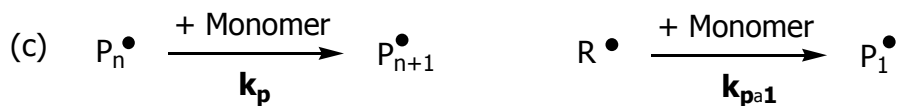
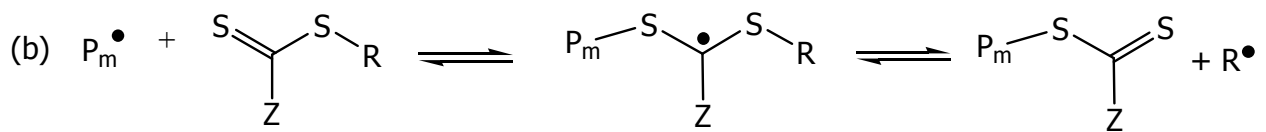
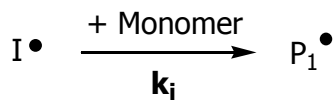


Abb. 1. Auswahl einiger literaturbekannter CTAs, die zur RAFT-Polymerisation eingesetzt werden: Dithiocarbamate (links) und Dithioester (rechts)

Dithioester bestehen aus einer stabilisierenden Z-Gruppe (diese stabilisiert das intermediäre Radikal) und einer Abgangsgruppe R. Dieser Rest R ist eine gute Abgangsgruppe und das resultierende Radikal $R\bullet$ ist ein guter radikalischer Initiator. Z ist eine Gruppe, die das Anlagerungsprodukt stabilisiert, so z. B. $Z = \text{Aryl}$, OR' der SR' . Im Fall von $Z = \text{NR}'\text{R}''$ spricht man von Dithiocarbamaten. Beide Verbindungsklassen unterscheiden sich in ihrer Transferkonstante: Die der Dithioester ist etwa 100mal größer als die der Dithiocarbamate.

Der RAFT-Prozess wurde in Australien von einem Team der Commonwealth Science & Industrial Research Organization (CSIRO), angeführt von Ezio Rizzardo, entwickelt. Die erste

Publikation dieses Verfahrens erschien im Jahr 1999 [42]. Der von dieser Gruppe vorgeschlagene Mechanismus der RAFT-Polymerisation ist in Schema 4 dargestellt: Der Initiatorzerfall erzeugt Radikale, die die wachsende Kette starten. Das Gleichgewicht zwischen wachsender Kette und CTA führt über ein Intermediat-Radikal („schlafende Spezies“) zu einem polymeren RAFT-Agens und einem neuen Radikal R^\bullet . Dieses Radikal kann mit neuem Monomer eine weitere wachsende Kette starten. Durch das Gleichgewicht zwischen den wachsenden Ketten und der schlafenden RAFT-Komponente ist für beide wachsenden Radikale eine gleichgroße Wahrscheinlichkeit gegeben, mit einem Monomer zu reagieren, womit eine enge Molekulargewichtsverteilung erreicht wird. Am Ende der Polymerisation besitzen nahezu alle Polymerketten eine dem CTA entsprechende Endgruppe, die mittels NMR und UV-vis-Spektroskopie identifiziert werden kann [43]. Diese Endgruppen können wieder reaktiviert werden, um Blockcopolymer herzustellen.



Schema 4. Mechanismus des RAFT-Prozesses (von der CSIRO-Gruppe postuliert)

Das Gleichgewicht zwischen aktiver und „schlafender“ Spezies wird durch das Verhältnis von Initiator zu Dithioester vorgegeben. Es darf nur eine sehr geringe Menge Initiator eingesetzt

werden, wenn ein lebender Polymerisationsverlauf erreicht werden soll. Der Polymerisationsgrad wird durch das Verhältnis der Konzentrationen von Monomer zu Dithioester unter Berücksichtigung des Umsatzes vorbestimmt (Gl. 4).

Das RAFT-Gleichgewicht wird somit einfach einer konventionellen radikalischen Polymerisation überlagert, das heisst durch einfache Zugabe eines RAFT-Agens wird eine kontrollierte Polymerisation induziert. Da keine Änderung der Radikalkonzentration stattfindet, bleibt – zumindest im idealen Fall – auch die Kinetik der konventionellen Polymerisation unverändert.

Abhängig von der Struktur des eingesetzten RAFT-Agens kann es aber zu negativen Abweichungen kommen, die als sogenannte „Retardation“ der Geschwindigkeit bezeichnet werden. Diese werden durch Nebenreaktionen des intermediären Radikals des RAFT-Gleichgewichts erklärt [44].

Der im Jahr 2003 erschienene Übersichtsartikel „RAFTing Down Under: Tales of Missing Radicals, Fancy Architectures, and Mysterious Holes“ gibt einen Überblick über die Entwicklung des oben vorgestellten RAFT-Mechanismus und die weiterhin ungeklärten Fragen dieser neuen und vielversprechenden Polymerisationstechnik [45].

2.3.4 Neuere Entwicklungen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation

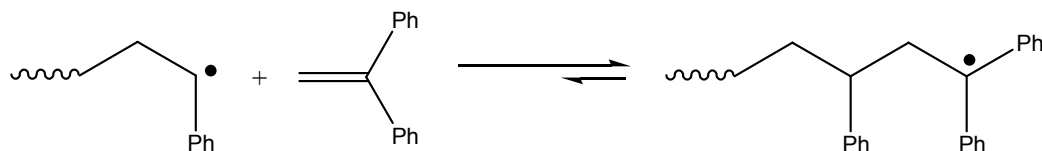
Die drei vorgestellten Methoden der kontrollierten radikalische Polymerisation sind aufgrund intensiver Forschung in ihrer Entwicklung weit fortgeschritten und das Verständnis der Mechanismen ist sehr gut. Die SFRP mit TEMPO weist verglichen mit den anderen Methoden eine geringe Polymerisationsgeschwindigkeit auf und TEMPO, speziell aber die Alkoxyamin-Initiatoren sind teuer und aufwendig in der Herstellung. Auch die Monomerauswahl ist noch eingeschränkt. Durch Einsatz neuer Nitroxide ist die Monomervielfalt verbessert worden, ob auch die anderen Probleme zu lösen sind, ist noch offen.

Die ATRP lässt sich auf eine große Anzahl von Monomeren anwenden. Die große Bandbreite an Initiator/Katalysatorsystemen macht sie flexibel in der Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösemittel. Das Katalysatorsystem ist zugleich aber das schwerwiegendste Problem der ATRP. Lassen sich im Labor die Kupfersalze noch relativ problemlos entfernen, ist dies für die großtechnische Anwendung zur Zeit ein nicht zuletzt finanzielles Problem. Auch ist eine Verwendung der zur Zeit für die radikalische Polymerisation verwendeten Stahlapparaturen nicht möglich, da es zu unerwünschten Redox-Prozessen zwischen Kupfersalz und Eisen kommt.

Die Immobilisierung des Katalysators auf Silicagel [46], vernetztem Polystyrol [47] oder Merrifield-Harz [48] sind Lösungsansätze für die Katalysatorabtrennung und das Katalysatorrecycling. Die Entfernung der Kupfersalze mit Ionentauschern [49] oder die Verwendung alternativer Lösemittel wie überkritisches Kohlendioxid [50] oder „ionic liquids“ [51] sind weitere Vorschläge, die ihre Praxistauglichkeit aber erst noch unter Beweis stellen müssen.

Der RAFT-Prozess lässt sich ebenfalls zwar auf eine große Anzahl von Monomeren anwenden, doch müssen die verwendeten Dithioester auf die Monomere angepasst werden. Diese Transferreagenzien sind nicht käuflich zu erwerben und führen zu gefärbten Produkten. Der Einsatz schwefelhaltiger Verbindungen kann zudem zu einer nicht gewünschten Geruchsbelästigung führen.

Neben der Verbesserung der vorhandenen Methoden ist kürzlich ein neues System für die kontrollierte radikalische Polymerisation veröffentlicht worden [52].



Schema 5. Terminierung der wachsende Kette mit 1,1-Diphenylethylen

Man verwendet 1,1-Diphenylethylen, das sich reversibel an das radikalische Kettenende addiert. Dabei bildet sich ein Radikal, das im Vergleich zur Polymerisationsgeschwindigkeit nur sehr langsam mit Monomer oder Diphenylethylen weiterreagiert (Schema 5). Terminierung durch Kombination zweier Radikale ist möglich, führt aber zu thermolabilen Polymeren, so dass die Terminierung reversibel ist. Bei der Polymerisation ist ein Mechanismus analog zu RAFT denkbar, bei dem das Diphenylethylen durch „radikalische Umesterung“ zwischen den Polymerketten übertragen wird. Die Kontrolle der Homopolymerisation ($PDI > 1,35$) und der Copolymerisation ($PDI > 2,15$) sind zwar noch nicht auf dem Niveau der etablierten Systeme und auch der Mechanismus ist noch nicht endgültig aufgeklärt, doch ist die Methode vielversprechend, da sie viele Nachteile der vorhandenen Systeme nicht aufweist. So ist Diphenylethylen kommerziell erhältlich, geruchslos, farblos und nicht toxisch, so dass eine Entfernung aus dem Polymer nicht nötig ist.

2.4 Blockcopolymerere

Nach IUPAC bestehen Blockcopolymerere aus Blöcken von Homopolymersequenzen, deren Wiederholungseinheiten sich konstitutionell oder konfiguratv von denen der angrenzenden Teile unterscheiden [53]. Es gibt Di-, Tri- und Multiblockcopolymerere, die sich in ihren mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Länge und Art der Sequenzen unterscheiden. Die Koexistenz von Weichsegmenten (Glastemperatur T_g von Block A < Raumtemperatur RT) neben Hartsegmenten (T_g von Block B > RT) führt zur Schlagzähigkeit, einer der industriell wichtigsten Eigenschaften von Blockcopolymereren [54]. Blockcopolymerere sind sowohl durch Polykondensationsreaktionen als auch durch Kettenreaktionen mit sequenzieller Monomerzugabe zugänglich. Als Kettenreaktion bieten sich die anionische, kationische und Gruppentransfer-Polymerisation, sowie die Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren und neuerdings auch die kontrollierte radikalische Polymerisation an [55]. Eine „lebende“ Reaktionsführung ist dabei die Voraussetzung für definierte Strukturen.

Als Folge ihrer chemischen Struktur besitzen Blockcopolymerere sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ein besonderes Phasenverhalten. Bei einem Diblockcopolymer sind zwei verschiedene Homopolymerblöcke, die häufig nicht miteinander mischbar sind, durch eine chemische Bindung zwangsweise miteinander verbunden. Liegt eine Unmischbarkeit der Blöcke vor, dann besteht eine Tendenz zur mikroskopischen Entmischung. Damit verbunden ist die Erzeugung geordneter, periodischer Strukturen, wie zum Beispiel Kugeln, Zylinder oder Lamellen, je nach Volumenbruch der Komponenten [56]. Aufgrund der chemischen Verknüpfung der Blöcke A und B kann die Entmischung nur auf der Längenskala des Gyrationradius der Kette (typischerweise 5 bis 100 nm) erfolgen, man spricht dabei von „Mikrophasenseparation“ [57].

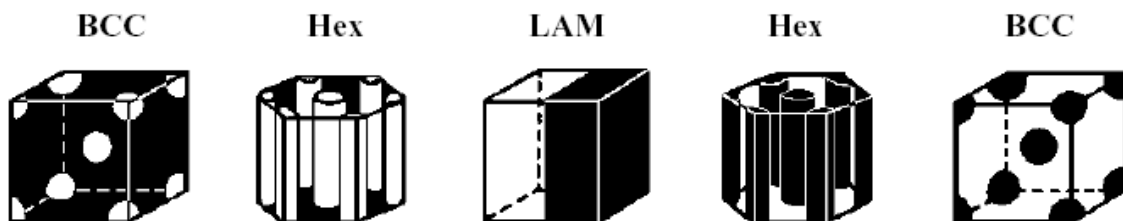


Abb. 2. Bei der Mikrophasenseparation auftretende Strukturen in AB-Blockcopolymeren

Blockcopolymerere sind aufgrund ihrer großen Zahl an Strukturen und der sich daraus ergebenden vielfältigen Eigenschaften von wissenschaftlichem und technischem Interesse. Durch Variation der Zusammensetzung und Blocklängenverhältnisse sowie durch Mischen mit

anderen polymeren oder niedermolekularen Stoffen sind Materialien mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich. So wirken Blockcopolymere beispielsweise als Bruchfestiger in polymeren Materialien [58]. Auch können Blends unverträglicher Polymere durch Blockcopolymere homogenisiert werden [59, 60]. Verwendet man Blöcke unterschiedlicher Polarität können die sich bildenden Mizellen dazu beitragen, in reinem Polymer nicht dispergierbare funktionelle Verbindungen wie beispielsweise Pigmente oder Katalysatoren zu stabilisieren [61].

Blockcopolymere besitzen jedoch nicht nur in fester Phase verschiedenartige Strukturen, sondern zeigen auch in selektiven Lösemitteln ein vielfältiges Phasenverhalten, welches mit dem niedermolekularen Tenside vergleichbar ist [62, 63]. Im Prinzip sind alle möglichen Polymer/Lösemittel-Kombinationen denkbar, von besonderem Interesse sind jedoch solche Blockcopolymere, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Block enthalten. So können sowohl reine mizellare Systeme (sphärische, zylindrische oder wurmförmige Mizellen [64]) als auch höher geordnete lyotrope Phasen (kubische, hexagonale oder lamellare Phasen) beobachtet werden [65]. Die charakteristischen Längen dieser Systeme liegen im Bereich von 1 bis 500 nm.

Betrachtet man die mizellare Struktur genauer, so lässt sie sich in zwei Bereiche unterteilen. Der mit dem Lösemittel unverträgliche Block bildet den inneren Kern der Mizelle. Das Polymer liegt hier kollabiert vor und hat eine konstante Dichte. Der zweite Block bildet um den Kern herum die sogenannte „Corona“. Die Struktur dieser Corona hängt stark von der Länge des Blocks aber auch vom Lösemittel ab.

Betrachtet man Mizellen mit im Vergleich zum Kern sehr dünner Schale ($R_{\text{Kern}} \approx R_{\text{ges}}$) so kann die Dichte der Corona als annähernd konstant angesehen werden. Die Krümmung der Oberfläche ist hier so gering, dass die Struktur mit der einer planaren Bürste vergleichbar ist [66]. Für den Fall, dass der Kern klein ist im Vergleich zur Gesamtgröße der Mizelle ($R_{\text{Kern}} \ll R_{\text{ges}}$) kann die Dichte der Corona nicht mehr als konstant angenommen werden. Die Mizelle gleicht nun eher einem Sternmolekül. Die Ketten sind radial um den Kern angeordnet, damit nimmt die Segmentkonzentration nach außen ab.

Die Vielfältigkeit der Strukturen von Blockcopolymeren in Substanz und in Lösung ist bereits sehr gut untersucht, obwohl durch Kombination neuer Monomere und durch die Darstellung von Multiblocksystemen immer neue Phasen gefunden werden [67, 68].

2.5 Polymere Aktivester und ihre Anwendung für polymeranaloge Reaktionen

2.5.1 Polymeranaloge Umsetzungen

Neben den Aufbaureaktionen spielen chemische Reaktionen an bereits gebildeten Makromolekülen, die sogenannten „polymeranalogen“ Umwandlungsreaktionen, eine wichtige Rolle zur Herstellung von bestimmten Polymeren. Diese Reaktionen an Polymeren werden zur Modifikation und zur Untersuchung ihrer Konstitution und ihres Aufbaus durchgeführt.

Reaktionen an Makromolekülen können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden:

- Reaktion unter
- (1) Erhalt,
 - (2) Vergrößerung und
 - (3) Abnahme des Polymerisationsgrads.

Reaktionen unter Erhalt des Polymerisationsgrads werden *polymeranaloge Umsetzungen* genannt. Hier reagieren funktionelle Gruppen in oder am Ende der Polymerkette intermolekular mit anderen Molekülen oder intramolekular mit derselben Kette. Technisch wichtig sind Umsetzungen von Cellulose zu Celluloseacetat, Cellulosenitrat (Kollodium, Schießbaumwolle, Filme, Lacke) und Cellulosexanthogenat (Viskose). Auch Ionenaustauscherharze und Merrifield-Harze zur Peptidsynthese werden durch polymeranaloge Umsetzungen funktioneller Seitengruppen erhalten. Ebenso gelingt die Herstellung von synthetischen Polymeren, die auf direktem Wege aus den entsprechenden Monomeren nicht zugänglich sind (z. B. Polyvinylalkohol) durch polymeranaloge Umsetzungen.

Reaktionen unter Vergrößerung des Polymerisationsgrads werden *Aufbaureaktionen* genannt. Sie verlaufen naturgemäß lediglich intermolekular mit funktionellen Gruppen an oder am Ende der Polymerkette. Aufbaureaktionen an der Hauptkette mit monofunktionellen Agentien führen zu „Pfcopolymeren“, mit multifunktionellen Agentien zur Vernetzung. Aufbaureaktionen am Ende einer Polymerkette führen zu „Blockcopolymeren“.

Reaktionen unter Verkleinerung des Polymerisationsgrads heißen *Abbaureaktionen*. Hierbei handelt es sich um gezielt oder ungezielt ablaufende Reaktionen chemischer, photochemischer, thermischer oder mechanochemischer Natur. Hierzu zählen chemische und photochemische Alterungsprozesse von Polymeren, analytischer Polymerabbau und Depolymerisationsreaktionen.

Chemische Reaktionen unter gängigen Bedingungen verlaufen meist nicht mit vollständigem Umsatz. In der niedermolekularen Chemie erreicht man die Isolierung des Reaktionsprodukts durch Trennung von der Ausgangssubstanz. Nicht so in der makromolekularen Chemie: Hier befinden sich die Gruppen des Produkts und Edukts an einer Polymerkette und sind nicht trennbar. Man erhält Copolymere.

Für das Vermögen eines Makromoleküls, Reaktionen einzugehen, ist die Art seines Zustands bzw. seiner Verteilung im Reaktionsmedium maßgebend. In einem *guten Lösemittel* unterscheidet sich eine Reaktion am Makromolekül von der gleichen Reaktion am niedermolekularen Analogon nur dann,

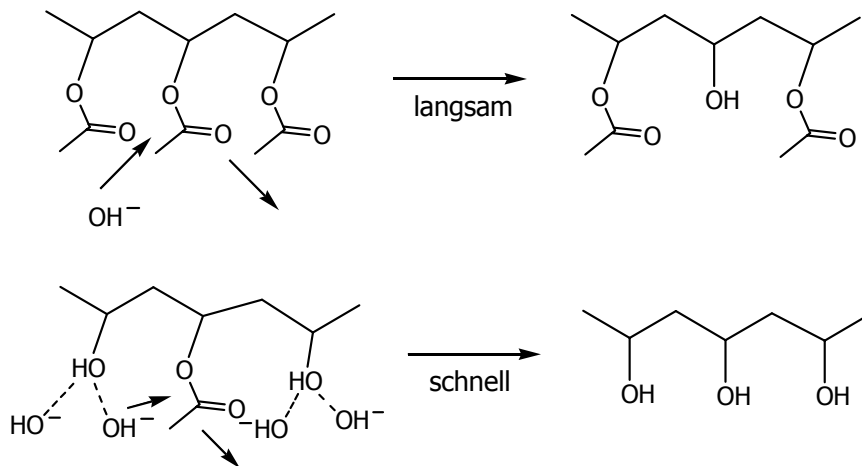
- (1) wenn „Nachbargruppeneffekte“ vorhanden sind, d.h. wenn sich die funktionelle Gruppe im Makromolekül in ihrer konstitutionellen und stereochemischen Umgebung von derjenigen in der niedermolekularen Vergleichssubstanz unterscheidet;
- (2) wenn Nebenreaktionen ablaufen; diese führen in der niedermolekularen Chemie lediglich zu einer verminderten Ausbeute an isolierbarem Produkt. Am Makromolekül entsteht ein chemisch nicht einheitliches Produkt, was bei hohem Anteil an Nebenreaktionen zu einem Copolymer führt;
- (3) wenn der Umsatz nur gering bis mittelgroß ist; auch hier handelt es sich bei dem makromolekularen Produkt um ein Copolymer.

In einem *schlechten Lösemittel* kommen aufgrund des höheren Knäuelungsgrads intramolekulare Ringschlussreaktionen hinzu.

Ist das Polymer *unlöslich*, sind nur Oberflächenreaktionen möglich. Ist das Polymer im Reaktionsmedium *gequollen*, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen in den Poren der Polymermatrix ab. Die Verhältnisse können sich bei Veränderung der Quellbarkeit oder evtl. Unlöslichkeit durch neu eingeführte Gruppen komplizieren. In partiell kristallinen Polymeren finden zudem Reaktionen praktisch nur in den amorphen Bereichen statt, da Diffusionsvorgänge im kristallinen Bereich sehr langsam sind.

Während im Fall der Reaktion von niedermolekularen Verbindungen alle Reaktionsteilnehmer bei ausreichender Verdünnung einen ungehinderten Zugang zum Reaktionsort haben, sorgt die Konformation der Makromoleküle bei polymeranalogen Umsetzungen in Lösung oder Schmelze für eine Vielzahl von Effekten.

Der am häufigsten diskutierte Effekt ist der bereits erwähnte „Nachbargruppeneffekt“, der sowohl zu einer deutlichen Erhöhung als auch zu einer Erniedrigung der Reaktivität von Positionen in der Polymerkette in Abhängigkeit von der chemischen Struktur benachbarter Gruppen führen kann [69]. Sakura fand im Fall der Hydrolyse von Polyvinylacetat zum Polyvinylalkohol eine etwa 100 mal niedrigere Reaktivität beim Vergleich von Acetatgruppen, die ausschließlich von weiteren Acetatgruppen umgeben sind, mit solchen Acetatgruppen, die zwischen zwei Hydroxylgruppen plaziert sind [70].



Schema 6. „Nachbargruppeneffekt“ bei der Verseifung von Polyvinylacetat

Die Ursache liegt in diesem Fall in der lokalen Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration am Ort bereits verseifter Gruppen aufgrund der Wechselwirkung gebundener Alkoholgruppen mit freien Hydroxylionen.

Ein wichtiger Aspekt bei polymeranalogen Umwandlungsreaktionen ist, dass wegen der verschiedenen „Polymer-Effekte“ der Umsetzungsgrad in der Regel unter 100% bleibt und oft sogar wesentlich unter dieser Marke liegt. In manchen Fällen ist dies technisch erwünscht, da man zur Erzielung bestimmter Materialeigenschaften auf diese Weise die Zusammensetzung von Co- oder Terpolymeren gezielt variieren beziehungsweise einstellen kann.

2.5.2 Aktivesterpolymere

Der Einsatz von Aktivestern und von Kupplungsreagenzien hat die Synthese von Peptiden in unvorhergesehenem Maß bereichert [71]. Verschiedene Typen von Aktivestern sind beschrieben worden: Thiophenylester sind von Wieland vorgestellt worden [72]. Swyzer hat von aktivierten Methylestern berichtet [73]; Farrington, Kenner und Turner haben über Nitrophenylester publiziert [74]. Neuartige Aktivester, O-Acyl Derivate von Hydroxylaminen, beispielsweise *N*-Hydroxysuccinimid, und viele andere Arylester mit elektronenziehenden Substituenten am aromatischen Kern sind danach untersucht worden. Von diesen Aktivestern haben sich die Pentachlorphenylester, die von Kupryszewski vorgestellt wurden, durch eine hohe Reaktivität ausgezeichnet. Sie haben allerdings den Nachteil, dass sie eine sterisch anspruchsvolle, weil raumfüllende Abgangsgruppe besitzen [75]. Demzufolge sind diese Ester weniger gut für einen Einsatz, beispielsweise in der Festphasen-Peptid-Synthese, geeignet. Ein logischer Schritt zur Behebung dieses Nachteils war der Austausch der fünf Chlor-Atome gegen Fluor. Dies führte zur Darstellung eines leistungsstarken Aktivesters mit wenig sterischer Hinderung, der seine Reaktivität auch in der Matrix, die in der Festphasensynthese eingesetzt wird, nicht verliert [76].

Jeder Prozess, der die chemische Modifizierung eines Materials zur Folge haben soll, basiert auf der Reaktion einer funktionellen Gruppe mit einer anderen, die zur Ausbildung einer kovalenten Bindung führt. Reaktive Gruppen, die in der Lage sind mit angreifenden Molekülen, welche Aminogruppen enthalten, zu reagieren, werden heutzutage am häufigsten eingesetzt. Ein Amin-coupling-Prozess kann eingesetzt werden, um nahezu alle Proteine oder Peptide zu binden. Die vielfach durchgeführten Reaktionen zur Modifizierung von Aminen sind entweder Acylierung oder Alkylierung. Viele dieser Umsetzungen erfolgen schnell und geben in guter Ausbeute stabile Amid- oder sekundäre Amin-Bindungen.

Der *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) Ester ist das vielleicht gebräuchlichste Reagenz zur Acylierung eines Amins. NHS-Ester wurden zuerst als reaktive Enden von funktionellen Vernetzern eingeführt (Bragg, Hou, 1975; Lomant, Fairbanks, 1976). Heute besteht die überwiegende Mehrzahl von käuflichen Reagentien zur Acylierung eines Amins aus NHS-Estern [77]. NHS-Ester können durch Reaktion von Carboxylaten mit NHS in Gegenwart von Carbodiimid dargestellt werden. Alternativ kann auch das Carbonsäurehalogenid direkt mit NHS in Gegenwart einer Hilfsbase zum Aktivester umgesetzt werden. Um stabile Derivate des NHS-Esters zu erhalten, muss die Reaktion in wasserfreien Medien stattfinden, da ansonsten die Gefahr der Hydrolyse des Esters besteht. NHS-Ester haben eine Halbwertszeit in der Größenordnung von Stunden im Fall der Reaktion unter physiologischen pH-Wert Bedingungen. Die Hydro-

lyse und Reaktivität gegenüber Aminen vergrößern sich bei Erhöhung des pH-Werts: Bei 0°C und pH 7 beträgt die Halbwertszeit der Reaktion vier bis fünf Stunden (Lomant, Fairbanks, 1976), während sie sich bei 25°C und pH 8 auf etwa eine Stunde reduziert (Staros, 1988).

Neben den NHS-Estern gibt es eine Vielzahl weiterer Aktivester: Besonders in der Peptidsynthese haben sich Ester des Pentafluorphenols bewährt [78]. Sie sind ähnlich nützlich wie NHS-Ester zur Acylierung von N- und O-Funktionalitäten unter milden Bedingungen. Pentafluorphenylacetat beispielsweise reagiert in hohen Ausbeuten mit primären und sekundären Aminen zu den entsprechenden N-Acylierungsprodukten [79].

Überraschenderweise haben die Acrylate des Pentafluorphenols keinen Einzug in die Polymerchemie gefunden. Es gibt nur eine Publikation, die sich mit der Synthese von Pentafluorphenylacrylat und dessen Polymerisation in Substanz beschäftigt [80]. Das erhaltene Polymer war komplett unlöslich und es konnten keine Daten zur Charakterisierung gewonnen werden. Die fluorierten Aktivester besitzen jedoch im Vergleich zu anderen bekannten Systemen entscheidende Vorteile, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit erwähnt werden. Eine Auswahl von Aktivestermonomeren ist in Abbildung 3 zusammengestellt.

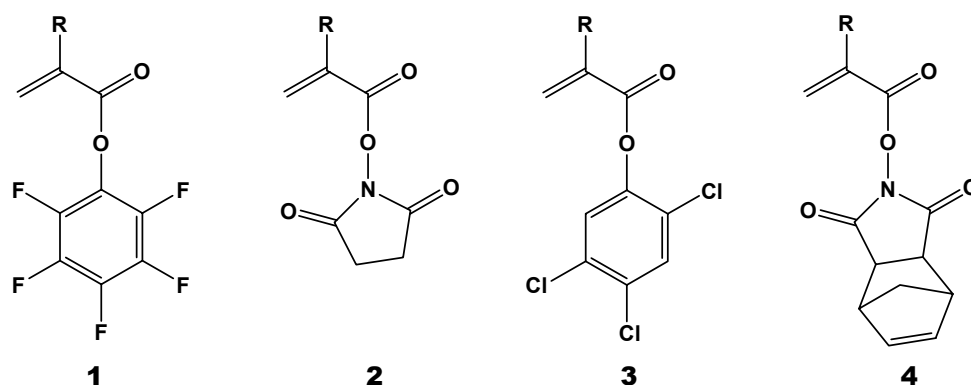


Abb. 3. Verschiedene Aktivestermonomere, R = H (Acrylate) und R = CH₃ (Methacrylate)

Als gebräuchliche polymere Aktivester finden die Acrylate und Methacrylate des *N*-Hydroxysuccinimids (NHS) **2** fast ausschließlich Verwendung [81]. Sie sind unter anderem für die erfolgreiche Darstellung von multifunktionalen Polyacrylamiden eingesetzt worden [82, 83]. Nichtsdestoweniger sind Poly(NHS-acrylate) schlecht löslich, eine Tatsache, die zur Synthese von neuartigen, besser löslichen Aktivesterpolymeren führte. Ringsdorf et al. haben weitere polymerisierbare Aktivestermonomere vorgestellt, die auf der Verwendung von Trichlorphenol- oder *N*-Hydroxybenztriazol-Resten basierten [84]. Dies brachte jedoch auch Nachteile mit sich: Trichlorphenol ist sehr toxisch, während Aktivestersysteme auf Basis von *N*-Hydroxybenztriazol empfindlich gegenüber Hydrolyse sind. Dies hat natürlich Konsequenzen für die Lagerbeständigkeit solcher Aktivester.

2.6 Oberflächenmodifizierung

Die Oberflächenbeschaffenheit eines Materials ist für viele seiner Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Die Beschichtung von Oberflächen mit dünnen und besonders ultradünnen Filmen (Filme von molekularer Dicke) ist in den letzten Jahren immer wichtiger geworden. Es wurden zahlreiche Verfahren entwickelt, welche die Untersuchung, Modifizierung und Strukturierung von Oberflächen möglich machen [85]. Polymere werden dabei erfolgreich auf Feldern wie Adhesion, Biomaterialien, Schutzschichten, Bekleidung, Mikroelektronik sowie thin-film-Technologie eingesetzt. Allgemein gesagt sind spezielle Oberflächeneigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Hydrophilie, Rauheit oder Leitfähigkeit für eine erfolgreiche Anwendung wichtig. Einfache Polymere (wie beispielsweise Polyethylen) besitzen sehr oft diese Oberflächeneigenschaften von Hause aus nicht; sie haben jedoch exzellente physikalische und chemische Festkörpereigenschaften und sind kostengünstig und relativ einfach herzustellen. Aus diesen Gründen spielen Techniken zur Oberflächenmodifizierung, die es erlauben diese relativ billigen Materialien in wertvolle Endprodukte zu überführen, eine immer wichtigere Rolle in der Industrie.

Der Vorteil von Polymeren zur Oberflächenmodifizierung liegt dabei darin, dass sich leicht verschiedene Funktionalitäten in einem Copolymer kombinieren lassen. Damit wird nur eine Molekülsorte zur Beschichtung benötigt. Bei der Modifizierung der Oberflächeneigenschaften mittels eines Gemisches aus mehreren niedermolekularen Bausteinen stellt sich dagegen oftmals das Problem, dass die Zusammensetzung der an der Oberfläche haftenden Schicht nicht identisch mit der des Ausgangsgemisches ist. Es kann durchaus vorkommen, dass verschiedene Moleküle unterschiedlich schnell an eine zu verändernde Oberfläche adsorbieren. Zudem wurde beobachtet, dass niedermolekulare Substanzen an der Oberfläche lateral häufig in getrennte Phasen separieren. Die Oberfläche ist damit nicht mehr – wie ursprünglich beabsichtigt – gleichmäßig bedeckt.

Diese Probleme können mit der Verwendung polymerer Materialien umgangen werden.

Industriell werden eine ganze Reihe von Verfahren angewendet, um Oberflächeneigenschaften mit Polymeren gezielt zu verändern: Neben dem „spin coating“, bei dem das Polymer in einem Lösemittel gelöst und diese Lösung anschließend auf einen sich drehenden planaren Träger aufgebracht wird, setzt man Verfahren wie Aufsprühen (Lackieren) oder das „dip coating“ ein, bei dem ein Werkstück durch Eintauchen und Herausziehen in eine Polymerschmelze mit einer Schicht überzogen wird [86]. Nachteil dieser Techniken ist, dass die Dicke und Homogenität der Polymerschicht schwierig einzustellen sind. Zudem bilden sich

zwischen Substrat und Polymer nur schwache Wechselwirkungen aus, so dass die Polymerfilme nachträglich vernetzt werden müssen, um ihre Stabilität zu erhöhen [87].

Eine weitere einfache Methode Polymerfilme zu erhalten besteht darin, die gezielte Adsorption auf Oberflächen zu nutzen. Die Adsorption gelöster hochmolekularer Verbindungen auf feste Grenzflächen unterscheidet sich charakteristisch von derjenigen niedermolekularer Substanzen. Niedermolekulare Stoffe bilden im allgemeinen mit der Oberfläche nur einen Kontakt aus und die Zahl der Kontakte pro Flächeneinheit bestimmt die Belegung. Knäuel-förmige Makromoleküle können jedoch mit der Unterlage sehr viele Kontakte ausbilden, so dass die Gestalt des adsorbierten Knäuelmoleküls je nach der Wechselwirkung Polymer/Unterlage, Polymer/Lösemittel, Polymer/Polymer und Unterlage/Polymer sehr verschieden sein kann (siehe Abbildung 4) [88].

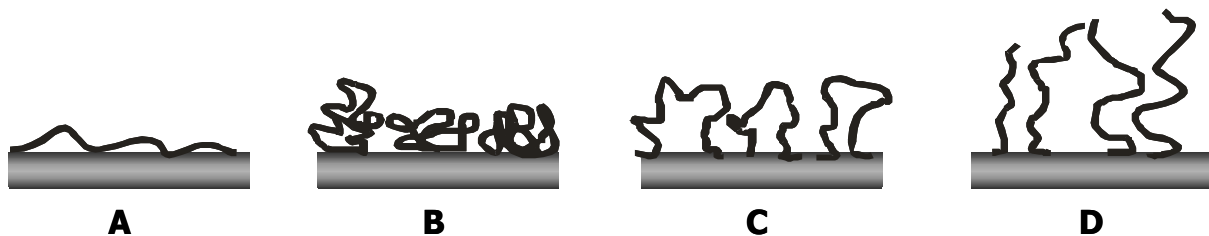


Abb. 4. Modellvorstellungen zur Adsorption von Knäuelmolekülen auf feste Oberflächen:
 A = zweidimensionales Knäuel, B = dreidimensionales Knäuel, C = Schlaufen,
 D = Bürsten

Zahl und Anordnung der adsorbierten Segmente führt zu einer bestimmten Makrokonformation, eine bestimmte Makrokonformation wiederum zu einer bestimmten Dicke und Polymerkonzentration in der adsorbierten Schicht. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich je nach Konzentration und Molmasse des Polymers in Minuten bis Stunden ein. Dabei steigt die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge des Polymers und die Dicke der Adsorptionsschicht bis zu konstanten Endwerten an. Je höher die Ausgangskonzentration der Lösung ist, desto größer ist auch die Schichtdicke und die pro Flächeneinheit adsorbierte Masse. Bei niedrigen Ausgangskonzentrationen adsorbieren die Makromoleküle zunächst dreidimensional (B in Abbildung 4) und spreiten sich mit zunehmender Zeit immer mehr zweidimensional (A in Abbildung 4) auf der Oberfläche aus. Bei höheren Konzentrationen der Polymerlösung konkurrieren mehr Polymermoleküle um die Oberfläche: Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts dauert länger und die Schichtdicken sind größer. Die Adsorption ist umso stärker, je schlechter das Lösemittel für das Polymer ist. Aus einem zu guten Lösemittel kann man mitunter gar keine Adsorption auf eine Oberfläche feststellen.

Die bisher besprochenen Polymerfilme haften aufgrund schwacher physikalischer Wechselwirkungen, wie van-der-Waals oder elektrostatischen Wechselwirkungen, auf dem Substrat.

Man spricht von **Physisorption**. Die adsorbierten Polymere können jedoch trotzdem stark auf der Oberfläche des Trägers haften, da die Summe der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen adsorbierten Polymersegmenten und der Oberfläche durchaus groß sein kann. Dennoch können sich vor allem bei hydrophilen Substraten kleine hydrophile Moleküle (H_2O aus der Luft) zwischen Polymer und Träger einlagern und das Polymer von der Oberfläche ablösen. Diese Probleme umgeht man, wenn zwischen adsorbiertem Polymer und Trägeroberfläche kovalente Bindungen bestehen. Dieser Fall wird als **Chemisorption** bezeichnet. Für die kovalente Bindung eines Polymers an die Oberfläche eines Trägermaterials existieren zwei unterschiedliche Verfahren: Zunächst lässt sich die Oberfläche des Trägers durch Einsatz niedermolekularer Moleküle funktionalisieren. Diese müssen so beschaffen sein, dass sie einerseits eine kovalente Bindung zum Träger eingehen, andererseits aber noch eine reaktive Gruppe besitzen, an die das Polymer mittels polymeranaloger Umsetzung gebunden werden kann.

Die Alternative besteht darin, das Polymer selbst mit reaktiven Gruppen auszustatten, die wie ein Anker auf der Oberfläche des Trägers anbinden. Sollen zusätzlich noch Einheiten im Polymer vorhanden sein, die beispielsweise die Hydrophilie oder Hydrophobie der beschichteten Oberfläche verändern sollen, so wird schnell deutlich, dass man mittels polymeranaloger Reaktionen alle diese Funktionalitäten auf einfache Weise in einem Polymer vereinigen kann.

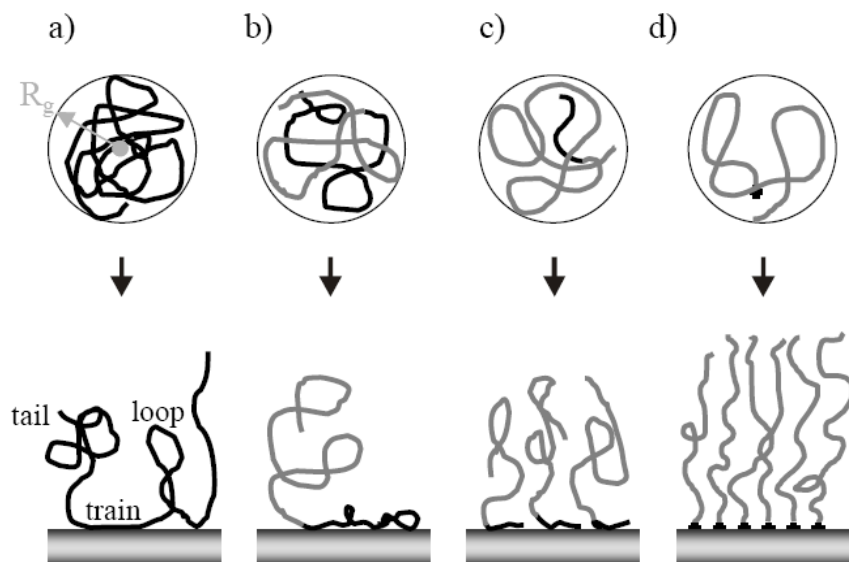


Abb. 5. a) Adsorbiertes Polymer, b) Blockcopolymer mit langem Adsorptionsblock, c) Blockcopolymer mit kurzem Adsorptionsblock, d) Polymer mit einem Adsorptionspunkt

Neben den bisher beschriebenen Methoden, bei denen Polymere auf die Oberfläche eines geeigneten Substrats aufgebracht werden (Abbildung 5) („grafting to“), gibt es auch die Möglichkeit, Polymere von der Oberfläche wachsen zu lassen („grafting from“). Eine dieser

Methoden ist die Plasmapolymerisation, bei der die zu behandelnde Oberfläche in eine durch Unterdruck erzeugte Gasphase eines entsprechenden Monomers gebracht wird. Durch elektrische Entladung werden Radikale im Monomer und auf der Oberfläche erzeugt, die dann die Polymerisation starten. Dieser Prozess verläuft jedoch relativ undefiniert ab. Eine weitere, mehr definiert ablaufende „grafting from“-Methode, besteht in der Funktionalisierung der Substratoberfläche mit einem Polymerisationsinitiator durch Selbstorganisationsprozess. Dieser immobilisierte Initiator kann durch thermische oder photochemische Initiierung eine radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere auslösen.

2.7 Polymerunterstützte Lipiddoppelschichten

Zellen in der Natur sind immer von einer Zellmembran umschlossen. Diese Membran legt die äußere Form und Dimension der Zelle fest und erlaubt einen Unterschied in der stofflichen Zusammensetzung und Konzentration innerhalb der Zelle zu deren Umgebung. Die Biomembran stellt einen präzisen selektiven Filter dar, der sowohl passiv als auch aktiv am Stofftransport beteiligt ist.

Einen Hauptbestandteil biologischer Membranen stellen die Lipide dar. Diese amphiphilen Moleküle bestehen in der Regel aus Glycerin, das an einer der drei Hydroxylgruppen eine Phosphorsäureestergruppe trägt und dessen restliche zwei Hydroxylgruppen mit langkettigen Fettsäuren verestert sind [89].

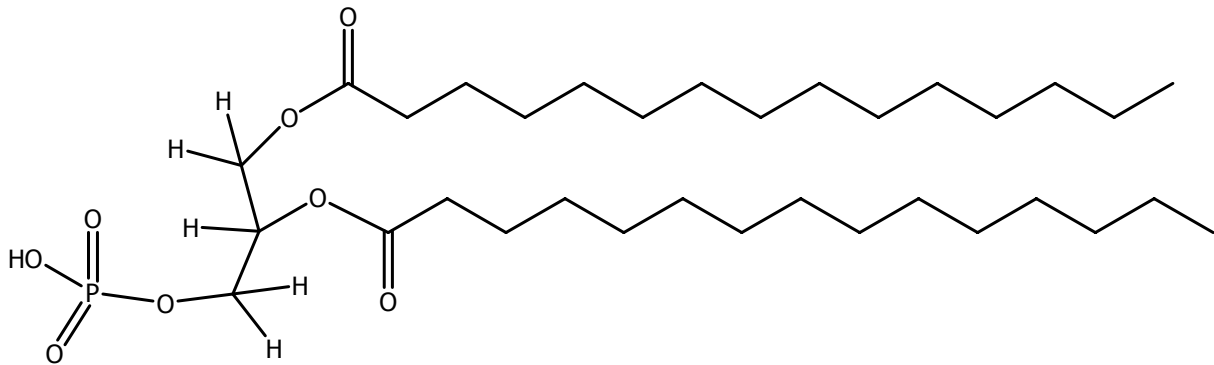


Abb. 6. Aufbau eines Lipids mit den hydrophoben Alkylresten der Fettsäuren und dem hydrophilen Phosphorsäureester

Erste Anzeichen für den Aufbau von Zellmembranen wurden bereits 1925 von *Gorter* und *Grendel* gefunden [90]. Sie beschrieben die Struktur der Zellmembran von roten Blutkörperchen als Doppelschicht von Phospholipiden. Die Membran selbst hat eine Gesamtdicke von ca. 40 Å. Diese setzt sich zusammen aus je zweimal 15 Å für die Alkylketten und 5 Å für die hydrophilen Kopfgruppen an den Membranoberflächen [91].

Der Begriff Modellmembran soll – im Gegensatz zur natürlichen Biomembran – diejenigen künstlichen Lipidmembranen beschreiben, die es zum Ziel haben, die Struktur, die Eigenschaften und die Funktionen von Biomembranen und deren Teilaspekte zu verstehen und nachzuahmen. Eine vollständige Simulation der ganzen Komplexität von biologischen Systemen ist dabei in absehbarer Zeit nicht möglich und die Modellmembransysteme sind darauf ausgerichtet, partiell diese Eigenschaften nachzuahmen.

Monoschichten entstehen beim Spreiten eines Lipids an einer Gas/Wasser-Grenzfläche und entsprechen formal der Hälfte der Lipiddoppelschicht einer Zellmembran [92]. Damit sind sie am weitesten entfernt vom Vorbild Biomembran. Monoschichtuntersuchungen können jedoch präzise Informationen über die molekulare Packung und Orientierung von Amphiphilen liefern, die über andere Modellmembranen nicht zugänglich sind. *Black Lipid Membranen* sind Lipiddoppelschichten, die ein Loch in einer Trennwand überspannend zwei wässrige Kompartimente voneinander trennen [93]. Sie sind ideal für elektrische Messungen geeignet, aus denen sich Rückschlüsse auf Membrankapazität, -dicke und -leitfähigkeit ziehen lassen. Man erhält somit Aussagen über die Transportvorgänge durch Lipidmembranen [94]. Substratunterstützte Lipiddoppelschichten („*supported bilayers*“) [95] entstehen durch wiederholte Deposition von Monoschichten oder durch Vesikelfusion. Bei *Liposomen* oder *Vesikeln* handelt es sich um sphärisch geschlossene Lipiddoppelschichten, die in Analogie zur Zellmembran ein wässriges Kompartiment umschließen. In Abhängigkeit von der verwendeten Präparationsmethode entstehen vollkommen verschiedene Systeme, die sich sowohl im Durchmesser (20 nm bis 100 μm) als auch in der Anzahl der Lamellen unterscheiden [96, 97].

Für unilamellare und multilamellare Vesikel stehen aufgrund ihrer kugelförmigen Geometrie nur sehr wenige Charakterisierungsmethoden und Messverfahren zur Verfügung. Dagegen ist die Bandbreite an verschiedenen Analysemethoden an planaren substratgestützten Systemen bedeutend größer, insbesondere wenn es sich dabei um ein metallisches bzw. halbleitendes Substrat oder um ein optisch transparentes Substrat handelt. Über Langmuir-Blodgett-Transfer (LB-Transfer) ist es möglich, eine Lipidmonolage auf hydrophile Substrate wie Glas oder oberflächenoxidiertes Silizium zu übertragen [98]. Die zweite Moleküllage kann im Anschluss beispielsweise über einen Langmuir-Schäfer-Transfer aufgebracht werden. Man erhält sogenannte „unterstützte Lipidmembranen“.

Für einige Experimente sind diese unterstützten Membranen gut geeignet. Für größere Transmembranproteine ist der Abstand zwischen Membran und Substrat allerdings viel zu gering, weshalb diese unspezifisch an die Substratoberfläche adsorbieren und dabei denaturieren können [99, 100]. Außerdem sind die Lipide in der unteren Membranhälfte auf einem planaren Substrat stark durch dessen Oberflächenmorphologie (Rauigkeit) beeinflusst und weisen daher eine eingeschränkte Mobilität auf [101, 102]. Ein weiteres Problem dieser Modellmembranen ist die geringe Stabilität. Als Lösung der Probleme wurde von Sackmann [103] und Ringsdorf [104] vorgeschlagen, eine weiche hydrophile Polymerschicht zwischen der fluiden Membran und dem harten Substrat einzuführen. Auf diesem Weg wird die Lipid-

doppelschicht durch eine dünne Polymerschicht weiter vom Substrat abgehoben; gleichzeitig wird die Oberflächenrauigkeit des Substrats ausgeglichen.

Ein Konzept für den Aufbau von polymerunterstützten Lipidmembranen verwendet Polymere, in die Lipidgruppen eingebaut sind, sogenannte Lipopolymere [105]. Die Polymerkette wird dabei an beiden Enden funktionalisiert. Das eine Ende trägt die Lipidfunktion, welche durch Inkorporation in die Membran die Stabilität gewährleisten soll. Das andere Ende der Polymerkette soll die oberflächenreaktive Gruppe zur Fixierung an das feste Substrat tragen. Auf diesem Weg können definierte Membranmodelle erzeugt werden, in denen der Abstand zwischen Membran und Substrat und damit die Dicke des Wasserreservoirs über die Länge der hydrophilen Polymerkette eingestellt werden kann (siehe Abbildung 7).

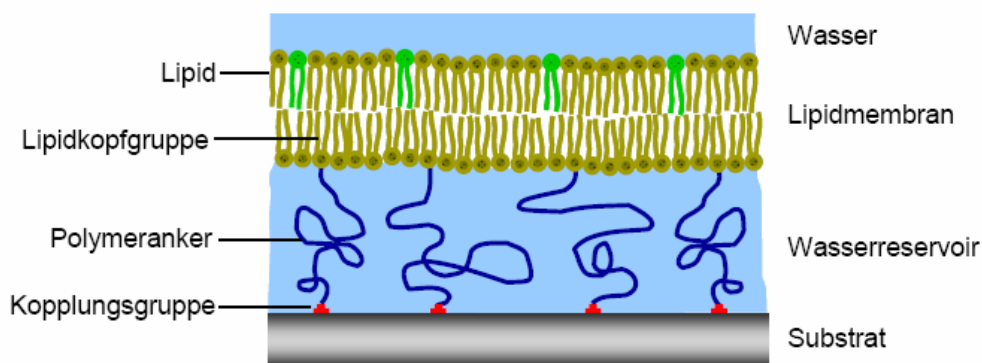


Abb. 7. Modell einer polymerunterstützten Lipidmembran

Zusammengefasst werden an das Polymer folgende Anforderungen gestellt:

Es soll

- (1) einen hydrophilen, weichen Polymerfilm ausbilden,
- (2) auf dem anorganischen Substrat mittels geeigneter Ankergruppen adsorbieren,
- (3) lipophile Gruppen enthalten, die in die Membran inkorporiert werden und diese aufgrund des hydrophoben Effekts stabilisieren.

Polymere mit SH-Endgruppe lassen sich ebenso wie Alkanthiole oder die entsprechenden Disulfide einfach und definiert aus verschiedenen Lösemitteln auf Goldoberflächen adsorbieren. Die hohe Affinität des Schwefels zu Gold führt zu einer relativ hohen Stabilität der Monolagen [106]. Über die Art der Bindung zwischen Gold und Schwefel hat es in der Literatur viele Diskussionen gegeben. Inzwischen ist man sich aber relativ sicher, dass sowohl Thiole als auch Disulfidgruppen zu einer stark polarisierten kovalenten Gold-Schwefelbindung führen [107].

2.8 Nanotechnologie

2.8.1 Nanopartikel

Nanopartikel spielen eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung neuer Materialien. Ursache hierfür ist, dass bei Partikeln im Größenbereich von 1 bis 100 nm die chemischen und physikalischen Eigenschaften häufig signifikante Unterschiede gegenüber dem grobkörnigen Festkörper aufweisen. Metalloxide spielen dabei eine herausragende Rolle. Um jedoch Nanopartikel mit definierter Form, Größe und Kristallinität zu erhalten, müssen neue Synthesansätze entwickelt werden. Außerdem stellt die Kleinheit der Partikel hohe Anforderungen an die Analytik.

Historisch gesehen ist Nanotechnologie eigentlich nicht neu [108]. Etruskische Frauen nutzten ein Tonmaterial mit kleinen Partikeln, etwa 100 nm groß, für kosmetische Zwecke. Bei der Härtung von Schwertschneiden entstehen durch das Schmieden bei hohen Temperaturen Nanopartikel aus Kohlenstoff und führen zu besonders widerstandsfähigen und belastbaren Schneiden.

Sowohl die kontrollierte Synthese als auch das gezielte Anordnen der Nanopartikel liefert Materialien mit verbesserten oder aber komplett neuen Eigenschaften, ohne dass dabei die Zusammensetzung des Materials notwendigerweise geändert werden muss.

Das Auftreten veränderter Eigenschaften von Nanopartikeln im Vergleich zum grobkörnigen Pendant liegt in der Tatsache, dass die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen immer größer wird, je kleiner die Partikel werden. Nanopartikel von 10 nm Durchmesser haben zum Beispiel 20% aller Atome an der Oberfläche, Partikel mit 2 nm schon 80% [109]. Als Folge davon werden die Eigenschaften der Nanopartikel vor allem von den Atomen an ihrer Oberfläche bestimmt, und nicht mehr vom Teilcheninneren wie beim ausgedehnten Festkörper. Die sich daraus ergebenden charakteristischen Effekte machen Nanopartikel vielversprechend für eine ganze Reihe bestimmter Anwendungen. So führt die hohe spezifische Oberfläche dazu, dass Nanopartikel hervorragend als Adsorptionsmittel, Katalysatoren und Sensoren geeignet sind [110]. Außerdem hat ein abnehmender Partikelradius eine Schmelzpunktserniedrigung zur Folge. Dies wiederum führt zu tieferen Sintertemperaturen, ein Effekt, der große Bedeutung bei der Herstellung von Keramiken hat [111, 112].

In den letzten Jahren hat sich der Schwerpunkt in der Nanochemie von der reinen Nanopartikelsynthese eher in Richtung Nanopartikelanordnung („Assembly“) und Konstruktion von hierarchisch aufgebauten Funktionseinheiten, so genannten „Nanodevices“, bewegt [113, 114].

2.8.2 Analyse von Nanoteilchen

Um Strukturen im Bereich von einigen Nanometern zu charakterisieren, ist ein erheblicher technischer Aufwand notwendig [115]. Eine große Herausforderung besteht in der Variabilität der Nanopartikel, die sich in Form, Größe, Zusammensetzung und Struktur stark unterscheiden können. Bei vielen Analysemethoden misst man dabei nur Durchschnittswerte einer großen Ansammlung von Nanopartikeln und nicht die Eigenschaften eines einzelnen Teilchens. Das wäre aber für ein grundlegendes Verständnis der Beziehung von Partikelgrößen und Eigenschaften wichtig. Sowohl Röntgen- als auch Neutronenbeugungsmethoden können bei der Strukturanalyse von Nanopartikeln hilfreich sein, aber wegen der Kleinheit der Teilchen kommen vor allem mikroskopische Analysemethoden wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) zum Einsatz. Den Grundstein hierfür legten die IBM-Wissenschaftler um Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1981 mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops [116]. Die mit dem Nobelpreis in Physik 1986 ausgezeichnete Erfindung konnte erstmals einzelne Atome einer Oberfläche sichtbar machen. STM Messungen liefern somit dreidimensionale Bilder von Oberflächen mit atomarer Auflösung. TEM ist einzigartig, weil sie die direkte Verteilung der Atome im Nanopartikel im Realraum zeigt. Außerdem kann TEM mit anderen analytischen Methoden wie energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) und Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) gekoppelt werden, um so zusätzliche Informationen über die in der Probe enthaltenen Elemente mit hoher Ortsauflösung zu bekommen. Dies bedeutet, dass TEM im besten Fall die volle strukturelle Charakterisierung eines einzelnen Nanopartikels erlaubt.

2.8.3 Synthese von Nanopartikeln und ihre Anwendungen

Die wässrige Nanopartikelsynthese fand ihren Anfang in der Kolloidchemie, die sich seit Jahrzehnten mit Teilchen der Größenordnung von 1 bis 500 nm beschäftigt. Daraus entwickelte sich eines der vielfältigsten Herstellungsverfahren für Metalloxide, der so genannte Sol-Gel Prozess [117]. Typischerweise wird dabei ein Metalloxid-Vorläufer, meistens ein Metallhalogenid oder ein Metallalkoxid, mittels Hydrolyse über ein Sol in ein Gel überführt. Anschließende Temperaturbehandlung resultiert in der Bildung des entsprechenden Metalloxids. Obwohl dieser Prozess gut verstanden und auch häufig angewendet worden ist, birgt er für die Nanopartikelsynthese einige Nachteile: Metallalkoxide sind außerordentlich reaktiv gegenüber Wasser, so dass sich der Hydrolyseschritt nur schwer kontrollieren lässt. Um die Reproduzierbarkeit der Nanopartikelsynthese zu gewährleisten, müssen Parameter wie pH-Wert, Temperatur und Konzentrationen genauestens konstant gehalten werden. Der größte Nachteil hingegen ist wohl darin zu sehen, dass die erhaltenen Metalloxide meistens amorph

sind und eine postsynthetische Temperaturbehandlung nötig ist, um kristallines Material zu erhalten. Dabei ist die Gefahr jedoch groß, dass sich die Partikelform ändert und ein unkontrolliertes Kristallwachstum stattfindet. Um einige dieser Nachteile zu umgehen, konnten Synthesemethoden für Übergangsmetalloxide entwickelt werden, die nicht auf Reaktionen in wässrigen Systemen beruhen. Eine Möglichkeit dabei ist die Verwendung von Metallchloriden und Alkoholen. So ist es zum Beispiel möglich, durch die Reaktion von Titanchlorid TiCl_4 mit Benzylalkohol hochkristalline Titandioxid-Nanopartikel (Anatas) bei Temperaturen unter 100°C zu erhalten [118]. Da das Kristallwachstum sowohl von der Temperatur als auch vom Verhältnis $\text{TiCl}_4/\text{Benzylalkohol}$ abhängt, lässt sich die Teilchengröße zwischen 4 und 8 nm kontrollieren. Durch Zugabe geeigneter organischer Moleküle zum Reaktionsgemisch lässt sich außerdem die Löslichkeit der Titandioxid-Nanopartikel einstellen. So ist zum Beispiel nanokristallines Titandioxidpulver, das in Gegenwart von $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (Dopamin) hergestellt wurde, gut wasserlöslich [119].

Mit einem höheren Reflektionsvermögen als ein Diamant, ist Titandioxid *das* Weißpigment mit unerreicht hohem Weißheitsgrad. Titandioxid Rutil-Pigmente sorgen in Kunststoffen von Fensterprofilen, Gartenmöbeln, Haushaltsgegenständen (Toastergehäuse, Bügeleisengehäuse etc.), aber auch in Kunststoffteilen für die Automobilindustrie und in Farben und Lacken auf Kunststoffbasis für hohe Weißheitsgrade oder Farbtintensitäten. Diese Beispiele zeigen, dass Metalloxide aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind und dass sie ein immenses Potenzial haben, in zukunftssträchtigen Technologien wie Energiespeicherung und -umwandlung, wie auch in der Medizin und in der Nanotechnologie eine entscheidende Rolle zu spielen.

3. Motivation und Zielsetzung

Oberflächeneigenschaften wie Haftung, Hydrophilie oder Leitfähigkeit sind wichtige Faktoren für die erfolgreiche Anwendung eines Materials. Eine gezielte Beeinflussung dieser Eigenschaften ist daher von besonderer Bedeutung. Bei der Verwendung niedermolekularer Substanzen zur Oberflächenmodifizierung stellt sich jedoch oft das Problem, dass diese unterschiedlich schnell an die Oberfläche adsorbieren oder an der Oberfläche lateral in verschiedene Phasen separieren. Die Oberfläche wird dann nicht mehr gleichmäßig beschichtet. Der Vorteil bei der Verwendung von polymeren Materialien zur Oberflächenmodifizierung liegt darin, dass sich verschiedene Funktionalitäten in Copolymeren kombinieren lassen, mit denen dann die Oberfläche gleichmäßig bedeckt werden kann.

Für die Oberflächenmodifizierung und speziell für die Herstellung von Hybridmaterialien, die durch Kombination von anorganischen Oberflächen mit organischen Makromolekülen entstehen, sind Polymere notwendig, die mehrere Funktionseinheiten besitzen (Ankergruppen zum Anbinden an die Oberfläche, Farbstoffe, Seitenketten zur besseren Löslichkeit des beschichteten Materials, biologisch aktive Gruppen,...). Um diese multifunktionalen Polymere zu synthetisieren könnte man eine Mischung der entsprechenden funktionalen Monomere polymerisieren. Dabei treten jedoch folgende Probleme auf:

- Nicht alle Monomere lassen sich beliebig miteinander copolymerisieren.
- Die Synthese der benötigten Monomere ist oft aufwendig oder nahezu unmöglich.
- Die Polymerisationsbedingungen müssen jedes Mal neu optimiert werden, wenn beispielsweise Copolymere verschiedener Zusammensetzung hergestellt werden sollen.

Diese Probleme können prinzipiell umgangen werden, wenn als Edukte Polymere mit reaktiven Einheiten verwendet werden. Eine aufwendige Copolymerisation verschieden funktioneller Monomere wäre bei Verwendung geeigneter Aktivesterpolymere nicht mehr nötig, da funktionelle Einheiten mittels polymeranaloger Reaktionen in beliebigem Verhältnis in das Polymer eingebaut werden könnten. Zudem könnten Eigenschaften wie Kettenlänge und Polydispersität des multifunktionalen Produktpolymers durch das verwendete Aktivesterpolymer vorgegeben werden. Um diese für ein Polymer charakteristischen Eigenschaften zu beeinflussen, bietet es sich an, auf kontrollierte Polymerisationstechniken zurückzugreifen. Man erhält auf diese Weise Polymerketten mit definierten Endgruppen und besitzt zudem prinzipiell die Möglichkeit, Blockcopolymere mit reaktiven Blöcken herzustellen.

