

# Synthese und Untersuchung aromatischer Amide und aramidbasierter Blockcopolymere

---

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie am Fachbereich für Chemie,  
Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes  
Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Tobias Walter Schluß

geboren in Mainz

Mainz 2009



Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Datum der mündlichen Prüfung: 9. März 2009



Das Denken allein bewegt nichts,  
sondern nur das auf einen Zweck gerichtete  
und praktische Denken.  
(Aristoteles)



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2005 bis August 2008 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Arbeitskreis von Herrn ... angefertigt.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>I</b>
<b>Kurzdarstellung</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
Aromatische Amide . . . . .	1
Stab-Knäuel-Copolymere . . . . .	5
Charakterisierungsmethoden . . . . .	15
<b>2 Aufgabenstellung</b>	<b>23</b>
<b>3 Oligo-(<i>p</i>-benzamid)e (OPBA)</b>	<b>25</b>
Synthese der OPBA . . . . .	25
Strukturanalyse der OPBA . . . . .	35
Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	50
<b>4 Oligo-(<i>p</i>-benzamid)-basierte Diblock-Copolymere</b>	<b>53</b>
Copolymersynthese . . . . .	54
Untersuchung des Aggregationsverhaltens . . . . .	66
Rasterkraftmikroskopie an OPBA-basierten Copolymeren . . . . .	72
Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	89
<b>5 Responsive Triblöcke</b>	<b>91</b>
Synthese der Polymere . . . . .	91
Charakterisierung des Aggregationsverhaltens . . . . .	96
Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	107
<b>6 <i>p</i>-Phenylenterephthalamide (PTA) - Synthese und Anwendung</b>	<b>111</b>
PTA Oligomere (OPTA) . . . . .	111
OPTA basierte Diblock-Copolymere . . . . .	114
Haftungsuntersuchungen an polymeren Aramid-Fasern . . . . .	119
Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	124

<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>127</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>129</b>
	Allgemein . . . . .	129
	Instrumente . . . . .	129
	Präparation der RKM- und TEM-Proben . . . . .	133
	Vorschriften . . . . .	135
	<b>Literatur</b>	<b>149</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>163</b>

---

# Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ADT	Automated Diffraction Tomography, automatische Beugungstomographie
Å	Angström
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
ber.	berechnet
CCD	Charge Coupled Device
CP-MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMA	N,N-Dimethylanilin
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
ED	Electron Diffraction, Elektronenbeugung
gem.	gemessen
Gew.-	Gewichts-
i.d.R.	in der Regel
incl.	inklusive
insbes.	insbesondere
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time Of Flight
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering
NED	Nano Electron Reflection, Nanoelektronenbeugung
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)

OPBA	Oligo- <i>p</i> -benzamid
OPTA	Oligo- <i>p</i> -phenylenterephthalamid
PCL	Polycaprolacton
PEG	Polyethylenglykol
PI	Polyisopren
PNiPAM	poly-N-Isopropylacrylamid
PMDETA	Pentamethyldiethylentriamin
PPFPMA	Polypentafluorophenylmethacrylat
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PTA	<i>p</i> -Phenylenterephthalamid
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
resp.	respektive
RKM	Rasterkraftmikroskopie
ROP	Ring Opening Polymerization, ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s.o.	siehe oben
sog.	sogenannte(r)
STEM	Scattering Transmission Electron Microscopy, Rastertransmissionselektronenmikroskopie
s.u.	siehe unten
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche
Vol.	Volumen
z.B.	zum Beispiel





---

# Kurzdarstellung

Aromatische Amide mit *para*-Verknüpfung bilden die wohl steifste und härteste Klasse organischer Moleküle. Ihre Oligomere und Polymere sind Materialien mit extremer Stabilität und chemischer Robustheit. Unter Laborbedingungen sind diese Verbindungen jedoch schlecht zu handhaben, und definierte Moleküle sind schwierig zu synthetisieren. Lange Zeit wurden nur Dimere, Polymere oder gemischte Verbindungen mit aliphatischen Bestandteilen hergestellt und untersucht.

In unserem Arbeitskreis wurde erstmals die Synthese kurzer, wohldefinierter Oligomere entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese lösungsbasierte Synthese erweitert, so dass nun längere, *p*-verknüpfte Benzamide bis zum Hepta-(*p*-benzamid) im Multigramm-Maßstab zugänglich sind. Die starke intermolekulare Bindung von Oligo-(*p*-benzamid)en (OPBA) über Wasserstoffbrücken wurde bei genauen Untersuchungen der Einkristalle und feinkristalliner Pulver deutlich.

Die steifen OPBA wurden mit flexiblen Polymeren verknüpft. Die so entstandenen Stab-Knäuel-Copolymere bilden in Lösung interessante supramolekulare Strukturen aus. Neben der Anisotropie der Moleküle leisten dabei besonders die starken, gerichteten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen einen entscheidenden Beitrag zur Überstrukturbildung. Unterschiedliche Stab-Knäuel-Copolymere auf OPBA-Basis wurden synthetisiert und ihre Überstrukturen mit Rasterkraft- und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Ausgehend von diesen Untersuchungen zeigt diese Arbeit unterschiedliche Aggregationsmodelle, welche die Überstrukturbildung beschreiben. Die bevorzugte Bildung der sogenannten Monolayer-Hockey-Puck-Micelle konnte nachgewiesen und die Abhängigkeit der Aggregation von unterschiedlichen Faktoren wie Blocklänge und Endgruppen näher untersucht werden. Die Aggregation PEG-OPBA basierter Stab-Knäuel-Copolymere über längere Zeiträume wurde untersucht und die Überstrukturbildung beschrieben.

Ausgehend von den OPBA-basierten Stab-Knäuel-Copolymeren wird gezeigt, wie die stark aggregierenden Copolymere mit weiterer Funktionalität, z.B. thermoresponsivem Verhalten, kombiniert werden können. Dazu wird erstmals die Synthese von PEG-OPBA-PNiPAM Triblock-Copolymeren beschrieben. Nach der Umwandlung des Diblockcopolymers in einen

Makroinitiator für „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) wurde PNiPAM als dritter Block über ATRP anpolymerisiert. Die Temperaturabhängigkeit der neuen Triblock-Polymere in wässriger Lösung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Rasterkraftmikroskopie (RKM) untersucht und mit einem PEG-PNiPAM-Diblock-Copolymer ohne OPBA-Block verglichen. Auf Basis dieser Untersuchungen werden Aggregationsverhalten und thermisches Verhalten in Lösung erklärt.

Besonders Oligo-*p*-phenylen-terephthalamide (OPTA) haben einen Bezug zu technischen Anwendungen, da ihre polymeren Analoga als Fasermaterialien wie Kevlar und Twaron weit verbreitet sind. Um eine Brücke zwischen Grundlagenforschung und konkreter Anwendung zu schaffen, wurde eine Synthese zur Herstellung von OPTA definierter Länge entwickelt. Monodisperse PTA-Stabblöcke wurden lösungsbasiert an einem PEG-Knäuel aufgebaut, um das Aggregationsverhalten dieser neuen Stab-Knäuel-Copolymere mit den OPBA-basierten Strukturen zu vergleichen. Darüber hinaus wurde ihr Adhäsionsverhalten an kommerziellen PTA-Fasern rasterkraftmikroskopisch untersucht.



---

# 1 Einleitung

## Aromatische Amide

Aromatische Amide zählen zu den steifsten organischen Verbindungen, die in der Literatur bekannt sind.<sup>[1,2]</sup> Ihre Polymere finden in Industrie und Technik als kommerziell verfügbare Fasern wie Nomex, Kevlar oder Twaron weithin Verwendung (Abb. 1.0.1).<sup>[3-5]</sup> Ein erstes Patent wurde schon 1962 von DuPont angemeldet.<sup>[6]</sup> Seit Beginn der 1970er Jahre werden die Polymere eingehender erforscht. Dabei waren zunächst ihre mechanischen Eigenschaften von Interesse.<sup>[7]</sup> Im Gegensatz zur Synthese aliphatischer Amide ist es nicht ohne weiteres möglich, ein aromatisches Amin direkt mit der freien Säure umzusetzen, da der aromatische Ring die Elektronendichte am Stickstoff durch Resonanzstabilisierung stark verringert.

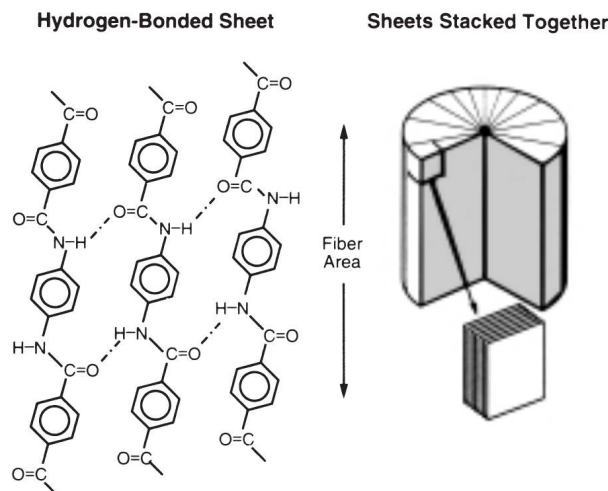


Abbildung 1.0.1: Oligoaramidfaser: Wasserstoffbrücken stabilisieren die radial gepackten Amid-Stränge.<sup>[8]</sup>

Die Synthese erfolgte daher mittels Polykondensation von *p*-Phenyldiamin mit Terephthalsäuredichlorid. Später gelangen auch Polymerisationen, bei welchen die freie Säure eingesetzt wurde, unter Zusatz unterschiedlicher Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphit ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) oder Phosphoroxychlorid ( $\text{POCl}_3$ ) sowie von organischen Basen wie Pyridin oder Imidazol.<sup>[9-11]</sup> Bereits bei niedrigem Polymerisationsgrad sind sie nur dann noch

löslich, wenn die Lösungsmittel die Ausbildung von Wasserstoffbrücken deutlich verringern wie beispielsweise DMAc, DMF oder NMP, denen Metallsalze zugesetzt wurden. 1975 wird erstmals die Verwendung von Lithiumchlorid (Yamazaki) oder Calciumchlorid (Higashi) unter Zusatz von Triphenylphosphit zur Herstellung vollständig aromatischer Polyamide beschrieben.<sup>[12]</sup> Poly-(*p*-benzamid)e lassen sich bspw. aus *p*-Aminobenzoesäurechloridhydrochlorid,<sup>[13]</sup> aus *p*-Aminosulfinylbenzoesäurechlorid<sup>[1]</sup> oder aus *p*-Aminobenzoesäure in Gegenwart von Kupplungsreagenzien herstellen.<sup>[14]</sup> Poly-(*p*-terephthalamid)e erhält man aus der Polykondensation von *p*-Phenylendiamin mit Terephthalsäure oder Terephthalsäurechlorid unter vergleichbaren Bedingungen.<sup>[15,16]</sup>

Ihre hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften erlangen sie durch hohe Kristallinität, die von starken intermolekularen Wasserstoffbrücken hervorgerufen wird. Unter Laborbedingungen jedoch sind *para*-verknüpfte Aramide aufgrund ihrer hohen Rigidität und schlechten Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln schwierig zu handhaben.<sup>[2]</sup> Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb sie unvorteilhaft zur Verwendung in der Synthese sind und warum sie bisher noch nicht umfassender erforscht wurden. In den frühen Jahren der Aramid-Chemie wurden in erster Linie Fasern auf ihre mechanischen Eigenschaften<sup>[8]</sup> oder thermische Stabilität hin untersucht.<sup>[8]</sup> So zersetzen sich Polyaramidfasern bei ca. 500 °C, noch bevor sie schmelzen.<sup>[2,17]</sup> Schon früh wurden polymere Aramidfasern kristallographisch untersucht, darunter Kevlar und Poly-(*p*-benzamid).<sup>[18,19]</sup> Für konkrete Anwendungen waren ihre Steifigkeit und mechanischen Eigenschaften von Interesse,<sup>[20-22]</sup> was durch die große Anzahl von Patenten,<sup>[23]</sup> die sich auf Polyamide beziehen, untermauert wird. Publikationen zu kürzeren oligomeren Aramiden sowie deren Struktur sind dagegen in der Literatur bisher kaum zu finden. Ein erst kürzlich erschienener Artikel beschreibt bspw. unterschiedliche Kristallstrukturen der relativ leicht zugänglichen Oligo-*p*-Phenylterephthalamid-Trimere sowie endgruppenmodifizierter Analoga.<sup>[24]</sup> Auf dem Gebiet aromatischer Amide gibt es auch heute noch zahlreiche offene Fragen, eine Herausforderung für die Forschung. Analyse und Charakterisierung von *p*-Aramiden bedürfen eines höheren Aufwands als viele andere aromatische Verbindungen. Durch ihre besonderen Eigenschaften wie Temperaturbeständigkeit oder hohe Steifigkeit - polymere Aramidfasern haben sogar in Schwefelsäure eine Persistenzlänge von über 40 nm<sup>[2]</sup> - bergen sie zudem großes Potential für die Anwendung in der makromolekularen Chemie. Sie können aufgrund ihrer Rigidität als Stäbe betrachtet werden, die durch diese konformative Eigenschaft neue Eigenschaften z.B. in Copolymeren induzieren und zudem über einzigartige chemische Wechselwirkungen durch ausgedehnte, gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen zu einer erhöhten Stabilität supramolekularer Strukturen beitragen. Diese herausragenden Merkmale sind die Hauptgründe, Oligoaramide im Rahmen dieser Arbeit zu verwenden und näher zu untersuchen.

Die grundlegende Synthese und Analyse kurzer Oligo-*(p*-benzamid)e (OPBA) wurden von unserer Gruppe bereits veröffentlicht.<sup>[25]</sup> Die Möglichkeit, gut lösliche und damit vielseitig verwendbare Vorstufen aromatischer Amide zu erhalten, spielte von Beginn unserer Forschung an eine wichtige Rolle. Die besonderen Eigenschaften der OPBA beruhen auf ihrer Steifigkeit, welche durch starke, gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen noch unterstützt wird (Abb. 1.0.2). Nähere Untersuchungen insbesondere zu Struktur und Anordnung der reinen Oligo-*(p*-benzamid)e standen noch aus und bilden einen wichtigen Bestandteil dieser Arbeit. Die umfassende Charakterisierung der freien Aramid-Moleküle ist später zum besseren Verständnis des Aggregationsverhaltens in polymeren Diblöcken und komplexeren Molekülen von besonderer Bedeutung.

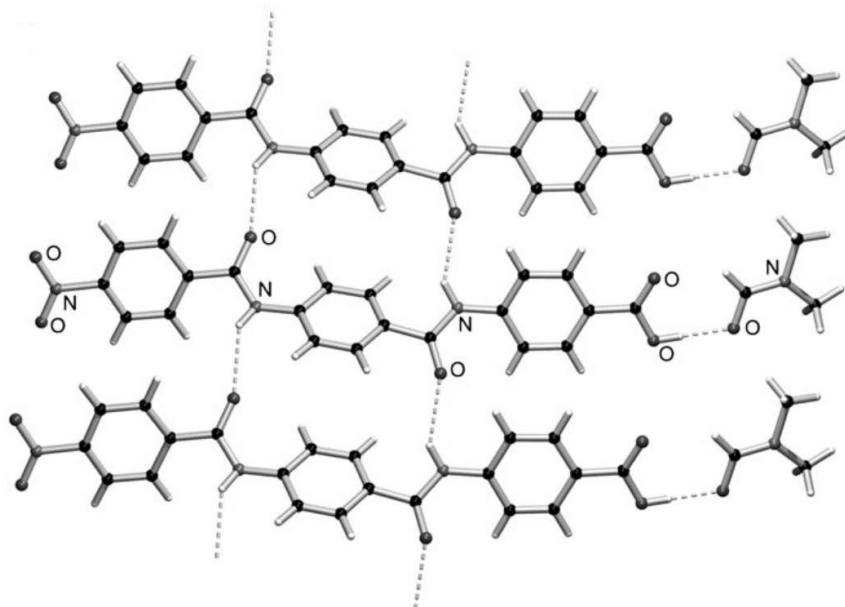


Abbildung 1.0.2: Die Darstellung zeigt die Kristallstruktur eines OPBA-Trimers und die Verknüpfung mit benachbarten Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen; das in der Struktur enthaltene DMF-Molekül sättigt die Carboxylgruppe über eine Wasserstoffbrückenbindung ab.<sup>[26]</sup>

Neben den Oligo-*(p*-benzamid)en sind Oligo-*(p*-phenylenterephthalamid)e (PTA) von besonderem Interesse, da sie größere praktische Bedeutung haben. Sie entsprechen in ihrer Struktur den kommerziell verfügbaren PTA-Fasern, sind genaugenommen deren oligomere Analoga. Im Gegensatz zu OPBA, deren Grundeinheit aus der 4-Aminobenzoesäure abgeleitet werden kann und die somit eine AB Struktur aufweist, alterniert in OPTA die Struktur des *p*-Phenylendiamin mit dem Motiv der Terephthalsäure, so dass die Moleküle eine A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Grundstruktur aufweisen (Abb. 1.0.3).

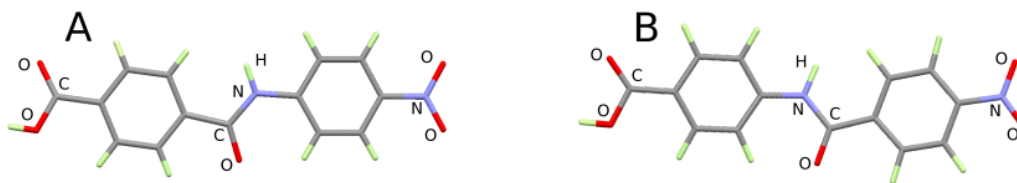


Abbildung 1.0.3: Kristallstrukturen des OPBA-Dimers (A) sowie des OPTA-Dimers (B); deutlich zu erkennen ist der kleine, aber entscheidende Unterschied der Stellung der Amid-Bindung.

In der Literatur werden PTA-Oligomere nur selten beschrieben. Werden sie in Copolymeren eingesetzt, handelt es sich dabei meist um trimere Einheiten des ABA-Typs aus Terephthalsäure und *p*-Phenylendiamin, die synthetisch leicht zugänglich, jedoch zur Ausbildung längerer oligomerer PTA ungeeignet sind. Nur eine AB Wiederholeinheit eignet sich, um oligomere PTA definierter Länge aufzubauen und diese anschließend zum Aufbau wohldefinierter Stab-Blöcke in Copolymersystemen nutzen zu können. *N*-(4-Aminophenyl)terephthalsäure wurde in der Literatur bereits beschrieben<sup>[27]</sup> und wird dort über teure Ausgangssubstanzen synthetisiert, welche selbst nur mit niedriger Ausbeute hergestellt werden könnten. Auch PTA-basierte Stab-Knäuel Copolymere sind bekannt. So beschäftigten sich einzelne Publikationen mit der Synthese alternierender PTA-basierter Stab-Knäuel-Multiblockpolymere<sup>[28,29]</sup> oder mit aramid-terminierten, segmentierten Blockcopolymeren.<sup>[30]</sup> Jedoch sind Polymere mit längeren, insbesondere definiert monodispersen OPTA-Blöcken bislang nicht beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine kostengünstige Synthese wohldefinierter oligomerer PTA entwickelt und zusammen mit der Syntheseroute für PTA-basierte Stab-Knäuel-Copolymere publiziert.<sup>[31]</sup> Bis heute werden Möglichkeiten gesucht, polymere PTA so zu funktionalisieren, dass andere Polymere daran gut haften und eine modifizierte Faser so besser mit abgestimmten Werkstoffen wechselwirken kann.

Aramidfasern werden bereits in unterschiedlichen Polymermischungen und Compositen verwendet, bspw. in Verbindung mit Epoxidharzen,<sup>[32–36]</sup> Polyolefinen<sup>[36,37]</sup> oder Polyestern,<sup>[38]</sup> um deren mechanische Eigenschaften hinsichtlich Zug-, Schlag- und Stossfestigkeit zu verbessern. Dazu werden Fasern unterschiedlicher Länge von kurzen Bruchstücken bis hin zu langen Bündeln oder auch Gewebe eingesetzt. Es existieren zahlreiche Ansätze, die Adhäsion von Polymermatrix und Aramidfaser zu verbessern wie physikalische Vorbehandlung,<sup>[39–42]</sup> Zugabe von Kupplungsagenzien<sup>[43]</sup> oder chemische Modifikation der Fasern,<sup>[44–46]</sup> aber auch, wie kürzlich gezeigt, der Einbau von Aramidsegmenten in ein Polymerrückgrat sowie deren Verwendung als Polymerendgruppen.<sup>[30]</sup> Dabei zeigen chemisch modifizierte Fasern das beste Adhäsionspotential, da andere Stoffe (z.B. Polymere) kovalent oder über starke ioni-

sche Wechselwirkungen gebunden werden können. Die Modifikationen verändern jedoch die Aramid-Faser, so dass sie ihre eigentliche Struktur und damit einen Teil ihrer gewünschten Eigenschaften einbüßen kann. In Composit-Materialien spielen die Wechselwirkung zwischen Faser und Polymer eine entscheidende Rolle. Besonders die Benetzbarkeit der Faser mit der Matrix, d.h., ihre Misch- bzw. Durchdringbarkeit tragen stark dazu bei, dass die Fasereigenschaften wie Zug- und Abriebfestigkeit der Aramidfaser optimal auf das Composit-Material übertragen werden.<sup>[47]</sup> Sind Matrix und Faser nicht kompatibel, so können die Fasern im Polymer rutschen, und die nur schwachen Van der Waals-Wechselwirkungen sind nicht in der Lage, Kräfte auf die belastbare Faser zu übertragen.<sup>[48]</sup>

Der enge Bezug von PTA zu konkreten Anwendungen war Anlass, im Rahmen dieser Arbeit über Aggregationsverhalten und Überstrukturbildung hinaus auch das Adhäsionsverhalten der OPTA-basierten Copolymere an polymeren PTA-Fasern zu betrachten. Dass das Thema in industrieller und industrienaher Forschung auch heute noch von Interesse ist, zeigt eine aktuelle Publikation zu der Thematik.<sup>[32]</sup>

## Stab-Knäuel-Copolymere

Blockcopolymer bilden eine wichtige Klasse polymerer Verbindungen, denn sie vereinen Eigenschaften unterschiedlicher Homopolymere in einem Material.<sup>[49]</sup> Über kovalente Bindungen sind zwei oder mehr Polymerblöcke miteinander verbunden (Abb. 1.0.4). Diblock-Copolymere gehören zu den grundlegenden Vertretern, von denen insbesondere Knäuel-Knäuel Diblock-Copolymere bereits umfassend untersucht sind.

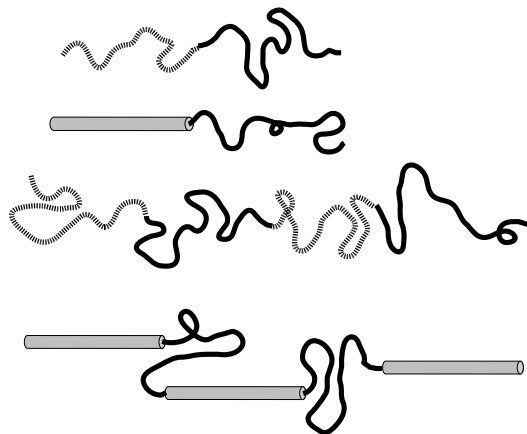


Abbildung 1.0.4: Grundtypen linearer Blockcopolymerer; zunehmend interessant werden Polymere, die konformativ steife Segmente enthalten, da sie eine Vielzahl supramolekularer Strukturen ausbilden können.

Ihr Phasenverhalten kann allgemein beschrieben werden,<sup>[50]</sup> wiederkehrende Festphasen-

strukturen sind literaturbekannt,<sup>[51]</sup> und auch ihr Lösungsverhalten wurde eingehend untersucht.<sup>[52]</sup> Zu den unterschiedlichen Strukturen, die diese Polymere in der Bulkphase ausbilden können (Abb. 1.0.5), gehören u.a. Lamellen (L), hexagonal gepackte Zylinder (H), kubisch flächenzentrierte Kugelpackungen (Q), dichtest gepackte Kugeln (C) und gyroide Strukturen (G).<sup>[49]</sup>

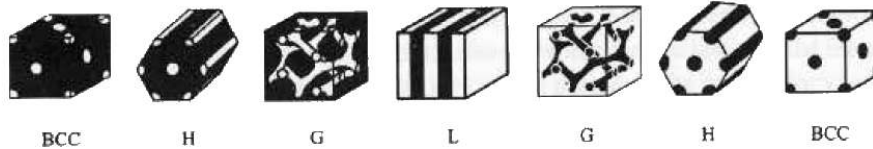


Abbildung 1.0.5: Supramolekulare Strukturen von Blockcopolymeren in der Bulkphase<sup>[51]</sup>

Ihre Selbstaggregation steht in direktem Zusammenhang mit der Phasenseparation der unterschiedlichen Polymerblöcke. Diese kann durch amphiphiles Verhalten hervorgerufen werden, d.h., durch hydrophile Eigenschaften des einen und hydrophoben Charakter des anderen Blocks. Auch kann bei Polymerblöcken mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) eine Temperaturänderung die Phasenseparation hervorrufen.<sup>[53]</sup> Durch die kovalente Bindung der beiden ungleichen Polymere können sie sich nicht vollständig, d.h., nicht makroskopisch trennen. Dies führt zu einer hohen Mischungsenthalpie, und das Streben nach dem Zustand geringst möglicher Energie ( $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ ) führt dabei zur Mikrophasenseparation. Das Phasendiagramm von Knäuel-Knäuel-Blockcopolymeren (Abb. 1.0.6) wurde bereits theoretisch beschrieben<sup>[50]</sup> und anhand vieler praktischer Beispiele bestätigt. Das Produkt  $\chi N$  aus Flory-Huggins Parameter  $\chi$  (gegenseitige Wechselwirkungen der Polymerblöcke) und Polymerisationsgrad ( $N = N_A + N_B$ ) ist gegen den Volumenanteil ( $f_A = 1 - f_B$ ) aufgetragen. Das Produkt  $\chi N$  ist dabei ein Maß für die Mikrophasenseparation.<sup>[52]</sup>

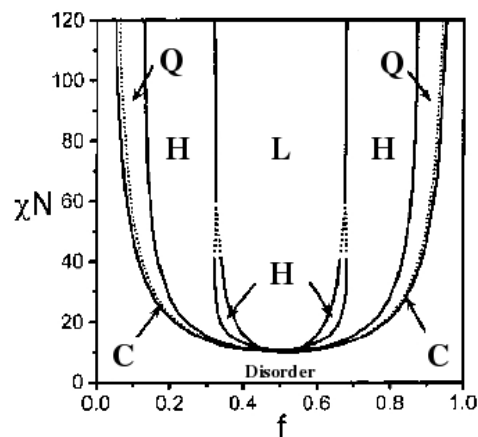


Abbildung 1.0.6: Phasendiagramm von Knäuel-Knäuel Copolymeren<sup>[50]</sup>

In dem Phasendiagramm werden drei Bereiche unterschieden.<sup>[54]</sup> Im Bereich  $\chi N \leq 10$  kommt es aufgrund der geringen Wechselwirkungen bzw. der geringen Länge eines der Blöcke zu keiner geordneten Struktur (WSL, weak segregation limit). Hier ist die Entropie des Systems die bestimmende Größe. Der Übergang des ungeordneten Bereichs zu den mikrophasenseparierten Regionen wird als ODT (order disorder transition) bezeichnet. Der Bereich  $10 < \chi N \leq 50$  zeichnet sich durch eine mittelstarke Trennung der Blöcke aus (ISR, Intermediate segregation region). Eine starke Trennung der Polymerknäuel erfolgt für  $\chi N > 50$  (engl. strong segregation limit). Hier ist die Separation nur noch abhängig vom Volumenanteil  $f$  der Blöcke. Die Temperatur hat keinen Einfluss mehr auf die Selbstorganisation. Der Einfluß der Entropie auf das System ist sehr gering, und die Mischungsenthalpie wird zur dominierenden Größe. Durch das Streben des Systems nach einem energetischen Minimum kommt es zur lokalen Entmischung der unterschiedlichen Polymerblöcke, der sog. Mikrophasenseparation. Dabei verringern sich die Grenzflächen der inkompatiblen Blöcke und gleiche, kompatible Polymerblöcke lagern sich zusammen (die Enthalpie verringert sich), sind aber in ihrer Anordnung durch den anderen Block eingeschränkt (Entropie verringert sich), wodurch sich je nach Anteil der verschiedenen Blöcke unterschiedliche Strukturen ergeben (vgl. Abb. 1.0.5).<sup>[55]</sup>

In den vergangenen Jahren wurden Stab-Knäuel Copolymere für die Wissenschaft zunehmend interessant. Wie die Knäuel-Knäuel-Copolymere vereinen sie die verschiedenen Eigenschaften der Einzelblöcke in einem Molekül, was wie bei Knäuel-Knäuel-Copolymeren beispielsweise zu hydrophob-hydrophilen Wechselwirkungen und so auch zu Mikrophasenseparation führen kann. Dabei kommt es zu attraktiven Kräften zwischen gleichartigen Polymerblöcken, die sich bevorzugt zusammenlagern, um ihre Energie (freie Enthalpie) zu minimieren, während repulsive Kräfte auf chemisch inkompatible Blöcke wirken. Da jedoch beide Blöcke untrennbar miteinander verknüpft sind, können sie sich nicht makroskopisch trennen, sondern bilden kleinere Domänen im Material bzw. aggregieren zu speziellen, energetisch günstigen Strukturen (Micellen, Vesikel) in Lösung. Hinzu kommt bei Stab-Knäuel-Copolymeren die Steifigkeit des Stab-Blocks, eine grundlegende Eigenschaft, die sie von den Knäuel-Knäuel-Diblocken unterscheidet. Dieser konformativ steife Block kann dabei aus einer helicalen Struktur wie einem Polypeptid,<sup>[56]</sup> Polyisocyanat,<sup>[57]</sup> Polyisocyanid,<sup>[58]</sup> Polycarbodiimid<sup>[59]</sup> oder einem  $\pi$ -konjugierten Polymer darunter Poly(*p*-phenylene),<sup>[60]</sup> Polythiophene<sup>[61-63]</sup> oder Poly(phenylchinoline)<sup>[64]</sup> bestehen. Er führt dazu, dass neben einer chemischen Inkompatibilität der Blöcke auch sterische Aspekte bei der Überstrukturbildung von Bedeutung sind. Ein wichtiger Faktor ist die bevorzugte anisotrope Anordnung der Stäbe, die oftmals kristalline oder flüssigkristalline Phasen ausbilden.<sup>[52]</sup> Hinzu kommen oft die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den steifen Molekülsegmenten in Form von Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[65]</sup> oder auch Coulomb Wechselwirkungen,<sup>[66]</sup> die

diesen Effekt verstärken. Auch Stab-Knäuel-Copolymere zeigen amphiphiles Verhalten. Die Unmischbarkeit der Knäuel mit den Stabblöcken erlaubt eine Mikrophasenseparation bereits bei sehr geringem Polymerisationsgrad (Oligomeren).<sup>[52]</sup> Die Ordnung der Stäbe bedingt auch eine höhere Ordnung der Knäuel im Bereich der Phasengrenze und damit einen Entropieverlust. Die Ausbildung von Nanostrukturen ist die Folge. Die Anisotropie der Stäbe trägt entscheidend dazu bei, dass bei Stab-Knäuel-Copolymeren neben den auch bei Knäuel-Knäuel-Copolymeren bekannten Strukturen viele weitere und manchmal unerwartete Strukturen gefunden wurden. Schichtstrukturen,<sup>[57]</sup> Pfeilspitz- oder Zickzack-Motive<sup>[67]</sup> und sogar doppelt hexagonale Formen<sup>[68]</sup> fanden sich in der Festphase, während in Lösung vorwiegend Micellen<sup>[69]</sup> oder Vesikel,<sup>[70–73]</sup> aber auch Bandstrukturen<sup>[74]</sup> zu beobachten waren.

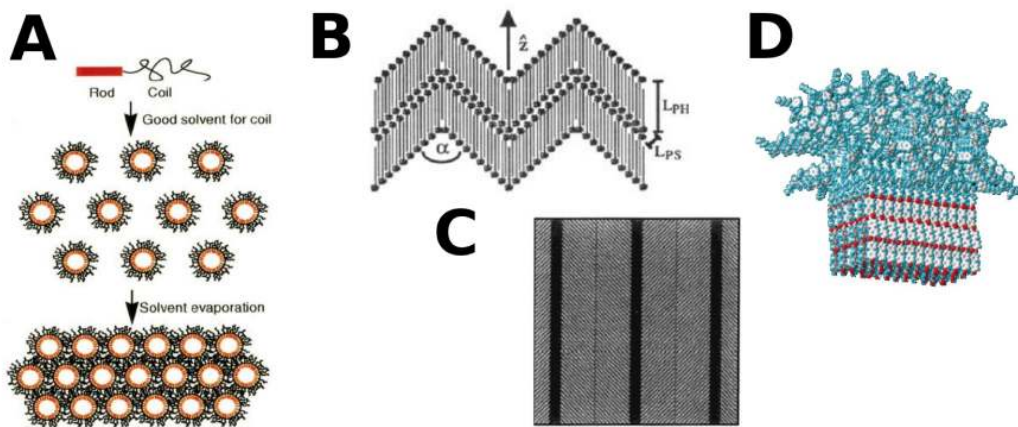


Abbildung 1.0.7: Verschiedene Strukturen, die von Stab-Knäuel-Copolymeren gebildet werden; man findet u.a. Vesikel (A),<sup>[75]</sup> Zick-Zack- (B) bzw. Pfeilspitzstrukturen (C),<sup>[67]</sup> aber auch komplexe, pilzförmige Aggregate (D).<sup>[76]</sup>

Von besonderem Interesse sind Stab-Knäuel-Copolymere mit oligomerem Stab-Block, da sie besonders kleine Strukturen im Nanometerbereich auszubilden vermögen, was mit Knäuel-Knäuel Copolymeren bzw. Stab-Knäuel-Copolymeren mit polymerem Stab-Block nicht möglich ist. Man hat bereits eine Vielzahl von Strukturen gefunden, und es existieren verschiedene theoretische Modelle,<sup>[77–79]</sup> die das Auftreten bestimmter Strukturen erklären. Aufgrund der komplexen Verhältnisse fehlt jedoch bisher eine umfassende Theorie. Untersuchungen an Stab-Knäuel-Copolymeren mit oligomerem Stab-Block haben gezeigt, welche Strukturvielfalt möglich ist. So wiesen Stupp et al. an einer Reihe von Stab-Knäuel-Copolymeren, die auf oligomeren aromatischen Estern basieren, je nach Beschaffenheit des steifen Polymerblocks ausgedehnte Bandstrukturen<sup>[80]</sup> oder pilzförmige Aggregate nach.<sup>[76]</sup> Lee et al. haben supramolekulare Stäbchenbündel<sup>[81]</sup> sowie supramolekulare Reaktoren<sup>[82]</sup> beschrieben. Besondere Aufmerksamkeit widmeten Meijer et al. der spektroskopischen



Untersuchung von Stab-Knäuel-Architekturen, die auf chiral substituierten, elektroaktiven,  $\pi$ -konjugierten Oligomeren basieren.<sup>[83]</sup> Häufig wechselwirken die Stabblöcke über relativ schwache  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Für die Erhöhung der Aggregationskonstante in Lösung oder der Phasenstabilität in der Festphase sind jedoch stärkere, nicht kovalente Wechselwirkungen wie ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken wünschenswert.

Aufgrund ihrer starken, intermolekularen Wechselwirkungen und ihrer Rigidität sind steife Oligoamide zur Verwendung in Stab-Knäuel-Copolymeren und damit zur Ausbildung supramolekularer Strukturen optimal geeignet. Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit habe ich eine Reihe von Oligo-(*p*-benzamid)-*b*-*poly*-ethylenglykol-monomethylethern (PEG-OPBA(*n*)) näher untersucht, welche über starke, gerichtete Wasserstoffbrücken verfügen, die für die Ausbildung stabiler Überstrukturen verantwortlich sind. Es konnten sog. Hockeypuck-Micellen mittels Rasterkraftmikroskopie visualisiert und ihre Existenz in Lösung mittels Lichtstreuung nachgewiesen werden (Abb. 1.0.8).<sup>[84]</sup>

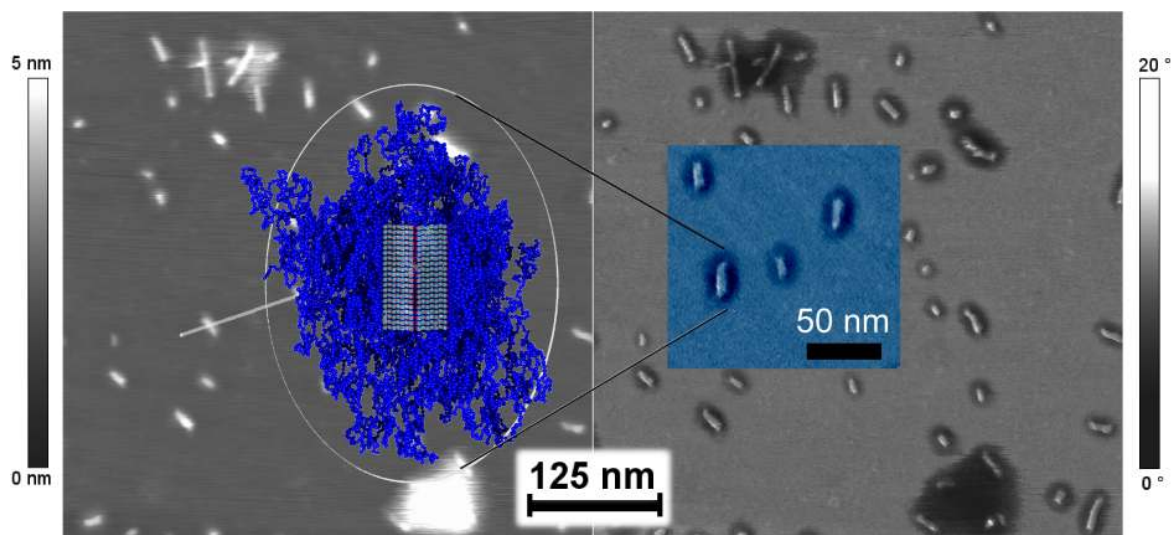


Abbildung 1.0.8: Hockeypuck-Micellen auf Glimmer, RKM Aufnahmen der Aggregate von PEG-OPBA(7)-Stab-Knäuel-Diblock-Copolymeren<sup>[26]</sup>

Diese spezielle Form der Micellen, wie sie in Abb. 1.0.9 dargestellt sind, wurde erstmals von Williams und Fredrickson erwähnt,<sup>[78]</sup> die auf Grundlage energetischer Berechnungen von Semenov und Vasilenko<sup>[77]</sup> ein Phasendiagramm entwickelten, welches das bevorzugte Aggregationsverhalten von Stab-Knäuel-Copolymeren in Substanz beschreibt. Diese bestehen aus einem steifen Segment, dessen Durchmesser  $d$  sehr viel kleiner ist als seine Länge  $L$ , sowie einem flexiblen Knäuel, dessen Persistenzlänge deutlich unter der des steifen Blocks liegt. Chemische Inkompatibilität der beiden Blöcke ist eine wichtige Voraussetzung in dem Modell. Die Stabblöcke bilden dabei eine Scheibe (Puck), und die Knäuel formen

darüber eine Halbkugelschale mit konstanter Oberflächendichte. Ihre Ausdehnung erfolgt dort zunächst gestreckt, um die Wechselwirkung der inkompatiblen Blöcke zu minimieren; ausserhalb dieser Halbkugel folgen sie einem radialen Verlauf, als gingen sie von vom Mittelpunkt des Kerns aus. Genaugenommen kann dieses Modell nicht uneingeschränkt auf Lösungsstrukturen übertragen werden; dennoch entsprechen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere exakt den beschriebenen Typen, und auch die beobachteten Aggregate gleichen den erwähnten Strukturen, so dass der Begriff der Hockey-Puck Micelle übernommen werden kann.

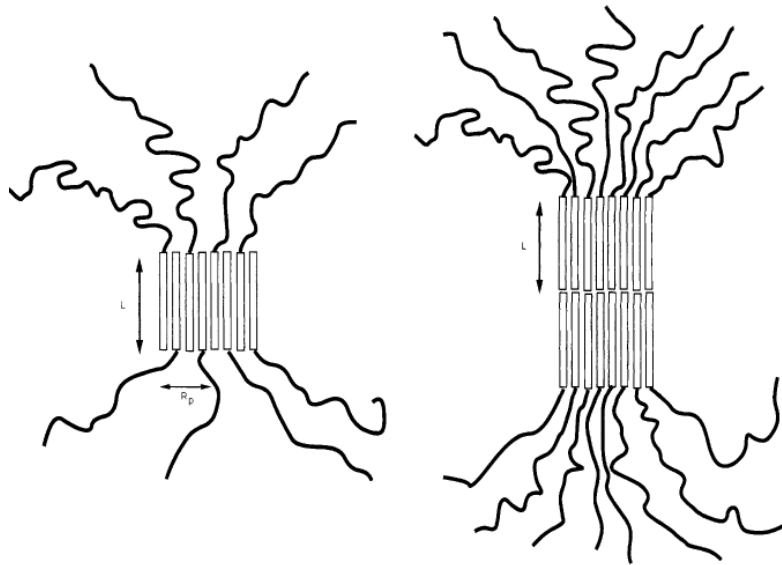


Abbildung 1.0.9: Ein- und zweilagige Form der Hockey-puck Micelle<sup>[78]</sup> nach Williams und Fredrickson; in ihren Überlegungen hängt die Form der Micelle massgeblich von der Volumenfraktion der Polymere ab, chemische Faktoren werden nicht betrachtet.

Dass neben dem steifen Block auch andere Faktoren Einfluß auf das Verhalten der Copolymere in Lösung haben können, wird im Rahmen dieser Arbeit deutlich. Durch Variation der Endgruppe am *N*-Terminus des OPBA-Blocks wurden Einflüsse auf das Aggregationsverhalten der Copolymere studiert. Dort bot sich ebenfalls die Möglichkeit, kontrastgebende Gruppen zur besseren Abbildung mit dem Transmissionselektronenmikroskop einzuführen oder Fluoreszenzlabel zur einfacheren Bestimmung der Micellkonzentration anzubinden. Auch die Variation des lösungsvermittelnden Knäuelblocks auf das Lösungs- und Aggregationsverhalten wurde untersucht.

Außer Stab-Knäuel Diblock-Copolymeren mit AB-Struktur sind auch Triblocke mit ABA- oder ABC-Struktur sowie Multiblock-Copolymere mit  $(AB)_n$ -Wiederholeinheit in der Literatur beschrieben.<sup>[85]</sup> Im Fall linearer ABC Triblock-Copolymere mit einem Stab-Block

sind drei unterschiedliche Anordnungen der Blöcke möglich. Bekannt sind Knäuel-Knäuel-Stab Copolymere,<sup>[86]</sup> Stab-Knäuel-Stab Copolymere<sup>[87]</sup> und schließlich Knäuel-Stab-Knäuel Copolymere.<sup>[88]</sup>

## Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen

### Aufbau von Stab-Knäuel-Copolymeren

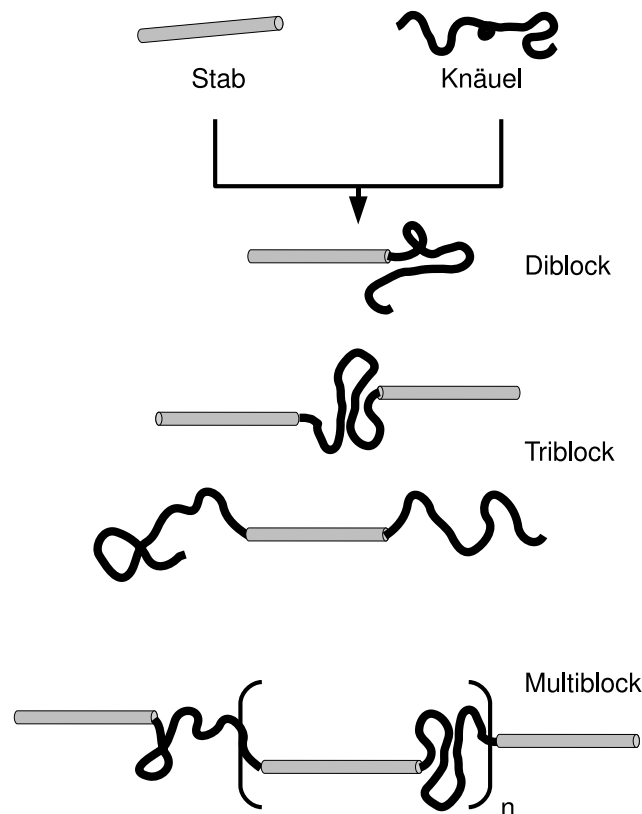


Abbildung 1.0.10: Stab-Knäuel Copolymere bestehen aus rigiden und flexiblen Teilen, die deutlich verschiedene Eigenschaften besitzen.