Im Hinblick auf die gezielte Modifizierung von Oberflächen mit funktionellen Polymeren sollen im Rahmen dieser Arbeit folgende Aspekte untersucht werden:

1. Synthese und Polymerisation von Aktivstermonomeren auf Acrylat- und Methacrylatbasis
2. Untersuchung der Reaktivität der entsprechenden Aktivsterpolymere
3. Kontrollierte Polymerisation der Aktivstermonomere mittels RAFT-Prozess, um gezielt zu α,ω -endfunktionalisierten Polymeren zu gelangen und reaktive Blockcopolymere herzustellen
4. Umsetzung der durch den RAFT-Prozess α,ω -endfunktionalisierten Aktivsterpolymere zu oberflächenaktiven Polymeren, die zum Aufbau von polymerunterstützten Lipidmembranen verwendet werden sollen
5. Synthese multifunktionaler Polymere zur Oberflächenmodifizierung von anorganischen Nanopartikeln ausgehend von Aktivsterpolymeren und Anordnung der so funktionalisierten Nanopartikel zu definierten Aggregaten

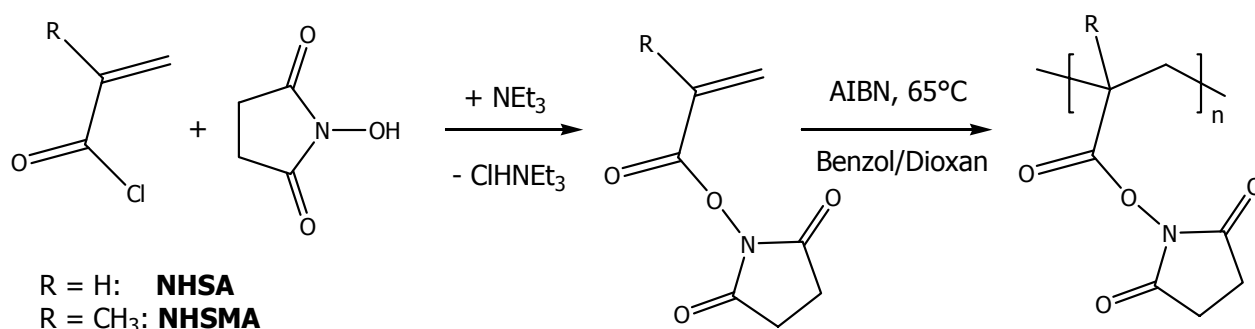
4. Allgemeiner Teil

4.1 Aktivesterpolymere und Reaktivität

Zum detaillierteren Verständnis ihrer Reaktivität wurden die Reaktionen von Poly(Pentafluorphenylacrylat) **poly(PFA)** und Poly(Pentafluorphenylmethacrylat) **poly(PFMA)** mit Nucleophilen mittels NMR- und zeitabhängiger FT-IR-Analyse verfolgt. Als Referenz-Material dienten Poly(*N*-Acryloxysuccinimid) **poly(NHSA)** und Poly(*N*-Methacryloxysuccinimid) **poly(NHSMA)**, die als Standard-Aktivesterpolymere bekannt sind. Zur Darstellung der Monomere und ihrer entsprechenden Polymere wurde folgendermaßen verfahren:

N-Acryloxysuccinimid wurde durch Veresterung von NHS mit Acrylsäurechlorid dargestellt. Der sich dabei bildende Chlorwasserstoff wurde von der Hilfsbase Triethylamin abgefangen. Anschließend wurden das Triethylaminhydrochlorid sowie nicht umgesetztes Säurechlorid durch Ausschütteln gegen Wasser entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde das reine Monomer in 45-prozentiger Ausbeute erhalten. Auf analoge Weise konnte *N*-Methacryloxysuccinimid in 50-prozentiger Ausbeute dargestellt werden [120].

Beide Monomere ließen sich in einem Benzol/ Dioxan-Gemisch (1:2) mit AIBN bei 65°C polymerisieren. Die Polymere wurden zur Isolierung in Ether gefällt, zentrifugiert und getrocknet.

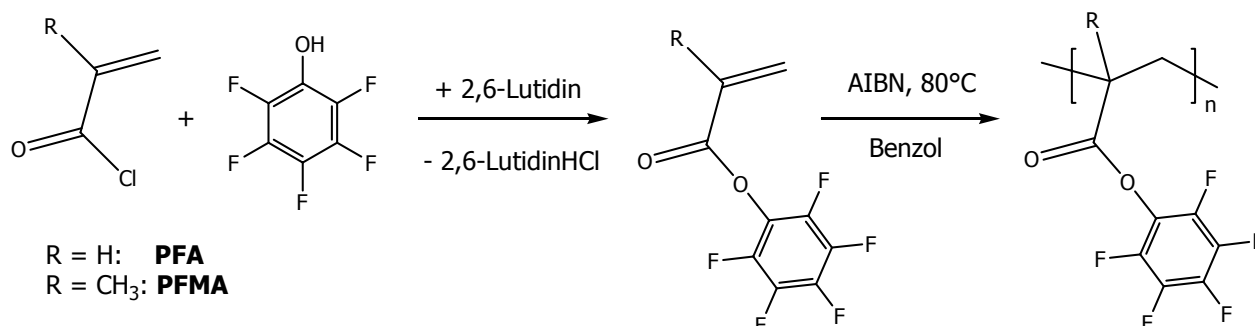


Schema 7. Darstellung von **NHSA** und **NHSMA** und deren Polymere **poly(NHSA)**, **poly(NHSMA)**

Die Darstellung der Pentafluorphenylester gelang durch Reaktion von Acrylsäurechlorid (bzw. Methacrylsäurechlorid) mit Pentafluorphenol. Entstehendes HCl wurde mit 2,6-Lutidin abgefangen. Diese sterisch gehinderte Base wurde eingesetzt, um eine *in situ*-Polymerisation zu verhindern, wie sie bei Verwendung von Pyridin beobachtet worden ist [121].

Das Monomer konnte durch Vakuumdestillation gereinigt werden und waren danach ¹H- und ¹⁹F-NMR rein.

Beide Monomere wurden bei 80°C in Benzol (Verhältnis Monomer zu Benzol = 1:5) mit AIBN als Initiator frei radikalisch polymerisiert und anschließend in Methanol gefällt. Ebenso war die Polymerisation in Dioxan möglich. Die erhaltenen Polymere sind in den gängigen Lösemitteln wie Benzol, Toluol, DMF, Aceton, Chloroform oder THF gut löslich.



Schema 8. Synthese von **PFA** und **PFMA** und ihrer Polymere **poly(PFA)**, **poly(PFMA)**

Polymerisationen im größeren Maßstab (10 g Monomer) konnten ebenso erfolgreich durchgeführt werden und die Polymere zeigten bei Lagerung unter Stickstoff bei 0°C keinerlei Zeichen von Zersetzung über mehrere Wochen. Durch wiederholte Polymerisation der Monomere erhielt man im Fall des Polyacrylats **poly(PFA)** Polymere mit einem Massemittel M_w im Bereich von $24 \cdot 10^3$ g/mol bis $60 \cdot 10^3$ g/mol mit Polydispersitäten M_w/M_n zwischen 1,5 und 2 (siehe Tabelle 1). Der Mittelwert M_w wurde mittels Lichtstreuendetektor bestimmt. Für das Polymethacrylat **poly(PFMA)** ergaben sich Werte für das Massemittel M_w im Bereich von $34 \cdot 10^3$ g/mol bis $41 \cdot 10^3$ g/mol mit Polydispersitäten zwischen 1,4 und 2.

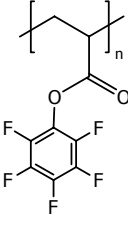
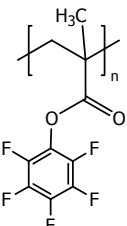
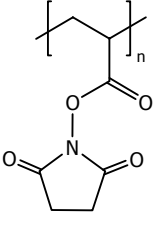
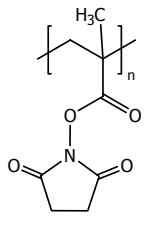
Tabelle 1. Erhaltene Molekulargewichte bei der wiederholt durchgeführten radikalischen Polymerisation von **PFA** und **PFMA**

| Struktur | Bezeichnung | M_n / g/mol | M_w / g/mol | PDI |
|----------|--------------------|---------------|---------------|------|
| | poly(PFA)1 | 20.600 | 35.600 | 1,73 |
| | poly(PFA)2 | 29.700 | 48.700 | 1,64 |
| | poly(PFA)3 | 15.880 | 24.300 | 1,53 |
| | poly(PFA)4 | 29.700 | 58.500 | 1,97 |
| | poly(PFA)5 | 35.060 | 59.600 | 1,70 |
| | poly(PFMA)1 | 24.080 | 34.200 | 1,42 |
| | poly(PFMA)2 | 21.000 | 40.900 | 1,95 |

Verglichen mit anderen polymeren Aktivestersystemen – insbesondere Estern auf Basis von *N*-Hydroxysuccinimid – besitzen Pentafluorphenylester folgende verbesserte Eigenschaften:

- Bessere Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln
- Einfache Analyse mittels ^{19}F -NMR (keine Verwendung von deuterierten Lösemitteln nötig)
- Es kommt zu keiner Überlagerung der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum mit Signalen anderer funktioneller Gruppen, wie dies im Fall des ^1H -NMR-Spektrums auftreten würde
- Die Molekulargewichtsverteilung kann mittels GPC in THF erfolgen.
- Die Monomere sind flüssig; damit ist die Reinigung des festen Polymers einfach
- Die Monomere und Polymere sind relativ ungiftig und lagerstabil über einen längeren Zeitraum ohne den Zusatz von Stabilisatoren

Tabelle 2. Eigenschaften der Aktivesterpolymere **poly(PFA)**, **poly(PFMA)**, **poly(NHSA)** und **poly(NHSMA)**

| | | | | |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| |  |  |  |  |
| M_w / g/mol | $24 \cdot 10^3$ bis $60 \cdot 10^3$ | $34 \cdot 10^3$ bis $41 \cdot 10^3$ | -- | -- |
| PDI | 1,5 bis 2 | 1,4 bis 2 | -- | -- |
| Löslich in | DMSO, DMF, Aceton, THF, Dioxan, Toluol, Benzol, CHCl_3 , CHCl_2 | DMSO, DMF, Aceton, THF, Dioxan, Toluol, Benzol, CHCl_3 , CHCl_2 | DMSO, DMF | DMSO, DMF |
| Nicht löslich in | Hexan, Ether, Methanol, <i>iso</i> - Propanol, Wasser | Hexan, Ether, Methanol, <i>iso</i> - Propanol, Wasser | Hexan, Aceton, THF, CHCl_3 , CHCl_2 , Ether, Methanol, <i>iso</i> -Propanol, Wasser | Hexan, Aceton, THF, CHCl_3 , CHCl_2 , Ether, Methanol, <i>iso</i> -Propanol, Wasser |

Zur quantitativen Analyse der Reaktivitäten wurden alle 4 Aktivesterpolymere in trockenem DMF gelöst und der vorbestimmte Anteil an Amin beziehungsweise Alkohol und Base (Triethylamin) zugegeben. Nach 24 Stunden bei 50°C wurden die Polymere isoliert und ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren gemessen. Die Umsatzbestimmung erfolgte im Fall der Poly(NHS-Ester) durch Vergleich der integrierten Signale des Polymerrückgrats mit denjenigen der Seitenkette im ^1H -NMR Spektrum. Im Fall der Poly(Pentafluorphenylester) wurde ein ^{19}F -NMR Spektrum mit der Referenzsubstanz $\text{Cl}_2\text{FCCF}_2\text{Cl}$ aufgenommen. Da die Masse der eingesetzten Referenzsubstanz ebenso bekannt ist, wie die eingewogene Menge Polymer, kann damit die Masse an nichtumgesetzten Polyreaktivergruppen und somit der Umsatz berechnet werden. Problem bei der Integration der Signale der Polymere waren die teilweise stark verbreiterten Banden und die damit verbundene Ungenauigkeit in den Werten des Integrals. Zudem ist die zur Referenzierung der Signale der Poly(Pentafluorphenylester) benutzte Vergleichssubstanz leicht flüchtig.

Die Ergebnisse dieser NMR-Analyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst [122].

Tabelle 3. Umsatz der polymeranalogen Reaktion bei 50°C in DMF für 24h (NMR-Analyse)

| | Zugegeben | poly(PFA)1 | poly(PFMA)1 | poly(NHSA) | poly(NHSMA) |
|----------------------------|-------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Hexylamin | 1 Äquiv. | 99% | 65% | 99% | 70% |
| <i>N</i> -Hexylmethylamin | 1 Äquiv. | 80% | 65% | 90% | 90% |
| Anilin | 1,5 Äquiv. | 14% | 0% | 0% | 0% |
| 1-Hexanol, Triethylamin | je 1 Äquiv. | 30% | 0% | 0% | 0% |
| 1-Hexanol, Triethylamin | je 7 Äquiv. | 60% | 0% | 40% | 0% |

Im Fall der polymeranalogen Reaktionen der Aktivesterpolymere mit Aminen erkennt man kaum Unterschiede: Alle vier Reaktivesterpolymere reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen gleichermaßen gut mit hohen Umsätzen.

Die Umsetzungen mit aromatischen Aminen wie Anilin verlaufen weniger gut, da keine hohen Umsätze erreicht werden. Dies lässt sich mit der verminderten Basizität und damit geringeren Nucleophilie im Vergleich zu den aliphatischen Aminen erklären.

Die Reaktion der Aktivesterpolymere mit Alkoholen gelingt nur in Gegenwart von Hilfsbasen. Arbeitet man unter Bedingungen, bei denen das Verhältnis Hilfsbase:Alkohol:reaktiver Gruppe gleich 1:1:1 ist, so erreicht man einen Umsatz von etwa 30% im Fall von **poly(PFA)1**, während die anderen Aktivester keine Reaktion zeigen. Im Fall eines großen Überschusses an Alkohol und Hilfsbase (etwa 7 Äquivalente pro reaktiver Gruppe) reagieren beide Acrylate recht gut; im Fall des **poly(PFA)1** zu 60%, das **poly(NHSA)** mit 40% Umsatz. **Poly(PFMA)1** reagiert nicht, bleibt aber im Gegensatz zu **poly(NHSMA)** in Lösung und fällt nicht aus.

Der Vergleich der Poly(Acrylate) mit den Poly(Methacrylaten) zeigt, dass die Poly(Acrylate) eine höhere Reaktivität und damit einen höheren synthetischen Wert besitzen. Aus diesem Grund wurden **poly(PFA)1** und **poly(NHSA)** einer detaillierten kinetischen Analyse mittels zeitabhängiger FT-IR-Spektroskopie unterzogen.

4.1.1 Detaillierte Analyse der Reaktivität neuartiger Aktivesterpolymere

In einem typischen Experiment wurde eine Polymerprobe in trockenem THF gelöst. Wie bereits erwähnt, ist **poly(NHSA)** schlecht in THF löslich. Es kann nur in großer Verdünnung in THF unter Erwärmen auf 60°C gelöst werden. Danach wurde der nukleophile Reaktionspartner zugegeben und die gesamte Mischung in eine auf 50°C temperierte FT-IR-Flüssigkeitszelle gefüllt. FT-IR-Spektren wurden in Zeitintervallen von 1 Minute im Fall des primären Amins und im 10 Minuten Abstand im Fall des sekundären Amins aufgenommen.

In Abbildung 8 sind exemplarisch die gemessenen Spektren der Reaktion von **poly(PFA)2** mit n-Hexylamin in THF gezeigt. Die aktivierte Carbonylbande des Poly(Aktivesters) liegt zwischen 1730 cm^{-1} und 1830 cm^{-1} . Im Vergleich dazu liegt die Amid-Carbonylbande bei niedrigeren Wellenzahlen, etwa um 1690 cm^{-1} . Während der polymeranalogen Reaktion verkleinerte sich die Bande der Aktivester-Carbonylgruppe, während sich die Bande der Amid-Carbonylgruppe vergrößerte. Zeitabhängige Umsätze wurden aus der zeitlichen Abnahme der Aktivester-Carbonylbande berechnet. Dazu wurde die Fläche der Bande durch Integration bestimmt. Der Flächeninhalt der Bande bei 0 Minuten wurde als 0% Umsatz definiert.

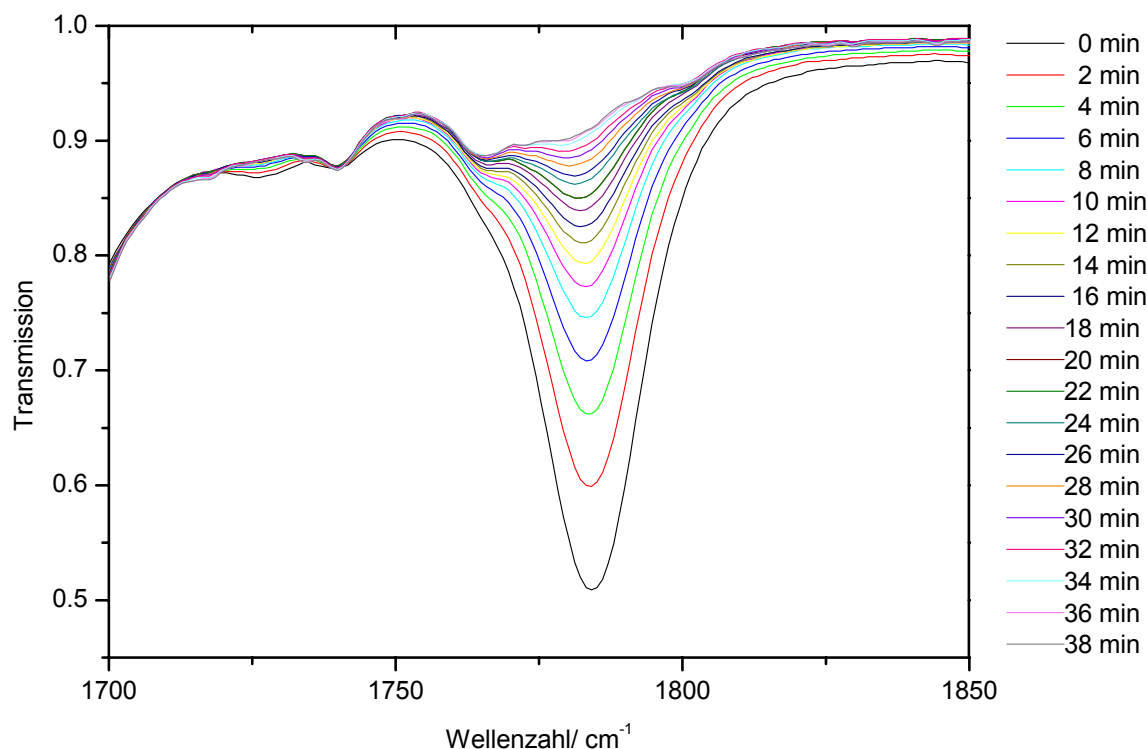


Abb. 8. Zeitliche Entwicklung der Carbonyl-Aktivesterbande im Fall der Reaktion von **poly(PFA)2** mit 1 Äquivalent n-Hexylamin in THF bei 50°C (FT-IR-Spektroskopie)

Das zeitabhängige Verhalten für die polymeranalogen Reaktionen von **poly(PFA)2** mit einem Äquivalent des entsprechenden Nukleophils beziehungsweise der Hilfsbase Triethylamin ist in Abbildung 9 gezeigt.

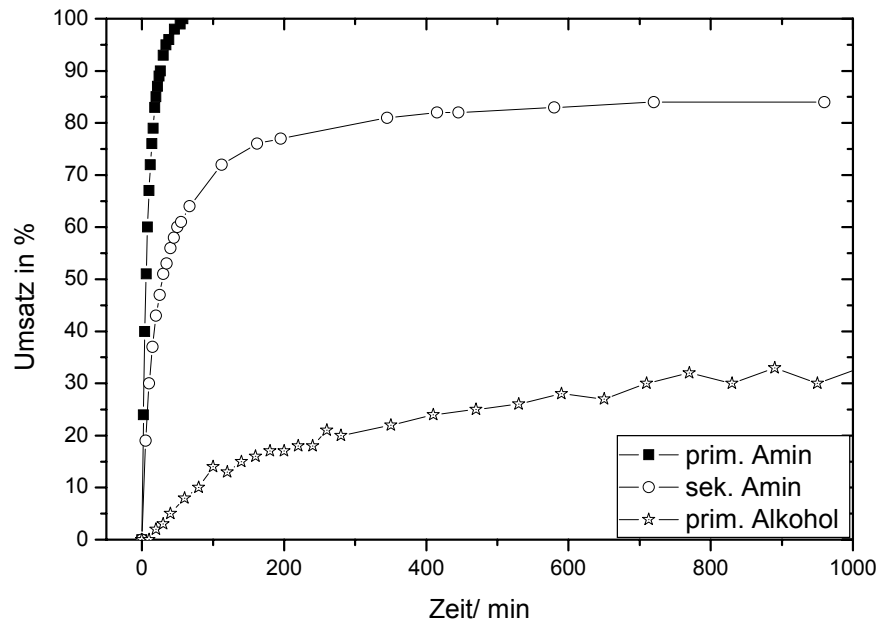


Abb. 9. Umsatz-Zeit-Diagramm für die polymeranaloge Reaktion von **poly(PFA)2** mit primären Aminen (Quadrate), sekundären Aminen (Kreise) und primären Alkoholen (Sterne) unter basischen Bedingungen (Sterne). Es wurde jeweils 1 Äquivalent Nukleophil zugegeben.

Im Fall der Reaktion mit primären Aminen verschwand die Carbonylbande nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde. Damit ist 100% Umsatz erreicht.

Die Analyse der Reaktion mit sekundären Aminen zeigte ein anderes Resultat. Im Fall der FT-IR-Studie konnte nach 6 Stunden keine Veränderung der Carbonylbande des Aktivesterpolymers detektiert werden. Der Umsatz, den man hieraus erhält, liegt bei 84%. Dies stimmt mit dem durch ^{19}F -NMR Messungen erhaltenem Ergebnis überein.

Für die Alkoholyse von **poly(PFA)2** unter basischen Bedingungen wurde eine langsame Umwandlung in den Hexylester beobachtet. Es konnte nur ein Umsatz von 35% nach 24 Stunden bei 50°C erreicht werden. Der durch FT-IR-Analyse ermittelte Umsatz im Fall der Reaktion mit *N*-Hexylmethylamin war etwas höher als der durch ^{19}F -NMR erhaltene.

Analoge Resultate konnten für die polymeranalogen Reaktionen von **poly(NHSA)** erhalten werden. Die FT-IR-Analyse zeigte, dass die Reaktion mit primären Aminen schnell und quantitativ verläuft. 100% Umsatz konnte innerhalb von einer Stunde erreicht werden. Im Fall der Reaktion mit sekundären Aminen war die Umsetzung langsamer und hörte bei 90% nach 15 Stunden auf.

Aus diesen kinetischen FT-IR-Messungen, die alle bei identischer niedriger Konzentration an Reaktivesterpolymer in THF ausgeführt wurden, lassen sich Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der polymeranalogen Umsetzungen bestimmen. Diese wurden nach der üblichen Vorgehensweise ermittelt. In Abbildung 10 ist $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit t aufgetragen. $[M]_0$ ist hierbei das Integral der Carbonylbande des Aktivesterpolymers im FT-IR-Spektrum zum Zeitpunkt $t = 0$. $[M]_t$ bezeichnet das Integral der Carbonylbande des Aktivesterpolymers im FT-IR-Spektrum zum Zeitpunkt t .

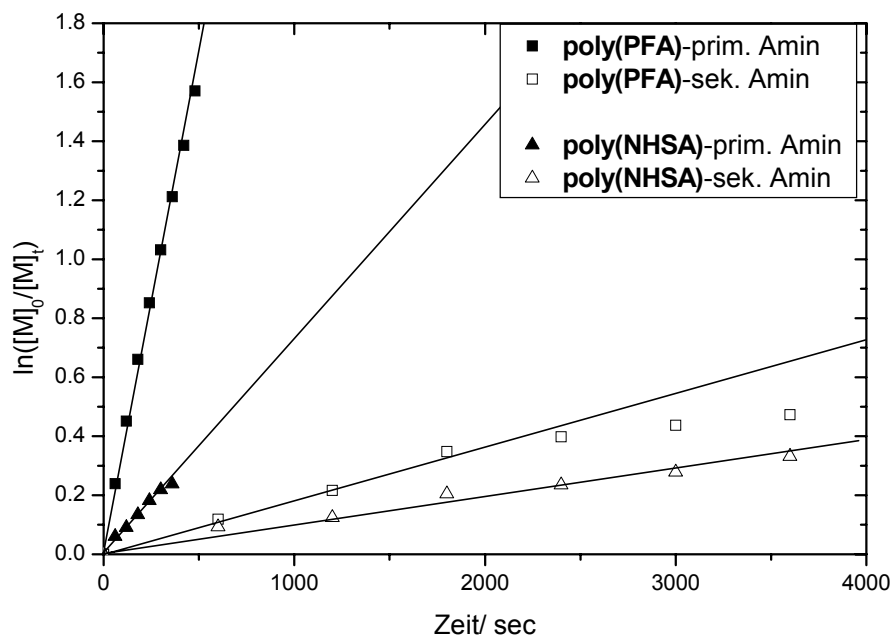


Abb. 10. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von **poly(PFA)2** mit primären Aminen (gefüllte Quadrate), **poly(PFA)2** mit sekundären Aminen (leere Quadrate), **poly(NHSA)** mit primären Aminen (gefüllte Dreiecke) und **poly(NHSA)** mit sekundären Aminen (leere Dreiecke)

Es wurde der theoretisch vorhergesagte lineare Zusammenhang zwischen $\ln([M]_0/[M]_t)$ und t erhalten. Die Steigung der Ausgleichsgeraden gibt direkt die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion an. Aus dieser Konstanten ergibt sich die Halbwertszeit der Reaktion $\tau_{1/2}$. Sie bezeichnet die Zeit, in der die Konzentration eines Reaktanten auf die Hälfte seines Ausgangswerts gesunken ist. Im Fall einer Reaktion erster Ordnung ist sie gegeben durch:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k \quad (6)$$

$\tau_{1/2}$ = Halbwertszeit der Reaktion

k = Geschwindigkeitskonstante

Die ermittelten Werte für k und $\tau_{1/2}$ sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Alle Reaktionen zeigten eine Kinetik erster Ordnung. Die erhaltenen Werte zeigen, dass die polymeranaloge Umsetzung von **poly(PFA)2** schneller als die von **poly(NHSA)** verläuft. Demzufolge ist **poly(PFA)2** ein reaktiveres Polymer als **poly(NHSA)**. Es ist bemerkenswert, dass die erhaltene Geschwindigkeitskonstante der Alkoholyse von **poly(PFA)2** zu Anfang annähernd gleichgroß wie die Konstante der Reaktion von **poly(NHSA)** mit sekundären Aminen ist, obwohl die Alkoholyse von **poly(PFA)2** bei einem Umsatz von 30% anhält, während die Reaktion von **poly(NHSA)** mit sekundären Aminen weiterläuft, bis sie 90% Umsatz erreicht hat.

Tabelle 4. Ergebnisse der kinetischen Analyse für die polymeranaloge Reaktionen von **poly(PFA)2** und **poly(NHSA)** bei 50°C in THF

| | poly(PFA)2 | | | poly(NHSA) | |
|----------------------------|-------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| | Zugegeben | k/ s^{-1} | $\tau_{1/2} / \text{min}$ | k/ s^{-1} | $\tau_{1/2} / \text{min}$ |
| Hexylamin | 1 Äquiv. | $1.85 \cdot 10^{-3}$ | 6 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 10 |
| <i>N</i> -Hexylmethylamin | 1 Äquiv. | $4.67 \cdot 10^{-4}$ | 25 | $2.67 \cdot 10^{-5}$ | 433 |
| 1-Hexanol, Triethylamin | je 1 Äquiv. | $2.5 \cdot 10^{-5}$ | 462 | -- | -- |

4.2 Kontrollierte Polymerisation von Aktivestermonomeren

Das Ziel von Forschung und Entwicklung ist es, zahlreiche strukturelle Faktoren von Makromolekülen kontrolliert beeinflussen zu können, um polymere Materialien gezielt an ihre vorgesehenen Anwendungen anpassen zu können. Um maßgeschneiderte Polymere herstellen zu können, müssen Parameter wie beispielsweise Kettenlänge, Polydispersität, funktionelle Zusammensetzung und Mikrostruktur präzise und vorhersagbar eingestellt werden. In den letzten Jahren hat die Polymerchemie ihr Interesse teilweise von der Synthese hochmolekularer Materialien abgewendet und konzentriert sich mittlerweile auf die Herstellung von Spezialpolymeren, die sich durch Funktionalitäten am Polymerrückgrad oder durch funktionelle Endgruppen auszeichnen. Diese besitzen eine Vielzahl von gezielt konstruierten Nanostrukturen. Unter allen Polymerisationsprozessen, mit denen sich solche Strukturen erzeugen lassen, scheint die kontrollierte radikalische Polymerisation besonders interessant zu sein. Diese Polymerisationstechnik hat die Möglichkeit geschaffen, eine ganze Reihe von Monomeren kontrolliert zu polymerisieren, die über klassische lebende anionische Polymerisation nicht polymerisierbar sind. Die Synthese funktioneller Polymere mit einstellbarem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung kann – wie bereits in der Einleitung erwähnt – unter Bedingungen, die einer normalen freien radikalischen Polymerisation ähneln, durchgeführt werden.

Die von Rizzardo et al. [123] kürzlich vorgestellte neue Polymerisationstechnik – RAFT – besitzt eine außergewöhnliche Vielseitigkeit und erzeugt Polymere mit einstellbarem Molekulargewicht und niedriger Polydispersität. Der RAFT-Prozess scheint bis dato der bei weitem vielversprechendste Ansatz der kontrollierten radikalischen Polymerisation zu sein, weil er auf eine Vielzahl unterschiedlichster Monomere erfolgreich angewendet worden ist. Das einfache Verarbeiten auch größerer Ansätze und seine Verträglichkeit mit unterschiedlichen funktionellen Monomeren macht den RAFT-Prozess zu einem geeigneten Verfahren, um gezielt wohldefinierte Homo- und Blockcopolymere darzustellen [124].

RAFT-Polymerisationen werden in Anwesenheit eines Kettenüberträgerreagenzes, kurz: CTA, ausgeführt. Dieser CTA wird zu einem klassischen System einer freien radikalischen Polymerisation (Monomer + Initiator) gegeben. Die Kettenübertragung des CTA zwischen wachsendem Radikal am Kettenende (vorhanden in niedriger Konzentration) und „schlafender“ Spezies (3 bis 4 Größenordnungen höher) reguliert das Molekulargewicht und unterdrückt Abbruchreaktionen.

4.2.1 RAFT und Aktivestermonomere

Polymere und Blockcopolymere, die reaktive Einheiten entlang ihres Rückgrads besitzen, sind hervorragend geeignet als Ausgangsmaterialien zur Synthese multifunktionaler makromolekularer Materialien. Verschiedene Arten von reaktiven Monomeren wurden hierzu benutzt: Anhydride [125], Isocyanate [126] und Aktivester. Polymere Aktivester sind attraktiv, da sie im Vergleich zu Anhydriden und Isocyanaten relativ stabil gegen Hydrolyse sind.

Erst relativ wenige Ansätze zur kontrollierten Polymerisation von Aktivestermonomeren sind durchgeführt worden. Das Hauptproblem liegt in der Reaktivität dieser Systeme selbst, da die Polymerisationsbedingungen so gewählt werden müssen, dass sich einerseits das Monomer nicht zersetzt oder Reaktionen zwischen Monomer und Überträgerreagenz stattfinden, aber andererseits die Polymerisation ausreichend schnell verläuft.

Kürzlich wurde von der erfolgreichen kontrollierten Polymerisation von **NHSMA** mittels ATRP berichtet. Als Katalysatoren wurden dabei die aus CuBr/2,2'-Bipyridin beziehungsweise CuBr/*N*-(*n*-Propyl)-2-pyridylmethanimin gebildeten Komplexe verwendet [127]. Die Polymerisation konnte mit guter Kontrolle des Molekulargewichts und der Polydispersität durchgeführt werden, wenngleich die Initiatoreffektivität unter 50% lag. Hauptproblem war die limitierte Löslichkeit des Polymers (siehe auch Tabelle 2), so dass als einziges Lösemittel DMSO verwendet werden konnte. ATRP in DMF konnte nicht durchgeführt werden, da DMF das verwendete Cu(I)-Salz möglicherweise komplexierte und damit den Katalysator unwirksam machte. Auch die von Müller und Brocchini durchgeführten Versuche zur ATRP von **NHSMA** brachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse in anderen Lösemitteln als DMSO [128].

Der Versuch, **NHSMA** unter RAFT-Bedingungen zu polymerisieren, ist publiziert worden [129]. Die dabei verwendeten CTAs – Carboxymethyldithiobenzoat und *tert*-Butyldithiobenzoat – zeigten jedoch nur eine schwache Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung. Die erhaltenen Polymere hatten eine Polydispersität, die größer als 1,5 war. Auch die Polymerisation bei niedrigeren Temperaturen zeigte keine besseren Resultate. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, ist die kontrollierte Copolymerisation von **NHSMA** mit einem zweiten Monomer, so dass das resultierende Copolymer in gängigen Lösemitteln löslich ist. **NHSA** konnte gemeinsam mit *N*-Acryloylmorpholin **NAM** unter RAFT-Bedingungen copolymerisiert werden [130]. Als CTA wurde *tert*-Butyldithiobenzoat eingesetzt. Die Polymerisation wurde in Dioxan als Lösemittel durchgeführt. Das resultierende Copolymer besitzt ein hohes Molekulargewicht und ist engverteilt (PDI kleiner 1,1). **NAS** und

N,N-Dimethylacrylamid **DMA** wurden unter ähnlichen Bedingungen polymerisiert, um zu statistischen - und Blockcopolymer-Precursoren zu gelangen [131].

Kürzlich berichteten Theato et al., dass 2,4,6-Trichlorophenylacrylat (**TCPA**) und *endo-N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid-acrylat (**NHND**A) als zwei alternative Aktivestermonomere mittels ATRP kontrolliert polymerisiert werden können, wobei CuBr/ 2,2'-Bipyridine als Katalysator-System verwendet wurde [132]. **NHND**A zeigte das erwartete Verhalten für eine kontrollierte Polymerisation mit Polydispersitäten, die kleiner als 1,2 waren. Als weiteres Aktivestermonomer konnte *p*-Nitrophenylacrylat mittels RAFT kontrolliert polymerisiert werden [133]. Der eingesetzte CTA, 1-(Ethoxycarbonyl)prop-1-yl-dithiobenzoat, erzeugte dithiobenzoyl-terminierte Polymerketten, die als macroCTA zum Aufbau von Blockcopolymeren aus Poly(*p*-Nitrophenylacrylat) und Polystyrol verwendet wurden.

Im Vergleich zu den soeben beschriebenen Systemen zeichnen sich die Aktivesterpolymere auf Pentafluorphenol-Basis durch ihre bessere Löslichkeit aus. Damit verbunden ist eine einfache Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch GPC in THF. Die Umsatzbestimmung kann durch ¹⁹F-NMR-Analyse erfolgen, die im Vergleich zur ¹H-NMR-Analyse entscheidende Vorteile hat: Einerseits müssen keine teuren deuterierten Lösemittel verwendet werden, andererseits kommt es im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht zur störenden Überlagerung von Peaks, wie dies oft im Fall von ¹H-NMR-Spektren beobachtet wird. Außerdem besitzen diese fluorierten Aktivesterpolymere eine erhöhte Reaktivität, wie die in Kapitel 4.1 vorgestellten Ergebnisse zeigen. Eine kontrollierte Polymerisation dieser attraktiven Systeme ist daher von besonderem Interesse.

Versuche zur ATRP von **PFA** und **PFMA** wurden bereits in der Diplomarbeit durchgeführt, jedoch waren diese Experimente erfolglos. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass der verwendete Cu-Katalysator mit dem Monomer reagierte und damit wirkungslos wurde [134].

4.2.2 RAFT-Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat

RAFT-Polymerisationen in Lösung wurde bereits an einer Reihe von Acrylaten und Methacrylaten durchgeführt. Die verwendeten CTAs sind in Abbildung 11 dargestellt. Deswegen war es ein logischer Schritt, diese Reagenzien auch in der Polymerisation von **PFA** und **PFMA** auszuprobieren.

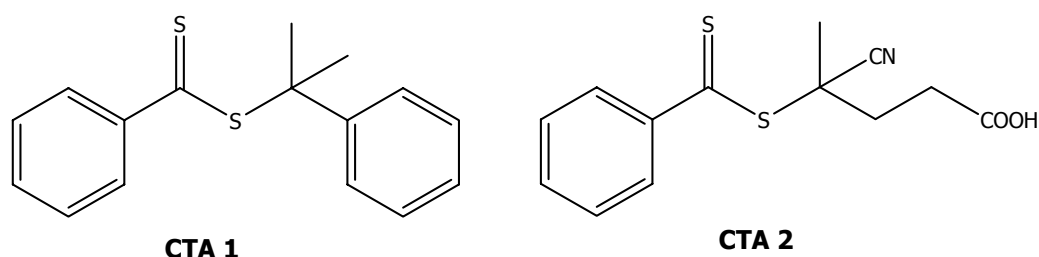
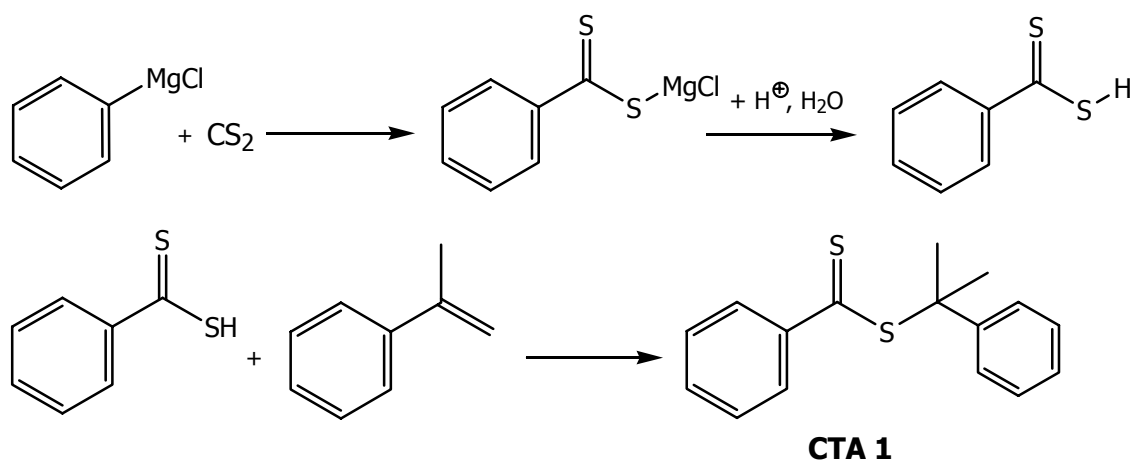


Abb. 11. Verwendete CTAs zur kontrollierten Polymerisation von **PFMA**

Die Synthese von **CTA 1** gelang in 2 Schritten. Im ersten Schritt wurde Phenylmagnesiumchlorid mit Schwefelkohlenstoff in trockenem THF zunächst unter Eiskühlung, dann bei 40°C reagieren gelassen. Nach saurer Hydrolyse konnte die freie Dithiobenzoensäure erhalten werden. Diese wurde in der 2. Stufe mit α -Methylstyrol in CCl_4 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent: Hexan) über neutrales Aluminiumoxid gereinigt. Unter Anlegen von Vakuum (Ölpumpe) und Erhitzen auf 80°C für 15 Minuten wurden eventuell noch vorhandene hochsiedende Verunreinigungen entfernt.



Schema 9. Synthese von **CTA 1** in 2 Schritten

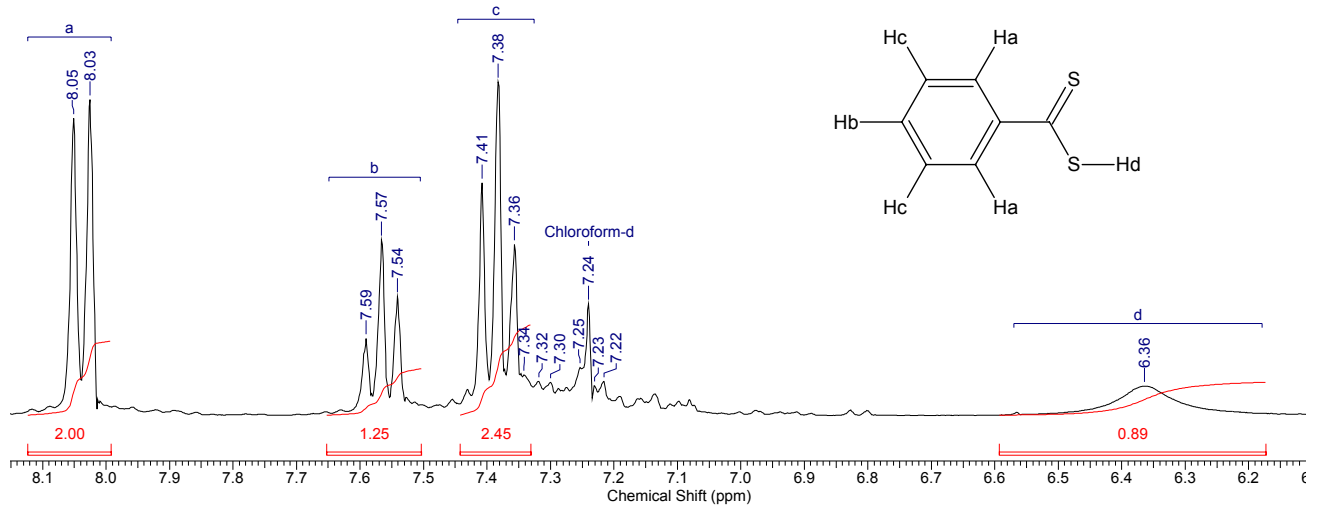


Abb. 12. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dithiobenzoessäure in CDCl_3

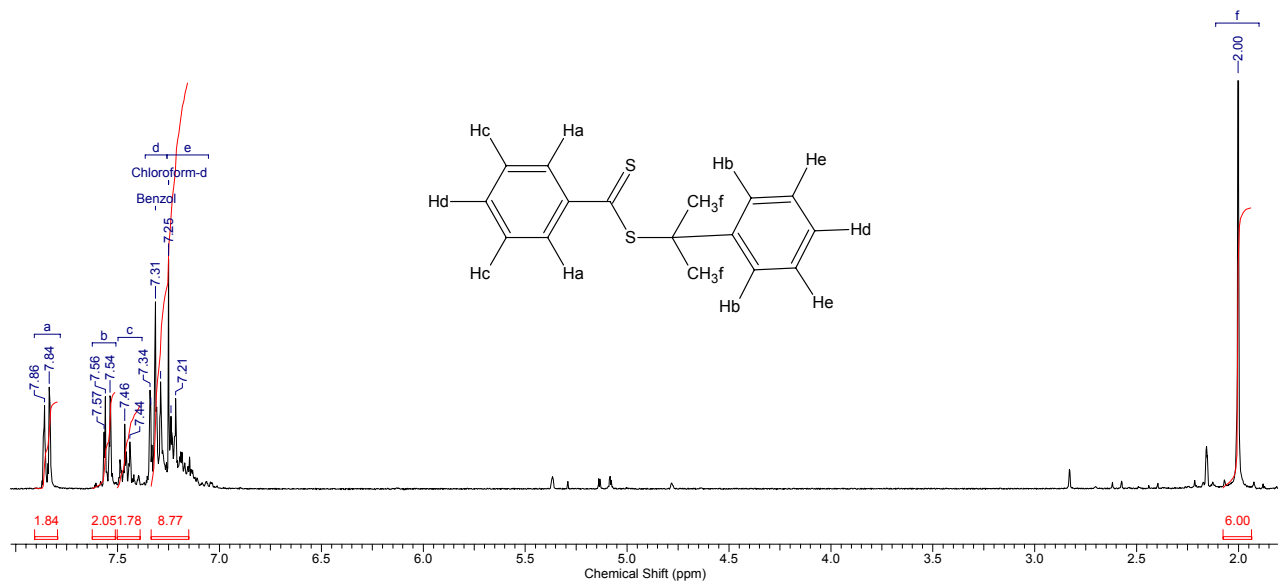


Abb. 13. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cumyldithiobenzoat **CTA 1** in CDCl_3

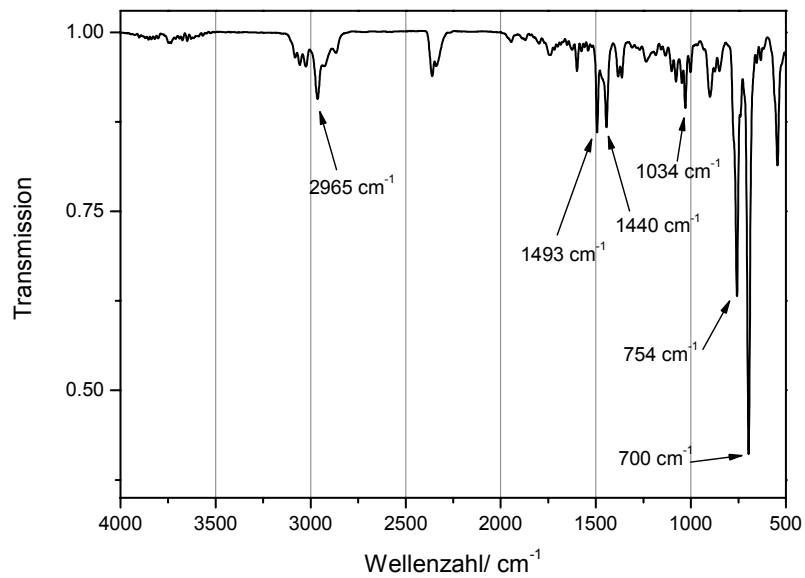


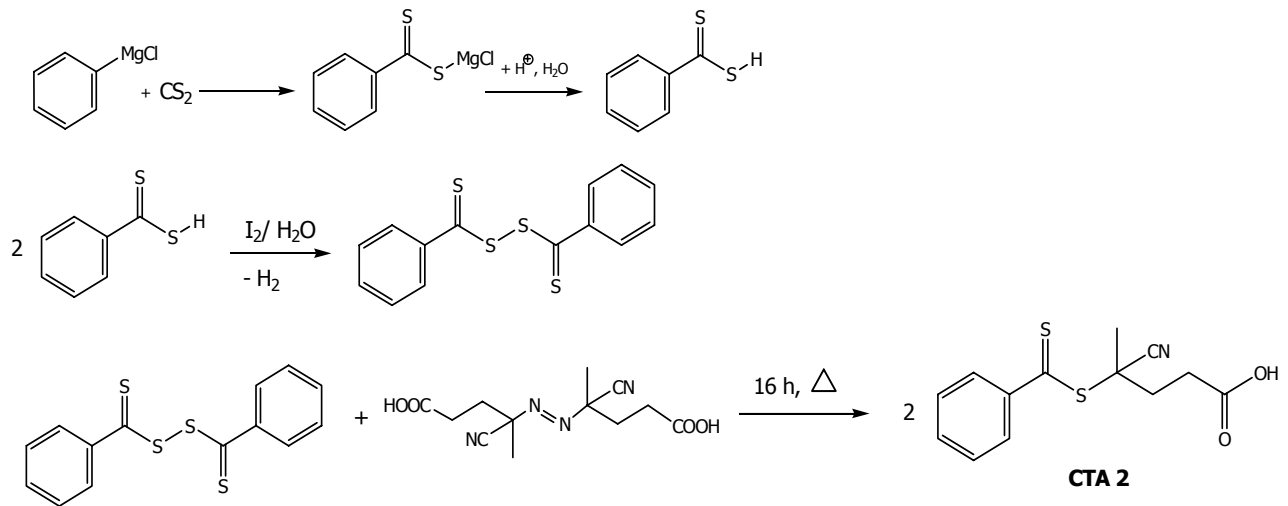
Abb. 14. FT-IR-Spektrum von Cumyldithiobenzoat **CTA 1**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dithiobenzoessäure (Abbildung 12) erkennt man im Bereich von 8,1 bis 7,3 ppm die Signale der aromatischen Protonen. Ebenfalls beobachtet man den breiten Peak der freien S-H-Gruppe bei 6,36 ppm. Dieser ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **CTA 1**, wie erwartet, nicht mehr zu detektieren (siehe Abbildung 13). Stattdessen detektiert man im aromatischen Bereich von 7,5 bis 7,0 ppm die Peaks der Protonen des zweiten Benzolrings. Bei 2,0 ppm erhält man das Singulett der Methylgruppen. Die Integrale der Peaks im aromatischen Bereich von 7,34 ppm bis 7,0 ppm des Spektrums haben etwas größere Werte als erwartet, da die Probe nicht ganz frei von Benzol war. Im Dünnschichtchromatogramm des erhaltenen **CTA 1** sah man jedoch, dass es rein war.

Das FT-IR-Spektrum von **CTA 1** ist in Abbildung 14 gezeigt. Die $=\text{C-H}$ -Valenzschwingungen der Benzolringe sind im Bereich um 2965 cm^{-1} zu erkennen. Bei 1493 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} treten zusätzliche Ringschwingungen des Benzolrings auf. Die C-S-Valenzschwingungen zeigen ihre charakteristischen Banden bei 745 cm^{-1} und 700 cm^{-1} .

Die Synthese von **CTA 2** erfolgte in 3 Schritten. Nach der Darstellung von Dithiobenzoessäure aus Phenylmagnesiumchlorid und Schwefelkohlenstoff in trockenem THF, wurde die erhaltene Dithiobenzoessäure mit Iod-Wasser zum Disulfid oxidiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschwindet dadurch der S-H-Peak der freien Säure bei 6,36 ppm. Bis(thiobenzoyl)disulfid wurde aus etherischer Lösung isoliert und im Ölpumpenvakuum gereinigt. Man erhitzte anschließend eine Mischung aus diesem Disulfid und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) in Essigester für 15 Stunden unter Rückfluss und reinigte das isolierte Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Eluent Chloroform/Ethanol). Das erhaltene **CTA 2** war danach $^1\text{H-NMR}$ - und DC-rein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **CTA 2** ist in Abbildung 15 gezeigt. Im Bereich von 8,0 bis 7,3 ppm erkennt man die aromatischen Protonen des Benzolrings. Die Protonen der Methylengruppen zeigen ein Multiplett um 2,7 ppm, wohingegen die Methylgruppe ein Singulett bei 1,93 ppm erzeugt.



Schema 10. Synthese von **CTA 2** in 3 Schritten

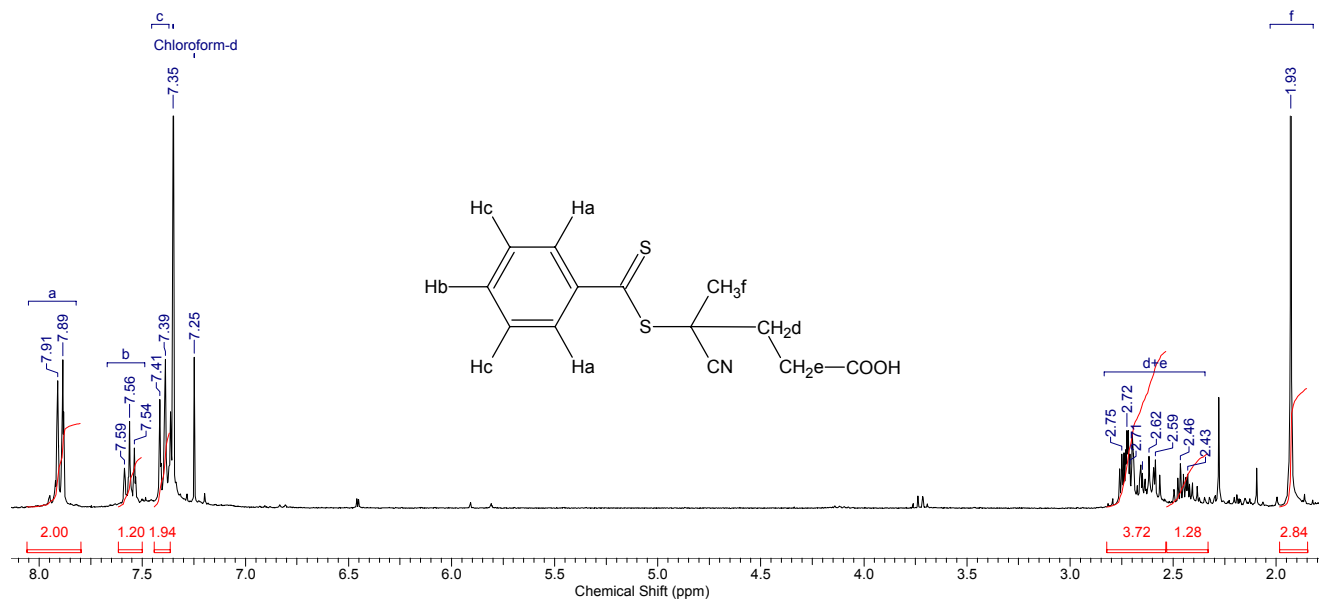


Abb. 15. ¹H-NMR-Spektrum von **CTA 2** in CDCl₃

Im FT-IR-Spektrum erkennt man die charakteristische breite Carbonsäurebande von 3700 cm⁻¹ bis 2500 cm⁻¹ (Abbildung 16). Die C=O-Valenzschwingung der Carboxylgruppe wird bei 1703 cm⁻¹ detektiert. Die Bande der C≡N-Valenzschwingung findet man bei 2228 cm⁻¹ und die der CH₂-Deformationschwingung bei 1439 cm⁻¹. Die C-S-Valenzschwingungen zeigen charakteristische Banden bei 759 cm⁻¹ und 685 cm⁻¹.

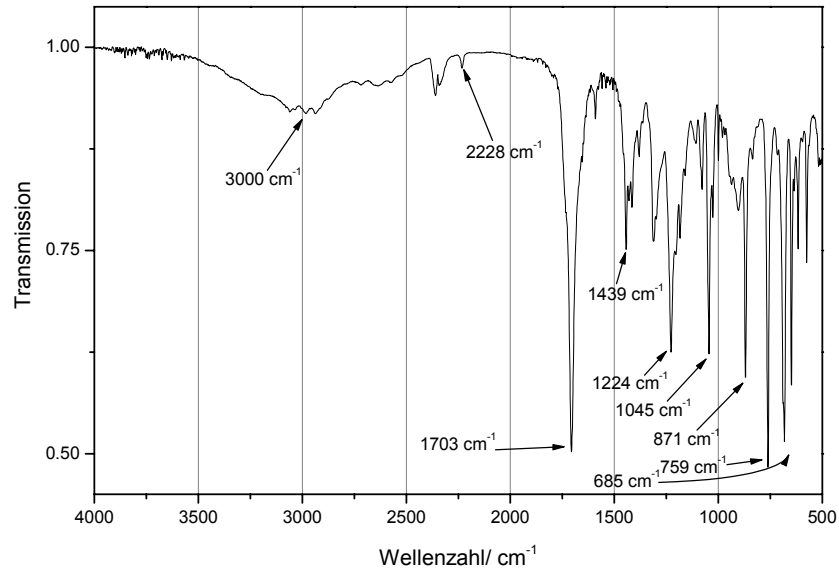


Abb. 16. FT-IR-Spektrum von **CTA 2**

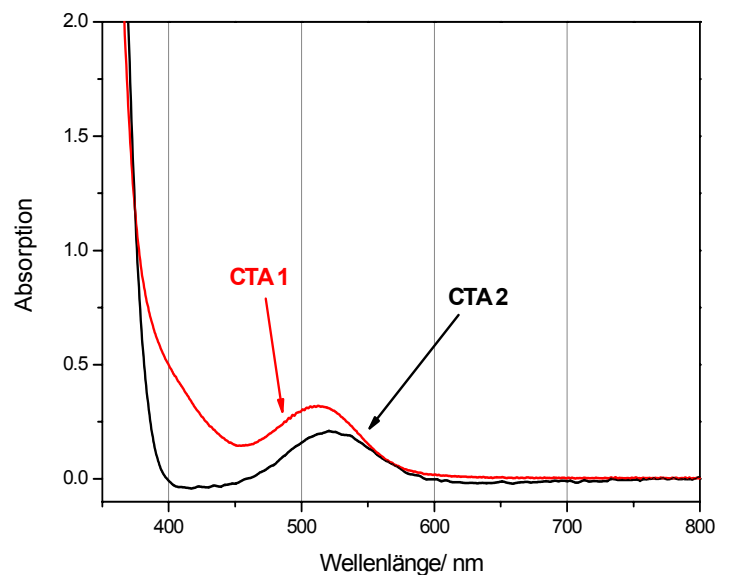
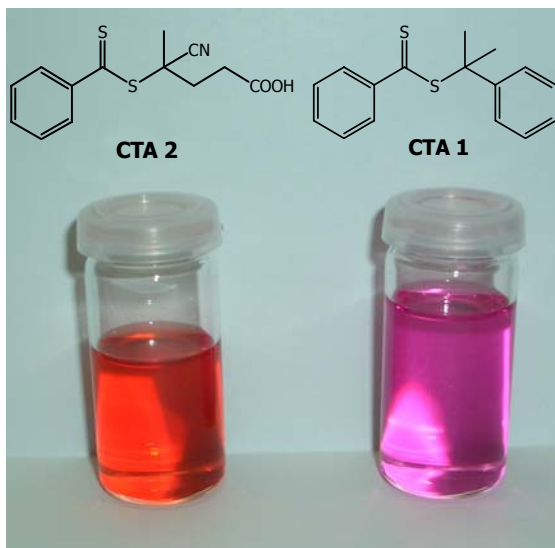


Abb. 17. **CTA 1** und **CTA 2** in CHCl_3 (links) und UV-vis-Spektren der Lösungen (rechts)

Die verwendeten CTAs sind intensiv gefärbte Verbindungen und lösen sich in den gängigen organischen Lösemitteln wie CHCl_3 , Aceton oder Dioxan. Ihre Absorptionsmaxima liegen bei 513 nm (**CTA 1**) beziehungsweise 520 nm (**CTA 2**) (siehe Abbildung 17). Der starke Anstieg der Absorptionskurve bei Wellenlängen, die kleiner als 400 nm sind, lässt sich mit der großen Absorption der aromatischen Benzolringe von **CTA 1** beziehungsweise **CTA 2** erklären.

Die RAFT-Polymerisation wurde in trockenem Dioxan bei 90°C in Gegenwart von AIBN als thermischem Radikalstarter und einer geeigneten Menge an CTA durchgeführt. Das Verhält-

nis von CTA zu Monomer wurde so gewählt, dass ein angestrebtes Molekulargewicht von 20.000 g/mol erreicht werden sollte, zudem hat sich ein molares Verhältnis von AIBN:CTA = 1:8 als optimal erwiesen. Um den Verlauf der Kinetik der Polymerisation zu verfolgen, wurden alle 20 Minuten Proben aus der Reaktionsmischung entnommen. Ein Teil der Probe wurde direkt mittels ^{19}F -NMR vermessen; der andere Teil im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 30 Minuten getrocknet und danach mittels GPC in THF charakterisiert. Aus dem Verhältnis der Integrale von Monomer- zu Polymerpeak im ^{19}F -NMR-Spektrum kann der Umsatz errechnet werden. Abbildung 18 zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Man erkennt, dass die Monomer- und Polymerpeaks basisliniengetrennt sind. Damit ist eine Integration der Peaks einfach möglich.

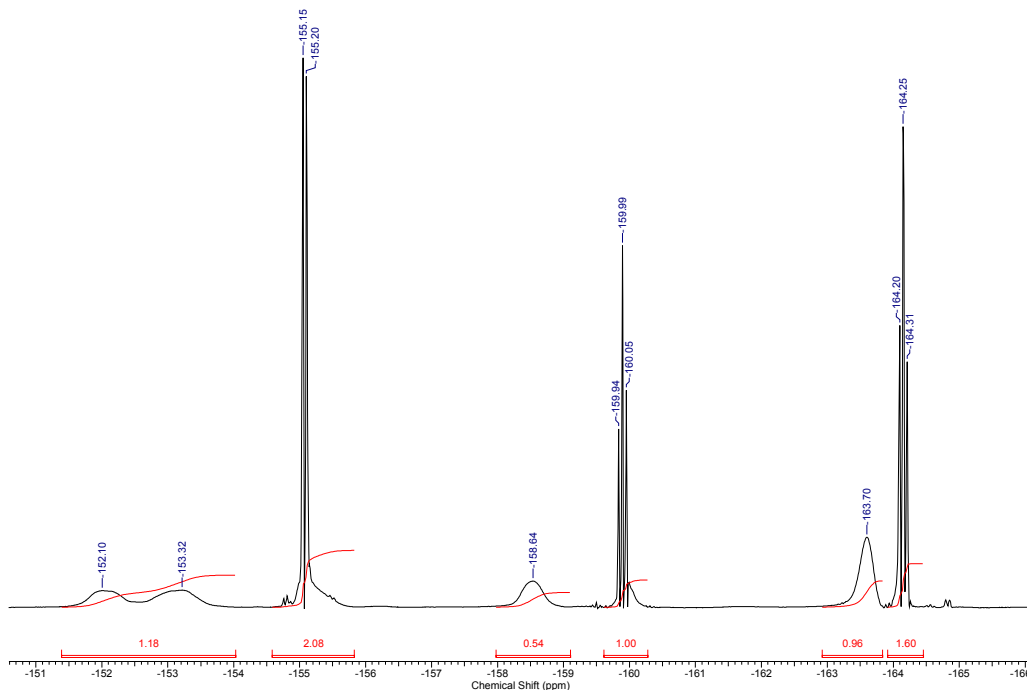


Abb. 18. ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in Dioxan

Aus den zur betrachteten Zeit aufgenommenen Spektren ließ sich der zeitabhängige Verlauf des Umsatzes für die RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 1** ermitteln. Die erhaltene Kurve ist in Abbildung 19 gezeigt. Der Monomerumsatz steigt exponentiell mit der Zeit an und erreicht nach 120 Minuten etwa 75%.

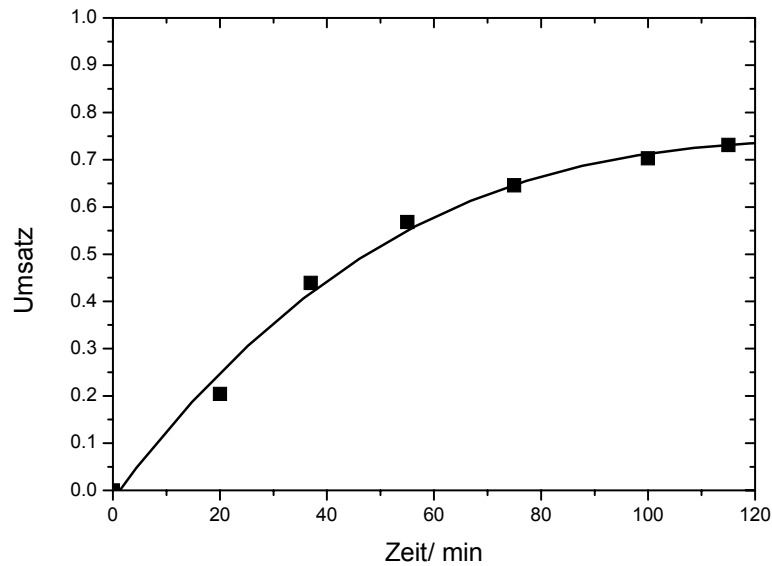


Abb. 19. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 1** bei 90°C in Dioxan

Das experimentelle Zahlenmittel des Molekulargewichts und die Polydispersität als Funktion des Monomer-Umsatzes sind in Abbildung 20 dargestellt.

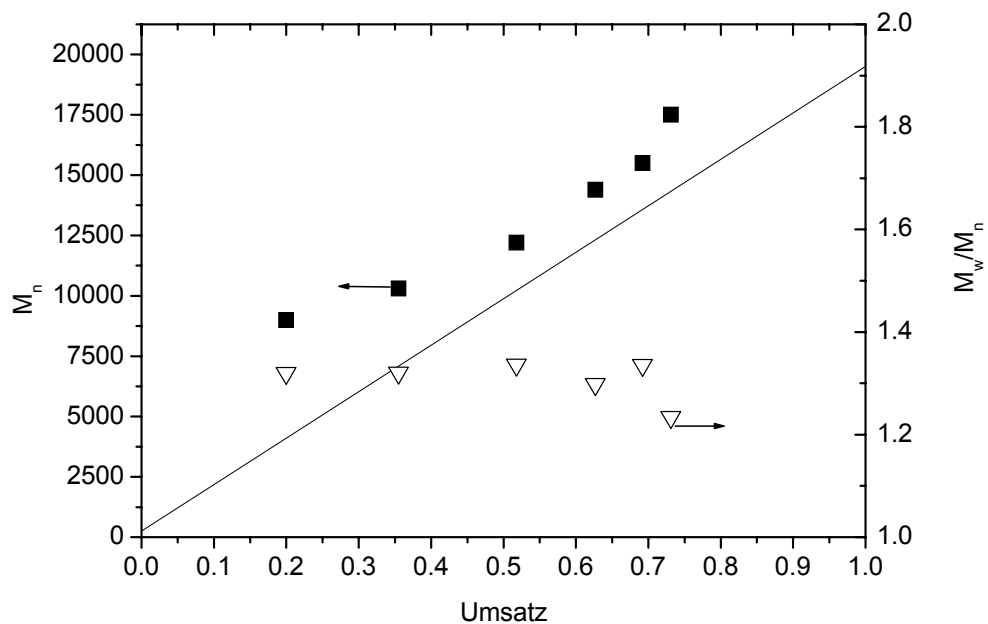


Abb. 20. Entwicklung des Molekulargewichts und der Polydispersität der RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 1** bei 90°C in Dioxan

Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen stimmen die M_n -Werte mit den theoretisch berechneten überein. Die experimentellen Werte sind allerdings etwas größer als die Werte der idealen kontrollierten Polymerisation, in der jede Polymerkette eine definierte Endgruppe besitzt, wie im Mechanismus erwartet [135]. Das Signal der Endgruppen konnte mittels UV-

Detektor der GPC bei 500 nm detektiert werden. Es tritt im gleichen Elutionsbereich des Polymerpeaks auf, den man auch für Lichtstreu- und RI-Detektor erhält.

Die experimentell erhaltenen Werte zeigen, dass die Effizienz von **CTA 1** etwa 77% ist. Die PDI-Werte sind klein und bleiben während der Polymerisation konstant unter 1,3. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass der lineare Trend zwischen Umsatz und Polymerisationszeit belegt, dass die Polymerisation unter diesen Bedingungen kontrolliert verläuft.

Diese ersten Ergebnisse zeigten aber auch, dass **CTA 1** noch nicht das optimale Überträgerreagenz für die RAFT-Polymerisation von **PFMA** ist. Im Fall von **CTA 1** erzeugt die Abgangsgruppe ein Radikal in Benzylstellung. Diese Radikal ist zudem durch den Benzolring mesomeriestabilisiert und ähnelt in seiner Struktur eher dem Ende einer wachsenden Polystyrol-Kette und nicht dem einer Polymethacrylat-Kette. Aus diesem Grund war es sinnvoll, ein Überträgerreagenz einzusetzen, das eine Abgangsgruppe besitzt, die strukturell dem Ende einer wachsenden Polymethacrylat-Kette entspricht und somit eine effektivere Polymerisation unter kontrollierten Bedingungen ermöglicht. **CTA 2** scheint eine gute Wahl zu sein, da es – verglichen mit **CTA 1** – eine aktive Cyanoalkyl-Abgangsgruppe enthält.

Dementsprechend wurde die Polymerisation von **PFMA** in Gegenwart von **CTA 2** unter gleichen Bedingungen wie im Fall von **CTA 1** durchgeführt. Es wurden die gleichen analytischen Methoden – wie zuvor erwähnt – angewendet.

Der Prozess verläuft in der frühen Phase der Polymerisation schneller. 30% Umsatz wurde nach 20 Minuten erreicht, während im Fall von **CTA 1** nur 20% Monomer in der gleichen Zeit umgesetzt wurden. Wie man in Abbildung 21 erkennen kann, stoppte der Umsatz bei 55% nach 60 Minuten. Die Werte für das Zahlenmittel M_n und PDI als Funktion des Monomer-Umsatzes sind in Abbildung 22 dargestellt. M_n steigt linear mit dem Umsatz an, eine Tatsache, die in Einklang mit dem für eine kontrollierte radikalische Polymerisation geforderten Zusammenhang steht. Gleichzeitig besitzen alle Polymerproben einen niedrigen PDI (kleiner 1,15). Dies alles zeigt, dass die Polymerisation unter diesen beschriebenen Bedingungen kontrolliert abläuft.

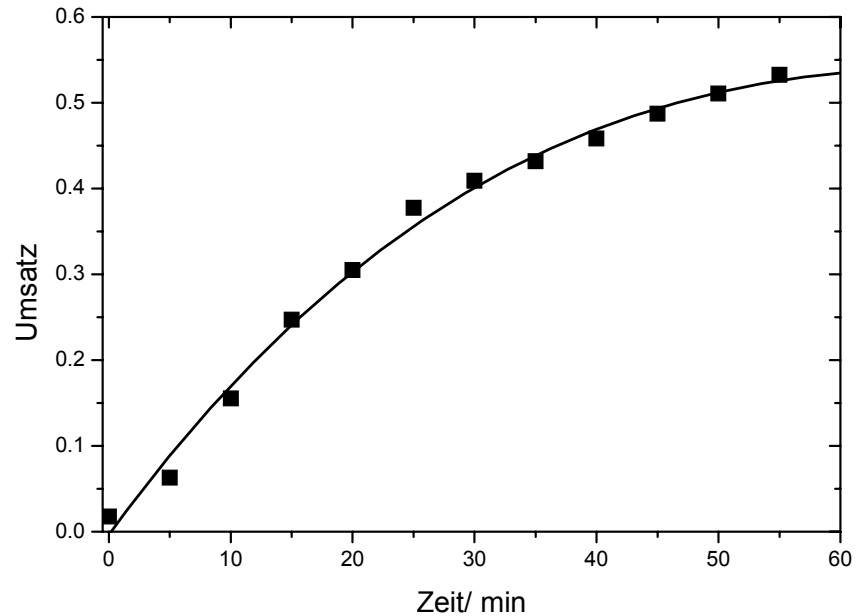


Abb. 21. Zeitliches Verhalten des Umsatzes der RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 2** bei 90°C in Dioxan

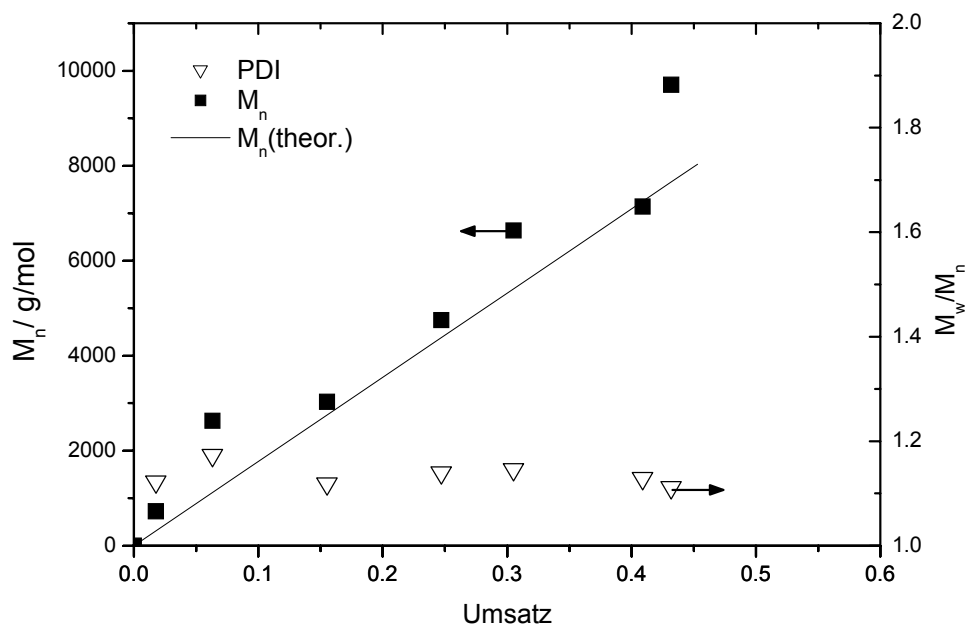


Abb. 22. Entwicklung des Molekulargewichts und Polydispersität der RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 2** bei 90°C in Dioxan

Das kontrollierte Verhalten der RAFT-Polymerisation von **PFMA** in der Gegenwart von **CTA 2** zeigte sich weiterhin in der zeitlichen Entwicklung des GPC-Elugramms in Abbildung 23. Das GPC-Elugramm verschiebt sich mit fortschreitender Polymerisationsdauer zu größeren Molekulargewichten.

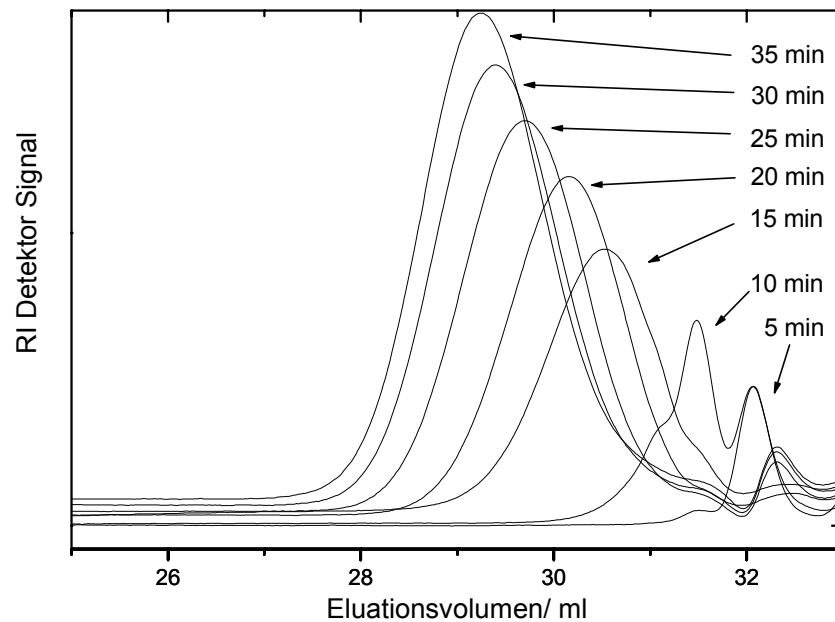
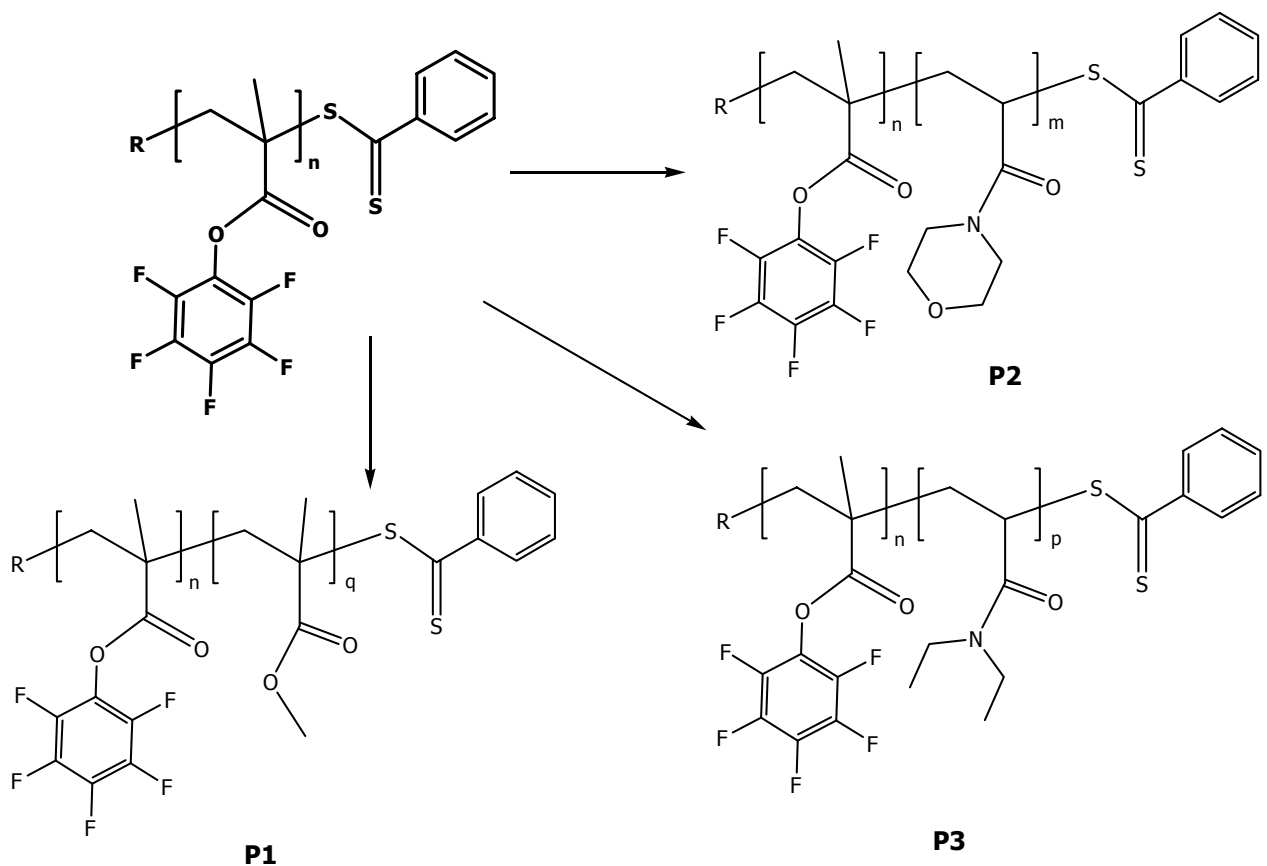


Abb. 23. GPC-Messung zum zeitlichen Verhalten der RAFT-Polymerisation von **PFMA** mit **CTA 2** bei 90°C in Dioxan (Flussrate: 1ml/min in THF). Gezeigt ist das Signal des RI-Detektors.

Der wichtigste kinetische Faktor, der bestimmt, dass sich bei einer RAFT-Polymerisation das Molekulargewicht linear mit steigendem Monomer-Umsatz vergrößert, ist die Übertragungsrates C_{tr} zum RAFT-Reagenz. Wie in Abbildungen 20 und 22 gezeigt, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltenen und theoretisch berechneten M_n -Werten. Im Fall von **CTA 2** trifft dies sogar für kleine Umsätze zu. Dies bedeutet, dass der CTA vollständig verbraucht wird und demzufolge C_{tr} einen großen Wert besitzt. Das beobachtete unterschiedliche Verhalten der beiden eingesetzten CTAs hängt mit der unterschiedlichen chemischen Struktur der Z-Abgangsgruppe zusammen. Im Gegensatz zu **CTA 1** besitzt **CTA 2** eine reaktive Cyanoalkyl-Abgangsgruppe. Deswegen konnte auch eine bessere Kontrolle im frühen Stadium der Polymerisation beobachtet werden. Die experimentell ermittelten Daten unterstützen damit voll das erwartete Verhalten von **CTA 2** bei der Polymerisation von **PFMA**.

4.2.3 Synthese von reaktiven Blockcopolymeren mittels RAFT

Das Vorhandensein von „schlafenden“ – aber aktivierbaren – Einheiten am Kettenende von linearen Polymeren, die mittels RAFT-Technik hergestellt wurden, eröffnet die Möglichkeit, Diblockcopolymere zu synthetisieren. Dies wurde bereits von mehreren Autoren veröffentlicht [136, 137]. Obwohl Blockcopolymere, die durch radikalische Prozesse erzeugt werden, nicht so definiert sind wie ihre durch kontrollierte Anionik hergestellten Analoga, besitzen kontrollierte radikalische Prozesse den Vorteil, dass mit ihnen eine größere Anzahl von Monomeren unter geringerem technischen Aufwand polymerisiert werden können. Zudem sind kontrollierte Verfahren toleranter gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Um das kontrollierte Verhalten der RAFT-Polymerisation von **PFMA** weiterhin zu demonstrieren, wurden Blockcopolymere aus **PFMA** mit Methylmethacrylat (**MMA**), *N*-Acryloylmorpholin (**NAM**) und *N,N*-Diethylacrylamid (**DEA**) synthetisiert.



Schema 11. Synthetisierte Blockcopolymere ausgehend von durch RAFT hergestelltem **poly(PFMA)**-Makroinitiator

Diese Monomere zur Darstellung des 2. Blocks wurden aus mehreren Gründen gewählt: Blockcopolymere aus **poly(PFMA)** und **poly(MMA)** sind ideale Ausgangsmaterialien, um verschiedenartige amphiphile Blockcopolymere herzustellen, da der reaktive Block sehr einfach in ein wasserlösliches Polyacrylamid mittels einer polymeranalogen Umsetzung überführt werden kann [138]. Diese Art von Materialien hat interessante Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise zur Oberflächenmodifizierung.

NAM besitzt einige herausragende Eigenschaften: Es ist in einer Vielzahl von Lösemitteln löslich (diese reichen von Wasser bis zu organischen Lösemitteln wie Chloroform, THF oder Dioxan) und kann zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht polymerisiert werden. Diese Materialien sind praktisch ungiftig [139].

Poly(DEA) gehört zur Klasse der wasserlöslichen Polymere, die eine „lower critical solution temperature“ (LCST) besitzen. Dieser Phasenübergang ist für **poly(DEA)** zwischen 25°C und 36°C gemessen worden. Die genaue Temperatur hängt vom Molekulargewicht, der Konzentration in wässriger Lösung und der evtl. Zugabe von Salz ab [140]. Thermosensitive Materialien in Wasser sind von großem Interesse für medizinische und industrielle Anwendungen wegen ihres „smarten“ Verhaltens [141, 142].

Werden diese erwähnten Eigenschaften mit dem synthetischen Potential eines Aktivesterblocks innerhalb eines Blockcopolymers kombiniert, so gelangt man zu neuen funktionellen Polymeren mit interessanten Eigenschaften.

Um solche Systeme zu realisieren, wurde das im vorherigen Kapitel beschriebene, mittels RAFT hergestellte **poly(PFMA)** als macroCTA verwendet. Dieser macroCTA wurde durch kontrollierte Polymerisation für 60 Minuten, anschließendes Ausfällen in Hexan, Zentrifugieren und kurzes Trocknen bei 40°C im Vakuum hergestellt. Auf diese Weise erhielt man ein endfunktionalisiertes Polymer mit einem Molekulargewicht M_n von 8.200 g/mol und einer Polydispersität PDI von 1,13. Dieses Homopolymer wurde als macroRAFT-Reagenz für die Polymerisation von **MMA**, **NAM** und **DEA** verwendet.

Die dann folgende Polymerisation des zweiten Blocks wurde durch Re-Initiierung mit einer kleinen Menge AIBN in Dioxan durchgeführt. Die Polymerisationszeit ist in Tabelle 5 angegeben. Die Blockcopolymere wurden durch Ausfällen in Hexan, Zentrifugieren und kurzes Trocknen im Vakuum-Trockenschrank isoliert. Die anschließende Charakterisierung erfolgte mittels GPC in THF. Die Proben des Homo- und Blockcopolymers wurden immer direkt nacheinander vermessen, damit etwaige Laufmittelunterschiede der GPC und damit verbundene Verschiebungen der Peaks aufgrund von äußeren Einflüssen ausgeschlossen werden konn-

ten. Die Daten aller hergestellten Blockcopolymeren sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die GPC-Diagramme sind in Abbildung 24a und b gezeigt.

Im Fall von **poly(PFMA)-*b*-poly(DEA)** hatte das Blockcopolymer ein Molekulargewicht M_n von 30.830 g/mol mit einem $PDI = M_w/M_n$ von 1,25 für **macroCTA 1**. Baut man ausgehend von **macroCTA 2** das analoge Blockcopolymer auf, so ergibt sich ein Molekulargewicht M_n von 19.080 g/mol mit einem PDI von 1,46.

Das erfolgreich synthetisierte Blockcopolymer **poly(PFMA)-*b*-poly(MMA)** besitzt ein Molekulargewicht M_n von 40.300 g/mol ($PDI = 1,24$) im Fall von **macroCTA 1**. Verwendet man **macroCTA 2**, so erhält man ein Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht M_n von 29.590 g/mol ($PDI = 1,4$).

Die Polymerisation von **NAM** ergab ein Blockcopolymer mit M_n von 43.800 g/mol. Die Polydispersität M_w/M_n für dieses Blockcopolymer wurde als 1,3 ermittelt für **macroCTA 1**. Bei Einsatz von **macroCTA 2** konnte ein Blockcopolymer mit Molekulargewicht M_n von 19.480 g/mol ($PDI = 1,39$) hergestellt werden.

Tabelle 5. Daten der Blockcopolymeren **P1** bis **P6**

| Bezeichnung | RAFT CTA | LM | T / °C | t/h | Blockcopolymer | $M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | PDI |
|-------------|-------------|--------|--------|------|--------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------|
| P1 | CTA1 | Dioxan | 90 | 16,0 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(MMA) | 40.300 | 49.970 | 1,24 |
| P2 | CTA1 | Dioxan | 90 | 17,0 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(NAM) | 43.800 | 56.940 | 1,30 |
| P3 | CTA1 | Dioxan | 90 | 16,5 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(DEA) | 30.830 | 38.540 | 1,25 |
| P4 | CTA2 | Dioxan | 90 | 17,5 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(MMA) | 29.590 | 41.420 | 1,40 |
| P5 | CTA2 | Dioxan | 90 | 17,0 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(NAM) | 19.480 | 27.080 | 1,39 |
| P6 | CTA2 | Dioxan | 90 | 17,0 | poly(PFMA)-<i>b</i>-poly(DEA) | 19.080 | 27.800 | 1,46 |

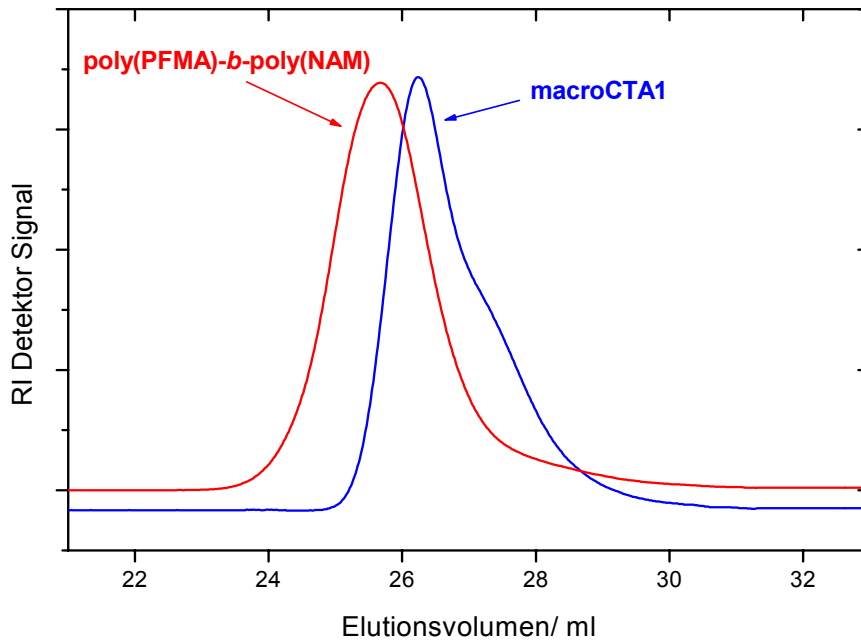


Abb. 24a. GPC-Chromatogramm von **poly(PFMA)-b-poly(NAM)** ausgehend von **macroCTA1**, Eluent: THF

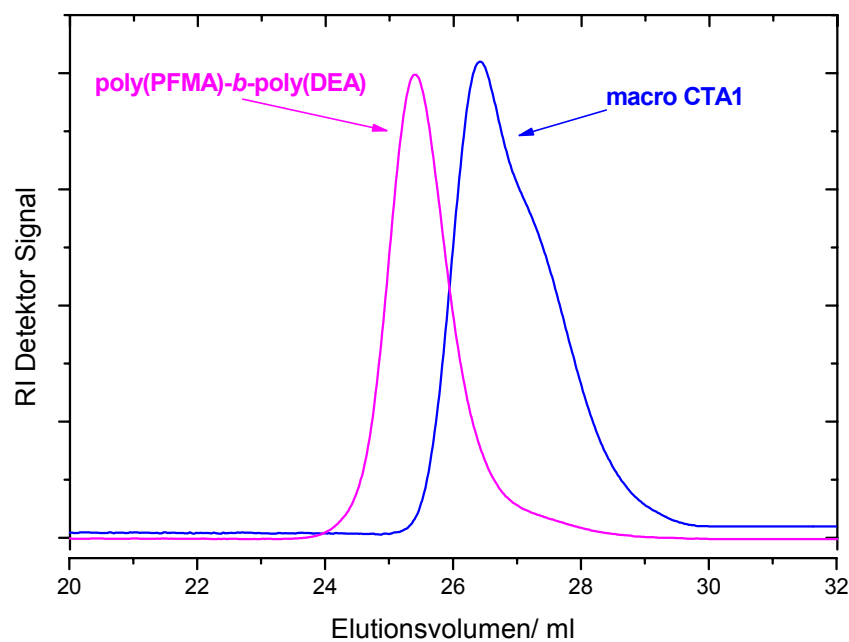
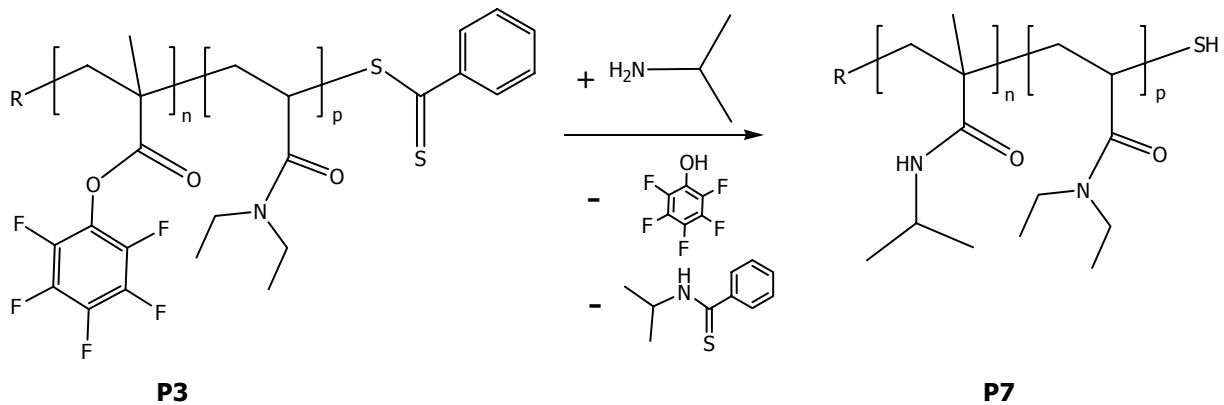


Abb. 24b. GPC-Chromatogramm von **poly(PFMA)-b-poly(DEA)** ausgehend von **macroCTA1**, Eluent: THF

In den Abbildungen 24a und b erkennt man in der GPC-Kurve des **macroCTA1** eine Schulter. Da beim RAFT-Prozess nicht alle Polymerketten mit CTA terminiert sind, erhält man immer einen Anteil an „toten“ Ketten und damit eine Schulter im Elugramm. Diesen Anteil an toten Ketten erkennt man auch im Elugramm der Blockcopolymeren als sogenanntes „tailing“, das heißt ein langsames Auslaufen des Signals zu kleinen Molekulargewichten hin.

Das dargestellte Polymer **poly(PFMA)-*b*-poly(DEA)** **P3** wurde mittels einer Aminolyse mit *N*-Isopropylamin in ein doppelt hydrophiles Blockcopolymer überführt (siehe Schema 12). Dazu löste man **P3** in THF, gab die benötigte Menge *N*-Isopropylamin hinzu und rührt diese Mischung bei 50°C über Nacht. Das so erhaltene Blockcopolymer **P7** wurde durch Ausfällen in Hexan isoliert und getrocknet.



Schema 12. Polymeranaloge Umsetzung des Blockcopolymers **P3** in THF zum doppelt hydrophilen Blockcopolymer **P7**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ausgangspolymer **P3** und Endprodukt **P7** sind in Abbildung 25a und b gezeigt.

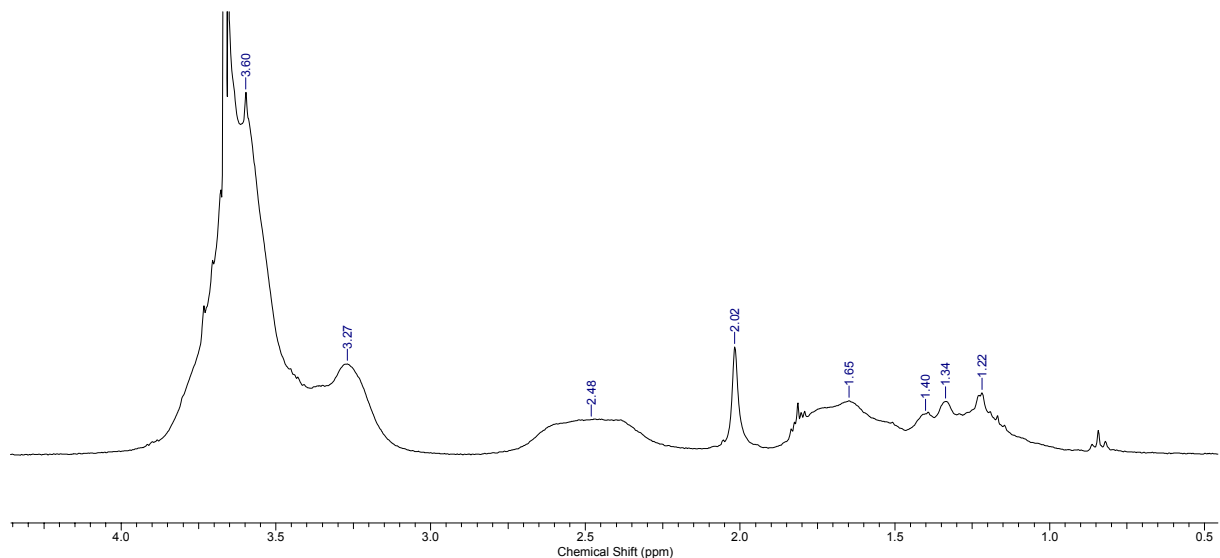


Abb. 25a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **poly(PFMA)-*b*-poly(NAM)** in DMSO-d_6

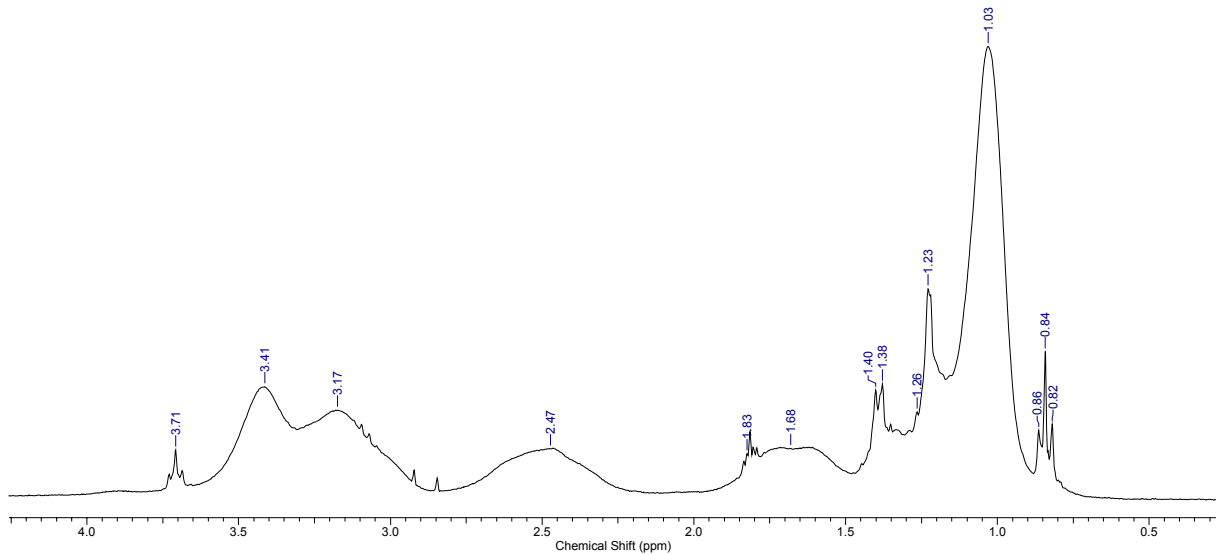


Abb. 25b. ^1H -NMR-Spektrum (DMSO-d_6) von **poly(NIPMAM)-*b*-poly(NAM)**, das durch polymeranaloge Umsetzung von **poly(PFMA)-*b*-poly(NAM)** hergestellt wurde

Der Vergleich der beiden Spektren zeigt das Auftreten eines neuen Peaks bei 1,03 ppm im Spektrum des umgesetzten Aktivsterblockcopolymers. Dieser Peak kann den Protonen der **NIPMAM**-Gruppe zugeordnet werden.

4.2.4 Darstellung α,ω -endfunktionalisierter thermoschaltbarer Polymere

Polymere, die durch einen äußeren Stimulus (Temperatur-, pH-Wert-Änderung) ihre Konformation ändern, sind interessante Materialien, die aufgrund ihres Verhaltens für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet werden können. Die durch Temperaturänderung beeinflussbaren Polymere besitzen eine sogenannte „lower critical solution temperature“ (LCST). Unterhalb dieser Temperatur sind diese Materialien in einem Lösemittel – beispielsweise Wasser – gelöst. Die Temperatur, bei der das Polymer anfängt, unlöslich zu werden, wird als LCST bezeichnet. LCST-Verhalten ist ein interessantes Phänomen, das in niedermolekularen Medien auftritt. Als Voraussetzung für das Auftreten dieses Verhaltens müssen spezifische Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösemittel vorhanden sein, die dazu führen, dass beide thermodynamischen Größen, ΔH_m und ΔS_m , für den Mischungsprozess negativ werden.

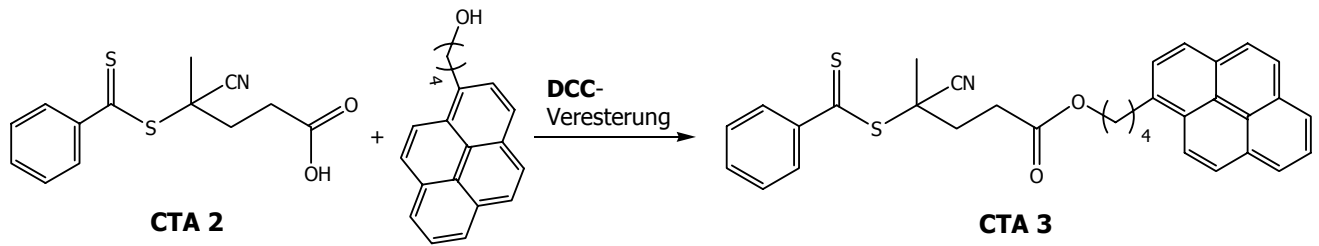
Polymere, die auf diese Weise beeinflussbar sind, werden häufig auch als „smarte“ oder „stimulus responsive“ Polymere (SRP) bezeichnet [143]. Der LCST-Übergang ist reversibel und kann auch isothermisch durch Veränderung anderer äußerer Parameter erzeugt werden, wie Änderung der Ionenstärke [144], des pH-Werts [145], des elektrischen Feldes [146] oder durch chemische oder biologische Zusätze [147, 148]. Auf molekularer Ebene ändert sich beim LCST-Übergang die Konformation der Polymerketten von einem gequollenen Zufallsknäuel zu einer kollabierten Kugel.

Eine ganze Anzahl von Polymeren besitzt LCST-Verhalten [149, 150], darunter Poly(*N*-Isopropylacrylamid) **PNIPAM**, Poly(Ethylenoxid) **PEO**, Poly(Propylenoxid) **PPO**, Poly(*N,N*-Diethylacrylamid) **poly(DEA)** und eine Klasse von Polypeptiden (Elastin-artige Polypeptide) **ELP**, die eine Val-Pro-Gly-Xaa-Gly-Wiederholungseinheit besitzen [151].

Das wohl bekannteste und meist untersuchte System ist **PNIPAM**, dessen LCST-Verhalten in Wasser erstmals von Heskins und Guillet beobachtet wurde [152]. Die LCST ist im Bereich von 31°C bis 34°C [153] und liegt somit nahe an der menschlichen Körpertemperatur. Daher ist **PNIPAM** für verschiedene Anwendungen wie Design von Biomaterialien [154], Systeme zur Freisetzung von Wirkstoffen [155] und Substanzen für die Chromatographie [156] interessant. Die meisten dieser Anwendungen basieren auf dem LCST-Verhalten von SRPs in Lösung oder als vernetzte Polymer-Gele.

Zur Darstellung α,ω -endfunktionalisierter Polymere bietet sich der RAFT-Prozess an, da durch ihn auf einfache Art Endfunktionalitäten in ein Polymer eingeführt werden. Die Voraussetzung dafür ist ein funktioneller CTA. **CTA 2** lässt sich mittels **DCC**-Veresterung mit OH-funktionalisiertem Pyren umsetzen. Man erhält auf diese Weise **CTA 3**. Die Pyren-Endgruppe ist

einfach durch Messung des Absorptions- oder Emissionsspektrums detektierbar. **CTA 3** wurde säulenchromatographisch gereinigt und war danach DC-rein.



Schema 13. Synthese des funktionellen RAFT-Reagenzes **CTA 3** durch DCC-Veresterung

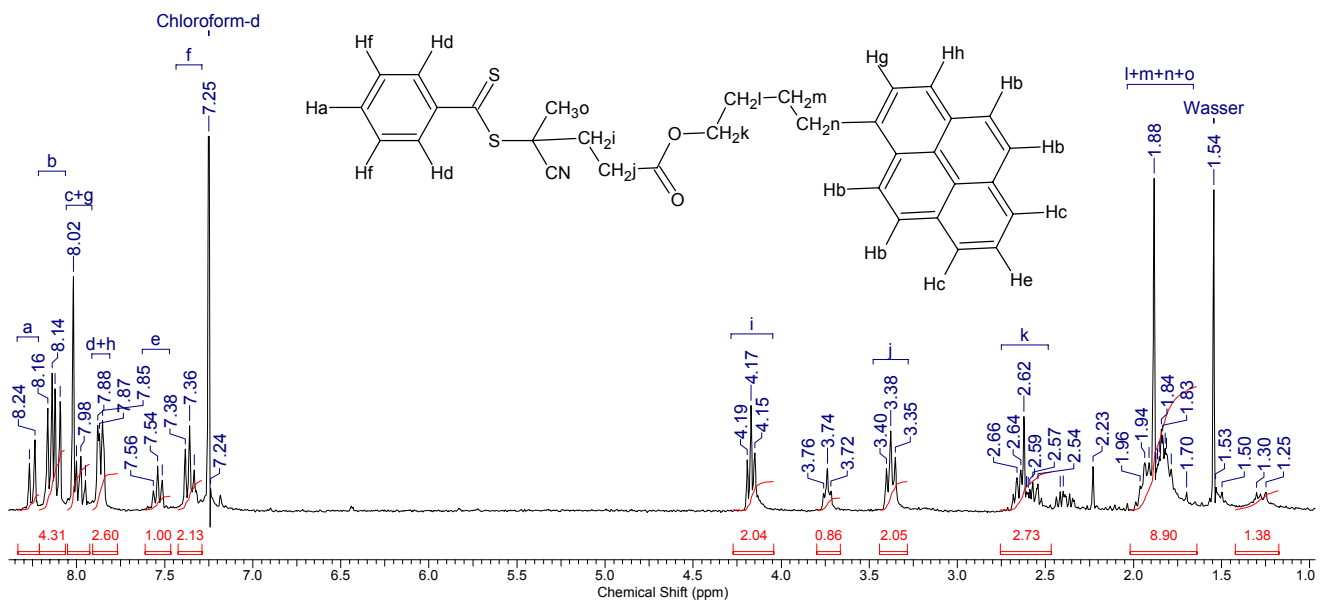
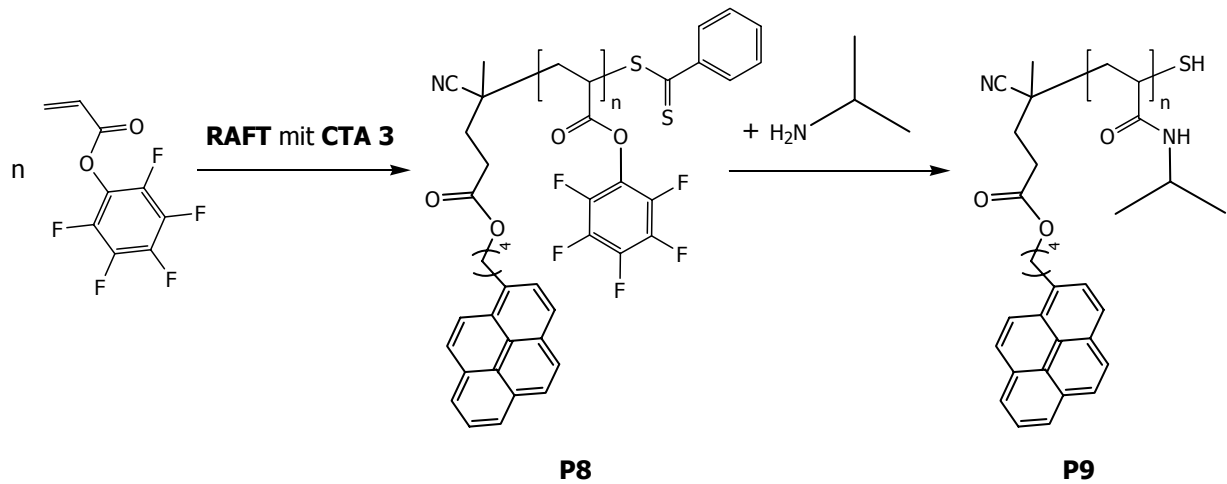


Abb. 26. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **CTA 3** in CDCl_3

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Signale der aromatischen Protonen des Benzolrings und des Pyrens im Bereich von 7,3 ppm bis 8,3 ppm. Die Signale der Methylengruppen der RAFT-Komponente detektiert man bei 4,17 ppm und 3,38 ppm. Die Methylengruppen der Pyren-Einheit findet man um 2,62 ppm und 1,88 ppm.

Die RAFT-Polymerisation von **PFA** mit **CTA 3** in Dioxan bei 90°C führte zu einem α,ω -end-funktionalisierten Aktivsterpolymer mit $M_n = 12 \text{ kg/mol}$ und $\text{PDI} = 1,25$. Dieses wurde im zweiten Schritt mit *iso*-Propylamin in THF bei 50°C umgesetzt. Man erhielt auf diese Weise ein wasserlösliches Polymer, das thermoschaltbar ist.



Schema 14. Darstellung eines α,ω -funktionalisierten **PNIPAM** mittels RAFT

Bei der Umsetzung der Aktivestergruppen mit *iso*-Propylamin erfolgte gleichzeitig die Aminolyse der Dithioester-Endgruppe, so dass nach Beenden der polymeranalogen Umsetzung die freie SH-Gruppe vorliegt. Zusätzlich besitzen die Polymerketten in ω -Stellung die Pyren-Endgruppe. Die Messung mit dem Trübungsphotometer zeigt, dass das Polymer thermoschaltbar ist und eine LCST von 30°C besitzt (siehe Abbildung 27).

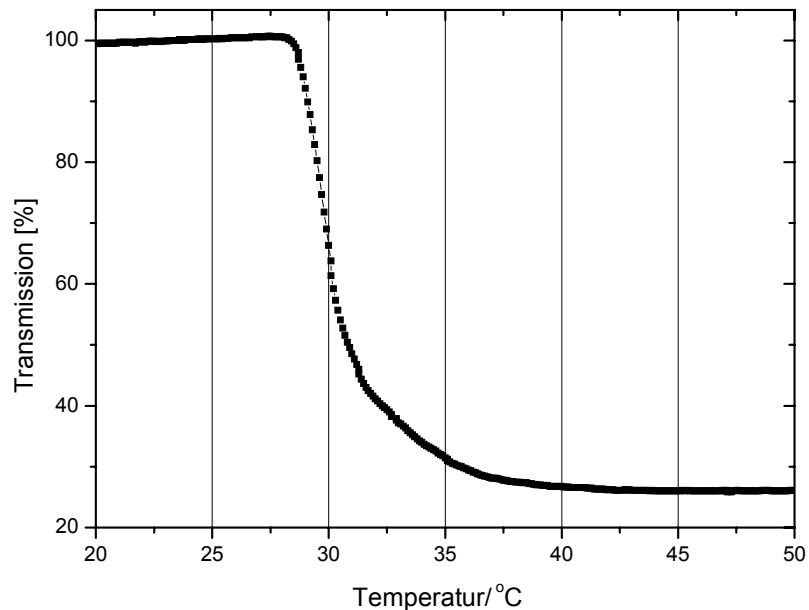


Abb. 27. LCST-Verhalten von **P9** in Wasser

Im UV-vis-Spektrum von **P9** (Abbildung 28) erkennt man die Signale des Pyrens. Der breite Peak bei 520 nm, der die Anwesenheit der Dithioesterendgruppe anzeigt, wird nicht mehr detektiert.

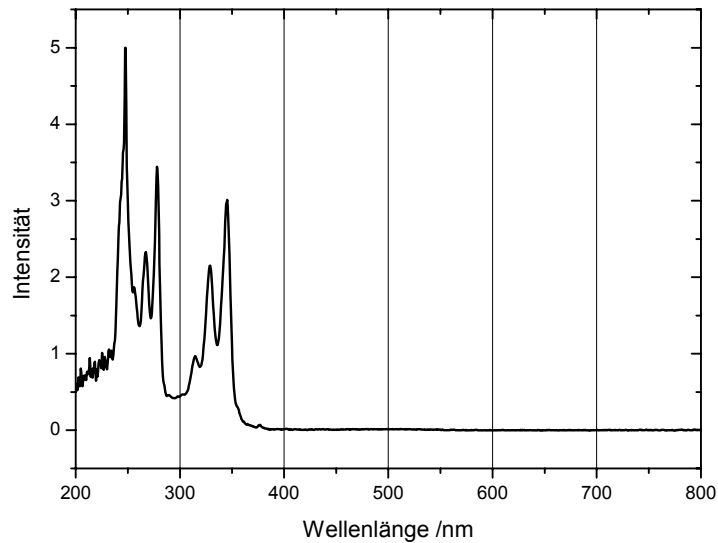


Abb. 28. UV-vis-Absorptionsspektrum von **P9**

Die Oberflächenaktivität von **P9** wurde mittels einer QCM-D-Messung bestätigt. In Abbildung 29 ist die Kurve dargestellt, die man bei der Chemisorption von **P9** an eine Goldoberfläche erhielt. Die Frequenz des schwingenden Kristalls änderte sich bei der Zugabe der wässrigen Polymerlösung um 32 Hz. Dies entspricht der Massenzunahme bei der Chemisorption des Polymers. Ebenso beobachtete man ein Größerwerden der Dissipation, da das chemisch gebundene Polymer im Lösemittel gequollen war.

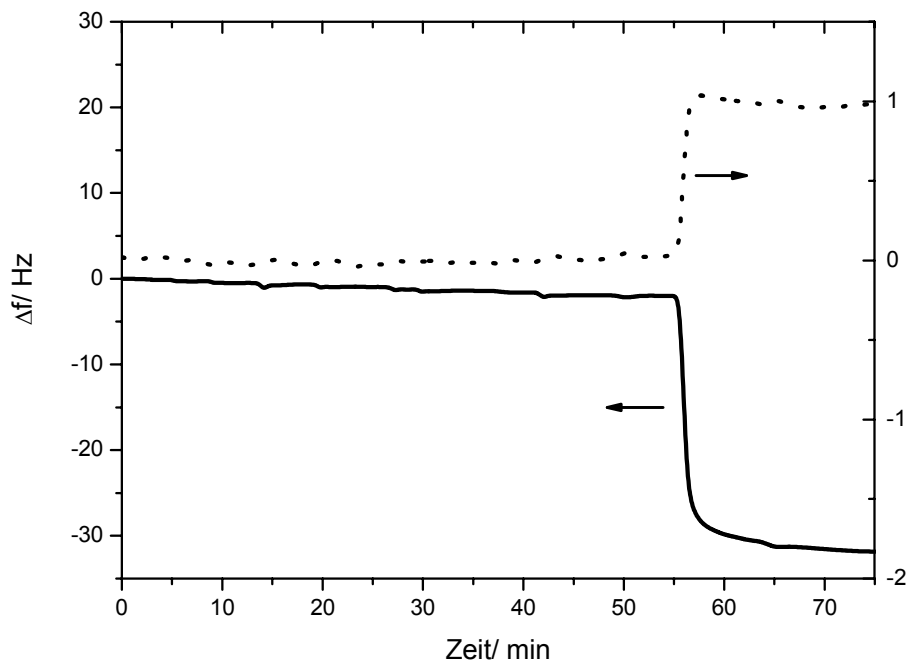


Abb. 29. QCM-D Messung der Chemisorption von **P9** auf Gold

Die Oberflächenaktivität analoger, thermoschaltbarer α,ω -endfunktionalisierter Polymere wird in Kapitel 4.3.1 ausführlicher demonstriert.

4.3. Polymer unterstützte Lipiddoppelschichten

4.3.1 α,ω -endfunktionalisierte Polymere als oberflächenaktive Materialien

Für die Darstellung von oberflächenaktiven Polymeren zum Aufbau polymerunterstützter Lipiddoppelschichten werden einige Voraussetzungen an das Polymer gestellt:

Es soll gut wasserlöslich beziehungsweise hydrophil sein und dadurch analog zu dem Wasserfilm bei direkt aufgetragenen Lipidmembranen ein weiches Kissen zwischen Substrat und Lipidschicht bilden.

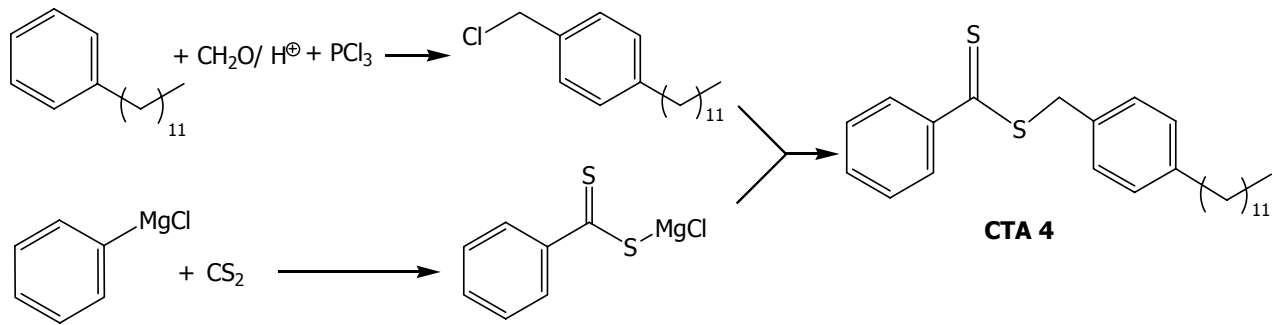
Durch die polymere Zwischenschicht soll die Stabilität der Lipiddoppelschicht auf dem Substrat erhöht werden. Dies erreicht man dadurch, dass das Polymer Lipidendgruppen trägt, welche in die Membran inkorporiert werden und damit als integraler Bestandteil die Membran stabilisieren.

Die Polymerkette soll folglich an beiden Enden funktionalisiert sein. Das eine Ende trägt die Lipidfunktion, das andere Ende die oberflächenreaktive Gruppe zur Fixierung an das feste Substrat. Ist das Polymer zusätzlich noch thermoschaltbar, können Einflüsse der Dicke des Polymerfilms gezielt untersucht werden. Der Knäuelkollaps beruht auf dem Übergang einer hydrophilen Phase in eine hydrophobere Phase und gestattet es somit die Hydrophilie der Polymere temperaturabhängig zu ändern. Auf diesem Weg können definierte Membranmodelle erzeugt werden, in denen der Abstand zwischen Membran und Substrat und damit die Dicke des Wasserreservoirs über die Eigenschaften der hydrophilen, schaltbaren Polymerkette eingestellt werden können.

Diese Anforderungen können über ein mittels RAFT-Polymerisation hergestelltes Aktivesterpolymer erfüllt werden. Dieses Precursor-Polymer ist durch den RAFT-Prozess α,ω -endfunktionalisiert und dient als Startmaterial, um hydrophile Poly(Acrylamide) durch polymeranaloge Reaktionen zu synthetisieren. Diese Poly(Acrylamide) bestehen zum größten Teil aus **PNIPAM**, das bekanntermaßen thermoschaltbar ist. Die Hydrophilie dieser **PNIPAMs** kann durch den Einbau von protonierbaren Gruppen, zum Beispiel tertiäre Amine, variiert werden. Diese Gruppen weisen mehrere Vorteile auf: Sie verändern die Hydrophilie der Polymere, sie gehen eine Wechselwirkung mit Lipidmembranen ein und sie bieten die Möglichkeit der Physisorption auf entgegengesetzt geladene Oberflächen. Durch Verwendung des Aktivesterpolymers kann zusätzlich das Verhältnis von **PNIPAM**-Einheiten zu protonierbaren Gruppen variiert werden.

Zur Darstellung der soeben beschriebenen Polymere verwendet man als funktionalisiertes Überträgerreagenz Dithiobenzoessäure-(4-dodecylbenzyl)ester (**CTA 4**). Dieses trägt eine

lange Alkylkette, die in die Lipiddoppelschicht eingebaut werden kann und diese stabilisiert. **CTA 4** wurde in einer Eintopfreaktion aus Phenylmagnesiumchlorid, CS_2 und 4-Dodecylbenzylchlorid in trockenem THF hergestellt (siehe Schema 15). Das benötigte 4-Dodecylbenzylchlorid ist aus den kommerziell erhältlichen Edukten Dodecylbenzol, Formaldehyd und Phosphortrichlorid zugänglich.



Schema 15. Synthese von **CTA 4**

Das rohe **CTA 4** wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Eluent: Hexan) gereinigt. Man erhielt nach Trocknen im Ölpumpenvakuum in 41%iger Ausbeute reines **CTA 4** als hellrote, klare Flüssigkeit.

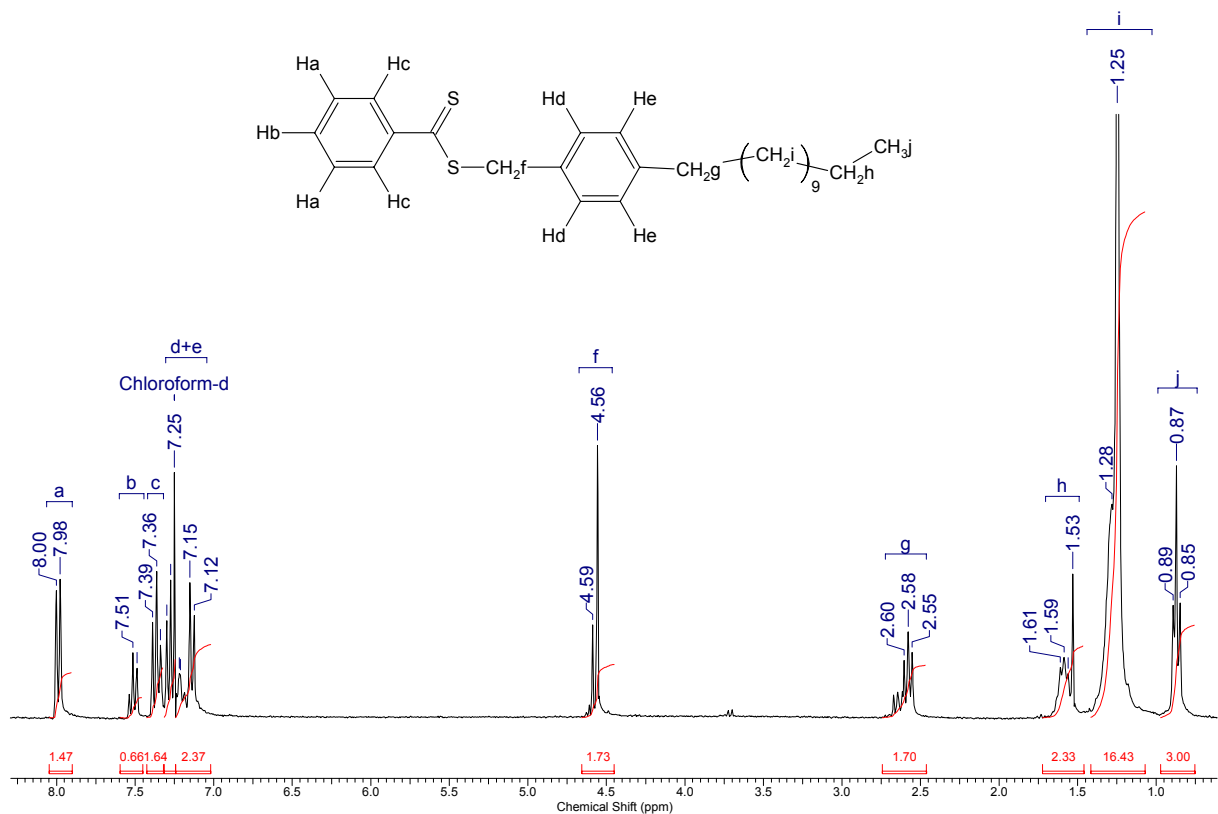


Abb. 30a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **CTA 4** in CDCl_3

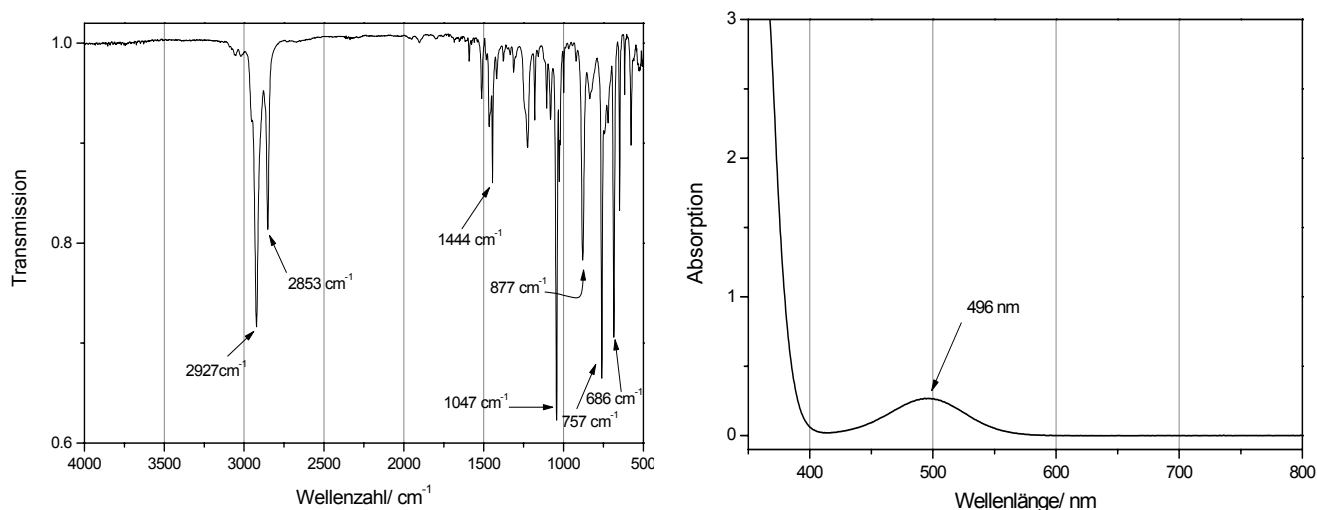


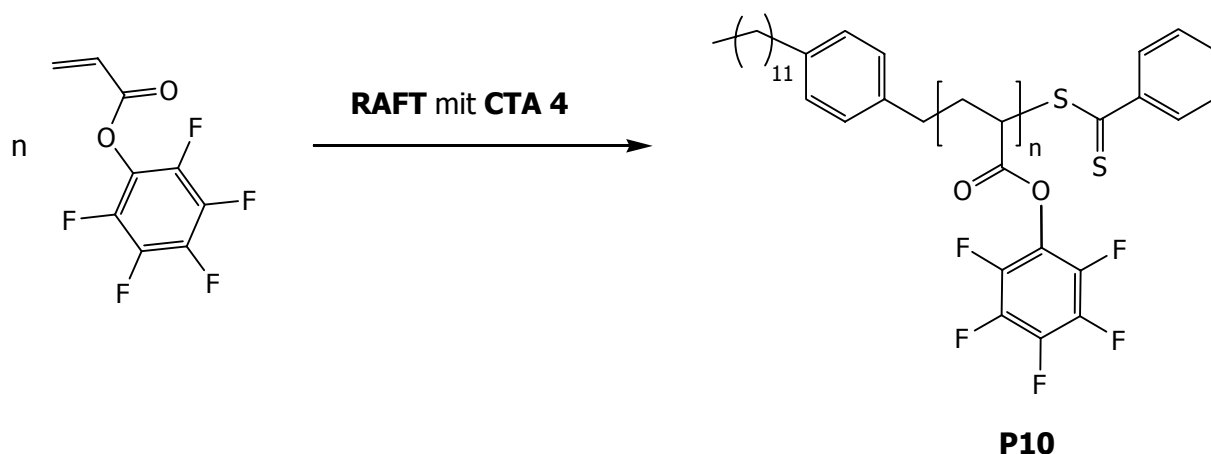
Abb. 30b. FT-IR-Spektrum (links) und UV-vis-Spektrum (rechts) von **CTA 4**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man im Bereich von 8,0 ppm bis 7,0 ppm die charakteristischen Peaks der aromatischen Protonen. Die beiden Protonen der Methylengruppe in α -Stellung zum Schwefelatom der Estergruppe zeigen ihr Signal bei 4,56 ppm. Die lange Alkylkette erzeugt die Signale bei 2,58 ppm und im Bereich von 0,8 ppm bis 1,6 ppm.