Der Aufbau von Blockcopolymeren ist auf verschiedene Weise möglich. So können die Blöcke nacheinander mittels lebender Polymerisationen polymerisiert, oder fertige Homopolymere können miteinander verknüpft werden,<sup>[85]</sup> oder aber man kombiniert beide Methoden beispielsweise zum Aufbau von Triblock-Copolymeren. Auch um OPBA basierte Copolymere aufzubauen, sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Die Verwendung von steifen Molekülen in synthetischen Abläufen ist jedoch häufig erschwert, da insbesondere längere Oligomere ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt aufweisen. Ein gängiges Verfahren, mit ihnen zu arbeiten, ist die Einführung funktioneller, lösungsvermittelnder End- oder Seitengruppen. So werden oftmals lange Alkylketten verwendet, oder es werden polare bzw. geladene

Gruppen eingeführt.<sup>[85]</sup> Bei vielen Stab-Knäuel-Copolymeren übernimmt der Knäuelblock diese Aufgabe, so auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen OPBA-basierten Copolymeren. Für den Aufbau monodisperser Blöcke ist es zudem wünschenswert, auch längere monodisperse Blöcke in wenigen Stufen zu synthetisieren. Eine schrittweise Verlängerung des Stab-Blocks um jeweils eine Einheit ist synthetisch sehr aufwändig und führt dabei zu geringeren Ausbeuten. Daher wird hier eine Methode eingesetzt, die lange, monodisperse OPBA in Imidoylchloride überführt, um in wenigen Stufen Blöcke definierter Längen aufbauen zu können. Dieser Weg des polymeranalogen Aufbaus der Copolymere in Lösung bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Vorgehensweisen. So sind große Mengen Substanz zugänglich, und Synthesen sowohl der Vorstufen als auch der späteren Blockcopolymeren lassen sich im Multigramm-Maßstab durchführen. Die Ausgangsverbindungen sind günstig und können einfach gelagert werden. Nachteilig sind die lange Synthesedauer der Vorstufen sowie die langwierige Aufarbeitung der Polymere. Aus diesem Grund werden in unserer Gruppe auch andere Ansätze verfolgt. Bei der geträgerten Copolymersynthese findet der Aufbau des OPBA an einem lösungsvermittelnden Polystyrolharz statt.<sup>[89]</sup> Der Polymerblock wird vor der Abspaltung des Aramids vom Harz z.B. mittels „Click“-Reaktion<sup>[90]</sup> angebunden. Bei dieser Methode müssen die eingesetzten Monomere zuvor mit teuren Reagenzien geschützt werden. Die Mengen an Copolymer sind deutlich niedriger und liegen weit unter einem Gramm. Die Automatisierung dieser Synthese bietet jedoch den Vorteil, dass eine zeitraubende manuelle Aufarbeitung entfällt.<sup>[91]</sup> Auch durch gezielte Einführung und Variation der Schutz- und Seitengruppen können längere oligomere Blöcke in Lösung aufgebaut werden, die sich im Anschluß ebenfalls durch „Click“-Reaktion<sup>[90]</sup> an ein Polymer kuppeln und entschützen lassen. Auch diese Methode ist zeitintensiv, und die Ausbeuten sind niedrig. Hohe Ausbeuten liefert eine automatisierte Synthese in technischem Maßstab, bei welcher auch der praktische Aufwand gering ist.<sup>[92]</sup> Hierbei weisen die Blöcke jedoch eine Längenverteilung auf, d.h., ein monodisperser Aufbau ist nicht möglich.

### Ringöffnende Polymerisation

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden auf unterschiedliche Weisen hergestellt; so wurde ringöffnende Polymerisation (ROP - Ring Opening Polymerization) verwendet, um Poly- $\epsilon$ -caprolacton herzustellen. Dieses Polymer schien geeignet, da sich die terminale Hydroxylgruppe anbot, um über Säurechloride die OPBA anzubinden. Außerdem konnten durch geeignete Wahl des Initiatormoleküls verschiedene Endgruppen am Beginn der Polymerkette eingeführt werden. Bei der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton wurde Zinkoktoat, also Zinn-bis-(2-ethylhexanoat), als Katalysator eingesetzt, ein weit verbreiteter Katalysator für die Polymerisation von Lactonen und Lactiden.<sup>[93]</sup> Neben diesem sind auch eine Reihe weiterer Katalysatoren bekannt, die auf Aluminium, Titan<sup>[94]</sup> oder auch Bismut<sup>[95]</sup>

basieren. In Abb. 1.0.11 ist der Mechanismus der Polymerisation gezeigt, wie er von Penczek vorgeschlagen<sup>[96]</sup> und später von Kricheldorf bestätigt wurde.<sup>[97]</sup>

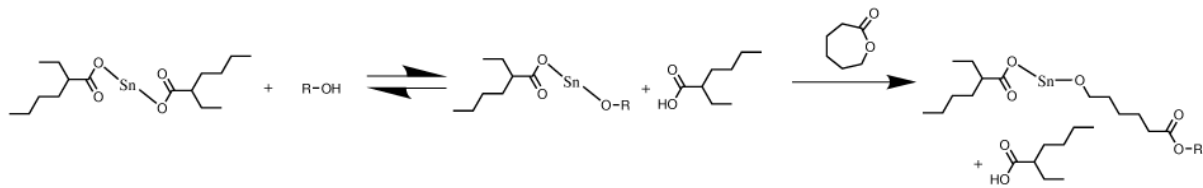


Abbildung 1.0.11: Koordinations-Insertions-Mechanismus: rascher Austausch eines Liganden am  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ; das Zinnalkoxid startet die Polymerisation; das Monomer insertiert in die Zinn(II)-Sauerstoffbindung.

### Anionische Polymerisation

Weitere flexible Knäuel-Blöcke wurden in unserem Arbeitskreis über anionische Polymerisation hergestellt. In Abb. 1.0.12 ist symbolisch die Synthese des Polystyrols mit Amin-Endfunktionalität dargestellt. Die lebende anionische Polymerisation ist sehr gut geeignet, eng verteilte Polymere mit definierter Endgruppe herzustellen. Die resultierenden Polymere sind i.d.R. sehr sauber und homogen. Dazu ist bereits während der Polymerisation sauberes Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff, Kohlendioxid, Feuchtigkeit und anderen, besonders polaren Verunreinigungen zwingend notwendig. Nur so können Nebenreaktionen oder das Inhibieren des carbanionischen Initiators ausgeschlossen werden.<sup>[98,99]</sup>

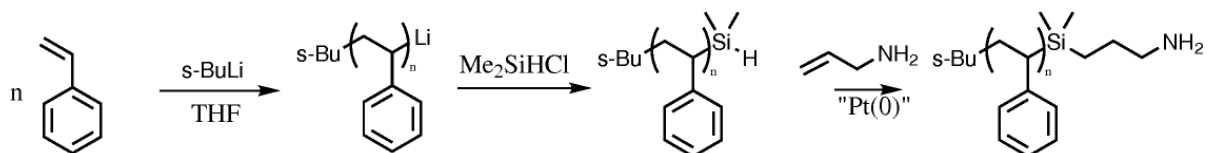


Abbildung 1.0.12: Styrolpolymerisation in THF mit *sec*-BuLi als Initiator; Endcapping mittels Dimethylchlorsilan und Pd(0)-katalysierte Umsetzung mit Allylamin

### ATRP

Oligo-(*p*-benzamid)-basierte Diblock-Copolymere wurden in Makroinitiatoren für kontrolliert radikalische Polymerisation überführt, um anschließend mittels ATRP einen weiteren Block aufzupolymerisieren und responsive Triblock-Copolymere herzustellen. ATRP ist eine robuste Methode, um eng verteilte und homogene Polymere zu erhalten. Sie wurde erstmals 1995 unabhängig voneinander von Matyjaszewski<sup>[100]</sup> und Sawamoto<sup>[101]</sup> publiziert. Die Polymerisation wird von Übergangsmetall-Komplexen katalysiert, die dazu mit speziellen Liganden aktiviert werden. Als reaktivste Katalysatoren haben sich Kupfer(I)-Salze

durchgesetzt, die mit Stickstoff-Donor-Liganden koordinieren. Der schematische Ablauf der Polymerisation ist in Abb. 1.0.13 dargestellt. Die Radikalkonzentration während der Polymerisation wird dabei von dem Übergangsmetallkomplex reguliert, indem er ein Halogenatom mit dem aktiven Radikal der wachsenden Kette austauscht. Der reduzierte Komplex mit der deaktivierten Spezies steht im Gleichgewicht mit der wachsenden Spezies und dem oxidierten Komplex, wobei das Gleichgewicht stark auf der linken Seite liegt, was die absolute Konzentration wachsender Ketten gering hält und zu einer quasi lebenden Polymerisation führt. Auch wenn heutzutage eine Vielzahl von Monomeren für die ATRP verfügbar sind, werden typischerweise vinylische Polymere wie Acrylate, Methacrylate etc. mittels ATRP polymerisiert, so auch das in dieser Arbeit verwendete *N*-Isopropylacrylamid. Neben der ursprünglichen ATRP gibt es eine große Anzahl an Variationen; so kann ATRP auch in protischen Medien durchgeführt werden.<sup>[102]</sup> Es gibt umgekehrte ATRP,<sup>[103,104]</sup> bei der Cu(II)-Komplexe eingesetzt werden, AGET<sup>[105,106]</sup> und ARGET<sup>[107]</sup> ATRP, bei denen ein reduzierendes Agens zugegeben und die aktive Katalysatorspezies in situ erzeugt bzw. regeneriert wird, sowie einige weitere Formen.<sup>[108]</sup>

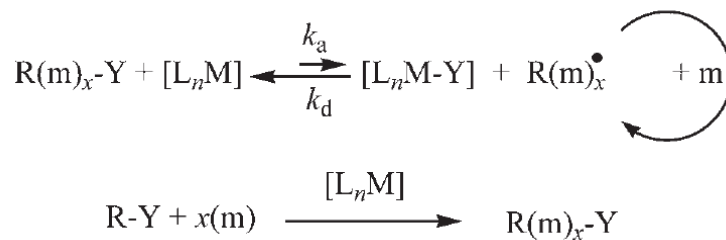


Abbildung 1.0.13: Mechanismus der Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP), R= Kettenanfang, m= Monomer, Y= Halogenatom,  $[\text{L}_n\text{M}]$ = Katalysator (L= Ligand, M= Metall)<sup>[109]</sup>

# Charakterisierungsmethoden

## Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie RKM bietet vielfältige Möglichkeiten zur Charakterisierung von Oberflächen. Insbesondere dient sie als Verfahren zum Abbilden von Oberflächen im molekularen und atomaren Bereich sowie zum Messen von Kräften von bis zu wenigen Piconewton.<sup>[110]</sup> Ein piezoelektrischer Scanner bewegt eine Sonde über die zu untersuchende Probe. In die Scannerröhre aus Piezokeramik sind verschiedene Elektroden eingearbeitet, mit denen eine Kontraktion oder Expansion hervorgerufen werden kann (piezoelektrischer Effekt). Damit sind eine vertikale Auslenkung (z-Richtung) und eine laterale Auslenkung (x/y- Richtung) möglich. Als Sonde dient eine feine Tastspitze, die an einem Federbalken (engl. cantilever) befestigt ist. Am häufigsten werden Cantilever aus Silizium oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) eingesetzt. Beim Abtasten der Oberfläche wirken attraktive bzw. repulsive Kräfte auf die Spitze und rufen eine Auslenkung des Cantilevers hervor. Ein auf die Oberseite des Cantilevers gerichteter Laserstrahl wird von dort auf eine Vierfeldphotodiode reflektiert.

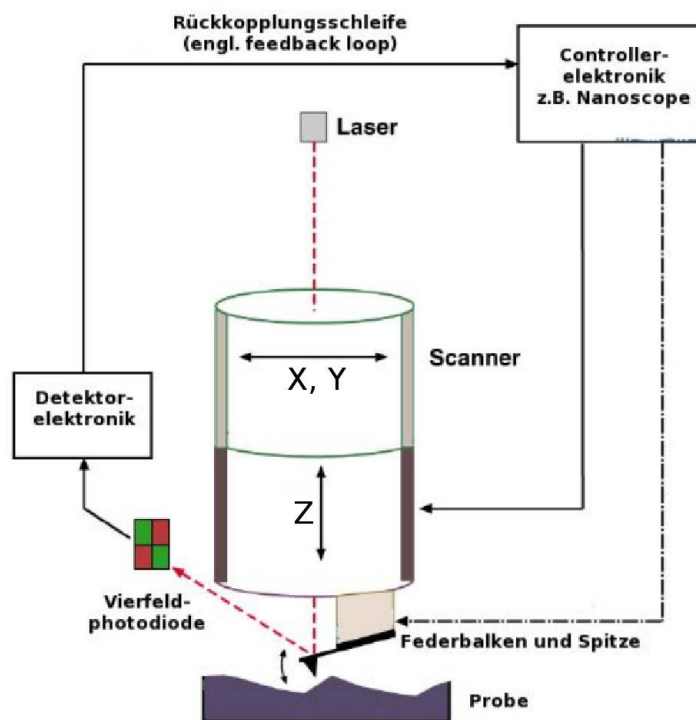


Abbildung 1.0.14: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops<sup>[111]</sup>

Eine Veränderung der Intensität zwischen vertikal angeordneten Segmenten der Diode wird durch die Biegung des Cantilevers hervorgerufen, die den Strahl unterschiedlich

ablenkt. Die Torsion des Cantilevers aufgrund lateraler Kräfte wird durch Intensitätsunterschiede zwischen nebeneinander angeordneten Dioden detektiert. Elektronisch wandelt ein Controller diese Signale in computerverwertbare Informationen um. Eine Rückkopplungsschleife zwischen Controller und Detektor ermöglicht es, die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe konstant zu halten, indem ihr Abstand variiert wird, Abb. 1.0.14.

Es gibt verschiedene Modi, in denen ein Rasterkraftmikroskop betrieben werden kann. Dazu zählen unter anderem Kontakt- und Nicht-Kontaktmodi. Im Kontakt-Modus befindet sich die Spitze stets im Kontakt zur Probe, und über die Biegung des Cantilever werden Oberflächenstrukturen detektiert. Im Nicht-Kontakt-Modus berührt die Spitze die Probe niemals, langreichweitige Wechselwirkungen wirken auf den Cantilever und werden genutzt, um den Abstand zu regulieren und konstant zu halten. Zur Abbildung weicher Polymere ist insbesondere der (Soft-)Tapping-Modus geeignet,<sup>[112]</sup> da hier die Spitze direkt mit der Probe wechselwirkt, der Kontakt mit der Probe jedoch minimal ist und diese kaum beeinträchtigt wird. Der Cantilever wird dazu nahe der Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Kommt die Spitze in die Nähe der Probe, so treten attraktive Wechselwirkungen auf, die die maximale Schwingungsamplitude verringern. Die nun kleinere Schwingbewegung des Cantilevers wird vom Instrument ausgeglichen, indem der Piezo in z-Richtung verfahren wird, bis die ursprünglich eingestellte Amplitude wieder erreicht ist. Die Bewegung des Scanners in z-Richtung wird aufgezeichnet und ergibt das Höhenbild. Treten Wechselwirkungen mit der Probe auf, geht dies zudem mit einer Phasenverschiebung einher, d.h., die momentane Phase ist nicht mehr konstant zur Anregungsphase verschoben (meist  $180^\circ$ ). Auch diese Verschiebung kann detektiert und als Phasenkontrastbild aufgezeichnet werden. Sie liefert unabhängig von der Höhe Informationen über die Materialbeschaffenheit der Probe, z.B. über hydrophob-hydrophile Eigenschaften oder Härteunterschiede.

Neben den abbildenden Modi, in denen eine Oberfläche abgerastert wird, besteht auch die Möglichkeit, punktuelle Kraftmessungen durchzuführen. Bei Aufnahme der sogenannten Kraft-Distanzkurven wird die Auslenkung des Cantilevers in Abhängigkeit vom Spitze-Probe-Abstand aufgezeichnet. Mit Kenntnis der Federkonstanten lassen sich daraus direkt die attraktiven (resp. repulsiven) Kräfte berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die RKM insbesondere eingesetzt, um Aggregate der Copolymere zu visualisieren und nähere Erkenntnisse über deren Struktur zu erhalten. Die Möglichkeit, Kraftkurven aufzuzeichnen, also Kräfte, die zwischen Spitze und Probe auftreten, zu bestimmen, wurde genutzt, um Aussagen über die Funktionalisierung von PTA-Fasern zu erhalten.



## Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie ist eine bildgebende Methode, bei der ein fokussierter Elektronenstrahl eine dünne Probe durchdringt. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) besteht aus einer vollständig evakuierten Röhre, so dass Elektronen nicht gebremst oder ungewollt abgelenkt werden. Der schematische Aufbau eines TEM wird in Abb. 1.0.15 gezeigt.

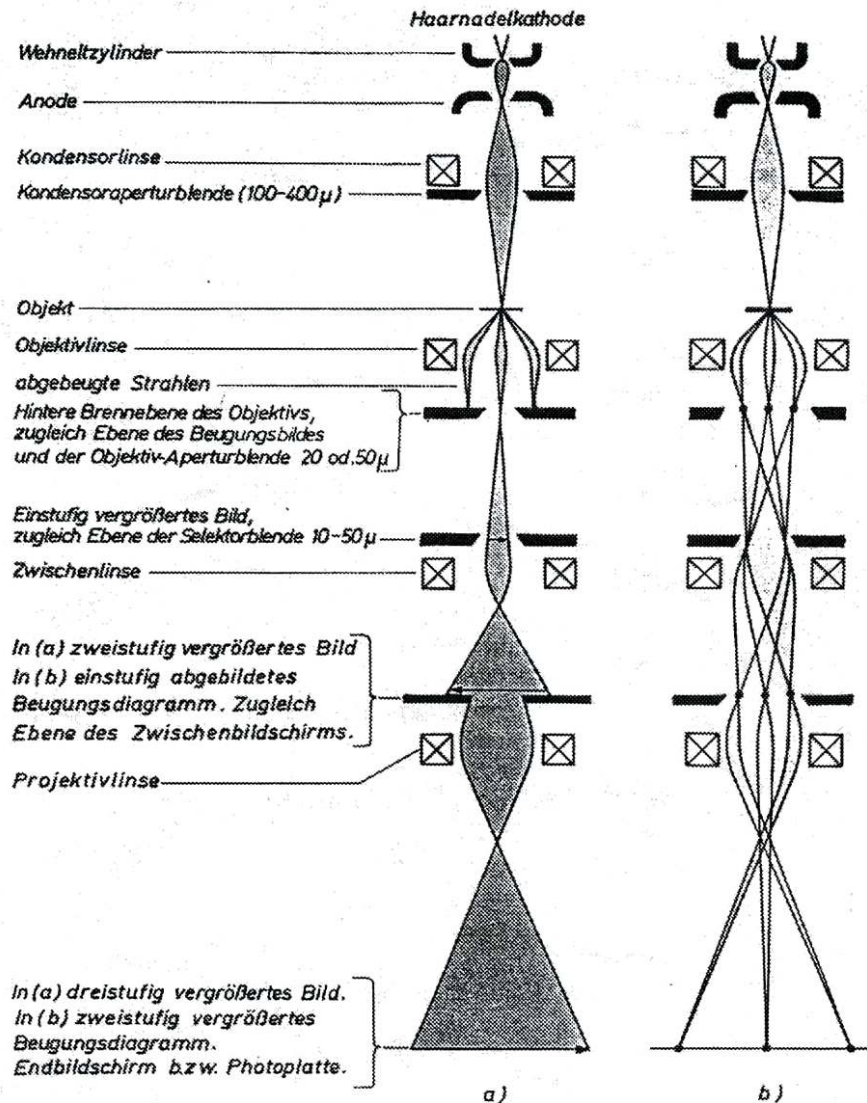


Abbildung 1.0.15: Schematischer Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops,<sup>[113]</sup> a) Strahlengang im Hellfeldmodus, b) Strahlengang im Beugungsmodus

Eine Elektronenquelle, die Feldemissionskathode, erzeugt den Elektronenstrahl, der von einer Anode beschleunigt und durch ein Kondensorlinsensystem je nach Messmethode parallel oder gebündelt auf die Probe ausgerichtet wird. Beim Auftreffen des Strahls auf die Probe

wird ein Teil der Elektronen gestreut, ein Großteil durchdringt die Probe ungehindert. Diese befindet sich im Magnetfeld der Objektivlinse, die ein erstes vergrößertes Bild erzeugt, welches von der Zwischenlinse aufgenommen und weiter vergrößert wird. Neben dem Realbild entstehen in der hinteren Brennebene der Objektivlinse auch Beugungsmuster, welche ebenfalls von der Zwischenlinse aufgenommen werden können und dabei als Feinbereichsbeugung genutzt werden. Die Zwischenlinse bildet das jeweils gewählte Bild in einer Ebene vor der Projektivlinse ab, die es noch einmal vergrößert und Realbild oder Beugungsmuster schließlich auf einem Photoschirm oder CCD-Chip abbildet. Durch verschiedene Blenden können im Verlauf des Strahlengangs Bereiche der Probe selektiert oder der Kontrast variiert werden. Bei den beschriebenen Linsen handelt es sich um sog. statische elektromagnetische Linsen. Dies sind eisenummantelte, stromdurchflossene Spulen, die mittig einen schmalen Spalt aufweisen, durch welchen der Elektronenstrahl gelangt, wobei er gebündelt und abgelenkt wird. Die Wirkung der Linse lässt sich mit einer Sammellinse aus der Lichtoptik vergleichen; allerdings gibt es in der Elektronenoptik nur Sammellinsen, keine Streulinsen. Im Gegensatz zur Lichtoptik kann ihre Stärke variiert werden, indem man den Stromfluß durch die Spule ändert. Neben der Wahl zwischen Real- und Beugungsbild besteht auch noch die Möglichkeit, mit Hilfe der Kontrastblende zwischen Hellfeldmodus, dem normalen Betriebsmodus eines TEM oder dem Dunkelfeldmodus zu wählen, bei dem anstelle des Hauptstrahls die Streustrahlung zur Bilderzeugung genutzt wird.

Aufgrund der deutlich kleineren Wellenlänge der Elektronen gegenüber sichtbarem Licht lassen sich im Gegensatz zum Lichtmikroskop auch Strukturen im Nanometerbereich hochaufgelöst abbilden. Dabei hängt die maximale theoretische Auflösung von der Energie der Elektronen ab.

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (1.1)$$

Hier sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $v$  die Elektronengeschwindigkeit. Die Elektronen werden durch die Potentialdifferenz  $\Phi$  beschleunigt. Daraus ergibt sich mit der Elementarladung  $e$ :

$$e \cdot \Phi = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (1.2)$$

und

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e\Phi}} \quad (1.3)$$

Für typische Beschleunigungsspannungen von 60 - 100 keV resultieren Auflösungen im Sub-Angström-Bereich. Zwar sind bei hochauflösenden Geräten auch deutlich höhere Spannungen möglich, doch besteht gerade bei Polymeren die Gefahr massiver Zerstörung durch die hohe Strahlintensität. Die tatsächliche Auflösung ist i.d.R. deutlich geringer als die

theoretisch mögliche, da sie insbesondere durch die Qualität der Elektronenoptik sowie die Probencharakteristik (Dicke, Streuverhalten) begrenzt wird. Bei heutigen Geräten können Auflösungen von bis zu 1 - 2 Å erreicht werden. Wichtig für die deutliche, gut aufgelöste Abbildung von Strukturen einer TEM-Probe ist ein hoher Kontrast, also die Fähigkeit verschiedener Bereiche der Probe, die Elektronen unterschiedlich zu streuen. So weisen aromatische Systeme organischer Verbindungen bzw. schwere Atome ein deutlich höheres Streuvermögen auf als aliphatische Kohlenwasserstoffe, die einen Elektronenstrahl kaum zu streuen vermögen. Auch eine dickere Probe streut stärker als eine dünne. Da sowohl die Masse der Moleküle als auch die Dicke der Probe wichtige Faktoren sind, die den Streukontrast bestimmen, wird dieser im Englischen auch als „Mass-thickness-contrast“ bezeichnet. Die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben waren alle sehr dünn (<10 nm), wodurch sie selten genügend Kontrast für eine deutliche Darstellung aufwiesen. Um den Kontrast solcher Proben zu verbessern, werden sie häufig mit speziellen Reagenzien behandelt, die bestimmten Bereichen der Probe einen besseren Kontrast verleihen. Typische kontrastgebende Mittel für organische oder polymere Verbindungen sind Osmiumtetroxid ( $OsO_4$ ) für Bereiche mit oxidierbaren Gruppen oder Rutheniumtetroxid ( $RuO_4$ ) für aromatische Regionen.<sup>[114]</sup>

## Elektronenbeugung

Das TEM wird ebenfalls zur Elektronenbeugung verwendet. Die Elektronenbeugung ist eine Methode, um Zellparameter und Raumgruppen zu ermitteln; ihre Stärke zeigt sich, wenn Substanzen nur kleinste Kristallite anstelle wohldefinierter Einkristalle ausbilden oder generell ein schlechtes Streuverhalten zeigen, so dass Röntgenbeugung nicht mehr anwendbar ist. Bei der Elektronenbeugung wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl bekannter Wellenlänge auf eine (teil-)kristalline Probe gerichtet, wo es zur Beugung der Elektronen am Kristallgitter kommt. Die gebeugten Strahlen interferieren, und durch charakteristische, immer wiederkehrende Abstände im Kristall kommt es zu typischen Beugungsmustern, einem Abbild der Kristallite im reziproken Raum. Diese Muster lassen sich zurück in den Realraum transformieren, und durch die Lage der Punkte erhält man Informationen über die Gitterordnung, während ihre Intensitäten Aufschlüsse über die Lage der Moleküle und Atome in diesem Gitter liefern. Kristalle enthalten periodisch wiederkehrende Anordnungen von Molekülen und Atomen, deren kleinste wiederkehrende Einheit als Elementarzelle bezeichnet wird. Um sie zu beschreiben, wird ihr ein Ursprungspunkt zugeordnet, von dem aus drei Vektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  ausgehen, welche die Seitenlängen der Elementarzelle beschreiben sowie drei Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , über die ihre Orientierung zueinander definiert ist. Je nach Symmetrie der Elementarzelle werden sie klassifiziert (kubisch, hexagonal etc.), und die Lage der Kristalle führt zu weiterer Untergliederung, so dass sich insgesamt 14 mögliche Anordnungen von Elementarzellen ergeben, die sog. Bravais-Gitter. Um nun beliebige

Ebenen eines Kristalls beschreiben zu können, die sich aus geradzahligem Transpositionen einer Elementarzelle ergeben, werden die Millerschen Indices  $h$ ,  $k$  und  $l$  verwendet, die mit den Basisvektoren der Elementarzelle über die Laue-Gleichungen zusammenhängen. Aus der Symmetrie der Moleküle und ihrer Lage in der Elementarzelle ergeben sich durch mögliche Symmetrieeoperationen weitere Unterteilungen, so dass Kristalle in insgesamt 230 Raumgruppen eingeordnet werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Substanzen bestanden häufig nicht aus definierten Einkristallen, sondern vielmehr aus beliebig in alle Raumrichtungen orientierten Kristalliten, so dass keine Vorzugsorientierung der Netzebenen vorlag. Die Reflexion an einer beliebigen Netzebene kann in vielen verschiedenen Richtungen erfolgen, jedoch treten konstruktive Interferenzen nur für solche Reflexionen auf, für die die Bragg-Gleichung

$$2d\sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1.4)$$

mit  $d$  dem Abstand der Kristallebenen,  $n$  der Beugungsordnung,  $\theta$  dem Beugungswinkel und  $\lambda$  der Wellenlänge der Elektronen erfüllt ist. Da im Fall kleinkristalliner und amorpher Substanzen keine Vorzugsorientierung vorliegt, ergibt sich aus den in konstruktiver Interferenz gestreuten Elektronen ein Kreismuster um den einfallenden Primärstrahl. Auch für andere Netzebenen ergeben sich Kreise, die jedoch andere Durchmesser aufweisen und von schwächerer Intensität sind.

Um aus feinkristallinen Substanzen scheinbar ohne offensichtliche Vorzugsorientierung Kristallstrukturdaten ableiten zu können, ist es möglich, 3D Elektronenbeugungsdaten zu sammeln. Auch bei der Nanoelektronenbeugung (NED), die im Rahmen dieser Arbeit von Kooperationspartnern durchgeführt wurde, war es daher zunächst von Nöten, in einer zumindest teilweise kristallinen Probe eine Domäne mit bevorzugter Ausrichtung ausfindig zu machen. Dann musste durch manuelle Ausrichtung und zeitaufwendige Rotation des gefundenen Kristallits eine ausgezeichnete Achse mit niedrigem Index, bevorzugt eine Hauptachse, entlang der Goniometerachse (Kippachse des Halters) ausgerichtet werden. Bei der Kippung der Probe wandert der Kristallit durch die Hysterese des Goniometers immer wieder aus der Goniometerachse heraus und muss durch Umschalten des Mikroskops in den Abbildungsmodus erneut gefunden und orientiert werden. Dieses wiederkehrende Umschalten zwischen Abbildung und Beugung führt zu Fehlern in den Linsenströmen. Bei Verwendung der Nanobeugungsblende und einer sehr geringen Elektronendosis kann außerdem der Kristall kaum mehr abgebildet werden.

In einem kürzlich entwickelten Modul zur automatischen Beugungstomographie (ADT)<sup>[115]</sup> wird die Abbildung des Kristalls oder der geordneten Domäne über Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) durchgeführt. Diese ist auch bei äußerst geringen Elektro-

nendosen möglich. Gleichzeitig verbleibt das Mikroskop immer im Beugungsmodus, wodurch Hystereseeffekte der Linsen minimiert werden. Die Automatisierung der 3D Tomographie im reziproken Raum kann so durch geeignete Autokorrelation der Abbildungen nach einer Kippung realisiert werden. Durch die Automatisierung der Kippung wird zudem eine vorherige Ausrichtung des Kristalls unnötig, und der Strahl verbleibt nur während der Datenaufnahme auf dem gewählten kleinen Probenvolumen. Die während der Abbildung applizierte Strahlendosis ist außerdem im Vergleich zur Strahlungsdosis im Beugungsmodus vernachlässigbar.

## Festkörper- und Lösungs-Kernresonanz-Spektroskopie

Mit Hilfe der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (-NMR) ist es möglich, Strukturinformationen und Aussagen über Wechselwirkungen in einem Molekül und zwischen benachbarten Molekülen zu erlangen. Wie auch in der Lösungs-NMR-Spektroskopie ist es erforderlich, dass untersuchte Kerne ein magnetisches Moment  $\mu \neq 0$  aufweisen.<sup>[116]</sup> Ebenso ist es vorteilhaft, wenn sie einen Kernspin von  $I = \frac{1}{2}$  aufweisen, da Kerne mit höherer Spinquantenzahl ein Kern-Quadrupolmoment aufweisen, das zu Linienverbreiterung führt. Während bei NMR in Flüssigkeit die schnelle Rotation der Moleküle zu einer Ausmittlung aller orientierungsabhängigen Spin-Spin-Wechselwirkungen führt, liegen die Moleküle im Festkörper willkürlich im Raum, ändern jedoch ihre Lage zueinander nicht. Wo man in Lösung schmale Linien mit isotropen chemischen Verschiebungen und J-Kopplungen erhält, führt daher die Anisotropie der Moleküllagen im Festkörper zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen und somit zu einer Verbreiterung der Linien eines Kerns. Ein ähnlicher Effekt kann auch bei Polymeren im Lösungs-NMR auftreten. Bei makroskopisch orientierten Proben, insbesondere Einkristallen, ist die chemische Verschiebung von der Orientierung der Probe im Magnetfeld abhängig. Gibt es keine Vorzugsorientierung, spricht man von Pulverspektren, d.h., die verschiedenen Orientierungen überlagern sich, und es kommt zu einer breiten chemischen Verschiebung (zu breiten Linien im Spektrum). Durch schnelle Rotation der Probe in einem Rotor um eine feste Achse ( $54,74^\circ$ ) bezüglich der externen Magnetfeldachse, dem sog. Magic Angle Spinning (MAS), werden dipolare Wechselwirkungen herausgemittelt, und die unerwünschte Linienverbreiterung kann reduziert werden. Die Symmetrieeigenschaften im Kristall werden dadurch nicht beeinträchtigt. Ein weiteres Phänomen, das mit der Anisotropie der chemischen Verschiebungen im Festkörper zusammenhängt, sind lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten bestimmter Kerne wie  $^{13}\text{C}$  oder  $^{15}\text{N}$ . Dieses Problem lässt sich umgehen, indem die sogenannte Kreuzpolarisation (engl. Cross Polarization -CP) angewendet wird. Dabei wird die Polarisation von Protonen in der Umgebung des relevanten Kerns auf diesen übertragen, die Relaxationszeiten verringern sich, das Signal/Rausch-Verhältnis wird besser, und insbesondere bei direkt gebundenen Protonen führt dies zu einer deutlichen Zunahme der Signalintensität. Diese Methode

führt aber auch dann zum Erfolg, wenn die Protonen nicht direkt an den Kern oder einen benachbarten Kern gebunden sind, sondern sich nur nahe genug am betrachteten Kern befinden. Die Methode des Polarisationsstransfers ist auch aus der Lösungsmittel-NMR bekannt. So wird bspw. bei  $^1\text{H}$  gekoppelten (INEPT) oder entkoppelten (DEPT)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der Polarisationstransfer angewandt. Um eine genaue Zuordnung der verschiedenen Signale zu den Atomen eines Moleküls zu ermöglichen, werden mehrdimensionale Spektren aufgezeichnet. Dabei bedient man sich in der Festkörper-NMR-Spektroskopie wie auch in der Lösungs-NMR beispielsweise der homo- (z.B. COSY) oder heteronuklearen (z.B. HSQC) dipolaren Doppel- oder Multiquanten-NMR.<sup>[116]</sup> In der Festkörper-NMR lassen sich über spezielle Pulsfolgen, wie sie z.B. in der BABA Methode verwendet werden,<sup>[117]</sup> die Signalstärken noch verbessern oder einzelne Signale selektieren.

---

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Promotion sollte die während der Diplomarbeit begonnene Forschung auf dem Gebiet wohldefinierter oligomerer aromatischer Amide fortgesetzt und vertieft werden. Dazu gehörte die detaillierte Charakterisierung der reinen Oligo-*p*-benzamide und insbesondere die Aufklärung ihrer Struktur, um damit auch ihr Verhalten im Copolymer besser verstehen und erklären zu können. Um auch lösungsmittelfreie Kristalle zu erhalten, musste die Synthese angepasst werden. In der Synthese sollten längere OPBA hergestellt und zum Aufbau von Copolymeren in ihre Imidoylechloride überführt werden. Auch galt es, die Kristallinität der längeren OPBA dahingehend zu optimieren, dass Strukturanalysen möglich werden.

Neben der Synthese von Diblock-Copolymeren mit reduzierter Zahl der Syntheseschritte durch Verwendung neuer, längerer OPBA-Vorstufen war die Aufgabe, das gut untersuchte PEG-OPBA-Copolymer mit heptamerem OPBA-Block am *N*-Terminus zu modifizieren, um die Bildung der Überstrukturen zu beeinflussen. Terminale Carbonsäure-Gruppen, ein perfluorierter Rest oder eine längere Alkylkette könnten bspw. Veränderungen des Aggregationsverhaltens herbeiführen. Auch die Verwendung unterschiedlicher Polymerknäuel wurde angedacht, um ihren Einfluß auf die Überstrukturbildung zu studieren. Ziel war es, nicht lineare Aramide unter Verwendung *meta*-ständiger Amidgruppen herzustellen, um durch neue, steife Molekülstrukturen die Gestalt der Copolymere und ihrer Aggregate zu verändern. An diesen neuen Copolymeren sollten Aggregation nachgewiesen und die Aggregate insbesondere mittels Rasterkraftmikroskopie näher untersucht und visualisiert werden. Zeitabhängige Untersuchungen der Aggregation sollten Aufschluss über das Langzeitverhalten der bereits untersuchten Copolymere mit heptamerem OPBA-Block geben. Für wichtige Strukturen war anhand von Modellvorstellungen die supramolekulare Aggregation zu erläutern.

Ein besonderes Interesse galt der Synthese thermisch responsiver Triblock-Copolymere auf Basis von Polyethylenglykol-*b*-oligo-(*p*-benzamid)en. Sie sollten mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation hergestellt werden. Vorgabe war es, geeignete Synthesebedingungen zu erarbeiten, die eine reproduzierbare Anbindung eines responsiven Blocks ermöglichten. Im weiteren war es Aufgabe, die Polymere auf ihr Aggregationsverhalten und thermische

Effekte in wässriger Lösung hin zu untersuchen. Eine Abbildung der Aggregate mittels Rasterkraftmikroskopie war als grundlegender Bestandteil dieser Untersuchungen geplant. Dazu wurden Proben aus wässriger Lösung oberhalb und unterhalb der LCST präpariert. Es war zu zeigen, dass weitere Funktionalitäten mit dem ausgeprägten Aggregationsverhalten der OPBA kombiniert werden können und die kombinierten Eigenschaften Auswirkung auf das Aggregationsverhalten haben. Auch ein Vergleich mit anderen Polymeren, z.B. einem thermoresponsiven Diblock oder einem nicht thermoresponsiven Triblock, wurde angestrebt.

Ein weiteres Projekt sollte genutzt werden, um das Repertoire auf dem Gebiet definierter Oligoaramide zu erweitern und einen stärkeren Praxisbezug herzustellen. Ziel war es, die Synthese wohldefinierter Kevlar-Oligomere zu entwickeln, um diese dann zum Aufbau von Stab-Knäuel-Blockcopolymeren mit monodispersen Stab-Block nutzen zu können. Neben der Synthese war auch die Visualisierung und Charakterisierung der Aggregate mit dem Rasterkraftmikroskop Bestandteil dieses Projektes. Ferner sollte untersucht werden, ob die neuen Copolymere das Potential besäßen, besser an den isostrukturellen Fasern Kevlar oder Twaron zu haften als Polymere ohne OPTA-Bestandteil.



### 3 Oligo-(*p*-benzamid)e (OPBA)

#### Synthese der OPBA

Bereits in früheren Arbeiten wurde die lösungsbasierte Synthese kurzer OPBA von uns beschrieben<sup>[25]</sup> und weiter verbessert.<sup>[84]</sup> Neben dieser Synthese mit freien OPBA wurden auch Verfahren gezeigt, bei denen durchgehend mit Schutzgruppen gearbeitet wird, um die Aramide in Lösung zu halten.<sup>[89]</sup> Das folgende Kapitel beschäftigt sich nun eingehender mit der lösungsbasierten Synthese freier OPBA sowie der genauen Charakterisierung der hergestellten Verbindungen.

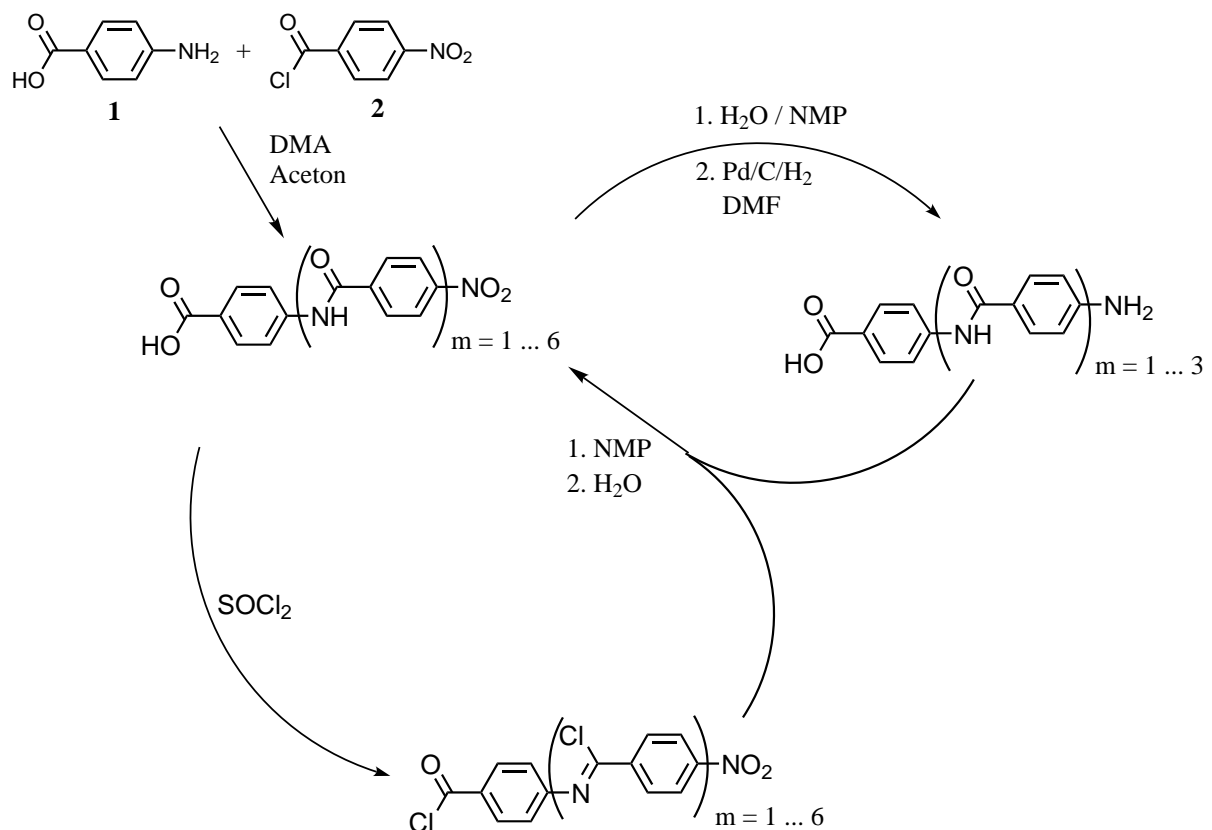


Abbildung 3.0.1: Syntheschema für OPBA; ausgehend von 4-Aminobenzoesäure **1** und 4-Nitrobenzoylchlorid **2** werden komplexere Strukturen aufgebaut.

Abbildung 3.0.1 zeigt den schrittweisen, sukzessiven Aufbau längerer, monodisperser OPBA. Aus der Kupplung eines Säurechlorids an ein Amin geht das verlängerte nitroterminierte OPBA hervor (Abb. 3.0.2 und 3.0.4), das wiederum zum terminalen Amin (Abb. 3.0.2 und 3.0.3) reduziert oder in ein Imidoyl- und Säurechlorid (Abb. 3.0.2 und 3.0.5) überführt werden kann. Abbildung 3.0.2 zeigt die grundlegenden Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit zum Teil näher untersucht wurden. Zudem wurden längere oligomere OPBA synthetisiert, wozu die Syntheseroute über freie OPBA in Lösung modifiziert und verbessert werden musste. Im Folgenden sind die Herstellung längerer Oligomere bis zum Heptamer sowie die eingehende Charakterisierung insbesondere der kürzeren OPBA eingehend beschrieben.