Im FT-IR-Spektrum, das in Abbildung 30b gezeigt ist, sieht man bei 2927 cm^{-1} die aromatischen $=\text{C-H}$ -Valenzschwingungen. Die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen ergeben die Bande bei 877 cm^{-1} . Bei 1441 cm^{-1} detektiert man die CH_2 -Deformationsschwingungen der Alkylketten. Die Bande bei 757 cm^{-1} entsteht durch C-S-Valenzschwingungen.

Im UV-vis-Spektrum von **CTA 4** beobachtet man ein Absorptionsmaximum bei 496 nm. Der starke Anstieg der Absorptionskurve bei Wellenlängen, die kleiner als 400 nm sind, lässt sich, wie bereits im Fall von **CTA 1** und **CTA 2**, mit der großen Absorption der aromatischen Benzolringe von **CTA 4** erklären.

Zur Darstellung von α,ω -endfunktionalisierten Aktivesterpolymeren wird **PFA** mit **CTA 4** unter RAFT-Bedingungen polymerisiert (siehe Schema 16). Dazu wird eine Lösung aus AIBN, **CTA 4** und **PFA** im molaren Verhältnis 1:9:440 in Dioxan unter Stickstoffatmosphäre für 3 Stunden bei 90°C polymerisiert. Zur Isolierung von **P10** wird die Reaktionsmischung in Hexan getropft und das ausgefallene Polymer isoliert und getrocknet.



Schema 16. RAFT-Polymerisation von **PFA** in Dioxan bei 90°C mit **CTA 4**

Das GPC-Eluogramm (Signal des Lichtstredetektors) ist in Abbildung 31 gezeigt. Das erhaltene **P10** hat ein Molekulargewicht $M_w = 16 \text{ kg/mol}$ und ist engverteilt (PDI 1,25).

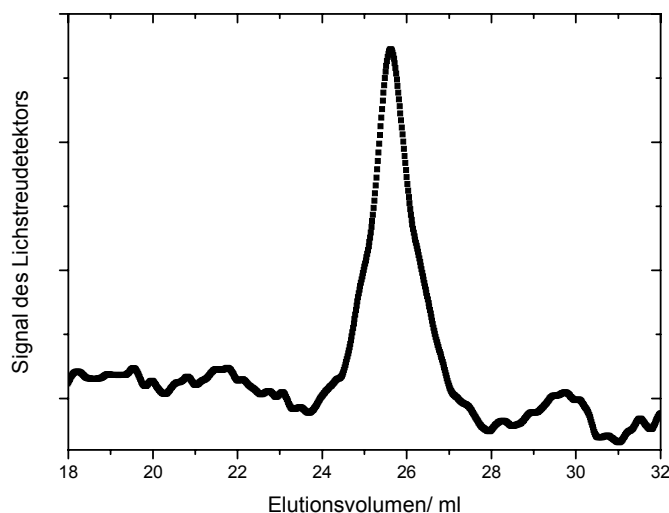
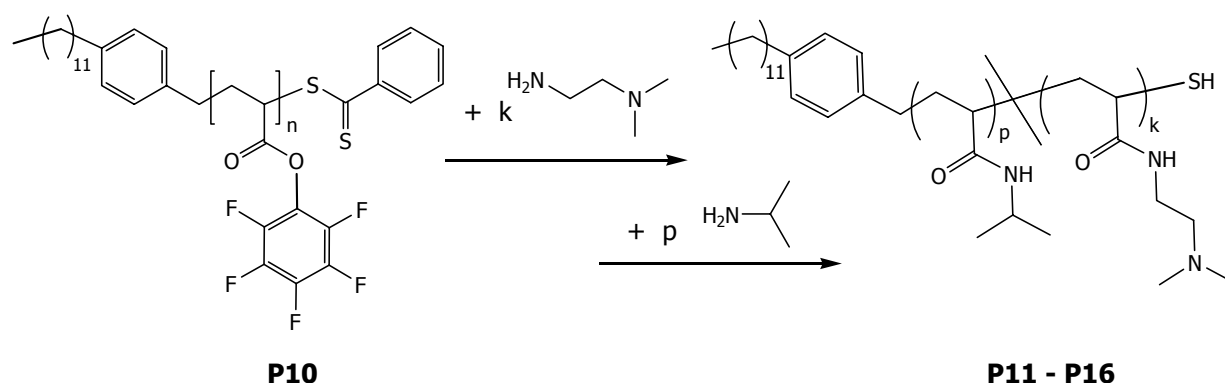


Abb. 31. GPC-Chromatogramm von **P10** (gezeigt ist das Signal des Lichtstredetektors)

Durch anschließende polymeranaloge Umsetzung des Aktivesters in THF bei 50°C konnte eine Reihe von thermoschaltbaren, oberflächenaktiven Polymeren hergestellt werden, die in Wasser löslich sind und unterschiedliche LCSTs besitzen. Dazu wurde **P10** nacheinander mit *N,N*-Dimethyl-4-aminopropan und *iso*-Propylamin umgesetzt. Alle polymeranalogen Reaktionen wurden in THF durchgeführt. Nach Zugabe der berechneten Menge an *N,N*-Dimethyl-4-aminopropan wurde die Reaktionlösung bei 50°C für 2,5 Stunden gerührt. Die verbleibenden Aktivestergruppen wurden mit einem Überschuss *iso*-Propylamin komplett umgesetzt. Dabei erfolgte neben der Umsetzung der Aktivestereinheiten gleichzeitig auch Aminolyse der Dithioestergruppe am Ende der Polymerkette. Nach Zugabe des ersten Amins war eine Entfärbung der zunächst rot gefärbeten Lösung des Aktivesterpolymers **P10** zu beobachten. Die

Aminolyse der Dithioester-Endgruppe konnte auch durch Vergleich des UV-vis-Spektrums von **P10** mit den Spektren der Produktpolymere **P11** bis **P16** nachgewiesen werden: Man beobachtet ein Verschwinden des Absorptionspeaks bei 500 nm.


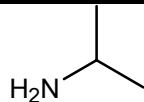
Die Polymere **P11** bis **P16** wurden durch Ausfällen in Hexan und anschließendes Zentrifugieren isoliert. Zur weiteren Reinigung wurden sie mit Ether gerührt und abschließend im Vakuum bei 35°C getrocknet.



Schema 17. Polymeranaloge Umsetzung des α,ω -endfunktionalisierten Aktivesterpolymers **P10** zu oberflächenaktiven, thermoschaltbaren Poly(Acrylamiden) **P11** bis **P16** verschiedener Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Polymere **P11** bis **P16** ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Es konnten Polymere dargestellt werden, bei denen das Verhältnis von *iso*-Propylamin zu *N,N*-Dimethyl-4-aminopropan im Bereich von 0 mol% bis 30 mol% *N,N*-Dimethyl-4-aminopropan variiert wurde.

Tabelle 6. Übersicht der thermoschaltbaren, oberflächenaktiven Polymere **P11** bis **P16**

| Polymer |  |  |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| P11 | 0 mol% | 100 mol% |
| P12 | 1 mol% | 99 mol% |
| P13 | 5 mol% | 95 mol% |
| P14 | 10 mol% | 90 mol% |
| P15 | 20 mol% | 80 mol% |
| P16 | 30 mol% | 70 mol% |

Alle Polymere waren in Wasser löslich. Zur Messung ihrer Thermoschaltbarkeit wurde eine Lösung des entsprechenden Polymers in MilliQ-Wasser hergestellt. Die Konzentration der Lösung betrug etwa 2 mg/ml. Diese Lösung wurde in die Messküvette des Trübungsphotometers eingefüllt und vermessen. Zur Untersuchung der LCST der Poly(*N*-Isopropylacrylamide) wurde die Herabsetzung der Lichtintensität des durch diese Lösung tretenden Lichts gemessen. Hierzu wurde ein Laser der Wellenlänge 670 nm verwendet. Die Lichtintensität wurde mit einer Photodiode registriert und das Signal am angeschlossenen Rechner erfasst. Es wurde eine Heizrate von 1°C/min verwendet. Trübungskurven wurden in einem Bereich von 15°C bis 60°C aufgezeichnet. Sie sind in Abbildung 32 dargestellt.

Die zunächst klaren und durchlässigen Proben wurden bei Temperaturerhöhung milchig trüb und undurchlässig. Die Transmission der Lösung änderte sich demzufolge von 100% auf nahezu 0%. Dieser Vorgang war reversibel, das heißt beim Abkühlen wurden die wässrigen Polymerlösungen wieder durchlässig.

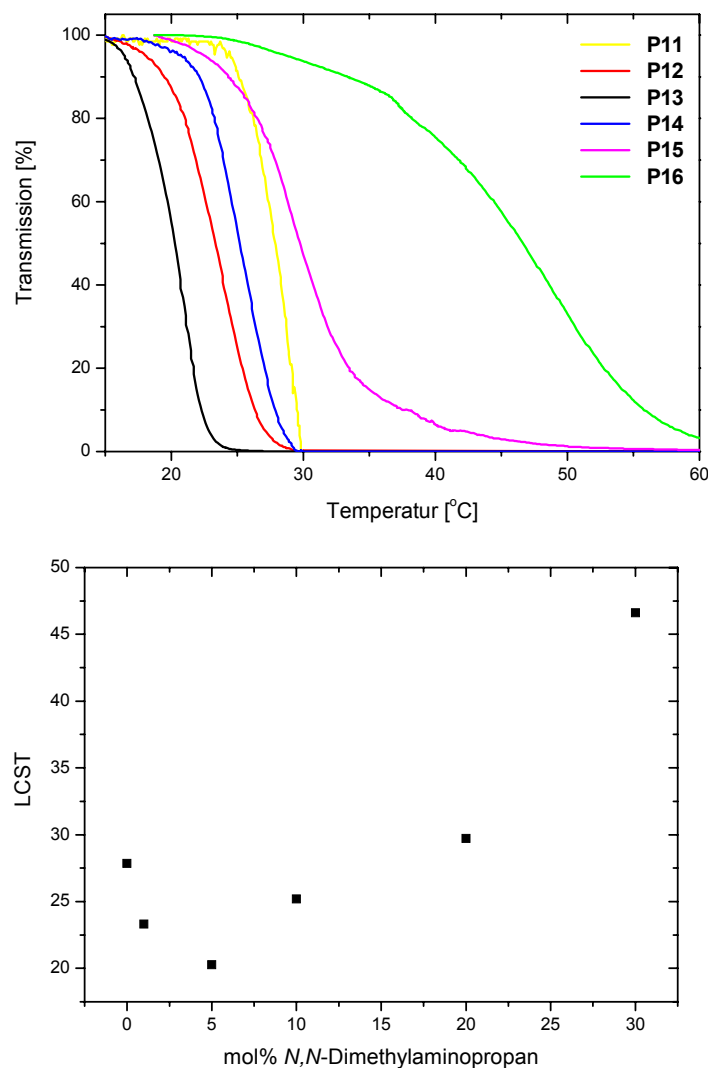


Abb. 32. Trübungskurven der Polymere **P11** bis **P16**

Die Oberflächenaktivität dieser Polymere wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Weiterhin sind die Vesikel-Adsorption und damit der Aufbau von Lipidmembranen Gegenstand detaillierter Untersuchungen.

4.3.2 QCM-D-Messungen

4.3.2.1 Quarzkristall-Mikrowaage

Zur Bestimmung der Massenänderungen, die bei der Adsorption von Polymeren und Vesikeln an Oberflächen auftreten, wurde auf eine Technik der Mikrowägung zurückgegriffen, die als Quarzkristall-Mikrowaage (quartz crystal microbalance, QCM) bezeichnet wird. QCM-D steht für „Quartz Crystal Microbalance Dissipation“ und wird eingesetzt, um molekulare Wechselwirkungen und Adsorptionen an unterschiedlichen Oberflächen zu untersuchen. Anwendungen finden sich vor allem in den Bereichen Eigenschaften von Biomaterialien und funktionelle Oberflächen, z. B. für Proteine, Lipide, Polyelektrolyte, Polymere, Polymerfilme sowie Zellen und Bakterien. Diese Technik ist geeignet, die während der Adsorption von Polymerketten ablaufenden Massenänderungen *in situ* zu verfolgen und quantitativ zu erfassen. Dabei können gleichzeitig Rückschlüsse auf die Haftung der organischen Beschichtungen auf den Goldoberflächen der Quarzresonatoren erhalten werden.

Mit der Entdeckung des piezoelektrischen Effekts 1880 durch die Brüder Pierre und Jacques Curie [157] sowie des inversen piezoelektrischen Effekts (Elektrostriktion) 1881 wurden die Grundlagen für die QCM-Technologie gelegt, die zunächst eine Anwendung in der Vakuum-Evaporationstechnik zur Schichtdickenbestimmung fand. Nach den Arbeiten von G. Sauerbrey [158] etablierte sich mit der Quarzkristall-Mikrowaage ein leistungsfähiges analytisches Instrument ebenfalls für flüssige Medien [159, 160]. Eine Darstellung der Quantifizierungsmöglichkeiten der Mikrowaagentechnologie findet sich in der Literatur [161]. Kernstück eines jeden Mikrowaagen-Aufbaus ist der Schwingquarz, der beidseitig mit Metall bedampft, kontaktiert und über eine Treiberelektronik zu Resonanzschwingungen angeregt wird. Bei Verwendung eines AT-geschnittenen Quarzes bilden sich Scherwellen aus, deren Amplitude zum Rand hin schnell abfällt. Übliche Durchmesser des Quarzplättchens sind 8,5 bis 14 mm. Die Elektrodenfläche, die als Arbeitselektrode dient, hat bei einem Durchmesser von 6,5 mm eine Fläche von 0,33 cm². Die Rückseite wird meist ganzflächig metallisiert. Die Form des Quarzes beeinflusst sein Schwingverhalten.

Der in dieser Arbeit verwendete Sensor der Firma Q-Sense besteht aus einer dünnen, kristallinen Quarzscheibe, die mit Gold bedampft und mit zwei Elektroden kontaktiert ist. Bei Anlegen einer Wechselspannung oszilliert diese Scheibe mit einer Resonanzfrequenz, die von der gesamten oszillierenden Masse abhängig ist. Erhöht man die Masse des Sensors, zum Beispiel durch Aufbringen eines dünnen Films, steigt die oszillierende Masse an und die Resonanzfrequenz sinkt. Diese Beziehung wurde erstmals von Sauerbrey [162] quantitativ untersucht. Er stellte die nach ihm benannte Sauerbrey-Gleichung auf:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{N \cdot \rho} \Delta m \quad (7)$$

Δf = Frequenzänderung

f_0 = fundamentale Resonanzfrequenz des Quarzes

N = Frequenzkonstante

ρ = Dichte des Quarzes

Δm = Massenänderung pro Flächeneinheit

Da die Konstanten physikalisch determiniert sind, ist die Beziehung absolut. Eine gemessene Frequenzverschiebung kann daher direkt in eine Masse umgerechnet werden, wenn die fundamentale Resonanzfrequenz bekannt ist. Vereinfacht wird die Sauerbrey-Gleichung durch Gleichung 8 wiedergegeben:

$$\Delta m = -C \cdot \Delta f \quad (8)$$

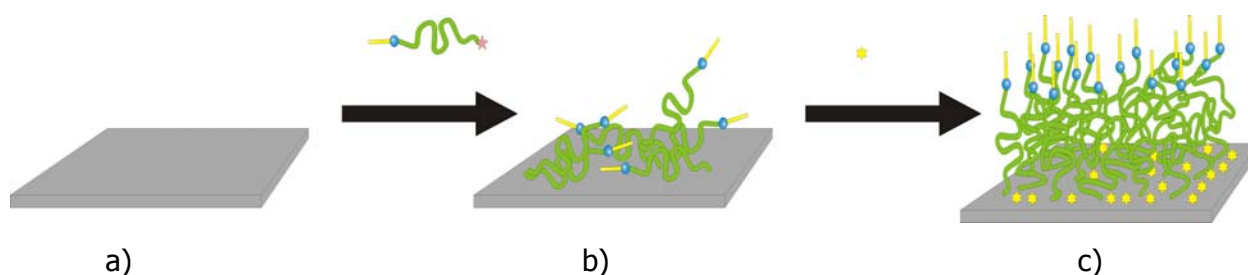
C = Massensensitive Konstante

Die massensensitive Konstante sollte jedoch getrennt bestimmt werden, da die fundamentale Resonanzfrequenz sich geringfügig von Kristall zu Kristall unterscheidet.

Das eingesetzte Q-Sense D300 System misst die Resonanzfrequenz mit einer Genauigkeit $< 0,1$ ppm, das entspricht einer Massenänderung < 10 ng/cm². Die Sauerbrey-Gleichung gilt jedoch nur für starre Filme, wie sie beispielsweise in der Elektrochemie erzeugt werden. Die Adsorption von Biomolekülen an Oberflächen erzeugt aber keine starren, sondern elastische Filme. Diese elastischen Filme folgen der Resonanzfrequenz nicht exakt, sie erzeugen eine zusätzliche Dämpfung, die in der QCM-D-Technik zusammen mit der Massenänderung bestimmt wird. Daraus lassen sich wertvolle Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der adsorbierten Filme gewinnen. Da die Messung in Echtzeit erfolgt, lassen sich so Konformationsänderungen und Reaktionen verfolgen. Im Gegensatz zu optischen Methoden wie der Surface Plasmon-Resonanz (SPR) und der Ellipsometrie wird mit der QCM-D-Technik ebenfalls das co-adsorbierte Wasser bestimmt. Damit erhält man ergänzende Aussagen zu den optischen Methoden [163].

4.3.2.2 Ergebnisse

Um polymerunterstützte Lipidmembranen aufzubauen ist es zunächst wichtig, einen dünnen Polymerfilm auf der Oberfläche eines Substrats zu chemisorbieren. Die Thiolendgruppen der durch das Überträgerreagenz α,ω -endfunktionalisierten Polymerketten wirken dabei als Oberflächenanker. In einem zweiten Schritt wird die unspezifische Adsorption der Polymerketten durch Zugabe und Adsorption eines niedermolekularen Reagenzes zurückgedrängt. Dieser Schritt ist zwingend erforderlich, da die α -Funktion – in diesem Fall eine lange Alkylkette – als Stabilisator in die abzuscheidende Membran eingebaut werden soll. Die Adsorption der Vesikel erfolgt danach und ist in Schema 18 dargestellt



Schema 18. Adsorption von α,ω -endfunktionalisierten Polymeren auf Oberflächen:
 a) unbeschichtetes Substrat
 b) Chemisorption der funktionalisierten Polymerketten
 c) Ausrichtung des Polymerfilms mittels niedermolekularer Verbindungen

In den Abbildungen 33 und 34 sind die erhaltenen QCM-D-Kurven der Adsorption von Polymer **P11** und **P13** dargestellt (vergleiche auch Tabelle 6). Analoge Ergebnisse wurden für die Polymere **P12**, **P14**, **P15** und **P16** erhalten. Alle durch den RAFT-Prozess α,ω -endfunktionalisierten Polymere chemisorbieren auf eine Goldoberfläche und bilden einen dünnen Polymerfilm aus. Für diesen Prozess ist es nicht zwingend erforderlich, dass alle Polymerketten endfunktionalisiert sind, da der Anteil an nichtfunktionalisierten Ketten durch das Lösemittel Wasser entfernt wird.

Die Frequenz des schwingenden QCM-Kristalls ändert sich für die Polymere **P11**, **P13** und **P14** um etwa 30 Hz. Für die Polymere **P15** und **P16** findet man Änderungen von etwa 10 Hz.

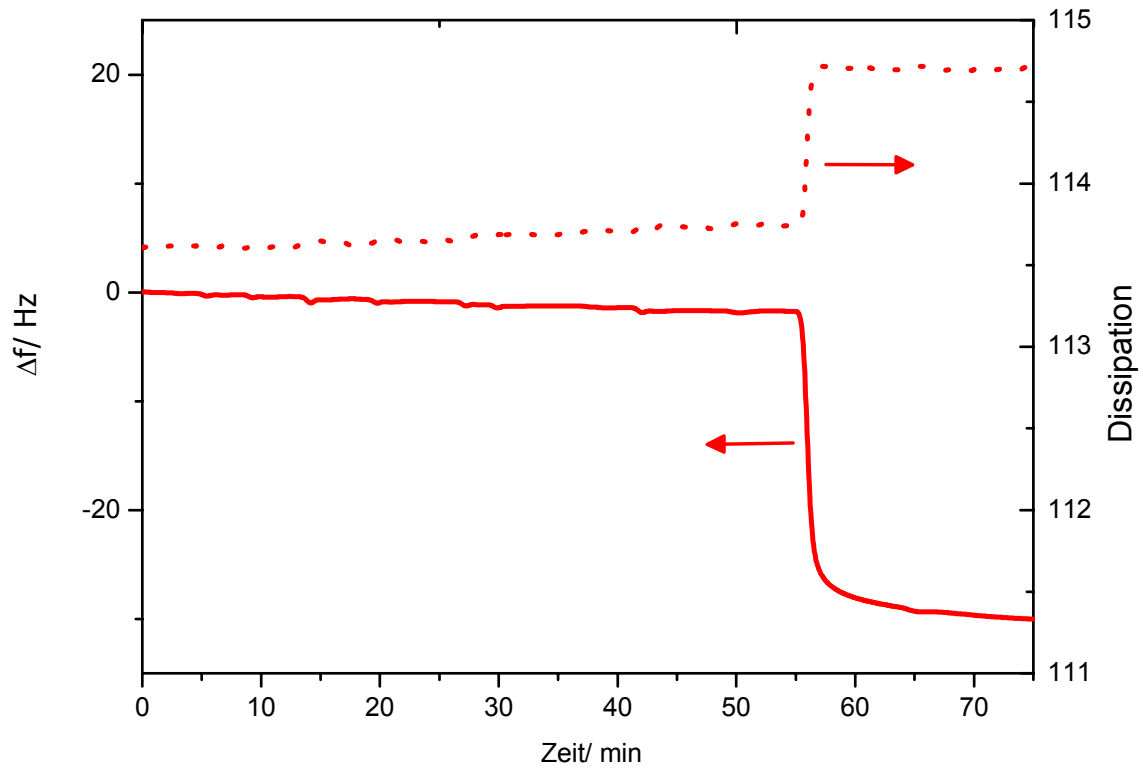


Abb. 33. Adsorption von Polymer **P11** auf Gold

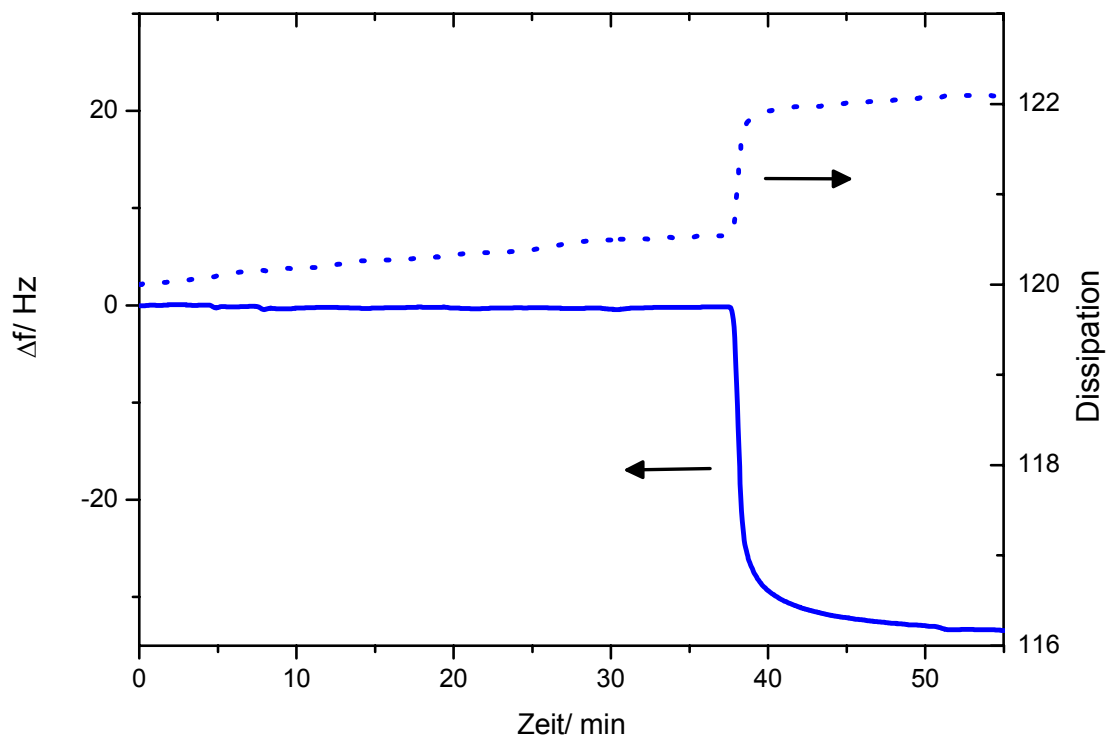
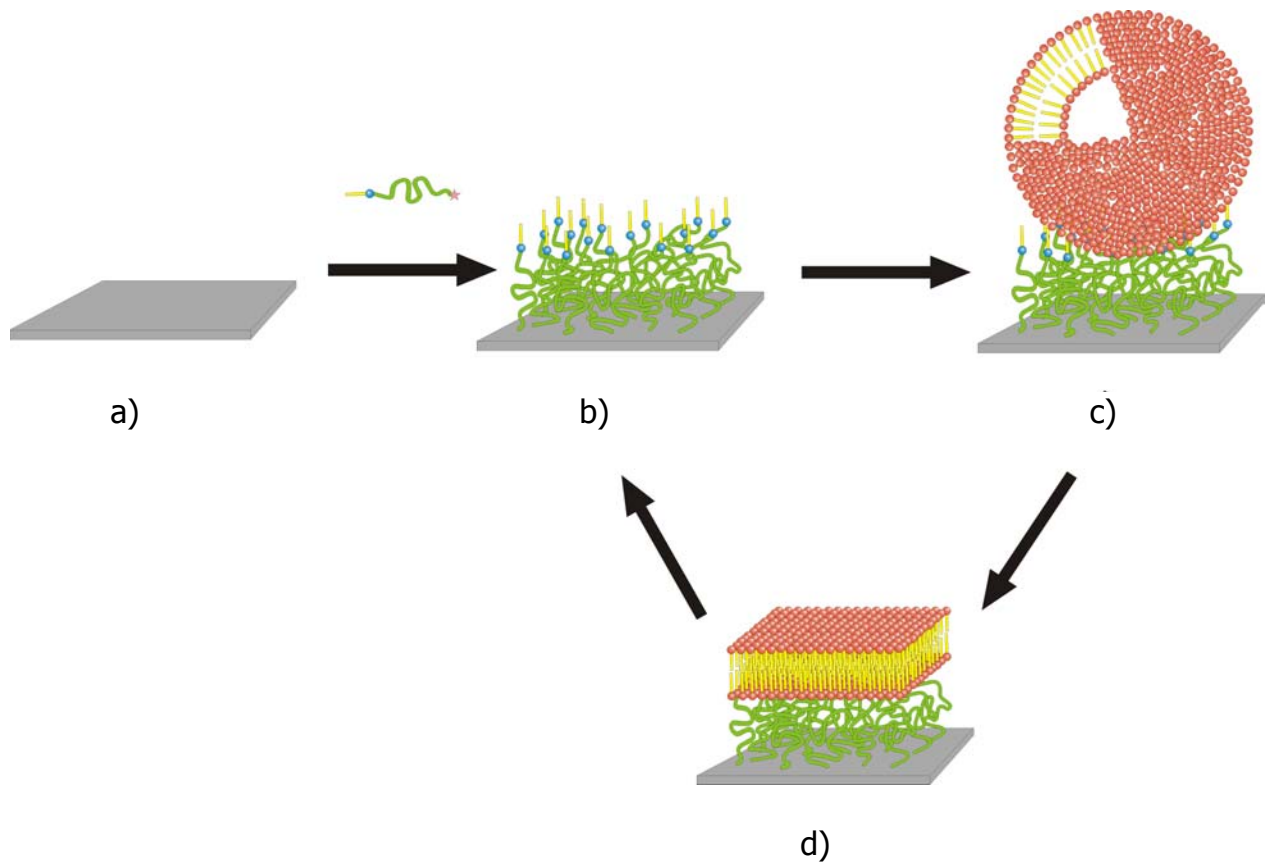


Abb. 34. Adsorption von Polymer **P13** auf Gold

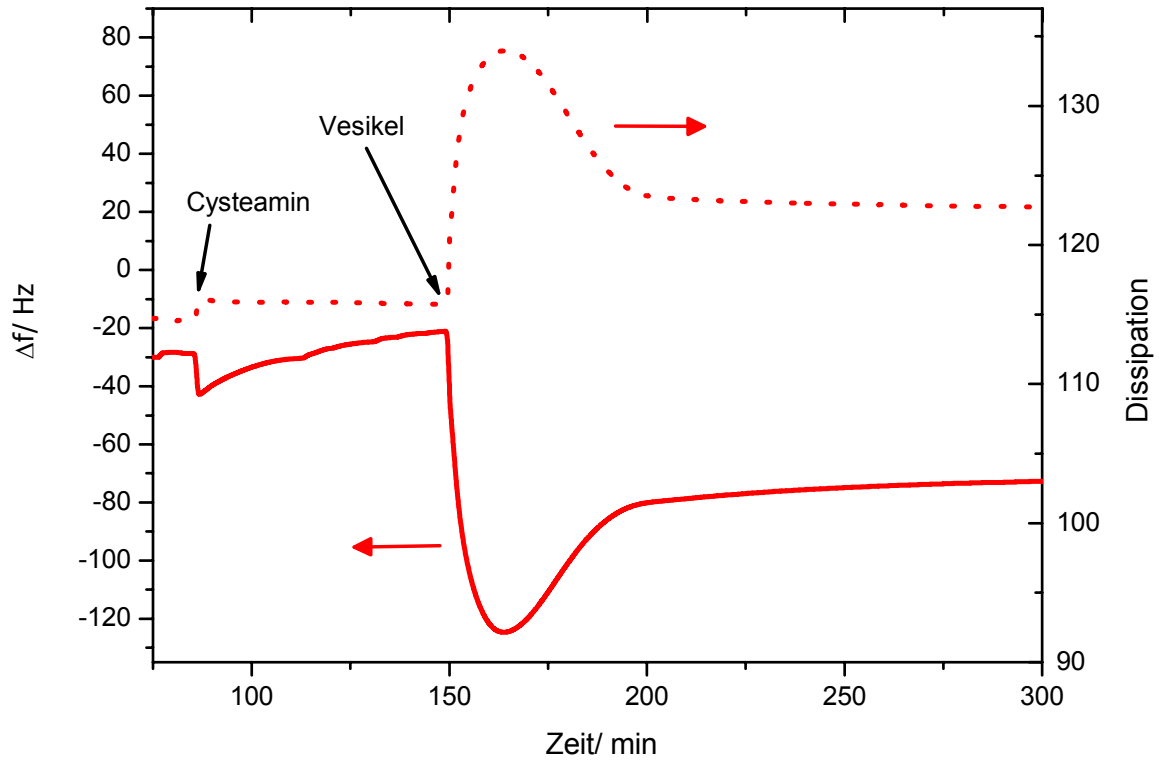
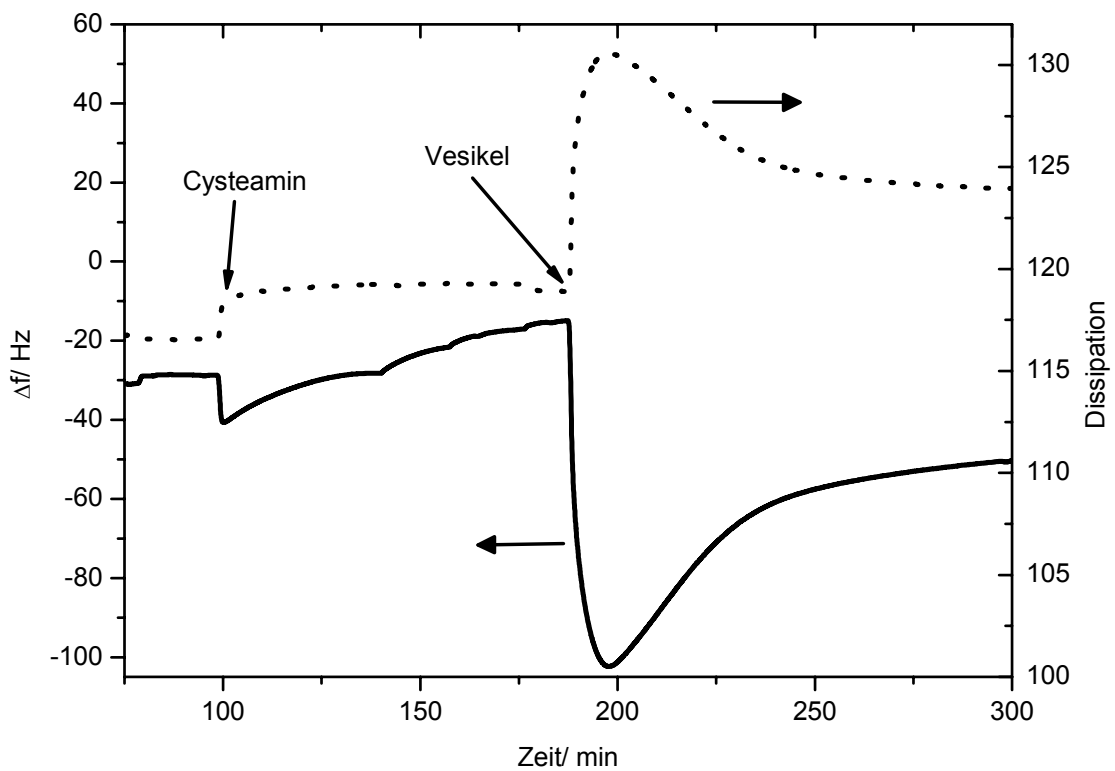
Im nächsten Schritt wurde die unspezifische Adsorption der Polymerketten über ihre gesamte Länge durch die Zugabe von Cysteamin zurückgedrängt, was zu einer Aufrichtung der Polymerketten führte. Cysteamin adsorbiert an der Goldoberfläche und verdrängt die nur durch schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche gebundenen Schlaufen der Polymerkette. Man beobachtet wiederum eine Frequenzänderung des schwingenden QCM-Kristalls. Anschließend wurden Vesikel auf diesem Polymerfilm adsorbiert, die dann im Idealfall durch spontanes Spreiten eine Membran ausbilden (siehe Schema 19).

Die verwendeten unilamellaren Vesikel wurden durch sogenannte „Extrusion“ erzeugt. Dazu wurde die benötigte Menge Dimyristoyl-L-phosphatidylcholin (**DMPC**) in einem Schnappdeckelglas in Chloroform gelöst. Unter leichtem Schütteln wurde das Chloroform im Argonstrom verdampft, so dass ein dünner **DMPC**-Film an der Glaswand entstand, der anschließend für etwa eine Stunde im Vakuum weiter getrocknet wurde. Dieser **DMPC**-Film wurde mit 30°C warmen MilliQ-Wasser versetzt. Durch leichtes Schütteln wurde der **DMPC**-Film von der Glaswand abgelöst und dann für eine Stunde bei 30°C quellen gelassen. Die erhaltene milchige Lösung multilamellarer Vesikel wurde bei 30°C 30 mal durch einen Polycarbonat Filter mit der Porengröße 50 nm gepresst. Die auf diese Weise bereiteten Vesikel wurden bei 30°C aufbewahrt.



Schema 19. Aufbau polymerunterstützter Lipiddoppelschichten: a) unbeschichtetes Substrat, b) Chemisorbierte und ausgerichtete α,ω -endfunktionalisierte Polymere, c) Vesikeladsorption, d) Ausbildung der Lipidmembran

Exemplarisch sind in den Abbildungen 35 und 36 die gemessenen QCM-Kurven für den Prozess der Vesikeladsorption auf die mit den Polymeren **P11** und **P14** funktionalisierten Goldoberflächen und die anschließende Ausbildung der Lipiddoppelschicht gezeigt. Bei Zugabe und Adsorption von Cysteamin beobachtet man eine Frequenzänderung von etwa 10 Hz. Bei Zugabe der Vesikel detektiert man eine große Frequenzänderung von zunächst 110 Hz im Fall von **P11** und 100 Hz im Fall von **P14**. Dies ist verständlich, da sich die Schichtdicke und die Masse des adsorbierten Systems beträchtlich vergrößert. Im weiteren Verlauf des Experiments spreiten die Vesikel und es kommt zur Ausbildung der Lipiddoppelschicht. Die Schichtdicke des adsorbierten Systems verkleinert sich, und man beobachtet in der QCM-Kurve eine Frequenzänderung.

**Abb. 35.** Vesikel-Adsorption auf Polymer **P11****Abb. 36.** Vesikel-Adsorption auf Polymer **P14**

In Abbildung 37 ist die QCM-Kurve eines Experiments gezeigt, bei dem die Ausbildung einer Lipiddoppelschicht nicht erfolgt ist. Man beobachtet nur eine Adsorption der Vesikel auf den durch Polymer **P13** gebildeten dünnen Film, jedoch bleibt die spontane Spreitung aus. Dies kann beispielsweise bei nicht korrekter Präparation des Polymersupports oder nicht erfolgter Ausrichtung der Polymerketten passieren.

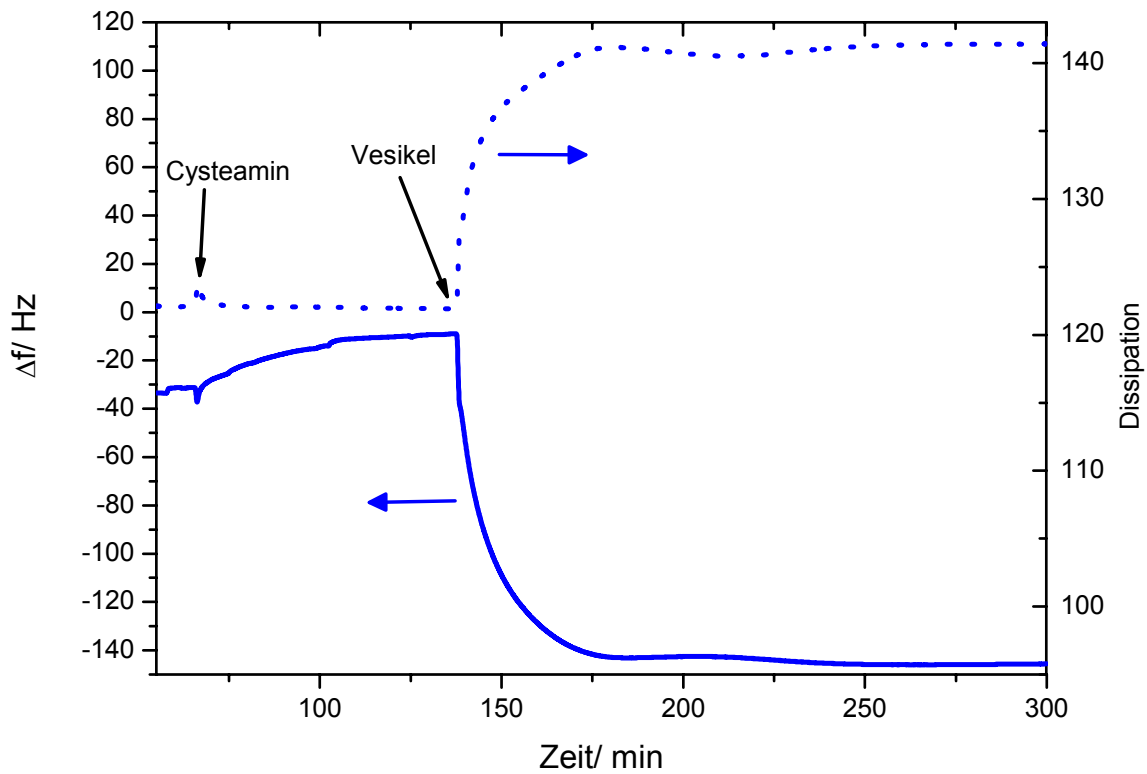


Abb. 37. Vesikel-Adsorption auf Polymer **P13**

4.4. Polymere zum Multischichtaufbau

Die im Abschnitt 4.4 vorgestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Kookheon Char und Herrn Hosub Kim (Seoul National University, Südkorea) erhalten.

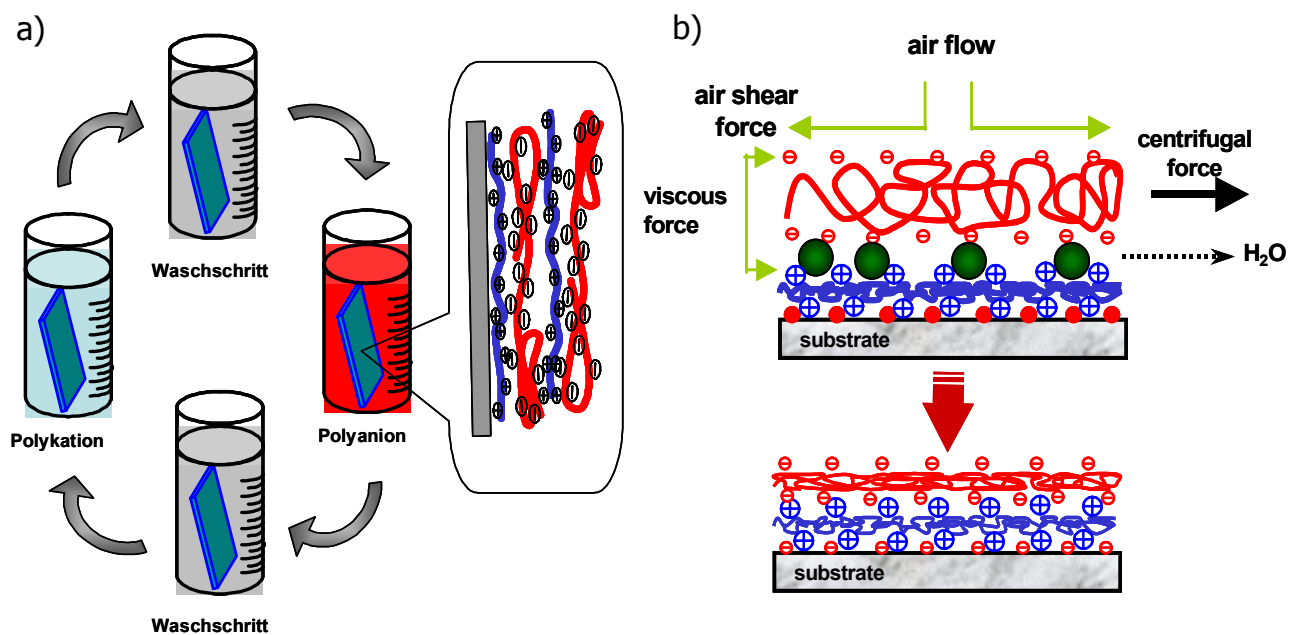
Während der letzten Jahre sind Techniken zum Aufbau von Multischichtsystemen immer mehr in den Blickpunkt des Interesses getreten, da diese Methoden sehr effektiv sind, um gleichmäßige, ultradünne Filme herzustellen. Da Zusammensetzung, Dicke und Orientierung jeder Schicht durch diese Techniken festgelegt und beeinflusst werden können, eröffnet sich die Möglichkeit, interessante Strukturen auf molekularer Ebene zu erzeugen [164, 165]. Diese Manipulation auf molekularer Ebene hat vielfache Anwendungsmöglichkeiten in der Herstellung von Materialien für die nichtlineare Optik [166], Sensoren [167], Photovoltaik [168] und LEDs [169].

Seit dem ersten Bericht von Decher et al. [170] gab es eine Vielzahl von Publikationen über den Aufbau von Multischichten durch elektrostatische Wechselwirkungen von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Andere Arten von intermolekularen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen [171], kovalente Bindungen [172] und charge-transfer Wechselwirkungen [173] sind ebenso zur Erzeugung von Multischichten ausgenutzt worden. Die von Decher et al. beschriebene Methode besteht aus der abwechselnden Adsorption von Polykationen und Polyanionen auf ein geeignetes Substrat. Diese „layer-by-layer-self-assembly“ Methode (LBLSA-Methode) basiert im Prinzip auf dem Selbstdiffusions-Prozess, im Verlauf dessen geladene Polymerketten auf eine gegenseitig geladene Oberfläche adsorbiert und dort aufgrund elektrostatischer Kräfte fixiert werden. Deshalb sind Adsorptionszeit, Einstellung des optimalen pH-Werts, Konzentration der Polymerlösung und Zusätze von Salzen wichtige Parameter, um die Oberfläche des Substrats bestmöglich mit Polymer zu bedecken. Zusätzlich muss durch ausreichendes Waschen mit reinem Lösemittel nach jedem Adsorptionsschritt dafür gesorgt werden, dass kein nur schwach gebundenes Polymer zurückbleibt. Durch dieses würde nur die Oberflächenrauigkeit erhöht werden. Zusammengefasst müssen somit die Bedingungen für jeden Adsorptions- und Waschschrift optimiert werden, um wohldefinierte Filme aus Multischichten zu erzeugen.

Neben der konventionellen LBLSA-Methode, bei der das Substrat nacheinander in Lösungen von Polykation und -anion und Waschlösungen getaucht wird (LBLSA-dip-Methode) ist in den letzten Jahren eine alternative LBLSA-Methode von Char et al. entwickelt worden, die mit Hilfe des spincoaters wohldefinierte Multischichten erzeugt [174]. Beide Verfahren sind in Schema 20 skizziert. Die LBLSA-spin-Methode hat folgende Vorteile gegenüber der konventionellen Methode [175]:

- Schnellere Erzeugung der Multischichten
- Einfache „wet-bench“-Technik
- Die erzeugten Strukturen sind besser geordnet

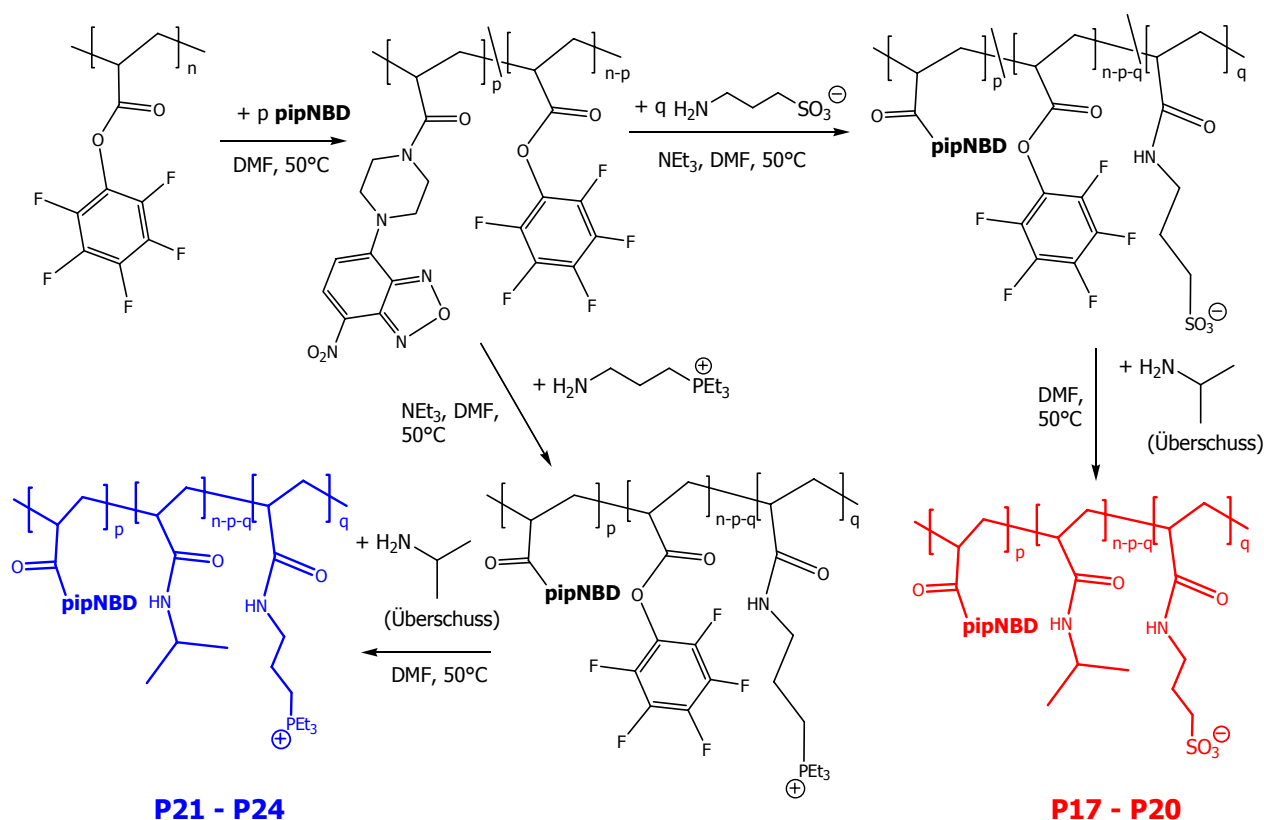
Um Multischichten mit dieser neuen Methode aufzubauen, werden einige Tropfen einer Polyelektrolyt-Lösung auf ein Substrat (Si-wafer, Glas) aufgebracht. Dieses wird für eine bestimmte Zeit bei optimierter Umdrehungszahl rotieren gelassen. Danach schließen sich mehrere Waschschriffe an, bevor die zweite Schicht in vorher beschriebener Weise aufgeschleudert wird.



Schema 20. a) Konventionelle LBLSA-dip-Methode und b) neue LBLSA-spin-Methode zur Erzeugung von Multischichten

4.4.1 Darstellung von geladenen PNIPAM-Polymeren

Die Darstellung von wasserlöslichen Polymeren mit geladenen Gruppen, kann – ausgehend vom Aktivesterpolymer **poly(PFA)3** – leicht realisiert werden und ist in Schema 21 skizziert. Die klassische freie radikalische Polymerisation von **PFA** zu **poly(PFA)3** in Dioxan ergab ein Polymer mit einem Molekulargewicht M_w von 24.300 g/mol und einem PDI von 1,53. Danach wurde das Aktivesterpolymer im ersten Schritt mit dem Fluoreszenzfarbstoff **pipNBD** umgesetzt. Man setzte dazu 3% der Aktivestergruppen mit **pipNBD** um, um so das Polymer zu markieren. Dies ist nötig, um den Aufbau von Multischicht-Systemen detailliert mit UV-vis-Spektroskopie verfolgen zu können. Der Farbstoff wurde durch polymeranaloge Reaktion bei 50°C in DMF kovalent an das Polymer gebunden. Im zweiten Reaktionsschritt versetzte man die Reaktionslösung mit der berechneten Menge an Reagenz, das die geladene Gruppe trägt. Um zu negativ geladenen Polyelektrolyten zu gelangen, wurde 3-Amino-1-propansulfonsäure verwendet. Die positiv geladenen Polymere erhielt man durch analoge Reaktion mit Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid.



Schema 21. Darstellung von fluoreszenzmarkierten, wasserlöslichen **PNIPAMs**

Der Gehalt an Gruppen mit Ladung variiert von 0 bis 20%. Die Verwendung von DMF als Lösemittel war erforderlich, da sich in ihm alle Edukte und die erhaltenen Polymere gut

lösten. Die genauen Daten zur Zusammensetzung der so dargestellten Polymere sind in Tabelle 7 und 8 zusammengefasst. Im dritten und letzten Schritt wurde zur Reaktionslösung ein Überschuss *iso*-Propylamin zugegeben, das mit den verbleibenden Aktivestergruppen reagierte. Nach dem Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wurden die rohen Polymere durch Dialyse in Methanol oder durch Ausfällen in THF gereinigt. Vollständige Umsetzung der Aktivester-Einheiten konnte durch ^{19}F -NMR-Analyse nachgewiesen werden.

Tabelle 7. Übersicht der dargestellten negativ geladenen **PNIPAMs**

| Polymer | pipNBD | \ominus | <i>iso</i> -Propyl-Rest |
|------------|---------------|-----------|-------------------------|
| P17 | 3 mol% | 4 mol% | 93 mol% |
| P18 | 3 mol% | 6 mol% | 91 mol% |
| P19 | 3 mol% | 10 mol% | 87 mol% |
| P20 | 3 mol % | 20 mol% | 77 mol% |

Tabelle 8. Übersicht der dargestellten positiv geladenen **PNIPAMs**

| Polymer | pipNBD | \oplus | <i>iso</i> -Propyl |
|------------|---------------|----------|--------------------|
| P21 | 3 mol% | 4 mol% | 93 mol% |
| P22 | 3 mol% | 6 mol% | 91 mol% |
| P23 | 3 mol% | 10 mol% | 87 mol% |
| P24 | 3 mol% | 20 mol% | 77 mol% |

4.4.2 Aufbau von Multischichten

Zum Aufbau von Multischichten wurden die Polymere in Wasser gelöst. Die Konzentration dieser Lösungen betrug 1 mg/ml. Zur Reinigung der entsprechenden Substrate (Quartz-Glas, Si-wafer) tauchte man diese zuerst für 4 Stunden in Piranha-Lösung (35%ige H_2O_2 /konz. H_2SO_4) und danach für 15 Minuten in eine ammoniakalische, wässrige H_2O_2 -Lösung bei 60°C. Auf diese Weise werden negative Oberflächenladungen auf dem Substrat erzeugt.

Aufbau von Multischichten mittels dipcoating-Verfahren

Die für die UV-vis-Messungen auf diese Weise präparierten Substrate aus Quartzglas wurden für 10 Minuten in die Lösung des jeweiligen Polyelektrolyten eingetaucht, herausgenommen und dreimal für jeweils 10 Minuten in reines MilliQ-Wasser eingetaucht. Nach jedem Aufbringen einer Doppelschicht wurde ein UV-vis-Spektrum des beschichteten Substrats gemessen.

Aufbau von Multischichten mittels spincoating-Verfahren

Die für die UV-vis-Messungen auf diese Weise präparierten Substrate aus Quartzglas wurden nach jedem Auftropfen der Lösung für 20 Sekunden bei 4000 rpm rotieren gelassen. Nach jedem Aufbringen der jeweiligen Polyelektrolyt-Lösung wurden 2 Waschschrte mit entionisiertem Wasser durchgeführt. Nach dem Aufbringen jeder Doppelschicht (Bilayer) wurde ein UV-vis-Spektrum des beschichteten Substrats gemessen.

Aus dem Größerwerden des Absorptionspeaks des an das Polymer gebundenen Farbstoffs **pipNBD** (Absorptionsmaximum bei 480 nm) kann auf die Menge an adsorbiertem Polymer und damit der Bildung von Multischichten zurückgeschlossen werden. Verläuft der Multischicht-Aufbau regelmäßig, so muss der Absorptionspeak kontinuierlich größer werden und einen linearen Anstieg zeigen.

Im ersten Schritt wurde das dipcoating-Verfahren angewendet. In Abbildung 39 sind die UV-vis-Absorptionsspektren des Multischichtaufbaus mittels dipcoating-Verfahren für ein System aus **P19**, das 10% negativ geladene Gruppen enthält, und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (**PDAMAC**) als Polykation gezeigt.

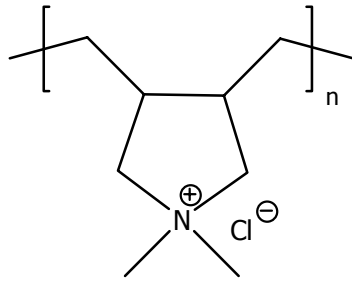


Abb. 38. Strukturformel von **PDAMAC**

Man erkennt ein Größerwerden des Absorptionspeaks nach der Ausbildung jeder Doppelschicht. Der definierte Aufbau des Multischichtsystems wird in Abbildung 40 ebenfalls deutlich. In diesem Diagramm sind die Maxima des Absorptionspeaks gegen die Anzahl an Doppelschichten aufgetragen. Man erkennt einen linearen Anstieg des Maximums des Absorptionspeaks mit fortschreitender Anzahl von Doppelschichten.

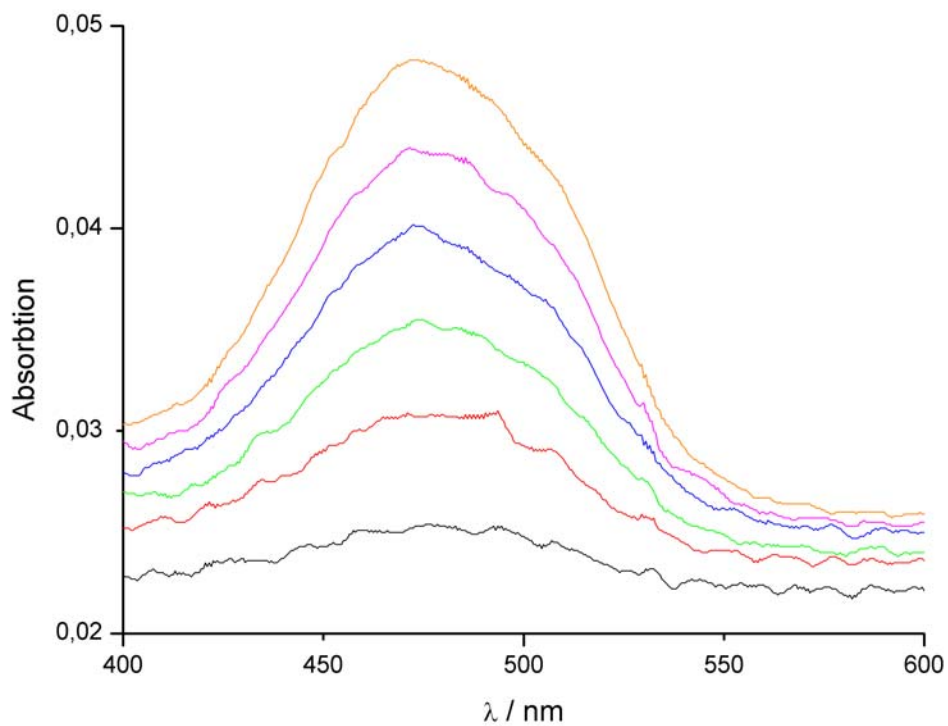


Abb. 39. Multischicht-Aufbau mit **P19/ PDAMAC** mittels dipcoating-Verfahren

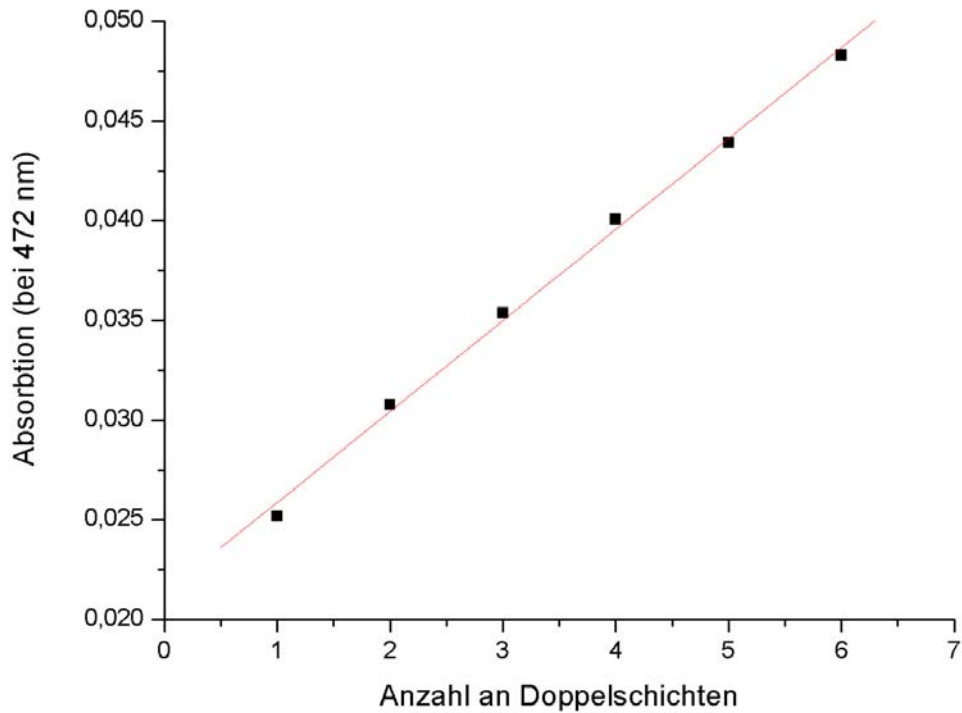


Abb. 40. Multischicht-Aufbau mit **P19/ PDAMAC** mittels dipcoating-Verfahren

Das dipcoating-Verfahren ist jedoch, wie schon zuvor erwähnt, sehr zeitaufwendig. Deshalb wurde im zweiten Schritt das spincoating-Verfahren für das System **P17/ PDAMAC** angewendet. **P17** enthält 4% negativ geladene Gruppen. Man erhielt die in Abbildung 41 gezeigten UV-vis-Spektren. Trägt man die Werte des Maximums des Absorptionsspeaks gegen die Anzahl an Doppelschichten auf, so erhält man den in Abbildung 42 gezeigten linearen Verlauf. In diesem Fall wurde ein wohldefinierter und gleichmäßiger Multischichtaufbau bis zu 11 Doppelschichten beobachtet.