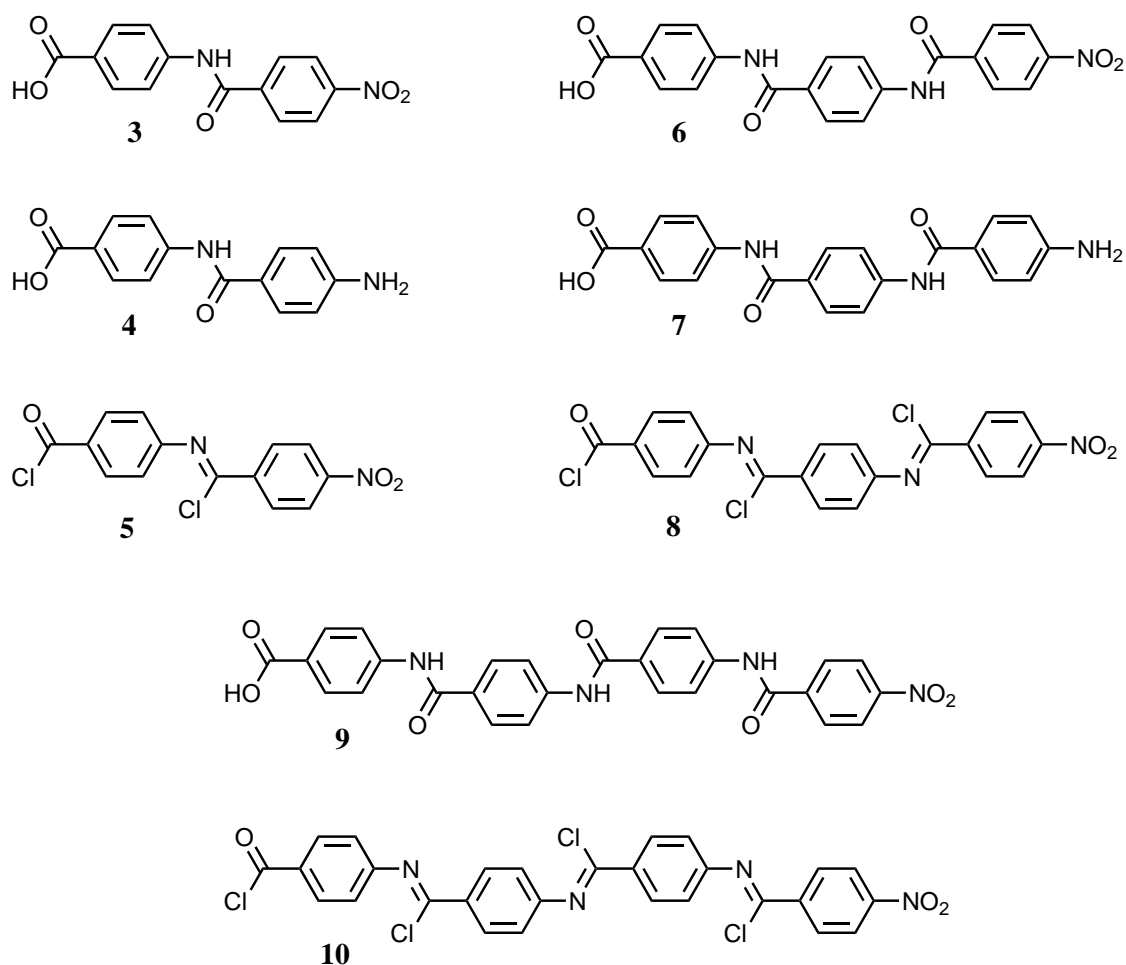


Abbildung 3.0.2: Die vormals hergestellten OPBA **3**, **4**, **6**, **7** und **9** sowie deren „Imidoylchloride“ **5**, **8** und **10** wurden in dieser Arbeit zum Teil eingehender untersucht.

Bei der lösungsbasierten Synthese kommt es besonders auf die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen an. So verlaufen die Reduktionen glatt bis zum trimeren OPBA **7**, eine Reduktion des OPBA-Tetramers **9** zu **11** (Abb. 3.0.3) ist hingegen unter etablierten, milden

Bedingungen (niedriger H<sub>2</sub>-Druck, Raumtemperatur) nicht quantitativ, und eine vollständige Umsetzung zum Amin gelingt nur bei hohen Temperaturen (T > 120 °C) im Hydrierreaktor (8 bar H<sub>2</sub>-Druck).

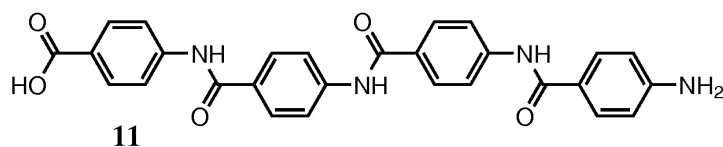


Abbildung 3.0.3: Das amin-terminierte Tetramer **11** konnte erstmals bei hohen Temperaturen im Hydrierreaktor quantitativ erhalten werden.

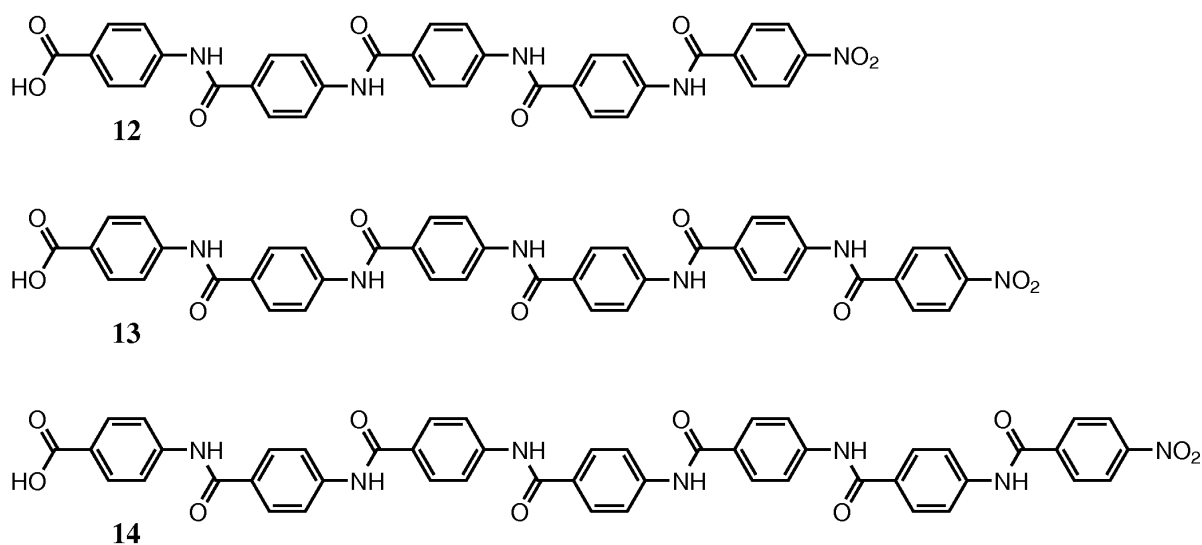
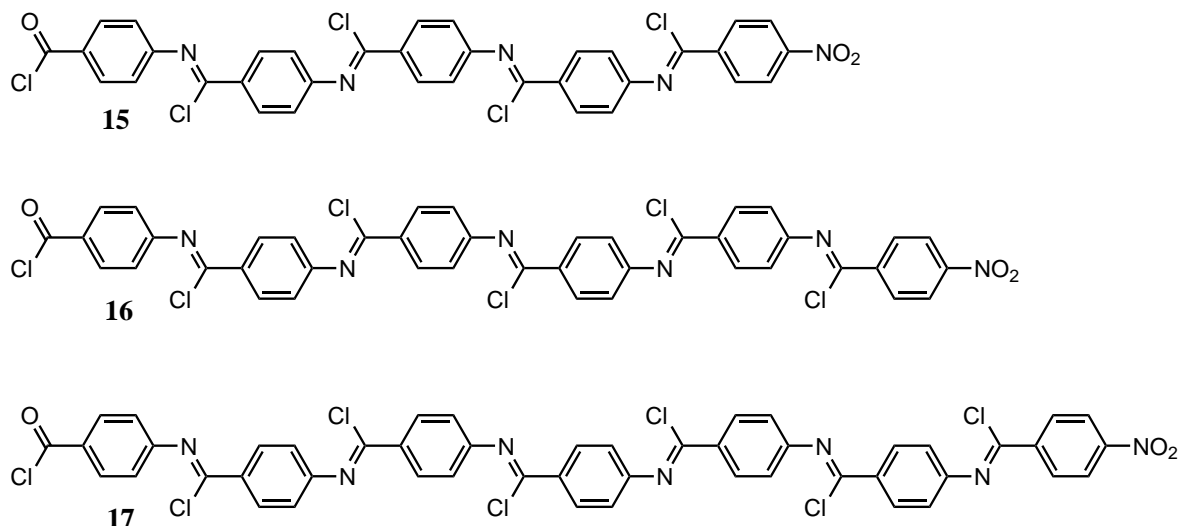
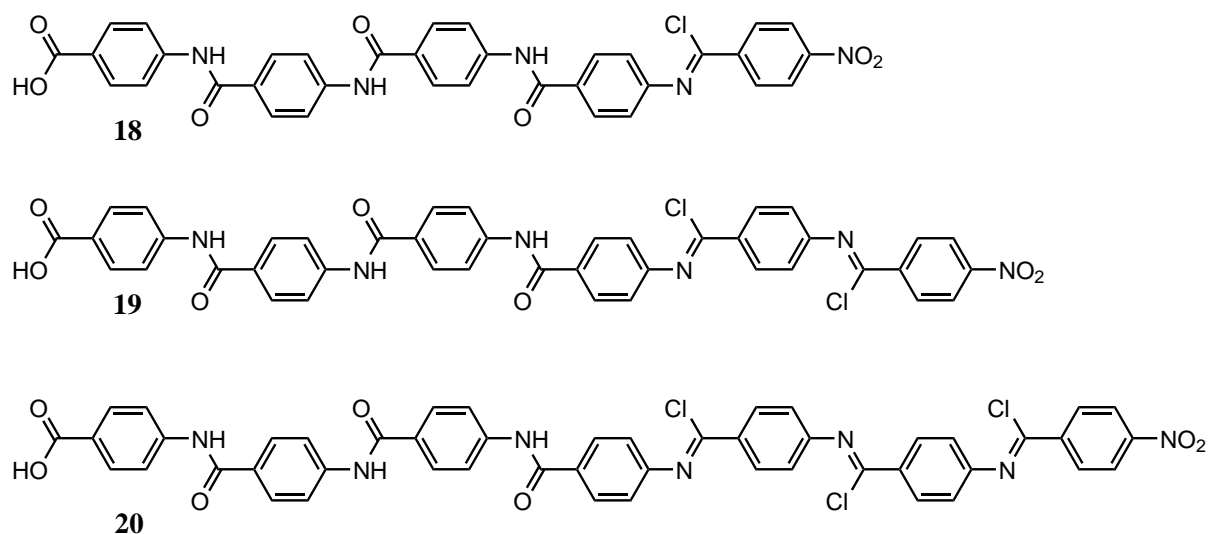


Abbildung 3.0.4: Die nitro-terminierten, linearen OPBA **12**, **13**, **14** wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und charakterisiert.

Eine Umwandlung der Carbonsäurefunktion der Oligo-(*p*-benzamide) in das Carbonsäurechlorid sowie die Umwandlung der Amidgruppe in Imidoylchloride ist nur möglich, wenn das Molekül mit Nitro-Endgruppe vorliegt, d.h., der *N*-Terminus gegen Reaktionen mit Thionylchlorid oder anderen Chlorierungsmitteln inert ist. Bei der Chlorierung der Nitro-terminierten Verbindung mit Thionylchlorid findet zunächst die Umwandlung der Carbonsäurefunktion statt. Anschließend werden auch die Amide umgesetzt und unter Abspaltung von HCl und SO<sub>2</sub> in die Imidoylchloride überführt. Um die Lesbarkeit der Arbeit zu erhöhen, impliziert die Bezeichnung „Imidoylchlorid“ im Folgenden, dass auch das Carbonsäurechlorid vorliegt. Die Löslichkeit der OPBA in Thionylchlorid verringert sich mit zunehmender Länge der Moleküle. Während das Tetra-(*p*-benzamid) **9** noch in wenigen Stunden vollständig umgesetzt werden kann, dauert dieser Prozess beim Penta(*p*-benzamid) **12** bereits mehr als 24h. Die längeren OPBA **13** und **14** konnten nicht mehr vollständig umgesetzt werden.

Abbildung 3.0.5: „Imidoylchloride“, Pentamer **15**, Hexamer **16** und Heptamer **17**

Um die „Imidoylchloride“ **15**, **16** und **17** mit geringerem Zeitaufwand herzustellen und eine vollständige Umsetzung der Edukte zu erzielen, wurde eine neue Route gewählt. Die amin-terminierten Verbindungen **4**, **7** und **11** wurden zunächst mit dem trimeren „Imidoylchlorid“ **8** umgesetzt, die jeweilige Zwischenstufe jedoch nicht mehr hydrolysiert.

Abbildung 3.0.6: Die partiellen „Imidoylchloride“ **18**, **19** und **20** lassen sich einfacher zu vollständigen „Imidoylchloriden“ umsetzen als die reinen OPBA.

Statt dessen wurde wasserfrei aufgearbeitet und anschließend die noch teilweise als Imidoylchlorid vorliegenden Verbindungen **18**, **19** und **20** (Abb. 3.0.6) direkt mit Thionylchlorid verköcht.

Die vollständigen Imidoyl- und Säurechloride **15**, **16** und **17** konnten nach Entfernen

des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum mit Toluol extrahiert werden. Durch Kristallisation bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden Kristalle von **15** gewonnen.

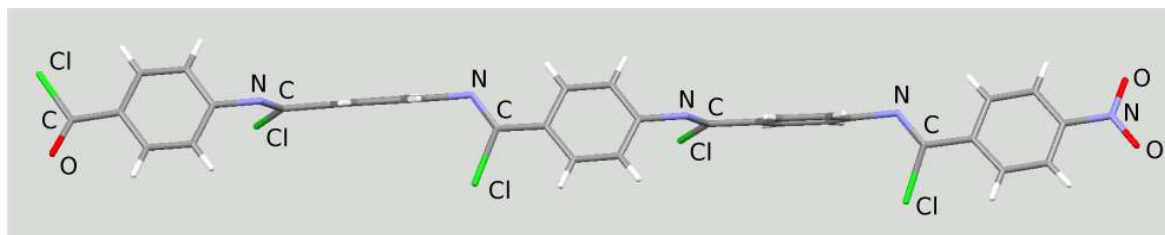


Abbildung 3.0.7: Kristallstruktur von **15**; die orthogonale Position der aromatischen Ringe relativ zur Ebene der Imidoylgruppe ist deutlich erkennbar.

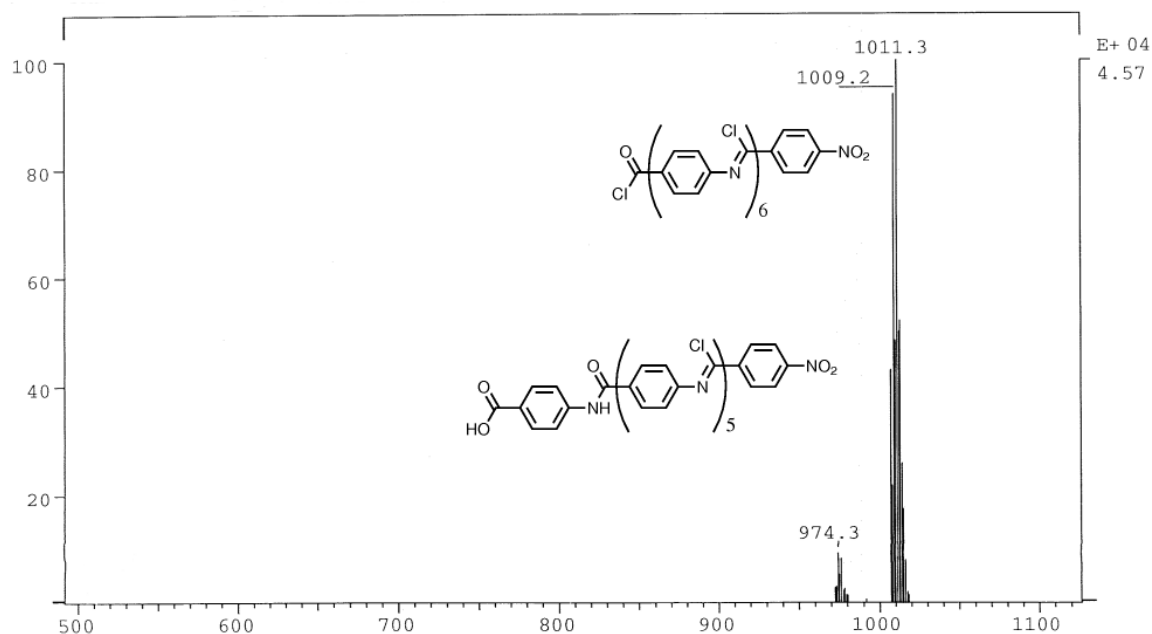


Abbildung 3.0.8: FD-Massenspektrum von **17**; zur Charakterisierung längerer Oligomere konnte nur auf wenige Methoden zurückgegriffen werden; neben dem Hauptanteil des „Imidoylchlorids“ sind auch Spuren einer teilweise hydrolysierten Verbindung erkennbar.

Die „Imidoylchloride“ **16** und **17** konnten nicht kristallisiert werden, jedoch ließen sich die in Acetonitril löslichen Verbindungen mittels FD-Masse nachweisen. Die Molekülstruktur von **15**, die mittels Einkristallröntgenbeugung erhalten wurde, wird in Abb. 3.0.7 gezeigt. Die Phenylringe liegen nicht mehr in einer Ebene, sondern sind um fast  $90\text{ }^{\circ}$  gegeneinander verdreht. Hier wird auch deutlich, welchen Vorteil diese Verbindungen bieten. Durch die veränderte Lage der Ringe ist eine Annäherung zweier Moleküle erschwert, und durch

das Fehlen der Amidgruppen können sich praktisch keine H-Brücken mehr zwischen den Molekülen ausbilden, so dass die Verbindungen nicht mehr aggregieren und in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol löslich sind. Diese müssen vollständig trocken sein, denn bereits beim Kontakt mit Spuren von Wasser kommt es zur Hydrolyse zunächst des Säurechlorids, dann der Imidoylchlorid-Funktionen. Dies ist ein weiterer Vorteil, denn so können die „Imidoylchloride“ rasch zurück in die freien OPBA überführt werden. Abbildung 3.0.8 zeigt das FD-Massenspektrum des heptameren „Imidoylchlorids“ **17**. Neben den deutlichen Peaks des Hauptprodukts sind auch kleine Signale einer bereits teilweise hydrolysierten Verbindung erkennbar, welche im Verlauf der Präparation bzw. der Messung z.B. durch Luftfeuchtigkeit bzw. durch Wasserspuren im Acetonitril entstanden ist.

Je nach Länge und Funktionalität des Moleküls eignen sich DMF, DMAc, DMSO oder NMP als Lösungsmittel für OPBA; daneben eignet sich auch konzentrierte Schwefelsäure zum Lösen oligomerer Aramide; für die Synthesen kommt sie allerdings nicht in Betracht. Zum Umkristallisieren ist sie bedingt geeignet. OPBA, die aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umkristallisiert wurden, zeigten eine bräunliche Verfärbung, und ihre Pulverspektren ergaben kein eindeutiges Bild, was auf eine teilweise Zersetzung hindeutet. Zur Reduktion der nitro-terminierten OPBA können DMF bzw. DMAc als Lösungsmittel verwendet werden, welche zum einen gegen Hydrierung inert sind, zum anderen das tetramere OPBA **9** vollständig zu lösen vermögen. In DMF bzw. NMP sind alle OPBA einschließlich des Tetramers löslich, das Penta-(*p*-benzamid) **12** kann in geringer Konzentration und unter Erhitzen in DMAc gelöst werden. Die „Imidoylchloride“ lösen sich generell gut in den selben Lösungsmitteln sowie zusätzlich in Toluol, Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril. In Ether, Alkanen, THF und Dioxan sind die Verbindungen praktisch unlöslich. Sind Spuren von Wasser oder Alkohol enthalten, so reagieren sie unter Freisetzung von HCl zu den hydrolysierten Produkten oder Estern. Aus diesem Grund musste darauf geachtet werden, dass trockene Lösungsmittel verwendet und reaktive Stabilisatoren wie bspw. Ethanol in Chloroform vor der Reaktion entfernt wurden. DMSO ist als Lösungsmittel bis zum Tetramer geeignet, ist jedoch gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen nicht inert, reagiert im Sinne einer Swern-Oxidation mit den Säurechloriden und wird leicht reduziert, so dass es für die Synthesen nicht eingesetzt werden kann. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über mögliche Lösungsmittel.

Ab dem Pent-(*p*-benzamid) sind die OPBA praktisch unlöslich, und eine Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln ist damit ausgeschlossen. Die geringe Löslichkeit der entschützten OPBA ist jedoch nicht nur von Nachteil. Sie kann zur selektiven Trennung der niedermolekularen OPBA von längeren Oligomeren genutzt werden, und nicht umgesetzte lösliche Edukte werden so bspw. mittels Soxhletextraktion vollständig aus dem Produkt entfernt. Die Löslichkeit der OPBA führte auch dazu, dass <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der längeren

Moleküle nur in  $D_2SO_4$  aufgenommen werden konnten. Neben NMR-Spektroskopie konnte auch FTIR-Spektroskopie der Pulver zur Substanzbestimmung herangezogen werden (vgl. Abb. 3.0.9).

OPBA	DMAc	DMF	DMSO	NMP	Acetonitril	$CHCl_3$	$CH_2Cl_2$	Toluol
<b>3</b>	+	+	+	+	+	+	-	-
<b>4</b>	+	+	+	+	+	+	-	-
<b>5</b>	+	+	r	+	+	+	+	+
<b>6</b>	+	+	+	+	+	-	-	-
<b>7</b>	+	+	+	+	+	+	-	-
<b>8</b>	+	+	r	+	+	+	+	+
<b>9</b>	+	HT	+	HT	-	-	-	-
<b>11</b>	+	+	+	+	-	-	-	-
<b>10</b>	+	+	r	+	+	+	+	+
<b>12</b>	HT	-	-	-	-	-	-	-
<b>15</b>	+	-	r	-	-	-	-	-
<b>13</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>16</b>	+	-	r	-	-	-	-	-
<b>14</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>17</b>	+	+	r	+	+	+	+	+

Tabelle 3.1: Löslichkeit der OPBA in verschiedenen Lösungsmitteln; löslich (+), unlöslich (-), löslich bei hoher Temperatur (HT), reagiert mit dem Lösungsmittel (r); nitroterminierte OPBA sind dunkelgrau, „Imidoylchloride“ hellgrau unterlegt.

Die Aufarbeitung der Oligomere nach einem Kupplungsschritt hatte Einfluss auf die Struktur der Verbindung, wie in der späteren Charakterisierung mittels Festkörper-NMR festgestellt wurde. Kürzere OPBA ließen sich problemlos aus DMF umkristallisieren. Dies wurde dazu genutzt, die Substanzen nach beendeter Synthese aufzureinigen und definierte Kristalle zu züchten. Deren Strukturanalyse sollte es ermöglichen, Rückschlüsse auf die intermolekularen Wechselwirkungen der OPBA zu ziehen und dazu beitragen, die Aggregation OPBA-basierter Stab-Knäuel-Copolymere in Lösung besser zu verstehen. Von **3** und **6** wurden bereits im Rahmen früherer Arbeiten Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen durchgeführt.<sup>[25,89]</sup> Dabei zeigte sich, dass im Fall von **3** ein Molekül, im Fall des Trimeren **6** sogar zwei Moleküle DMF mit dem OPBA cokrystallisieren, was zur Absättigung eines Teils der möglichen Stellen für H-Brücken und zu einer Aufweitung der Kristallstruktur führt. Aus diesem Grund wurden einige der OPBA nun DMF-frei hergestellt.

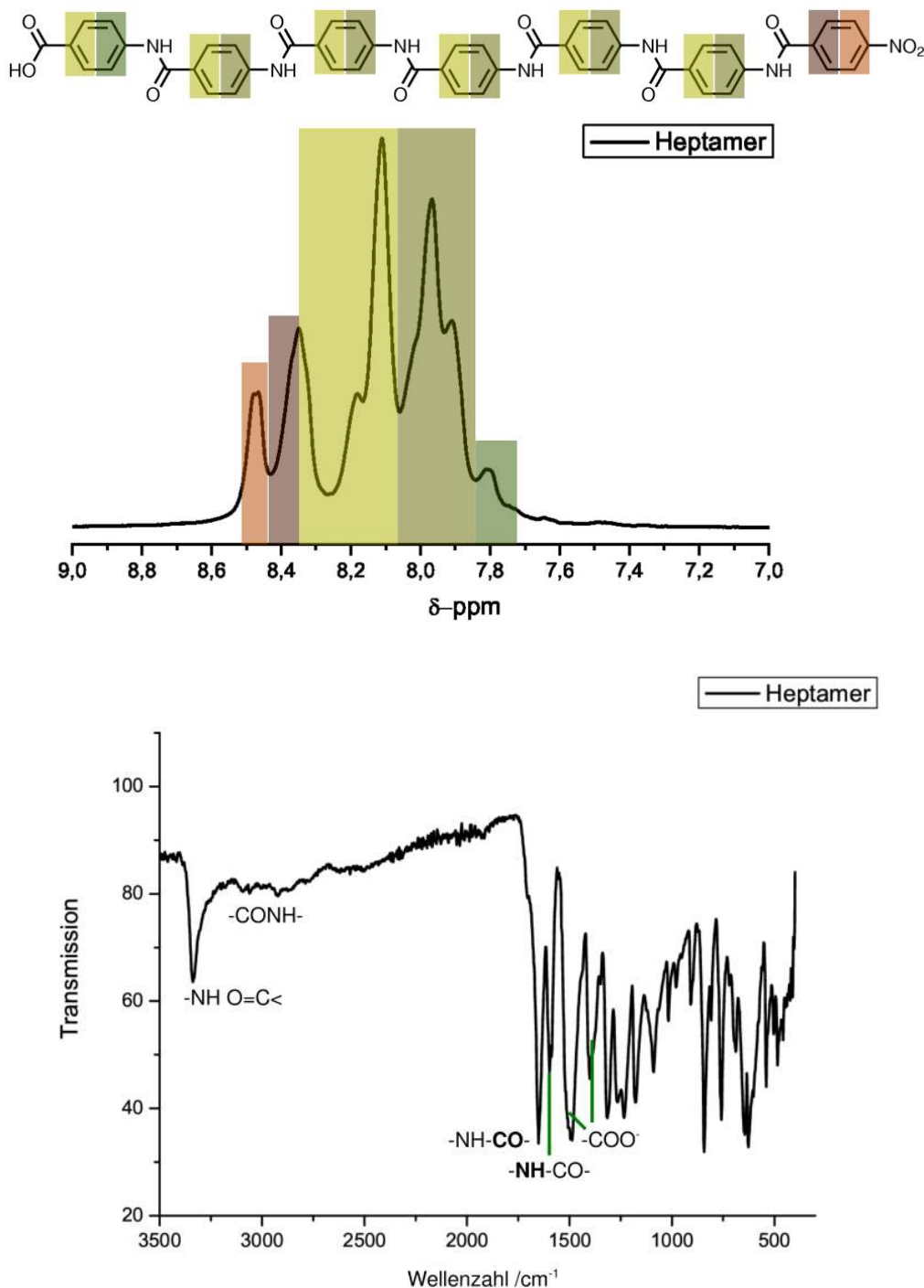


Abbildung 3.0.9: oben:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** in  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , aromatischer Bereich; die Amid-Protonen liegen im Tieffeld außerhalb des Meßbereichs; die Peaks sind sehr breit, was auf die hohe Viskosität der Lösung und die schlechte Beweglichkeit der Moleküle zurückzuführen ist. Unten: FT-IR-Spektrum von **14**; einige charakteristische Banden sind gekennzeichnet.

Um auch den Einfluß anderer Lösungsmittel auszuschließen, welche in der Lage sein



könnten, die OPBA-Aggregation über H-Brücken zu unterbinden, und um gleichzeitig ein reines Produkt zu erhalten, wurden die zuvor hergestellten Verbindungen **5**, **8**, **10** und **15**, die nachweislich rein waren, wieder vollständig hydrolysiert. Die Vollständigkeit der Hydrolyse wurde anschließend mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Hydrolyse erfolgte im Ultraschallbad durch ein Gemisch aus Aceton und Wasser. Eine Einlagerung von Wasser- bzw. Acetonmolekülen in die Kristallstruktur konnte anschließend nicht festgestellt werden.

Die vollständig hydrolysierten Verbindungen **3**, **6**, **9** und **12** lagen nun als feine Pulver vor, wodurch eine genaue Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse nicht mehr möglich war. Statt dessen bot sich hier die Charakterisierung mittels Elektronenbeugung an, für die, wie bereits in der Einleitung geschildert, kurz zuvor ein Beugungsmodul entwickelt worden war, welches den Arbeitsaufwand erheblich verringern konnte. Im Rahmen einer Kooperation konnten so auch scheinbar amorphe, tatsächlich jedoch feinstkristalline Proben näher charakterisiert werden, wie es im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Auch war es bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelungen, längere OPBA so zu kristallisieren, dass sie mittels Röntgenbeugung untersucht werden konnten. Selbst für NED zeigten die Proben von **9** bis **14** eine zu geringe Kristallinität, so dass es nötig wurde, den Kristallisationsprozess zu verbessern. Exemplarisch wurde für **9** eine langsame Kristallisation aus DMF durchgeführt. Die vollständig gelöste Probe wurde dazu bei 150 °C für einen Tag equilibriert und anschließend über einen Zeitraum von vier Tagen linear auf Raumtemperatur abgekühlt. Wie die späteren Röntgen-Pulverspektren zeigen (vgl. Abb. 3.0.21 d), führte die langsame Kristallisation mit vorangeschalteter Equilibrierung der gesättigten OPBA-Lösung zu einer deutlichen Verbesserung der Kristallinität und ermöglichte so, wie unten beschrieben, eine genauere Charakterisierung mittels NED.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde deutlich, dass eine Kristallisation der OPBA mit zunehmender Anzahl der Aramideinheiten schwieriger wird. Ebenso verhält es sich mit den „Imidoylchloriden“. Auch hier verringert sich die Kristallinität bzw. die Tendenz, Kristalle auszubilden, mit wachsender Zahl der Wiederholeinheiten. Auch wird die Kristallisation durch die geringe Ausbeute an längeren „Imidoylchloriden“ erschwert. Aufgrund der langsamen und unvollständigen Umsetzung des hexameren OPBA zu **16** und heptameren OPBA zu **17** sowie Verlusten bei der Rekristallisation konnten keine definierten Kristalle erhalten werden.

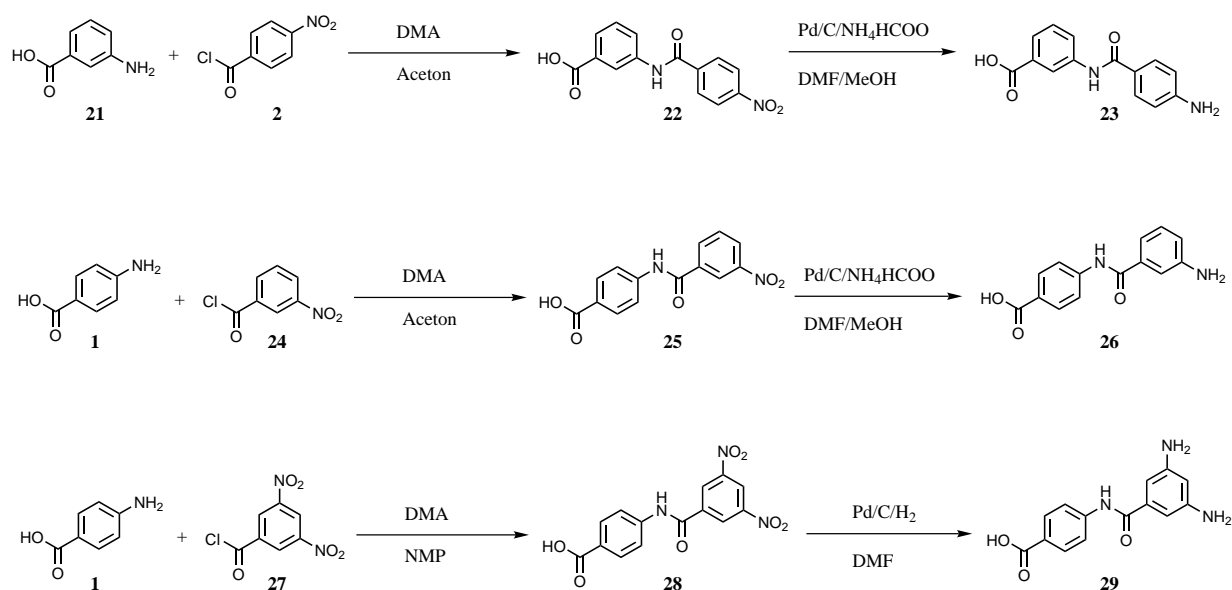


Abbildung 3.0.10: Synthese geknickter und verzweigter Aramid-Moleküle; diese Strukturen können das Aggregationsverhalten der Copolymere beeinflussen, da sie eine parallele Anordnung der Stäbe erschweren und in der Ebene angeordnet sind.

Neben den bisher betrachteten linearen OPBA wurden weitere Benzamid-Oligomere synthetisiert, um die Grundstrukturen für gewinkelte bzw. verzweigte Stäbe zu erzeugen. Abbildung 3.0.10 zeigt die Synthesen der verschiedenen Moleküle. Durch die Synthese von Vorstufen der gewinkelten OPBA-Stäbe wurde auf die Umsetzung des bisherigen Synthese-Verfahrens auf weitere Aramidstrukturen hingearbeitet. Die neuen Strukturen erzeugen gezielt einen „Knick“ in der bisherigen Anordnung der Aramidsegmente. Statt einer linearen Anordnung spannen sie durch den 120 ° Winkel der *m*-Bindung eine Molekülebene auf, wodurch eine weitere Dimension erschlossen wird. Im Copolymer sollte es diese komplexere Molekülgeometrie ermöglichen, die Überstrukturbildung zu beeinflussen.

## Strukturanalyse der OPBA

Bereits zuvor wurden die Kristallstrukturen von **3** sowie **6** beschrieben, die mit DMF kokristallisiert waren. Beide Verbindungen ließen sich aus DMF umkristallisieren, und so konnten definierte Einkristalle erhalten werden. Diese konnten wie die Kristalle der „Imidoylchloride“ **5**, **8** und **10** mittels Röntgenbeugung näher charakterisiert werden.<sup>[25]</sup> Definierte Kristalle höherer OPBA und „Imidoylchloride“ waren bisher nicht zugänglich. Abbildung 3.0.11 zeigt die Elementarzelle von **15**. Die Substanz ist hier mit zwei Molekülen Toluol kokristallisiert. Auch von **22** gelang es, definierte Kristalle zu züchten, die mittels Röntgenbeugung charakterisiert werden konnten. Die Kristallstruktur ist in 3.0.12 gezeigt. Die Kristalldaten beider Verbindungen sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

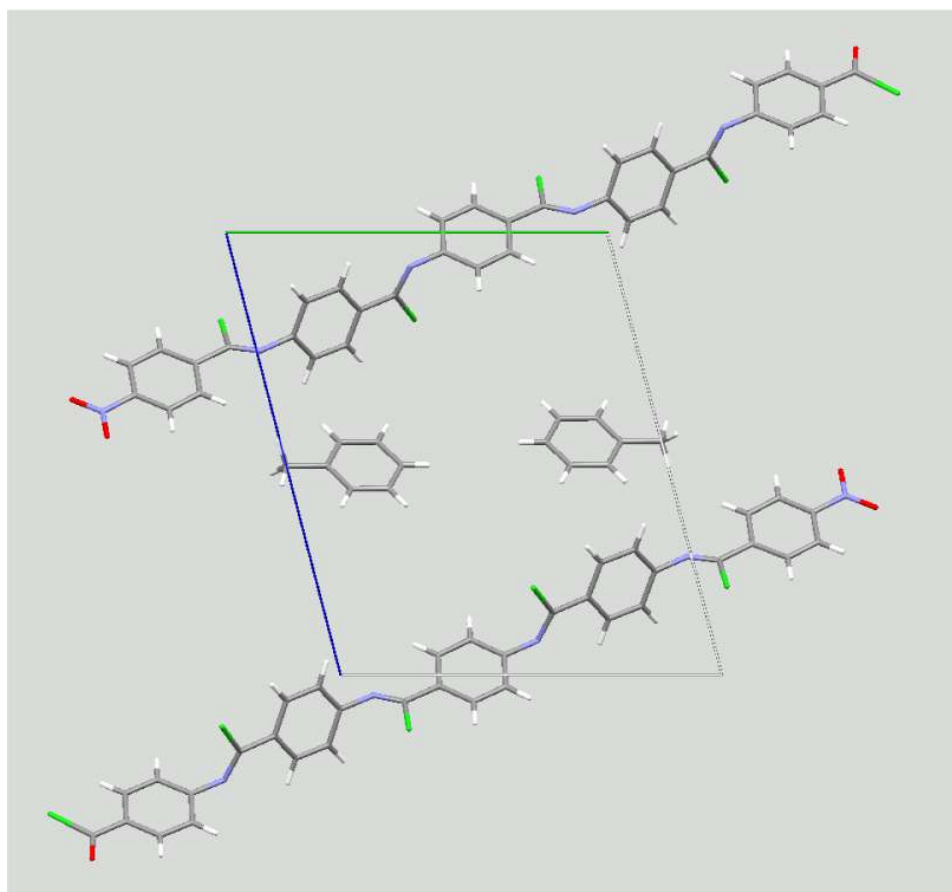


Abbildung 3.0.11: Kristallstruktur des Imidoylchlorid Pentamer **15**; Elementarzelle in Richtung a-Achse; je Zelle sind zwei Moleküle Toluol kokristallisiert.

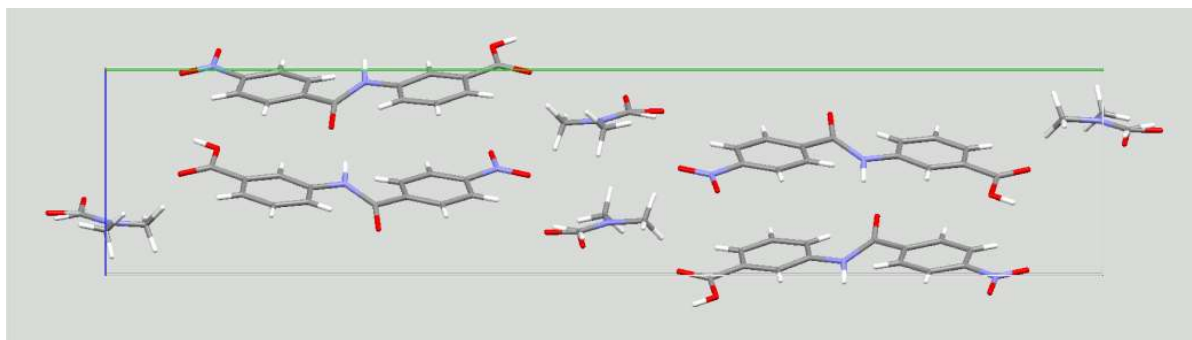


Abbildung 3.0.12: Kristallstruktur und Elementarzelle von **22**; jedes der vier Aramid-Moleküle kokristallisiert mit einem DMF-Molekül.

	<b>15</b>	<b>22</b>
Raumgruppe	triklin, P-1	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
a / Å	8,6312(3)	6,1183(8)
b / Å	14,2186(5)	36,2302(16)
c / Å	17,0960(7)	7,4358(11)
$\alpha$	72,754(3) °	90 °
$\beta$	75,393(3) °	90,682 °
$\gamma$	76,022 °	90 °

Tabelle 3.2: Zellparameter von **15** und **22**

Die Oligomeranordnung im Kristall ohne Lösungsmittelbestandteil war interessant, da auch die Aggregate der korrespondierenden Polymere in solchen Lösungsmitteln entstanden und untersucht wurden, welche nicht in der Lage waren, die H-Brückenbindungen zu unterbinden, indem sie selbst diese Positionen absättigten. Aus diesem Grund wurden die Strukturen einiger OPBA umfassender mit besonderem Augenmerk auf die Ausbildung der H-Brücken bei DMF-freien Oligomeren untersucht. Im Rahmen verschiedener Kooperationen konnten weitere Informationen zu dieser Fragestellung gewonnen werden. Durch Kombination der Nanoelektronenbeugung (NED) mit Röntgenpulverbeugung war es erstmals möglich, die Strukturen der reinen OPBA **3** und **6** zu ermitteln.

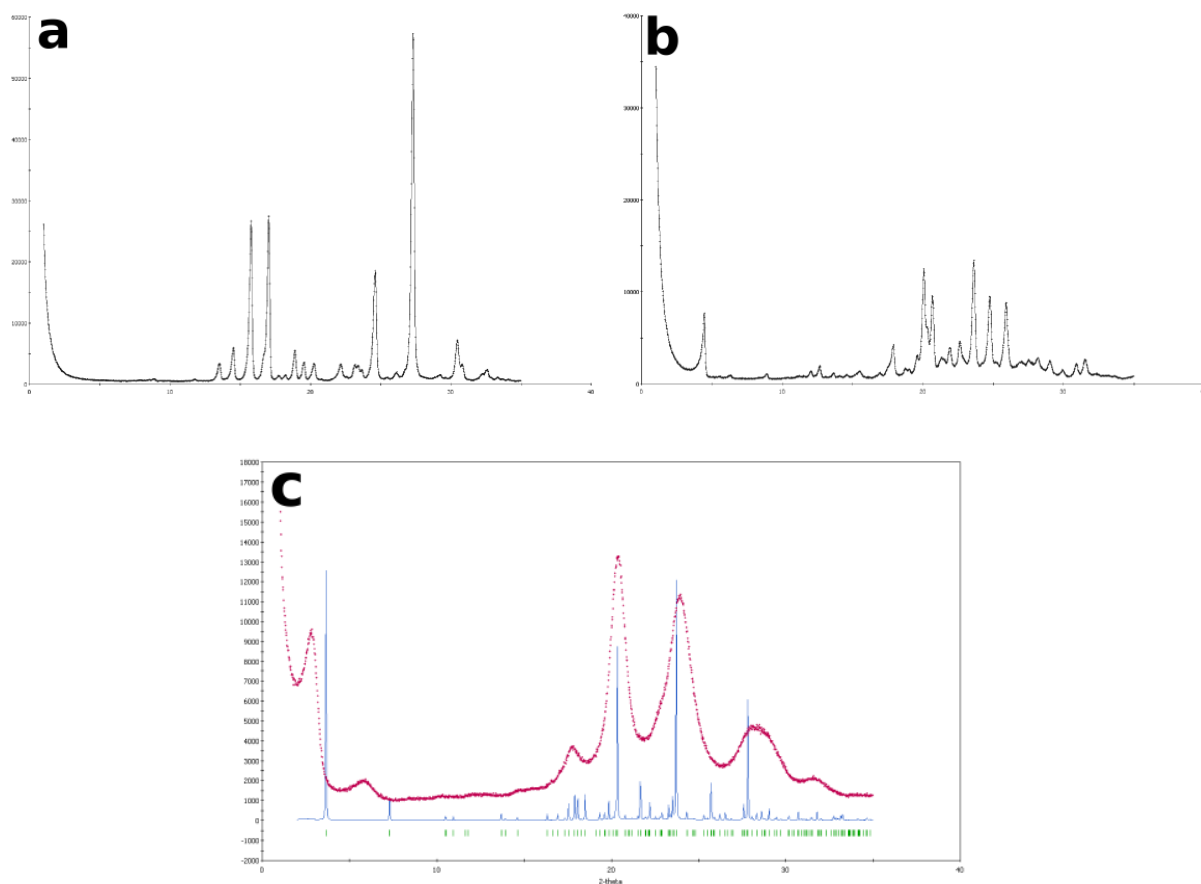


Abbildung 3.0.13: Röntgen-Pulverspektren von **3** (a), **6** (b), **9** (c). Letzteres zeigt die gemessene (obere) Kurve sowie das simulierte Spektrum von **6** mit DMF, welches eine ähnliche Struktur aufweist.

Von den feinkristallinen Proben **3**, **6** und **9** wurden Röntgenpulverspektren gemessen (Abb. 3.0.13). Hier ist klar zu erkennen, wie die Kristallinität der Substanzen mit steigender Länge des OPBA abnimmt. Die Kristallite von **3** waren unregelmässig geformt, wiesen eine breite Größenverteilung von 50 nm bis 1-2  $\mu\text{m}$  auf und waren sehr empfindlich gegenüber der Elektronenstrahlung, so dass Messungen nur bei geringer Strahlintensität durchgeführt werden konnten. Für **3** wurde eine Elementarzelle der Raumgruppensymmetrie  $P2_1/c$  mit vier Molekülen je Elementarzelle ( $Z=4$ ) ermittelt. Ausgewählte Beugungsmuster sind in Abb. 3.0.14 dargestellt. Tabelle 3.3 fasst die Zellparameter von **3** zusammen. Dort ist ebenfalls erkennbar, wie dicht die Werte von manueller sowie automatisierter Messung beieinander liegen, d.h., wie exakt automatisierte Messungen mit dem ADT Modul sind.

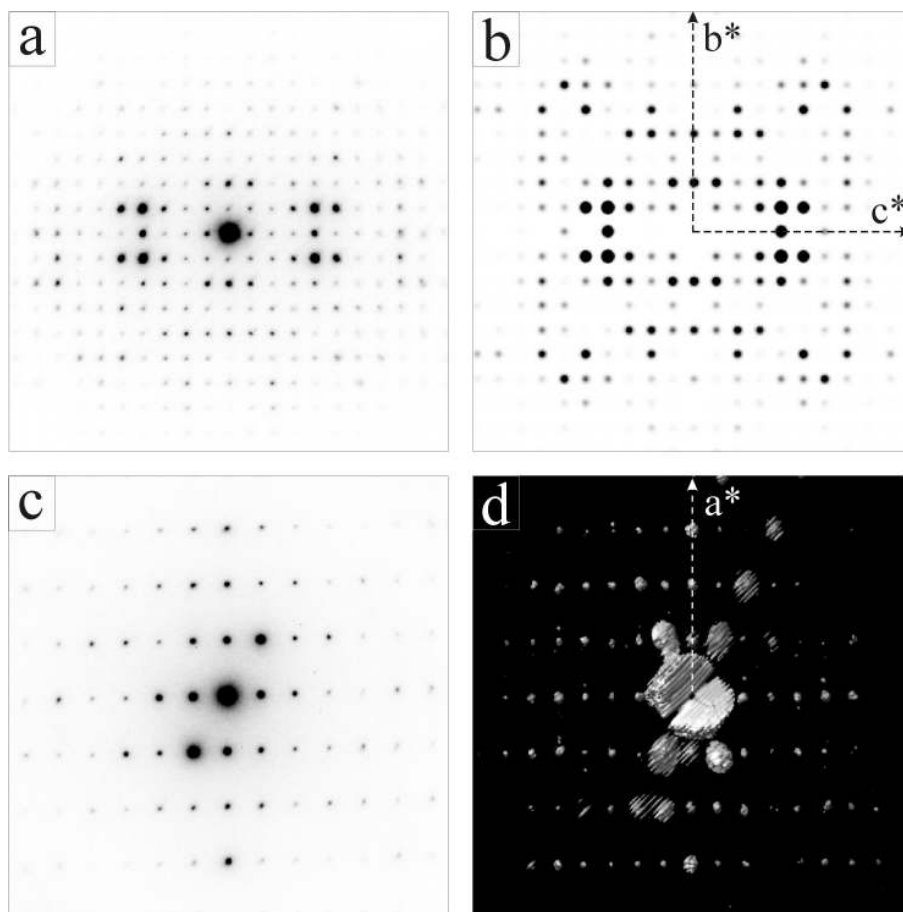


Abbildung 3.0.14: Die Beugungsmuster von **3**; (a) experimentelles Elektronenbeugungsmuster entlang der [100]-Achse; (b) simuliertes Muster entlang der [100] Zone; (c) experimentelles Muster entlang der [011] Zone; (d) Projektion des mittels ATD ermittelten Beugungsvolumens entlang der [011] Achse

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
manuelle Ausrichtung	5.66	13.45	15.09	90 °	95 °	90 °
ADT	6.46	13.86	14.49	87.13 °	92.23 °	86.95 °

Tabelle 3.3: Zellparameter von **3** ohne DMF

Im Fall von **6** hatten die untersuchten Kristallite eine Größe von 100 - 500 nm. Sie waren stabiler im Elektronenstrahl als im Fall von **3**. Auch für **6** wurde  $P2_1/c$  Symmetrie mit vier Molekülen pro Elementarzelle gefunden. Die genauen Gitterparameter sind in Tabelle 3.4 gegeben. Neben den manuell und mittels ADT ermittelten Werten sind auch noch optimierte Zellparameter angegeben, bei denen durch sog. Pawley-Verfeinerung die Gitterparameter der Zelle auf das Pulverdiffraktogramm der Substanz angepasst wurden. Abb. 3.0.15 zeigt die zugehörigen Beugungsmuster.

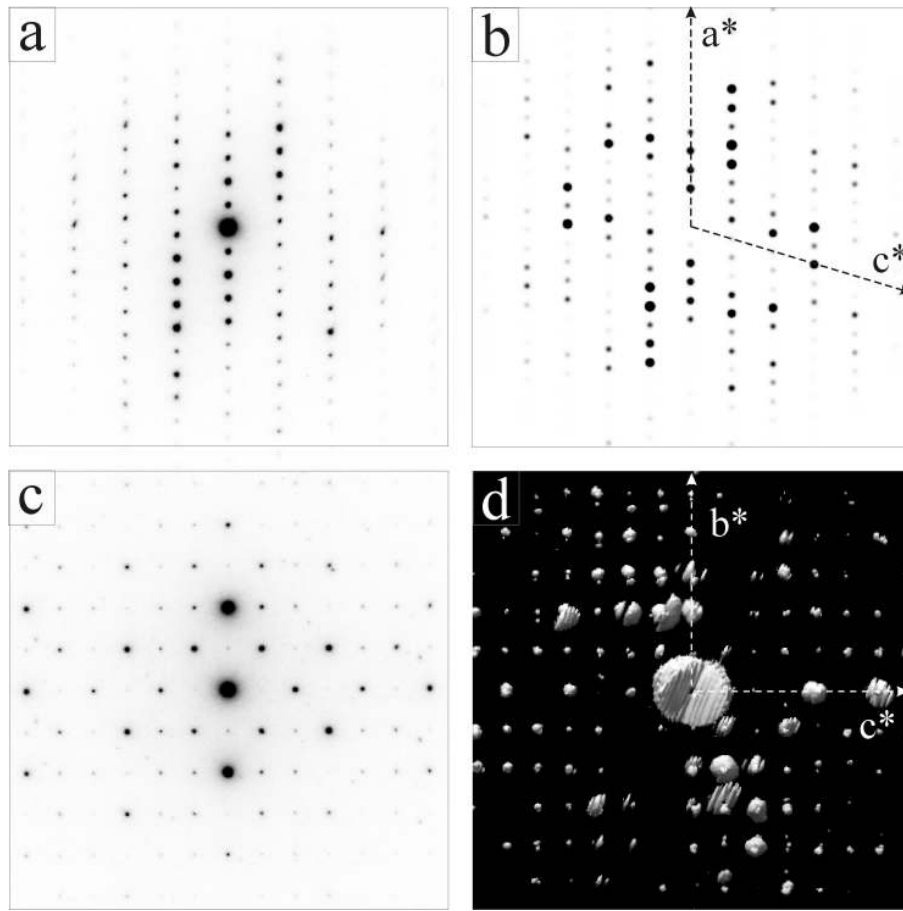


Abbildung 3.0.15: Die Beugungsmuster von **6**; (a) experimentelles Elektronenbeugungsmuster entlang der [010] Achse; (b) simuliertes Muster entlang der [010] Zone; (c) experimentelles Muster entlang der [100] Zone; (d) Projektion des mittels ATD ermittelten Beugungsvolumens entlang der [100] Achse

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
manuelle Ausrichtung	13,38	9,00	11,56	90 °	108 °	90 °
ADT	14,72	9,96	12,33	89,07 °	108,33 °	88,07 °
Pawley Verfeinerung	14,629	9,893	12,721	90 °	107,61 °	90 °

Tabelle 3.4: Zellparameter von **6** ohne DMF

Besonders interessant in Hinblick auf das spätere Aggregationsverhalten ist die intermolekulare Wechselwirkung der Moleküle. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Kristallstrukturen klar erkennbar.

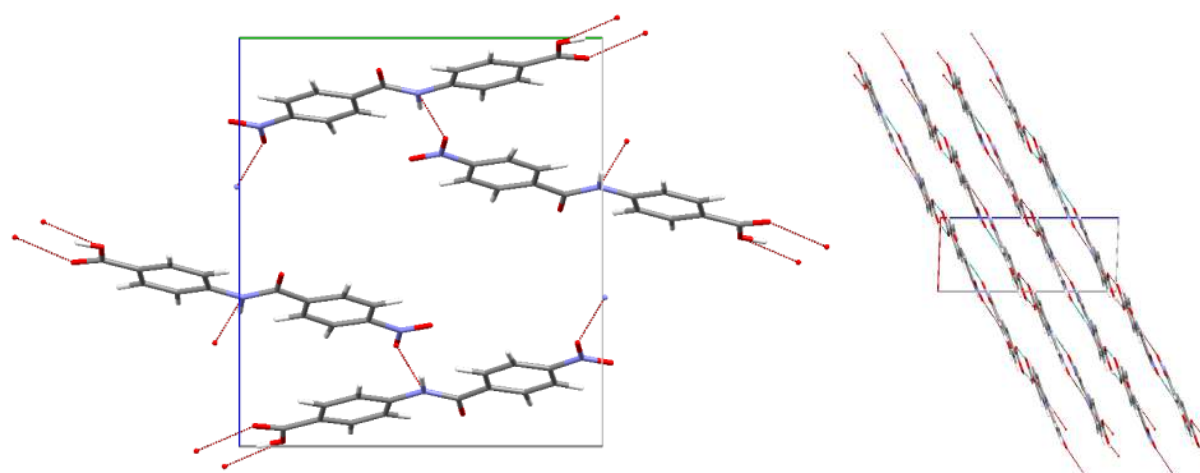


Abbildung 3.0.16: Elementarzelle von **3** entlang der a-Achse (links); Anordnung der Moleküle im Kristall (rechts); es sind getrennte Schichten erkennbar; Abbildung entlang der b-Achse

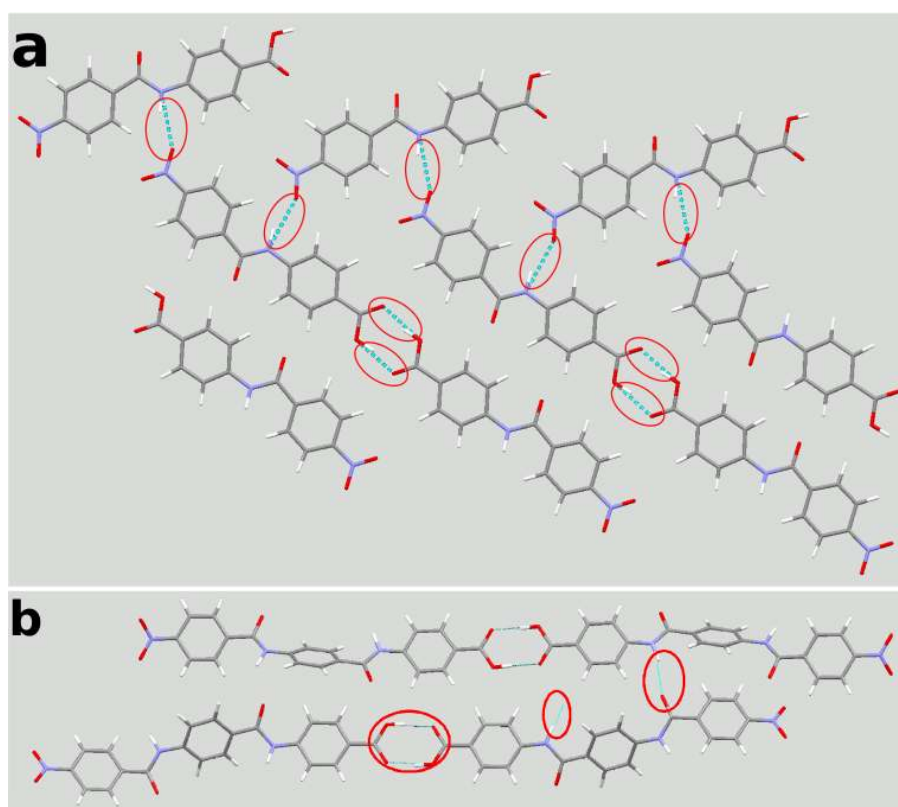


Abbildung 3.0.17: Kristallstrukturen von **3** (a) und **6** (b); für die „graph-set“-Notation wichtige H-Bindungen sind markiert.

In Abb. 3.0.16 sind die Elementarzelle von **3** sowie die Ausdehnung der Moleküle im Kristall gezeigt. In der Kristallstruktur fällt auf, dass die Moleküle nicht parallel angeordnet sind,



sondern jedes dritte Molekül quer zu den anderen liegt. Die zweite Perspektive verdeutlicht, dass eine geschichtete Struktur mit einem Schichtabstand von 3,258 Å vorliegt und H-Brücken nur innerhalb einer Ebene ausgebildet werden. Jedes der Moleküle bildet drei Sätze H-Brücken aus. Dieses Muster kann im Sinne der „graph set“-Notation<sup>[118]</sup> benannt werden (vgl. Abb. 3.0.17). Die H-Brücken werden zu Bindungsmustern zusammengefasst, welche sowohl die jeweiligen H-Donatoren als auch Akzeptoren enthalten, indem auch die Bindungspartner der Nachbarmoleküle mit einbezogen werden. Für **3** ergibt sich daraus die Bezeichnung  $\mathbf{R}_22(\mathbf{8})$ . Für den C-Terminus entsteht ein Ringmuster (R), dadurch dass sich die Carbonsäurefunktionen zweier Moleküle über zwei H-Brückenbindungen gegenseitig absättigen. An dem Muster sind zwei Donatoren, zwei Akzeptoren sowie insgesamt acht Bindungen beteiligt. Als kürzester Vertreter der OPBA ist die Dimerstruktur noch nicht geeignet, um auf das Aggregationsverhalten im Copolymer zu schließen.

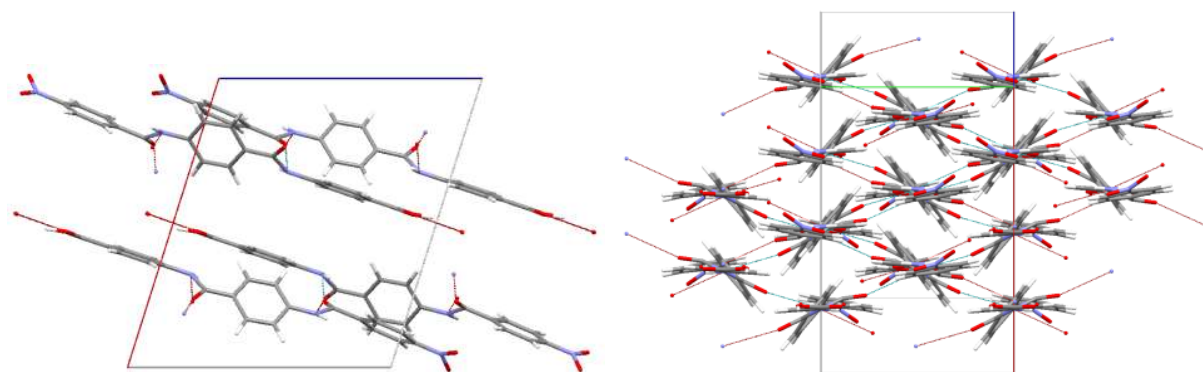
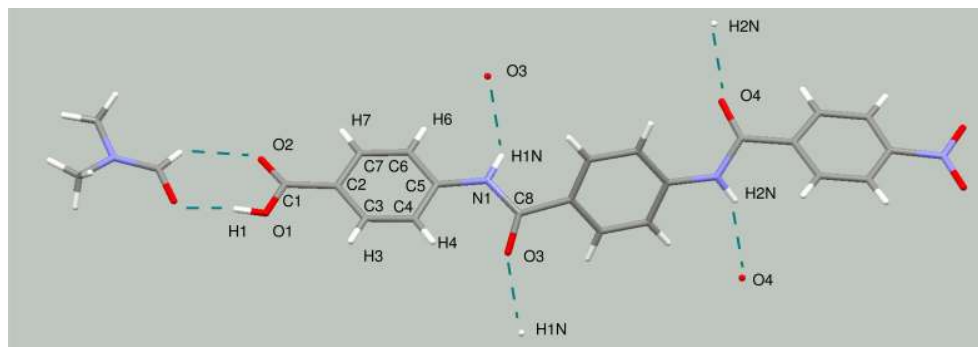


Abbildung 3.0.18: Elementarzelle von **6** entlang der b-Achse (links); Anordnung der Moleküle im Kristall (rechts); es lassen sich H-Brücken auch zwischen den Ebenen erkennen sowie die verkippte Lage der Moleküle zueinander; Abbildung entlang der  $c^*$ -Achse

Abbildung 3.0.18 zeigt Elementarzelle und Ausdehnung von **6**. Hier ist erkennbar, dass die Moleküle parallel zueinander liegen. Zudem wird deutlich, dass sie nicht in Schichten angeordnet sind. Man erkennt, dass sich durch die Verkipfung der Moleküle zueinander entlang ihrer Längsachse ein dreidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrücken ausbildet, welches die Moleküle in und durch die Ebenen verbindet. Durch das Fehlen von DMF-Molekülen in der Kristallstruktur zeigt sich insgesamt eine Verringerung der Molekülabstände der OPBA zueinander, wodurch sich auch die H-Brücken verkürzen. Ferner erkennt man, dass im Gegensatz zu **3** die Ringe nicht mehr vollständig in einer Ebene liegen, sondern leicht gegeneinander verdreht sind. Zum mittleren Ring ist der C-terminierte Ring um 46,55 ° und der N-terminierte um 60,24 ° verkippt. In Abbildung 3.0.19 sind die Abstände der H-Brücken für **6** mit bzw. ohne DMF verglichen.



<b>6</b> mit DMF	<b>6</b>
2,460 (H1N-O3)	2,286 (H17-O10)
2,387 (H2N-O4)	2,161 (H15-O21)
	1,669 (H43-O41)

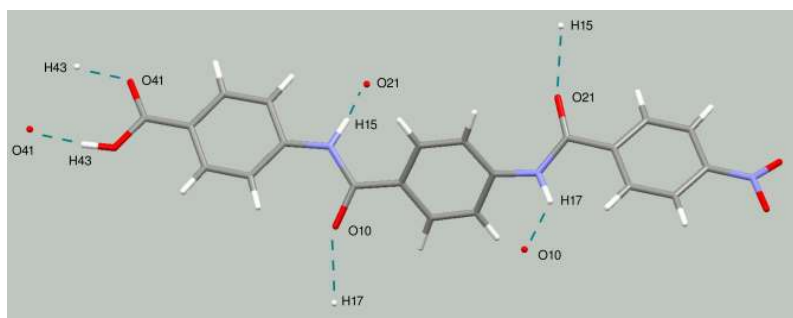


Abbildung 3.0.19: Abstände der H-Brücken zu anderen OPBA Molekülen in Å; jede der Bindungen tritt paarweise auf; zugehörige Atombezeichnungen im Molekül, oben: **6** mit DMF, unten: **6** ohne DMF

In der Graph-Set-Notation ergibt sich ebenfalls die Bezeichnung  $\mathbf{R}_22(\mathbf{8})$  für das terminale Bindungsmuster der Carbonsäuregruppen. Mit  $\mathbf{C4}$  wird das H-Bindungsmuster der Amid-Funktionen benannt, die sich in Ketten (engl. Chains (C)) durch die Molekülschichten erstrecken. Auffällig ist, dass letztere ein Zick-zack-Muster ergeben, indem die erste Amidfunktion eines Moleküls mit der zweiten des Nachbarmoleküls wechselwirkt. Dies verstärkt die parallele Anordnung der Moleküle. Außerdem lässt es wichtige Rückschlüsse für längere OPBA sowie für die Aggregation der Copolymere zu. Eine parallele Anordnung längerer OPBA in der Elementarzelle ist sehr wahrscheinlich, da sie durch die zunehmende Anzahl amidischer H-Brücken entlang der Längsachse des Moleküls zunehmend stabilisiert wird. Selbiges ergibt sich für die Aggregation der später untersuchten Copolymere, die ebenfalls lange OPBA enthalten. Dort wird diese Orientierung zudem durch die Anisotropie der OPBA begünstigt. Im Hinblick auf die Aggregation der Copolymere kann zudem geschlossen werden, dass eine

vollständig bündige Anordnung der OPBA-Stäbe nicht erforderlich ist. Vielmehr können sich die OPBA auch zueinander versetzt anordnen, wie es in der Kristallstruktur erkennbar ist. Die Verbindungen **3** und **6** weisen eine erstaunlich hohe Dichte auf. In Tab. 3.5 sind ihre Dichten und molekularen Volumina aufgeführt.

Substanz	Molekularvolumen / $\text{\AA}^3$	Dichte des Kristalls / $\text{g/cm}^3$
<b>3</b>	309,3	1,537
<b>6</b>	438,8	1,534

Tabelle 3.5: Zellvolumina und Dichten von **3** und **6**; die Werte ergeben sich aus den Kristallstrukturen der reinen Verbindungen.

Im Rahmen der Charakterisierung wurde auch **9** näher untersucht. Die Kristallite dieser Verbindung waren jedoch sehr fein; sie besaßen eine laterale Ausdehnung von 20 - 50 nm und waren dabei sehr dünn, so dass sie stets flach auf dem TEM-Gitter zu liegen kamen. Außerdem war die Verbindung sehr empfindlich und zersetzte sich rasch im Elektronenstrahl.

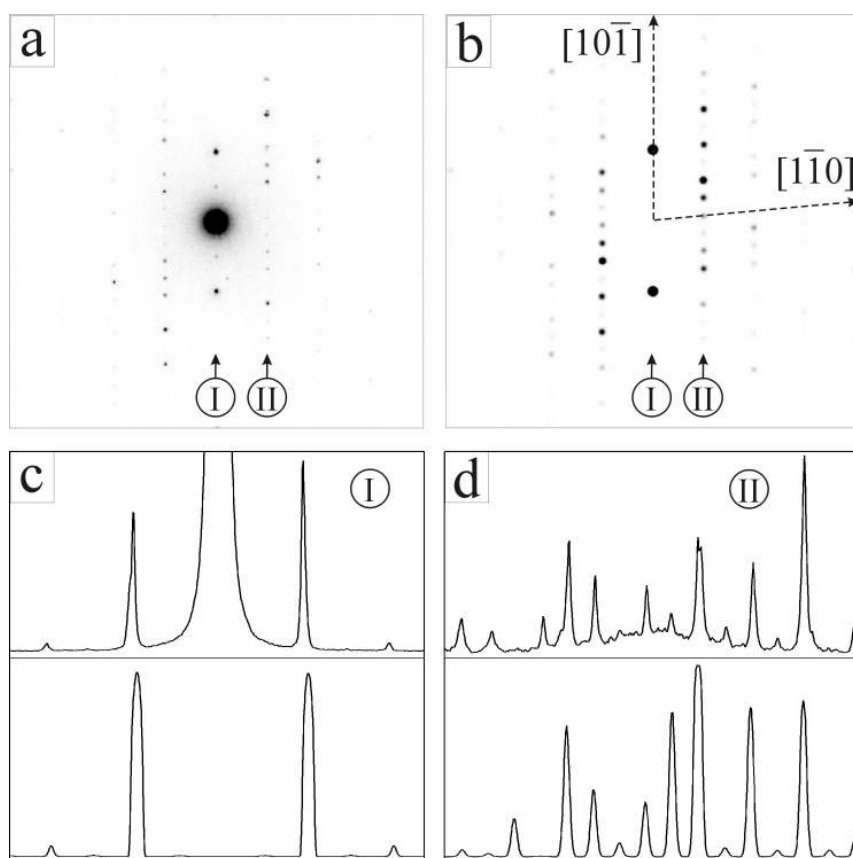


Abbildung 3.0.20: Beugungsmuster von **9** (a) und **6** (b) mit DMF; c und d zeigen die zugehörigen Intensitäten entlang der Reihen I und II der Beugungsmuster.

Aus diesem Grund konnten von der ersten untersuchten Probe keine Daten mittels NED gewonnen werden. Es war jedoch möglich, eine Reihe zufälliger Beugungsmuster aufzuzeichnen. Das am häufigsten vorkommende Muster ähnelt dabei stark dem Muster von **6** mit DMF in [111]-Orientierung. Abbildung 3.0.20a zeigt das experimentelle Beugungsmuster von **9** im Vergleich mit dem berechneten Muster von **6** mit DMF, das in 3.0.20b gezeigt ist. Die Intensitäten entlang der markierten Achsen I und II sind in Abb. 3.0.20c und d dargestellt. Bedenkt man die möglichen Abweichungen des experimentellen Beugungsmusters vom errechneten Muster durch Kristalldefekte oder technisch bedingte Ungenauigkeiten, so zeigen die beiden Profile eine erstaunliche Ähnlichkeit. Die Länge der Moleküle von **9** ähnelt mit 28 Å stark den mit DMF abgesättigten Strukturen von **6** mit einer Länge von 26 Å. Auch die Tatsache, dass sich lange Moleküle aufgrund ihrer Anisotropie bevorzugt parallel anordnen, spricht dafür, dass **9** eine ähnliche Packung einnimmt wie **6** mit DMF.

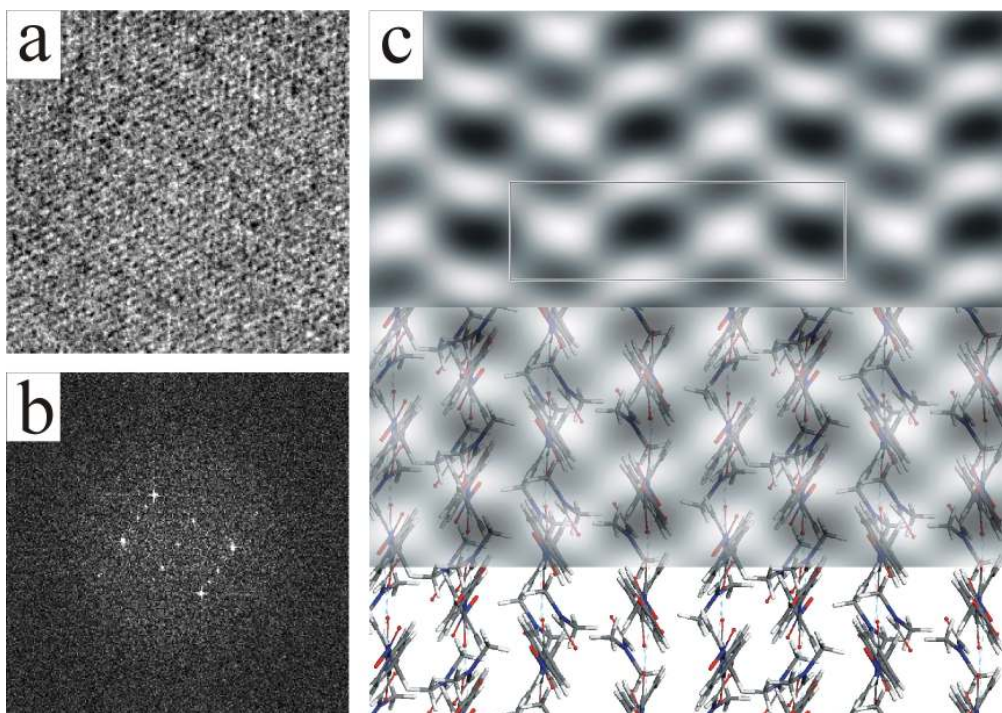


Abbildung 3.0.21: Hochauflösende Aufnahme der Kristallite von **9** (a); Fouriertransformation des Realbildes (b); Projektion der Moleküllagen von **9** über die ausgedehnte Struktur von **6** mit DMF (c)

In Abb. 3.0.21a ist eine hochauflösende Aufnahme der Kristallite von **9** zu sehen, darunter (Abb. 3.0.21b) die Fouriertransformation dieses Musters. Über eine Maske wurden signifikante Reflexe herausgearbeitet und eine verfeinerte Form der Moleküle im Realbild erstellt. Eine Vergrößerung dieses Musters ist in Abb. 3.0.21c über die ausgedehnte Kristallstruk-

tur von **6** mit DMF projiziert. Man erkennt deutlich, dass nur geringfügige Abweichungen auftreten und durch eine minimale Drehung die Muster in Deckung zu bringen sind.

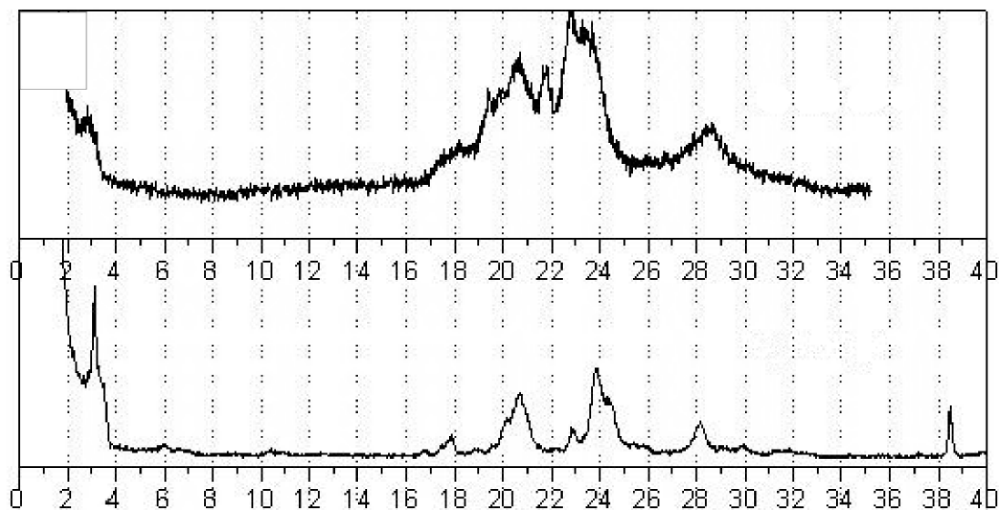


Abbildung 3.0.22: Pulverspektrum von gering (oben) und höher kristallinem **9** (unten) im Vergleich; letzteres zeigt deutlich schärfere Signale.

Abbildung 3.0.22 zeigt das Pulverspektrum der ersten Probe von **9** und das des höher kristallinen Tetra-(*p*-benzamid), welches durch den verbesserten Kristallisationsprozess gewonnen wurde. Die höhere Kristallinität ermöglicht Untersuchungen mittels NED, welche derzeit durchgeführt werden. Aus den bisher gewonnenen Daten kann man schlussfolgern, dass sich auch höhere Oligomere analog dem OPBA-Trimer **6** und Tetramer **9** im Kristall in gleicher Weise parallel anordnen.

## Festkörper-NMR-Spektroskopie und thermische Untersuchungen

Neben den Beugungsmethoden wurden die beschriebenen OPBA auch mittels Festkörper-Kernresonanzspektroskopie untersucht. Mit Hilfe der Festkörper-NMR konnten die zuvor ermittelten Strukturinformationen noch einmal bestätigt werden. In Abb. 3.0.23 sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** ohne DMF, **6** mit sowie **6** ohne DMF dargestellt.

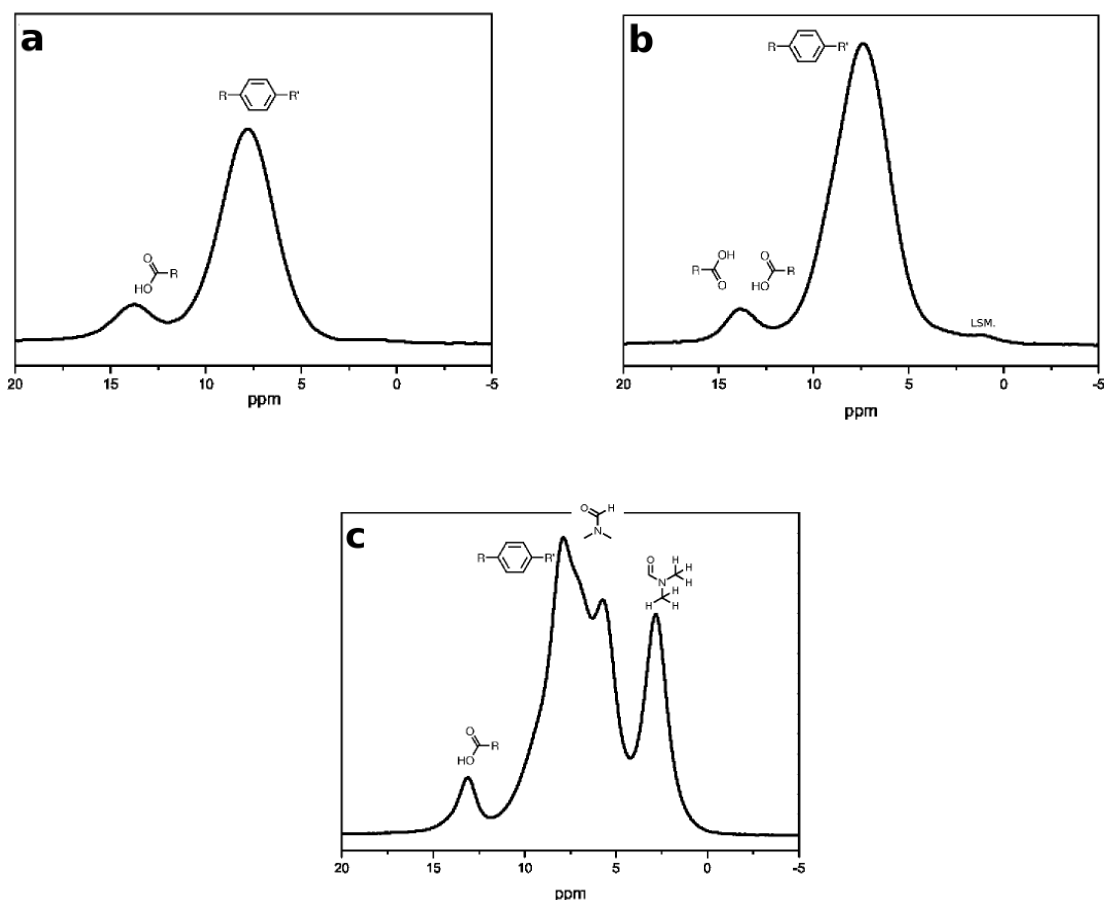


Abbildung 3.0.23: Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** (a) sowie **6** ohne (b) und mit DMF (c)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** erkennt man neben dem breiten Peak der aromatischen Protonen das Signal des Carbonsäureprotons bei ca.  $\delta = 13$  ppm. Auch in den Spektren von **6** mit DMF und **6** ohne DMF ist deutlich der Bereich mit Signalen aromatischer Protonen erkennbar. Diese ergeben ein breites Signal zwischen 5 und 10 ppm. Charakteristisch ist das Signal der Carbonsäurefunktion. Ist DMF im Kristall eingeschlossen, so wird eine H-Brücke zwischen DMF und Säurefunktion von **6** aufgebaut, und das Signal erscheint zu höherem Feld verschoben bei  $\delta = 12$ -13 ppm. Betrachtet man **6** ohne DMF, so liegt das Protonensignal weiter im Tieffeld bei  $\delta = 14$ -15 ppm, was durch die gegenseitige Absättigung zweier Carbonsäuregruppen verursacht wird. Daneben ist noch das Amid-Signal des DMF sowie das Signal der Methyl-Protonen erkennbar.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen **3**, **6** mit DMF und **6** ohne DMF sind in Abb. 3.0.24 gezeigt. Für die DMF-freien Verbindungen findet man von rechts nach

links Signale der Carbonsäure bei  $\delta = 175$  ppm, der Amidgruppen bei  $\delta = 160$  ppm und des aromatischen Kohlenstoffs, welcher die Nitrofunktion trägt, bei ca.  $\delta = 150$  ppm. Das Signal des der Amidfunktion zugewandten Kohlenstoffs des terminalen Rings liegt direkt angrenzend zu tieferem Feld verschoben. Darunter liegen die Signale der übrigen aromatischen Kohlenstoffe. Wegen der veränderten chemischen Umgebung bei im Kristall eingeschlossenen DMF-Molekülen sind die entsprechenden Signale für **6** mit DMF deutlich verschoben; deutlich erkennbar sind zudem die Signale der beiden Methyl-Kohlenstoffe im Bereich  $\delta = 30 - 40$  ppm.

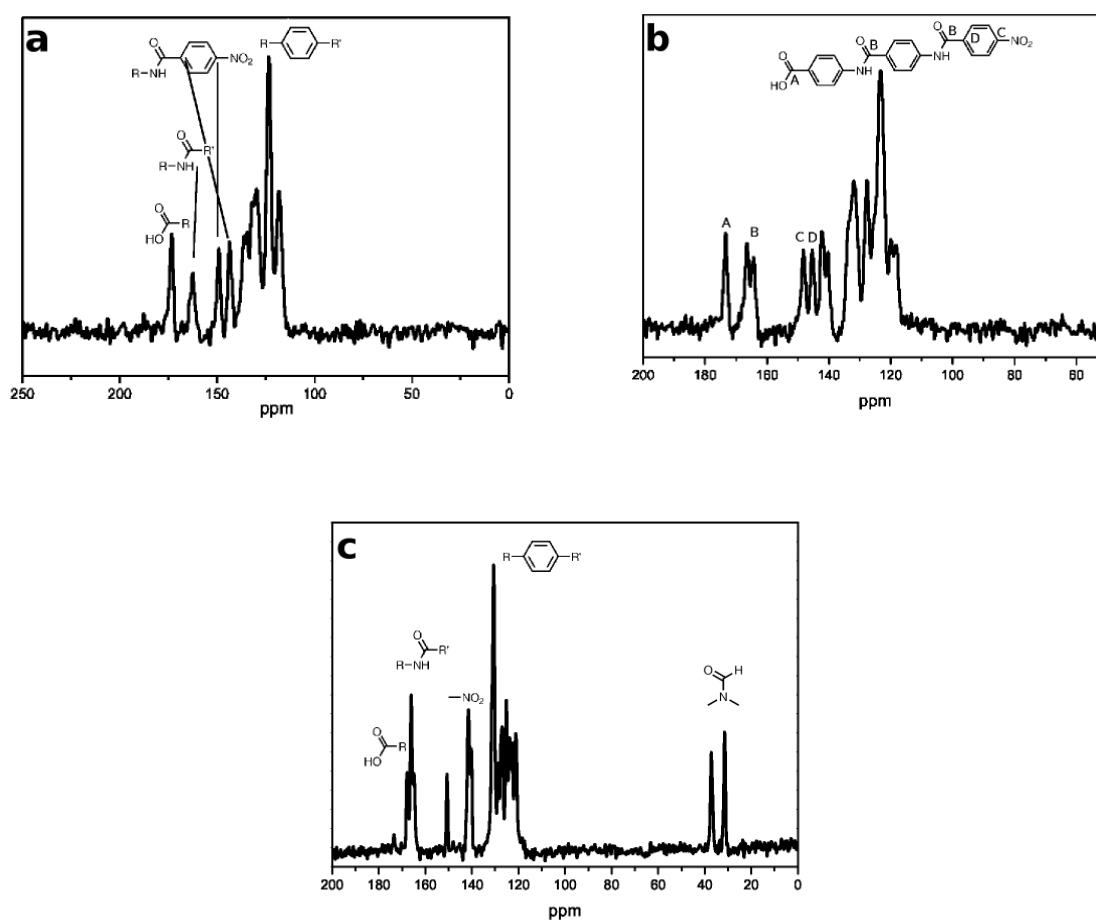


Abbildung 3.0.24: Festkörper-NMR-Spektren von **3** (a), **6** ohne (b) und mit DMF (c)

Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **3** erkennt man zwei Signale. Von den Amid-N rührt der Peak bei ca.  $\delta = -255$  ppm her, während der Peak bei -12 ppm von der Nitrofunktion stammt. Im Stickstoff-Spektrum zeigt **6** hingegen kein Signal im Bereich der Nitrofunktion. Außerdem kann es zu einer Aufspaltung des Signals der Amid-Stickstoff-Atome kommen (Abb. 3.0.25).

Das fehlende Signal lässt sich darauf zurückzuführen, dass es bei der Messung im Gegensatz zu **3** nicht zu einer Kreuzpolarisation der Nitrogruppe kommt, da diese im Kristall zu weit von einem Proton entfernt steht. Die Signalaufspaltung rührt von den unterschiedlichen Wechselwirkungen der beiden Amid-Stickstoffatome im Kristall her.

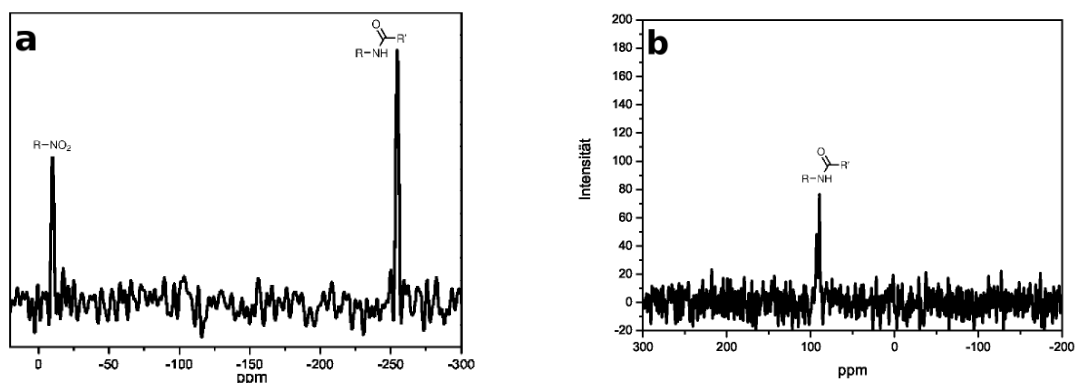


Abbildung 3.0.25:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Festkörper-Spektrum von **6** ohne DMF; man erkennt eine Aufspaltung der Amidprotonen, wohingegen kein Signal für die Nitrofunktion erscheint.

Temperaturabhängige Messungen von **6** mit und ohne DMF sind in Abb. 3.0.26 gezeigt. Sie offenbaren weitere Details des trimeren OBPA Moleküls.

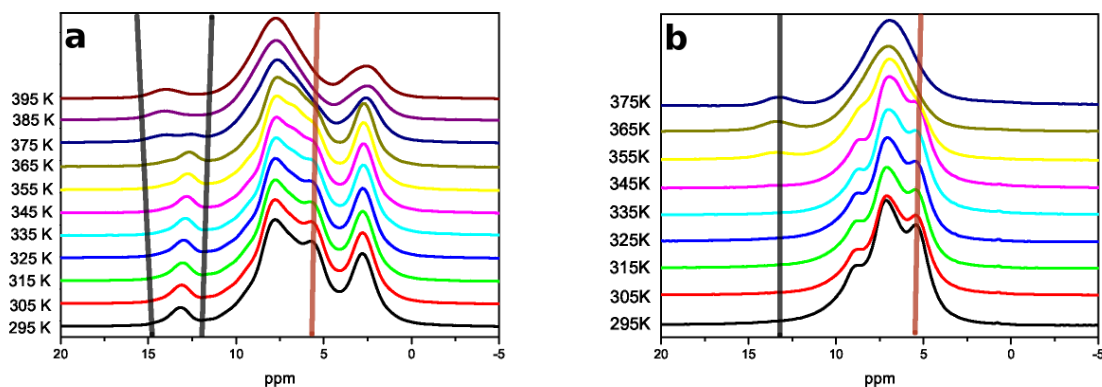


Abbildung 3.0.26: Temperaturabhängige NMR-Messungen von **6**; durch Entweichen von DMF (a) oder durch Prozesse im DMF-freien Kristall (b) kommt es beim Erwärmen zu Strukturveränderungen; deutlich wird dies an der Verschiebung bzw. durch das Erscheinen des Signals des Carbonsäure-Protons (schwarze Linie).