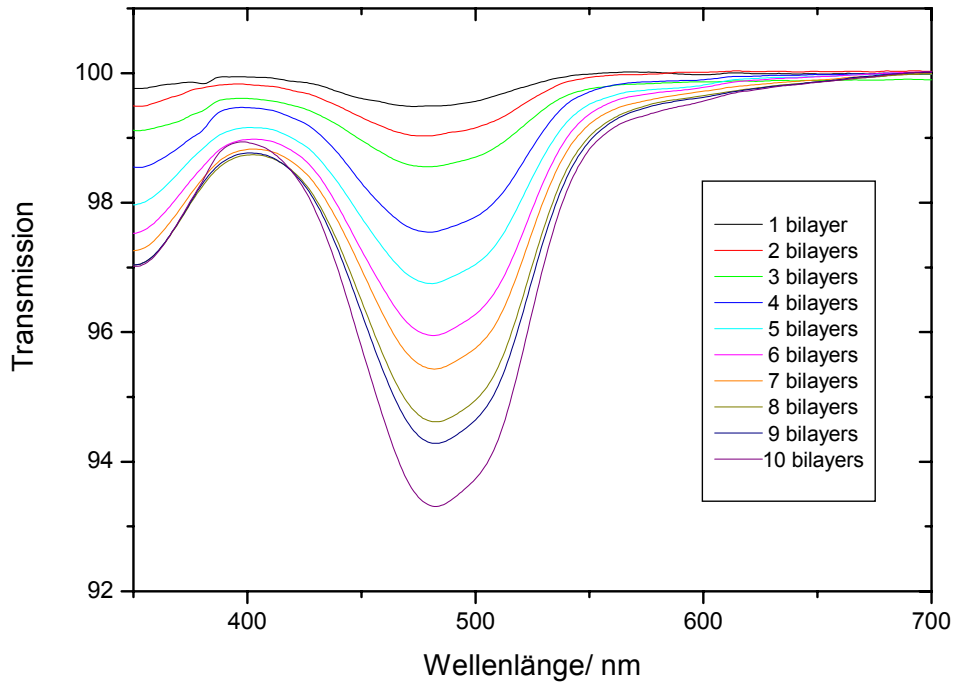


Abb. 41. Multischicht-Aufbau mit **P17/ PDAMAC** mittels spincoating-Verfahren

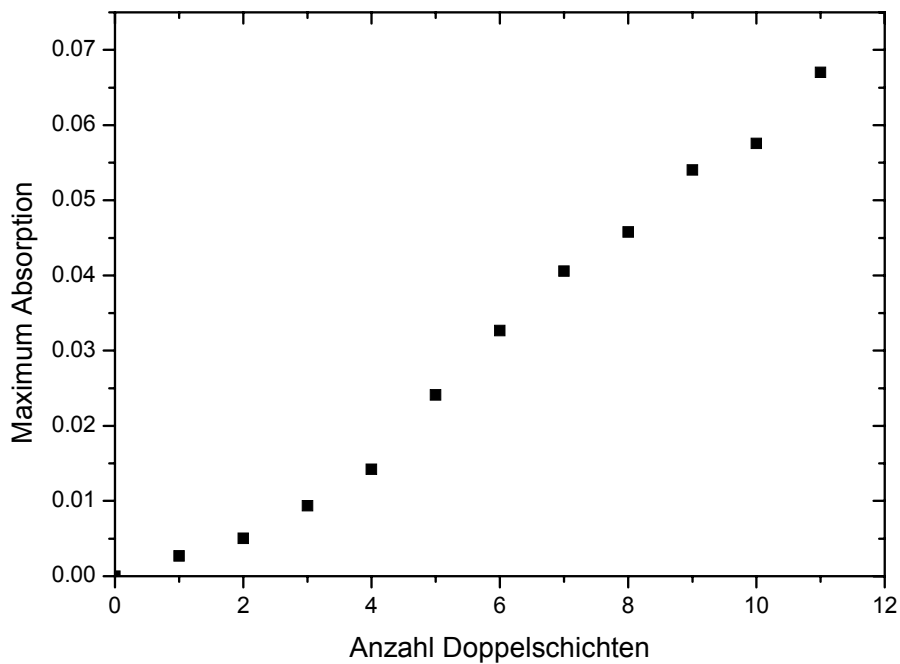


Abb. 42. Multischicht-Aufbau mit **P17/ PDAMAC** mittels spincoating-Verfahren

Analoge Ergebnisse erhielt man für das Multischichtsystem bestehend aus **P19/ PDAMAC**, dass auch durch das dipcoating-Verfahren realisiert werden konnte. Man erhielt durch spincoaten eine definierte Ausbildung von 8 Doppelschichten (Abbildungen 43 und 44).

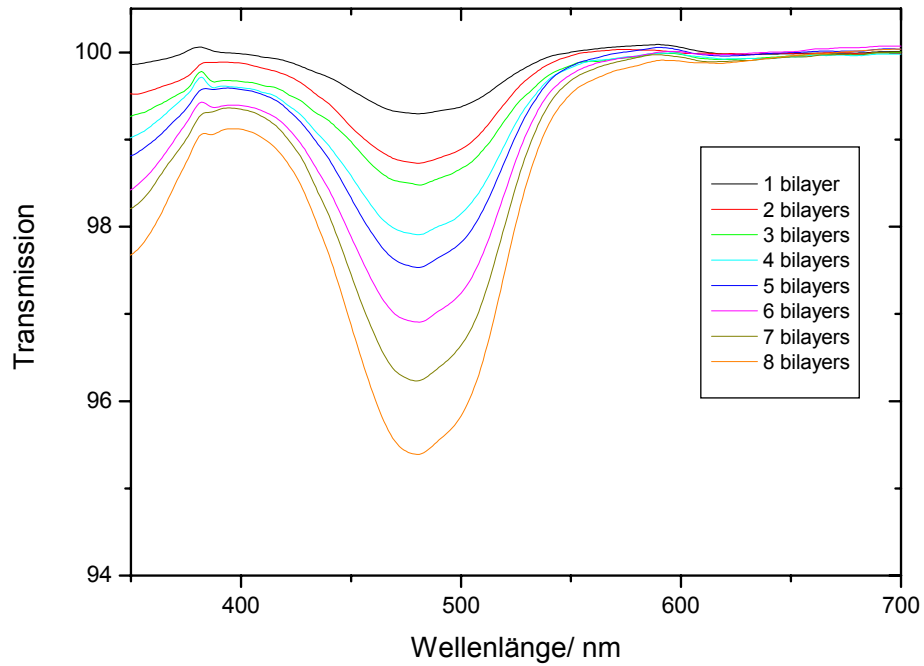


Abb. 43. Multischicht-Aufbau mit **P19/ PDAMAC** mittels spincoating-Verfahren

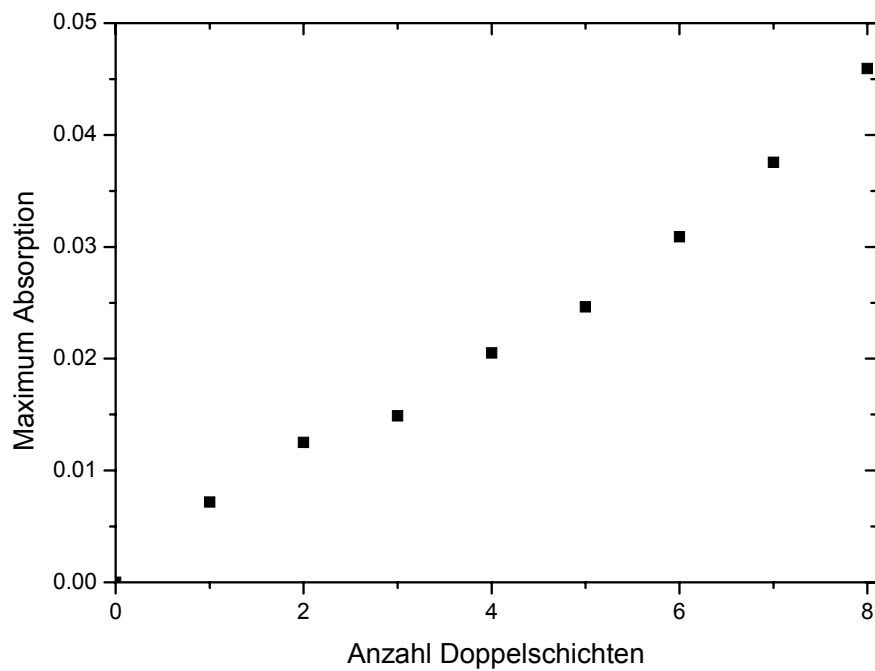


Abb. 44. Multischicht-Aufbau mit **P19/ PDAMAC** mittels spincoating-Verfahren

4.5 Oberflächenmodifikationen von Nanoobjekten

Die im Abschnitt 4.5 vorgestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit Herrn M. Nawaz Tahir (Arbeitskreis Prof. Dr. Tremel, Institut für anorganische Chemie, Uni Mainz) erhalten.

Ausgehend vom Aktivesterpolymer Poly(Pentafluorphenylacrylat) konnte mittels polymeranaloger Reaktionen ein neuartiger vielseitiger Polymerligand synthetisiert werden. Das hierfür verwendete **poly(PFA)4** wurde durch freie radikalische Polymerisation von **PFA** mit AIBN bei 80°C in Dioxan erhalten und besaß ein Molekulargewicht M_w von 58.500 g/mol und einen PDI von 1,97. Die aus diesem Precursor-Polymer hergestellten Polymerliganden wurden für die *in situ*- und *post*-Funktionalisierung von Nanopartikeln eingesetzt. Das Polymer vereinigt dabei drei Eigenschaften:

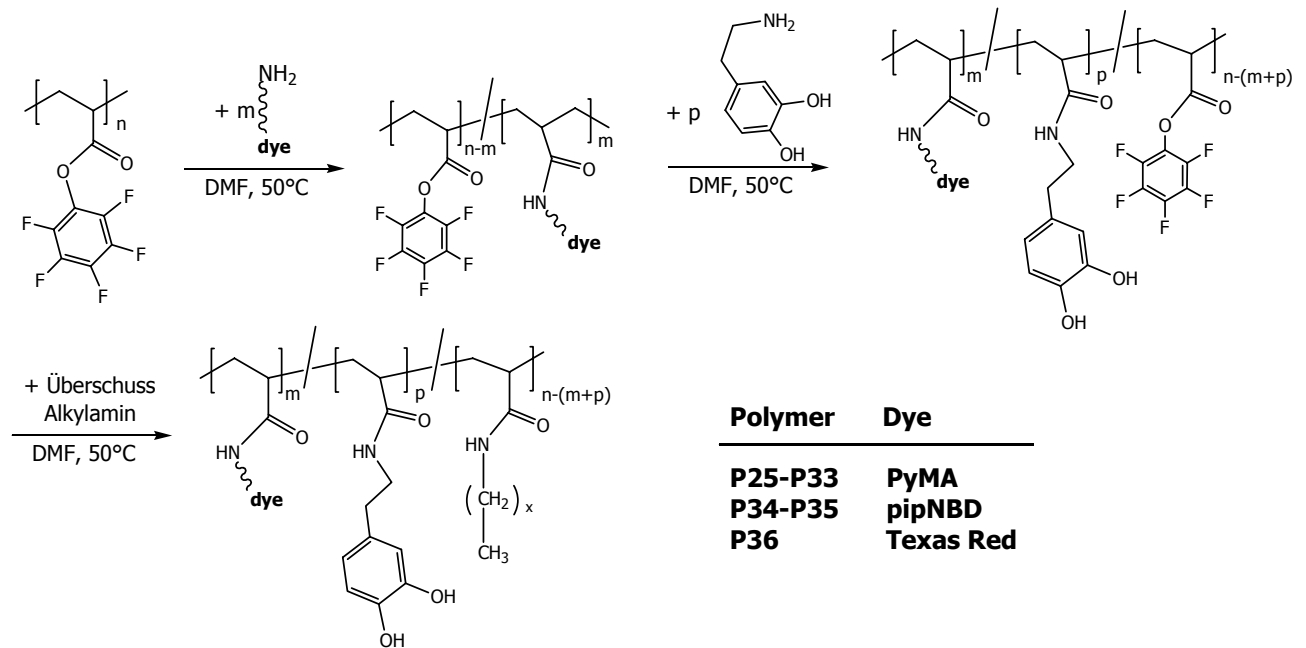
- (1) Eine robuste Ankergruppe basierend auf Dopamin, die an Metalloxid-Oberflächen binden kann (TiO_2 , Fe_2O_3 ,...)
- (2) Funktionelle Einheiten (Farbstoffe, **NTA**, Biotin), die die direkte Anbindung an biologische Moleküle ermöglichen
- (3) Äußere Gruppen, die eine Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln erlauben und damit die Anwendungspalette von anorganischen Nanomaterialien erweitern (zum Beispiel bessere Löslichkeit von TiO_2 -Pigmenten in unpolaren Medien)

Das gesamte Synthesepotential des Aktivesterpolymers konnte dabei ausgenutzt werden, da sowohl die Art als auch der Anteil der funktionellen Einheiten im Polymer variiert werden konnte. Die polymeranalogen Umsetzungen erfolgten unter milden Bedingungen, was besonders bei der Anbindung von biologisch aktiven Verbindungen von Vorteil war.

Das System konnte somit flexibel an die vorgegebenen Anforderungen angepaßt werden.

4.5.1 Darstellung oberflächenaktiver Polymere zur Beschichtung von Nanoobjekten

Im ersten Schritt wurden fluoreszierende Polymere dargestellt, mit denen anschließend TiO₂- und MoS₂-Nanopartikel beschichtet wurden. Die Synthese dieser oberflächenaktiven Polymere ist in Schema 22 dargestellt.



Schema 22. Synthese fluoreszierender oberflächenaktiver Polymere **P25** bis **P36** zur Beschichtung von TiO₂-Nanopartikeln

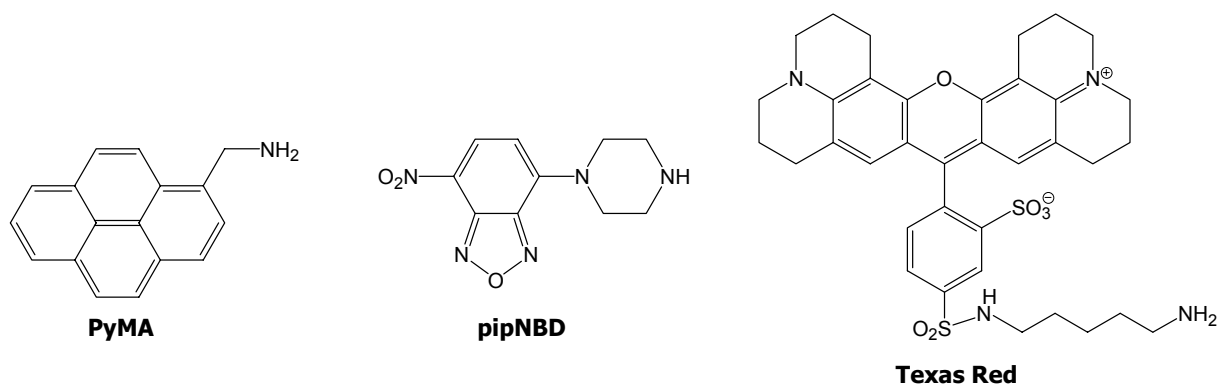
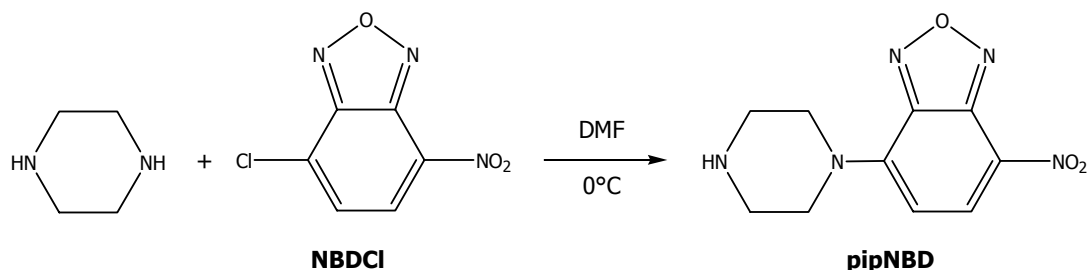


Abb. 45. Aminofunktionalisierte Fluoreszenzfarbstoffe, die kovalent an das Aktivesterpolymer angebunden wurden

Poly(PFA)4 wurde in DMF gelöst und danach in drei aufeinanderfolgenden polymeranalogen Reaktionen bei 50°C mit aminofunktionalisierten Molekülen umgesetzt: Im ersten Schritt wurde der jeweilige Fluoreszenz-Farbstoff (1-Pyrenmethylamin **PyMA**, Piperazinyl-7-nitrobenzofurazan **pipNBD** und **Texas Red**, siehe Abbildung 45) kovalent angebunden. **PyMA** und **Texas Red** sind kommerziell erhältlich. **PipNBD** wurde nach der von Nudelman

et al. [176] publizierten Vorschrift durch nukleophile Substitution von käuflichen 4-Chlor-7-nitrobenzofurazan (**NBDCl**) mit einem Überschuss Piperazin bei 0°C hergestellt (siehe Schema 23).

Alle polymeranalogen Reaktionen wurden im Lösemittel DMF durchgeführt, da dies die niedermolekularen Edukte, vor allem Dopamin, am besten löste.



Schema 23. Synthese des aminofunktionalisierten Farbstoffs **pipNBD**

Mit diesen drei verwendeten Farbstoffen (Abbildung 45) lässt sich das Spektrum von ultraviolett über grün bis rot abdecken.

Im zweiten Schritt wird die benötigte Ankergruppe Dopamin (3-Hydroxytyramin) kovalent an das Polymer angebunden. Schließlich werden die verbleibenden Aktivestergruppen mit einem Überschuss an langkettigem Amin umgesetzt. Die genauen Zusammensetzungen der dargestellten Polymere sind in Tabelle 9 festgehalten.

Auf diese Weise erhält man Polymere, die folgende drei Komponenten besitzen:

- (1) Fluoreszenzfarbstoff
- (2) Dopamin als Oberflächenanker
- (3) Lange Alkylketten, die die Löslichkeit der beschichteten Nanopartikel in unpolaren Lösemitteln erhöhen

Die dargestellten multifunktionellen Polymere wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, FT-IR und GPC charakterisiert, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Im ^{19}F -Spektrum der Polymere konnten keine Signale von **poly(PFA)4** gefunden werden. Somit wurden die Aktivestergruppen vollständig umgesetzt.

Tabelle 9. Synthetisierte fluoreszierende Polymere **P25** bis **P36**

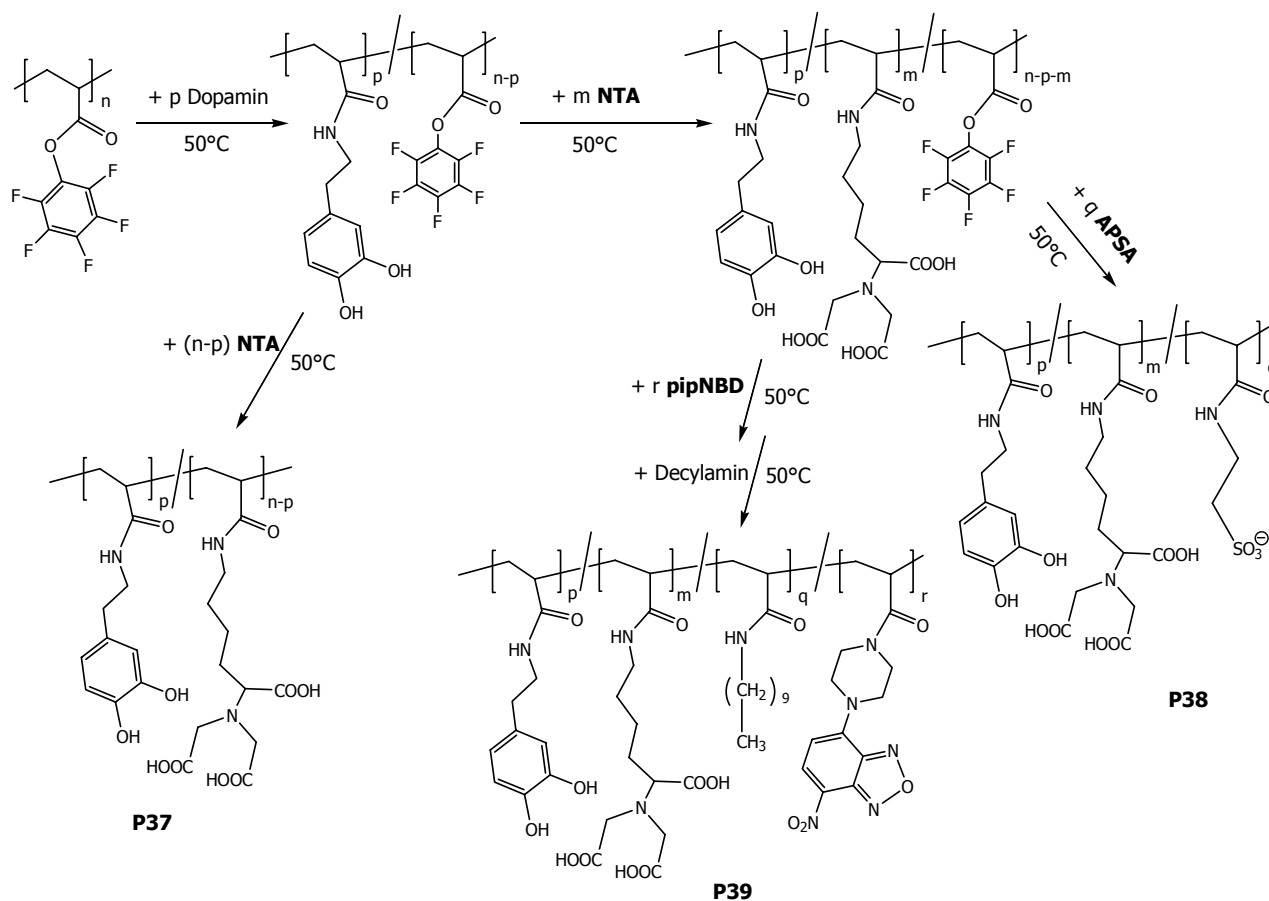
| Polymer | Farbstoff | 3-Hydroxytyramin | Hydrophobe Gruppe |
|----------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| P25 | 2 mol% Pyren | 10 mol% | 88 mol% Hexylamin |
| P26 | 2 mol% Pyren | 30 mol% | 68 mol% Hexylamin |
| P27 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Hexylamin |
| P28 | 10 mol% Pyren | 50 mol% | 40 mol% Hexylamin |
| P29 | 5 mol% Pyren | 50 mol% | 45 mol% Hexylamin |
| P30 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Decylamin |
| P31 | 10 mol% Pyren | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |
| P32 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Octadecylamin |
| P33 | 10 mol% Pyren | 10 mol% | 80 mol% Octadecylamin |
| P34 | 2 mol% NBD | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |
| P35 | 10 mol% NBD | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |
| P36 | 2 mol% Texas Red | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |

Zur *in situ*-Funktionalisierung der TiO₂-Nanoteilchen wurde TiCl₄ zu einer Lösung des entsprechenden Polymers in Benzylalkohol injiziert und diese Lösung für 2 Tage bei 80°C unter Argon gerührt. Die so erhaltenen Partikel wurden mehrmals in CH₂Cl₂ gerührt, um nicht gebundenes Polymer zu entfernen.

Zur *post*-Funktionalisierung wurde eine Mischung aus TiO₂-Nanodrähten (hergestellt durch Reaktion von konzentrierter NaOH und Titan(IV)-*isopropylat*) und einer Lösung des entsprechenden Polymers in Benzylalkohol hergestellt (genaue Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil angegeben). Zur Entfernung des ungebundenen Polymers wurden die Partikel mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die so erhaltenen oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanoobjekte wurden mittels TEM, XRD, ¹H-NMR, konfokaler Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) und Fluoreszenz Spektrophotometrie untersucht.

Die erfolgreiche Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften von TiO₂-Nanoobjekten mit den soeben beschriebenen Polymeren wird in Kapitel 4.5.2 detaillierter beschrieben.

Um komplexere Systeme zu realisieren, wurden im zweiten Schritt Polymere dargestellt, die neben Dopamin-Gruppen weitere aktive Gruppen enthalten, um biologische Moleküle (Enzyme, Proteine,...) auf der Oberfläche von TiO_2 -Nanopartikeln zu binden. Der Syntheseweg dieser polymeren Materialien ist in Schema 24 skizziert.



Schema 24. Darstellung von funktionellen Polymeren mit **NTA**-Einheiten zur Immobilisierung von Enzymen

Ausgehend vom Aktivesterpolymer **poly(PFA)4** wurden in einer Serie von aufeinanderfolgenden polymeranalogen Umsetzungen multifunktionale Polymere hergestellt, die Tris(carboxymethyl)-amin (**NTA**) Einheiten enthalten, um Silicatein auf der Oberfläche von TiO_2 -Nanopartikeln zu immobilisieren. Neben diesen Gruppen konnten Farbstoffe, lange Alkylketten (zur Verbesserung der Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln) oder geladene Gruppen (zur besseren Löslichkeit in polaren Medien) kovalent an das Polymer gebunden werden. Alle polymeranalogen Umsetzungen wurden in einer Mischung aus Wasser und DMF bei 50°C durchgeführt. Das Lösemittelgemisch wurde so gewählt, dass sich sowohl die niedermolekularen Edukte als auch **poly(PFA)4** lösten. Hauptproblem dabei war **NTA**, dass sich nur in sehr polaren Medien löst.

Die funktionellen Polymere wurden durch Umfällen oder Dialyse gereinigt (siehe experimenteller Teil für genaue Reaktionsdetails).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P37** in DMSO-d_6 ist exemplarisch in Abbildung 46 gezeigt. Man erkennt im Bereich von 8,5 ppm bis 6,5 ppm die verbreiterten Peaks der aromatischen Protonen der Dopamin-Einheiten. Die Signale der **NTA**-Protonen fallen zusammen mit denen des Polymerrückgrats in den Bereich von 3,8 ppm bis 2,5 ppm und 1,7 ppm bis 0,7 ppm. Alle Signale sind – wie für Polymere charakteristisch – verbreitert.

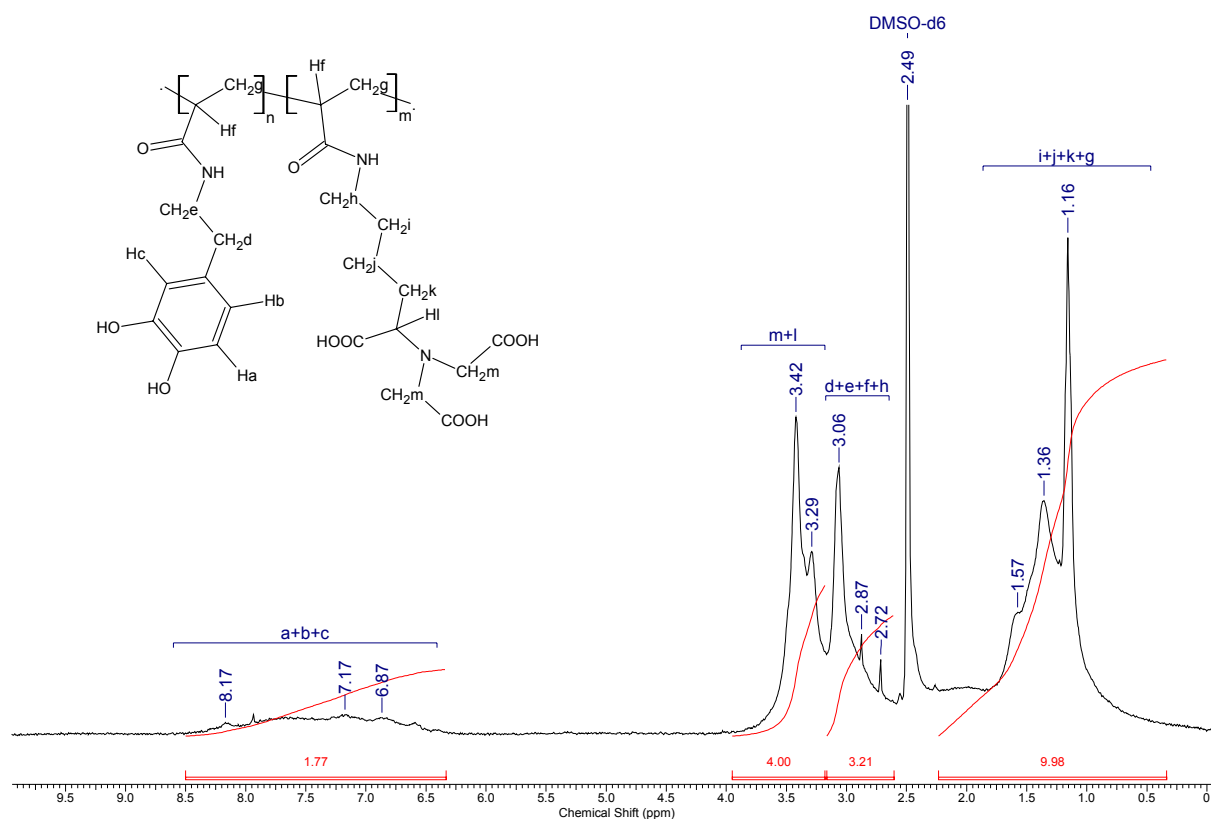


Abb. 46. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P37** in DMSO-d_6

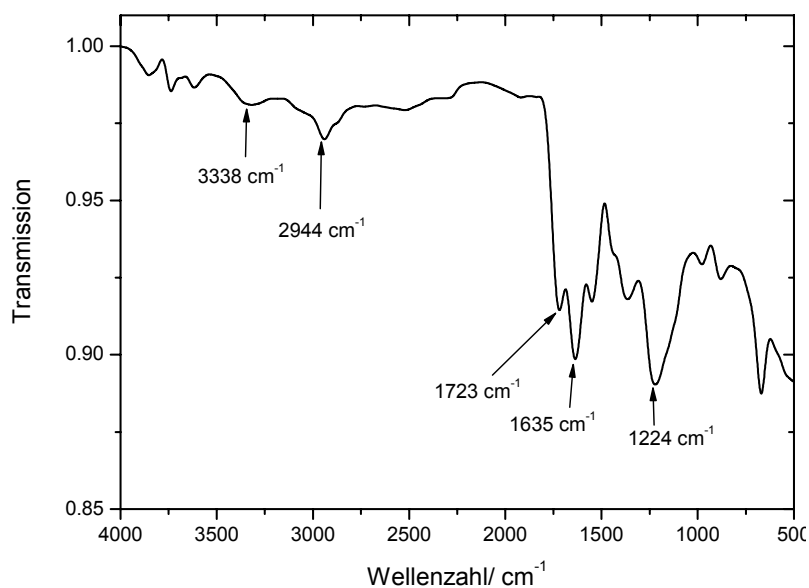


Abb. 47. FT-IR-Spektrum von **P37**

Das FT-IR-Spektrum (Abbildung 47) von **P37** wurde im ATR-Modus aufgezeichnet. Man erkennt folgende charakteristische Banden: In den Bereich von 3500 bis 2500 cm^{-1} fallen die O-H-Valenzschwingungen der COOH-Gruppen in **NTA**. Bei 2944 cm^{-1} detektiert man die =C-H-Valenzschwingungen der aromatischen Dopamin-Einheiten. Bei 1723 cm^{-1} erkennt man die C=O-Valenzschwingungen der Säuregruppen in **NTA**. Bei 1635 cm^{-1} findet man die NH-Deformationsschwingungen der Säureamide am Polymerbackbone, sowie bei 1224 cm^{-1} die korrespondierenden C-N-Valenzschwingungen.

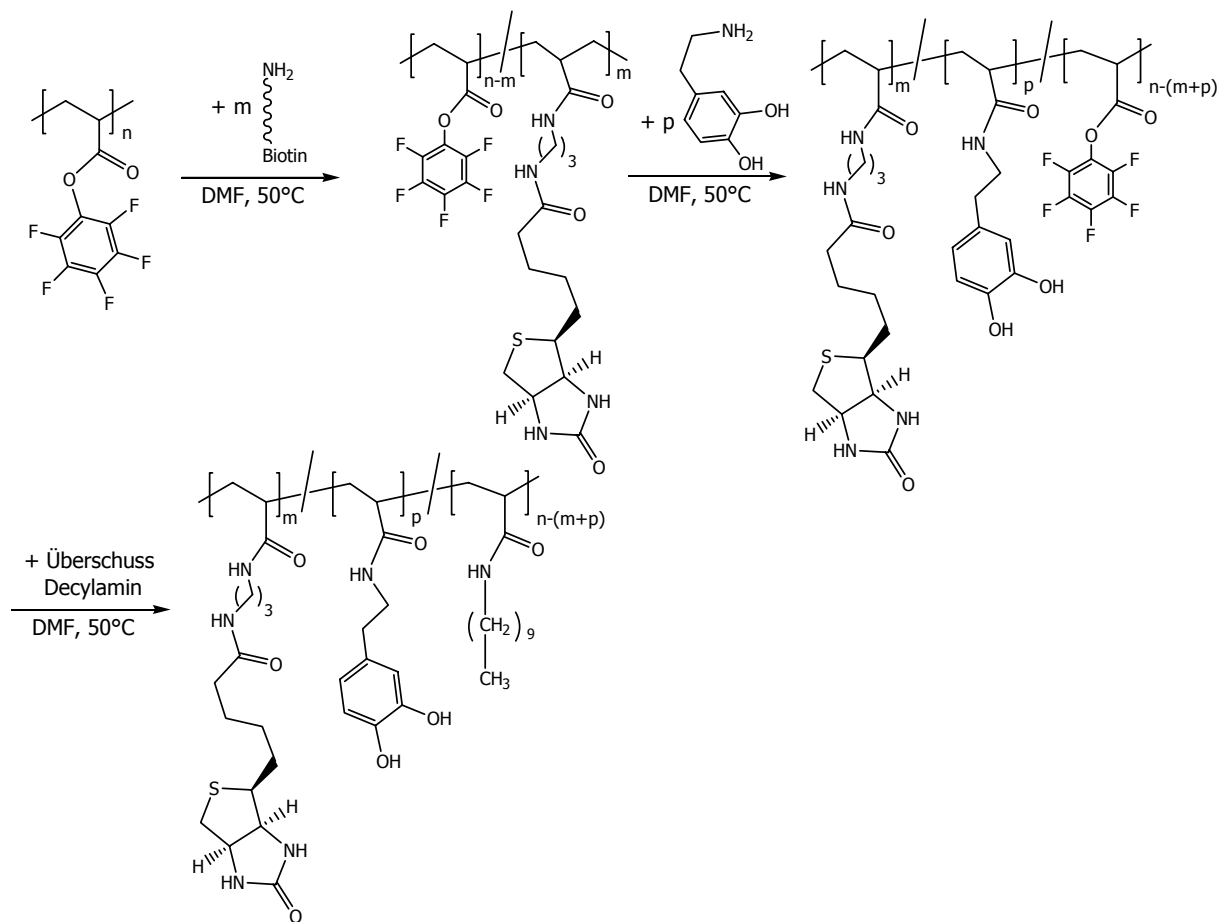
Auf analoge Weise wurden die anderen dargestellten multifunktionellen Polymere (siehe Schema 23) mittels $^1\text{H-NMR}$, FT-IR und GPC charakterisiert, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10. Zusammensetzung der Polymere mit **NTA**-Einheiten

| Polymer | NTA | 3-Hydroxytyramin | | |
|------------|---------|------------------|----------------------------------|--------|
| P37 | 90 mol% | 10 mol% | | |
| P38 | 20 mol% | 10 mol% | 70 mol% 3-Aminopropansulfonsäure | |
| P39 | 20 mol% | 10 mol% | 68 mol% Decylamin | 2% NBD |

Als weitere biologisch aktive Einheit konnte aminofunktionalisiertes Biotin kovalent durch polymeranaloge Reaktion an das Polymerrückgrat angebunden werden. Dazu wurde **poly(PFA)5** ($M_w = 59.600 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,70$) zunächst mit der zuvor berechneten Menge $\Lambda(+)$ -Biotinyl-3-aminopropylammoniumtrifluoroacetat in DMF unter basischen Bedingungen umgesetzt. Nach Zugabe von 3-Hydroxytyramin wurde für mehrere Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wurden die verbleibenden Aktivestergruppen mit einem Überschuss Decylamin umgesetzt (siehe Schema 25). Die erhaltenen Polymere wurden durch Dialyse in THF gereinigt und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise erhielt man die in Tabelle 11 aufgelisteten oberflächenaktiven Polymere, die sowohl Dopamin als auch die biologisch aktive Einheit Biotin und hydrophobe Gruppen enthalten.



Schema 25. Darstellung von funktionellen Polymeren mit Biotin-Einheiten

Tabelle 11. Zusammensetzung der Polymere mit Biotin-Einheiten

| Polymer | Biotin | 3-Hydroxytyramin | Hydrophobe Gruppe |
|------------|---------|------------------|-------------------|
| P40 | 2 mol% | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |
| P41 | 10 mol% | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |

4.5.2 Modifizierte Titandioxid-Nanoobjekte

4.5.2.1 Fluoreszierende Titandioxid-Nanoobjekte

a) Spektroskopische Charakterisierung

TEM-Aufnahmen der synthetisierten TiO₂-Nanodrähte und TiO₂-Nanopartikel sind in Abbildung 48 gezeigt.

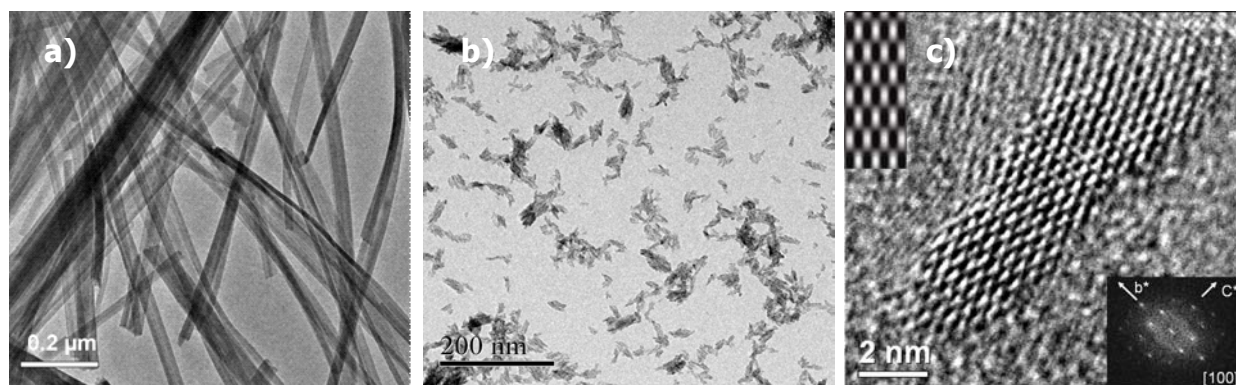


Abb. 48. TEM-Aufnahmen von TiO₂-Nanoobjekten: a) TiO₂-Nanodrähte zur *post*-Funktionalisierung, b) und c) in Gegenwart von **P31** synthetisierte TiO₂-Nanoteilchen

Einen Überblick über die Nanodrähte zeigt Abbildung 48a. Die dort gezeigten Nanoobjekte sind frei von Polymer und wurden im folgenden Schritt für die *post*-Funktionalisierung verwendet. Die Abbildungen 48b und 48c zeigen TEM-Aufnahmen der unter Verwendung von **P31** *in situ*-funktionalisierten TiO₂-Partikel mit geringer sowie mit höherer Vergrößerung. Mit geringer Vergrößerung sieht man, dass die Probe fast ausschließlich aus Nanometer kleinen TiO₂-Partikeln besteht, die in einem ungeordneten dünnen Film auf der TEM-Unterlage abgeschieden sind. Obwohl es schwer ist, einzelne, isolierte Partikel zu finden, da diese durch den Polymerliganden aneinander „kleben“, kann man in Abbildung 48c ein HRTEM-Bild eines einzelnen Partikels sehen. Diese Aufnahme zeigt ein einzelnes Nanoteilchen (Durchmesser ~ 2 nm, Länge ~ 12 nm) in [100]-Ansicht zusammen mit der Fourier Transformation (FT) in der unteren rechten Ecke. Die Abstände, die man hieraus erhält, stimmen gut mit dem theoretischen Werten für die Anatas-Reflexe der [100]-Zone überein ($d_{\text{exp}}/d_{\text{theo}}$ [Å]: (011) = 3,57/3,51; (004) = 2.40/2.38; (020) = 1,94/1,89). Das theoretische HRTEM Bild der [100]-Zone (in der oberen linken Ecke gezeigt) wurde durch eine multi-slice Methode für eine Dicke von 2 nm im Scherzer Fokus ermittelt und gleicht den experimentell ermittelten Daten sehr.

Die Kristallinität und Morphologie der TiO₂-Nanoteilchen ist unabhängig von den bei ihrer Synthese verwendeten Polymerliganden, die in Tabelle 9 aufgelistet sind. Dazu wurden die erhaltenen Teilchen mittels Röntgenstreuung (XRD) (Abbildung 49) und TEM (Abbildung 48c)

untersucht. Man findet die charakteristischen Streupeaks der tetragonal holoedrischen Kristall-Modifikation Anatas.

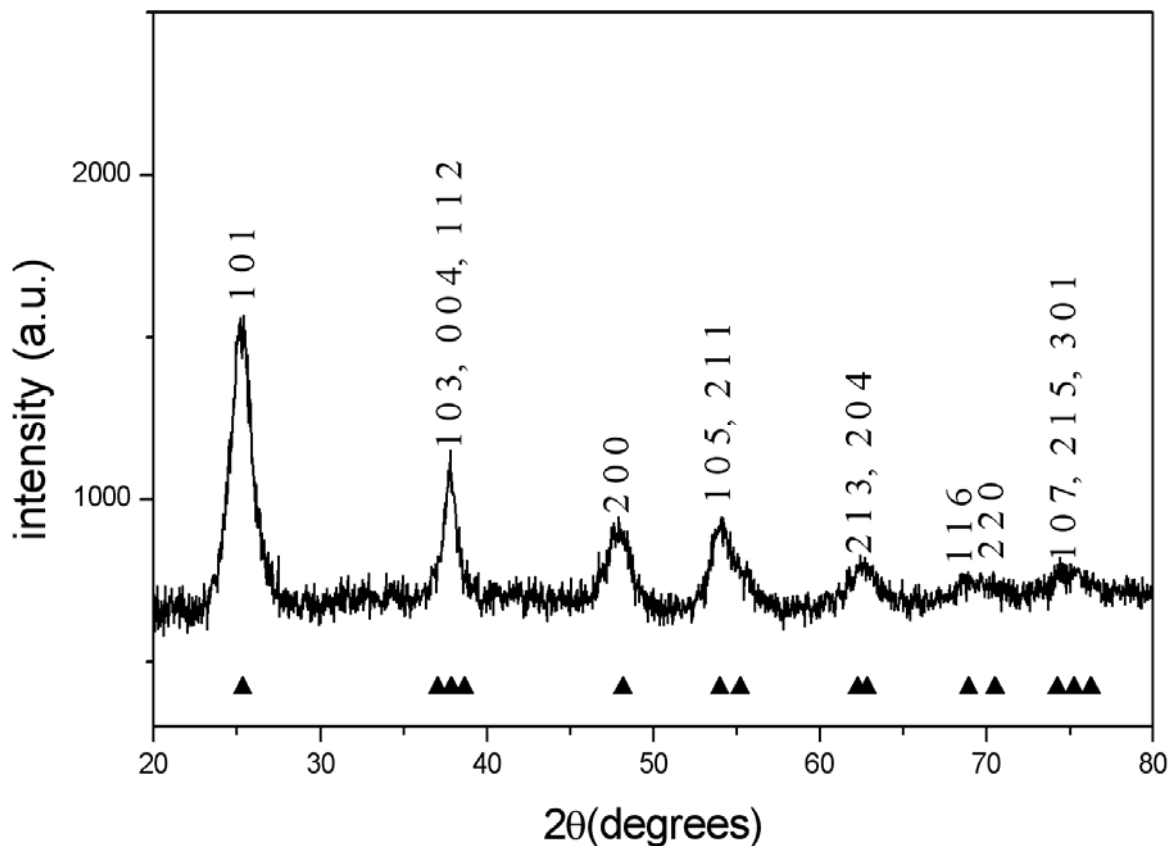


Abb. 49. XRD-Spektrum der mit **P31** modifizierten TiO_2 -Nanopartikel

Die XRD-Analyse der hergestellten oberflächenmodifizierten Nanopartikel ergab nur Reflexe der Anatas-Modifikation. (101) zeigt den stärksten Reflex; der Abstand zwischen der (004)- und der (101)-Reflexion zeigt die bevorzugte Wachstumsrichtung der Partikel entlang der c-Achse an. Im Pulver-Streudiagramm konnten keine weiteren Signale von amorphem TiO_2 entdeckt werden. Deshalb kann das Material als einphasig und damit hochkristallin betrachtet werden. Die Breite der Peaks resultiert aus der geringen Größe der Nanopartikel.

Aus einem Pawley-fit [177] des XRD-Ergebnisses kombiniert mit der Formel von Scherrer [178] ergab sich die Größe der Partikel als 2 nm sowohl in a- als auch b-Richtung und 12 nm in c-Richtung. Dies stimmt überein mit dem Teilchen, dass in Abbildung 48c gezeigt ist.

Es ist bemerkenswert, dass alle Teilchen eine solch gute Kristallinität besitzen, selbst bei einer Reaktionstemperatur von nur 80°C und einem Anteil von 10 mol% Dopamin-Gruppen im Polymer.

Dieser Anteil von 10 mol% Dopamin hat sich bei der Modifizierung von TiO_2 -Nanoobjekten als ideal erwiesen, da bei einem größeren Anteil im Polymer die Teilchen zu stark aggregie-

ren. Dies konnte durch Verwendung von **P25**, **P26** und **P27** ermittelt werden. **P25**, **P26** und **P27** sind Polymere, die jeweils 2 mol% Pyren enthalten, sich aber im Anteil an Dopamin unterscheiden. **P25** enthält 10 mol%, **P26** 20 mol% und **P27** 50 mol% Dopamin-Gruppen. Der Rest besteht aus Alkylketten, die die Löslichkeit der beschichteten Partikel in unpolaren Lösemitteln verbessern. Alle Polymere adsorbieren an der Oberfläche von TiO₂-Nanoteilchen, jedoch hat sich, wie bereits zuvor erwähnt, ein Anteil von 10 mol% als optimal herausgestellt.

Abbildung 50 zeigt die Bilder des Konfokalen Laser Scanning Mikroskops von TiO₂-Nanodrähten nach Oberflächenmodifizierung mit **P34** beziehungsweise **P36** und Aufnahmen von *in situ*-funktionalisierten TiO₂-Nanoteilchen mit denselben Polymeren.

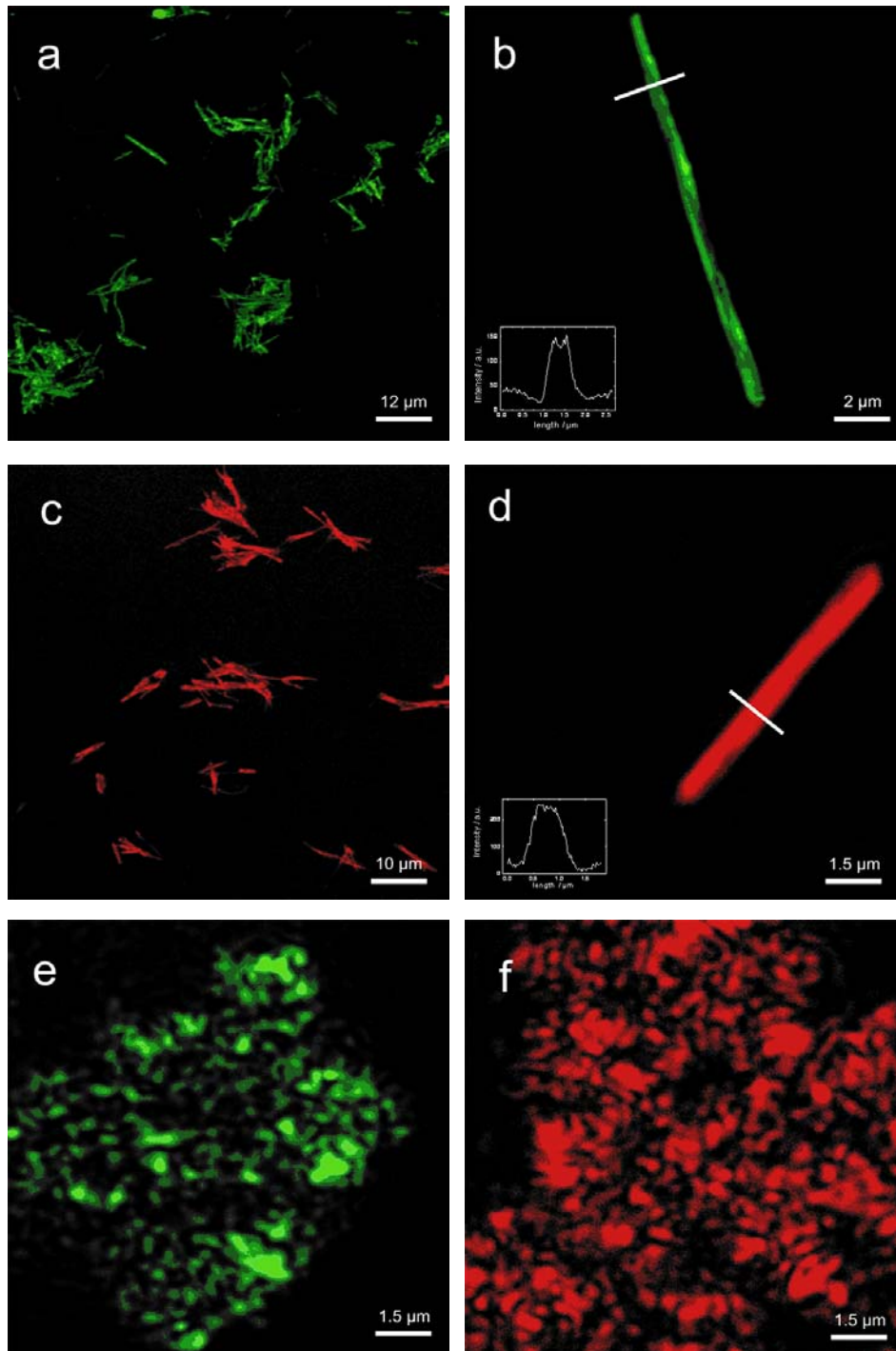


Abb. 50. *Post*-funktionalisierte TiO₂-Nanodröhte: a) und b) mit **P34**; c) und d) mit **P36**
in situ-funktionalisierte TiO₂-Nanoteilchen: e) mit **P34**; f) mit **P36**

Um die gezeigten Aufnahmen zu erhalten, wurde ein 10 μ l Tropfen einer Probe auf ein dünnes Glasplättchen getropft, verteilt und das Lösemittel entfernt. Die Fluoreszenz der mit **P34** funktionalisierten Nanodröhte konnten mit Hilfe eines Argonlasers (Anregungswellenlänge: 488 nm) sichtbar gemacht werden. Für die mit **P36** funktionalisierten Nanopartikel wurde die Anregungswellenlänge eines Helium/Neon-Lasers (543 nm) verwendet. Zum Sichtbarmachen der Nanoobjekte wurde ein 40x Öl-Immersionsobjektiv (NA 1,25) eingesetzt. Man erkennt

aus den gezeigten Aufnahmen, dass die Nanodrähte komplett mit Polymerligand überzogen sind. Die gezeigten *in situ*-funktionalisierten Nanopartikel zeigen ebenso die erwarteten Fluoreszenzfarben. Es ist schwierig, aus den gezeigten Aufnahmen die Größe der Teilchen zu bestimmen, da sie unterhalb der Auflösungsgrenze des CLSM liegt.

Die Bindung des Polymerliganden an die TiO_2 -Oberfläche muss eine starke Anbindung sein, da sich der Polymerligand auch nach mehrmaligem Waschen mit reinem Lösemittel nicht ablöst. Die Anbindung von Dopamin ist eine literaturbekannte Methode zur Oberflächenmodifizierung von Metalloxiden [179]. Der Dopamin-Ligand bindet bevorzugt an die Ecken von TiO_2 -Nanokristallen, da dort die Oberflächenenergie höher ist [180]. Im Gegensatz dazu kann durch Einsatz des oberflächenaktiven Polymers, das mehrere Einheiten Dopamin pro Kette besitzt, eine komplette Oberflächenbelegung und damit Schutz des Metalloxids bei gleichzeitiger Funktionalisierung erreicht werden. Die so beschichteten Nanopartikel lassen sich in organischen Lösemitteln wie beispielsweise Chloroform dispergieren und zeigen auch hier Fluoreszenz (Abbildung 51).

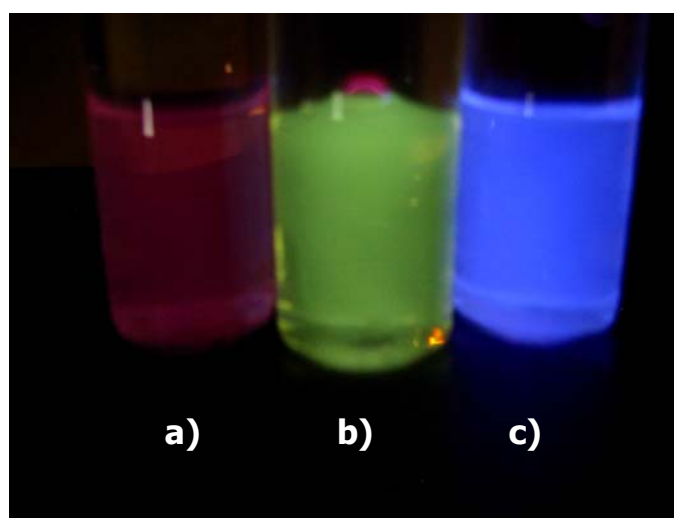


Abb. 51. Dispergierte TiO_2 -Partikel in CHCl_3 : a) mit **P36**, b) mit **P34** und c) mit **P31** *in situ*-funktionalisiert

Abbildung 52 zeigt die Fluoreszenz-Spektren von TiO_2 -Nanopartikeln, die mit **P31** (blaue Linie), **P34** (grüne Linie) beziehungsweise **P36** (rote Linie) *in situ* beschichtet wurden. Im Fall der mit **P31** funktionalisierten Nanopartikel wurde bei 345 nm, im Fall von **P34** bei 460 nm und im Fall von **P36** bei 488 nm angeregt.

Wie erwartet, werden die Emissionsspektren der jeweiligen Farbstoffe mit den charakteristischen Emissionsmaxima für **Pyren** ($E_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$), **NBD** ($E_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$) beziehungsweise **Texas Red** ($E_{\text{max}} = 596 \text{ nm}$) erhalten.

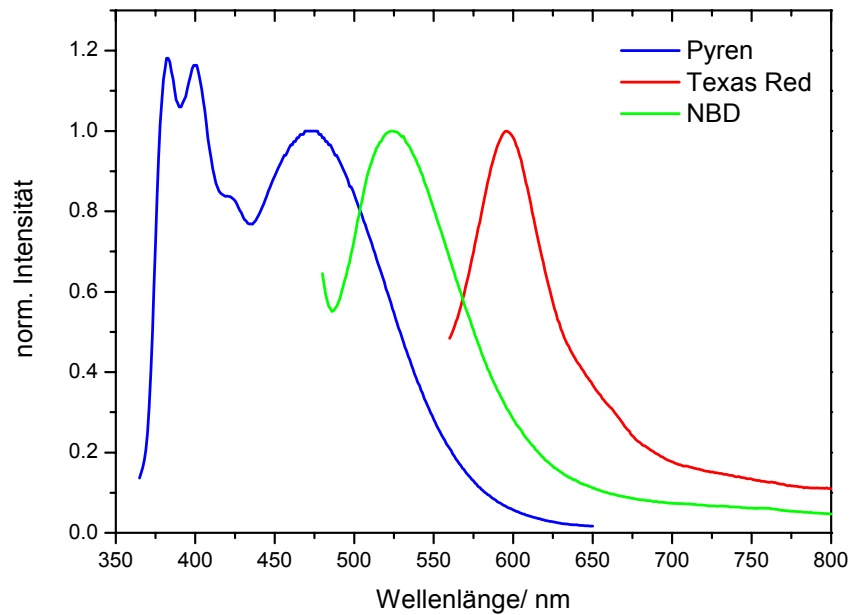


Abb. 52. Fluoreszenz-Emissionsspektren von *in situ*-funktionalisierten TiO₂-Nanopartikeln

Das multifunktionale Polymer **P34** wurde für die *post*- und *in situ*-Oberflächenmodifizierung von TiO₂-Nanopartikeln eingesetzt. Die Untersuchung der Fluoreszenz-Eigenschaften der erhaltenen Partikel in Abhängigkeit von ihrer Herstellungsweise ergab folgendes Ergebnis: Man erhält die in Abbildung 53 gezeigten Fluoreszenz-Spektren. Die durchgezogene Linie zeigt das Emissionsspektrum von **P34** in Chloroform als Referenzspektrum. TiO₂-Nanodrähte, die mit **P34** *post* modifiziert wurden, ergeben ein um 10 nm ins Blaue verschobenes Maximum der Emission. Die in Gegenwart von **P34** *in situ* hergestellten Nanopartikel zeigen ein um 17 nm ins Blaue verschobenes Emissionsmaximum relativ zum Maximum des Polymers in Chloroform. Dies kann wie folgt erklärt werden: Da die Partikel mit Polymer beschichtet sind, führt dies zu einer Umgebung, die nicht für alle Farbstoffmoleküle identisch ist. Demzufolge verursacht die hydrophile Oberfläche des TiO₂ eine leichte Blauverschiebung. Dies erklärt auch, dass die in Gegenwart von **P34** synthetisierten Nanoteilchen eine größere Blauverschiebung im Emissionsspektrum zeigen als die *post*-funktionalisierten, da für diese Teilchen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer ist.

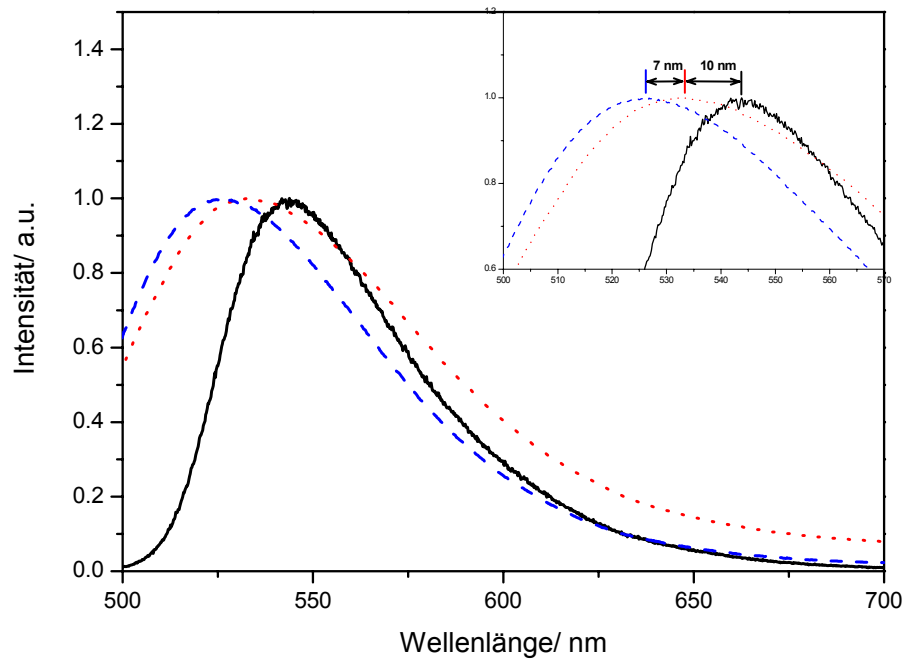


Abb. 53. Fluoreszenzspektren der mit **P34** *in situ*- und *post*-funktionalisierten Nanopartikel in CHCl_3 (schwarze durchgezogene Linie: Referenzspektrum von **P34**; rot gepunktete Linie: *post*-modifiziert; blau gestrichelte Linie: *in situ*-modifiziert)

b) Thermogravimetrische Charakterisierung

Um die thermische Stabilität der Polymere und der beschichteten Nanopartikel zu testen wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Ebenso lässt sich aus diesen Messdaten die Menge an Polymer bestimmen, mit der die TiO₂-Partikel beschichtet sind.

Zur Aufnahme der Thermogramme wird eine Probe der Polymere beziehungsweise der funktionalisierten Nanopartikel mit einer konstanten Heizrate stetig erwärmt und die Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dabei kann die Probe beim Verdampfen oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben. Die Umgebung ist bei diesen thermogravimetrischen Untersuchungen ein inertes Gas (N₂), das die Probe umströmt. Von der Probe abgegebene Zersetzungsprodukte werden durch die Gasströmung so rasch entfernt, dass kein Rückstrom und damit keine Rückreaktion auftritt, wie es in einer stehenden Atmosphäre der Fall sein könnte.

Exemplarisch ist das für Polymer **P31** erhaltene Thermogramm in Abbildung 54 gezeigt. Die Probe wurde zunächst bei einer Temperatur von 65°C für 30 Minuten getempert, um Spuren von Wasser und organischen Lösemitteln zu entfernen. Danach erwärmt man die Probe mit einer Heizrate von 10°C/Minute bis zu einer Temperatur von 800°C.

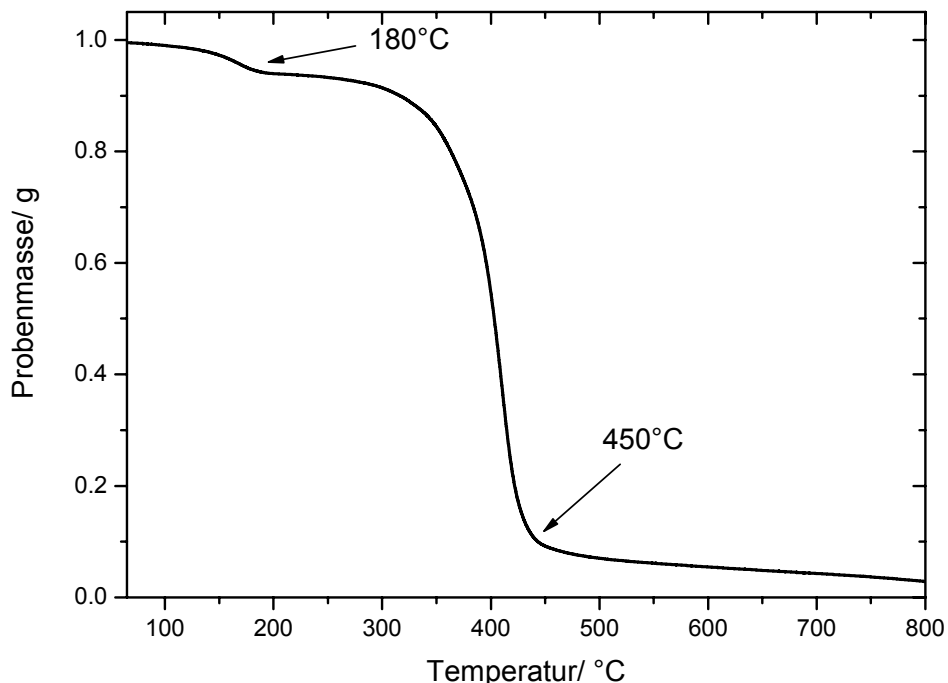


Abb. 54. Thermogramm des Polymers **P31**

Beim Erwärmen verkleinert sich die Masse von **P31** zwischen 65°C und 180°C um etwa 5%. Dies kann mit einer Zersetzung der Dopamingruppen im Polymer erklärt werden, da diese thermolabil sind. Zwischen 300°C und 450°C zersetzt sich das Polymer fast vollständig. Nur etwa 8% der Probe verbleiben im Tiegel. Bis zu einer Temperatur von 800°C ändert sich die Masse nicht wesentlich. Für **P35** erhält man ein ähnliches Ergebnis: Auch in diesem Fall ändert sich die Masse der Probe zwischen 65°C und 200°C um etwa 10%, da sich die Dopamingruppen zersetzen. Danach beobachtet man eine Massenabnahme zwischen 300°C und 480°C um weitere 65%. Bis zu einer Temperatur von 800°C bleibt die Masse der Probe nahezu konstant.