Die Struktur von **6** mit DMF verändert sich dahingehend, dass mit steigender Temperatur die H-Brücke zum Lösungsmittelmolekül verschwindet und sich die Struktur der des reinen **6** annähert. Dort sättigen sich je zwei Moleküle gegenseitig über ihre Carbonsäuregruppen ab (vgl. Abb. 3.0.17). Diese Strukturänderung ist irreversibel. Links des aromatischen Bereichs ist eine leichte Schulter erkennbar, welche von den aromatischen Amid-Protonen herrührt; außerdem befindet sich das Signal des Amid-Protons des DMF in diesem Bereich. Das Signal, welches sich hochfeldseitig mit dem aromatischen Bereich überschneidet und im Verlauf des Aufheizens verschwindet (rote Linie), ist ein starker Indikator für  $\pi$ -Stacking. Diese Überlappung aromatischer  $\pi$ -Orbitale benachbarter Moleküle kann neben den H-Brückenbindungen zur Stabilität der Aramide beitragen. Eine der untersuchten Proben wies die Besonderheit auf, dass sie kein Signal im Bereich der Carbonsäurefunktion zeigte. Erst bei höheren Temperaturen wurde das Signal sichtbar, und das Spektrum glich den üblichen Spektren. Da diese Probe durch Hydrolyse einer hochkristallinen Probe von **8** entstand, wird vermutet, dass hier die Molekülanordnung im Kristall des „Imidoylchlorids“ einen entscheidenden Einfluß hatte und als metastabile Form noch bestand.

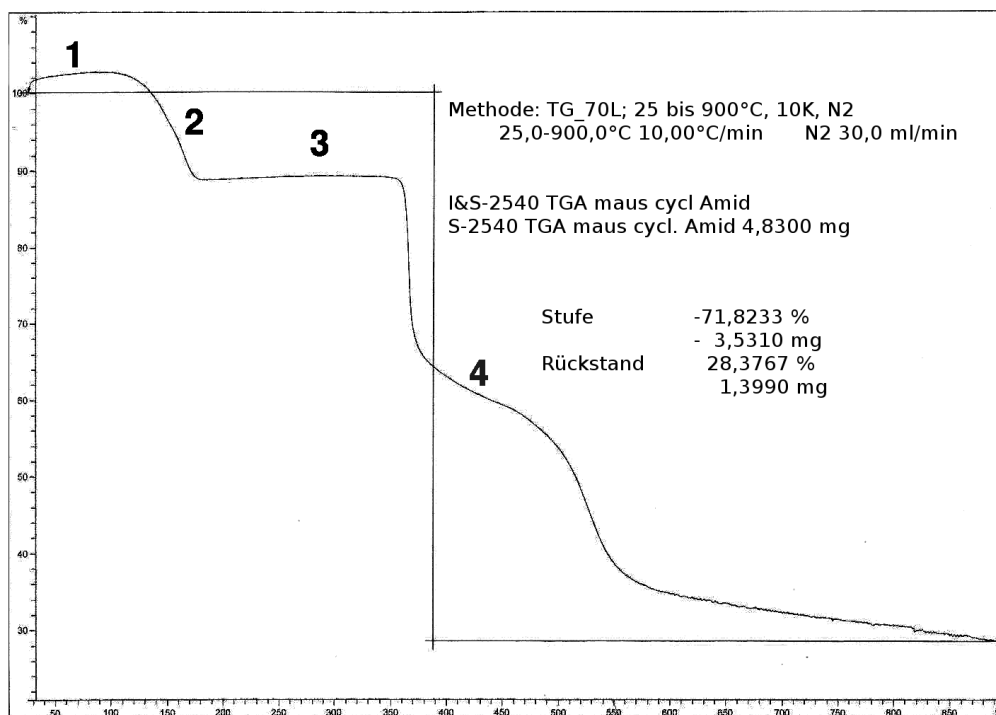


Abbildung 3.0.27: TGA-Messungen von **6**; die Probe wird aufgeheizt, wobei enthaltene Feuchtigkeit verdampft (**1**). Bis 150 °C entweicht das eingeschlossene DMF aus dem Kristall, wodurch sich die Struktur von **6** ändert (**2**); bis ca. 360 °C verändert sich die Substanz nicht (**3**), danach jedoch folgt ein deutlicher Masseschwund, der mit der Zersetzung der Substanz einhergeht (**4**).

Um die Strukturänderungen und das Verhalten der Substanz beim Aufheizen der Proben näher zu untersuchen, wurden TGA-Messungen durchgeführt. In Abbildung 3.0.27 ist die Aufheizkurve von **6** mit DMF zu sehen sowie die Zuordnung wichtiger Temperaturbereiche. Zu Beginn der Aufheizphase bis 100 °C entweicht Restfeuchtigkeit aus der Substanz (**1**). Zudem enthält die Grundstruktur noch DMF-Moleküle, die im Kristallgitter gebunden sind. Beim weiteren Erhitzen der Probe (**2**) entweicht das DMF aus dem Kristall, und es findet eine Umorientierung der Moleküle statt, deren C-Termini sich nun gegenseitig mit H-Brücken absättigen (s.o.). Ab 150 °C ist ausschließlich die DMF-freie Struktur zu finden (**3**). Oberhalb von 360 °C beginnt die Zersetzung des Kristalls (**4**), die sich durch einen merklichen Gewichtsverlust von ca. 120 g/Mol bemerkbar macht.

Die TGA-Messung von **6** zeigt, dass selbst im Feststoff eine Strukturänderung möglich ist, die durch das Entweichen von DMF induziert wird. Es ist erkennbar, dass eine stabile Form der Struktur auch bei relativ hohen Temperaturen beständig ist. Während die Zersetzungstemperatur des Polymers deutlich oberhalb von 400 °C liegt,<sup>[1]</sup> zersetzt sich das kürzere Oligomer bereits ab 360 °C.

## Zusammenfassung und Diskussion

Eine Serie von Oligo-(*p*-benzamid)en vom Dimer bis zum Heptamer wurde synthetisiert und damit das Potential der lösungsbasierten Synthese freier OPBA aufgezeigt. Die OPBA-Moleküle wurden in „Imidoylchloride“ umgewandelt, die sich als Vorstufen zum Aufbau monodisperser Stäbe im Copolymer einsetzen lassen. Die vormals entwickelte Synthese wurde dahingehend verbessert, dass nun auch längere, ungeschützte OPBA aus Lösung zugänglich sind, die im multi-Gramm-Maßstab hergestellt werden können.

Unter vollständig wasserfreien und aprotischen Bedingungen lassen sich auch lange OPBA in die korrespondierenden „Imidoylchloride“ überführen. Da diese keine H-Brücken mehr ausbilden können, weisen sie eine hervorragende Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol auf und eignen sich zum Aufbau definierter Blockcopolymere. Die Methode ist nicht auf *p*-Benzamide beschränkt, sondern auch auf andere aromatische Amide übertragbar, wie durch den Aufbau der *meta*-verknüpften Oligo-benzamide gezeigt wurde. Durch Verwendung einer neuen Methode zur Reduktion, die unter H<sub>2</sub>-Druck und bei hoher Temperatur arbeitet, konnte die Ausbeute deutlich verbessert werden, und auch OPBA, die vormals nicht reduziert werden konnten, sind auf diesem Weg zugänglich.

Im Rahmen der Synthesen wurde deutlich, dass die Länge der OPBA durch die Unlöslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln ab dem Penta-(*p*-benzamid) stark begrenzt wird. Prinzipiell ist auch die Umwandlung der langen OPBA in die löslichen „Imidoylchloride“ möglich, und die Zahl der Stufen zum Aufbau längerer Stäbe am Blockcopolymer ließe sich mit ihnen verringern. Der synthetische Aufwand zur Herstellung einer größeren Menge der langen „Imidoylchloride“ **16** bzw. **17**, die zur Copolymersynthese ausreicht, ist jedoch sehr hoch und die Ausbeute zu gering, als dass die Zeitersparnis im Blockcopolymer-Aufbau den erhöhten Zeit- und Arbeitsaufwand in der Vorläufersynthese rechtfertigen würde. Mit dem pentameren „Imidoylchlorid“ konnte ein Aramid-Vorläufermolekül synthetisiert werden, das sich zum raschen Aufbau langer Stäbe im Blockcopolymer auch in großer Menge eignet.

Eine eingehende Strukturaufklärung der kürzeren OBPA erfolgte mittels Nanoelektronenbeugung und Festkörper-NMR-Spektroskopie. In diesen Messungen konnten unterschiedliche Kristallstrukturen der Aramide nachgewiesen und beschrieben werden. Während sich das Di-(*p*-benzamid) **3** in getrennten Schichten anordnet, zeigt das Tri-(*p*-benzamid) **6** eine andere Symmetrie. Es wurde gezeigt, dass **6** H-Brücken nicht nur in einer Ebene ausbildet, sondern die Wasserstoffbrücken auch die Ebenen miteinander verbinden. Dies trägt mit zur besonderen Stabilität der OPBA bei. Symmetriebetrachtungen der OPBA-Reihe vom Dimer **3** zum Tetramer **9** lassen erkennen, dass auch für höhere Oligomere **12**, **13**, **14** eine Anordnung angenommen werden kann, bei der sich jeweils vier Moleküle in der Elementarzelle befinden ( $Z=4$ ) und die Struktur eine  $P2_1c$ -Symmetrie aufweist. Festkörper-NMR-Messungen sowie erste Röntgen-Pulvermessungen von **12**, **13** und **14** untermauern diesen Trend. Das thermische Verhalten wurde bezüglich der Strukturänderung am Beispiel von **6** näher beleuchtet. Dabei konnten verschiedene Strukturänderungen im Festkörper beobachtet werden. Eine Zersetzung und die damit verbundene Strukturänderung oberhalb von 360 °C ließ sich ebenfalls nachweisen. Vergleicht man diesen Befund mit Literaturwerten längerer Strukturen wie den polymeren *p*-Benzamid-Fasern,<sup>[1,119]</sup> so zeigt sich, dass die Zersetzung des kurzen Oligomers bereits bei niedrigerer Temperatur einsetzt. Neben den thermodynamisch stabilen Strukturen der OPBA wurde für **6** auch eine Nichtgleichgewichtsstruktur nachgewiesen, die sich auf die Vorgeschichte der Substanz zurück führen lässt.

Aus den Kristallstrukturen der OPBA ergeben sich einige für die Copolymeraggregation wichtige Eckdaten. Insbesondere die Strukturen ohne kokristallisiertem DMF lassen sich zur Entwicklung eines Aggregationsmodells der Copolymere heranziehen. Neben der oben beschriebenen Orientierung der Moleküle zueinander ergeben sich die Dimensionen der Aramideinheit sowie realistische Abstände der OPBA-Moleküle zueinander. Für OPBA-

basierte Copolymere bedeutet das konkret, dass die Anordnung auch über eine Moleküllage hinaus von H-Brücken stabilisiert und nicht, wie vormals angenommen, ausschließlich von den schwächeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bestimmt wird, die jedoch, wie aus den Festkörper-NMR-Untersuchungen ersichtlich wurde, ebenfalls auftreten. Auch ist ein bündiger Abschluss zweier OPBA-Stäbe im Aggregat nicht zwingend erforderlich, und die OPBA können sich durchaus versetzt zueinander anordnen. Die Länge einer *p*-Benzamid-Einheit beträgt ca. 650 pm. Daraus resultiert für das Heptamer einschließlich der Carbonsäure bzw. Nitrofunktion, eine Länge von 4,8 nm, für ein Oktamer eine Länge von 5,2 nm bzw. 7.15 nm für ein Undecamer (diese Blöcke fanden in der Copolymersynthese Verwendung). Da die Persistenzlänge von Poly-(*p*-benzamid) bei 40 nm (in Schwefelsäure) liegt, kann auch für andere, insbes. organische Lösungsmittel, von einer voll gestreckten Konformation der OPBA im Copolymer ausgegangen werden. Der Abstand zweier OPBA-Moleküle beträgt dabei im Mittel 200 - 300 pm, für einzelne H-Brücken ergibt sich ein noch geringerer Abstand (s.o.). Die Dichten der OPBA, die sich aus den Kristallstrukturdaten ermitteln lassen, ermöglichen es, die Volumenanteile der Blöcke im Copolymer genauer zu bestimmen und so Zusammenhänge der Aggregation besser erklären zu können.

Aus synthetischer Sicht steigt der Syntheseaufwand mit der Länge des OPBA. Zum einen wird die Handhabung aufgrund der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln schwieriger, zum anderen wird die Synthese der jeweiligen Vorstufen zeitaufwendiger, und viele Stufen sowie die umfangreiche Aufarbeitung führen zu geringeren Ausbeuten. Mit der sinkenden Löslichkeit stösst auch die Charakterisierung der längeren OPBA an die Grenze des technisch Möglichen. Da die langen Oligomere rasch aus jeder Reaktion ausfallen, ist die Kristallinität sehr gering, bzw. es liegen ausschließlich amorphe Pulver vor. Hier bietet sich die Möglichkeit, die Methoden der Charakterisierung, aber auch den Kristallisationsprozess weiter zu optimieren, wie es bspw. für **9** bereits gezeigt wurde. Ob andere Methoden wie z.B. eine Synthese der OPBA an „Opferpolymeren“ oder neue Synthesebedingungen für die lösungsbasierte Synthese erfolgsversprechend sind, soll in Kap. 7 kurz diskutiert werden. Die bisher synthetisierten Materialien bis zum Hepta-(*p*-benzamid) bieten weiteres Potential für eingehende Untersuchungen zu ihrer Struktur und zum genaueren Verständnis der Oligo-(*p*-benzamid)e. Ist sie auch mit deutlich erhöhtem Aufwand verbunden, ist auch die Synthese längerer OPBA vorstellbar.

---

## 4 Oligo-(*p*-benzamid)-basierte Diblock-Copolymere

Wie von Stab-Knäuel-Diblock Copolymeren bekannt, so bilden auch OPBA-basierte Diblocke übermolekulare Strukturen durch Selbstaggregation. Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurden PEG-OPBA-Copolymere untersucht.<sup>[31,84]</sup> Eine Auswahl zeigt Abb. 4.0.1. Es wurde festgestellt, dass Aggregation in Lösung bei einer kritischen Länge einsetzt. Diese hängt vom Blocklängenverhältnis des Knäuel- und Stabblocks sowie vom verwendeten Lösungsmittel ab. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Aggregaten von **33** und **31** zeigten, dass ein innerer, wohldefinierter Micellkern von flexiblem Polymer umgeben wird. Auch konnte durch den Vergleich der Aggregate von **33** und **31** gezeigt werden, dass die Länge der Aggregate mit dem Blocklängenverhältnis bzw. mit der Größe des Knäuelblocks variiert. Neben der Anisotropie des steifen Blocks sind bei diesen Stab-Knäuel-Diblock-Copolymeren insbesondere intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den OPBA für die Anordnung der Moleküle im Aggregat ausschlaggebend.

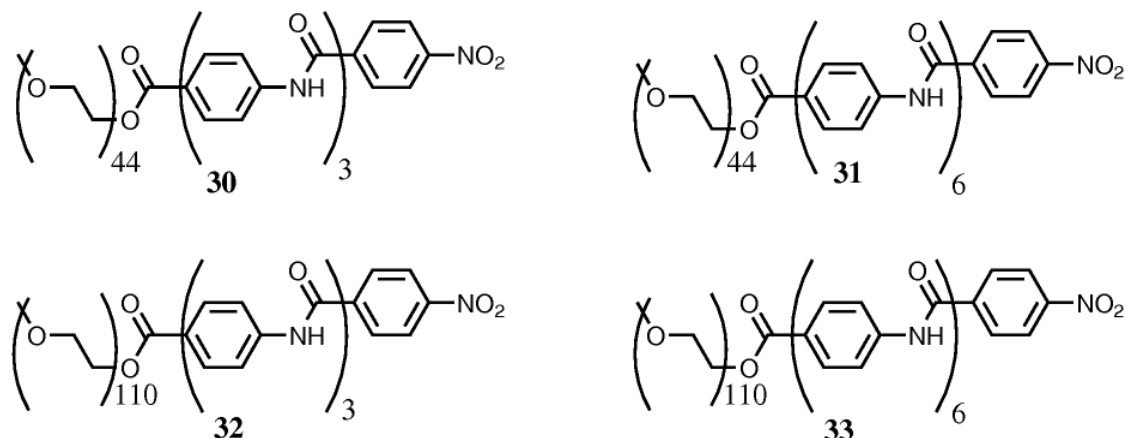


Abbildung 4.0.1: Diese bereits im Rahmen der Diplomarbeit hergestellten Polymere wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht bzw. waren Ausgangsverbindungen für neue Copolymere.

Anhand von **33** wurde bereits ein Aggregationsmodell entwickelt,<sup>[26]</sup> bei dem das flexible PEG einen Kern aus stark aggregierten OPBA-Stabblöcken umgibt. Bis dahin waren einige

interessante Fragestellungen nach dem Aggregationsverhalten über längere Zeiträume oder nach dem Einfluß chemischer Modifikationen am Molekülende auf das Aggregationsverhalten noch nicht untersucht worden. Daher wurde neben den neuen Polymeren auch insbesondere **33** als Modellverbindung im Rahmen dieser Arbeit dahingehend näher untersucht.

## Copolymersynthese

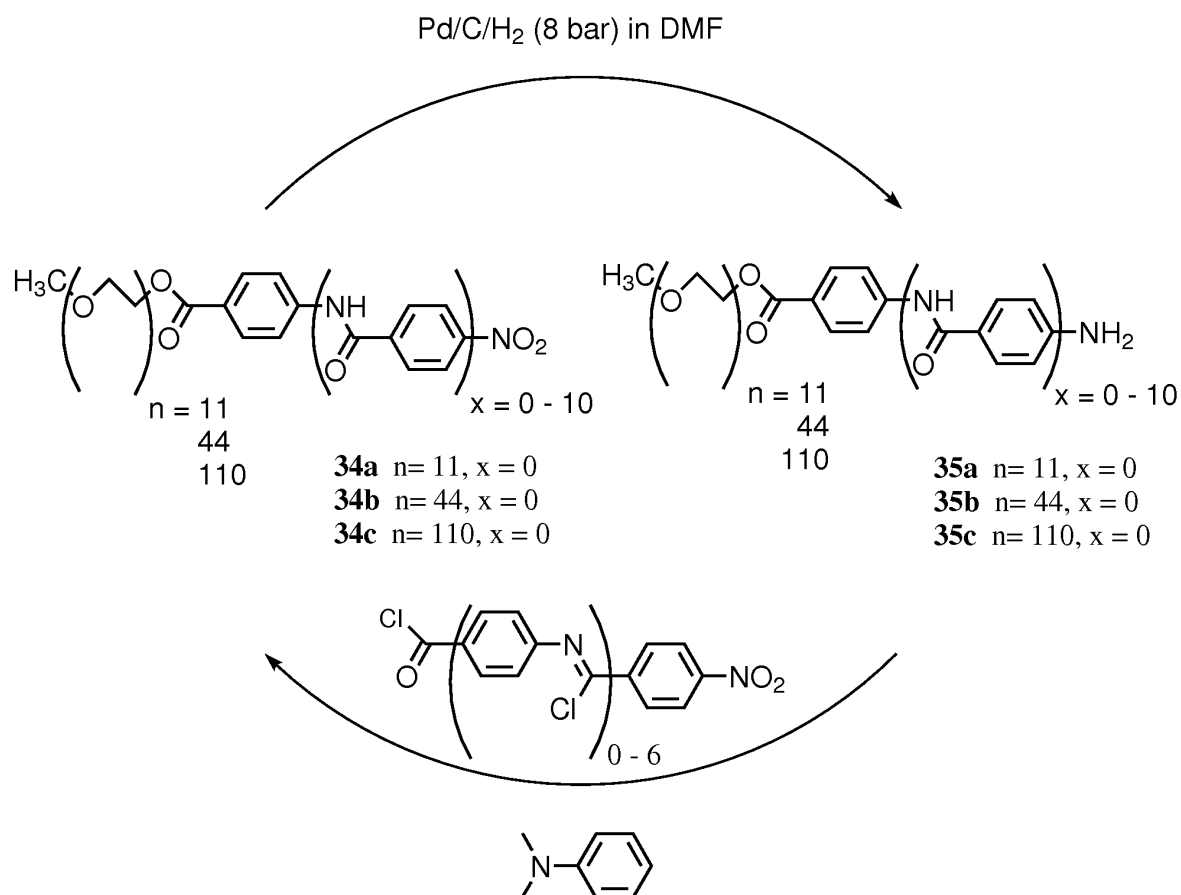


Abbildung 4.0.2: Aufbau eines Stab-Knäuel-Copolymer; monodisperse OPBA-Blöcke werden schrittweise an einem flexiblen PEG-Knäuel verlängert.

In dieser Arbeit wurden OPBA-Blöcke polymeranalog in Lösung aufgebaut. Das Polymer wurde zunächst am C-terminierten Ende des OPBA-Stabs angebunden, die Verlängerung des Stabblocks erfolgte am N-Terminus. Dabei war der Knäuelblock nicht nur Bestandteil des Copolymers, sondern diente auch als Lösungsvermittler, der die ungeschützten und anderweitig unlöslichen OPBA in Lösung hielt und für definierte Kupplungsreaktionen zugänglich machte. Die Synthese der Diblock-Copolymere erfolgte nach der in Abb. 4.0.2 dargestellten Route. 4-Nitrobenzoylchlorid **2** wurde in einem ersten Schritt an das hydroxy-terminierte Ende der Polymerkette gebunden, was für PEG als Polymerknäuel

zu **34 a,b,c** führte. Anschließend wurde das nitro-terminierte Polymer zum Amin **35 a,b,c** reduziert. Dies war notwendig, da die direkte Umsetzung des Hydroxy-Terminus mit einem der „Imidoylchloride“ nicht in hohen Ausbeuten oder nur unvollständig gelang. Das 4-Aminobenzoyl-terminierte Polymer bildete die lösliche Basis zum Aufbau der oligomeren Stäbe. An die Amin-Funktion wurden die zuvor beschriebenen „Imidoylchloride“ unterschiedlicher Längen über das Carbonsäurechlorid gekoppelt und die Imidoylchlorid-Funktionen anschließend hydrolysiert, so dass die freien Amidgruppen entstanden. Die Ausbeuten waren unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel hoch, und die Umsetzung gelang vollständig. Das nitroterminierte Ende wurde anschließend in einem Reduktionsschritt wieder in das Amin umgewandelt, so dass in weiteren Reaktionszyklen der Stabblock schrittweise und monodispers verlängert werden konnte. Im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten konnte die eingesetzte Methode in einigen Punkten verbessert werden. Durch Verwendung von NMP als Lösungsmittel für den Kupplungsschritt konnte auf eine zusätzliche organische Base wie Dimethylanilin verzichtet werden, da das Lösungsmittel in der Lage war, freigesetztes HCl zu binden. Im Reduktionsschritt kam anstelle der früher verwendeten Reduktion mit Ammoniumformiat ein Hydrierreaktor zum Einsatz. Dies hatte entscheidende Vorteile, denn zum einen konnten die Mengen an Katalysator und Lösungsmittel reduziert werden, was eine erhebliche Kostenersparnis zur Folge hatte, zum anderen entfiel die aufwändige Aufarbeitung, wodurch das reduzierte Polymer quantitativ erhalten wurde. Auf diese Weise wurden PEG-OPBA Copolymere mit einer Stablänge von elf aromatischen Ringen, d.h., bis zum Undecamer **39** hergestellt. Vor allem die „Imidoylchloride“ **8**, **10** und **15** wurden zum Aufbau der Oligomer-blöcke verwendet, da sie in großem Maßstab synthetisiert werden konnten. Die Anzahl der benötigten Schritte ließ sich dabei durch Verwendung der längeren „Imidoylchloride“ deutlich verringern. Abbildung 4.0.3 zeigt einige der neuen PEG-basierten Blockcopolymere, die im Anschluss mit dem Rasterkraftmikroskop näher untersucht wurden.

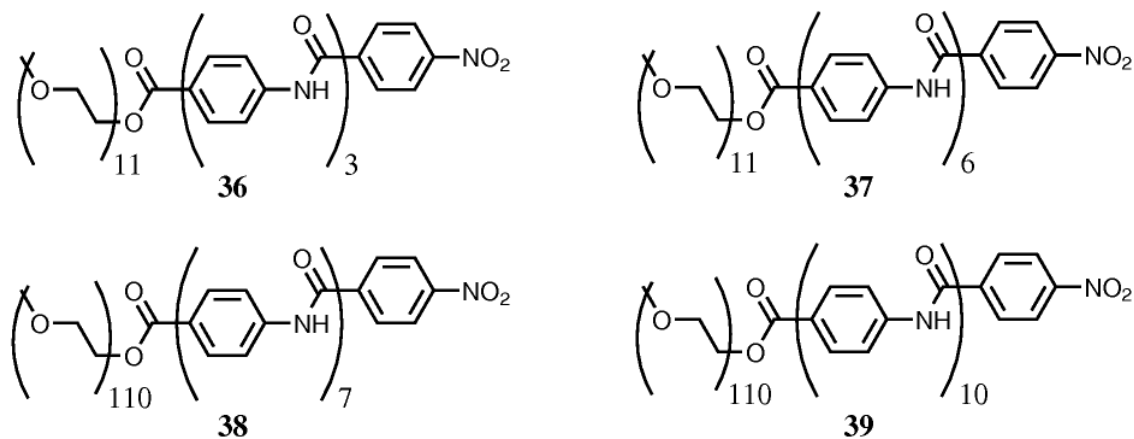


Abbildung 4.0.3: Neue PEG-OPBA-Copolymere; **36** und **37** enthalten einen kürzeren PEG-Block; bei **38** und **39** wurde der OPBA-Stab verlängert.

Als Knäuel-Polymer fanden kommerziell verfügbare PEG-Monomethylether mit Molekulargewichten von 500, 2000 und 5000 g/Mol Verwendung. Auch Polystyrol (PS), Polypropylenoxid (PPO) sowie Poly- $\epsilon$ -caprolacton (PCL) mit Molekulargewichten von jeweils 3000 - 4000 g/Mol kamen zum Einsatz. Die Synthese von PS und PPO wurde in unserem Arbeitskreis mittels anionischer Polymerisation durchgeführt (vgl. Abb. 1.0.12). Die Herstellung von PCL erfolgte durch ringöffnende Polymerisation (vgl. Abb. 1.0.11). Zinn(II)-2-ethylhexanoat wurde als Katalysator eingesetzt, als Cointiator diente Cyclohexanol, wie es in Abb. 4.0.4 dargestellt ist. Diese Polymerisation verlief glatt, und das resultierende Polymer hatte eine enge Verteilung im erwarteten Molekulargewichts-Bereich (Tab. 4.1).

Polymer	M (ber.) /g/mol	Mn	Mw	PDI
<b>40</b>	3000	3182	3.447	1,08
<b>41</b>	4000	3809	4039	1,06
<b>42</b>	3000	2516	3050	1,21
	5000	5190	6440	1,24
	10000	9345	12630	1,35

Tabelle 4.1: Molekulargewichte der eingesetzten Knäuel-Polymere. Die ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton verlief in guten Ausbeuten mit enger Molekulargewichtsverteilung.



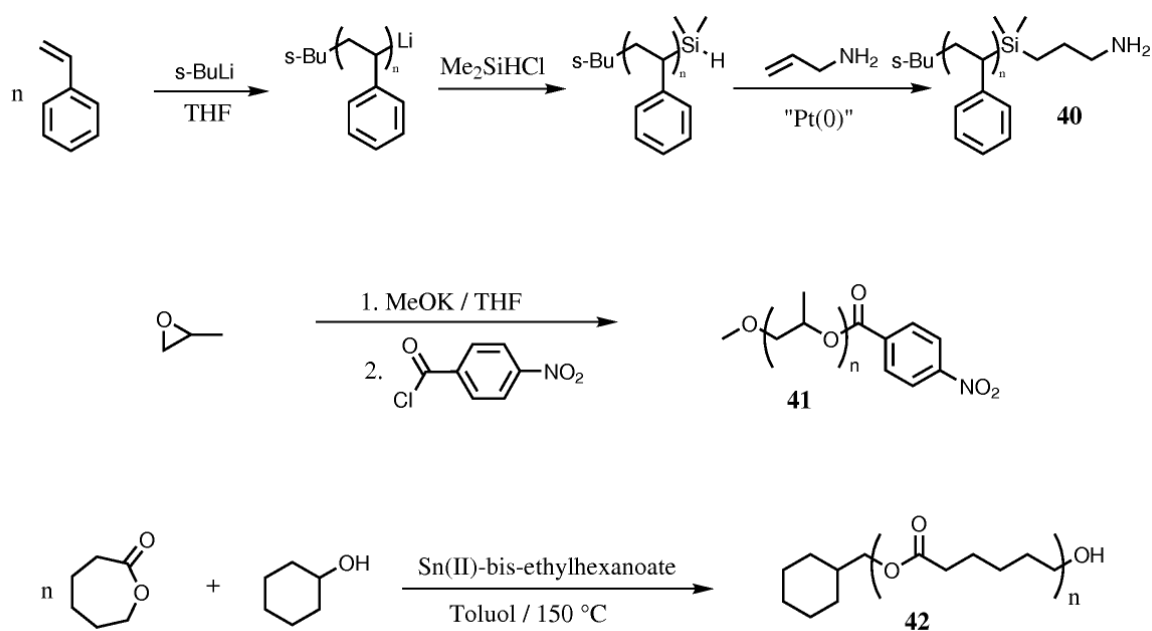


Abbildung 4.0.4: Polymerisationsschema zur Herstellung unterschiedlicher Knäuelblöcke zur späteren Verwendung in OPBA-basierten Copolymeren.

An den neuen hydroxy- bzw. aminterminierten Knäuelblöcken wurden OPBA verschiedener Länge bis zum Heptamer aufgebaut. Die jeweils längsten Vertreter zeigten Aggregation in den Chloroform-GPC-Messungen (s.u.). Während OPBA mit vier Aromaten in Chloroform noch nicht zur Aggregation führen, zeigt sich beim heptameren Block der charakteristische Aggregats-Peak. Die Verbindungen **43** und **45** (Abb. 4.0.5) wurden auch mit dem RKM näher untersucht, um neben Stab-Knäuel-Copolymeren mit PEG-Knäuel auch Struktureinflüsse weiterer gängiger Knäuelblöcke in OPBA-basierten Copolymeren zu untersuchen.

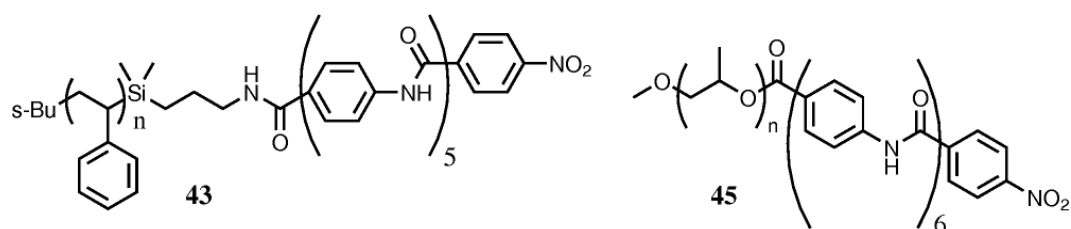


Abbildung 4.0.5: Die Verbindungen **43** und **45** zeigen aufgrund des langen OPBA-Blocks starke Aggregation in Chloroformlösung.

## Endgruppenmodifikationen

Bei den späteren Untersuchungen wurde ein besonderes Augenmerk auf stark aggregierende Copolymere wie **33** gerichtet, an denen eine Reihe von Fragen diskutiert werden konnten wie die Stabilität der Aggregate oder der Einfluß der Endgruppe. Dazu wurden die Polymere einer Reihe von Endgruppen-Modifikationen unterzogen, wie sie in Abb. 4.0.6 dargestellt sind. Die Einführung der Endgruppe erfolgte am N-Terminus der amin-terminierten Verbindung.

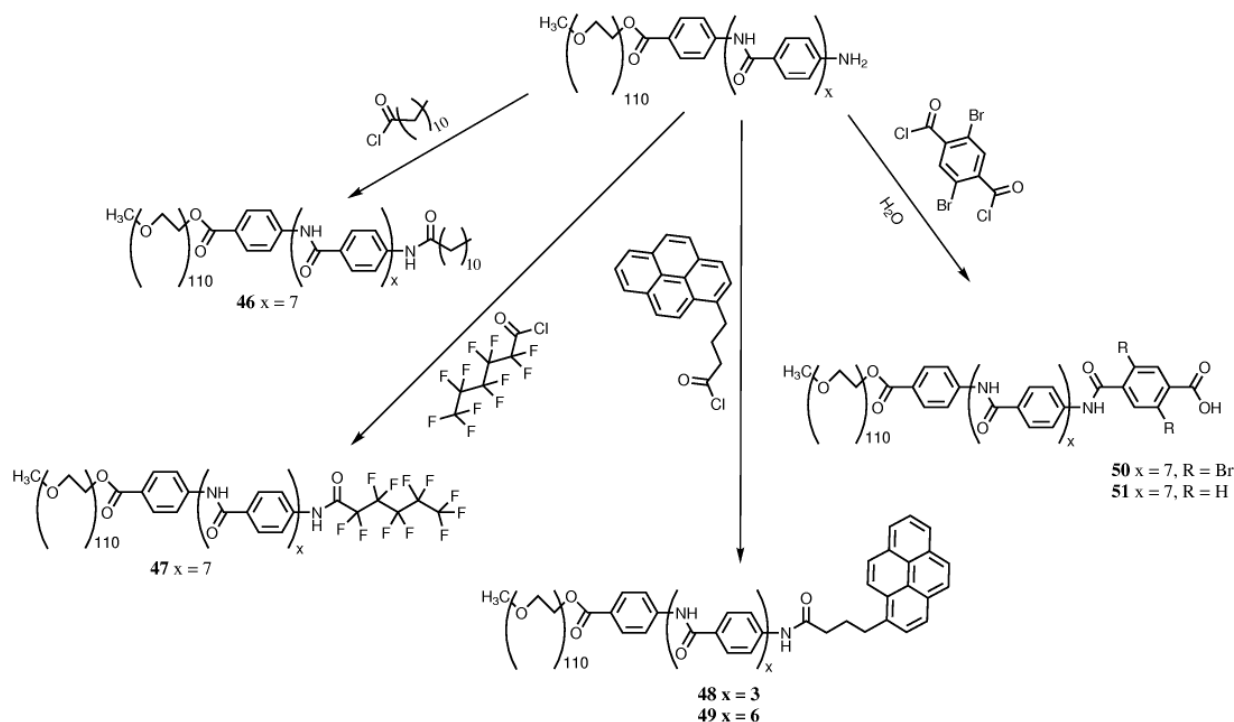


Abbildung 4.0.6: Der N-Terminus des PEG-OPBA-Diblocks wurde variiert, um Einflüsse auf das Aggregationsverhalten zu beobachten und nähere Untersuchungen durchzuführen.

Eine der Fragen, die noch nicht abschließend geklärt werden konnte, war die Orientierung der Polymere in den Aggregaten. Zwar wurde nach eingehenden Untersuchungen das Modell der Bilayer-Hockeypuck-Micelle vorgeschlagen, doch gab es Überlegungen, dass dies nicht die einzig mögliche Form der Aggregation sein musste. Aus diesem Grund war eine der ersten Endgruppen, die eingesetzt wurden, das Laurylsäurechlorid. Eine lange Alkylkette könnte ein dichtes Annähern der N-Termini, wie es in einer Doppelschicht auftreten müsste, unterbinden, ohne die Annäherung der Stäbe entlang der langen Achse und damit die Bildung intermolekularer H-Brücken zu beeinträchtigen. Auch eine Anlagerung mehrerer Schichten der OPBA würde nicht unterbunden. Eine Bilayer-Anordnung sollte sich so in

eine Monolayer-Struktur überführen lassen. Des weiteren wurde ein perfluorierter Alkylrest (Perfluorocaprinsäure) angehängt, um den Einfluß dieser noch stärker hydrophoben und oleophoben Gruppe auf das Aggregationsverhalten zu untersuchen. Beide Ketten unterscheiden sich zudem durch ihre Löslichkeit in Chloroform; während der Laurylsäure-Rest eine sehr hohe Löslichkeit aufweist,<sup>[120]</sup> ist der Perfluorocaprinsäure-Rest praktisch unlöslich.

Pyrenbuttersäure wurde als Fluoreszenzmarker eingeführt. Bei Aggregation über die OPBA liegen die terminalen Pyrenmoleküle, welche über den flexiblen Buttersäure-Spacer angebunden sind, so dicht beieinander, dass es zur Excimerenbildung kommt.

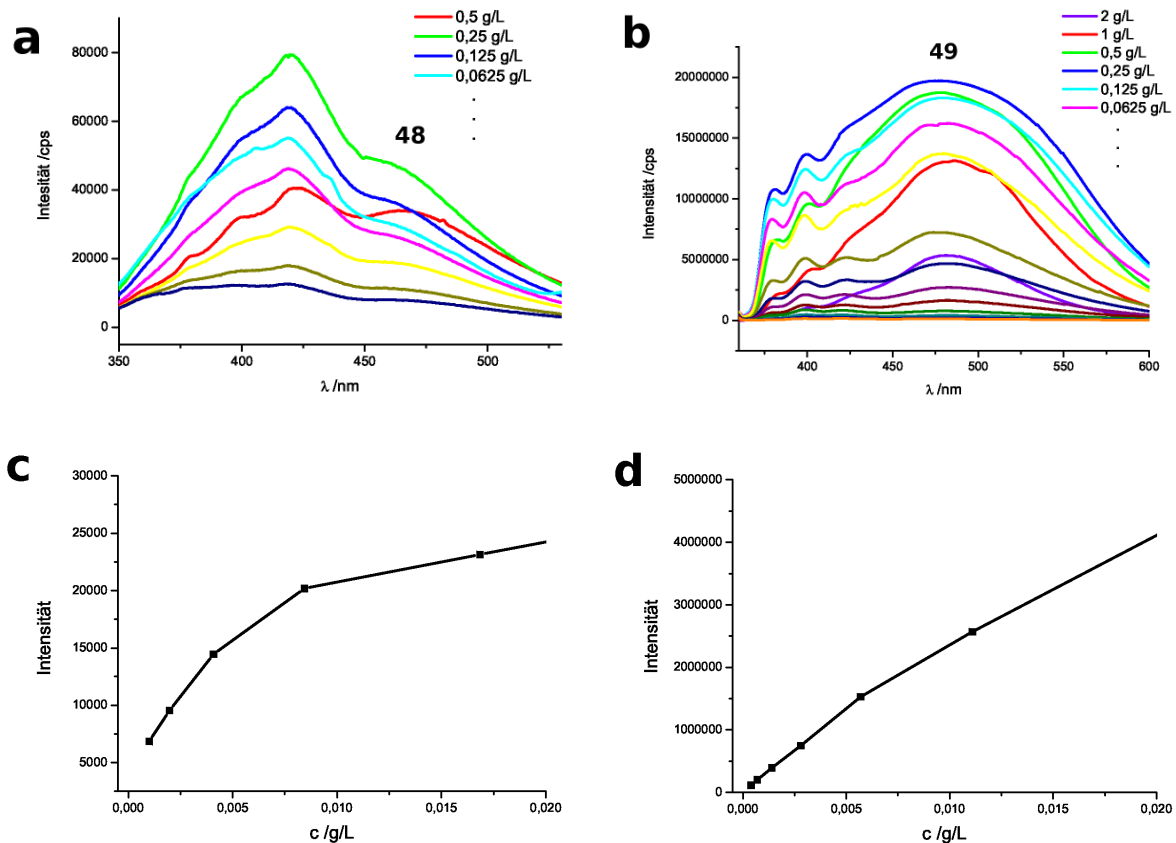


Abbildung 4.0.7: Fluoreszenzspektren von 48 (a) und 49 (b); deutlich erkennt man die Excimerenbande der aggregierten Heptamerblöcke; unten ist in der Auftragung der relativen Intensität gegen die Konzentration für 48 (c) bei 8 mg/L ein drastischer Abfall der Fluoreszenzintensität erkennbar, während der Verlauf bei 49 (d) noch bei geringeren Konzentrationen nahezu linearen Verlauf zeigt.

Über die charakteristische Bande der Excimeren zwischen 450 und 500 nm ist Aggregation auch bei geringen Polymerkonzentrationen in Lösung nachweisbar,<sup>[121–123]</sup> oder anders formuliert, bei Zerfall der Aggregate in einzelne Moleküle muss die Fluoreszenzintensität in diesem Bereich des Spektrums drastisch abnehmen, da die lokale Konzentration an Pyren nicht mehr ausreicht, um Excimere entstehen zu lassen. Abbildung 4.0.7 zeigt die Fluoreszenzspektren von **48** und **49** in Chloroform, die jeweils bei ihrem Absorptionsmaximum von 300 nm angeregt wurden. Die starke Bande der Excimere hat ihr Intensitätsmaximum bei 470 nm und ist für **49** auch bei geringen Konzentrationen noch erkennbar (Abb. 4.0.7 b), während sie sich bei dem nicht aggregierenden **48** (Abb. 4.0.7 a) nur bei hohen Konzentrationen deutlich darstellt. Für **48** ist ein Nachlassen der Fluoreszenzintensität der Aggregate bei ca. 8 mg/L zu beobachten (Abb. 4.0.7 c); unterhalb dieser Konzentration kommt es nicht mehr zur Micellbildung, und auch eine Gesamtstabilität der Aggregate ist hier nicht erkennbar, d.h., beim Verdünnen der Lösung zerfallen die Aggregate auch ohne starke äußere Einwirkungen wie z.B. Ultraschall. Die intermolekularen H-Brücken sind hier nicht stark genug, um der lösenden Wirkung des Knäuelblocks stand zu halten. Dahingegen sind Micellen von **49** auch in stark verdünnter Lösung noch stabil. Hier ist bis zu Konzentrationen von < 1 mg/L noch immer die Bande der Aggregate erkennbar, was darauf schließen lässt, dass diese nicht ohne Einwirkung starker externer Stimuli zerfallen, sobald sie einmal entstanden sind. Abbildung 4.0.7 d zeigt den nahezu linearen Verlauf der Intensität auch bei sehr geringen Konzentrationen. Diese Beobachtungen wurden auch im Rahmen der RKM-Untersuchungen für **33** und längere Diblöcke gemacht. Auch hier konnten einmal gebildete Hockey-Puck-Micellen nur mittels starker Ultraschalleinwirkung wieder in kleinere Einheiten bzw. einzelne Moleküle aufgetrennt werden.

Neben den unten ausführlich diskutierten RKM-Untersuchungen wurden die Polymere auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Aufgrund des geringeren Kontrasts der reinen PEG-OPBA-Copolymere, wie es im Fall von **33** in Abb. 4.0.8 a zu erkennen ist, erschien es sinnvoll, neben einem Einfärben des Polymers auch von der synthetischen Seite einen höheren Kontrast zu schaffen. Durch die Kupplung des 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorids konnte eine kontrastgebende Endgruppe am N-Terminus des Aramidblocks eingeführt werden. Der deutlich bessere Kontrast verglichen mit unfunctionalisierten Aramiden ist in Abb. 4.0.8 b erkennbar. Die schweren Brom-Atome sind deutlich besser in der Lage, die Elektronenstrahlung abzulenken. Außerdem wird in den Aufnahmen sichtbar, dass die Kernstruktur praktisch unverändert vorhanden ist, dass also die sterisch anspruchsvollen Ringe am Ende der OPBA-Stäbe das Aggregationsverhalten nicht verändern.

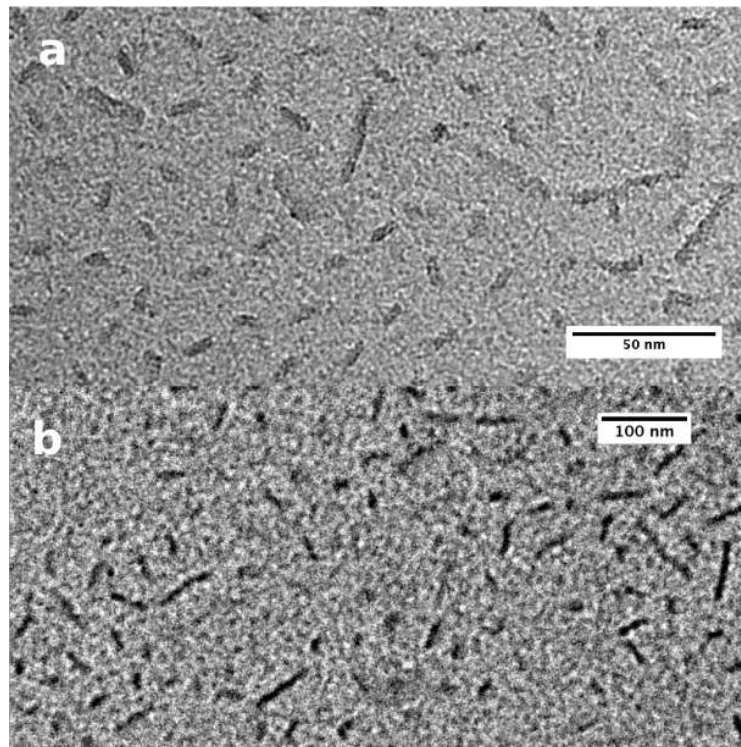


Abbildung 4.0.8: Abbildungen von **33** (a) und **50** (b);  $\text{CHCl}_3$ -Lösung der Polymere (0,5 g/L) wurde auf ein kohlebeschichtetes Kupfergitter aufgetropft; die Aufnahmen verdeutlichen, dass Bromatome am terminalen Ring den Kontrast erhöhen, die Form der Aggregate aber nicht beeinträchtigen.