Abbildung 55 zeigt das erhaltene Diagramm der mit **P31** beschichteten Nanopartikel. Bis zu einer Temperatur von 250°C beobachtet man einen Gewichtsverlust von 10%. Von 250°C bis 450°C verliert die Probe weitere 15% an Masse. Ab 450°C bleibt die Masse der Probe bis 800°C nahezu konstant. Vergleicht man das Thermogramm der modifizierten TiO₂-Nanopartikel mit dem des Polymerliganden, so erkennt man denselben Verlauf. Zunächst zersetzen sich die thermolabilen Dopamingruppen und bei weiterem Erwärmen der Rest des Polymers.

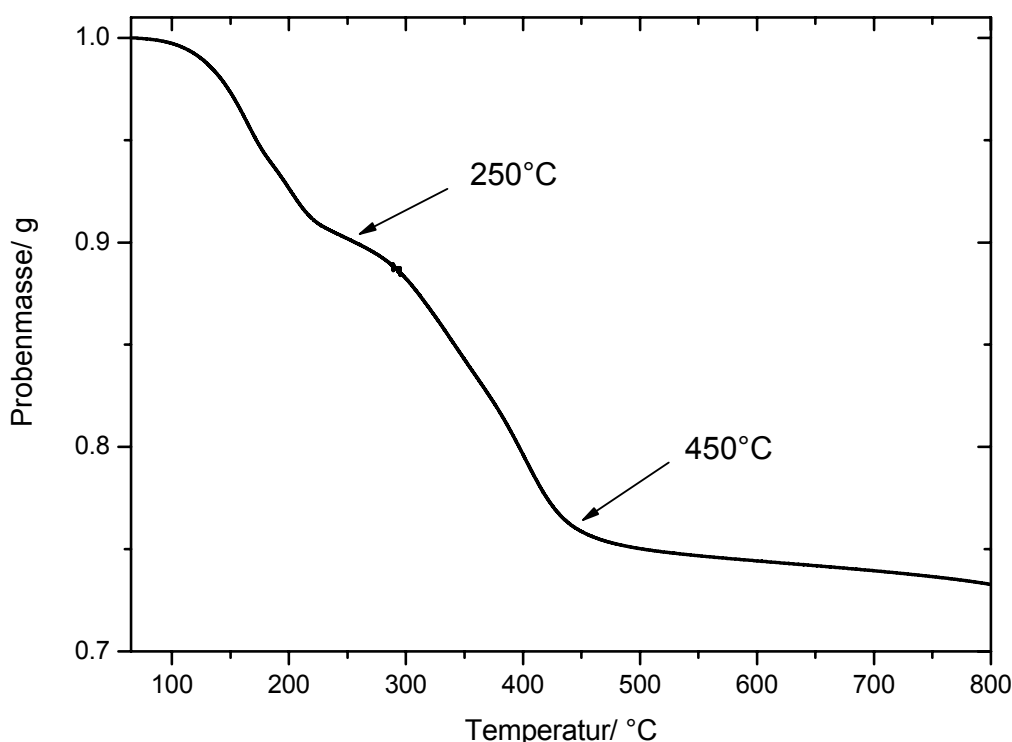


Abb. 55. TGA-Kurve der mit **P31** *in situ*-beschichteten Nanopartikel

Das Thermogramm der mit **P35** beschichteten Nanopartikel zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das der mit **P31** funktionalisierten Partikel. Bis etwa 300°C nimmt die Masse der Probe

um 20% ab. Im Bereich von 300°C bis 530°C sinkt die Masse der Probe um weitere 45% und bleibt danach bis 800°C nahezu unverändert.

Die Analyse des nach der TGA-Messung erhaltenen TiO₂-Rückstands zeigte keinen Unterschied im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Partikeln. Das Material war kristallin und hatte Anatas-Modifikation.

c) Elektrochemische Charakterisierung

TiO₂ findet nicht nur Anwendung als Weißpigment in der Papier-, Farb- und Zahnpasta-Herstellung, sondern wird auch in der Photovoltaik eingesetzt. Die von O'Reagen und Grätzel [181, 182] entwickelte, patentierte und mittlerweile als „Grätzel-Zelle“ in die Literatur eingegangene Solarzelle besteht im Wesentlichen aus TiO₂, das auf eine mit einer durchsichtigen Elektrode versehenen Glasplatte im Siebdruck-Verfahren aufgebracht wird. Durch Strukturierung dieses Films in extrem kleine Teilchen (10 bis 30 nm) wird eine große aktive Oberfläche erreicht. So hat eine solche nanostrukturierte Schicht von 10 mm Dicke eine 1000fach größere Oberfläche als ein glatter Film. Im nächsten Arbeitsschritt wird der Titandioxid-Film in eine Farbstofflösung getaucht. Hierdurch wird jedes TiO₂-Teilchen mit einer monomolekularen Farbstoffschicht umhüllt. Die gesamte Anordnung wird mit einer zweiten Glasplatte verschlossen und mit einem gut leitenden Elektrolyten gefüllt. Beide Glasplatten sind so beschichtet, dass sie einerseits Licht durchlassen, andererseits aber auch Strom leiten und damit als Elektroden fungieren. Durch den Elektrolyten wird der elektrische Kontakt zwischen den Elektroden hergestellt. Als Elektrolyt kommt beispielsweise eine Lösung von Iod und Kaliumiodid in Frage.

Der Farbstoff dient als Lichtakzeptor und Elektronenpumpe. Bei Lichteinfall werden Elektronen aus dem Farbstoff abgegeben. Durch Übertragung der Elektronen an den Halbleiter TiO₂ oxidiert der Farbstoff. Die Elektronen fließen zur Kathode und durch den Laststromkreis zur Anode. Der Farbstoff wird vom Iodid wieder reduziert, welches selbst zu Iod oxidiert. Das entstandene Iod wird an der oberen Elektrode wieder zu Iodid reduziert.

Dieser Vorgang stellt vereinfacht gesagt eine technische Photosynthese dar.

Entscheidend für das Funktionieren und den Wirkungsgrad der Zelle ist der verwendete Farbstoff. Das Hauptproblem der Grätzel-Zelle liegt in der Stabilität des Farbstoffs, da organische Materialien nach etwa 1000 oder weniger Oxidations- und Reduktionszyklen zerstört sind. Unter realen Bedingungen konnte mit der Grätzel-Zelle ein Wirkungsgrad von 7 bis 10% erreicht werden. Diese Zahl liegt beträchtlich unter der für anorganische Si-Einkristallzellen (15 bis 20%).

Die Vorzüge der Grätzel-Zelle liegen jedoch zweifellos in den niedrigen Herstellungskosten und in der geringen Umweltbelastung bei der Herstellung, da kein aufwendig und relativ kostenintensiv herzustellendes Halbleitermaterial wie bei konventionellen Siliziumzellen benötigt wird. TiO₂ ist zudem völlig ungiftig. Weiterhin sind keine aufwendigen Diffusions- oder Ätzschritte notwendig. Die Zelle funktioniert außerdem auch bei diffusem Licht, das herkömmliche Halbleiterzellen auf Si-Basis nicht nutzen können.

Um die zuvor beschriebenen funktionalisierten TiO_2 -Partikel auch elektrochemisch zu charakterisieren, wurden cyclovoltammetrische Experimente durchgeführt. Es wurde eine Apparatur verwendet (Abbildung 56), bei der die funktionalisierten TiO_2 -Partikel als dünner Film auf eine Glaskohlenstoff-Elektrode aufgebracht wurden. Um eine größere Messempfindlichkeit zu erreichen wurde ein Platin-Netz als Gegenelektrode eingesetzt.

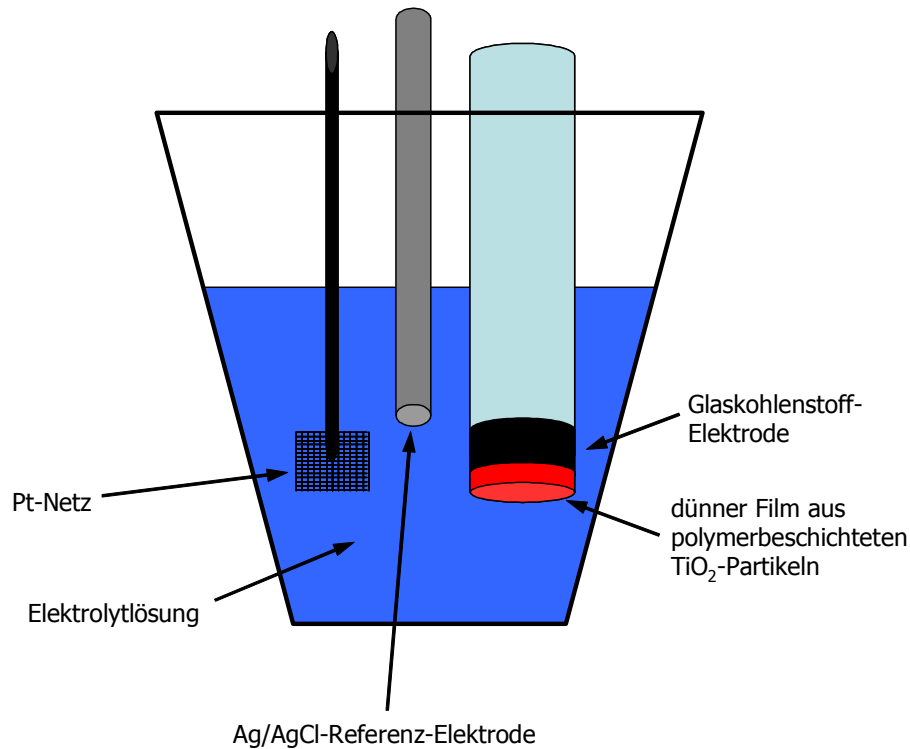


Abb. 56. Verwendeter Versuchsaufbau zur Cyclovoltammetrie

Im ersten Experiment wurde das Redox-Verhalten des Farbstoffs **pipNBD** untersucht. Dazu wurde das Cyclovoltamogramm im Spannungsintervall von $-1,8\text{ V}$ bis $1,8\text{ V}$ aufgezeichnet. Das erhaltene Cyclovoltamogramm in Oxidations- und Reduktionsrichtung ist in Abbildung 57 gezeigt.

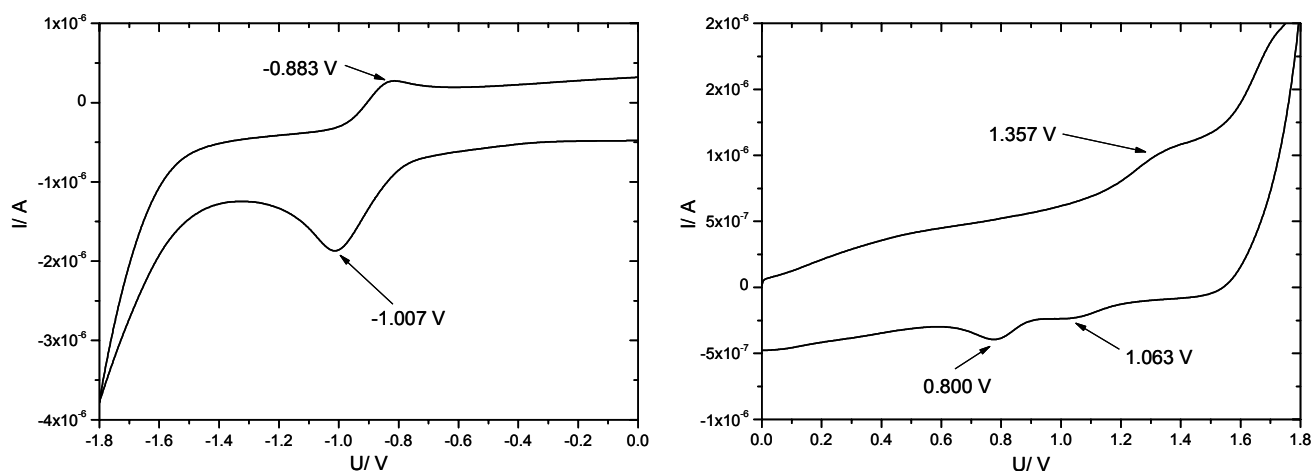


Abb. 57. Cyclovoltammogramm von **pipNBD**: negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts)

Man erkennt im positiven Spannungsbereich das Auftreten eines Peaks bei 1,357 V in Richtung größer werdender Spannungswerte. Auf dem Rückweg detektiert man zwei Peaks (bei 1,063 V und 0,8 V). Daraus lässt sich schließen, dass es bei der Oxidation zur Dimerisierung des Farbstoffs und zur Ausbildung einer stabilen Spezies kommt. In Reduktionsrichtung von 0 V bis -1,8 V konnte ein Peak bei -1,007 V aufgezeichnet werden. Der Farbstoff wird dabei reduziert und nimmt somit ein Elektron auf. Den korrespondierenden Peak in umgekehrter Richtung findet man bei -0,883 V. Aus den Ergebnissen dieser Messung erkennt man, dass es sich bei **pipNBD** um einen akzeptablen Elektronenleiter handelt.

Im folgenden wurden die mit **P35** beziehungsweise **P31** *in situ*-modifizierten TiO_2 -Nanopartikel mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in den Abbildungen 58 beziehungsweise 59 gezeigt.

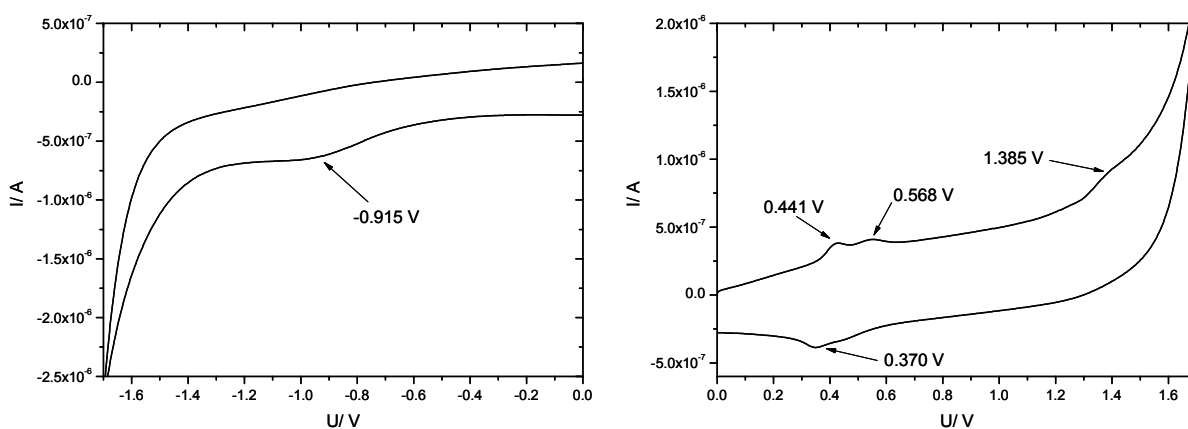


Abb. 58. Cyclovoltammogramm von TiO_2 -Nanopartikeln mit **P35** *in situ*-funktionalisiert: negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts)

Im Bereich positiver Spannungen erkennt man im Fall der mit **P35** (Farbstoff: **pipNBD**) modifizierten TiO_2 -Nanopartikel Peaks bei 0,441 V, 0,568 V und 1,385 V. Die beiden ersten Peaks sind vermutlich den Dopamin-Gruppen in **P35** zuzuordnen. Der Peak bei 1,385 V wird durch die Oxidation des **pipNBD**-Farbstoffs hervorgerufen. In Richtung kleiner werdenden Potentials findet man einen Peak bei 0,37 V. In Reduktionsrichtung – also im Bereich negativer Potentialwerte – detektiert man einen Peak bei -0,915 V. In Rückrichtung konnte kein korrespondierender Peak aufgezeichnet werden. Dies ist verständlich, da ein Elektronentransfer vom Farbstoffmolekül zum TiO_2 stattfand und somit keine Rückoxidation eintreten konnte. Das Elektron „verschwindet“ gewissermaßen im TiO_2 -Halbleitermaterial.

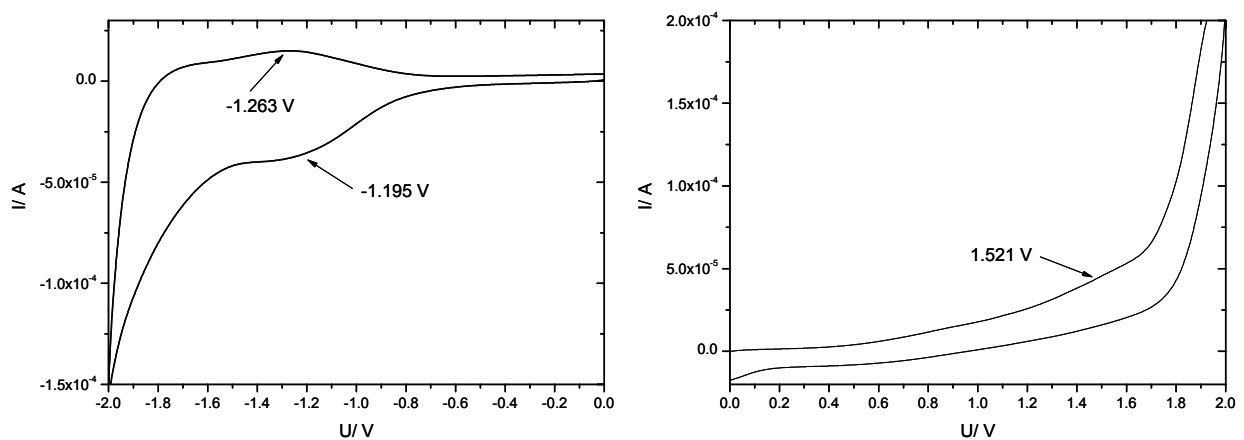


Abb. 59. Cyclovoltammogramm von TiO_2 -Nanopartikeln mit **P31** *in situ*-funktionalisiert: negativer Spannungsbereich (links) und positiver Spannungsbereich (rechts)

Im Fall der mit **P31** funktionalisierten TiO_2 -Nanoteilchen (Farbstoff: **Pyren**) erhält man ein anderes Resultat. Im Bereich positiver Spannungen beobachtete man einen Peak bei 1,521 V. Es konnte kein korrespondierender Peak in Rückrichtung gemessen werden. Im Bereich negativer Potentialwerte wurden Peaks bei -1,195 V und -1,263 V detektiert.

Die vielseitigen Möglichkeiten, die das vorgestellte Konzept – basierend auf Aktivesterpolymeren – bietet, um funktionelle Polymere als Immobilisierer für metalloxidische Nanoobjekte zu verwenden, konnte im ersten Abschnitt durch das Anbringen von drei verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen demonstriert werden. Diese Systeme wurden spektroskopisch, thermogravimetrisch und elektrochemisch charakterisiert.

Im folgenden werden die synthetischen Möglichkeiten des Aktivester-Konzepts dazu genutzt, um biologisch aktive Zentren zunächst in das Polymer einzubauen und danach die Oberfläche von TiO_2 -Nanoobjekten zu funktionalisieren.

4.5.2.2 Immobilisierung von Silicatein auf Titandioxid-Nanodrähten

Die Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln zur selektiven Anbindung von Molekülen und die Möglichkeit, somit Biomoleküle (Proteine, Enzyme,...) zu immobilisieren, führt zur Entwicklung von Biosensoren und anderen Bauteilen auf der Nanoskala. Zusätzlich können die Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden, wenn diese halbleitenden Nanopartikel mit Metallkolloiden (wie beispielsweise Goldpartikeln) aggregiert werden. In den vergangenen Jahren ist das Interesse am gezielten Aufbau von zwei- und dreidimensionalen Anordnungen von Nanoobjekten stetig gewachsen [183]. Man gelangt auf diese Weise zu Hybridmaterialien, in denen Nanoröhren oder Nanodrähte mit Nanopartikeln kombiniert werden. Die erhaltenen Materialien vereinen die herausragenden elektronischen und mechanischen Eigenschaften von Nanoröhren und Nanodrähten mit den interessanten Eigenschaften von Nanopartikeln, die verschiedene elektronische Strukturen in Abhängigkeit von ihrer Größe besitzen. Die Anordnung der Nanoobjekte in diesen Hybridmaterialien erfolgt so, dass die Nanopartikel auf der Oberfläche der Nanoröhren oder Nanodrähte angebonden sind. In der Vergangenheit bestanden solche Systeme meist aus Kohlenstoffnanoröhren und Gold-, Silber- oder CdSe-Nanopartikeln [184, 185, 186]. Dies ist überraschend, da Kohlenstoffnanoröhren sehr inert und demzufolge schwierig zu funktionalisieren sind. Nanoröhren und Nanodrähte aus anderen Materialien (wie beispielsweise TiO_2 [187], V_2O_5 [188] oder WS_2 [189]) besitzen sicherlich interessantere Eigenschaften als Kohlenstoff. Besonders Nanoröhren und Nanodrähte aus oxidischen Materialien vereinen die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Keramik mit denen der Morphologie der Nanoröhre oder des Nanodrahts.

In den vergangenen Jahren wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt, um Metallpartikel auf der Oberfläche von TiO_2 -Nanopartikeln abzuscheiden [190]. Neben der photokatalytischen Abscheidung von Metallen und der Funktionalisierung der TiO_2 -Oberfläche mit organischen Schwefelverbindungen kamen auch Polymermatrizes zum Einsatz. Alle diese Verfahren werden allerdings unter drastischen Bedingungen durchgeführt und erfordern die Verwendung giftiger Chemikalien. Somit gilt es, Verfahren zu entwickeln, die diese Nachteile vermeiden. Viele Organismen in der Natur sind bekannt dafür, metallische Nanopartikel unter Normalbedingungen (Normaldruck und Raumtemperatur) ohne die Verwendung von umweltschädlichen Substanzen herzustellen.

Im folgenden wird eine Möglichkeit vorgestellt, Goldpartikel auf der Oberfläche von TiO_2 -Nanodrähten abzuscheiden. Dazu wird im ersten Schritt ein mit His-tag versehenes Enzym auf der TiO_2 -Oberfläche immobilisiert. Dieses Enzym („Silicatein“) ist aktiv und kann durch

Bioreduktion von gelöstem HAuCl_4 Goldpartikel biokristallisieren. Tremel, Müller et al. haben über die katalytische Wirkung von Silicatein berichtet [191], das kürzlich aus den Filamenten von Schwämmen isoliert worden ist.

Durch eine Immobilisierung dieses Enzyms und anschließende Biokristallisation von Gold konnten interessante Aggregate aus Gold- und TiO_2 -Nanopartikeln erzeugt werden.

Durch die Verwendung von **P37** konnten TiO_2 -Nanodrähte funktionalisiert werden. Dazu wurden – wie bereits vorher beschrieben – TiO_2 -Nanodrähte (hergestellt durch Reaktion von konz. NaOH und $\text{Ti(IV)-}i\text{-isopropylat}$) mit **P37** in benzylalkoholischer Lösung für 4 Stunden bei 60°C oberflächenmodifiziert. Das erhaltene Produkt wurde mehrfach mit Dichlormethan gewaschen, um ungebundene Polymerliganden zu entfernen. Die so funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähte wurden mittels TEM, XRD und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen FT-IR-Spektren von nicht-funktionalisierten und mit **P37** modifizierten TiO_2 -Nanodrähten sind in Abbildung 60 dargestellt.

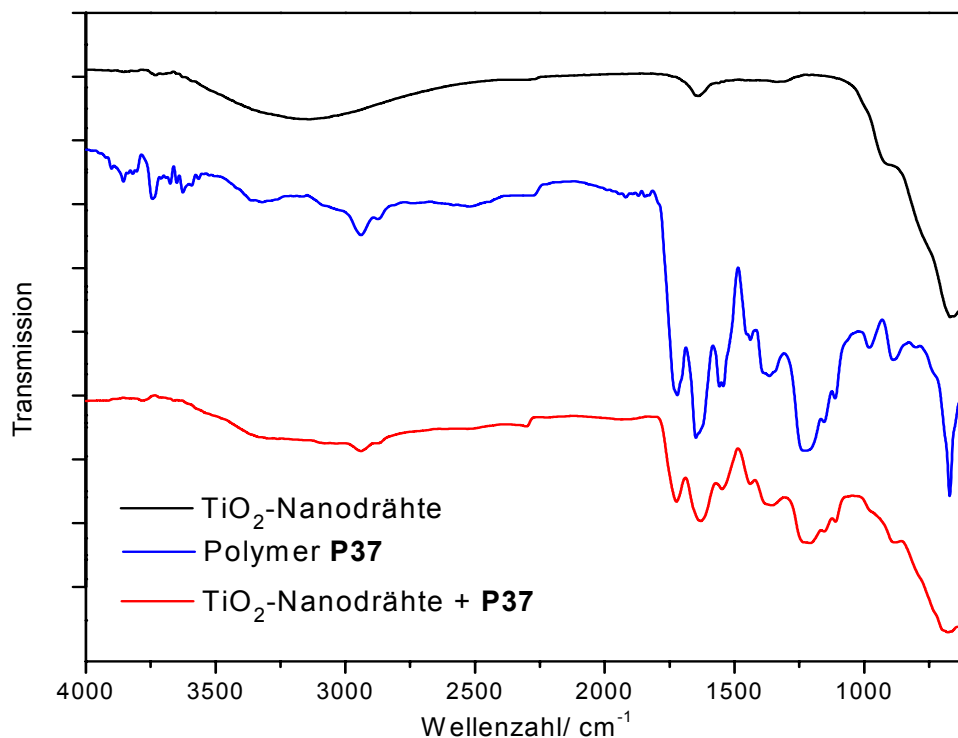


Abb. 60. Vergleich der gemessenen FT-IR-Spektren von nicht-funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähten (schwarz), **P37** (blau) und funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähten (rot)

Der Vergleich der FT-IR-Spektren zeigt, dass das Polymer **P37** auf der Oberfläche der TiO_2 -Nanodrähte chemisorbiert. Das gemessene Spektrum der beschichteten Nanodrähte enthält die für **P37** charakteristischen Banden zwischen 2000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} . Gleichzeitig kann

eine starke Absorption von TiO_2 bei Wellenzahlen, die kleiner als 1000 cm^{-1} beobachtet werden.

Im nächsten Schritt konnte Silicatein auf der Oberfläche der funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähte immobilisiert werden. Dazu wurden die funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähte in einer 0,001 molaren NaOH-Lösung für 10 Minuten gerührt und durch Zentrifugation getrennt. Anschließend wurden die TiO_2 -Nanodrähte für 1 Stunde mit einer Ni(II)SO_4 -Lösung versetzt. Die im Polymer enthaltenen **NTA**-Einheiten komplexieren dabei die Ni(II) -Ionen. Nach Waschen mit verdünnter wässriger Kochsalzlösung und entionisiertem Wasser wurden die TiO_2 -Nanodrähte im Stickstoffstrom getrocknet. Danach gab man Silicatein (30 nmol) in 3-(*N*-Morpholino)propansulfonsäure-Pufferlösung (MOPS-Pufferlösung) zu den Ni(II) -Komplex enthaltenen TiO_2 -Nanodrähten und rührte für 1 Stunde. Anschließend wurde mit MOPS-Pufferlösung und entionisiertem Wasser gewaschen, um nicht gebundenes Silicatein zu entfernen. Die so erhaltenen TiO_2 -Nanodrähte wurden im Vakuum unter Normalbedingungen getrocknet.

Die Immobilisierung von Silicatein wurde mittels CLSM nachgewiesen. Die Vorteile dieser Methode sind, dass

- (1) die Detektion des Proteins mittels fluoreszierender Antikörper sehr spezifisch ist (der verwendete Antikörper bindet nicht an andere Komponenten des Systems), und
- (2) ein großer Bereich der Probe gesehen werden kann.

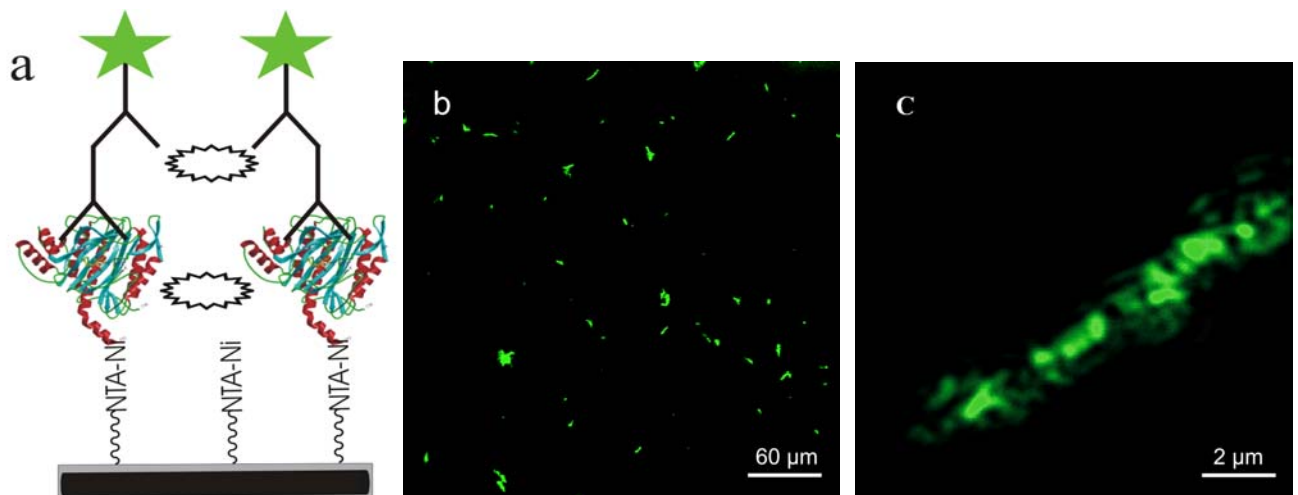


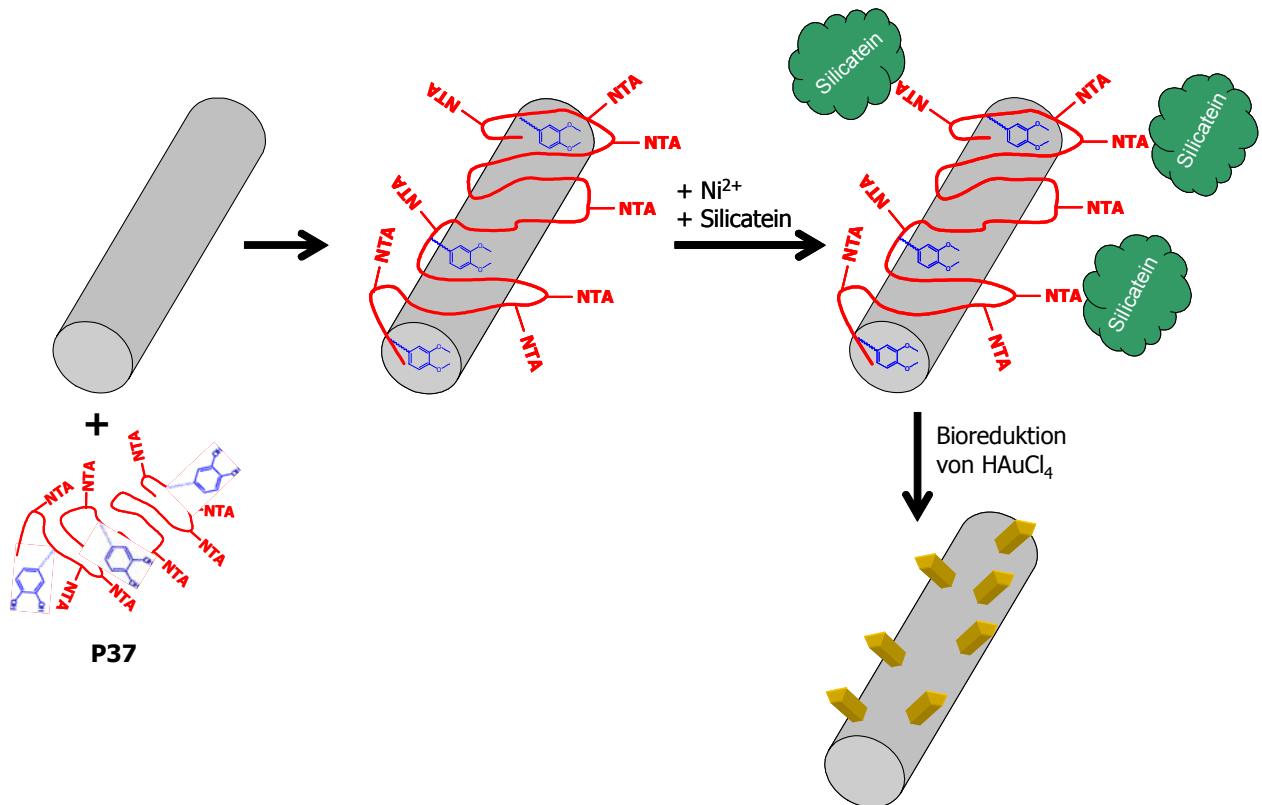
Abb. 61. a) Schematische Darstellung von immobilisiertem, angefärbtem Silicatein auf TiO_2 -Nanodrähten, b) CLSM-Übersichtsaufnahme c) HRCLSM-Aufnahme eines einzelnen TiO_2 -Nanodrahts, auf dem mehrere angefärbte Silicatein-Moleküle immobilisiert wurden

Abbildung 61a) zeigt schematisch wie Silicatein zunächst immobilisiert und danach angefärbt wurde: An das auf der Oberfläche des TiO₂-Nanodrahts durch den Komplex aus **P37** und Ni²⁺-Ionen immobilisierte Silicatein wurde im ersten Schritt ein spezifisch bindender Antikörper (monoklonale Antikörper von *S. domuncula*) angebracht. Danach gab man unspezifisch bindende Antikörper zu (gezacktes ovales Symbol in Abbildung 61a) und schließlich Antikörper, die den Farbstoff Cy2 enthalten [192].

Durch die Anwesenheit von Cy2 erkennt man grüne Fluoreszenz bei 520 nm. Die in Abbildung 61c dargestellte hochauflösende CLSM-Aufnahme zeigt, dass Silicatein auf der Oberfläche von mit Polymer **P37** funktionalisierten TiO₂-Nanodrähten angebunden ist. Es ist schwierig, die Größe des immobilisierten Silicateins aus den CLSM-Aufnahmen zu bestimmen, da sie unterhalb der Auflösung des CLSM liegt. Aus anderen Veröffentlichungen weiß man jedoch, dass das Protein eine globulare Form besitzt [193].

In einem Kontrollexperiment wurden mit **P37** funktionalisierte TiO₂-Nanodrähte fluoreszenzmarkierten Antikörpern ausgesetzt. Es wurde keine Fluoreszenz und damit keine Anbindung dieser Antikörper beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die fluoreszenzmarkierten Antikörper spezifisch an Silicatein binden und dass Silicatein tatsächlich auf der Oberfläche der TiO₂-Nanodrähte immobilisiert wurde.

Im nächsten Schritt wurde das immobilisierte Silicatein dazu verwendet, die Biokristallisation von Gold zu katalysieren. Der Syntheseweg ist in Schema 26 vereinfacht dargestellt. Man löste zunächst die Silicatein-TiO₂-Nanodrähte in entionisiertem Wasser und versetzte mit einer wässrigen 0,001 molaren HAuCl₄-Lösung. Diese Mischung wurde sofort nach dem Zusammengeben in einer Biozentrifuge bei 1000 rpm für 24 Stunden bei Raumtemperatur zentrifugiert. Anschließend wurde bei 3000 rpm für 10 Minuten zentrifugiert und danach das Produkt mehrfach mit sterilem Wasser gewaschen.



Schema 26. Synthese eines Aggregats aus TiO₂-Nanodrähten, **P37**, immobilisiertem Silicatein und Gold-Nanopartikeln

Nach Zugabe der wässrigen HAuCl₄-Lösung zur Lösung der mit **P37** beschichteten TiO₂-Nanodrähte beobachtete man einen Farbwechsel von gelblich nach rot. Dies deutet auf die Bildung von Goldnanopartikeln hin. Im UV-vis-Spektrum, das in Abbildung 62 gezeigt ist, erkennt man das Auftreten einer Oberflächen-Plasmon-Bande um etwa 570 nm.

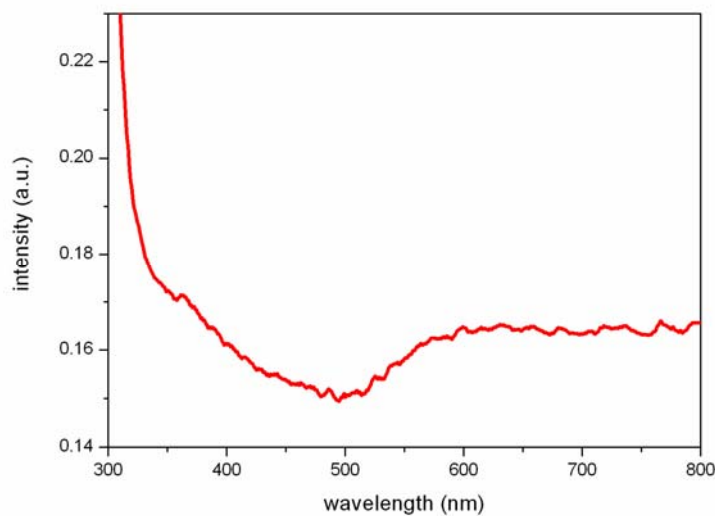


Abb. 62. UV-vis-Spektrum der TiO₂-Au-Nanokomposite

Abbildung 63 zeigt eine hochauflösende SEM-Aufnahme der durch Bioreduktion erhaltenen Gold-Nanopartikel, die auf der mit Polymer beschichteten Oberfläche der TiO_2 -Nanodrähte haften.

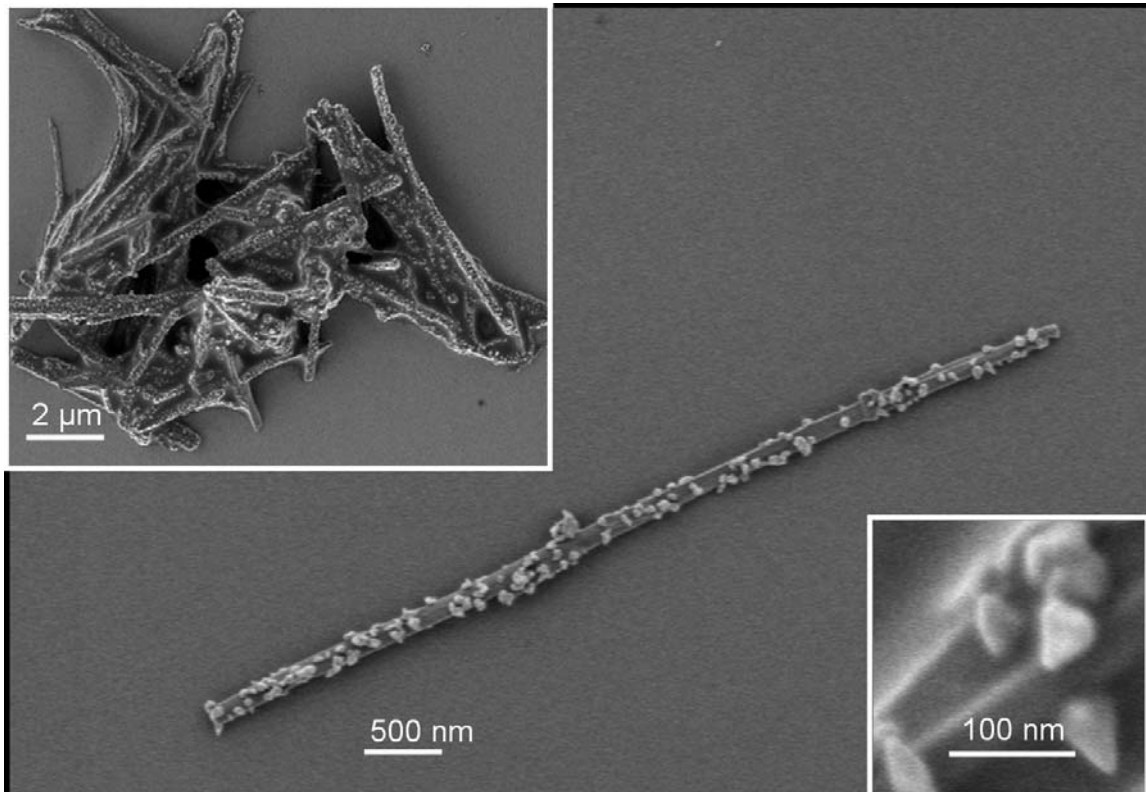


Abb. 63. HRSEM-Aufnahme der Aggregate aus TiO_2 -Nanodrähten und Gold-Nanopartikeln

Offensichtlich haften die Goldpartikel fest auf der Oberfläche. Man erkennt zudem eine triangulare oder hexagonale Morphologie der Goldpartikel, die statistisch über die gesamte Länge des TiO_2 -Nanodrahts verteilt sind. Die einheitliche Morphologie der Komposite aus TiO_2 und Gold wurde weiterhin durch TEM-Untersuchungen bestätigt. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 63 dargestellt.

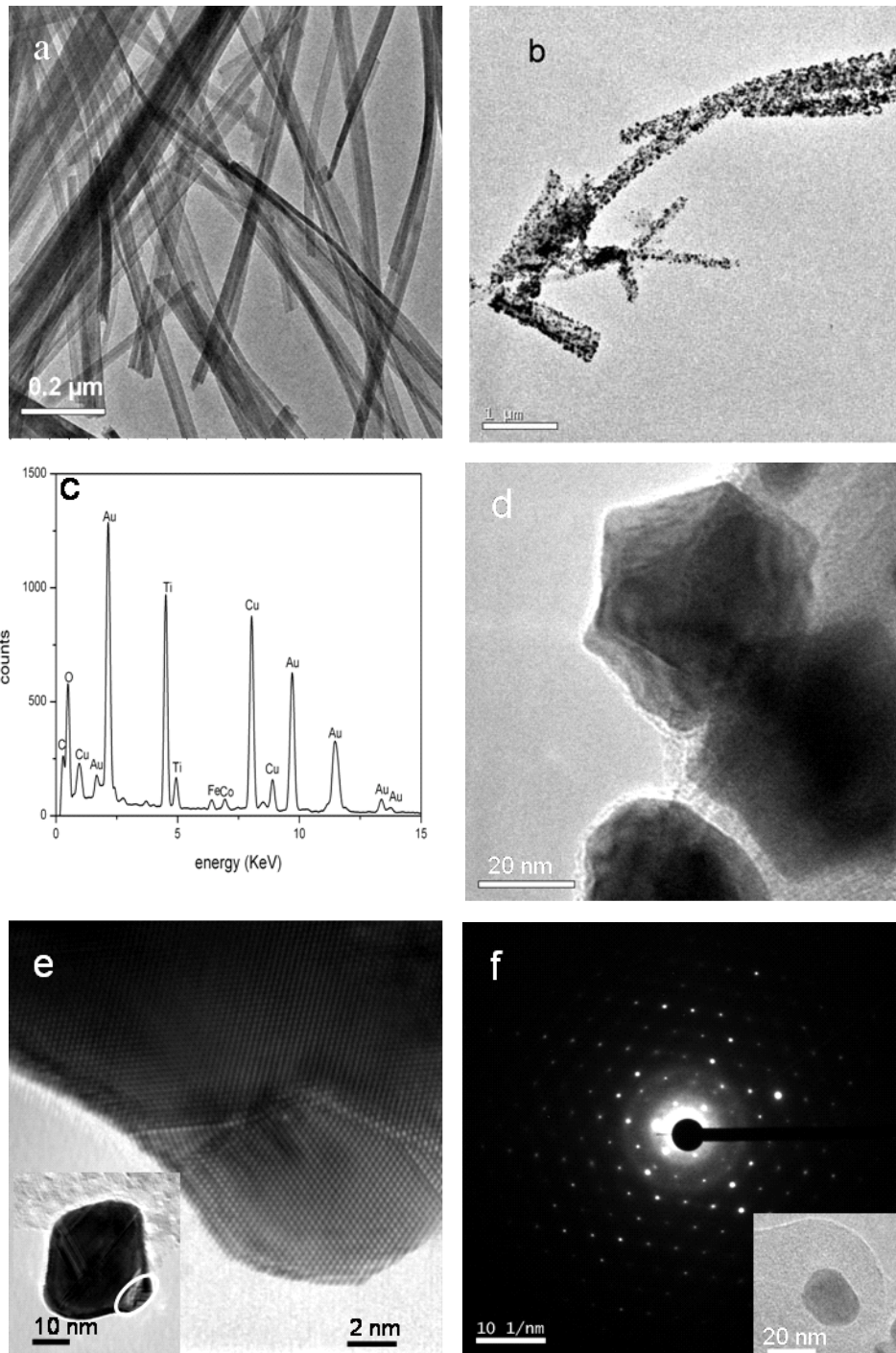


Abb. 64. a) TEM-Aufnahme der nicht funktionalisierten TiO_2 -Nanodrähte, b) TEM-Aufnahme der Gold- TiO_2 -Nanokomposite (Übersicht), c) EDX-Spektrum der Gold- TiO_2 -Nanokomposite d) HRTEM-Aufnahme eines Goldpartikel e) HRTEM-Aufnahme der Ecke eines Goldnanokristalls f) Elektronenbeugungsdiagramm eines Goldpartikels in (110)-Sicht

Abbildung 64a zeigt eine Übersichtsaufnahme der nicht modifizierten TiO_2 -Nanodrähte. Sie besitzen einen Durchmesser von 25 bis 50 nm und eine Länge von einigen μm . Abbildung 64b zeigt eine Übersichtsaufnahme der Komposite aus Goldnanopartikeln auf TiO_2 -Nanodrähten. Man erkennt, dass die Goldpartikel uneinheitlich über die gesamte Länge

des Nanodrahts verteilt sind. Das EDX-Spektrum der TiO₂-Au-Aggregate in Abbildung 64c bestätigt die Anwesenheit von Gold sowie Titan und Sauerstoff.

Die hochauflösende TEM-Aufnahme in Abbildung 64d verdeutlicht, dass die erhaltenen Partikel einen Durchmesser von 20 bis 25 nm besitzen. Sie zeigt außerdem, dass die Partikel aus dreieckigen Ebenen, die relativ zueinander verschoben sind, bestehen. Ein typisches Elektronenstreudiagramm eines 20 nm großen Goldpartikels ist in Abbildung 64f zu sehen. Diese triangulare Kristallmorphologie [194, 195] ist ungewöhnlich und bis auf einen Fall [196] konnte dies nur durch chemische/ photochemische Methoden realisiert werden.

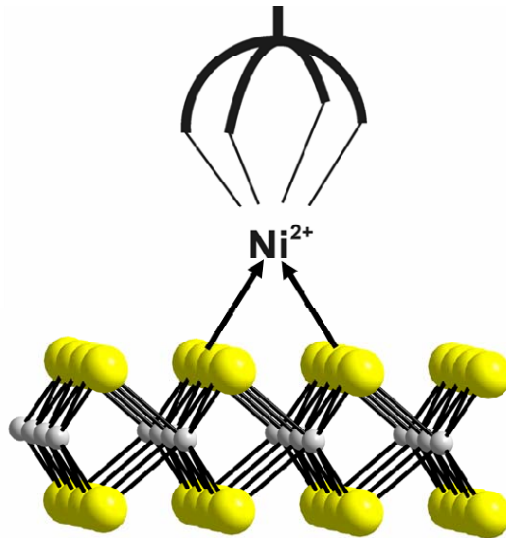
Triangulare Kristalle sind im Vergleich zu hexagonalen *chiral*. Dies bedeutet im Fall der Bio-reduktion von HAuCl₄ mittels Silicatein, dass „chirale“ Information von Silicatein auf den wachsenden Goldkristall übertragen wurde.

Zusammengefasst kann durch Modifikation von TiO₂-Nanopartikeln mittels oberflächenaktiver Polymere das Enzym Silicatein immobilisiert werden. Silicatein bleibt aktiv und katalysiert die Biokristallisation von Gold. Auf diese Weise erhält man interessante Kompositmaterialien aus dem Halbleiter TiO₂ und Goldmetallpartikeln.

4.5.3 Modifizierte Molybdänsulfid-Nanopartikel

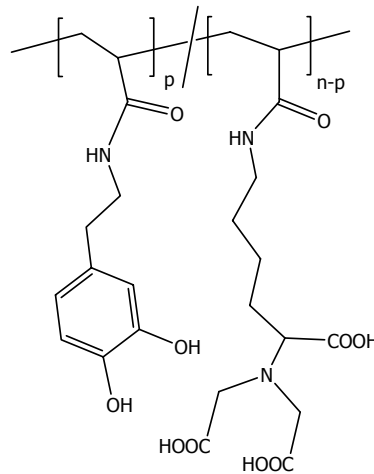
Die kovalente Anbindung von funktionellen Liganden wie photo- oder redoxaktive Moleküle an die Oberfläche von anorganischen Nanopartikeln ist der erste wichtige Schritt, um neue Materialien zu erhalten. Zudem können Eigenschaften wie Löslichkeit oder Dispergierbarkeit gezielt eingestellt werden. Neben den Metalloxiden und Kohlenstoffröhren haben vor allem die zuerst durch Tenne et al. [197] im Jahr 1995 beschriebenen Nanopartikel aus Metall-Chalcogeniden interessante Eigenschaften, da sie aus Schichtstrukturen bestehen und damit im Gegensatz zu Graphit ein Multischichtsystem sind. Diese Stoffe mit der allgemeinen Formel MQ_2 ($Q = S, Se, Te$) haben ähnliche mechanische [198] und elektronische Eigenschaften [199] wie Kohlenstoffnanoröhren. Sie besitzen zudem ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften, die durch ihre Kristallstruktur hervorgerufen werden: Die Metallatome befinden sich zwischen zwei inerten Chalcogenschichten und es kommt zu schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen MQ_2 -Platten. Das Hauptproblem bei der Funktionalisierung der so aufgebauten Nanopartikel ist die Inertheit der äußeren Chalcogenschicht, die die Metallatome gegenüber Angriffen von Liganden abschirmt. Einige Strategien, die bei der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren erfolgreich waren – beispielsweise „polymer wrapping“ [200] oder die Belegung der Oberfläche mit oberflächenaktiven Molekülen [201] – zeigten im Fall von Nanoteilchen aus Metallchalcogeniden keinerlei Wirkung. Eine Oberflächenmodifizierung von Chalcogenid-Nanopartikeln und –Nanoröhren würde jedoch nicht nur ihre Löslichkeit und Dispergierbarkeit verbessern, sondern darüber hinaus attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Nanoobjekt und Polymerligand erzeugen oder die Eigenschaften eines funktionellen Liganden auf das Nanoteilchen übertragen.

Im folgenden wird die erfolgreiche Oberflächenmodifizierung von MoS_2 -Nanopartikeln beschrieben. Für die Funktionalisierung dieser sandwich-artig aufgebauten Nanopartikel ist eine andere Strategie als bei der Funktionalisierung von TiO_2 -Nanopartikeln erforderlich. Eine direkte Anbindung von Liganden auf die äußere Oberfläche, die in diesem Fall aus Schwefelatomen besteht, ist nicht möglich. Deshalb wird ein Übergangsmetallkation (in diesem Fall Ni^{2+} -Ion) verwendet, das eine hohe Affinität zu Schwefel besitzt und außerdem oktaedrische Komplexe bilden kann. Die eine Seite dieser Komplexe ist komplett mit einem Polymer, das komplexierende Seitengruppen enthält, blockiert. Die andere Seite bleibt offen, um an die Schwefel-Oberfläche der Nanoteilchen anzubinden (siehe Schema 27).



Schema 27. Modifizierung einer MoS₂-Oberfläche mittels Ni²⁺-Ionen, die durch das funktionelle Polymer **P37** komplexiert werden

Zu diesem Zweck wurde das zuvor beschriebene Polymer **P37** verwendet, das neben komplexierenden **NTA**-Einheiten auch Dopamin-Einheiten besitzt, die zur Chemiesorption des Polymers auf TiO₂-Nanoteilchen verwendet wurden.



P37

Abb. 65. Strukturformel von **P37**

P37 enthält 90 mol% **NTA**-Gruppen und 10 mol% Dopamin-Einheiten. Die Synthese ist in Kapitel 4.5.1 näher beschrieben. Die verwendeten MoS₂-Nanoteilchen wurden nach der literaturbekannten MOCVD-Methode hergestellt [202].

Im ersten Schritt konnte die Löslichkeit der MoS₂-Nanoteilchen verändert werden: Dazu wurde eine wässrige alkalische Lösung von **P37** mit einer wässrigen Lösung von NiSO₄ versetzt. Die im Polymer enthaltenen **NTA**-Gruppen komplexieren dabei die Ni²⁺-Ionen. Die MoS₂-Nanoteilchen sind aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche in Wasser unlöslich. Sie

können aber in unpolaren Lösemitteln wie Chloroform dispergiert werden. Beide Lösungen wurden zusammengegeben und das 2-Phasensystem gerührt. Nach einiger Zeit beobachtete man, dass die MoS₂-Nanoteilchen von der organischen Phase in die wässrige übergegangen sind wie in Abbildung 66 gezeigt ist. Die braune Farbe der Lösungen kommt durch die charge-transfer-Wechselwirkung von MoS₂-Nanoteilchen mit den auf der Oberfläche gebundenen Ni-Atomen. Die Lösungseigenschaften der MoS₂-Nanopartikel werden hauptsächlich von den Eigenschaften der funktionellen Liganden an der Oberfläche bestimmt. Da **P37** ein wasserlösliches Polymer ist, sind auch die funktionalisierten MoS₂-Nanoteilchen wasserlöslich. Dabei sorgen sowohl die im Polymer enthaltenen polaren Dopamin-Einheiten, als auch nicht chemisorbierte **NTA**-Einheiten für die Wasserlöslichkeit der beschichteten MoS₂-Nanopartikel.

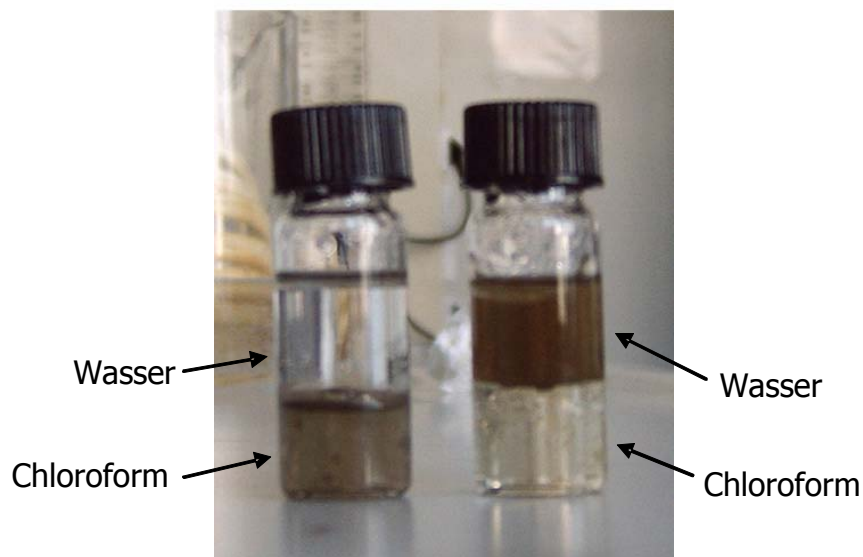


Abb. 66. Aufnahme der Lösungen/Dispersionen von MoS₂-Nanoteilchen vor (links) und nach Oberflächenmodifizierung mit **P37** (rechts)

Abbildung 67a zeigt die hochauflösende TEM-Aufnahme eines mit **P37** modifizierten MoS₂-Nanopartikels. Man erkennt, dass der Partikel einen Durchmesser von etwa 70 nm hat. Das EDX-Spektrum (siehe Abbildung 67b) des in Abbildung 67a markierten Bereichs des Nanopartikels zeigt die Anwesenheit eines signifikanten Nickelanteils und beweist damit die erfolgreiche Oberflächenanbindung des Polymers in der zuvor beschriebenen Weise.

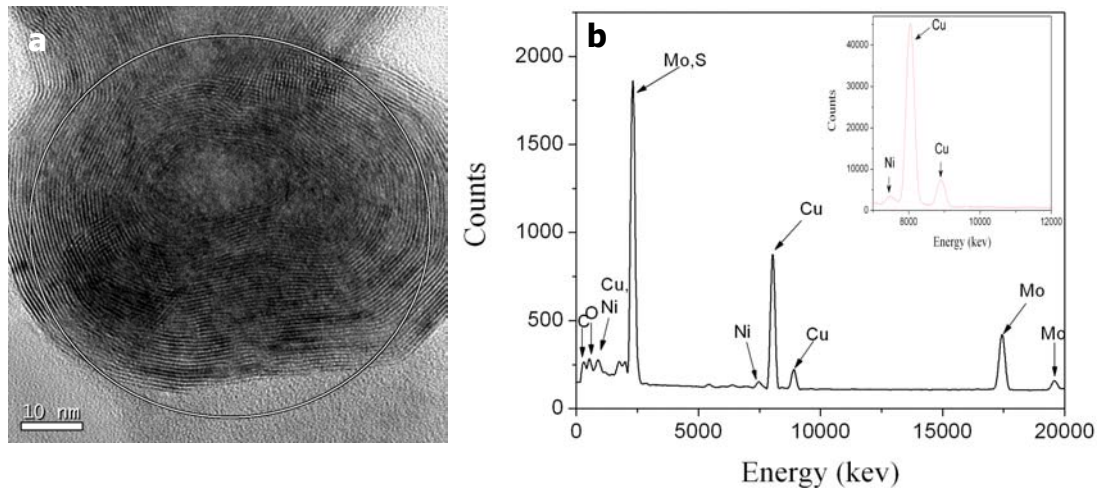


Abb. 67. a) HRTEM-Aufnahme eines modifizierten MoS_2 -Nanopartikels
b) EDX-Spektrum des modifizierten MoS_2 -Nanopartikels

Weiterhin kann die Anbindung von **P37** an die Oberfläche der MoS_2 -Nanoteilchen durch FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Abbildung 68 ist das FT-IR-Spektrum der funktionalisierten MoS_2 -Nanopartikel gezeigt. Die Bande im Bereich von 3500 bis 3300 cm^{-1} wird durch die N-H-Streckschwingungen der **NTA**-Einheiten erzeugt. Die Banden bei 2924 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} können den Schwingungen der CH_2 -Gruppen zugeordnet werden. Bei 1742 cm^{-1} detektiert man C=O-Schwingungen der Carboxylgruppen in **NTA**, wohingegen die Bande bei 1632 cm^{-1} durch Schwingungen der aromatischen Ringe der Dopamin-Gruppen in **P37** hervorgerufen wird.

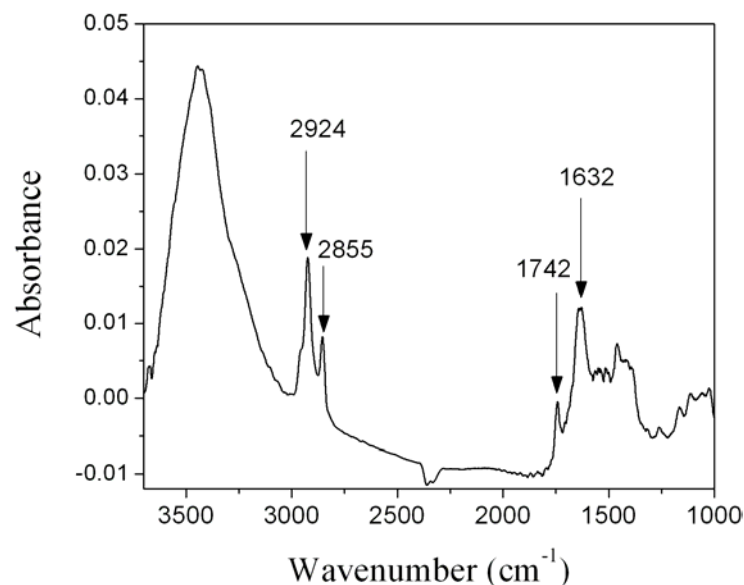


Abb. 68. FT-IR-Spektrum der mit **P37** funktionalisierten MoS_2 -Nanopartikel

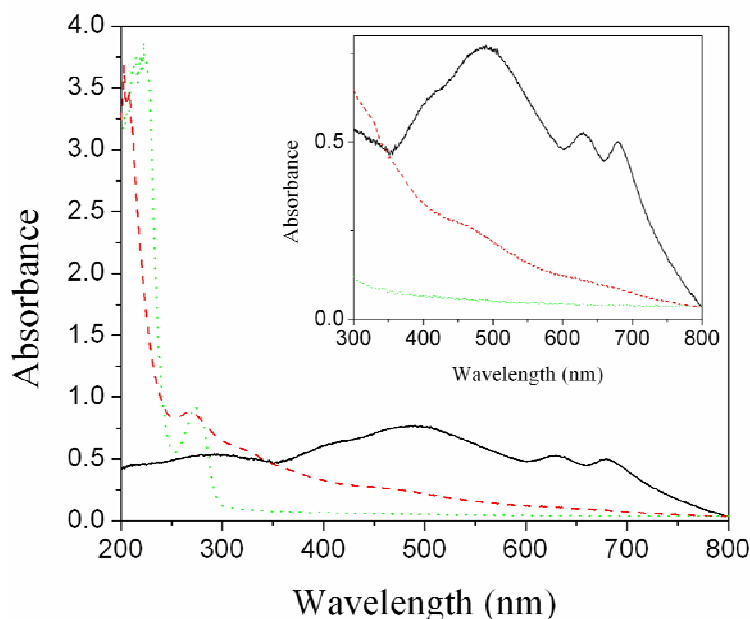


Abb. 69. UV-vis-Spektren: Nicht modifizierte MoS₂-Dispersion (schwarze Linie), **P37** (grüne Linie) und mit **P37** funktionalisierte MoS₂-Nanopartikel (rote Linie)

Im UV-vis-Spektrum der funktionalisierten MoS₂-Nanopartikel in Wasser (siehe Abbildung 69) erkennt man die für MoS₂-Nanopartikel charakteristische Absorptionsbande bei 495 nm. Die Bande des freien Polymers **P37** bei 280 nm kommt durch die Absorption der Dopamin-Einheiten zustande. Bei 225 nm detektiert man die starke Absorption der C=O-Gruppen der **NTA**-Einheiten.

Die für MoS₂-Nanopartikel charakteristische Bande bei 495 nm ist im Spektrum der modifizierten Nanopartikel als Schulter zu erkennen (vergleiche dazu den vergrößerten Ausschnitt des Spektrums in Abbildung 69). Das ins Blaue verschobene Maximum der Absorptionsbande der C=O-Gruppen (von 225 nm nach 205 nm) im Spektrum der MoS₂-Polymer-Nanokomposite beweist die Oberflächenanbindung der **NTA**-Einheiten in **P37** durch das Ni²⁺-Ion.

Um die Menge an chemisorbierten Polymer **P37** zu bestimmen, wurden die modifizierten MoS₂-Nanopartikel mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Das erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 70 dargestellt.

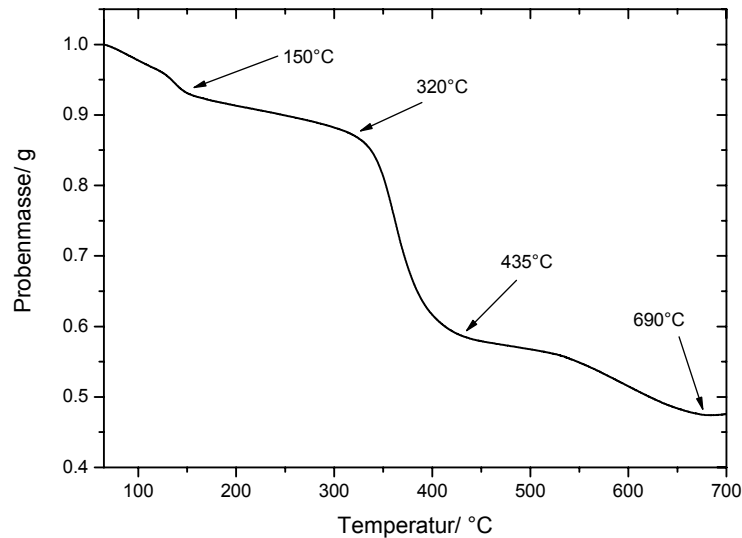


Abb. 70. Thermogramm der mit **P37** modifizierten MoS₂-Nanopartikel

Die Zersetzung des Polymers erfolgt ab 150°C und ist bei 435°C beendet. Die letzte Stufe im Temperaturintervall von 435°C bis 690°C könnte durch die Kristallisation der Nanopartikel zu makroskopischen MoS₂-Kristallen erklärt werden. Der beobachtete Gewichtsverlust zeigt, dass die Probe je zur Hälfte aus Polymerhülle und MoS₂-Nanopartikel besteht. Ein MoS₂-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 30 nm und ungefähr 20 Schichten hat eine Masse von etwa $23 \cdot 10^6$ g/mol Partikel. Dies ist etwa 400 mal größer als die Masse einer Polymerkette ($58,5 \cdot 10^3$ g/mol). Hieraus folgt, dass jeder MoS₂-Nanopartikel durchschnittlich mit 400 Polymerketten belegt ist. Näherungsweise sind fast alle **NTA**-Gruppen an der Oberfläche der Nanopartikel gebunden. Mit einer geschätzten Fläche von 5.000 nm² pro MoS₂-Nanopartikel erhält man im Fall einer kompletten Belegung der Nanopartikeloberfläche eine verfügbare Fläche von 13 nm² für eine Polymerkette. Für ein Polymer mit etwa 250 Wiederholungseinheiten und 90 mol% **NTA**-Einheiten (wie im Fall von **P37**) kann der Platzbedarf einer Monomereinheit mit 6,5 Å² abgeschätzt werden. Da das adsorbierte Polymer jedoch immer noch Schlaufen ausbildet und nicht völlig glatt am Nanopartikel anliegt, ist ein geringerer Platzbedarf pro Polymerkette auf der Partikeloberfläche denkbar.

Im letzten Schritt zur Oberflächenmodifizierung von MoS₂-Nanopartikeln konnten die in **P37** enthaltenen Dopamin-Einheiten zur Anbindung der modifizierten MoS₂-Nanopartikel an TiO₂-Nanodrähte genutzt werden. Dazu wurden die zuvor beschriebenen modifizierten MoS₂-Nanopartikel mit einer Suspension von TiO₂-Nanodrähten in Wasser gemischt. Man trennte durch Zentrifugieren und trocknete im Vakuum.

In Abbildung 71 und 72 sind die TEM-Aufnahmen der erhaltenen Aggregate aus MoS₂-Nanopartikeln und TiO₂-Nanodrähten gezeigt.

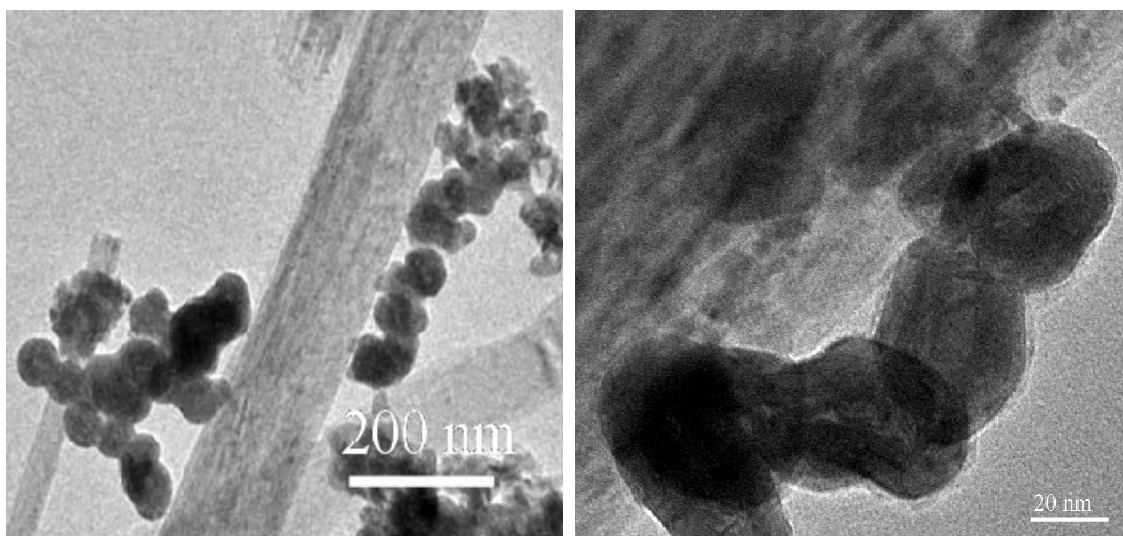


Abb. 71. a) TEM-Aufnahmen von MoS₂-Nanopartikeln, die auf TiO₂-Nanodrähten immobilisiert wurden
b) Vergrößerte Aufnahme

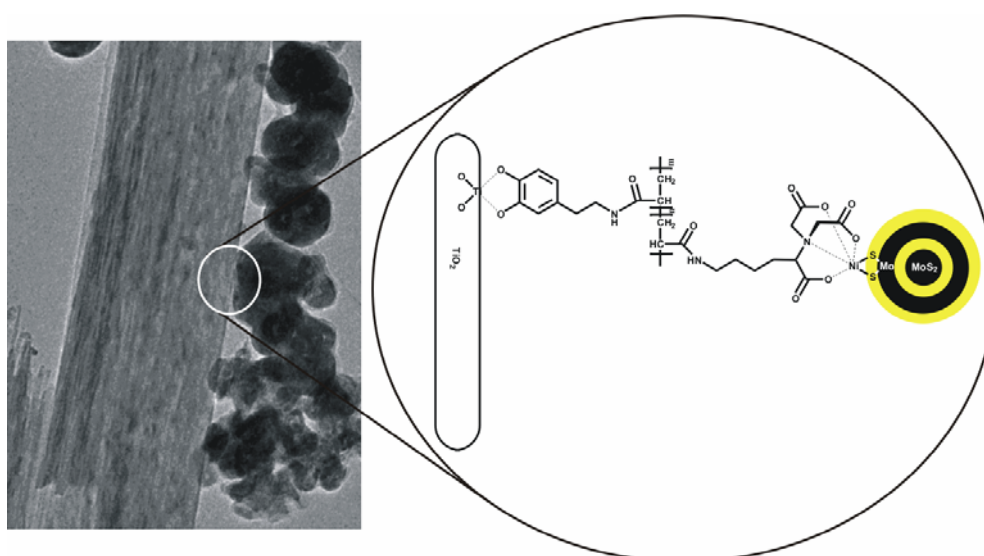


Abb. 72. HRTEM-Aufnahme der Aggregate aus MoS₂-Nanopartikeln und TiO₂-Nanodrähten und schematische Darstellung des erhaltenen Systems

Man erkennt, dass mehrere MoS₂-Nanopartikel an die Oberfläche des TiO₂-Nanodrahts gebunden sind. Es konnten keine ungebundenen MoS₂-Nanopartikel in der Probe gefunden werden. Ohne die Anwesenheit des Polymerliganden **P37** würde eine Aggregation von TiO₂ und MoS₂-Nanopartikeln nicht erfolgen, da die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von hydrophilem TiO₂ und hydrophobem MoS₂ dies verhindern. Erst durch Verwendung des Polymers **P37** ist es möglich geworden, diese faszinierenden Aggregate zu realisieren.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die gezielte Modifizierung von Oberflächen mittels multifunktionaler Polymere. Diese Materialien können ausgehend von Aktivesterpolymeren mittels polymeranaloger Reaktionen unter milden Bedingungen hergestellt werden. Im einzelnen konnten folgenden Ergebnisse erzielt werden:

1. Die neuartigen Aktivestermonomere Pentafluorphenylacrylat **PFA** und Pentafluorphenylmethacrylat **PFMA** wurden hergestellt. Durch freie radikalische Polymerisation unter Verwendung von AIBN konnten die korrespondierenden Polymere **poly(PFA)** und **poly(PFMA)** erhalten werden. Da sich **poly(PFA)** und **poly(PFMA)** einerseits durch eine hohe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln und andererseits durch eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen auszeichnen, besitzen sie ein größeres synthetisches Potential als die üblicherweise verwendeten, auf *N*-Hydroxysuccinimid **NHS** basierenden, polymeren Aktivester. Dies konnte durch detaillierte NMR- und FT-IR-Studien nachgewiesen werden.
2. Versuche zur kontrollierten radikalischen Polymerisation (RAFT-Prozess) zeigten, dass **PFMA** unter Verwendung von Cumyldithiobenzoat (**CTA1**) kontrolliert polymerisiert werden kann. Die erhaltenen Polymere hatten PDI-Werte im Bereich von 1,2 bis 1,3 und das Molekulargewicht M_n konnte bis zu 17.500 g/mol eingestellt werden. Unter Verwendung von 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (**CTA2**) als Überträgereragenz konnten Polymere mit einem Molekulargewicht M_n bis 8.000 g/mol erhalten werden. Diese waren engverteilt mit Polydispersitäten kleiner als 1,2.
3. Durch den RAFT-Prozess wurden weiterhin reaktive Blockcopolymere aus **PFMA** und Methylmethacrylat (**MMA**), *N*-Acryloylmorpholin (**NAM**) beziehungsweise *N,N*-Diethylacrylamid (**DEA**) synthetisiert. Diese Blockcopolymere stellen Materialien dar, die neben einem Aktivesterblock einen hydrophoben beziehungsweise hydrophilen zweiten Block besitzen. Der Aktivesterblock wurde in einem anschließendem Schritt mit funktionellen Molekülen umgesetzt, um zu multifunktionalen Blockcopolymeren zu gelangen.
4. Durch den RAFT-Prozess ist es möglich, definierte α,ω -endfunktionalisierte Polymere herzustellen. Dazu wurde **PFA** mit Dithiobenzoessäure-(4-dodecylbenzyl)ester (**CTA 4**) unter RAFT-Bedingungen polymerisiert. Das erhaltene engverteilte Aktivesterpolymer wurde im nächsten Schritt durch polymeranaloge Reaktionen zu thermoschaltbaren

Polymeren mit unterschiedlichem LCST-Verhalten umgesetzt. Diese Polymere besitzen in α -Position eine lange Alkylkette und in ω -Stellung eine SH-Gruppe. Sie eignen sich damit zur Chemisorption auf Goldoberflächen und wurden zum Aufbau von polymerunterstützten Lipiddoppelschichten eingesetzt. Die Adsorption der thiolhaltigen Polymere und die anschließende Ausbildung von Lipiddoppelschichten konnten mittels QCM-D-Messungen detailliert untersucht werden.

5. Ausgehend vom Aktivesterpolymer **poly(PFA)** konnten durch polymeranaloge Reaktionen eine Reihe von oberflächenaktiven multifunktionellen Polymeren hergestellt werden. Diese wurden zur Oberflächenmodifizierung von anorganischen TiO₂-Nanopartikeln, TiO₂-Nanodrähten und MoS₂-Nanopartikeln eingesetzt.
6. Im ersten Schritt wurden lösliche fluoreszierende TiO₂-Nanopartikel hergestellt. Dabei wurde sowohl eine *in situ*- als auch *post*-Funktionalisierung erfolgreich durchgeführt. Die verwendeten Polymere besitzen folgende drei Komponenten:
 - a. Einen Fluoreszenzfarbstoff
 - b. Dopamin als Ankergruppe für TiO₂-Oberflächen
 - c. Lange Alkylketten, die die Löslichkeit der beschichteten Nanopartikel in unpolaren Lösemitteln erhöhen

Unter Verwendung dieser funktionellen Polymere konnten oberflächenmodifizierte, lösliche, fluoreszierende TiO₂-Nanopartikel hergestellt werden, die spektroskopisch, elektrochemisch und thermogravimetrisch charakterisiert wurden.

7. Im zweiten Schritt wurden ausgehend von **poly(PFA)** Polymere hergestellt, die
 - a. Tris(carboxymethyl)-amin (**NTA**) Einheiten
 - b. Dopamin als Ankergruppe für TiO₂-Oberflächen
 - c. Farbstoffe und
 - d. lange Alkylketten (zur Verbesserung der Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln) oder geladene Gruppen (zur besseren Löslichkeit in polaren Medien)enthalten.

Durch die Funktionalisierung der TiO₂-Oberfläche mit Polymeren, die **NTA**-Einheiten besitzen, konnte im nächsten Schritt das Enzym Silicatein immobilisiert werden. Das immobilisierte Silicatein ist aktiv und erzeugte durch Bioreduktion einer wässrigen H₂AuCl₄-Lösung Aggregate aus TiO₂-Nanodrähten und Goldnanopartikeln.

-
8. Für die Funktionalisierung der sandwich-artig aufgebauten MoS₂-Nanopartikeln war eine andere Strategie als bei der Funktionalisierung von TiO₂-Nanopartikeln erforderlich. Eine direkte Anbindung von Liganden auf die äußere Oberfläche, die in diesem Fall aus Schwefelatomen besteht, ist nicht möglich. Deshalb wurde ein Übergangsmetallkation (in diesem Fall das Ni²⁺-Ion) verwendet, das eine hohe Affinität zu Schwefel besitzt und außerdem oktaedrische Komplexe bilden kann. Die eine Seite dieser Komplexe ist komplett mit einem Polymer, das komplexierende Seitengruppen enthält, blockiert. Die andere Seite bleibt offen, um an die Schwefel-Oberfläche der Nanoteilchen anzubinden. Diese Strategie ermöglichte es, wasserlösliche MoS₂-Nanopartikel herzustellen.

 9. Im letzten Schritt wurden funktionalisierte MoS₂-Nanopartikel auf der Oberfläche von TiO₂-Nanodrähten immobilisiert. Durch Verwendung eines multifunktionellen Polymers konnten somit hydrophile TiO₂- und hydrophobe MoS₂-Nanoobjekte miteinander verbunden werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Geräte

Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Spektrometer Bruker 300 MHz gemessen und mit der Software ACDLabs 6.0 ACD 1D NMR Manager bearbeitet.

IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 im ATR-Modus (soweit nicht anders vermerkt) gemessen und mit der Software Opus NT 3.1 von Bruker Optics ausgewertet. Die zeitabhängigen FT-IR-Messungen zur Untersuchung der Reaktivität wurden mit einer Heiz/Kühlzelle von Specas Eurotherm 2216e durchgeführt.

UV-vis-Spektren wurden mit einem Scanning Spectrometer UV-2102 PC der Firma Shimadzu aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde eine Kombination aus einer Jasco PU-980 Pumpe, einer Vorsäule und drei Hauptsäulen (Mainz Analysentechnik (8 mm x 300 mm, Porengröße 102/104/106 Å) gefüllt mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol benutzt. Als Detektoren kamen der Jasco RI-1530 Detektor, der Jasco UV-1575 Detektor und ein Wyatt-Technology miniDawn TRIstar Lichtstreu-Detektor zum Einsatz.

Für jede Messung wurden 100 µl einer Polymerlösung in THF (Konzentration 2 mg/ml) injiziert. Die Molekulargewichte wurden auf Basis des Signals des Lichtstreu-Detektors mit der Software Viskotheek TriSEC ermittelt.

Thermogravimetrie (TGA)

TGA-Messungen wurden mit der Pyris 6 TGA von Perkin Elmar und entsprechender Auswertesoftware durchgeführt.

Optische Mikroskopie

Als Konfokales Laser Scanning Mikroskop wurde ein Leica TCS SL der Firma Leica Microsystems, Bensheim (Deutschland) verwendet.

Röntgen Diffraktometrie

Röntgen-Pulverstreudiagramme wurden im Reflexionsmodus an einem Siemens D8 Pulver Diffraktometer aufgenommen. Dabei wurde Cu-K_α-Strahlung eingesetzt.

TEM und EDX

Hochaufgelöste TEM- und EDX-Aufnahmen konnten mit einem Philips TECNAI F30 Elektronenmikroskop (300 kV Beschleunigungsspannung), ausgerüstet mit einem Großwinkel-detektor („high-angle annular dark-field detector“) HAADF sowie einem „Gatan imaging filter“ (GIF) mit angeschlossenem Energiedispersiven Röntgenanalyse System (EDX) erhalten werden.

Cyclovoltammetrie (CV)

Das Voltamogramm wurde mit einem Autolab P30 Potentiostaten mit angeschlossenem Computer ermittelt. Dazu wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung in einer nichtgeteilten Zelle verwendet. Neben einer Platindraht-Elektrode als Gegenelektrode tauchten eine Glaskohlenstoff-Elektrode (Arbeitselektrode, 28 mm Durchmesser) und eine Referenzelektrode in die Elektrolytlösung ein. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-(LiCl/EtOH)-Elektrode von Metrohm (6.0724.140) eingesetzt. Als Elektrolytlösung wurde eine 0,1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumtetrafluorborat (TBABF₄) in CHCl₃ verwendet. Die elektrochemische Zelle wurde gegen Ferrocen kalibriert. Für diese Anordnung wird das Ferrocen-Halbpotential mit 499mV gegen Ag/AgCl (LiCl /EtOH) abgeschätzt. Die gesamte Anordnung wurde vor Durchführung der jeweiligen Messung mit Argon gespült, um vorhandenen Luftsauerstoff zu verdrängen. Zur Präparation des dünnen Films auf der Arbeitselektrode wurden einige Tropfen einer 0,1%igen Lösung des zu untersuchenden Materials auf der Elektrode plaziert und das Lösemittel unter Anlegen von Vakuum entfernt.

Trübungsmessung

Die Bestimmung der „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) wurde mit einem Trübungsphotometer TP1 der Firma Tepper, Mainz durchgeführt. Es wurde eine Lösung des entsprechenden Polymers in MilliQ-Wasser hergestellt. Die Konzentration der Lösung betrug etwa 2 mg/ml. Diese Lösung wurde in die Messküvette des Trübungsphotometers eingefüllt und vermessen. Zur Untersuchung der LCST der Poly(*N*-isopropylacrylamide) wurde die Herabsetzung der Lichtintensität des durch diese Lösung tretenden Lichts gemessen. Hierzu wurde ein Laser der Wellenlänge 670 nm verwendet. Die Lichtintensität wurde mit einer Photodiode registriert und das Signal am angeschlossenen Rechner erfasst. Man heizte mit einer Heizrate von 1°C/min im Bereich von 15°C bis 60°C.

QCM-D-Messung

Alle Experimente wurden am Gerät QSense D300 mit angeschlossener Auswertesoftware QSoft 301 durchgeführt.

Rotationsverdampfer

Zur Entfernung von Lösemitteln wurde eine Kombination aus Rotationsverdampfer Rotavapor R114 mit angeschlossener Vacuubrand Membranpumpe und einem IKA TE2 Temperierbad benutzt.

Magnetrührwerk

Zur konstanten Durchmischung der Reaktionsansätze wurde der Magnetrührer Heidolph MR2002 (max. 1250 U/min, 630W, linksdrehend) mit angeschlossenen Kontaktthermometer HEJU MS U.B.T. 5.89 eingesetzt.

6.2 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien sind – soweit nicht anders angegeben – kommerziell erhältlich (Fluka, Acros) und wurden so wie erhalten verwendet.

Die Lösemittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet:

- Benzol über CaH_2
- Dioxan und THF über Kalium/Benzophenon
- DMF wurde als crown-cap-Flasche von Fluka bezogen

AIBN wurde vor der Verwendung aus Diethylether umkristallisiert und anschließend für 15 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt nadelförmige Kristalle.

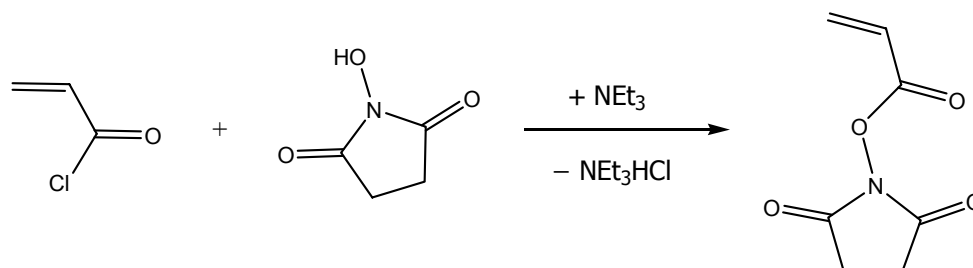
Triethylamin wurde vor der Verwendung über CaH_2 getrocknet und destilliert.

1-Hexanol wurde mit Mg-Spänen versetzt, erhitzt und destilliert.

Phenylmagnesiumchlorid ist als 1,83 molare Lösung in THF käuflich.

6.3 Synthese der Monomere

6.3.1 Darstellung von *N*-Acryloxysuccinimid



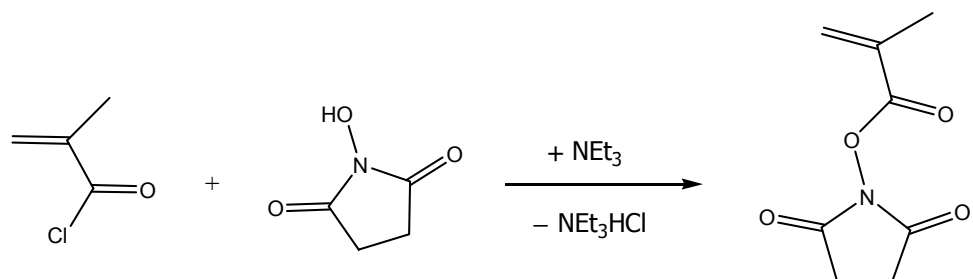
N-Hydroxysuccinimid (22,8 g; 0,198 mol) wurde in 100 ml Chloroform gelöst. Man gab Triethylamin (28 ml; 0,202 mol) hinzu und kühlte auf 0°C unter Verwendung eines Eisbads. Anschließend wurde Acrylsäurechlorid (16,5 ml; 0,202 mol) in 100 ml Chloroform langsam zutropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Diese wässrigen Phasen extrahierte man zweimal mit je 70 ml Chloroform und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt aus 30 ml Toluol umkristallisiert. Zur vollständigen Ausfällung stellte man die Toluollösung über Nacht in den Kühlschrank. Die Lösung wurde filtriert, und das erhaltene Produkt an der Hochvakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 15 g (45%) eines farblosen Pulvers mit stechendem Geruch.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 6,65 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 17,1$ und 1,5 Hz), 6,28 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 17,1$ und 10,7 Hz), 6,12 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10,8$ und 1,5 Hz), 2,81 (4H, s)

6.3.2 Darstellung von *N*-Methacryloxysuccinimid



Analog zur Darstellung von NHS-Acrylat wurde der entsprechende Ester der Methacrylsäure synthetisiert. Folgenden Ansatz wurde verwendet:

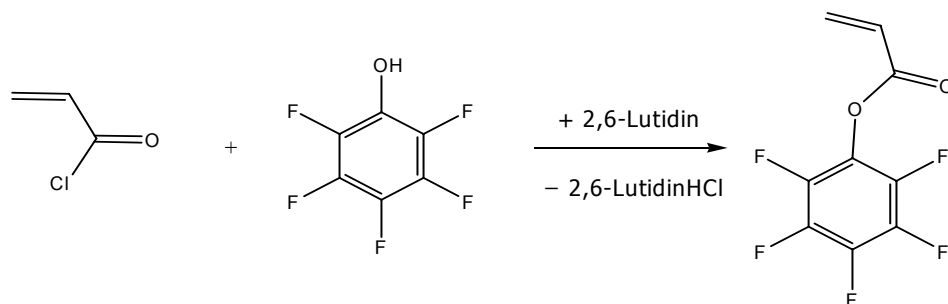
21,8 g (0,189 mol) *N*-Hydroxysuccinimid in 110 ml Chloroform
 20 g (0,191 mol) Methacrylsäurechlorid in 100 ml Chloroform
 28 ml (0,202 mol) Triethylamin
 40 ml Toluol zum Umkristallisieren

Ausbeute: 17,4 g (50%) eines weißen Pulvers

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 6,37 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1$ Hz), 5,84 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1$ Hz), 2,81 (4H, s), 2,00 (3H, t, $J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz)

6.3.3 Darstellung von Pentafluorphenylacrylat



Pentafluorphenol (5,4 g; 29,3 mmol) und 2,6-Lutidin (3,5 ml; 30 mmol) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung tropfte man Acrylsäurechlorid (2,6 ml; 31,9 mmol) zu. Die Mischung wurde für 3 Stunden bei 0°C und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen 2,6-Lutidin-hydrochlorid wurde das Filtrat zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans wurde der verbleibende flüssige Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 4,9 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 27°C bei 0,05 mbar.

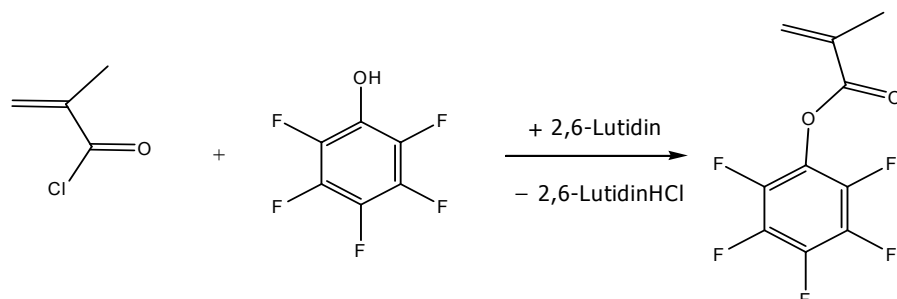
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 6,70 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 17,1$ und 1,5 Hz), 6,36 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10,3$ und 16,6 Hz), 6,16 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10,2$ und 1,5 Hz)

^{19}F -NMR (CDCl_3):

δ /ppm: -162,77 (2F, dd, $J_{\text{FF}} = 12$ und 18 Hz), -158,39 (1F, t, $J_{\text{FF}} = 15$ Hz), -153,02 (2F, d, $J_{\text{F}} = 15$ Hz)

6.3.4 Darstellung von Pentafluorphenylmethacrylat



Analog zur Darstellung von Pentafluorphenylacrylat wurde der entsprechende Ester der Methacrylsäure synthetisiert:

2,0 g (10,86 mmol) Pentafluorphenol

1,1 ml (12,1 mmol) Methacrylsäurechlorid

1,3 ml (11,1 mmol) 2,6-Lutidin

20 ml Dichlormethan

Ausbeute: 1,7 g (62%) einer farblosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 30°C bei 0,03 mbar

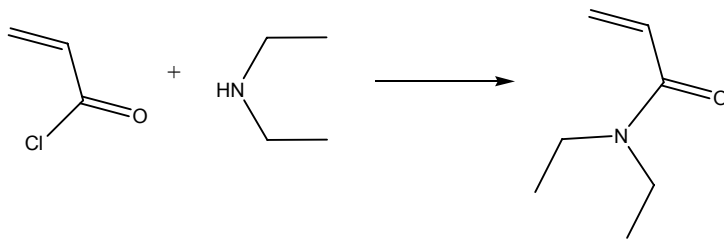
^1H -NMR (CDCl_3):

δ /ppm: 6,43 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2$ Hz), 5,89 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz), 2,06 (3H, t, $J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz)

^{19}F -NMR (CDCl_3):

δ /ppm: -162,90 (2F, dd, $J_{\text{FF}} = 12$ und 18 Hz), -158,63 (1F, t, $J_{\text{FF}} = 15$ Hz), -153,17 (2F, d, $J_{\text{F}} = 15$ Hz)

6.3.5 Darstellung von *N,N*-Diethylacrylamid



Eine Lösung von Acrylsäurechlorid (22,2 ml; 0,274 mol) in 100 ml CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre zu einer Mischung von Diethylamin (20 g; 0,274 mol) und Triethylamin (38 ml; 0,27 mol) in 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden gerührt. Danach filtrierte man, füllte das Filtrat in einen Scheidetrichter und schüttelte dreimal mit Wasser aus. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet, das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert.

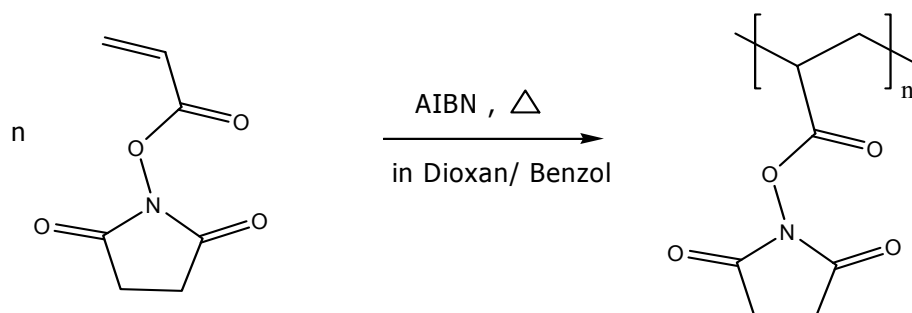
Ausbeute: 24,2 g (0,19 mol; 70%) einer farblose Flüssigkeit mit Siedepunkt von 58°C bei 0,06 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 6,50 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 10,3$ und $17,3$ Hz), 6,28 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 17,3$ und $2,2$ Hz), 5,59 (1H, dd, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz), 3,35 (4H, q, $J_{\text{HH}} = 10,2$ Hz), 1,11 (6H, t, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz)

6.4 Synthese der Homopolymere

6.4.1 Darstellung von Poly(*N*-Acryloxysuccinimid)



NHSA (5,0 g; 29,6 mmol) und AIBN (30 mg; 0,24 mmol) wurden in einem trockenem Benzol/ Dioxan-Gemisch (1:2) gelöst. Es wurde für 15 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet und anschließend über Nacht bei 65°C gerührt. Nach Entfernen der Lösemittel wurde der verbleibende Rückstand unter Erwärmen auf 50°C in möglichst wenig DMF aufgenommen, und das Polymer in 250 ml Diethylether gefällt. Das ausgefallene Polymer wurde durch Zentrifugieren isoliert und erneut aus DMF/ Ether umgefällt. Das schwach rötlich gefärbte Produkt wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 45°C getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g eines pulvrigen Polymers

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

δ /ppm: 3,12 (1H, br s), 2,80 (4H, br s), 2,05 (2H, br s)

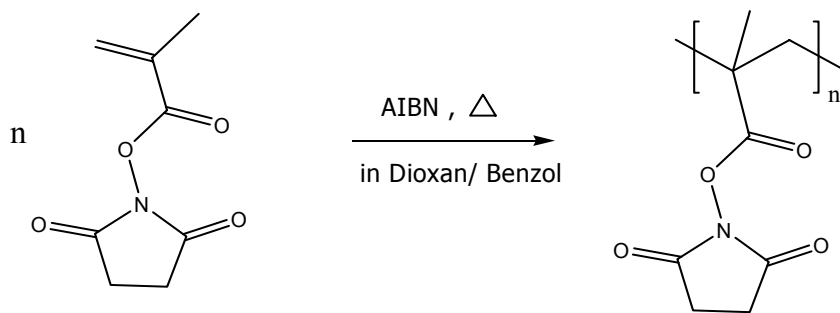
Elementaranalyse: C: 48,05% H: 4,70% N: 9,00%

[Berechnet: C: 49,71% H: 4,20% N: 8,30%]

FT-IR (ATR-Modus):

1779,9 cm^{-1} (Ester C=O); 1729,1 cm^{-1} (NHS C=O)

6.4.2 Darstellung von Poly(*N*-Methacryloxysuccinimid)



Die Darstellung von Poly(*N*-Methacryloxysuccinimid) geschah analog zur unter 6.4.1 beschriebenen Synthese. Lediglich das Lösen des Rohprodukts in DMF erforderte eine etwas höhere Temperatur von 65°C.

¹H-NMR (DMSO-d₆):

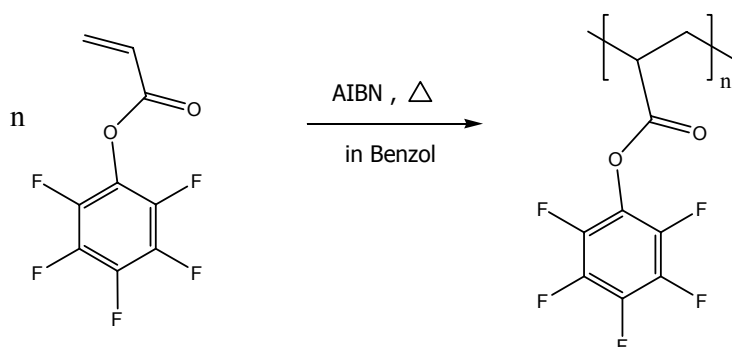
δ /ppm: 2,80 (4H, br s), 2,00 (2H, br s), 1,39 (3H, br s)

Elementaranalyse: C: 52,63% H: 5,56% N: 8,14%
 [Berechnet: C: 52,50% H: 5,00% N: 7,60%]

FT-IR (ATR-Modus):

1773 cm⁻¹ (Ester C=O), 1735 cm⁻¹ (NHS C=O)

6.4.3 Darstellung von Poly(Pentafluorphenylacrylat)



Eine Lösung aus Pentafluorphenylacrylat (2 g; 8,4 mmol), 10 g trockenem Benzol und AIBN (13 mg; 0,1 mmol) wurde dreimal an der Schlenk-Linie entgast und mit Stickstoff begast. Man polymerisierte bei 80°C für 6 Stunden. Danach entfernte man den größten Teil des Benzols und tropfte die verbleibende Lösung in Methanol. Nach Zentrifugieren wurde

nochmals aus Benzol/ Methanol umgefällt. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 1,6 g eines weißen Pulvers.

Analog gelang die Polymerisation auch in Dioxan.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 3,07 (1H, br s), 2,09 (2H, br s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: -162,59 (2F, br s), -157,15 (1F, br s), -153,56 (2F, br s)

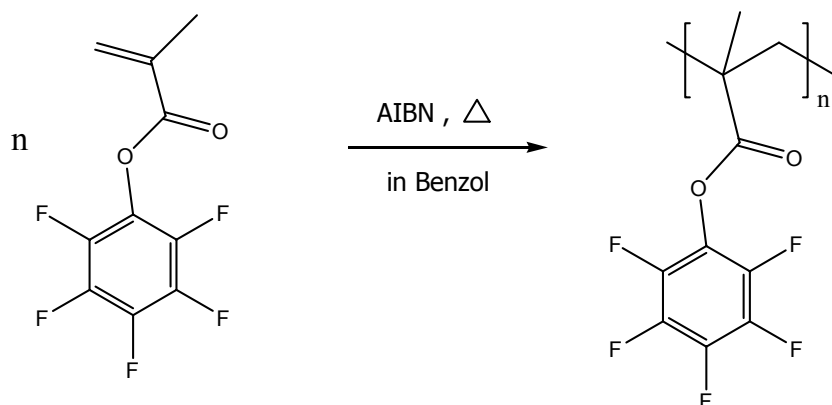
FT-IR (ATR-Modus):

1782 cm^{-1} (C=O)

Durch wiederholt durchgeführte Polymerisation erhielt man folgende Polymere:

| Bezeichnung | M_n/ g/mol | M_w/ g/mol | PDI |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|
| poly(PFA)1 | 20.600 | 35.600 | 1,73 |
| poly(PFA)2 | 29.700 | 48.700 | 1,64 |
| poly(PFA)3 | 15.880 | 24.300 | 1,53 |
| poly(PFA)4 | 29.700 | 58.500 | 1,97 |
| poly(PFA)5 | 35.060 | 59.600 | 1,70 |

6.4.4 Darstellung von Poly(Pentafluorphenylmethacrylat)



Pentafluorophenylacrylat (2,5 g; 9,9 mmol) wurde mit 12,5 g Benzol gemischt und für 30 Minuten mit Stickstoff durchspült. Man fügte AIBN (18 mg; 0,15 mmol) hinzu und rührte die Lösung bei 75°C für 19 Stunden. Die klare Lösung wurde durch Entfernen des größten Teils des Lösemittels aufkonzentriert, und das Polymer durch Eintropfen in Methanol gefällt. Man zentrifugierte, fällte erneut aus Benzol/ Methanol um und trocknete im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C.

Ausbeute: 1,37 g eines weißen Pulvers

Analog gelang die Polymerisation auch in Dioxan.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 2,41 (2H, br s), 1,38 (3H, br s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: -161,33 (2F, br s), -156,2 (1F, br s), -151,77 (2F, br s)

Elementaranalyse: C: 47,94% H: 2,19%
 [Berechnet: C: 47,64 % H: 2,00%]

FT-IR (ATR-Modus):

1780 cm^{-1} (C=O)

Durch wiederholt durchgeführte Polymerisation erhielt man folgende Polymere:

| Bezeichnung | M_n / g/mol | M_w / g/mol | PDI |
|--------------------|---------------|---------------|------|
| poly(PFMA)1 | 24.080 | 34.200 | 1,42 |
| poly(PFMA)2 | 21.000 | 40.900 | 1,95 |

6.5 Untersuchungen zur Reaktivität

6.5.1 NMR-Analyse der polymeranalogen Reaktionen

Alle polymeranalogen Reaktionen wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt: Man löste 150 mg Reaktivesterpolymer in 15 ml trockenem DMF, gab die entsprechende Menge Amin beziehungsweise Alkohol und Hilfsbase hinzu und rührte für 24 Stunden bei 50°C. Danach wurde die Lösung eingeeengt, und das Rohprodukt in THF gelöst. Man fällte in n-Hexan, zentrifugierte und trocknete im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C. Im Fall der Umsetzung mit sekundären Aminen wurde das Polymer durch Dialyse in THF gereinigt.

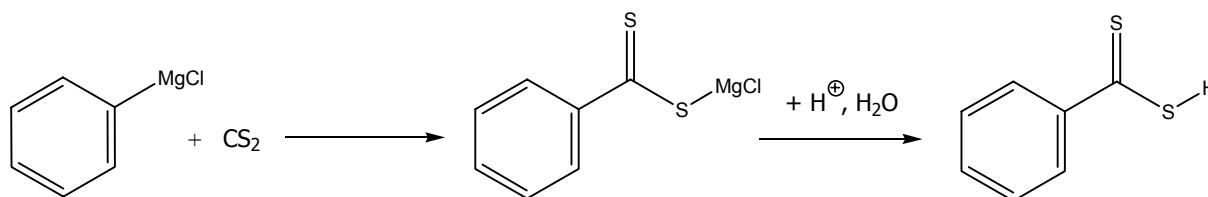
Der Umsatz wurde durch Vergleich der Integrale der Peaks der fluorierten Poly(Aktivester) mit den integrierten Peaks der Referenzsubstanz im ^{19}F -NMR-Spektrum ermittelt. Im Fall der Umsetzungen der Poly(NHS-Ester) wurden die Signale von Seitengruppen zu Polymerrückgrat verglichen.

6.5.2 FT-IR-Analyse der Kinetik der polymeranalogen Reaktionen

Die Experimente zur Analyse der Kinetik der polymeranalogen Umsetzungen wurden wie folgt ausgeführt: Die Aktivesterpolymere wurden in einem Messkolben in trockenem THF gelöst. Die Konzentration der Polymerlösung betrug 0,02 mol. Die Poly(NHS-Ester) lösten sich erst nach längerem Erhitzen auf etwa 60°C bis 70°C. Danach wurde die berechnete Menge des entsprechenden Nucleophils zugegeben, und die resultierende Mischung in eine auf 50°C temperierte FT-IR-Transmissionszelle eingefüllt. Dieser Vorgang geschah in möglichst kurzer Zeit. FT-IR-Spektren wurden in Zeitintervallen von 1 Minute (im Fall der Umsetzung mit primären Aminen) und 10 Minuten (im Fall der Umsetzung mit sekundären Aminen bzw. Alkoholaten) aufgezeichnet. Der zeitabhängige Umsatz wurde aus der kleinerwerdenden Fläche der Aktivesterbande im FT-IR-Spektrum ermittelt. Das Integral der Bande bei 0 Minuten wurde als 0% Umsatz definiert.

6.6 Synthese der RAFT-CTAs

6.6.1 Darstellung von Dithiobenzoesäure



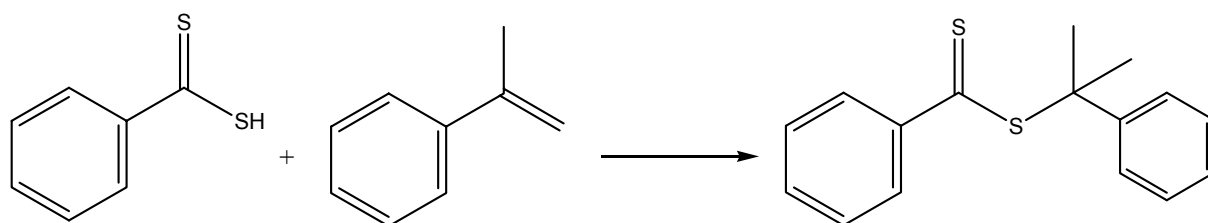
Zu einer Mischung von 43 ml einer 1,83 molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (0,078 mol) und 60 ml trockenem THF wurden bei 40°C tropfenweise 8,6 ml CS₂ zugegeben. Bei Zugabe des CS₂ verfärbte sich die anfangs braun-schwarze Lösung nach rot-violett. Man rührte für weitere 40 Minuten bei 40°C. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Eiswasser/HCl-Mischung versetzt und die organischen Produkte mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die Wasserphase sollte einen pH-Wert von 1 bis 2 haben, ansonsten ist weitere HCl zuzugeben. Nach dem Trennen der organischen von der wässrigen Phase schüttelte man die Etherphase mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung aus. Nach Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer trocknete man das Produkt bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum für 30 Minuten.

Ausbeute: Quantitativ

¹H-NMR (CDCl₃):

δ /ppm: 8,04 (2H, d), 7,56 (1H, t), 7,38 (2H, t), 6,36 (1H, br s)

6.6.2 Darstellung von Cumyldithiobenzoat (CTA 1)



Man löste Dithiobenzoesäure (5,13 g; 0,033 mol) in 19 ml CCl₄, gab α-Methylstyrol (4,95 g; 0,042 mol) zu und rührte die Mischung bei 70°C für 6 Stunden. Nach dem Abkühlenlassen wurde das Lösemittel entfernt und der verbleibende rot-violette Rückstand mittels Säulenchromatographie (Al₂O₃, Eluent: Hexan) gereinigt. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum bei 80°C für 15 Minuten getrocknet.

Ausbeute: 2,86 g (32%) violett gefärbtes Cumyldithiobenzoat

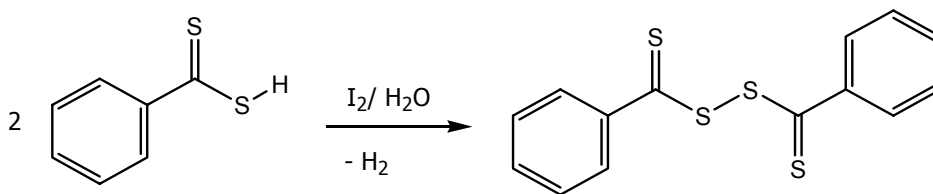
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 7,84 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,45 (1H, t), 7,327 - 7,198 (5H, m), 1,99 (6H, s)

FT-IR (ATR-Modus):

2965 cm^{-1} (aromatische =C-H-Valenzschwingungen), 1493 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} (aromatische Ringschwingungen), 745 cm^{-1} und 700 cm^{-1} (C-S-Valenzschwingungen)

6.6.3 Darstellung von 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (CTA 2)



Im ersten Schritt wurde eine Mischung von KI (2,42 g; 0,0146 mol) und Iod (7,4 g; 0,029 mol) mit einer Lösung von Dithiobenzoesäure (10 g; 0,0648 mol) in 250 ml Diethylether vereinigt. Man rührte solange, bis die Wasserphase nur noch eine leichte Gelbfärbung aufwies. Die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Bereits nach kurzer Zeit fiel das Disulfid als roter Feststoff aus. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

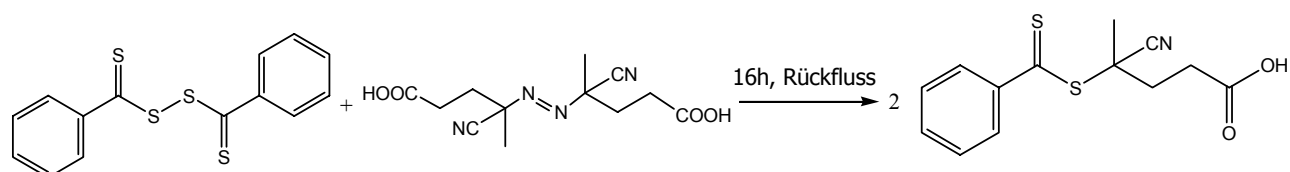
Ausbeute: 9,49 g (95%) eines dunkelroten Feststoffs

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 8,04 (2H, d, 1Hz), 7,56 (1H, t), 7,38 (2H, t, 1Hz)

FT-IR (ATR-Modus):

3053 cm^{-1} (aromatische =C-H-Valenzschwingung), 1441 cm^{-1} (aromatische Ringschwingung), 754 cm^{-1} und 676 cm^{-1} (C-S-Valenzschwingungen)



Im zweiten Schritt erhitzte man eine Lösung aus 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (15,4 g; 54,95 mol) und Bis(thiobenzoyl)-disulfid (11,23 g, 36,6 mmol) in 150 ml Essigester unter Rückfluss für 18 Stunden. Man ließ abkühlen und entfernte das Lösemittel mittels Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde säulenschromatographisch (Kieselgel, Eluent: zuerst reines Chloroform, dann Chloroform : Ethanol = 12:1) gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 13,4 g (65%) **CTA 2** als rotes, hochviskoses Öl

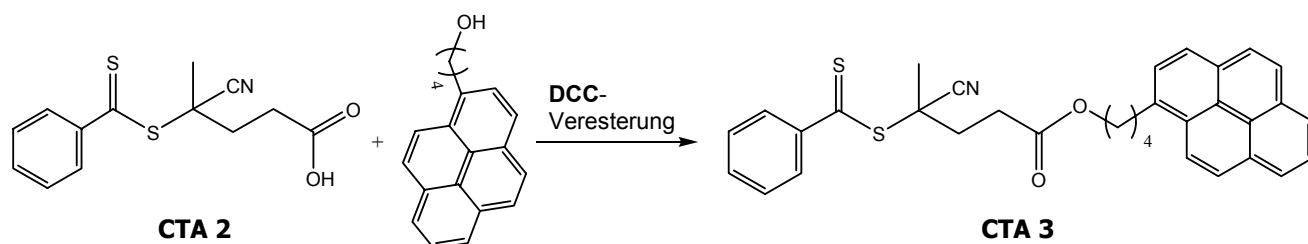
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 7,89 (2H, d, 1Hz), 7,56 (1H, t), 7,38 (2H, t, 1Hz), 2,75 - 2,5 (4H, m), 1,92 (3H, s)

FT-IR (ATR-Modus):

3700 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} (COOH), 2228 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung), 1703 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1439 cm^{-1} (CH_2 -Deformationsschwingung), 759 cm^{-1} (C-S-Valenzschwingung)

6.6.4 DCC-Veresterung von CTA 2 zu CTA 3



Man löste 4-(1-Pyrenyl)butanol (150 mg; 0,55 mmol), **CTA 2** (153 mg; 0,55 mmol) und **DMAP** (7 mg; 0,055 mmol) in einer Mischung aus 4 ml trockenem THF und 1 ml CH_2Cl_2 unter Eiskühlung. Die rote Lösung wurde mit **DCC** (114 mg; 0,55 mmol) in 1 ml CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Man rührte zunächst unter Eiskühlung, später bei RT über Nacht. Am nächsten Tag wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt säulenschromatographisch gereinigt (Kieselgel, Eluent: CH_2Cl_2).

Ausbeute: 200 mg (68%) eines roten, hochviskosen Öls, das DC-rein ist

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

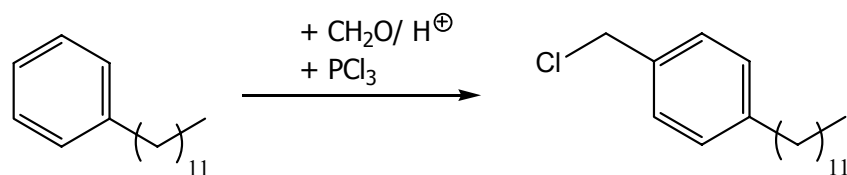
δ /ppm: 8,23 (1H, d), 8,13 (4H, q), 8,01 (3H, s), 7,84 (3H, d), 7,53 (1H, t), 7,35 (2H, t), 4,16 (2H, t), 3,37 (2H, t), 2,72 - 2,58 (2H, m), 2,01 – 1,66 (9H, m)

FT-IR (ATR-Modus):

2231 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung), 2934 cm^{-1} (aromatische $=\text{C-H}$ -Valenzschwingungen)
1734 cm^{-1} (C=O -Valenzschwingung), 1445 cm^{-1} (CH_2 -Deformationsschwingung), 760 cm^{-1} (C-S-Valenzschwingung)

6.6.5 Darstellung von Dithiobenzoessäure-(4-dodecyl-benzyl)ester (CTA 4)

Darstellung von 1-Chlormethyl-4-dodecylbenzol



Zur Darstellung von 1-Chlormethyl-4-dodecylbenzol wurde Paraformaldehyd (1,67 g; 56 mmol) in einem Rundkolben in 2,3 ml trockenem Methanol unter Stickstoff suspendiert. Man tropfte Phosphortrichlorid (1,2 ml; 13,5 mmol) unter Eiskühlung langsam zu, so dass die Temperatur nicht über 5°C stieg. Danach gab man konzentrierte Schwefelsäure (4,7 ml; 85 mmol) und gleichzeitig Dodecylbenzol (10 g; 40,6 mmol) hinzu und entfernte das Eisbad. Die Suspension verfärbte sich von weiß nach braunschwarz. Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte dabei nicht über 30°C steigen. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 65°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 Stunden gerührt. Der braunschwarze Rückstand wurde mit Petrolether aufgeschlämmt und anschließend mit wässriger NaHCO_3 -Lösung auf einen pH-Wert von 8 neutralisiert. Man trennte die Phasen im Scheidetrichter, schüttelte die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung aus und trocknete über MgSO_4 . Nach dem Entfernen des Petrolethers wurde der braune Rückstand im Ölpumpenvakuum unter Verwendung eines Sandbades destilliert.

Ausbeute: 5,86 g (20 mmol; 48%) farbloses 1-Chlormethyl-4-dodecylbenzol mit einem Siedepunkt von 140°C bei 0,06 mbar

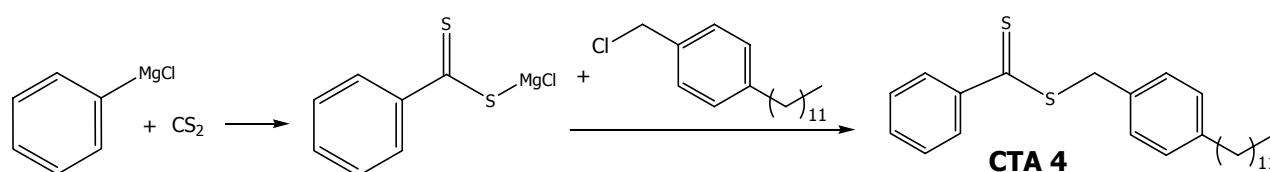
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 7,28 (2H, d), 7,15 (2H, d), 4,56 (2H, s), 2,58 (2H, t), 1,58 (2H, br t), 1,39 – 1,15 (18H, m), 0,86 (3H, t)

FT-IR (ATR-Modus):

2956 cm^{-1} (aromatische =C-H-Valenzschwingungen), 1451 cm^{-1} (CH_2 -Deformations-schwingung), 837 cm^{-1} (aromatische C-H-Deformationsschwingung)

Darstellung von Dithiobenzoesäure-(4-dodecylbenzyl)ester (CTA 4)



9,8 ml einer 1,83 molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (17,9 mmol) wurden mit 6 ml trockenem THF verdünnt. Diese Lösung wurde auf 40°C erwärmt und tropfenweise mit 0,93 ml CS_2 versetzt. Im Anschluss gab man zu der rötlich gefärbten Mischung tropfenweise eine Lösung aus 1-Chlormethyl-4-dodecylbenzol (2,6 g; 8,8 mmol) in 4 ml trockenem THF und rührte die Mischung bei 50°C für 40 Minuten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und 8 Mal mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man reinigte den verbleibenden Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Hexan) und trocknet im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 1,54 g (41%) einer hellroten, klaren Flüssigkeit

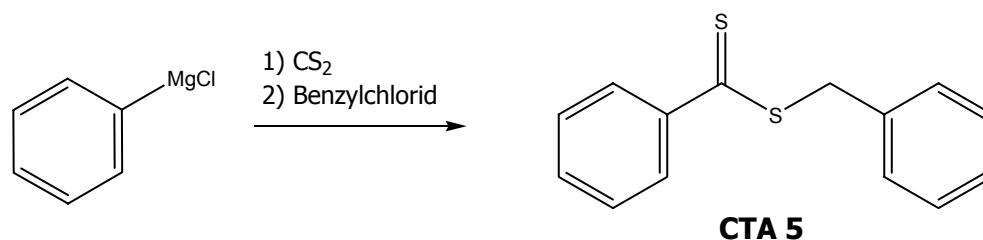
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ /ppm: 7,98 (2H, d), 7,50 (1H, t), 7,35 (2H, t), 7,28 (2H, d), 7,13 (2H, d), 4,55 (2H, s), 2,57 (2H, t), 1,58 (2H, br t), 1,39 – 1,15 (18H, m), 0,86 (3H, t)

FT-IR (ATR-Modus):

2927 cm^{-1} (aromatische =C-H-Valenzschwingungen), 1441 cm^{-1} (CH_2 -Deformationsschwingung), 757 cm^{-1} (C-S-Valenzschwingung), 877 cm^{-1} (aromatische C-H-Deformationsschwingung)

6.6.6 Darstellung von Benzylthiobenzoat (CTA 5)



21,5 ml einer 1,83 molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (0,039 mol) wurden mit 30 ml trockenem THF verdünnt. Diese Lösung wurde auf 40°C erwärmt und tropfenweise mit 4,3 ml CS₂ versetzt. Man rührte für 15 Minuten bei 40°C und tropfte danach 5 ml Benzylbromid hinzu. Die Temperatur des Ölbad wurde auf 50°C erhöht und die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung schüttelte man diese mit 50 ml Eiswasser aus. Man extrahierte mit Diethylether. Die Etherphase wurde zuerst mit Wasser und dann mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Man trocknete über MgSO₄, entfernte das Lösemittel und reinigte den verbleibenden Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Diethylether). Das rote Produkt wurde zur Abtrennung hochsiedender Verunreinigungen für 40 Minuten unter Anlegen von Ölpumpenvakuum abschließend gereinigt.

Ausbeute: 9,3 g (0,038 mol; 97%) rotes zähflüssiges Benzylthiobenzoat

¹H-NMR (CDCl₃):

δ /ppm: 8,02 (2H, d), 7,52 (1H, t), 7,405 - 7,318 (7H, m), 4,6 (2H, s)

6.7 RAFT-Polymerization

6.7.1 Kinetik-Messung

Die Polymerisation wurde in einem Schlenk-Rohr, das mit einem Septum verschlossen war, durchgeführt. Im Schlenk-Rohr befand sich eine Lösung von AIBN (6,0 mg; 0,037 mmol), **CTA** (molares Verhältnis von AIBN:CTA = 1:8), 1,5 g **PFMA** und 1,5 ml trockenem Dioxan. Nach dreimaligem Entgasen an der Ölpumpe und Begasen mit N₂ wurde das Schlenk-Rohr in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Es wurden jeweils Proben aus der Reaktionsmischung in Zeitintervallen von 20 Minuten im Fall von **CTA 1** und von 5 Minuten im Fall von **CTA 2** entnommen. Ein kleiner Teil dieser Proben wurde mit Dioxan verdünnt und direkt ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Man erhielt den jeweiligen Umsatz aus dem Verhältnis der Integrale von Monomer- (158,4 ppm; 1F, t) zu Polymerpeak (157,2 ppm; 1F, br s). Im Fall der nicht-fluorierten Monomer erfolgte die Berechnung des Umsatzes aus dem Verhältnis von Monomer zu Polymerpeak im ¹H-NMR-Spektrum.

Der andere Teil der Proben wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 30 Minuten getrocknet und anschließend mittels GPC vermessen.

6.7.2 Blockcopolymer-Synthese

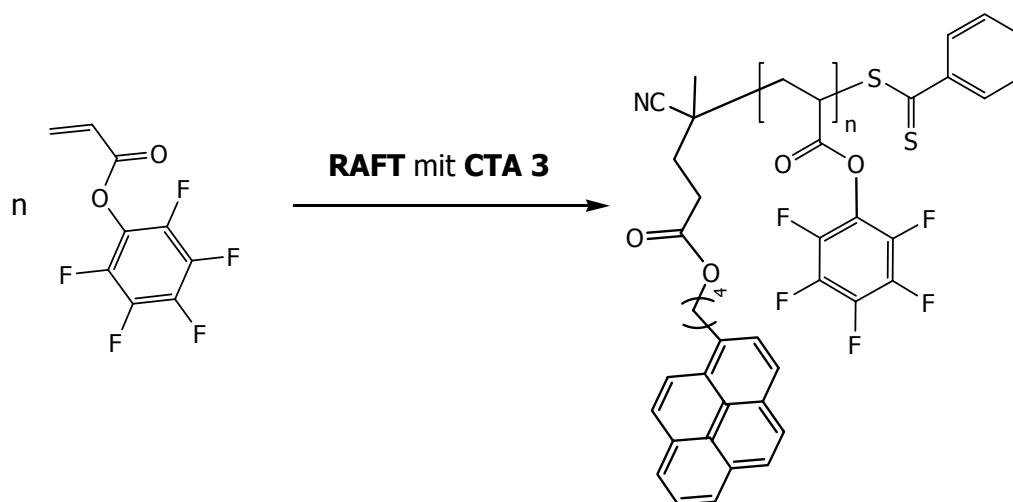
PFMA wurde analog zu 6.7.1 mit **CTA 1** bzw. **CTA 3** polymerisiert. Die Polymerisation wurde für 60 Minuten (im Fall **CTA 1**) und für 45 Minuten (im Fall **CTA 3**) durchgeführt. Das Polymer **poly(PFMA)** wurde in Hexan gefällt, zentrifugiert und 20 Minuten im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Im zweiten Schritt wurden 500 mg (38,8 mmol Endgruppen) des rotgefärbten **poly(PFMA)** in einem Schlenk-Kolben in 2 ml trockenem Dioxan gelöst. Man gab AIBN (0,1 mg; 0,6 mmol) und 2,0 g des zweiten Monomers hinzu. Nach 3 aufeinanderfolgenden Entgasungsschritten an der Ölpumpe wurde die rötlich gefärbte Mischung in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad getaucht und über Nacht polymerisiert.

Am nächsten Tag wurde das Blockcopolymer durch Ausfällen in Hexan, Zentrifugieren und Trocknen im Vakuum bei 40°C für 1 Stunde isoliert. Man erhielt – je nach Art des 2. Monomers – zwischen 1,1 g und 1,5 g eines rotgefärbten Materials. Die Molekulargewichtsverteilung wurde mittels GPC bestimmt.