Ob eine terminale Carboxylgruppe in der Lage ist, die ansonsten N-terminierten Polymere zur ausschließlichen Ausbildung von Doppelschichtstrukturen zu bewegen, wurde ebenfalls untersucht. Die Bilayer-Struktur mit sich gegenseitig über H-Brücken absättigenden Carbonsäuregruppen wurde bei C-terminierten PEG-OPBA-Blöcken bereits nachgewiesen.<sup>[91]</sup> Für die N-terminierten Copolymere wurde zu diesem Zweck ein Terephthalsäuremolekül an das heptamere PEG-OPBA **52** gebunden. In Abb. 4.0.9 ist das mögliche Aggregationsmuster zum Bilayer über terminal eingeführte Carbonsäuregruppen skizziert.

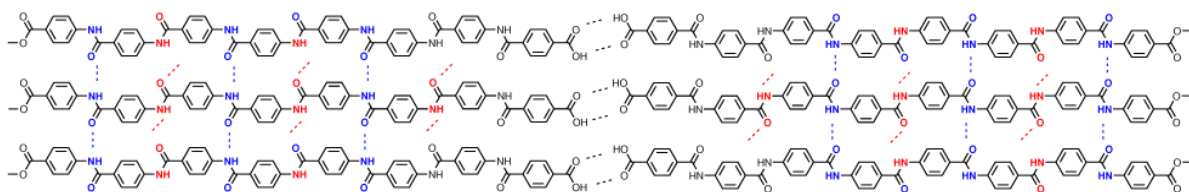


Abbildung 4.0.9: theoretisch ist eine induzierte Aggregation von **51** zu Bilayer-Strukturen über die terminalen Carbonsäuren denkbar; blaue H-Brücken liegen in einer OPBA-Ebene, rote verbinden Ebenen untereinander.

## Nicht lineare steife Blöcke

Neben den linearen PEG-OPBA-Copolymeren wurden auch OPBA-Objekte am löslichen Polymerknäuel aufgebaut.

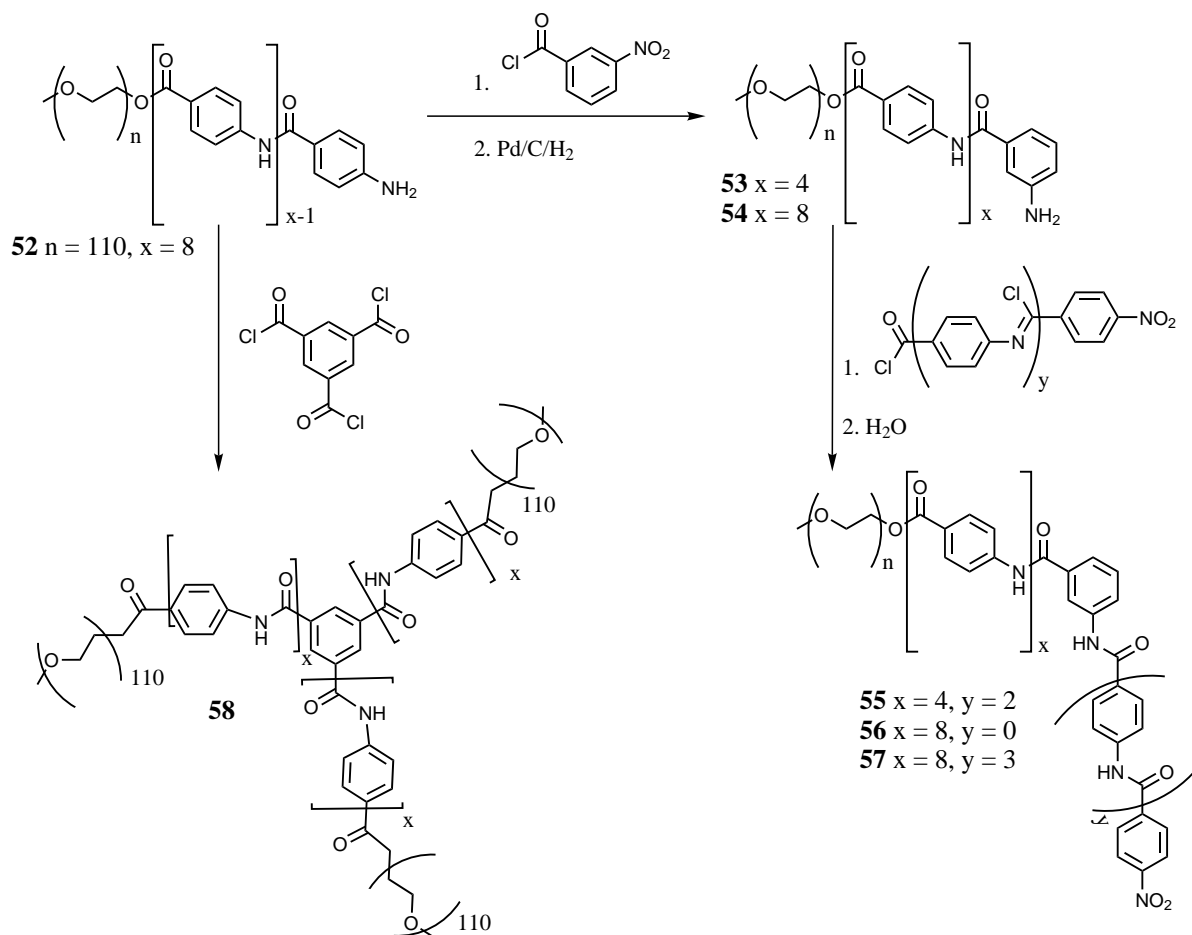


Abbildung 4.0.10: Synthese von Diblockcopolymeren mit steifen Objekt-Strukturen; ausgehend von Copolymer **52** mit PEG<sub>5000</sub> und a tetramerem bzw. b oktamerem OPBA-Block wurden gewinkelte Strukturen **55** - **57** sowie eine Stern-Struktur **58** aufgebaut.

Als Objekte werden hierbei nichtlineare, steife Aramid-Strukturen bezeichnet, die neben *p*-verknüpften Benzamiden auch mindestens eine *m*-Verknüpfung enthalten, also nach einer bestimmten Anzahl von *p*-Benzamiden in einem 120°-Winkel verlaufen.

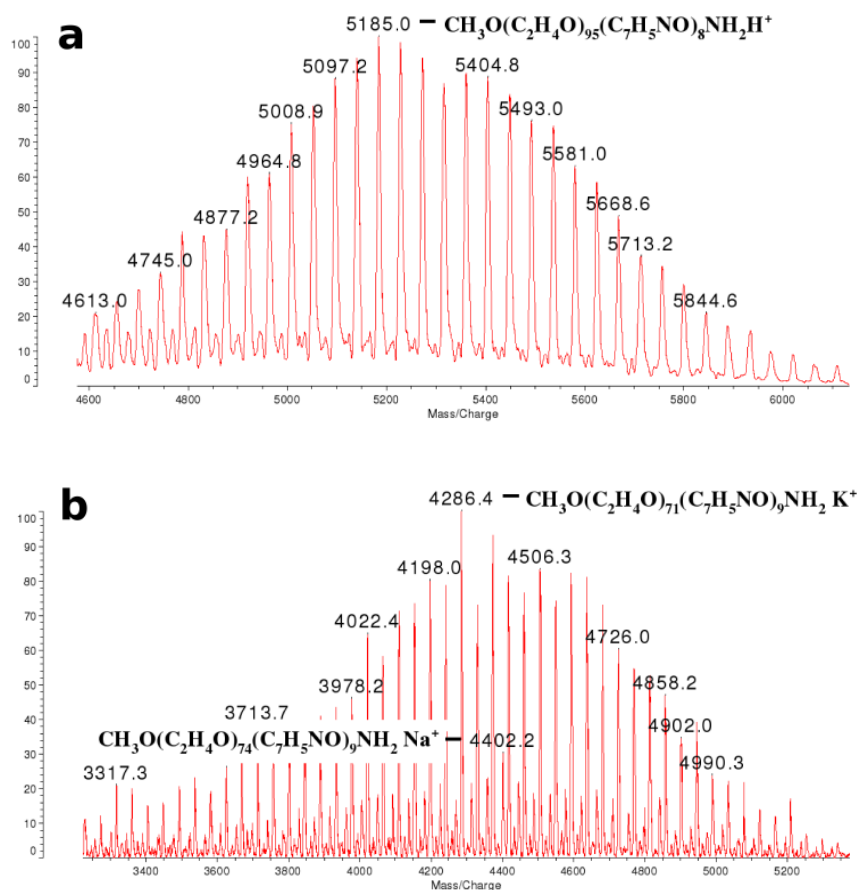


Abbildung 4.0.11: MALDI-ToF Spektren von **52** (a) und **54** (b); aminterminierte Verbindungen ließen sich nachweisen.

Alternativ können Knicke in Aramidstrukturen auch durch Einführung einer Schutzgruppe an der Amidfunktion gebildet werden. Typischerweise liegen *p*-Benzamide in *trans*-Konformation über die Amidbindung vor. Durch gezielte N-Alkylierung einer Amidbindung lässt sich diese in die *cis*-Konformation überführen.<sup>[124]</sup> Die funktionalisierte Gruppe ist dann jedoch nicht mehr in der Lage, H-Brücken auszubilden. An einem PEG<sub>5000</sub> Knäuel wurden nanoskopische Objekte verschiedener Länge und unterschiedlicher Position des *m*-Benzamids in der Aramidstruktur hergestellt. Über die aminterminierten Zwischenstufen **53**, **52** und **54** wurden die gewinkelten Moleküle **55**, **56** und **57** hergestellt und für genauere Untersuchungen mittels RKM ausgewählt.

In Abb. 4.0.11 sind MALDI-ToF-Spektren von **52** sowie **54** zu sehen. Bei den Messungen der MALDI-ToF Spektren war es nicht möglich, nitroterminierte Diblöcke zu charakterisieren. Lediglich die aminterminierten Vorstufen ließen sich detektieren. Dies hängt damit zusammen, dass an die Amin-Funktion Kationen deutlich einfacher anlagern, als es bei der Nitro-Funktion der Fall ist. Diese Ionisierung ist notwendig, damit die Moleküle

im elektrischen Feld beschleunigt werden können und auf dem Detektor auftreffen. Der aminterminierte PEG-OPBA **52** mit oktamerem OPBA-Stab fand nicht nur in **56** Verwendung, sondern wurde auch zum Bau eines weiteren Objekts **58** verwendet, bei dem je drei Copolymermoleküle an ein Trimesoylchlorid gebunden wurden, so dass eine Stern-Struktur entstand.

### GPC-Analytik der Copolymere

Alle hergestellten Polymere wurden mittels GPC charakterisiert. Einerseits wurde die GPC genutzt, um das Molekulargewicht abzuschätzen, andererseits eignet sich die Methode dazu, Aussagen über die Existenz von Aggregaten in Lösung machen zu können. Abb. 4.0.12 a zeigt die Kurven der Chloroform-GPC des heptameren OPBA-Blocks mit den PEG-Blöcken unterschiedlicher Länge **37**, **31** und **33**. Deutlich erkennt man die starke Zunahme der Aggregation mit Abnahme des PEG-Anteils. Im niedrigen Molekulargewichtsbereich erkennt man jeweils die Signale der nicht aggregierten Moleküle. Diese stehen im Gleichgewicht mit den Aggregaten, entstehen aber auch durch Scherkräfte, die beim Durchfließen der GPC-Säule auftreten und die Aggregate teilweise aufbrechen. Das starke Signal der Aggregate reicht bis an das Ausschlussvolumen der Säule. Für **37** eluiert Polymer auch bei dazwischen liegenden Molekulargewichten, was auf eine sehr breite Verteilung der Aggregatsdimensionen schließen lässt. Die GPC konnte mit Chloroform als Eluent genutzt werden, um Aggregation zu bestimmen, wie in Abb. 4.0.12 b am Beispiel des PPO-basierten Copolymers dargestellt ist und wie vormals bezüglich der PEG-basierten Copolymere beschrieben wurde.<sup>[125]</sup> Kürzere OPBA-Blöcke als das Pentamer führen dabei keine Aggregation herbei. Erst ab einer bestimmten Länge des OPBA-Blocks tritt Aggregation ein. Hier ist das PPO mit tetramerem OPBA-Block **44** im Vergleich mit **45** gezeigt. Um möglichst stabile Aggregate zu erhalten, wurden jedoch nicht die aggregierenden Copolymere mit dem kürzesten OPBA Block näher untersucht, sondern die Blöcke wurden noch um 2 - 4 OPBA-Einheiten verlängert, so dass sichergestellt werden konnte, dass äußere Einflüsse wie Temperaturschwankungen während der Equilibration oder Probenpräparation keine signifikante Auswirkung auf das Aggregationsverhalten bzw. die Stabilität der Aggregate haben würden. Abbildung 4.0.12 c zeigt die DMF-GPC-Kurven der beiden Verbindungen **38** und **58**. Der Anstieg des Molekulargewichts um mehr als zwei Zehnerpotenzen ist dabei durch die Struktur des sternförmigen Objekt-Polymers **58** zu erklären, das trotz seines niedrigeren Molekulargewichts sterisch an der Diffusion in kleinere Poren der GPC-Säulen gehindert wird.



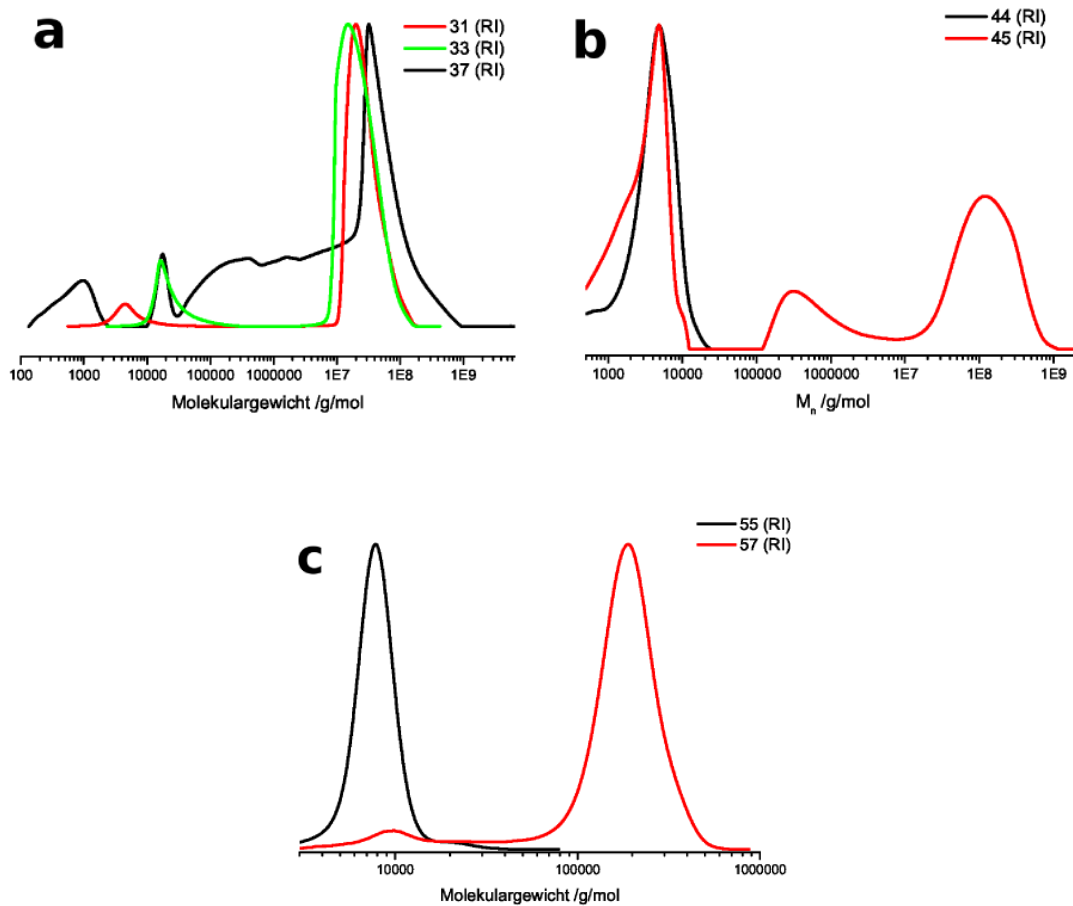


Abbildung 4.0.12: GPC-Analytik OPBA-basierter Copolymere; a: **37**, **31** und **33** in Chloroform; die Polymere aggregieren stärker mit zunehmendem Anteil des OPBA-Blocks; b: GPC von **44** und **45** in Chloroform; erst wenn der Anteil des Stabblocks im Copolymer groß genug ist, tritt Aggregation ein; c: GPC des linearen Diblocks **38** und des sternförmigen Objekts **58** in DMF; die starke Zunahme des Molekulargewichts ist auf die sterisch anspruchsvolle Geometrie von **58** zurückzuführen.

Durch die frühzeitige Elution des Moleküls wird dessen Molekulargewicht deutlich überschätzt. Die GPC-Analytik der synthetisierten Copolymere ist in Tab. 4.2 zusammengefasst. Einige der Messungen zeigen höhere Polydispersitäten, als durch den Aufbau monodisperser Stäbe zu erwarten ist. Dies hängt damit zusammen, dass auch in DMF bereits Aggregation stattfindet und regelmässig geringe Anteile höhermolekularer Bestandteile (Aggregate) zu finden sind. Auch stimmen die berechneten Werte nicht immer mit den gefundenen überein. Dies ist insbesondere darauf zurück zu führen, dass ein Polystyrol-Standard verwendet wurde, dessen Elutionsverhalten dem der OPBA-basierten Copolymere nur bedingt entspricht, so dass keine exakte Molekulargewichtsbestimmung erreicht wird.

Polymer	M (ber.) /g/mol	Mn	Mw	PDI
<b>43</b> (PS <sub>3000</sub> -OPBA <sub>6</sub> )	3713	10290	35295	3,43
<b>45</b> (PPO <sub>3000</sub> -OPBA <sub>7</sub> )	4732	6027	6972	1,16
<b>58</b> ((PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> )	7775	76070	183700	2,42
<b>38</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> )	5955	7310	8147	1,12
<b>39</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>11</sub> )	6312	8452	34550	4,09
<b>46</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> )	6139	8355	8755	1,05
<b>47</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> )	6401	9166	9779	1,07
<b>50</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> )	6110	8734	11005	1,26
<b>57</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8,1,4</sub> )	6550	5205	5519	1,06
<b>51</b> (PEG <sub>5000</sub> -OPBA <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )	6109	2835	7647	2,70

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der GPC-Analytik; in DMF zeigen die meisten Polymere eine enge Molekulargewichtsverteilung; die Molekulargewichte liegen im erwarteten Bereich.

## Untersuchung des Aggregationsverhaltens

Um genauere Informationen über Struktur und Aufbau der Aggregate zu erhalten, wurden sie mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Diese Methode ist ideal zur Abbildung der weichen Polymerstrukturen geeignet, denn das Höhenbild liefert dreidimensionale Informationen über die (kollabierten) Aggregate auf der Oberfläche, während die Phasenverschiebung zum Nachweis der Materialeigenschaften in unterschiedlichen Regionen der Aggregate herangezogen werden kann. Wenn nicht anders geschildert, wurden die Polymerproben in Chloroform gelöst ( $c = 1 \text{ g/L}$ ). Diese Lösung wurde 1:200 verdünnt ( $c = 5 \text{ mg/L}$ ), durch einen  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  PTFE-Filter filtriert und jeweils  $10 \text{ }\mu\text{L}$  der verdünnten Lösung mittels „Drop-Cast“ auf ein frisch gespaltenes Glimmer-Substrat aufgebracht. Anschließend wurden die Proben im Soft-Tapping-Modus untersucht. Für **31** und **33** haben wir bereits früher nachgewiesen,<sup>[26]</sup> dass diese OPBA-Diblock-Copolymere in wässriger und Chloroformlösung Hockey-Puck-Micellen mit nahezu einheitlicher Breite aber variabler Länge ausbilden, die je nach Blocklängenverhältnis stärker (**31**) oder schwächer (**33**) variiert. Der innere Micellkern sowie die ihn umgebende Corona werden insbesondere im Phasenkontrastbild sichtbar. Aufgrund dieser RKM-Aufnahmen sowie dem Verständnis des Aggregationsverhaltens der OPBA-Stäbe konnten bereits Aussagen über die Beschaffenheit des Micellkerns gemacht werden.

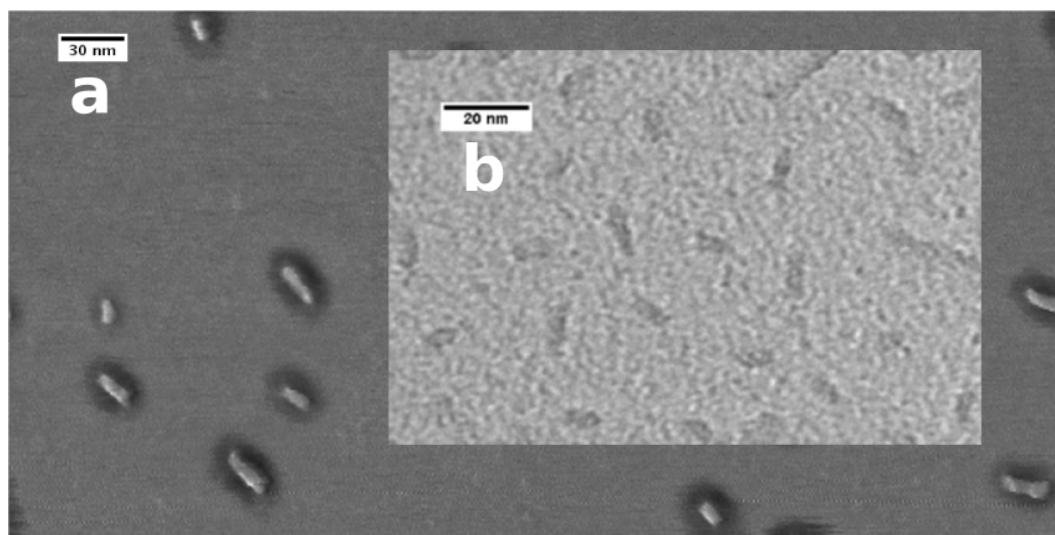


Abbildung 4.0.13: (a) RKM Phasenkontrastbild **33** auf Glimmer aus  $\text{CHCl}_3$  5 mg/L; (b) TEM von **33** aus  $\text{CHCl}_3$  0,5 g/L auf Kohlefilm; die definierte OPBA-Kernstruktur ist jeweils deutlich erkennbar. Nur im Phasenkontrastbild erkennt man die PEG-Schale.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich TEM Untersuchungen an **33** durchgeführt, um die Aussagen über dichte OPBA-Kerne zu untermauern. Abbildung 4.0.13 zeigt die Aufnahme der Aggregate mittels TEM (b) im Vergleich zu den früher entstandenen RKM-Aufnahmen (a). Deutlich lassen sich die dunklen Strukturen erkennen, die den in den RKM-Phasenkontrastbildern erkennbaren Micellkernen entsprechen. Der PEG-Block ist aufgrund seiner geringen Streuintensität in den TEM-Aufnahmen nicht auszumachen. Die Probe wurde nicht angefärbt, so dass einzig die Aromatizität der OPBA für den Kontrast in der Aufnahme verantwortlich sein kann, ein weiterer Beweis dafür, dass sich der Micellkern, wie angenommen, aus dicht aggregierten Aramidstäbchen zusammensetzt. Bei genauer Ausmessung der Strukturen stellt man fest, dass insbesondere solche mit sehr gerade verlaufenden Kanten eine Breite von 5 - 7 nm aufweisen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass neben der bisher vermuteten Doppelschicht-Anordnung der Hockey-Puck-Micelle insbesondere auch Monolayer-Kerne auftreten können (vgl. Abb. 1.0.9), denn der Abstand von 5 nm entspricht der aus den Kristallstrukturen abgeleiteten Breite des heptameren OPBA-Blocks. Eine Kernbreite von über 5 nm kann durch leicht versetzt aggregierende OPBA entstehen, wie sie in den OPBA-Kristallstrukturen zu finden sind. Auch die Längenverteilung der mittels RKM bzw. TEM abgebildeten Kerne korreliert sehr gut und hat ihren Schwerpunkt jeweils bei ca. 30 nm.

## Untersuchung der Langzeitaggregation mittels RKM

Im Verlauf der RKM Messungen wurde deutlich, dass die Equilibrationszeiten der Lösung einen Einfluß auf die Bildung der Aggregate hatten. Für kurze Zeiträume war es sicherlich naheliegend, dass Aggregate zunächst aus den Einzelmolekülen gebildet werden mussten. Rein empirisch wurde schon früher beobachtet, dass sich die Form bzw. die Größe der Aggregate in Lösung auch über ausgedehnte Zeiträume veränderte. Proben, die kurz nach dem Lösen des Polymers präpariert wurden, zeigten keinerlei definierte Partikel auf der Oberfläche. Erst nach mehreren Stunden wurden die typischen Hockey-Puck-Strukturen erkennbar. Die Größe dieser Micellen nahm zu, je länger die Probe ruhte. Aus diesem Grund wurden RKM-Proben von **31** und **33** aus Chloroformlösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten präpariert und analysiert. Nach drei Tagen waren die beschriebenen Hockey-Puck-Micellen zu finden, deren Länge bei **31** stark variierte, während bei **33** zahlreiche kürzere Micellen ähnlicher Länge (20 - 40 nm) entstanden.

Nach 10 Tagen wurden die Proben beider Polymere erneut mittels RKM untersucht. Während für **33** kaum eine Veränderung festgestellt werden konnte, zeigten die Proben von **31** eine überraschend neue Anordnung. Die Oberfläche war mit Regionen lamellenförmig angeordneter Kern-Schale-Strukturen bedeckt (Abb. 4.0.14), welche die signifikante Kernbreite der Hockey-Puck-Micellen von ca. 5 nm aufwiesen.

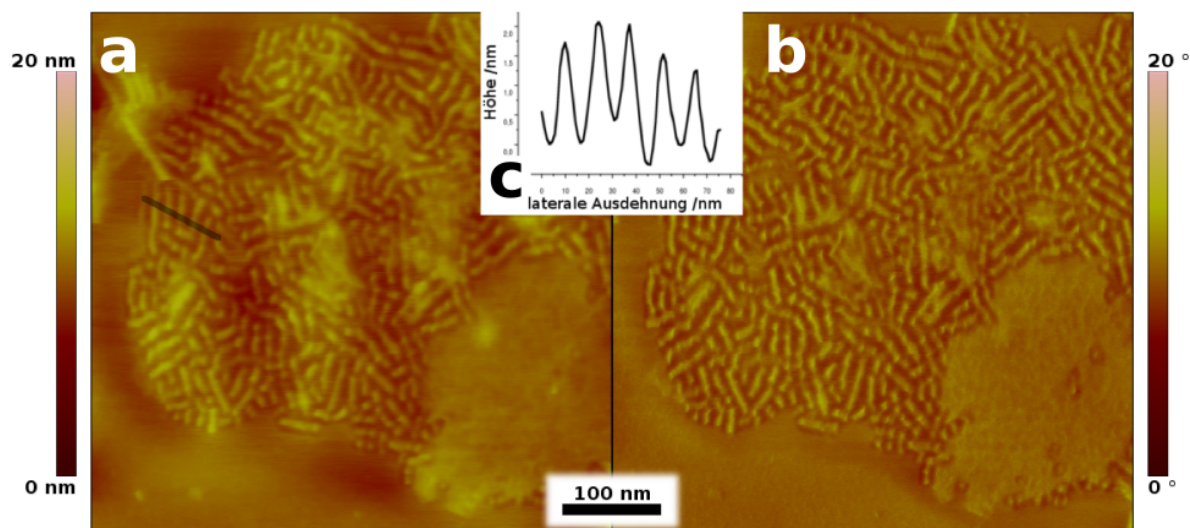


Abbildung 4.0.14: Aus verdünnter Lösung von **31** (5 mg/L,  $\text{CHCl}_3$ ) wurde nach zehntägiger Ruhephase eine RKM-Probe auf Glimmer präpariert. Im Soft-Tapping-Modus zeigten sich langgezogene Kern-Schale-Strukturen. Der Schnitt durch die Struktur zeigt die Höhe von 2 - 3 nm; im Phasenkontrastbild wird die unterschiedliche Materialbeschaffenheit von OPBA-Kern und PEG-Umgebung besonders deutlich.

Neben der Kernbreite lag auch die Höhe der Strukturen mit 2 - 3 nm in derselben Größenordnung wie die der zuvor beschriebenen Hockey-Puck Micellen, d.h., es lag eine Monoschicht der Aggregate auf der Oberfläche vor. Das Höhenbild (a) zeigt einen ähnlich guten Kontrast von Kern und Schale, wie er sonst nur im Phasenkontrastbild (b) erkennbar wird. Das Höhenprofil (c) verdeutlicht die Abmessungen der Aggregate. Die Aggregation der OPBA im Kern führt zur Ausbildung der langen Hockey-Puck-Micellen, die sich aufgrund ihrer Anisotropie aneinander lagern. Eine weitere Aggregation über die hydrophilen Wechselwirkungen ihrer PEG-Coronaen führen dazu, dass die Aggregate aneinander haften. Eine weitere Probe der Lösung wurde nach zusätzlicher, fünfwöchiger Equilibration präpariert. Hier wurden zahlreiche voluminöse Aggregate gefunden, deren Ausdehnung sich über mehrere hundert Nanometer erstreckte (Abb. 4.0.15). Wie man in Höhenbild 4.0.15 a erkennt, variiert die Höhe der Struktur deutlich im Bereich von ca. 2 - 8 nm. Im Phasenkontrastbild b werden die OPBA-Kerne erkennbar, die von einer PEG-Schicht umhüllt und so im Höhenbild a nicht ersichtlich sind. Außerdem zeigt sich im Phasenkontrastbild b eine Überlagerung und Verwerfung der OPBA, was die Höhenunterschiede der Struktur erklärt.

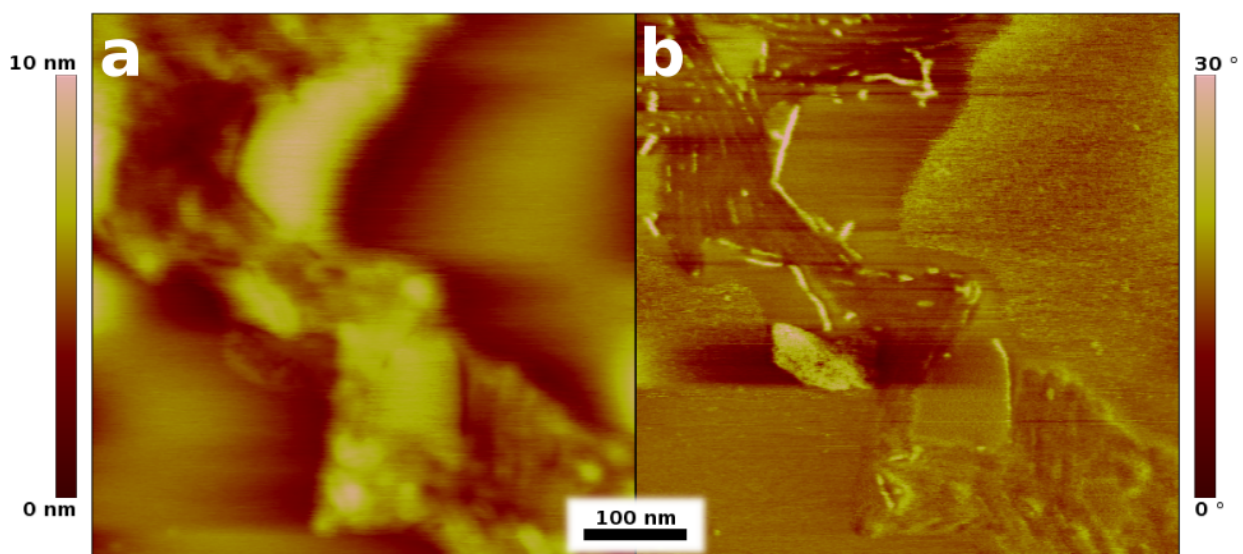


Abbildung 4.0.15: RKM Aufnahmen von **31** auf Glimmer aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (5 mg/L) nach 60 Tagen; das Phasenkontrastbild (Soft-Tapping) zeigt lange, in das umgebende PEG eingebettete Bänder der OPBA. Die Aggregate erstrecken sich über mehrere hundert Nanometer, wobei die Kerne ihre ursprüngliche Breite beibehalten.

Auch **33** wurde auf die Zeitabhängigkeit der Aggregation hin untersucht. In einer Meßreihe wurden von Beginn an zu unterschiedlichen Zeitpunkten RKM-Proben hergestellt. Die RKM-Messungen erfolgten über die Probe verteilt an jeweils neun unterschiedlichen

Positionen, um einen möglichst breiten Bereich zu scannen und genügend Aggregate für eine statistische Auswertung abzubilden.

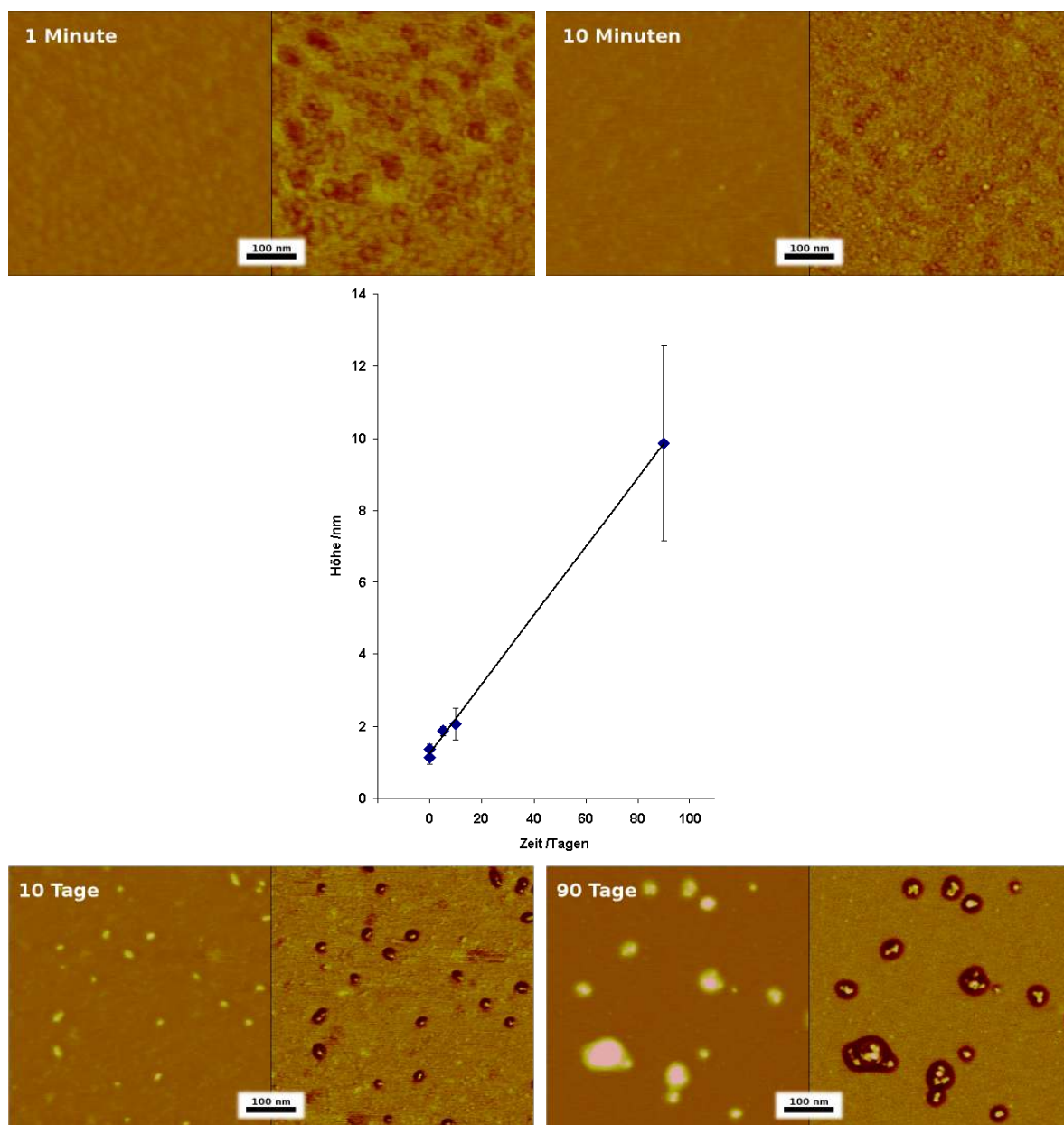


Abbildung 4.0.16: Aggregate von **33** (Drop Cast, Glimmer, aus  $\text{CHCl}_3$ , Soft-Tapping), präpariert nach unterschiedlicher Ruhezeit der Lösung; die mittlere Größe der Aggregate wächst mit zunehmender Equilibrationszeit. Die Grafik zeigt das deutliche Wachstum der Aggregate im Verlauf von 3 Monaten.

Um das Wachstum der Aggregate beschreiben zu können, wurde die Höhe der Aggregate betrachtet. Zum einen besitzt ein RKM in z-Richtung die höchste Genauigkeit, zum anderen war dies die beste Möglichkeit, auch bei früh präparierten Proben ohne offensichtliche

Aggregate Informationen über die Größe der vorliegenden Teilchen gewinnen zu können. Dazu wurden für Proben, bei denen Aggregate nicht deutlich erkennbar waren, die Höhenunterschiede zur Oberfläche an unterschiedlichen Punkten der Oberfläche gemittelt. In Abb. 4.0.16 sind die mittleren Höhen der Aggregate aufgetragen sowie typische Oberflächen zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgebildet. Die Auswertung erfolgte für mindestens 50 Aggregate bzw. Positionen auf der Oberfläche. Weisen die Strukturen zu Beginn der Messperiode Höhen von  $< 1$  nm auf, so wachsen diese im Verlauf mehrerer Wochen nahezu linear auf über 10 nm. Im Gegensatz zu **31** erfolgt die Aggregation dabei nicht entlang der langen Kern-Achse. Vielmehr ist bei **33** ein Wachstum der Aggregate „nach oben“ erkennbar. Dies ist insbesondere auf weitere OPBA-Schichten zurückzuführen, die untereinander über H-Brücken verbunden sind, denn auch bei den hohen Aggregaten zeichnet sich die Kern-Schale-Struktur deutlich ab, wie in Abb. 4.0.16 im Phasenkontrastbild der letzten Probe (90 Tage) erkennbar ist. Die Form einiger Kerne ist weniger symmetrisch, was darauf schließen lässt, dass zudem auch Agglomeration mehrerer kleiner Micellen zu einem großen Aggregat auftritt. Dass diese Anlagerung bereits in Lösung statt gefunden hat und nicht durch die Probenpräparation entstand, folgt aus der Tatsache, dass ein zentrierter Kern von einer gemeinsamen PEG-Hülle umgeben ist und die OPBA im Zentrum angeordnet sind.

Für lange Equilibrations-Zeiten findet man für **33** ein Zusammenlagern einzelner Hockey-puck-Micellen zu größeren Partikeln. Dies wurde besonders deutlich bei Messungen mit dem MALLS-Detektor, der zur Abschätzung der Aggregatsgröße in Lösung mittels statischer Lichtstreuung herangezogen wurde. Die frisch filtrierten Lösungen wurden vermessen, und es ergab sich ein Trägheitsradius, der bei angenommenen runden Partikeln 20 nm entsprach. Nach drei Tagen war dieser Radius bereits auf 50 nm angewachsen. Messungen nach 14 Tagen waren nicht mehr möglich, da die verwendeten Lösungen optische Trübung zeigten. Dies hängt mit der Konzentration der Lichtstreuulösungen zusammen, die mit 0,1 - 0,01 g/L deutlich über der Konzentration der Lösung lagen, die für die RKM-Proben verwendet wurde (0,005 g/L). Bei der Verdünnung konzentrierter Lösungen und anschließender Präparation von RKM-Proben wurden vergleichbare Aggregate gefunden, so dass davon ausgegangen wird, dass in konzentrierter Lösung zwar die Geschwindigkeit der Aggregation höher ist, die Aggregation selbst jedoch analog verläuft. Eine Aussage der exakten Aggregatsgröße war mittels MALLS nicht möglich. Das Wachstum der Aggregate, welches durch die RKM-Messungen gezeigt wurde, konnte aber erneut nachgewiesen werden. Die neuen Ergebnisse bestätigen den früheren Befund, dass ein Wachstum der Hockey-Puck-Micellen entlang der Aggregationsachse der OPBA durch lange Polymerknäuel gehemmt ist. Auch die dominierende Rolle der OPBA im Aggregationsprozess wurde belegt, da sich nur so die Langzeit-Aggregation erklären lässt, die zu solch definierten Kernen führt. Ferner ist das gleichförmige Aggregationsverhalten zu

höheren Aramid-Stapeln ein weiteres Indiz für die Möglichkeit der OPBA, auch zwischen den Schichten H-Brücken auszubilden und so die Struktur zu stabilisieren, wie es aus den Kristallstrukturuntersuchungen abgeleitet werden kann.

## Rasterkraftmikroskopie an OPBA-basierten Copolymeren

Nachdem verschiedene Copolymere auf OPBA-Basis synthetisiert worden waren und ihre Aggregation mittels GPC nachgewiesen werden konnte, wurden auch die Aggregate weiterer Copolymere mit dem Rasterkraftmikroskop näher untersucht. Ziel war es festzustellen, ob und inwieweit sich die übermolekularen Strukturen von denen der Verbindungen **33** und **31** unterschieden, bzw., ob es möglich war, durch Variationen am Stab-Knäuel-Blockcopolymer gezielt Einfluß auf das Aggregationsverhalten zu nehmen.

### Einfluß der Polymerknäuel

Die Copolymere aus heptamerem OPBA mit PEG<sub>5000</sub> bzw. PEG<sub>2000</sub> als Knäuelblock zeigten unterschiedliches Wachstum ihrer Überstrukturen. Wie sich ein kürzerer Knäuelblock, ein PEG<sub>500</sub>, auf die Aggregation auswirkt, soll im Folgenden gezeigt werden. In Abb. 4.0.17 ist eine RKM-Aufnahme der Aggregate des PEG-OPBA Diblock **37** mit dem kürzesten untersuchten PEG-Block von ca. 500 g/mol und heptamerem OPBA gezeigt. Die Präparation erfolgte mittels Drop-Cast auf Glimmer aus Chloroform-Lösung (0,005 g/L). Im Höhenbild (a) erkennt man Aggregate unterschiedlicher Größe und Gestalt. Weder sind runde noch längliche Formen sichtbar, wie sie bei den übrigen Polymeren zu finden waren. Auch ist im Gegensatz zu den bisher betrachteten Polymeren im Phasenkontrastbild (b) keine Kern-Schale-Struktur auszumachen. Das Höhenprofil (c) verdeutlicht hingegen, dass die Strukturen mit 5 nm eine vergleichbare Höhe aufweisen. Betrachtet man das Phasenkontrastbild eingehender, so ist in einigen der Aggregate ein Stapel von Strukturen erkennbar, die in ihrer Ausdehnung stark an die Kerne der bekannten Hockey-Puck-Micellen erinnern (Abb. 4.0.17 d). Die typische Breite der stark aggregierenden heptameren OPBA von ca. 5 nm findet sich dort wieder. Die Blöcke lagern sich längsseits aneinander, jedoch ohne offensichtliche Trennung durch ein weiches Polymer. Nur sehr geringe Phasenunterschiede deuten die Trennung unterschiedlicher Blöcke an. Die starke Aggregation wird bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen (Abb. 4.0.17 e) besonders deutlich. Die Strukturen zeigen dieselbe laterale Ausdehnung wie in den RKM-Aufnahmen. Außerdem zeigt der sehr hohe Kontrast, wie aggregierte Aramidstrukturen sich über eine große Fläche ausdehnen



und überlagern; die kurzen PEG-Blöcke sind auch hier nicht erkennbar, und eine Trennung einzelner OPBA-Blöcke ist nicht auszumachen.