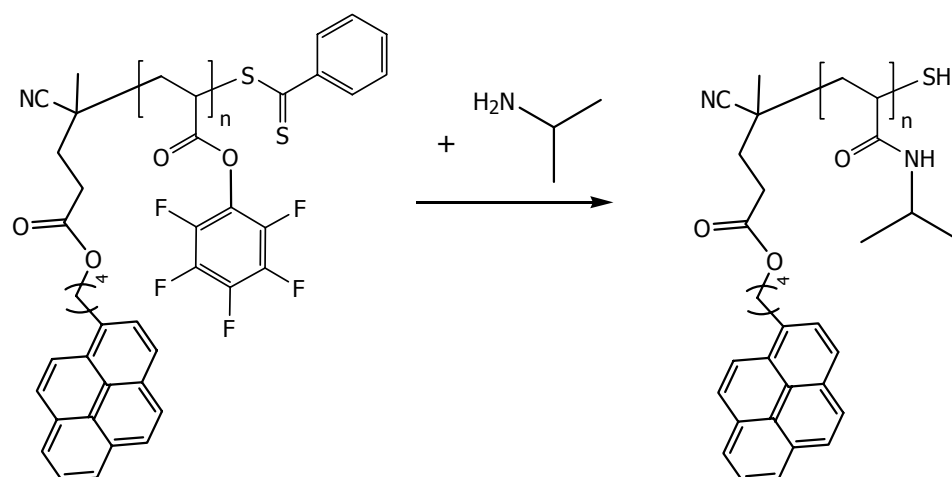
6.8 Synthese endfunktionalisierter Polymere mittels RAFT

6.8.1 RAFT-Polymerisation mit CTA 3



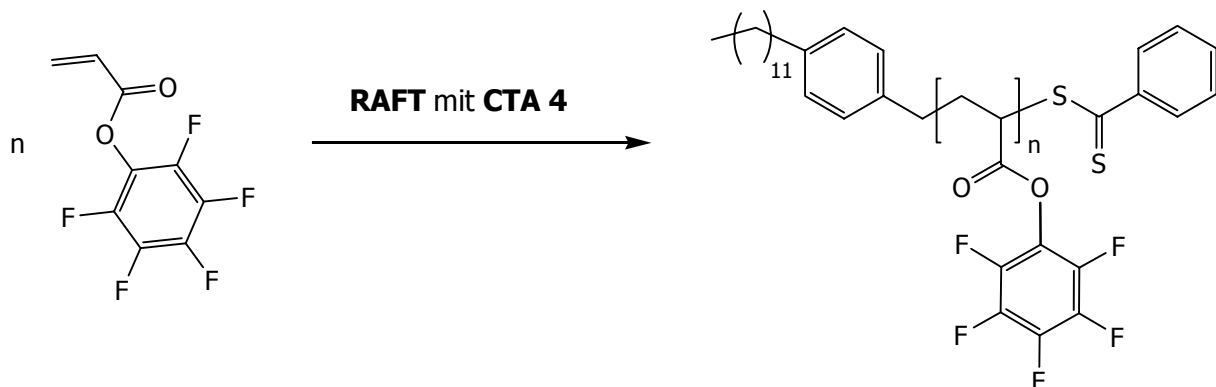
Eine Lösung von AIBN (1,7 mg; 0,01 mmol), **CTA 3** (25 mg; 0,039 mmol) und **PFA** (1,5 g; 6,3 mmol) in 2,5 ml trockenem Dioxan wurde in ein Schlenk-Rohr gefüllt. Nach dreimaligem Entgasen und Begasen mit N₂ an der Ölpumpe wurde das Schlenk-Rohr in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht und für 2,5 Stunden polymerisiert. Man fällte in Hexan, zentrifugierte und trocknete im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 1 Stunde. Man erhielt 600 mg eines rotgefärbten Pulvers.

6.8.2 Synthese eines α,ω -funktionalisierten thermoschaltbaren Polymers



150 mg des in 6.8.1 hergestellten Polymers wurden in 2,5 ml THF gelöst und mit 100 mg *iso*-Propylamin versetzt. Man rührte bei 40°C für 2 Stunden. Nach etwa 30 Minuten hatte sich die anfangs rötliche Lösung entfärbt. Man fällte das Polymer in Hexan, zentrifugierte und trocknete im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 1 Stunde.

6.8.3 RAFT-Polymerisation mit CTA 4



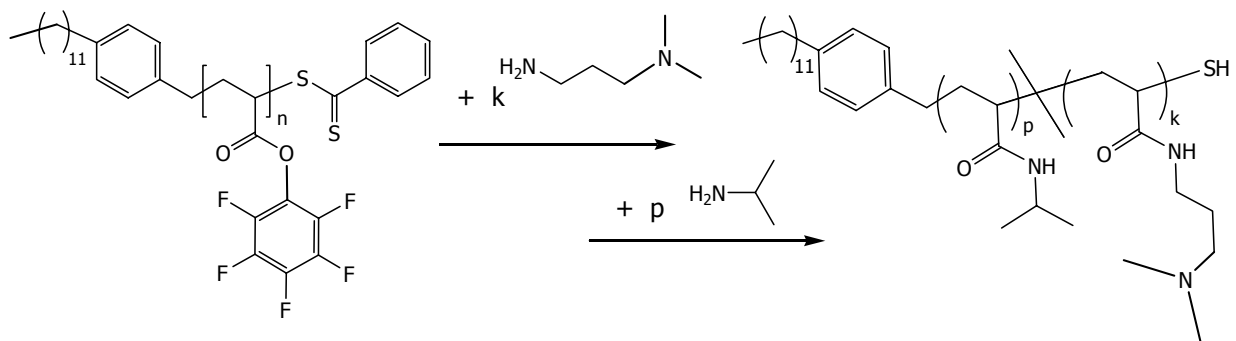
Eine Lösung von AIBN (8,3 mg; 0,048 mmol), **CTA 4** (178,6 mg; 0,43 mmol) und **PFA** (5 g; 0,021 mol) in 5 ml trockenem Dioxan wurde in ein Schlenk-Rohr gefüllt. Nach dreimaligem Entgasen an der Ölpumpe und Begasen mit N₂ wurde das Schlenk-Rohr in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Man polymerisierte für 3 Stunden und fällte – nach Abkühlen – das Polymer in Hexan und zentrifugierte. Nach Trocknen im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 1 Stunde erhielt man 3,5 g eines roten Pulvers.

GPC (THF):

$M_n = 16.000$ g/mol

PDI = 1,25

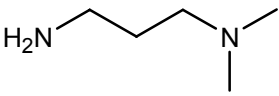
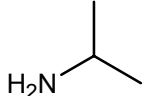
6.8.4 Synthese oberflächenaktiver thermoschaltbarer Polymere



Von dem in 6.8.3 hergestellten Polymer wurden jeweils 500 mg in 5 ml trockenem THF gelöst. Man gab die entsprechende Menge *N,N*-Dimethyl-4-aminopropanol zu und rührte die Mischung bei 50°C für 2,5 Stunden. Die verbleibenden Aktivesterguppen wurden mit einem Überschuss *iso*-Propylamin abreagiert (2,5 Stunden bei 50°C rühren). Man fällte das Polymer in Hexan und zentrifugierte. Zu weiteren Reinigung wurde das Polymer in Ether gerührt. Abschließend trocknete man im Vakuum bei 35°C für 1 Stunde.

Ausbeute: quantitativ

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Polymere ist in folgender Tabelle zusammengefasst.

| Polymer |  |  |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| P 11 | 0 mol% | 100 mol% |
| P 12 | 1 mol% | 99 mol% |
| P 13 | 5 mol% | 95 mol% |
| P 14 | 10 mol% | 90 mol% |
| P 15 | 20 mol% | 80 mol% |
| P 16 | 30 mol% | 70 mol% |

6.9 QCM-D-Messungen

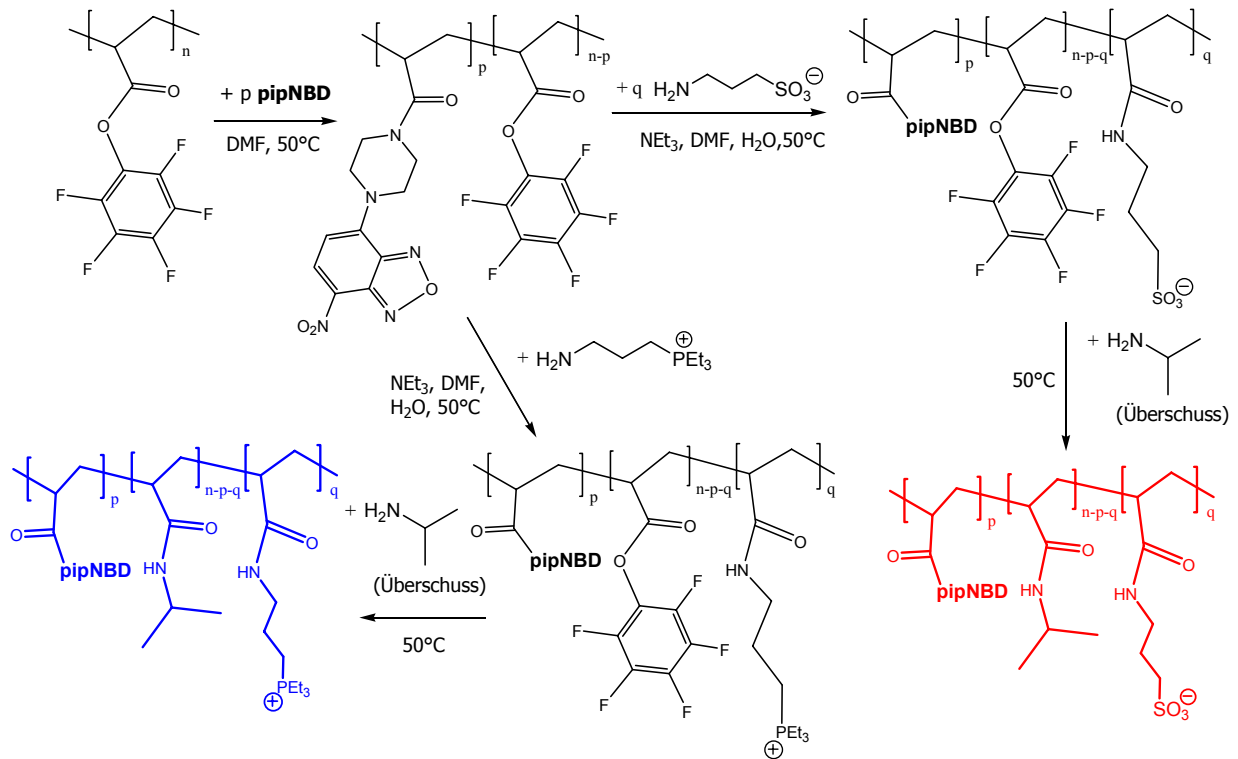
Vesikelpräparation

Die verwendeten unilamellaren Vesikel wurden durch Extrusion erzeugt. Dazu wurde eine benötigte Menge **DMPC** (~ 3 mg) in einem kleinen Schnappdeckelglas in Chloroform gelöst. Unter leichtem Schütteln wurde das Chloroform im Argonstrom verdampft, so dass ein dünner **DMPC**-Film an der Glaswand entstand. Anschließend wurde für etwa eine Stunde im Vakuum weiter getrocknet. Dieser **DMPC**-Film wurde mit 30°C warmem MilliQ-Wasser versetzt, wodurch man eine Lösung mit der Konzentration von 1 mg/mL erhält. Durch leichtes Schütteln wurde der **DMPC**-Film von der Glaswand abgelöst und dann für eine Stunde bei 30°C quellen gelassen. Die so erhaltene milchige Lösung multilamellarer Vesikel wurde bei 30°C 30 mal durch einen Polycarbonat Filter mit der Porengröße 50 nm (Fa. Avestin, Ottawa, Kanada) extrudiert.

Dies geschah mit einer Extruder Apparatur von Avestin (Ottawa, Kanada). Die so bereiteten Vesikel wurden bei 30°C aufbewahrt und innerhalb von 5 Tagen verbraucht.

6.10 Multischichten aus Polymeren

6.10.1 Darstellung geladener PNIPAMs



Die Darstellung von wasserlöslichen Polymeren mit geladenen Gruppen erfolgte ausgehend vom Aktivesterpolymer **poly(pFA)3**. **Poly(pFA)3** (500 mg, 2,1 mmol) wurde in 2 ml trockenem DMF gelöst. Danach wurde im ersten Schritt **pipNBD** (15,7 mg, $6,3 \cdot 10^{-5}$ mol) in 2 ml DMF gelöst und zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mit NEt_3 (0,15 ml) versetzt und bei 50°C für 4 Stunden gerührt. Danach gab man die zuvor berechnete Menge der Komponente, die die geladene Gruppe enthält zu. Für die positiv geladenen Polyelektrolyte gab man eine Lösung von Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid in MilliQ-Wasser und im Fall der negativ geladenen Polyelektrolyte 3-Amino-1-propansulfonsäure ebenfalls in MilliQ-Wasser hinzu. Gleichzeitig wurde eine äquimolare Menge NEt_3 zugesetzt. Man rührte für weitere 3 Stunden bei 50°C . Die restlichen Aktivestergruppen wurden mit einem Überschuss *iso*-Propylamin (160 mg, 2,7 mmol) abreagiert. Zur Vervollständigung der polymeranalogen Reaktion rührte man das Reaktionsgemisch über Nacht bei 50°C . Anschließend wurde die Lösung eingengt und der verbleibende viskose Reaktionsrückstand in THF getropft. Das Polymer wurde durch Zentrifugieren isoliert und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Alternativ konnten die Polymere auch durch Dialyse in Methanol gereinigt werden. Es ergaben sich je nach Polymer zwischen 200 und 250 mg rot gefärbte Polymere.

Die Zusammensetzung der hergestellten Polymere ist in den folgenden Tabellen angegeben.

| Polymer | pipNBD | ⊖ | iso-Propyl-Rest |
|-------------|---------|---------|-----------------|
| P 17 | 3 mol% | 4 mol% | 93 mol% |
| P 18 | 3 mol% | 6 mol% | 91 mol% |
| P 19 | 3 mol% | 10 mol% | 87 mol% |
| P 20 | 3 mol % | 20 mol% | 77 mol% |

| Polymer | pipNBD | ⊕ | iso-Propyl |
|-------------|--------|---------|------------|
| P 21 | 3 mol% | 4 mol% | 93 mol% |
| P 22 | 3 mol% | 6 mol% | 91 mol% |
| P 23 | 3 mol% | 10 mol% | 87 mol% |
| P 24 | 3 mol% | 20 mol% | 77 mol% |

6.10.2 Aufbau von Multischichtsystemen

Reinigung der Substrate (RCA-Behandlung)

Um saubere und geladene Oberflächen der Substrate zu erhalten wurden quadratische Stücke (etwa 1,5 x 1,5 cm groß) aus Silizium-Wafern beziehungsweise Quartz Glas für 4 bis 5 Stunden in Piranha-Lösung (Mischung aus 35 ml konz. H₂SO₄ und 15 ml H₂O₂ (35%ig)) bei Raumtemperatur eingetaucht. Danach wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser gewaschen und für 15 bis 20 Minuten in einer Lösung aus 100 ml Wasser, 20 ml H₂O₂ (35%ig) und 20 ml konz. NH₃ auf dem Wasserbad bei 60-65°C erwärmt. Man spülte erneut mehrmals mit entionisiertem Wasser und bewahrte die so gereinigten Träger unter Wasser auf. Die auf diese Art behandelten Träger besitzen negative Ladungen auf ihrer Oberfläche.

Polymerlösungen

Es wurden Lösungen der unter 6.10.1 beschriebenen **PNIPAMs** in entionisiertem Wasser hergestellt. Die Konzentration dieser Lösungen betrug 1mg/ml. Man schwenkte die Lösungen von Zeit zu Zeit um und ließ dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen.

Aufbau von Multischichten mittels dipcoatig-Verfahren

Die für die UV-vis-Messungen präparierten Substrate aus Quarzglas wurden für 10 Minuten in die Lösung des jeweiligen Polyelektrolyten eingetaucht, herausgenommen und dreimal für jeweils 10 Minuten in reines MilliQ-Wasser eingetaucht. Nach jedem Aufbringen einer Doppelschicht wurde ein UV-vis-Spektrum des Substrats gemessen.

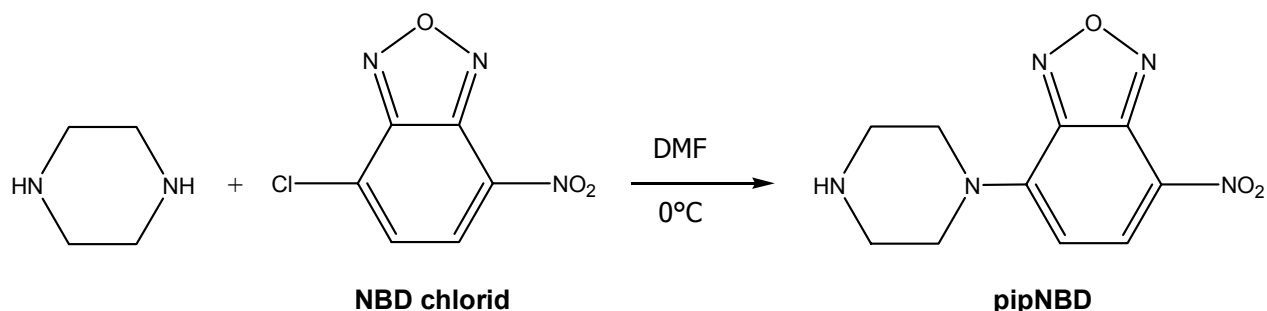
Aufbau von Multischichtsystemen mittel Spincoating

Zum Aufbau von Multischichten wurde der entsprechende Träger mit Stickstoff getrocknet und anschließend in einen Spincoater gelegt. Die Spin-Geschwindigkeit betrug 4000 rpm bei einer Spinzeit von 20 Sekunden.

Zuerst wurde eine Schicht des Polykations aufgebracht, gefolgt von 2 Waschschritten mit entionisiertem Wasser. Dann trug man die Polyanion-Schicht auf und wusch zweimal mit entionisiertem Wasser. Im Fall der Quarzglas-Träger erfolgte nun die UV-vis-Messung. Danach startete man den Zyklus erneut, das heißt, es wurde wieder eine Schicht des Polykations aufgebracht usw.

6.11 Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln

6.11.1 Synthese von PiperazyINBD (pipNBD)



Eine Lösung aus 4-Chlor-7-nitrobenzofurazon (**NBD**-chlorid, 1 g; 5 mmol) in 10 ml trockenem THF wurde auf 0°C gekühlt. Piperazin (1,34 g; 15,56 mmol) in 15 ml trockenem THF wurde langsam zugetropft. Die zuerst gelb gefärbte Lösung wurde bei weiterer Zugabe von Piperazin rot und es begann ein Niederschlag auszufallen. Man rührte zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 Minuten unter Eiskühlung. Das Lösemittel wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit einer Mischung aus Methanol/Aceton (1:1) aufgeschlämmt und mit 250 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man wusch zweimal mit Wasser und trocknete die organische Phase mit MgSO₄. Man entfernte das CH₂Cl₂ mittels Rotationsverdampfer und trocknete das rote Produkt im Ölpumpen-Vakuum bei Raumtemperatur über Nacht.

Ausbeute: 1,0 g (80%) **pipNBD** als Feststoff

¹H-NMR (Aceton-d₆):

δ /ppm: 8,46 (1H, d), 6,63 (1H, d), 4,15 (4H, t), 3,06 (4H, t)

FT-IR (ATR-Modus):

3345 cm⁻¹ (N-H-Valenzschwingung), 1605 cm⁻¹ (C=N-Valenzschwingung), 1545 cm⁻¹ und 1282 cm⁻¹ (NO₂-Valenzschwingungen), 877 cm⁻¹ (aromatische C-H-Deformationsschwingung)

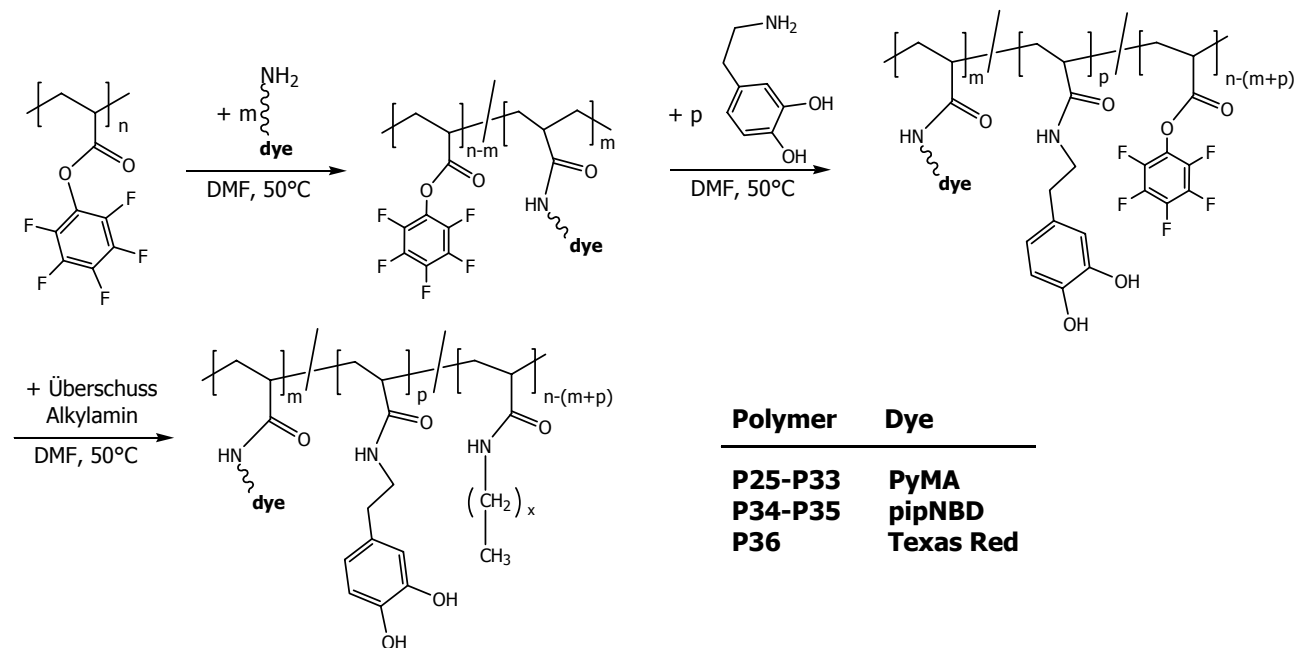
6.11.2 Synthese von TiO₂-Nanodrähte

Titan(IV)-*isopropylat* (1 g) wurde in ein Teflon-Reaktionsgefäß gefüllt. Man gab Ethanol (99,8 prozentig) hinzu. Das Teflon-Reaktionsgefäß wurde in einen Ekksikator gestellt. Die Bildung von TiO₂ wurde durch Einwirkung einer feuchten Umgebung initiiert, die durch Einstellen einer mit Wasser gefüllten Petrischale auf den Boden des Ekksikators erzeugte wurde. Das Diffusionsexperiment wurde nach 12 Stunden beendet und man fügte 25 ml einer

10 molaren wässrigen NaOH-Lösung hinzu. Dann wurde das Teflon-Reaktionsgefäß in ein hydrothermales Stahlrohr überführt, welches in einen Ofen für 20 Stunden auf 160°C geheizt wurde. Nachdem der Autoklave auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das so hergestellte Produkt mit 0,1 molarer HNO₃, 1 molarer HCl und destilliertem Wasser gewaschen. Die so synthetisierten TiO₂-Nanodrähte wurden im Vakuum für 3 Stunden getrocknet. Man erhielt einen faserigen weißen Feststoff.

6.11.3 Synthese oberflächenaktiver Polymere

6.11.3.1 Darstellung fluoreszierender oberflächenaktiver Polymere



Zur Darstellung der multifunktionalen Poly(Acrylamide) wurde **poly(PFA)4** (700 mg, 2.94 mmol Wiederholungseinheiten) in einer Mischung aus 9 ml trockenem DMF und 0,7 ml Triethylamin gelöst. Die berechnete Menge an Farbstoff wurde in wenig DMF gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Diese Mischung wurde für 4 Stunden bei 50°C gerührt. Danach gab man 3-Hydroxytyramin hydrochlorid in 3 ml trockenem DMF und eine äquimolare Menge Triethylamin hinzu und rührte für weitere 2 Stunden bei 50°C. Im letzten Schritt wurden die verbleibenden Aktivestergruppen mit einem Überschuss an langkettigem Alkylamin umgesetzt. Man rührte über Nacht bei 50°C. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und das Polymer durch

- 1) Ausfällen in Methanol und zentrifugieren,
- 2) Dialyse in THF oder
- 3) Dialyse in CHCl₃

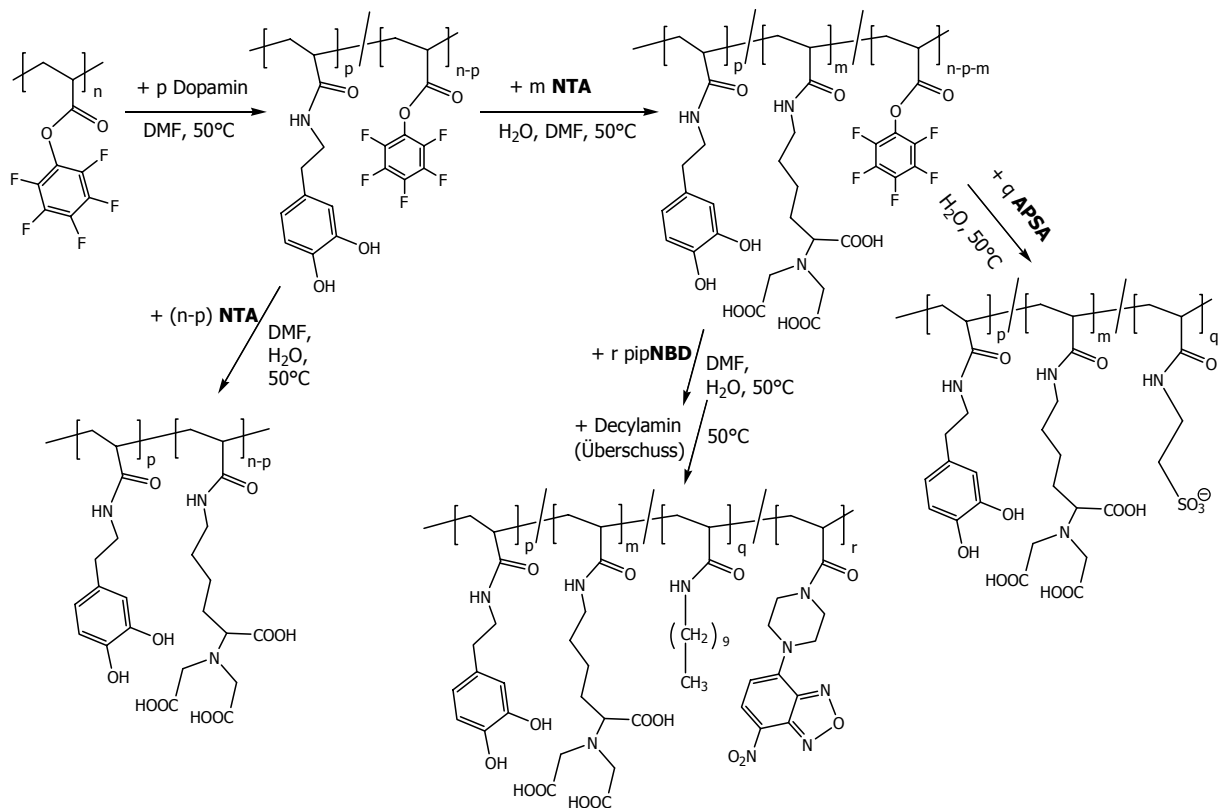
isoliert.

Abschließend trocknete man im Vakuum-Trockenschrank bei 40°C für 1 Stunde. Man erhielt fluoreszierende, pulvrige Polymere.

Die Zusammensetzung der so hergestellten Polymere ist in folgender Tabelle angegeben.

| Polymer | Farbstoff | 3-Hydroxytyramin | Hydrophobe Gruppe |
|----------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| P25 | 2 mol% Pyren | 10 mol% | 88 mol% Hexylamin |
| P26 | 2 mol% Pyren | 30 mol% | 68 mol% Hexylamin |
| P27 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Hexylamin |
| P28 | 10 mol% Pyren | 50 mol% | 40 mol% Hexylamin |
| P29 | 5 mol% Pyren | 50 mol% | 45 mol% Hexylamin |
| P30 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Decylamin |
| P31 | 10 mol% Pyren | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |
| P32 | 2 mol% Pyren | 50 mol% | 48 mol% Octadecylamin |
| P33 | 10 mol% Pyren | 10 mol% | 80 mol% Octadecylamin |
| P34 | 2 mol% NBD | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |
| P35 | 10 mol% NBD | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |
| P36 | 2 mol% TexasRed | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |

6.11.3.2 Darstellung oberflächenaktiver Polymere zur Immobilisierung von Enzymen



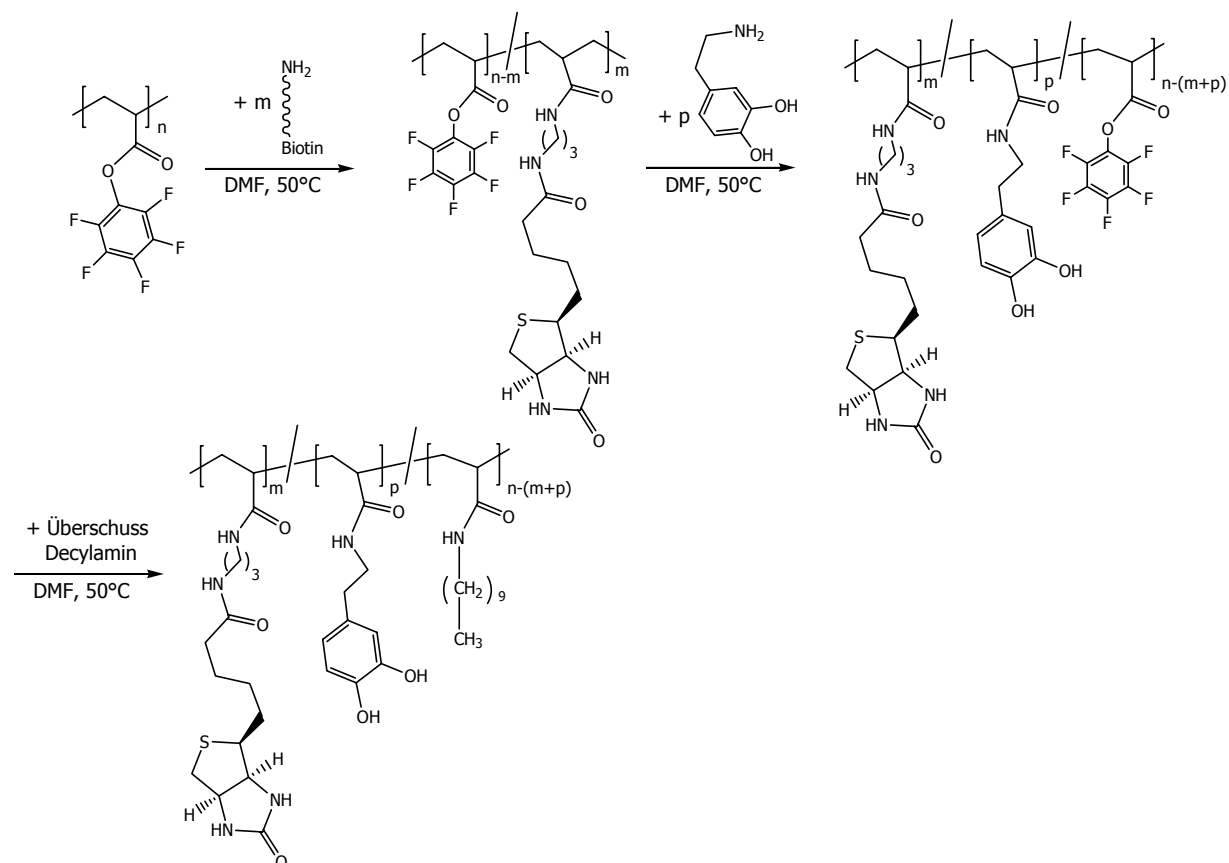
Zur Darstellung der Polymere wird **poly(PFA)4** (300 mg; 1,26 mmol Wiederholungseinheiten) in 3 ml DMF gelöst. Im Fall von Polymer **P39** wird **pipNBD** (6,5 mg; 0,025 mmol) in 2 ml DMF und 0,25 ml Triethylamin zugegeben und die resultierende rote Lösung für 1 Stunde bei 50°C gerührt.

Man gab 3-Hydroxytyraminhydrochlorid in 3 ml trockenem DMF und eine äquimolare Menge Triethylamin hinzu und rührte diese Mischung für 2 Stunden bei 50°C. Anschließend wurde **NTA** in einer MilliQ-Wasser/ DMF Mischung (6:10 v/v) gelöst und zusammen mit 0,3 ml Triethylamin zur Reaktionslösung gegeben. Man rührte für weitere 4 Stunden bei 50°C und versetzte danach mit einem Überschuss Aminopropansulfonsäure und einer äquimolaren Menge Triethylamin (im Fall von **P38**) oder einem Überschuss Decylamin (im Fall von **P39**). Zur Vervollständigung der Reaktion rührte man die Reaktionsmischung bei 50°C über Nacht. Am nächsten Tag wurde das Polymer durch Dialyse in MilliQ-Wasser (**P37**), Lösen in Methanol und Ausfällen in Diethylether (**P38**) beziehungsweise Lösen in THF und Ausfällen in Hexan (**P39**) gereinigt. Man trocknete abschließend im Vakuum-Trockenschrank für 1 Stunde bei 40°C.

Die Zusammensetzung der so hergestellten Polymere ist in folgender Tabelle angegeben.

| Polymer | NTA | 3-Hydroxytyramin | | |
|------------|---------|------------------|----------------------------------|--------|
| P37 | 90 mol% | 10 mol% | | |
| P38 | 20 mol% | 10 mol% | 70 mol% 3-Aminopropansulfonsäure | |
| P39 | 20 mol% | 10 mol% | 68 mol% Decylamin | 2% NBD |

6.11.3.3 Darstellung oberflächenaktiver Polymere mit Biotin-Einheiten



500 mg **poly(PFA)5** (2,1 mmol Wiederholungseinheiten) wurden in 3 ml trockenem DMF gelöst. Man gab 3-Hydroxytyraminhydrochlorid in 3 ml trockenem DMF und eine äquimolare Menge Triethylamin hinzu und rührte diese Mischung für 2 Stunden bei 50°C . Dann gab man die berechnete Menge N(+)-Biotinyl-3-aminopropylammoniumtrifluoroacetat in 2 ml trockenem DMF und Triethylamin (0,15 ml; 1,49 mmol) zu und rührte für weitere 2 Stunden bei 50°C . Die verbleibenden Aktivestergruppen wurden mit einem Überschuss Decylamin versetzt. Man rührte weitere 3 Stunden bei 50°C . Danach entfernte man das DMF und dialysierte den Rückstand in THF. Ein Versuch, die Polymere durch Ausfällen in Methanol oder Hexan zu isolieren, war nicht erfolgreich. Nach Beenden der Dialyse wurde das THF entfernt, und das Polymer im Vakuum-Trockenschrank für 1 Stunde bei 40°C getrocknet. Man erhielt weiße, pulvrige Polymere.

Die Zusammensetzung der so hergestellten Polymere ist in folgender Tabelle angegeben.

| Polymer | Biotin | 3-Hydroxytyramin | Hydrophobe Gruppe |
|----------------|---------------|-------------------------|--------------------------|
| P40 | 2 mol% | 10 mol% | 88 mol% Decylamin |
| P41 | 10 mol% | 10 mol% | 80 mol% Decylamin |

6.11.4 Oberflächenmodifizierung von TiO₂-Nanopartikeln

***In situ*-Funktionalisierung**

100 mg des in 6.11.3 hergestellten Polymers wurden in 20 ml Benzylalkohol gelöst. Dies geschah in einer Glovebox. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen und aus der Glovebox genommen. 0,8 ml TiCl₄ wurden langsam durch das Septum zur benzylalkoholischen Lösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dabei kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Man heizte unter weiterem Rühren auf 80°C und hielt die Lösung bei dieser Temperatur für 24 Stunden. Die resultierende braune Suspension wurde zentrifugiert und das sich absetzende Material sorgfältig zweimal mit CH₂Cl₂ gewaschen. Das Produkt wurde an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

***Post*-Funktionalisierung**

Zur Oberflächenmodifizierung wurden 10 mg der in 6.11.2 erzeugten TiO₂-Nanodrähte in 10 ml Benzylalkohol dispergiert und 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. In einem zweiten Kolben löste man 10 mg des in 6.11.3 dargestellten Polymers in 10 ml Benzylalkohol. Die Suspension der TiO₂-Nanodrähte wurde mit der Polymerlösung gemischt und bei 60°C für 4 Stunden gerührt. Die mit Polymer funktionalisierten Nanodrähte wurden durch Zentrifugieren isoliert und durch mehrmaliges Waschen mit CH₂Cl₂ gereinigt.

6.11.5 Oberflächenmodifizierung von MoS₂-Nanopartikeln

Die verwendeten MoS₂-Nanoteilchen wurden nach der von Tremel et al. in der Literatur beschriebenen MOCVD-Methode hergestellt [202].

Die Synthese des zur Oberflächenmodifizierung verwendeten Polymers **P37** wurde zuvor beschrieben.

Zur Oberflächenfunktionalisierung wurden MoS₂-Nanopartikel (3 mg) in 2 ml Ethanol dispergiert und 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. In einem zweiten Rundkolben wurde **P37** (20 mg) in 10 ml MilliQ-Wasser gelöst und anschließend mit 2 ml einer 0,01 molaren NaOH und 2 ml einer wässrigen Lösung von NiSO₄ (6,16 g; 40 mmol) versetzt. Diese Mischung wurde dann zu der ethanolischen Dispersion der MoS₂-Nanopartikel gegeben und bei 60°C für 4 Stunden unter Argon gerührt. Die mit **P37** modifizierten Nanopartikel wurden isoliert und mehrfach mit MilliQ-Wasser gewaschen und zentrifugiert.

Zur Immobilisierung von modifizierten MoS₂-Nanopartikeln auf TiO₂-Nanodrähten wurden 1 mg der funktionalisierten MoS₂-Nanopartikel mit zuvor in Wasser dispergierten TiO₂-Nanodrähten (1 mg) unter inerten Bedingungen gemischt. Nach Zentrifugieren und Trocknem im Vakuum wurde das erhaltene Produkt mittels TEM und XRD analysiert.

7. Literatur

- [1] Aus: Saechtling, Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg: *Kunststoff-Taschenbuch*, 29. Ausgabe, Hanser **2004**
- [2] Die Website der Nobel-Stiftung enthält Prof. A. Fredgas „Presentation Speech“ (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1953/press.html>) sowie Staudingers Biographie (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1953/staudinger-bio.html>), seinen Nobel-Vortrag (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1953/staudinger-lecture.html>) und seine Rede beim Festbankett (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1953/staudingerspeech.html>).
- [3] Alper, J.; Nelson, G.L., *Polymeric Materials*, Am. Chem. Soc., Washington DC, **1989**
- [4] Nachrichten aus der Chemie, 52, März 2004, 324, www.gdch.de
- [5] Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1994**, 27, 638
- [6] Thayer, A.M.; *Chemical and Engineering News* **1995**, 11, 30
- [7] Roll, W.; Brintzinger, B.; Rieger, B.; Zolk, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 279
- [8] Bela, I.; *Makromol. Chem., Macromol. Sym.* **1993**, 67, 311
- [9] Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1993**, 26, 1787
- [10] Swarc, M.; *Nature* **1956**, 176, 1168
- [11] Webster, O.W.; *Science* **1991**, 251, 887
- [12] Swarc, M.; *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 49, 1
- [13] Faust, R.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.* **1986**, 15, 37
- [14] Sogah, D.Y.; Herther, W.R.; Webster, O.W.; Cohen, G.M.; *Macromolecules* **1987**, 20, 1473
- [15] Hawker, C.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 13/14, 34
- [16] Pressekonferenz am 12.10.2004, K Portal, Kunststoffmesse K2004 in Düsseldorf
- [17] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1995**, 28, 7901
- [18] Elias, H.G.; „Makromoleküle“, Band 1 Grundlagen, Hüthig&Wepf Verlag Basel, 5. Auflage **1990**
- [19] Qiu, J.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1999**, 32, 2872
- [20] Matyjaszewski, K.; *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8, 197
- [21] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614
- [22] Sawamoto, M.; *Macromolecules* **1996**, 29, 1070
- [23] Percec, V.; Kim, H.J.; Barboiu, B.; *Macromolecules* **1995**, 28, 7970
- [24] Firma Du Pont, WO-Patent 95/25765
- [25] Grimaud, T ; Matyjaszewski, K. ; *Macromolecules* **1997**, 30, 2216
- [26] Matyjaszewski, K.; Patten, T.E.; Xia, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 674
- [27] Fischer, H.; *Chem. Rev.* **2004**, 101, 3581

- [28] Fischer, H.; *Macromolecules* **1997**, 30, 5666
- [29] Shipp, D.A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2000**, 33, 1553
- [30] Solomon, D.H.; Rizzardo, E.; Cavioli, P.; US-Patent 4581429
- [31] Georges, M.K.; Veregin, R.P.M.; Kazmaier, P.M.; Hammer, G.K.; *Polym. Mater. Sci.Eng.* **1993**, 68, 6
- [32] Hawker, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185
- [33] Hawker, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185
- [34] Hawker, C.J.; Hedrick, J.L.; *Macromolecules* **1995**, 28, 2993
- [35] Greszta, D.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1996**, 29, 7661
- [36] Steenbock, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 763
- [37] Mayo, F.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6133
- [38] Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsuji, Y.; Miyamoto, T.; *Macromolecules* **1996**, 29, 6393
- [39] Greszta, D.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1996**, 29, 7661
- [40] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Brauslau, R.; Hawker, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904
- [41] Chiefari, J.; Chong, J.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, S.H.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5559
- [42] Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H.; *Macromolecules* **1999**, 32, 6977
- [43] Chiefari, J.; Chong, J.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, S.H.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5559
- [44] Roll, W.; Brintzinger, B.; Rieger, B.; Zolk, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 279
- [45] Barner-Kowollik, C.; Davis, T.P.; Heuts, J.P.A.; Stenzel, M.H.; Vana, P.; Whittaker, M.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 365
- [46] Shen, Y.; Zhu, S.; Zheng, F.; Pelton, R.H.; *Macromolecules* **2000**, 33, 5427
- [47] Kikelbick, G.; Paik, H.J.; Matyjaszewski; *Macromolecules*, 32, 2941 (1999)
- [48] Hong, S.C.; Paik, H.J.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J.; *Macromolecules* **2000**, 33, 1476
- [49] Matyjaszewski, K.; Pintauer, T.; Gaynor, S.; *Macromolecules* **2000**, 33, 1476
- [50] Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J.; *Macromolecules* **1999**, 32, 4802
- [51] Carmichael, A.J.; Haddleton, D.M.; Bon, S.A.; Seddon, K.; *Chem. Commun.* **2000**, 1237

- [52] Wieland, P.C.; Raether, B.; Nuyken, O.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 700
- [53] IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* 57, 1427 (1985)
- [54] Folkes, M.J.; „Processing, Structure and Properties of Block Copolymers“, Elsevier Applied Science Publishers, London and N. Y. **1985**
- [55] (a) Mühlebach, A.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1998**, 31, 6046
(b) Zhang, X.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1999**, 32, 1763
- [56] Bates, F.S.; Fredrickson, G.H.; *Annu. Rev. Rhys. Chem.* **1990**, 41, 525
- [57] Bates, F.S.; *Science* **1991**, 251, 898
- [58] „*Handbook of Thermoplast Elastomers*“, Ed. B.M. Walker, Reinhold, New York **1979**
- [59] „*Block Copolymers*“, Ed. S.L. Aggarwal, Plenum, New York **1970**
- [60] Frederickson, G.H.; Bates, F.S.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 503
- [61] Knape, J.; van der Made, A.; de Wilde, J.C.; van Leeuwen, P.; Wijkens, P.; Grove, D.M. van Knoten, G.; *Nature* **1994**, 372, 659
- [62] Gelbart, W.M. ; Ben-Shaul, A.; Roux, D.: *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer Verlag, New York, **1994**
- [63] Rubingh, D.N.; Helmel, P.M.; *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series, Vol. 37 (Marcel Dekker, Inc., **1991**).
- [64] Glatter, O.; Scherf, G.; Schillén, K.; Brown, W.; *Macromolecules* **1994**, 6046, 27
- [65] Hentze, H. P.; Krämer, E.; Berton, B.; Förster, S.; Antonietti, M.; Dreja, M.; *Macromolecules* **1999**, 5803, 32
- [66] Birshtein, T. M.; Zhulina, E.B.; *Polymer* **1989**, 170, 30
- [67] Bates, F.S.; Frederickson, G.H.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525
- [68] Hasegawa, N.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T.; *Macromol.* **1987**, 20, 1641
- [69] Fetters, E.M.; *Chemical Reactions of Polymers*, Interscience, New York 1964
- [70] Moore, J.A.; *Reactions on Polymers*, Reidel, Dordrecht 1973
- [71] Bodanszky, M. In *Principles of Peptide Synthesis*, Springer Verlag Berlin **1984**, Vol: 16, 28
- [72] Wieland, T.; Schäfer, W.; Bokelmann, E.; *Ann Chem* **1951**, 573, 99
- [73] Schwyzer, R.; Iselin, B.; Feurer, M.; *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 69
- [74] Farrington, J. A.; Kenner, G.; Turner, J.; *J. Chem. Soc.* **1957**, 1407
- [75] Kupryszewski, G., *Chem. Abstr.* **1961**, 55, 27121
- [76] Kisfaludy, L. et al., *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1421
- [77] Hermanson, G.T.; *Bioconjugate Techniques*, Academic Press **1996**, 137
- [78] (a) Kisfaludy et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1421
(b) Kisfaludy et al., *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1785

- [79] Kisfaludy et al., *J. Org.Chem.* **1979**, 44, 654
- [80] Blazejewski, J.-C. et al.; *J. Fluor. Chem.* **1999**, 97, 191
- [81] (a) Hausch, M.; Zentel, R.; Knoll, W.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 174
(b) Pollack, A.; Blumenfeld, H.; Wax, M.; Baughn, R. L.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6324
(c) Putnam, D.; Kopecek, J.; in *Adv. Polym. Sci.*, **1995**, 122, 56
(d) Godwin, A.; Hartenstein, M.; Müller, A. H. E.; Brocchini, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 594
- [82] Théato, P.; Zentel, R.; *Langmuir* **2000**, 16, 1801
- [83] Théato, P.; Zentel, R.; Schwarz, S.; *Macromol. Biosci.* **2002**, 2, 387
- [84] Batz, H.G.; Franzmann G.; Ringsdorf, H.; *Makromol. Chem.* **1973**, 172, 27-47
- [85] Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, C. Hanser Verlag, **1994**
- [86] Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E.; *Polymer Surfaces*, John Wiley & Sons, Chichester, **1994**
- [87] Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E. *Polymer Surfaces*, Wiley-VCH, **1998**
- [88] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 4. Auflage, Hüthig&Wepf Verlag, **1981**, 407
- [89] Eibel, H; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 247
- [90] Gorter, R.; Grendel, F.; *J. Exp. Med.* **1925**, 41, 439.
- [91] Chapman, D.; *Biomembrane – Structure and Function*, VCH Weinheim **1984**, 1
- [92] *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley interscience, NewYork, **1966**
- [93] *Biomolecular Lipid Membranes – Theory and Praticce*, Dekker, New York, **1974**
- [94] Lägner, P; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 939
- [95] Tamm, L.; *Biochemistry* **1988**, 27, 1450
- [96] Szoka, F.; Papahadjopoulos, D.; *Ann. Rev. Biophys.* **1980**, 9, 467
- [97] *Liposomes. From Biophysicy to Therapeutics*, Dekker, New York, **1987**
- [98] Blodgett, K.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007
- [99] McConnell, H.M.; Watts, T.H.; Weis, R.M.; Brain, A.A.; *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 864, 95
- [100] Merkel, R.; Sackmann, E.; Evans, E.; *J. Phys. (France)* **1989**, 50, 1535
- [101] Duschl, C.; Knoll, W.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4062.
- [102] Naumann, C.; Brumm, T.; Bayerl, M.; *Biophys. J.* **1992**, 63, 1314
- [103] Sackmann, E.; *Science* **1996**, 271, 43.
- [104] Häußling, L.; Knoll, W.; Ringsdorf, H.; Schmitt, F.J.; Yang, J.; *J Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 46, 145.
- [105] Theato, P.; Preis, E.; Brehmer, M.; Zentel, R.; *Macromol. Symp.* **2001**, 164, 257

- [106] Hähner, G., et al., *Langmuir* **1993**, 9 1955
- [107] Stouffer, J.M.; McCarthy, T.J.; *Macromol.* **1988**, 21, 1204
- [108] Dörfler, H.D.; Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**
- [109] Preining, O.; *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 64, 1679.
- [110] Beck, D.D.; Siegel, R.W.; *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2840.
- [111] Wronski, C.R.M.; *Brit. J. Appl. Phys* **1967**, 18, 1731
- [112] Bickley Remmey, G.; "Firing Ceramics" in "Advanced series in Ceramics", Vol. 2, American Ceramic Society, **1997**
- [113] Wang, Z.L.; *Adv. Mater.* **2003**, 15 (5), 432
- [114] Collins, P.; Zettl, A.; Bando, H.; Thess, A.; Smalley, R.E.; *Science* **1997**, 278, 100
- [115] Wang, Z. L.; *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH; Weinheim, **2000**
- [116] Binnig, G.; Rohrer, H.; *Rev. of Mod. Phys* **1987**, Vol 59, No. 3, Part 1, 615
- [117] Rössler, A., Skillas, G., Pratsinis, S. E.; *ChiuZ* **2001**, 35 (1), 32
- [118] Niederberger, M., Bartl, M. H., Stucky, G.D.; *Chem. Mat.* **2002**, 14, 4364
- [119] Niederberger, M., Garnweitner, G., Krumeich, F., Nesper, R., Cölfen, H., Antonietti, M.; *Chem. Mat.* **2004**, 16, 1202
- [120] Ferruti, P.; Bettelini, A.; Fere, A.; *Polymer* **1972**, 13, 463.
- [121] Blazejewski, J.C.; Hofstraat, J.; Lequesne, C.; Wakselman, C.; Wiersum, U.; *Fluorine Chem.*, 91, **1998**, 175
- [122] M. Eberhardt, R. Mruk, R. Zentel, P. Theato, *Europ. Polym. J.* **2005**, 41, 1569
- [123] Chiefari, J.; Chong, J.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, S.H.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5559
- [124] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H.; *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379
- [125] Delair, T.; Charles, M.H.; Cros, P.; Laayounn, A.; Mandrand, B.; Pichot, C.; *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 349
- [126] Hart, R.; vanDormael, A.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1956**, 65, 517
- [127] Monge, S.; Haddleton, D.M.; *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 37
- [128] Godwin, A.; Hartenstein, M.; Müller, A.H.E.; Brocchini, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 594
- [129] Schilli, C.M.; Müller, A.H.E.; Rizzardo, E.; Thang, S.H.; Chong, Y.K.; *ACS Symp. Ser.* **2003**, 854, 603
- [130] Favier, A.; D'Agosto, A.; Charreyre, M.T., Pichot, C.; *Polymer* **2004**, 45, 7821

- [131] Relógio, P.; Charreyre, M.T.; Farinha, J.P.S.; Martinho, J.M.G.; Pichot, C.; *Polymer* **2004**, 45, 8639.
- [132] Theato, P.; Kim, J.U.; Lee, J.C.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 5475
- [133] Hu, Y.G.; Liu, Y.; Pan, C.Y.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2004**, 42, 4862
- [134] Eberhardt, M.; Diplomarbeit, Mainz, **2002**
- [135] Das theoretische Molekulargewicht $M_n(\text{theor.})$ wurde wie folgt berechnet:
$$M_n(\text{theor.}) = \{[\text{PFMA}]_0 \times \text{conversion} \times M(\text{PFMA})/[\text{CTA}]_0\} + M(\text{CTA}),$$
mit $[\text{PFMA}]_0$ und $[\text{CTA}]_0$ als Startkonzentrationen von PFMA und dem verwendeten CTA; $M(\text{PFMA})$ und $M(\text{CTA})$ sind die Molmassen von PFMA und dem verwendeten CTA
- [136] Barner-Kowollik, C.; Davis, T.P.; Heuts, J.P.A.; Stenzel, M.H.; Vana, P.; Whittaker, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 365
- [137] (a) Lutz, J.-F.; Schütt, D.; Kubowicz, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 23.
(b) Kanagasabapathy, S.; Sudalai, A.; Benicewicz, B.C.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1076
(c) Y. Mitsukami, M.S. Donovan, A.B. Lowe, C.L. McCormick, *Macromolecules* **2001**, 34, 2248
- [138] Eberhardt, M. ; Mruk, R.; Zentel, R.; Theato, P.; *Europ. Polym. J.* 2005, 41, 1569
- [139] D'Agosto, F.; Hughes, R.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C.; Gilbert, R.C.; *Macromolecules* **2003**, 36, 621
- [140] Lessard, D.G.; Ousalem, M.; Zhu, X.X.; *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1870
- [141] Yoshida, R.; Sakai, K.; Okano, T.; Sakurai, Y; Bae, Y.H.; Kim, S.W.; *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1991**, 3, 155
- [142] Kazanskii, K.S.; Dubrovskii, S.A.; *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 104, 97
- [143] Franks, F. in *Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers* (Ed. C.A. Finch), Plenum Press, New York **1983**, Ch. 9
- [144] Kontturi, K.; Mafe, S.; Manzanares, J.A.; Svarfar, B.L.; Viinikka, P.; *Macromolecules* **1996**, 29, 5740
- [145] Siegel, R.A.; Firestone, B.A.; *Macromolecules* **1988**, 21, 3254
- [146] Kwon I.C.; Bae, Y.H.; Kim, S.W.; *Nature* **1991**, 354, 291
- [147] Holtz, J.H.; Asher, S.A.; *Nature* **1997**, 389, 829
- [148] Miyata, T.; Asami, N.; Uragami, T.; *Nature* **1999**, 399, 766
- [149] Hoffman, A.S.; *Artif. Organs* **1995**, 19, 458
- [150] Kontturi, K.; Mafe, S.; Manzanares, J.A.; Svarfar, B.L.; Viinikka, P.; *Macromolecules* **1996**, 29, 5740
- [151] Tatham, A.S.; Shewry, P.R.; *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 567
- [152] Heskins, M.; Guillet, J. E.; *J. Macromol. Sci., Chem.* **1986**, 1441

- [153] Winnik, F.M. *Macromolecules* **1990**, 23, 1647
- [154] Hubbell, J.A.; *Curr. Op. Biotech.* **1999**, 10, 123
- [155] Langer, R.; *Nature* **1998**, 392, 5
- [156] Kanazawa, H.; Matsushima, Y.; Okano, T.; *Adv. Chromatogr.* **2001**, 41, 311
- [157] J. Curie und P. Curie. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, Académie des Sciences, Paris, 91:294–297, **1880**
- [158] Sauerbrey, G.; *Zeitschrift f. Physik* **1959**, 155, 206
- [159] Schumacher, R.; *Ang. Chem.* **1990**, 102, 347
- [160] Schumacher, R.; *CiuZ* **1999**, 33 (5), 268
- [161] Briseno, A. L.; Baca, A.; Zhou, Q.; Lai, R.; Zhou, Z.; *Analytica Chimica Acta* **2001**, 441, 123
- [162] Sauerbrey, G.; *Z. Phys. Chem.* **1959**, 155, 206
- [163] Weitere Information sind unter www.lot-oriel.com/qsense/pdf zu erhalten
- [164] Tovar, G.; Paul, S.; Knoll, W.; Prucker, O.; Rühle, J.; *Supramolecular Sci.* **1995**, 2, 89
- [165] Rubenstein, I.; Steinberg, S.; Torr, Y.; Shanzer, A.; Sagiv, J.; *Nature*, **1988**, 322, 426
- [166] Li, D.Q.; Rattner, M.A.; Marks, T.J.; Zhang, C.H.; Yang, J.; Wang, G.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7389
- [167] Rubinstein, I.; Steinberg, S.; Tor, Y.; Shanzer, A.; Sagiv, J.; *Nature*, **1988**, 332, 426
- [168] Vermeulen, L.A.; Thompson, M.E.; *Nature* **1992**, 358, 656
- [169] Fou, A.C.; Onisuka, O.; Ferreira, M.; Rubner, M.F.; *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 750
- [170] Decher, G.; Hong, J.D.; Schmitt, J.; *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831
- [171] Sun, L.; Kepley, L.J.; Crooks, R.M.; *Langmuir* **1992**, 8, 2101
- [172] Li, D.Q.; Rattner, M.A.; Marks, T.J.; Zhang, C.H.; Yang, J.; Wang, G.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7389
- [173] Shimazaki, Y.; Mitsuish, M.; Ito, S.; Yamamoto, M.; *Langmuir* **1997**, 13, 1385
- [174] Cho, J.; Char, K.; Hong, J.D.; Lee, K.B.; *Adv. Mater.* **2001**, 13 (14), 1076
- [175] Jang, H.; Kim, S.; Char, K.; *Langmuir* **2003**, 19, 3094
- [176] Nudelman, R.; Ardon, O.; Hadar, Y.; Chen, Y.; Libman, J.; Shanzer, A.; *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1671
- [177] Cerius2; 4.2ms ed.; accelrys inc.
- [178] Scherrer, P. *Gött. Nachr.* **1918**, 2, 98
- [179] Xu, C.; Xu, K.; Gu, H.; Zheng, R.; Liu, H.; Zhang, X.; Guo, Z.; Xu, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9938

- [180] Dimitrijevic, N.M.; Saponjic, Z.V.; Rabatic, B.M.; Rajh, T.; *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1344
- [181] O'Reagan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, 353, 737
- [182] Graetzel, M.; Liska, P.: Photoelectrochemical Cells and Process for Making Same. US Patent, 5,084, 365, (**1992**)
- [183] (a) Diehl, M.R.; Yaliraki, S.N.; Beckman, R.A.; Barahona, M.; Heath, J.R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 353
(b) Bachthold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Decker, C.; *Science* **2001**, 294, 1317
(c) Cui, Y.; Park, H.K.; Lieber, C.M.; *Science* **2001**, 293, 1289
(d) Huynh, W.U.; Dittmer, J.J.; Alivisatos, A.P.; *Science* **2002**, 295, 2425
(e) Collins, P.G.; Arnold, M.S.; Avouris, P.; *Science* **2001**, 292, 706
- [184] (a) Fullam, S.; Cottell, D; Rensmo, H.; Fitzmaurice, D.; *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1430
(b) Shoi, H.; Shim, M.; Bangsaruntip, S.; Dai, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9058
(c) Jiang, K.; Eitan, A.; Schadler, L.S.; Ajayan, P.M.; Siegel, R.W.; Grobert, N.; Mayne, M.; Reyes-Reyes, M.; Terrones, H.; M. Terrones, M.; *Nano Lett.* **2003**, 3, 275
(d) Ellis, A.V.; Vijayamohanan, K.; Goswami, R.; Chakrapani, N.; Ramanathan, L.S.; Ajayan, P.M.; Ramanath, G.; *Nano Lett.* **2003**, 3, 279
- [185] Satishkumar, B.C.; Chapline, M.G.; Vogl, E.M.; Govindaraj, A.; Rao, C.N.R.; *J. Appl. Phys D: Appl. Phys.* **1996**, 29, 3173
- [186] (a) Banerjee, S.; Wong, S.S.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 195
(b) Haremza, J.M.; Hahn, M.; Krauss, T.D.; Chen, S.; Calcines, J.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 1253
- [187] (a) Armstrong, G.; Armstrong, A.; Canales, J.; Bruce, P.; *Chem Commun.* **2005**, 2454
(b) Armstrong, G.; Armstrong, A; Canales, J.; Bruce, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2286
- [188] (a) Spahr, M.; Bitterli, P.; Nesper, R.; Müller, M.; Krumeich, F.; Nissen, H.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1263
(b) Krumeich, F.; Muhr, H.; Niederberger, M.; Bieri, F.; Schnyder, B.; Nesper, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8324
- [189] (a) Rothschild, A.; Frey, G.; Homyonfer, M.; Tenne, R.; Rappaport, M.; *Mat. Res. Innovat.* **1999**, 3, 145-149
(b) Rothschild, A.; Sloan, J.; Tenne, R.; *J. Am. Chem Soc.* **2000**, 122, 5169
(c) Therese, H.; Li, J.; Kolb, U.; Tremel, W.; *Solid State Sci.* **2005**, 7, 67
- [190] Matsui, H.; Pan, S.; Douberly, G. Jr., *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 1683
- [191] Tahir, M.; Théato, P.; Müller, W.; Schröder, H.; Janshoff, A.; Zhang, J.; Huth, J.;

- Tremel, W.; *Chem. Commun.* **2004**, 2848
- [192] Xu, C.; Xu, K.; Gu, H.; Zheng, R.; Liu, H.; Zhang, X.; Guo, Z.; Xu, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9938
- [193] (a) A. Pisera, *Microsc. Res. Technique* **2003**, 62, 312
(b) Tahir, M.; Théato, P.; Müller, W.; Schröder, H.; Borejko, A.; Faiß, S.; Janshoff, A.; Huth, J.; Tremel, W.; *Chem. Commun.* **2005** (DOI: 10.1039/b510113a), in print
- [194] Shankari, S.; Rai, A.; Ankamwar, B.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; *Nature Mater.* **2004**, 3, 482
- [195] (a) Ahmad, A.; Senapati, S.; Khan, M.; Kumar, R.; Sastry, M.; *Langmuir* **2003**, 19, 3550
(b) Sun, Y.; Xia, Y.; *Science* **2002**, 298, 2176
(c) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y.; *Nano Lett.* **2003**, 3, 675
(d) Chen, S.; Carroll, D.L.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 1003
- [196] Shankari, S.; Rai, A.; Ankamwar, B.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; *Nature Mater.* **2004**, 3, 482
- [197] Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D.; Tenne, R.; *Science* **1995**, 267, 222
- [198] Tenne, R.; Homyonfer, M.; Feldman, Y.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3225
- [199] (a) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jungnickel, G.; Frauenheim, T.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 146
(b) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Frauenheim, T.; *Solid State Commun.* **2000**, 115, 635
- [200] O'Connell, M.; Boul, P.; Ericson, L.; Huffmann, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K.; Smalley, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 265
- [201] O'Connell, M.; Bachilo, S.; Huffman, B.; Moore, V.; Strano, M.; Haroz, E.; Rialon, K.; Boul, P.; Noon, W.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R.; Weisman, R.; Smalley, R.E.; *Science* **2002**, 297, 593
- [202] Etzkorn, J.; Therese, H.; Rucker, F.; Zink, N.; Kolb, U.; Tremel, W.; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2372