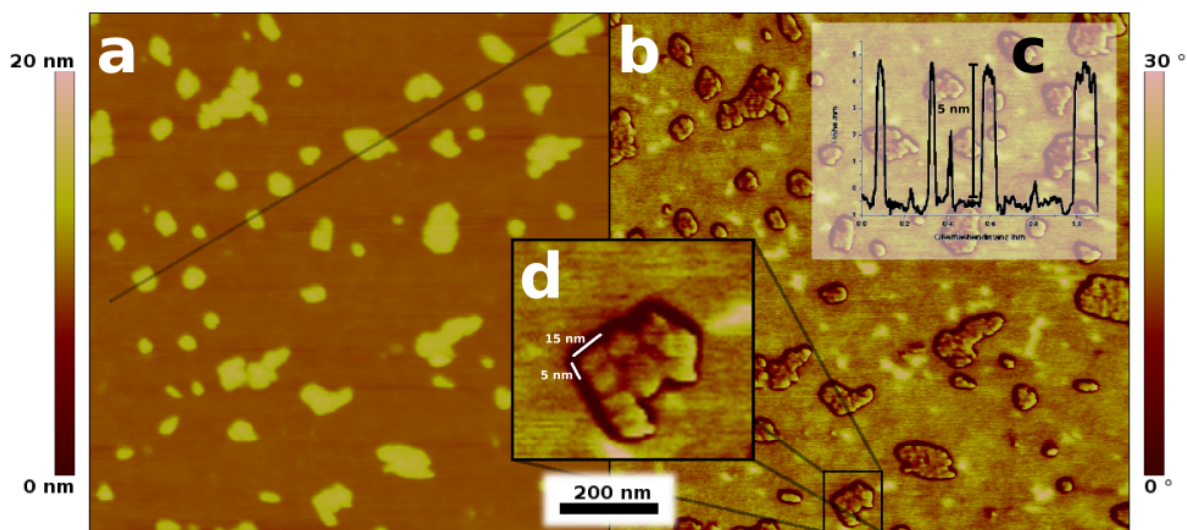


Abbildung 4.0.17: RKM Aufnahmen von **37**; Aggregate aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung 5 mg/L auf Glimmer;(a) Höhenbild, (b/d) Phasenkontrastbild, (c) Höhenprofil; TEM-Aufnahmen (e) von **37** auf Kohlefilm; Die Aramidstruktur ist so dicht, dass eine klare Abgrenzung zum Polymerknäuel nicht erkennbar ist.

Für einen Vergleich der drei untersuchten Diblöcke **31**, **33** und **37** lassen sich einfache Berechnungen hinsichtlich ihrer Blocklängen bzw. Volumenanteile von Stab- und Knäuelblock durchführen, welche die Unterschiede verdeutlichen: Ausgehend von typischen Bindungslängen ( $l(\text{C-C}) = 154 \text{ pm}$ ,  $l(\text{C-O}) = 143 \text{ pm}$ ) sowie einem Tetraederwinkel des  $\text{sp}^3$  hybridisierten

Kohlenstoffs von  $\alpha=109^\circ$  ergibt sich die Länge eines PEG Blocks mit  $n$  Einheit gemäß:

$$n * (l(C - C) + 2 * l(C - O)) * \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (4.1)$$

Die Länge von 358 pm je PEG Molekül führt bei  $n = 110$  Molekülen zu einer Blocklänge von 39,4 nm; für  $n = 44$  ist ein gestreckter Block 15,8 nm lang, und bei  $n = 11$  ergibt sich eine Blocklänge von 4 nm. Das PEG liegt jedoch nicht in maximal gestreckter Form vor, sondern ist frei beweglich; dabei hängt die Form des Knäuel von verschiedenen Faktoren z.B. der Güte des Lösungsmittels oder der Temperatur ab. In der helicalen Struktur des PEG, wie sie z.B. in wässrigem Medium nachgewiesen wurde,<sup>[126]</sup> haben zwei Umläufe eine Länge von 1,93 nm und bestehen aus sieben Wiederholeinheiten, was einer Länge von 276 pm je PEG-Einheit entspricht. Nimmt man für die PEG-Knäuel im Copolymer eine ähnliche, nicht voll gestreckte Ausdehnung der Struktur an, so ergibt sich für  $n = 110$  eine Länge des Knäuels von ca. 31 nm; für  $n = 44$  erhält man eine Länge von 12 nm, für  $n = 11$  ergeben sich 3 nm. Eine schematische Darstellung der Micelltypen ist in Abb. 4.0.18 gezeigt.

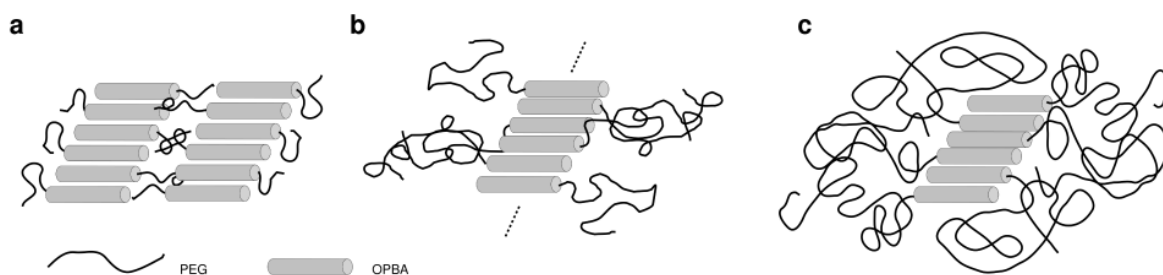


Abbildung 4.0.18: Hockey-Puck-Micellen bei unterschiedlichem Anteil der Blöcke; a) der Anteil des Stabs beträgt über 70%; die geringe Löslichkeit bereits kurzer Aggregate verhindert die Bildung langer Micellstrukturen; b) der Anteil des mittellangen PEG-Blocks beträgt über 60%. Er hält das Polymer in Lösung, ohne das Wachstum der OPBA einzuschränken; c) der lange PEG-Block mit fast 80% Volumenanteil kann die Enden des OPBA-Kerns bedecken, wodurch das Wachstum der OPBA-Kerne eingeschränkt wird.

Auch wenn sich die tatsächlichen Längenverhältnisse z.B. durch veränderte Löslichkeit des PEG in Chloroform etwas anders darstellen, wird deutlich, dass es für das lange PEG<sub>5000</sub> deutlich leichter ist, die wachsenden Enden des Micellkerns zu erreichen und zu verdecken, so dass eine weitere Aggregation von OPBA gehemmt wird. Zum einen begrenzt dies die durchschnittliche Länge der Aggregate, zum anderen führt dies dazu, dass ein Wachstum hin zu mehreren Ebenen gegenüber dem Längenwachstum bevorzugt wird, wodurch die Aggregate besonders in diese Richtung wachsen. Das PEG<sub>2000</sub> hat eine „ideale“-Länge. Zum einen ist es kurz genug, das Längenwachstum der Aggregate nicht zu beeinträchtigen, zum anderen

reicht seine Länge aus, das Copolymer und seine Aggregate in Lösung zu halten, wodurch ein nahezu uneingeschränktes Wachstum möglich ist. Dabei ist ein definiertes Wachstum des langen Endes der Hockey-Puck-Struktur gegenüber dem Schichtwachstum bevorzugt. Der PEG<sub>500</sub>-Knäuelblock ist zu kurz, um das aggregierende Copolymer in Lösung zu halten. Nur für kleine Aggregate ist eine geordnete Aggregation möglich. Diese kleinen Aggregate aggregieren wiederum zu großen, unsymmetrischen und unlöslichen Objekten. Für **37** ist die Löslichkeit der limitierende Faktor des geordneten Wachstums der Hockey-Puck-Micellen. Anders ausgedrückt, der Volumenanteil der Blöcke bestimmt im Copolymer, welche Eigenschaften das Aggregationsverhalten besonders beeinflussen. Der Volumenanteil der Blöcke kann dazu wie folgt bestimmt werden. Unter der zuvor getroffenen Annahme, dass sich das heptamere OPBA in seiner Kristallstruktur und Anordnung von der Elementarzelle des Trimers ableiten lässt und die Dichte des Stabs nur unwesentlich von der für **3** und **6** ermittelten Dichten unterscheidet, kann man eine Dichte von 1,54 g/cm<sup>3</sup> für den heptameren OPBA-Block annehmen. Für amorphes PEG bei Raumtemperatur (T = 25 °C) kann man gem.  $\rho_a = 1,1422 - 0,0008T$  eine Dichte von 1,12 g/mL annehmen.<sup>[127,128]</sup> Daraus errechnen sich mittels der Gleichungen 4.2 und 4.3 die in 4.3 gegebenen Volumenanteile der einzelnen Stab-Knäuel-Diblöcke. Dabei sind  $V_m$  das molare Volumen eines Blocks, M seine Molmasse und  $\rho$  die Dichte;  $\phi$  steht für den Volumenbruch des jeweiligen Blocks.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (4.2)$$

$$\phi_{PEG} + \phi_{OPBA} = 1 \quad (4.3)$$

Polymer	Anteil PEG /%	Anteil OPBA /%
<b>37</b>	27	73
<b>31</b>	66	34
<b>33</b>	86	14

Tabelle 4.3: Volumenanteil der PEG- und OPBA Blöcke in den untersuchten PEG-OPBA-Copolymeren

Strukturen von **45** sind in Abb. 4.0.19 gezeigt. Die RKM-Proben wurden aus verdünnter Chloroformlösung (0,005 g/L) auf Glimmer präpariert und im Soft-Tapping-Modus untersucht. Im Höhenbild (a) erkennt man sowohl einzelne kleine Aggregate als auch große, hohe Partikel. Diese großen Partikel entstehen durch das Zusammenhaften kleinerer Hockey-Puck-Micellen in Lösung, wie besonders im Phasenkontrastbild (b) zu sehen ist. Die Umlagerung mit einzelnen Micellen auf der Oberfläche rührt mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Präparationsprozess her. Bei genauer Betrachtung erkennt man im vergrößert

dargestellten Ausschnitt des Phasenkontrast-Bildes (Abb. 4.0.19 d), dass der Kern von einer Schicht flexiblen Polymers umgeben ist, die Aggregate von **45** also ebenfalls einer Hockey-Puck-Struktur aufweisen.

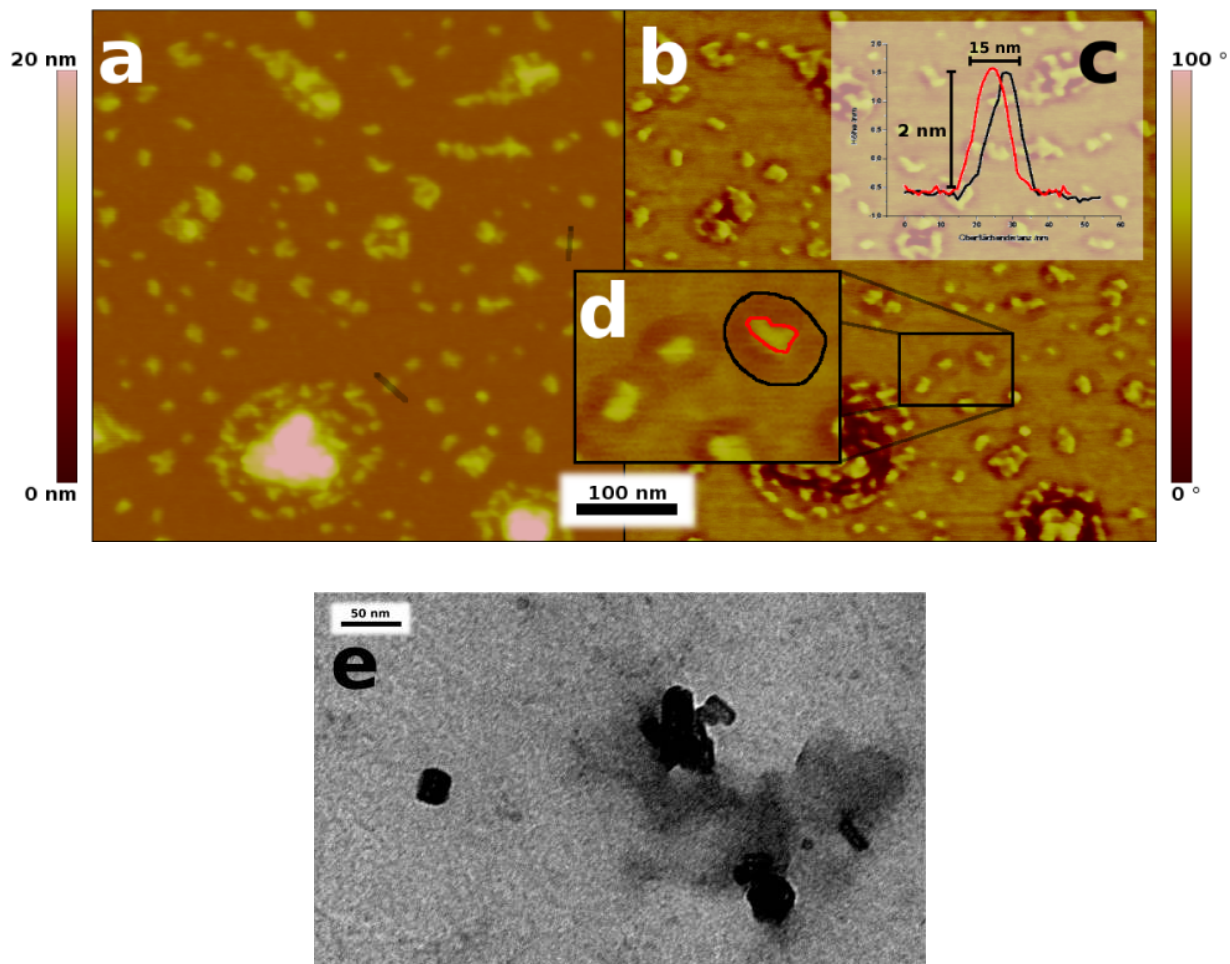


Abbildung 4.0.19: RKM-Aufnahmen von **45** aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (0,5 mg/L) auf Glimmer; die Strukturen weisen analog den Hockey-Puck-Micellen von **33** eine Kern-Schale-Struktur auf, was im Phasenkontrastbild (b) und der Ausschnittsvergrößerung (d) gut erkennbar ist; daneben befinden sich größere Aggregate, erkennbar in Höhenbild (a); (c) zeigt das Profil zweier typischer Aggregate. Die großen Aggregate lassen sich aufgrund der hohen Aramid-Dichte mit dem TEM deutlich abbilden (e); (**45** aus  $\text{CHCl}_3$  (0,5 g/L) auf Kohlefilm)

Im Vergleich mit den PEG-basierten Copolymeren, insbesondere **33**, weisen Kern und Schale ähnliche Dimensionen auf. Die Kernbreite bewegt sich im Bereich von 5 - 7 nm, und die Gesamtbreite der Strukturen beträgt zwischen 15 und 30 nm. Die Höhe der einzelnen Micellen ist mit rund 2 nm nahezu konstant, wie aus dem Höhenprofil (c) gut ersichtlich

wird. In der TEM-Aufnahme (c) erkennt man die großen Aggregate durch ihren hohen Kontrast, während die flacheren einzelnen Aggregate nur schwer auszumachen sind und der PPO-Knäuelblock nicht sichtbar ist. Das Copolymer mit amorphem, ataktischem PPO-Block bildet Hockey-Puck-Micellen vergleichbar mit denen der PEG-basierten Copolymeren. Der Kontrast zwischen Kern und Corona ist nicht so deutlich wie im Fall des PEG, da aufgrund der geringeren Hydrophilie des Blocks die Wechselwirkungen mit der RKM-Spitze ( $\text{SiO}_2$ ) und damit die Phasenverschiebungen geringer ausfallen als bei PEG. Auch die Abmessungen der Hockey-Puck-Micellen sind mit denen zuvor untersuchter Polymere identisch.

Einen deutlicheren Unterschied zu vorherigen Strukturen zeigt das PS-basierte Stab-Knäuel-Copolymer **43**. Eine Probe wurde wie auch die vorherigen Polymere aus Chloroformlösung (5 mg/L) auf Glimmer präpariert und im Soft-Tapping-Modus abgebildet. In den RKM-Aufnahmen Abb. 4.0.20 fallen unterschiedliche Aggregatsgrößen ins Auge, von denen die größten einen Durchmesser von mehr als 200 nm aufweisen und über 10 nm hoch werden, während sich dazwischen auch kleinere Aggregate mit 2 - 4 nm Höhe und lateralen Ausdehnungen von 10 - 20 nm befinden. Im Hintergrund zeigen das Höhenbild (a) und das Phasenkontrastbild (c) die gleichmäßige Verteilung der Partikel auf der Glimmer-Oberfläche. In der Vergrößerung (b) und (d) erkennt man einzelne Partikel deutlicher. Dazwischen wird besonders im Phasenkontrastbild (d) eine Maserung erkennbar, die sich zwischen den Partikeln ausbreitet. Das Höhenprofil (e) verdeutlicht noch einmal die Abmessungen der Partikel und veranschaulicht die Größenunterschiede. In keinem dieser Aggregate ist mittels RKM eine innere Struktur auszumachen. Die Aggregate ähneln gewöhnlichen Micellen, wie sie aus der Literatur bekannt sind, bspw. von Amylose-*block*-PS Copolymeren aus THF-Lösung.<sup>[129]</sup> Aus der TEM-Aufnahme, die aus Chloroformlösung (0,5 g/L) präpariert wurde und die in Abb. 4.0.20 f zu sehen ist, erkennt man zudem verästelte aromatische Strukturen, deren Breite zwischen 4 und 10 nm variiert. Vermutlich stammen diese Strukturen von den OPBA-Stäben, da sie verglichen mit dem ebenfalls aromatischen PS-Knäuel eine höhere Dichte aufweisen als das ebenfalls aromatische PS und damit einen höheren TEM-Kontrast hervorrufen.

Auf das Aggregationsverhalten von **43** wirkt sich besonders die Aromatizität des PS-Knäuelblocks aus. Sie kann zu einer Beeinträchtigung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auch der OPBA führen. Und schließlich ist das PS hydrophob wie auch die OPBA, während zuvor betrachtete Knäuel-Blöcke hydrophiles Verhalten zeigten. Dadurch sind die Wechselwirkungen der beiden Blöcke weniger abstoßend, und der Energiegewinn durch Mikrophasenseparation verringert sich, während die Abgrenzung zum Lösungsmittel begünstigt wird.

Auch wenn eine finale Aussage hier nicht getroffen werden kann, so lässt sich schlussfolgern,

dass durch den PS-Block eine Veränderung des Aggregationsverhaltens dahingehend erreicht werden konnte, dass durch veränderte Wechselwirkungen der beiden Blöcke die Hockey-Puck-Struktur mit strikter Kern-Schale-Grenze die Überstrukturbildung nicht mehr dominiert. Trotz der veränderten Struktur und des Auftretens voluminöser Micellen findet Aggregation der OPBA weiterhin statt, wenn auch weniger definiert, als in den TEM-Aufnahmen erkennbar wurde.

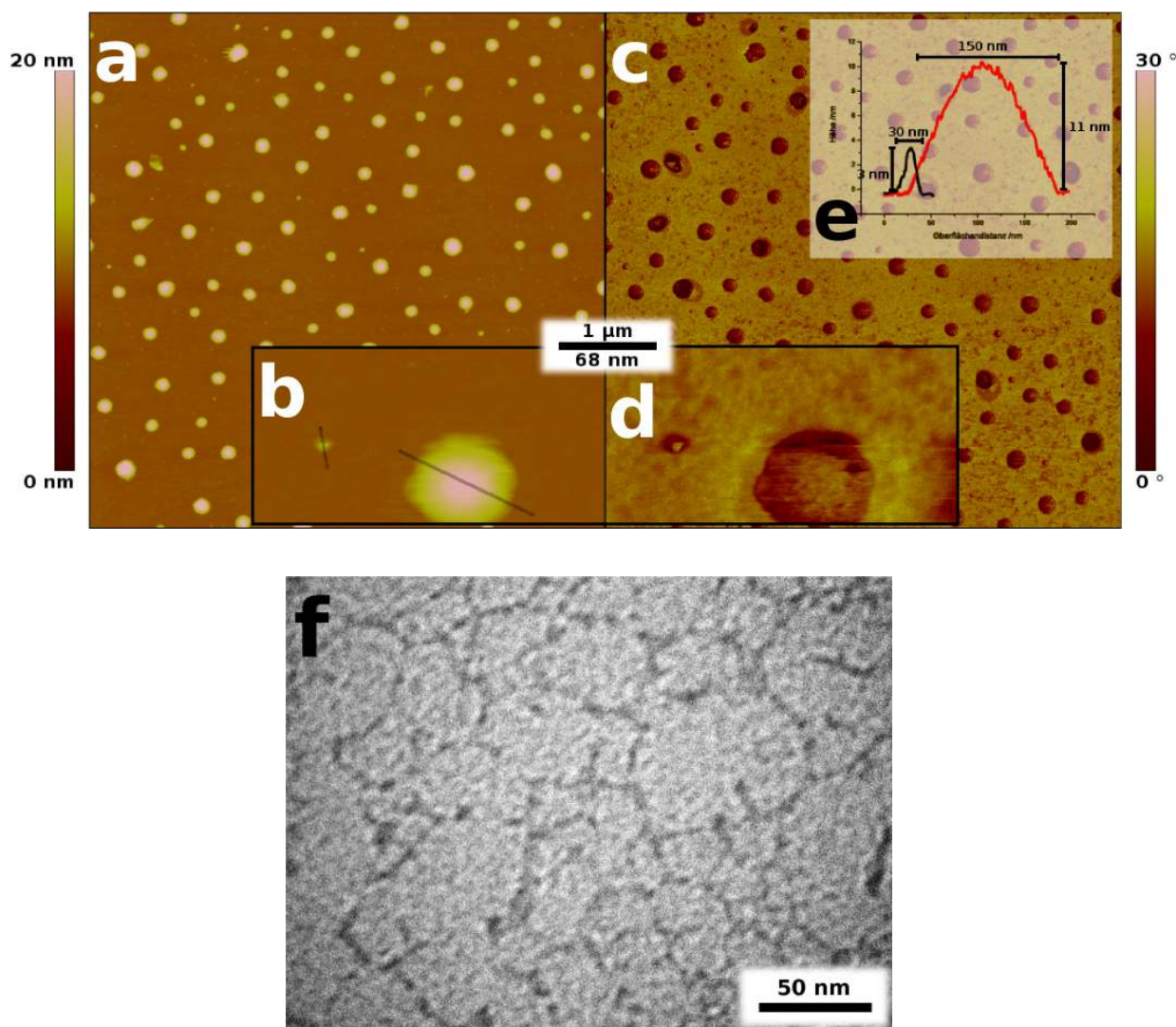


Abbildung 4.0.20: oben: Die Aggregate von **43** unterscheiden sich in den RKM-Aufnahmen grundlegend von den Strukturen der übrigen Copolymere; unten: Die TEM-Aufnahme zeigt dennoch auch hier schmale Strukturen mit hohem Kontrast, die in ihrer Breite den OPBA-Kernen der übrigen Copolymere ähneln.

Abb. 4.0.21 skizziert die wahrscheinlichste Anordnung der OPBA-Blöcke im Aggregat un-



abhängig vom Knäuelblock zu einem Monolayer. Dabei findet je nach Knäuelblock weitere Aggregation statt, und die Ordnung bzw. der Versatz der OPBA-Blöcke zueinander kann variieren, so dass einerseits sehr geordnete, andererseits unsymmetrische Kerne möglich sind.

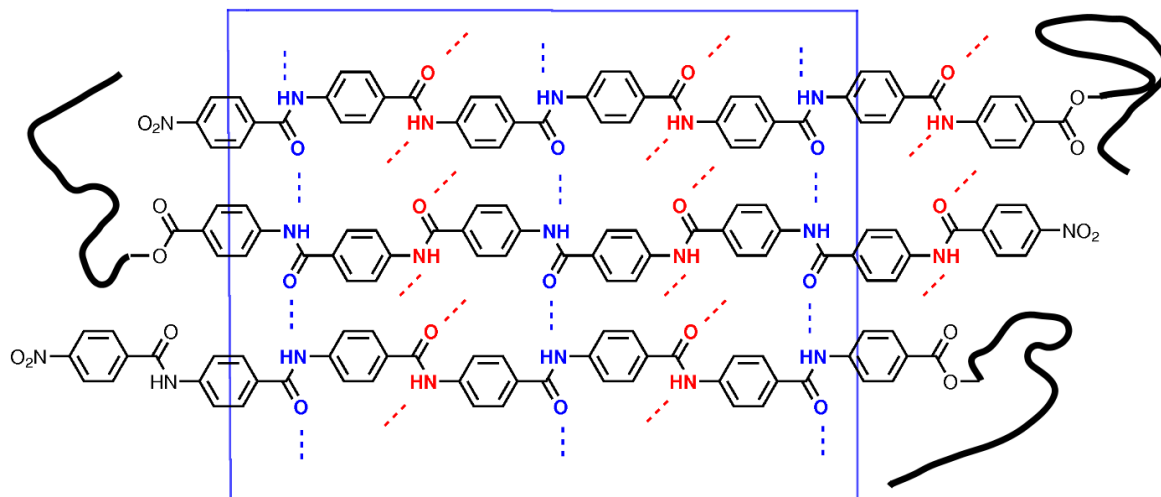


Abbildung 4.0.21: Anordnung der OPBA-Blöcke zur Monolayer-Struktur; jede zweite H-Brücke (rot) verbindet unterschiedliche Ebenen miteinander; in blau sind Amide angedeutet, die in einer Ebene Aggregation hervorrufen; die Polymerknäuel sind als schwarze Linie angedeutet.

## Strukturen bei Variation des steifen Blocks

In Abb. 4.0.22 sind typische Strukturen von **39** zu sehen, die aus Chloroformlösung präpariert wurden. Höhenbild (a) und Phasenkontrastbild (b) lassen neben einigen größeren Aggregaten, die den Hockey-Puck-Micellen von **33** entsprechen, auch kleinere, flachere Strukturen erkennen, die bspw. von einzelnen Molekülen bzw. Aggregaten aus wenigen Molekülen herrühren. Die Dimensionen der Partikel sind aus der Profildarstellung (c) ersichtlich. Die Hockeypuck-Micellen weisen eine Höhe von bis zu 8 nm auf, und ihre Breite beträgt 15 - 25 nm. Der Micellkern ist ca. 6 - 8 nm breit. Vergleicht man die Aggregation von **33**, das den heptameren OPBA-Block enthält, mit der von **39**, so zeigen sich Ähnlichkeiten in Form und Größe der Strukturen. Der etwas breitere Kern der Micelle ist auf den längeren Stabblock zurückzuführen; prinzipiell liegt auch hier eine Monolayer-Hockeypuck-Micelle vor. Das Auftreten kleinerer Strukturen sowie die verschiedene Höhe der Aggregate können mit veränderter Aggregationskinetik zusammenhängen, die auf das andere Blocklängenverhältnis zurückzuführen ist und bspw. eine langsamere Aggregation der einzelnen Moleküle zu Hockey-Puck-Micellen zur Folge hat.

Vergleicht man die Aggregation des Polymers **39** in Wasser und in Chloroform, so erkennt man, dass in beiden Fällen Hockey-Puck Micellen zu finden sind. Wie in Abb. 4.0.22 d (Höhenbild) und e (Phasenkontrastbild) zu erkennen ist, weisen Hockey-Puck-Micellen aus wässriger Lösung vergleichbare Dimensionen auf wie jene aus Chloroformlösung. Die flacheren Strukturen unterscheiden sich hingegen. Sie weisen im Fall der Chloroformlösung einen Kern auf, der sich von dem PEG abhebt, welches ihn weiträumig umgibt. Die Strukturen sind etwa 0,5 - 1 nm hoch. Im Fall der wässrigen Lösung erscheinen diese Strukturen kompakter, dafür aber gleichmäßiger, und der Kern zeichnet sich nicht so deutlich ab. Dies lässt sich mit den Lösungseigenschaften des PEG-Knäuels in den beiden Lösungsmitteln erklären. Chloroform ist verglichen mit Wasser das bessere Lösungsmittel für den Knäuelblock. Der steife Part ist in beiden Lösungsmitteln unlöslich. Die Profile (c) und (f) in Abb. 4.0.22 verdeutlichen die Abmessungen der Partikel, rot das Profil der flachen Strukturen, schwarz die großen Hockey-Puck-Micellen. Auch in wässriger Lösung sind sie 6 und 8 nm hoch und besitzen eine laterale Ausdehnung von ca. 15 - 30 nm. Die Kerne der Micellen von **39** entsprechen mit einer Breite von ca. 6 - 7 nm auch in wässriger Lösung einer Monolayer-Struktur. Die flachen Strukturen aus Wasser sind sehr gleichförmig auf der Oberfläche angeordnet und ca. 1 nm hoch; ihr mittlerer Abstand beträgt ca. 45 nm.

Die Untersuchungen zeigen, dass trotz des unterschiedlichen Blocklängenverhältnisses die Ähnlichkeit der beiden Polymere **33** und **39** hoch ist. Eine Verlängerung der OPBA-Blocks um vier Aramid-Einheiten hat nur geringen Einfluss auf das Aggregationsverhalten. Auch bei **39** bildeten sich Hockey-Puck-Micellen aus, das Grundmotiv der Überstruktur bleibt damit unverändert. Betrachtet man den Volumenbruch von 20:80 (OPBA/PEG), so wird der geringe Unterschied zu **33** deutlicher. Die unterschiedliche Aggregation in wässrigem bzw. organischem Medium äußert sich in Form und Struktur besonders der kleineren Aggregate bzw. der noch nicht aggregierten Moleküle und ist auf das Lösungsverhalten des Copolymers in diesen Medien zurückzuführen.

Die geordnete Ausrichtung der Aggregate aus wässriger Lösung lässt sich mit der stärker kollabierten Form der Copolymerstruktur erklären. Das PEG-Knäuel ist dichter um den Kern orientiert, da es sich schlechter löst und besonders mit sich selbst wechselwirkt. Nähern sich nun zwei oder mehr Partikel einander an, so lagern sie sich zusammen, da die Wechselwirkungen zweier chemisch gleicher Blöcke energetisch günstig sind. Aufgrund der zum Kern hin ansteigenden Dichte der Polymerknäuel durchdringen diese sich nicht vollständig und nähern sich nur bis auf einen konstanten minimalen Abstand, welcher in etwa der PEG-Ausdehnung der einzelnen Micellen entspricht.



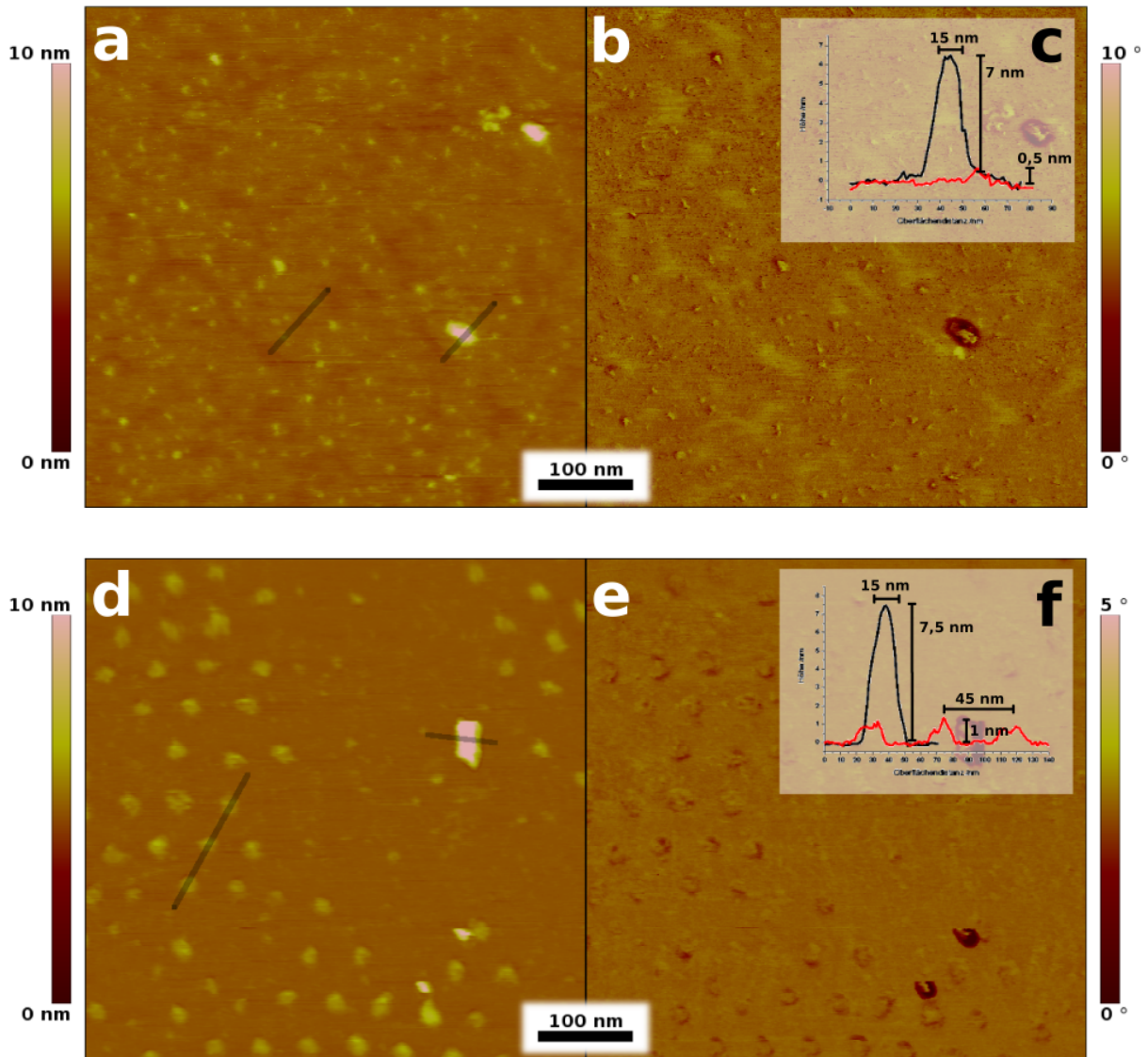


Abbildung 4.0.22: RKM Aufnahmen von **39** auf Glimmer; oben: Strukturen aus Chloroform; unten: Strukturen aus Wasser

Bei Untersuchung der Diblöcke mit gewinkelten Aramiden zeigten sich Strukturen, wie sie in Abb. 4.0.23 abgebildet sind. In Grundzügen ähneln sie den Hockey-Puck-Micellen des Diblocks **33** mit linearem heptamerem Aramid-Stab. Diblock **55**, mit acht Ringen und *meta*-Verknüpfung am fünften Ring (ausgehend vom Polymerknäuel), zeigt Kern-Schale-Strukturen, wie sie in Abb. 4.0.23 a (Höhenbild)/b (Phasenkontrastbild) zu erkennen sind. Die Strukturen haben eine mittlere Ausdehnung von 15 - 25 nm auf der Oberfläche und sind etwa 4 - 5 nm hoch, was im Profil (c) verdeutlicht wird. Wie im Phasenkontrastbild (b) zu sehen ist, ist der Micellkern gleichmäßig vom Polymerknäuel umgeben. Die Kernbreite beträgt etwa 5 nm.

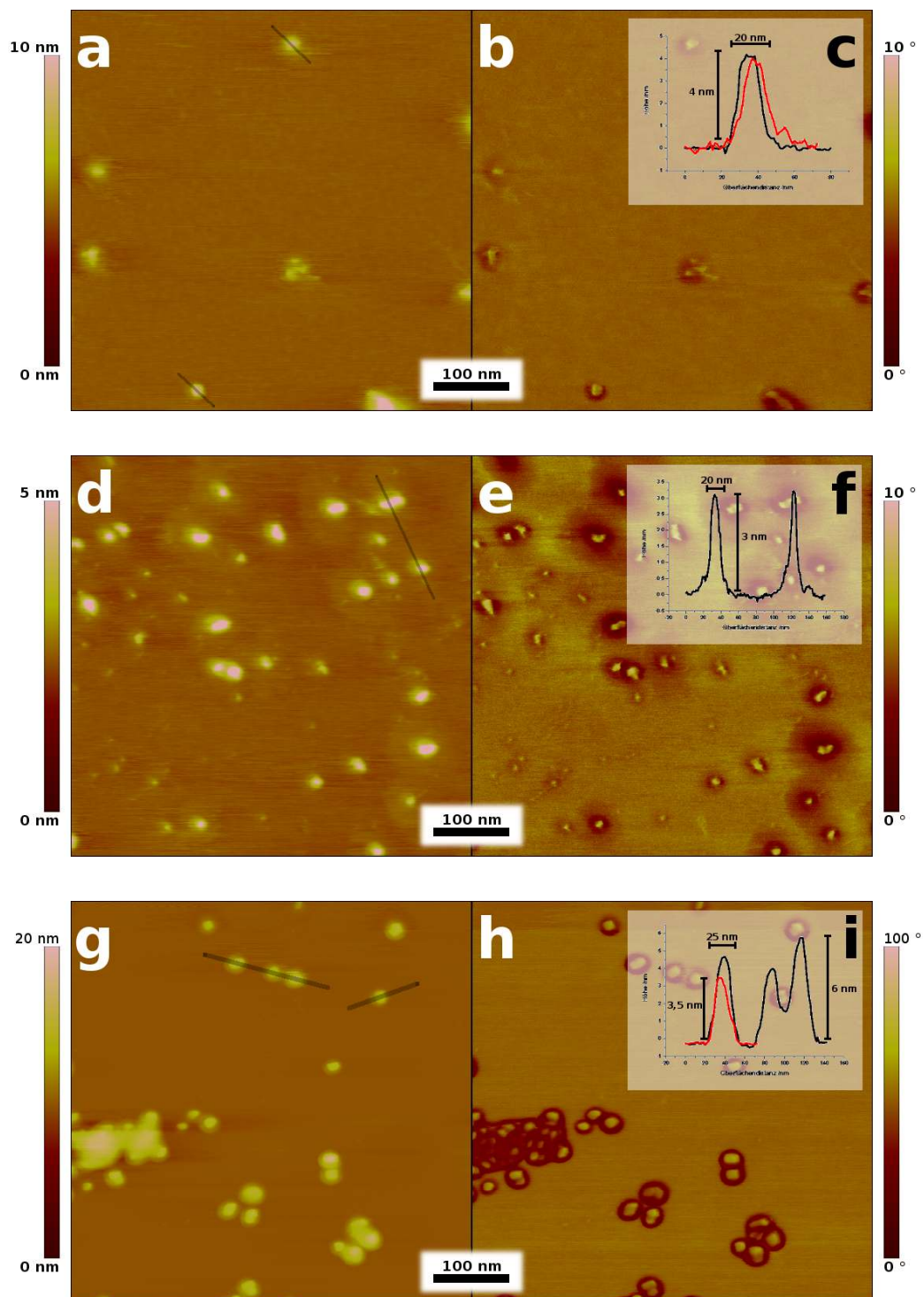


Abbildung 4.0.23: RKM Aufnahmen von **55** (oben), **56** (Mitte) und **57** (unten) auf Glimmer; alle drei Polymere zeigen eine Kern-Schale-Struktur; **57** unterscheidet sich dabei signifikant von den bisher gefundenen Micellstrukturen.

Die Strukturen von **56** mit zehn Ringen und der *m*-Verknüpfung am neunten Ring sind in Abb. 4.0.23 d (Höhenbild) und e (Phasenkontrastbild) zu sehen. Sie ähneln stark den vormals beobachteten Hockey-Puck-Micellen, denn **56** unterscheidet sich in der Molekülstruktur nur geringfügig von **33** oder **39**. Die Micellen sind ca. 3 nm hoch, und ihre laterale Ausdehnung beträgt rund 20 nm. Die Kerne weisen eine Breite von 5 - 7 nm auf. Bei beiden Polymeren erkennt man, dass die Breite der Kerne weniger gleichmässig ist und mehr Brüche in einem Micellkern auftreten, als dies bei den Polymeren mit linearer OPBA-Struktur der Fall ist. Die gewinkelte Struktur des Stabes beeinträchtigt demnach bereits die Aggregation der Aramide und führt zunächst zu einer weniger geordneten Aggregation, ohne jedoch das Grundmotiv der Hockey-Puck-Micelle zu verändern.

Am deutlichsten unterscheiden sich die Aggregate von **57** von den bisher gefundenen Hockey-Puck Micellen (Abb. 4.0.23 g/h). Der Stabblock besteht aus 13 Aromaten mit der *m*-Verknüpfung am neunten Ring. Die micellaren Strukturen sind ca. 25 - 30 nm breit und weisen eine Kern-Schale Struktur auf. Die Höhe der Aggregate variiert von 3 - 7 nm (Abb. 4.0.23 i). Auffällig ist der deutliche Kontrast zwischen Kern und PEG-Hülle im Phasenkontrastbild (Abb. 4.0.23 h). Mit einer Breite von 8 - 10 nm besitzt der Kernbereich von **57** eine erheblich größere Ausdehnung als die Kerne der bisher untersuchten Polymere. Die umgebende PEG-Corona wirkt vergleichsweise dünn. Aufgrund der veränderten Stab-Geometrie ergeben sich neue Möglichkeiten der Aggregation.

Aus den Dimensionen der Polymerblöcke und den Ergebnissen der RKM-Messungen kann man schlussfolgern, dass sich auch bei dieser Struktur die Aramide im Kern befinden müssen, während die PEG-Knäuel die äußere Schale bilden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die OPBA zumindest über den längeren Teil des Blocks aggregieren, wenn nicht sogar die gesamte Struktur an der Aggregation beteiligt ist.

In Abb. 4.0.24 a sind die Abmessungen des Stabblocks von **57** dargestellt. Sie ergeben sich aus geometrischen Überlegungen unter der Annahme eines Winkels am *m*-substituierten Ring von 120 ° und einer Länge von 650 pm je OPBA-Einheit. Es sind unterschiedliche Aggregationsmodelle skizziert, deren Dimensionen sehr gut mit den mittels RKM gefundenen Abmessungen korrelieren. Denkbar ist eine alternierende Aggregation, wie in Abb. 4.0.24 b dargestellt ist. Dabei ist eine wechselseitige Aggregation des Stabblocks nach rechts und links bzw. oben und unten denkbar. Die in Abb. 4.0.24 c gezeigte Struktur stimmt von der Höhe nicht mit den RKM-Befunden überein. Aggregiert jedoch eine zweite Anordnung der Copolymere analog der in Abb. 4.0.24 d gezeigten nicht alternierenden Anordnung, so wäre auch dies eine denkbare Alternative. Bedenkt man, dass das PEG-Knäuel auch unterhalb des OPBA-Kerns zu liegen kommt, stimmen auch die Höhen der Modelle sehr genau mit dem RKM-Befund (ca. 6 nm) überein.

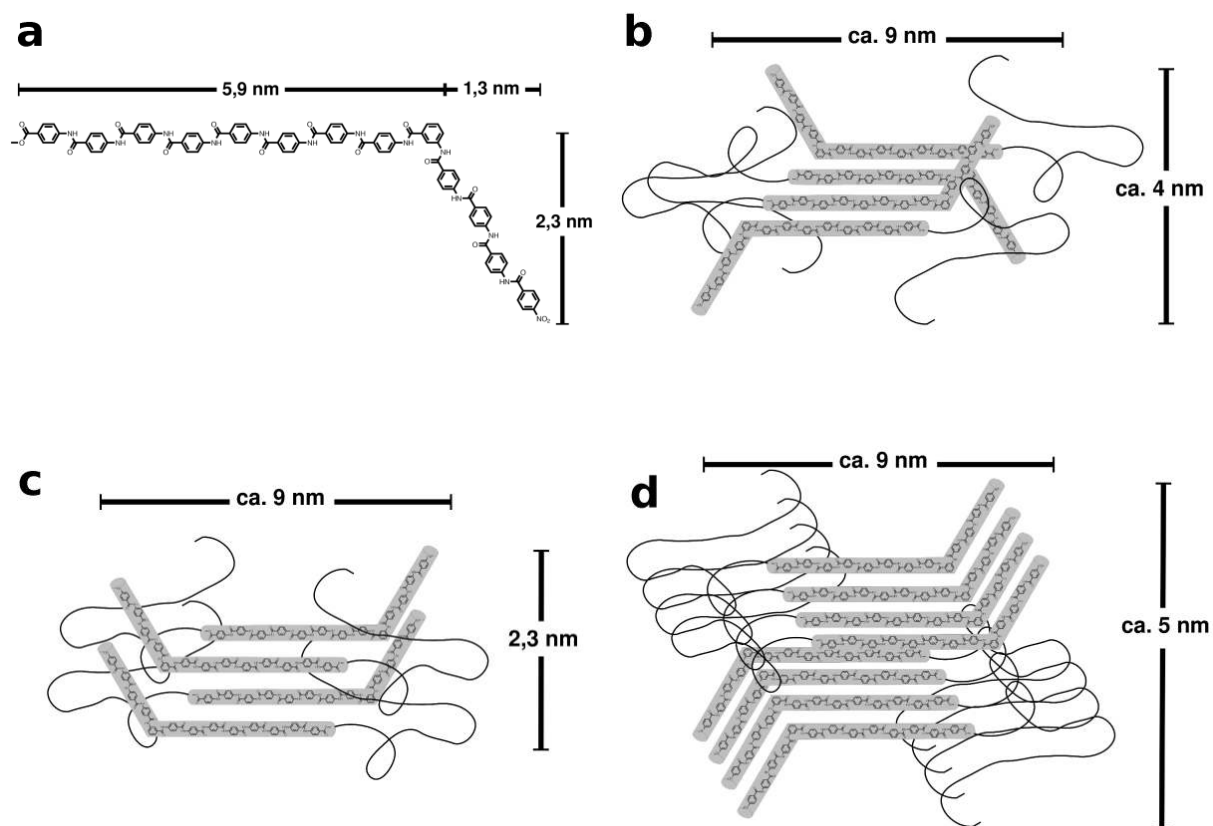


Abbildung 4.0.24: (a) Die Darstellung des Stabblocks aus **57** zeigt die Abmessungen, die sich aus geometrischen Überlegungen ergeben. Die OPBA können in alternierender Weise b oder c über den langen Teil des Stabblocks aggregieren oder, wie in d gezeigt, über die gesamte gewinkelte Struktur.

Die Untersuchungen gewinkelter OPBA-Stäbe haben gezeigt, dass die Form der OPBA-Blöcke Auswirkungen auf die Gestalt der Micellstrukturen haben kann. Für veränderte Überstrukturen spielt die Abweichung von der linearen OPBA-Struktur eine wichtige Rolle. Bei geringfügigen Abweichungen von der linearen Form wird die Kernstruktur unregelmäßiger, die Stäbe ordnen sich jedoch weiterhin parallel an und bilden die bekannte Hockey-Puck-Struktur. Stärkere Abweichungen von der Linearität führen zu einer veränderten Überstruktur. Auch diese lässt sich mit einer parallelen Anordnung der gewinkelten steifen Blöcke erklären. Diese benötigen im Kernbereich mehr Raum als die linearen Stäbe und verändern so das Verhältnis von Kern zu Schale.



## Einfluss der Endgruppe auf die Überstruktur

Von den Polymeren mit modifizierter Endgruppe waren zunächst die carbonsäure-terminierten Diblöcke von Interesse. An ihnen sollte untersucht werden, in wieweit die terminale Funktionalität die Strukturbildung beeinflusst und ob sich eine Mono-Layer-Anordnung gezielt in eine Bilayer-Struktur umwandeln lässt.

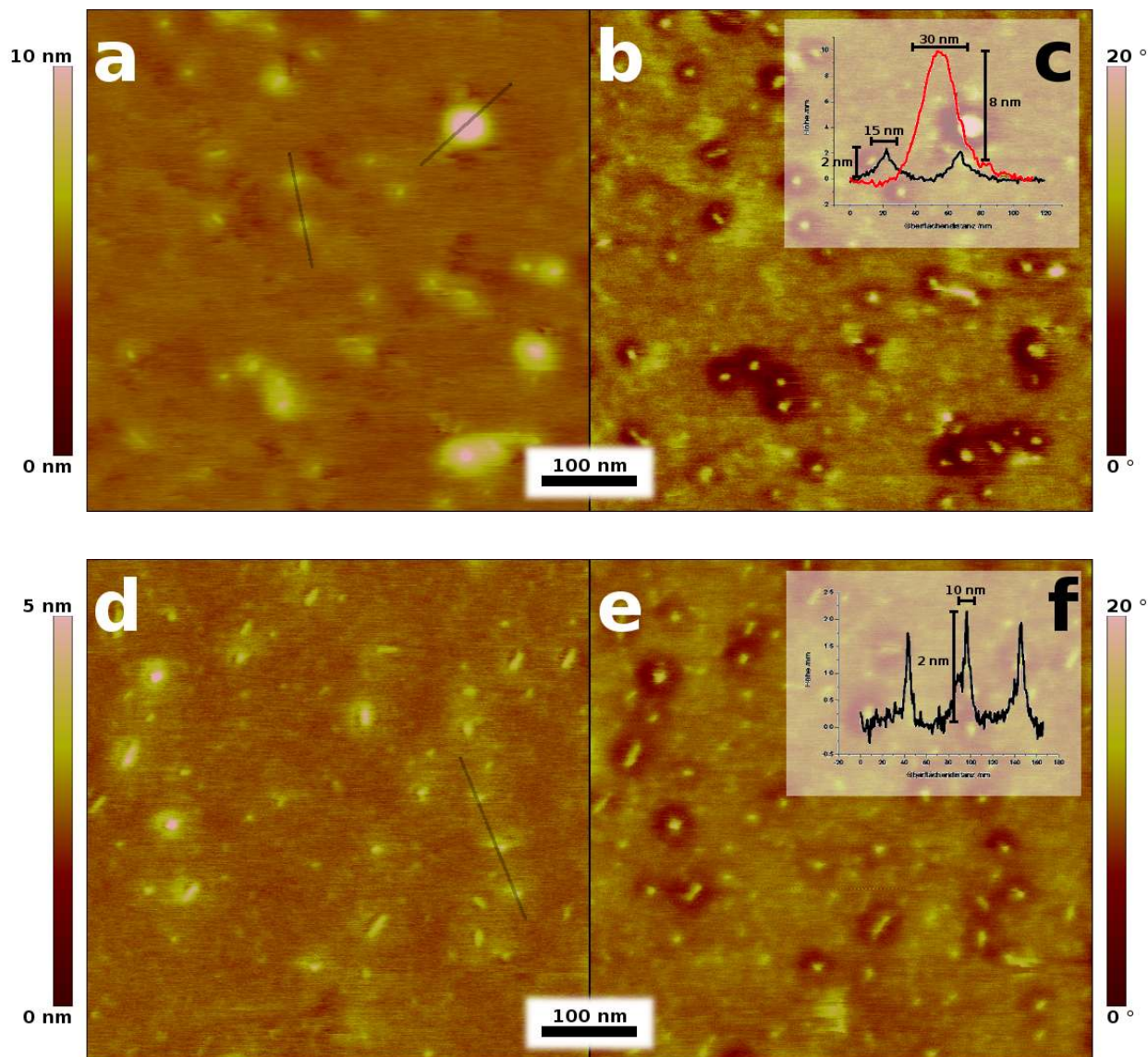


Abbildung 4.0.25: Die modifizierten Copolymere **50** und **51** zeigen in den RKM-Aufnahmen starke Ähnlichkeit mit **33**; eine Veränderung der Überstruktur kann durch Änderung der Nitro- in eine Carbonsäurefunktion nicht herbeigeführt werden.

In Abb. 4.0.25 sind die RKM-Aufnahmen der Aggregate von **50** und **51** aus Chloroformlösung (5 mg/L) auf Glimmer abgebildet. Es zeigt sich, dass für **50** sowie **51**

Kern-Schale-Strukturen zu finden sind, die denen von **33** entsprechen. Ihre Höhe beträgt ca. 2 - 3 nm, und ihre Länge liegt im Bereich von 10 - 25 nm (vgl. Abb. 4.0.25 a und d (Höhenbild) sowie c und e (Profil)). Vereinzelt sind auch größere Aggregate zu finden, die sich vermutlich aus mehreren der kleineren Hockey-Puck-Micellen zusammensetzen. Der Micellkern, der sich im jeweiligen Phasenkontrast-Bild (Abb. 4.0.25 b bzw. e) deutlich von dem ihn umgebenden Polymerknäuel abhebt, hat eine einheitliche Breite von 4 - 6 nm. Sowohl für **50** als auch für **51** ergibt sich daraus die Monolayer-Struktur des Kerns. Dies zeigt, dass die einfache Variation des Nitro-Terminus zur Carboxylfunktion nicht ausreicht, um die gegenseitige Absättigung zweier Moleküle über H-Brücken ihrer terminalen Carbonsäure-Funktion zu induzieren und so das Aggregationsverhalten von einer Mono- in eine Bilayer-Struktur zu verändern.

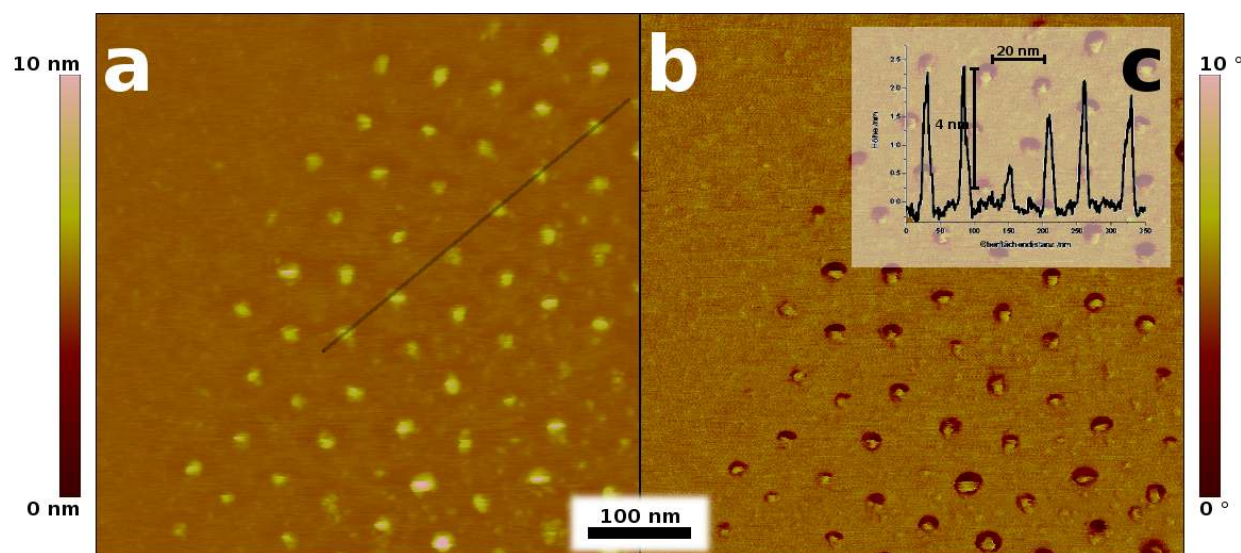


Abbildung 4.0.26: Aggregate von **46** auf Glimmer, Spin-Coating aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (20 mg/L), untersucht im Soft-Tapping Modus; die in ihrer Form und Größe eng verteilten Aggregate von **46** ordnen sich sehr gleichmäßig auf der Glimmer-Oberfläche an. Bei manchen der Aggregate lässt sich im Phasenkontrastbild (rechts) eine Kern-Schale-Struktur ausmachen.

Eine interessante Anordnung der Strukturen zeigt **46**. Wie in der RKM-Abbildung 4.0.26 zu erkennen ist, ordnen sich die Micellen auf der Glimmer-Oberfläche sehr gleichmäßig an. Ihr Abstand von Kern zu Kern beträgt entlang einer Geraden jeweils 55 nm. Die Höhe der Partikel beträgt etwa 2,5 nm und variiert kaum; ihre nahezu runde laterale Ausdehnung variiert zwischen 15 und 25 nm. Eine Kern-Schale-Struktur lässt sich bei einigen der Aggregate im Phasenkontrastbild (Abb. 4.0.26 b) erkennen. Die nicht mit dem PEG mischbaren Alkylketten erhöhen die Streckung benachbarter PEG-Knäuel im Kernbereich, die

so die energetisch ungünstigen Wechselwirkungen mit dem Alkylrest vermeiden. Insgesamt erhöht sich die Dichte der Micelle um den Kern herum. Es ist wahrscheinlich, dass sich die Micellen nur bis zu einem bestimmten Abstand einander annähern können und sich so das gleichmässige Muster mit Abständen von 55 nm auf der Oberfläche ausbildet. Eine ähnlich gleichmässige Orientierung der Aggregate ist auch für **39** in Abb. 4.0.22 d,e,f zu erkennen. Hier beträgt der Abstand ca. 45 nm. Auch in der wässrigen Lösung von **39** ist die Dichte der Schale erhöht, da die PEG-Knäuel in Wasser weniger gestreckt vorliegen, als dies in Chloroformlösung der Fall ist. Somit ist auch hier eine dichte Annäherung oder Durchmischung der einzelnen Micellen erschwert, und die einzelnen Micellen bleiben auf Abstand.

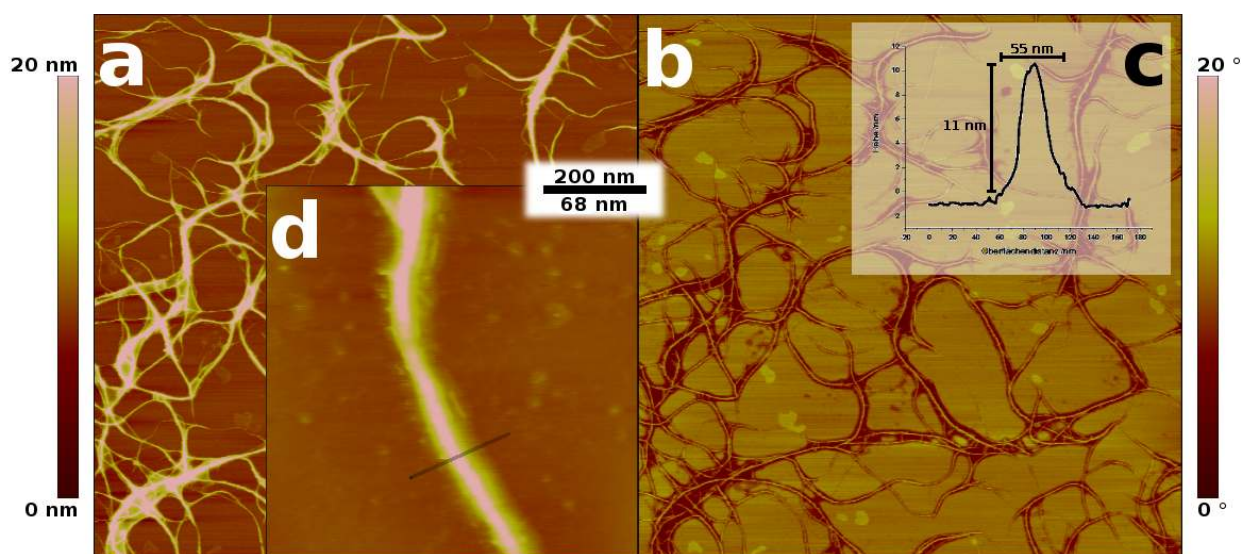


Abbildung 4.0.27: Aggregate von **47** auf Glimmer, Spin-Coating aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (20 mg/L), untersucht im Soft-Tapping Modus; die langen Bänder unterscheiden sich deutlich von den bei anderen Copolymeren üblichen Kern-Schale-Strukturen.

Die auffälligste Struktur der untersuchten Polymere zeigte **47**. In den RKM-Aufnahmen 4.0.27 fanden sich keine micellartigen Strukturen oder einzelnen Partikel. Die Oberfläche war hingegen mit einem Netzwerk langer, verzweigter Bänder bedeckt, das sich über viele  $\mu\text{m}^2$  ausdehnte. Die Breite der Strukturen liegt bei 40 - 60 nm, wie besonders im Höhenbild (a) sowie der Ausschnittsvergrößerung d zu erkennen ist. Die Höhe der einzelnen Äste erreicht dabei bis zu 10 nm. Auch der im Phasenkontrastbild (b) erkennbare Kernbereich der Strukturen zeigt eine variable Breite im Bereich von 5 nm in den Spitzen und bis 15 nm in den mittleren Bereichen, anders als in den bisherigen Überstrukturen. Besonders im Phasenkontrastbild erkennt man jedoch, dass der Kernbereich auch hier beidseitig von dem weicheren PEG umgeben ist. Die Kerne werden somit von OPBA Molekülen gebildet,

deren Aggregationsverhalten deutlich von den perfluorierten Endgruppen beeinflusst wird.

Abb. 4.0.28 skizziert ein mögliches Aggregationsmodell, mit dem sowohl die Breite der Struktur als auch deren Verästelung erklärt werden kann. Dabei ist die Anordnung in einer Doppelstrang-/Bilayerstruktur wahrscheinlich, ähnlich wie sie auch für Hockey-Puck-Micellen vorhergesagt wurde. Die Stabblöcke aggregieren dabei so, dass der perfluorierte Rest stets dem PEG-Block gegenüber liegt, da die konträren hydrophil-/hydrophoben Eigenschaften beider Enden des Polymers eine gemeinsame Grenzfläche verhindern. Die Zweistrangstruktur wird nun dadurch weiter begünstigt, dass der PEG-Knäuel gut löslich und damit zum Lösungsmittel gewandt ist, während der übrige Teil des Polymers sich nicht in Chloroform löst. Dass die Kernbreite variiert, kann mit einer leicht versetzten Aggregation der OPBA und der relativen Flexibilität des perfluorierten Alkyl-Endes zusammenhängen, das sich in manchen Bereichen sehr dicht, in anderen weniger dicht zusammenlagert.

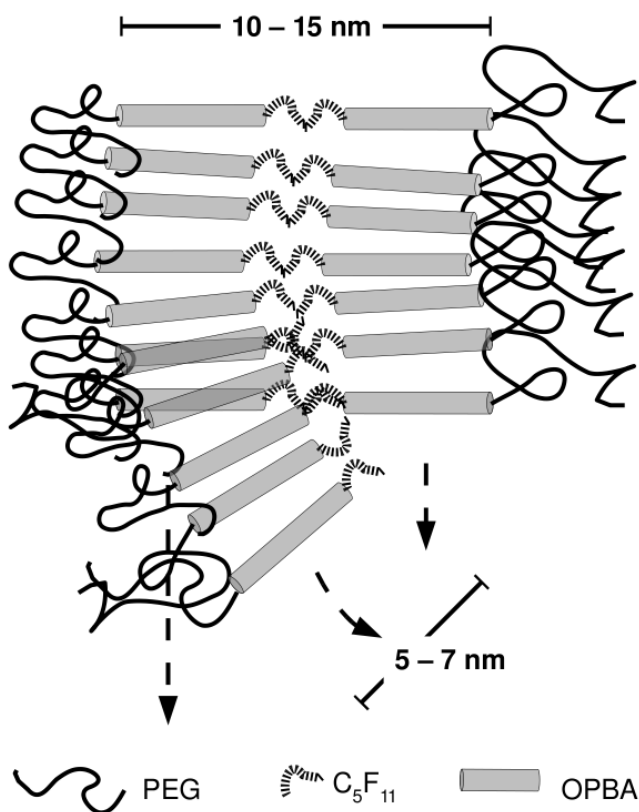


Abbildung 4.0.28: Die Aggregation von **47** ist über eine Doppelstrang/Bilayer Struktur denkbar. Verzweigungen könnten aus Fehlstellen hervorgehen.



## Zusammenfassung und Diskussion

Diblock-Copolymere mit steifer OPBA Struktur wurden in Lösung synthetisiert und ihre Überstrukturbildung näher untersucht. Die lösungsbasierte Synthese OPBA-basierter Diblock-Copolymere wurde dabei in entscheidenden Punkten verbessert. Die Kupplungsreaktion wird nun ohne Verwendung zusätzlicher Basen in NMP durchgeführt, und im Reduktionsschritt der Nitro- zur Aminfunktion kommt es nicht mehr zu Materialverlust. Auch die Dauer der Aufarbeitung konnte deutlich reduziert werden, da aufwändige Extraktionsschritte entfallen. Mit der optimierten Synthese wurden neue, lineare, PEG-basierte Copolymere mit bis zu elf Aramideinheiten an drei unterschiedlichen PEG-Blöcken synthetisiert; zudem wurden neue flexible Knäuelblöcke eingeführt, darunter ein PS- sowie ein PPO-Block, und die Auswirkungen der neuen Blöcke auf das Aggregationsverhalten wurden untersucht. An den linearen PEG-OPBA-Copolymeren wurden Endgruppenmodifikationen durchgeführt mit dem Ziel, den Einfluss verschiedener Termini auf die Überstrukturbildung näher zu beleuchten. Die Synthese wurde von den Stab-Blöcken weitergeführt zu OPBA-Objekten, insbesondere zu steifen, gewinkelten Strukturen.

Aggregation der neuen Copolymere wurde über GPC nachgewiesen, und die Überstrukturen wurden mittels RKM bzw. TEM abgebildet. Die Untersuchungen ergaben, dass es möglich ist, die bisher bekannte Aggregation der Copolymere zur Hockey-Puck-Micellen zu beeinflussen. Auf Basis der RKM-Messungen konnte eine Reihe von Aggregationsmodellen entwickelt werden, die das Aggregationsverhalten der unterschiedlichen Copolymere erklären. So ist die Form der Überstruktur abhängig vom Blocklängenverhältnis von steifem zu flexiblem Block, bzw. von deren Volumenfraktionen. Der Anteil der beiden Blöcke am Copolymer hat insbesondere Einfluß auf das Lösungsverhalten und die Aggregationsgeschwindigkeit. Bei hohem OPBA-Anteil dominiert deren starke Aggregation die Strukturbildung, und der Einfluß des Knäuelblocks, der durch seine Lösungsvermittlung bspw. eine langsame, geordnete Aggregation ermöglicht, schwindet. Bei sehr kurzem Knäuelblock und damit schlechter Löslichkeit kommt es nur zu kurzen definierten Strukturen, bevor diese undefiniert aggregieren und ausfallen. Die Ausdehnung der Polymerknäuel beeinflusst, inwieweit die aggregierenden OPBA-Kerne vom flexiblen Polymerblock vollständig umhüllt und damit im weiteren Wachstum gehemmt werden können. Folglich verringern auch lange Polymerknäuel die Länge der Aggregate, denn je einfacher sie die Längsseite der OPBA-Stäbe abdecken, um so schneller stoppt das Kernwachstum entlang dieser Achse. Die Art des Knäuelblocks kann ebenfalls einen Einfluß auf die Überstrukturbildung ausüben. Anhand des PS-Blocks konnten gewöhnliche Micellen nachgewiesen werden neben Strukturen, deren Aggregation von den OPBA herrührt. Daneben hatte ein amorpher PPO-Block gegenüber den PEG-Knäuel keinen entscheidenden Einfluß auf die Struktur der Aggregate.

Auch gewinkelte Stäbe oder eine perfluorierte Endgruppe führen zu einer Veränderung der Überstruktur. Ausdehnung und Gestalt der Aggregate sowohl lateral als auch zwischen mehreren Ebenen von OPBA werden durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Wie bei Langzeituntersuchungen der Polymere **31** und **33** gezeigt wurde, hängt die Größe der Aggregate zudem von der Equilibrationszeit der Polymerlösung ab. Bei allen untersuchten Copolymeren blieben die OPBA der dominierende Faktor der Aggregation. Die Monolayer-Struktur konnte nicht ohne weiteres in die Bilayer-Struktur überführt werden. Selbst mit perfluoriertem N-Terminus aggregiert zunächst eine Monolage der OPBA, die Aggregation zum Bilayer erfolgt über den Perfluor-Alkylrest. Zahlreiche Copolymere mit steifem OPBA-Block wurden hinsichtlich ihres Aggregationsverhaltens untersucht, offene Fragen zum Aggregationsverhalten und zu Faktoren, die eine Einflußnahme auf die Überstruktur ermöglichen, konnten geklärt werden. Verschiedene Modelle erklären das Aggregationsverhalten OPBA-basierter Stab-Knäuel-Copolymere. Nicht alle Veränderungen am Molekül führten zu einer signifikanten Veränderung der Überstruktur, und die OPBA-Aggregation im Kern findet sich in allen Strukturen wieder. Auch für zukünftige Forschung (vgl. Kap. 7) bietet das Thema der OPBA-basierten Diblock-Copolymere durch Variation der Blöcke oder durch chemische Modifikationen am steifen Block eine Vielzahl von Möglichkeiten. Der Einfluß weiterer Lösungsmittel oder die Zugabe freier OPBA zu den Polymerlösungen und deren Einfluß auf das Aggregationsverhalten sind interessante Themen für zukünftige Forschung auf diesem Gebiet.

---

## 5 Responsive Triblöcke

Triblock-Copolymere mit steifen OPBA-Stäben als Mittelblock stellten im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Herausforderung dar. Die Idee war es, über kontrolliert radikalische Polymerisation einen dritten Block an dem Copolymer aufzubauen. Neben dem Nachweis, dass OPBA-basierte Copolymere in weiteren Polymerisationsreaktionen als aktive Species eingesetzt werden können, sollte eine zusätzliche Funktionalität in das Copolymer eingeführt werden. Zudem könnten neue Einsatzgebiete erschlossen werden. Das Verfahren sollte den Grundstein legen, bspw. Aktivester<sup>[130]</sup> einzuführen, die sich zum Aufbau anderweitig unzugänglicher Polymere eignen, oder um stimulierresponsive Materialien anzubinden, die es ermöglichen, das Aggregationsverhalten aktiv zu beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden erstmalig Poly(ethyleneglycol)-*b*-oligo-(*p*-benzamid)-*b*-poly-(N-isopropylacrylamid) (PEG-OPBA-PNiPAM) Copolymere unterschiedlicher Längen synthetisiert und charakterisiert. Diese Moleküle vereinen einen löslichkeitsvermittelnden Block mit einem sehr steifen Element und einem thermoresponsiven Polymer, welches eine Schaltung der supramolekularen Strukturen ermöglicht, denn der *poly*-NiPAM-Block besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur<sup>[131]</sup> (LCST) und zeigt bereits bei sehr kurzen Ketten thermoresponsives Verhalten in wässriger Lösung. Aufgrund dieser Eigenschaft und der strukturellen Ähnlichkeit zu Aktivester-Polymeren<sup>[132]</sup> eignet sich PNiPAM besonders, die angestrebten Eigenschaften zu demonstrieren. Daneben zeigt der steife OPBA-Block, wie zuvor geschildert, starke Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken und fördert somit eine wohldefinierte Aggregation.

### Synthese der Polymere

Ausgehend von den Oligo-(*p*-benzamid)-Diblock-Copolymeren wurden zunächst Makroinitiatoren für „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) hergestellt. Dazu wurden, wie in Abb. 5.0.1 dargestellt ist, verschiedene amin-terminierte Diblöcke mit 2-Bromo-2-methylpropionyl-bromid umgesetzt.

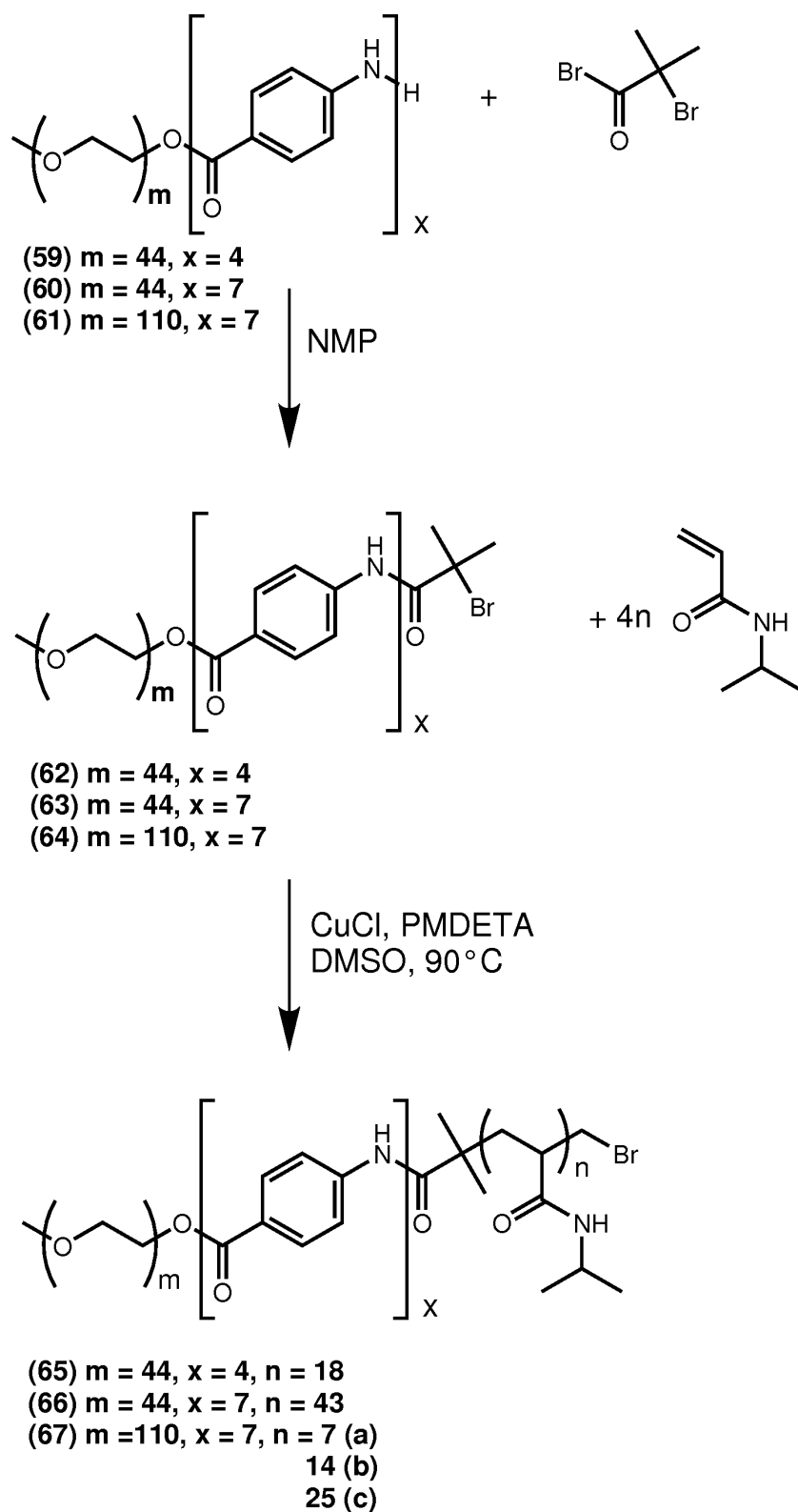


Abbildung 5.0.1: Synthese von OPBA-basierten Triblock-Copolymeren: aus **59**, **60** und **61** wurden Makroinitiatoren für ATRP **62**, **63**, **64** hergestellt; ATRP von N-isopropylacrylamid in DMSO ergibt **65**, **66**, **67**.

Im weiteren Verfahren mussten geeignete Bedingungen gefunden werden, die ATRP an den stark aggregierenden Diblocken ermöglichten. Diese Bedingungen wurden durch Variation von Ligand, Lösungsmittel, Katalysator und Polymerisationstemperatur ermittelt. Gängige Lösungsmittel für ATRP wie THF oder Aceton schieden von vorneherein aus, da durch die starke Aggregation der Polymere in diesen Lösungsmitteln keine weitere Polymerisation stattfinden konnte. Die übrigen, auch in anderen Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel wurden nun auf ihre Eignung hin untersucht. In zahlreichen Versuchen stellte sich heraus, dass NMP ungeeignet war. Hier kam es zu keiner Polymerisation, egal welche weiteren Bedingungen gewählt wurden. Versuche in DMF und DMAc führten nur in wenigen Fällen zur Anbindung von NiPAM. Die Zahl der angebotenen Einheiten lag zudem mit 4 - 5 Molekülen deutlich unter der angestrebten Blockgröße. Reproduzierbare Ergebnisse konnten nur in DMSO erreicht werden. Vergleichbar gute Resultate erzielte auch die Polymerisation in der Reinsubstanz, die jedoch nur anwendbar war, falls ausreichend NiPAM eingesetzt wurde, um bei der Polymerisationstemperatur oberhalb 90 °C eine niedrigviskose Reaktionsmischung zu erhalten. Neben den Lösungsmitteln wurde auch der Ligand variiert: 2,2'-bipyridin (bipy), N,N,N',N'-tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) und N,N,N',N'',N''-pentamethyl-diethylentriamin (PMDETA) kamen dabei zum Einsatz. In den Versuchen stellte sich PMDETA als der am besten geeignete Ligand heraus, mit dem sowohl höhere Molekulargewichte als auch reproduzierbare Resultate erzielt werden konnten. Der Katalysator wurde ebenfalls variiert. Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)-bromid führten dabei zu vergleichbaren Resultaten. Auch die Temperatur wurde abhängig vom Lösungsmittel verändert, wobei Temperaturen zwischen 80 und 160 °C untersucht wurden. Es stellte sich heraus, dass Temperaturen über 120 °C und unter 90 °C keine bzw. keine reproduzierbaren Ergebnisse brachten. Die optimalen Bedingungen zur Herstellung der Polymere sind DMSO als Lösungsmittel, PMDETA als Ligand und CuBr als Katalysator bei 90 °C. Ausgehend von verschiedenen Diblock-Makroinitiatoren war es möglich, PNiPAM von bis zu 4000 g/Mol an die OPBA-Blöcke zu polymerisieren. Der Umsatz lag bei bis zu 55%; meist wurde die Reaktion nach 20-25% Umsatz unterbrochen, um eine engere Verteilung des PNiPAM-Blocks zu gewährleisten und die Dauer der Reaktion zu begrenzen.<sup>[133]</sup> Einen Überblick der so hergestellten Knäuel-Stab-Knäuel Triblocke zeigt Tab. 5. Die gezeigten Polymere wurden gewählt, da sie sowohl in Chloroform als auch in wässriger Lösung aggregieren und micellare Strukturen ausbilden. Während leichte Aggregation von **30** bekannt ist, aggregieren **31** und **33** deutlich stärker. Ähnliches Verhalten in wässriger Lösung konnte man auch von **65**, **66** und **67** erwarten.

Abbildung 5.0.2 zeigt exemplarisch die Zuordnung der Protonensignale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zum PNiPAM-Block. Das Signal bei 4,35 ppm stammt von den zwei dem OPBA-Block nächstgelegenen Protonen des PEG-Blocks. Aus dem Integral des Signals bei 2 ppm lässt sich so direkt die Anzahl der PNiPAM-Wiederholeinheiten ermitteln.

	Initiator /mmol	NiPAM /mmol	Kat. /mmol	PMDETA /mmol	$M_{th}$ $M_{GPC}$	$M_{th,PNiPAM}$ $M_{NMR,PNiPAM}$	PDI
<b>65</b>	0,11	8,8	0,11	0,22	11600 5308	9040 1594	2,46
<b>66</b>	0,1	8,0	0,1	0,2	13900 5933	9040 4960	2,52
<b>67a</b>	0,01	0,53	0,02	0,04	17323 11950	11300 803	1,23
<b>67b</b>	0,01	0,88	0,02	0,04	12012 12370	6000 1594	1,31
<b>67c</b>	0,01	1,86	0,02	0,04	27041 13660	21000 4960	1,61

Tabelle 5.1: Verhältnis der Edukte, berechnete und gefundene Molekulargewichte (in g/mol) sowie die Polydispersität der Triblocke.

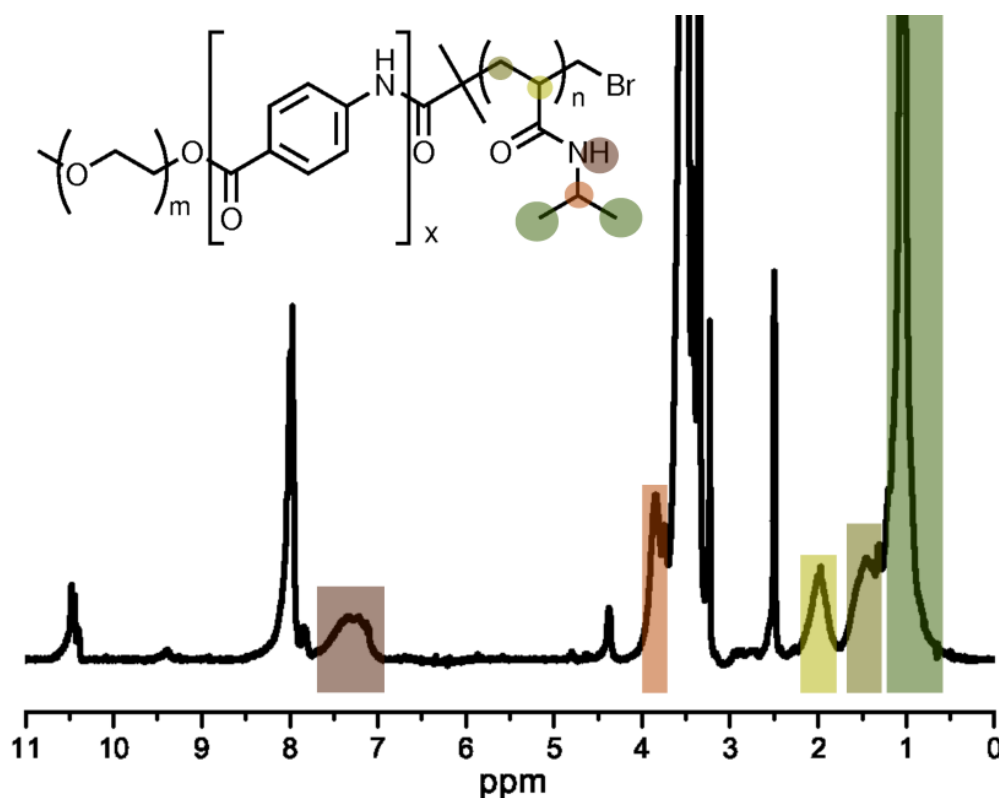


Abbildung 5.0.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines typischen PEG-OPBA-PNiPAM-Blocks; farbliche Zuordnung der PNiPAM-Signale; die Signale der OPBA und PEG entsprechen den Signalen im Diblock-Copolymer.

Die erwartete Aggregation für jedes der Polymere wurde mittels GPC in Chloroform bestätigt. Die Aggregation ist dort so stark ausgeprägt, dass eine sichtbare Trübung der Lösungen eintritt und bereits bei der Vorfiltration eine Abtrennung von Aggregaten erfolgt. Ein weiterer Teil eluiert schon am Ausschlussvolumen der Säule, womit in diesem Lösungsmittel keine weitere sinnvolle Aussage bspw. über das Molekulargewicht gewonnen werden kann. Die Charakterisierung der oben genannten Polymere mittels DMF-GPC ist in Abb. 5.0.3 dargestellt. Hier ist es möglich, das Molekulargewicht abzuschätzen. Die jeweilige Zunahme des Molekulargewichts gegenüber dem Makroinitiator (schwarze Kurve) erkennt man deutlich. Bei Triblock **66** ist zudem auch in DMF ein starker Aggregationspeak erkennbar.

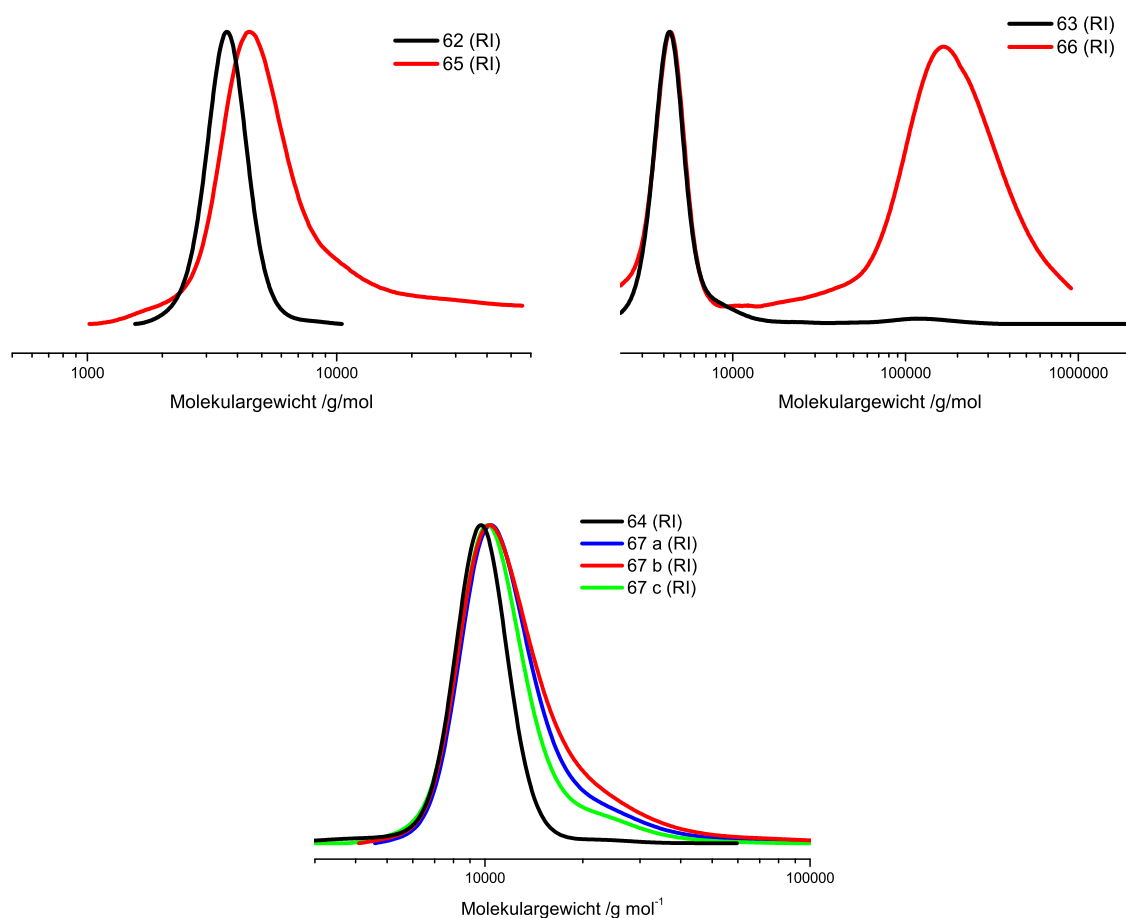


Abbildung 5.0.3: Charakterisierung der Triblocke mittels DMF-GPC; **65** (links), **66** (Mitte) und **67a,b,c** (rechts) im Vergleich mit dem jeweiligen Makroinitiator.

## Charakterisierung des Aggregationsverhaltens

Um das Verhalten der neuen Copolymere in wässrigem Medium genauer zu untersuchen, wurden **65** und **66** mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Durch die LCST des PNiPAM-Blocks zeigen alle Triblocke thermoresponsives Verhalten. DLS-Messungen wurden sowohl unter- als auch oberhalb dieser Temperatur durchgeführt, und es wurden Temperaturreihen aufgenommen, um die LCST zu ermitteln. Für **65** wurden 31 °C, für **66** wurden 29 °C ermittelt. Abbildung 5.0.4 a zeigt die ermittelten hydrodynamischen Radien ( $R_h$ ) von **65** bei unterschiedlichen Temperaturen. In Abb. 5.0.4 c sind die  $R_h$  von **66** bei den untersuchten Temperaturen aufgetragen. Die Messwerte deuten klar auf eine Strukturänderung hin, die im Bereich der LCST stattfindet. Die DLS-Auswertung Abb. 5.0.4 zeigt ferner, dass in den Lösungen nicht aggregierte einzelne Moleküle vorhanden waren. Daneben wurden größere Partikel nachgewiesen, deren Ausmaße von Lösungstemperatur und Polymer abhingen. Bei Temperaturen unterhalb der LCST konnten Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius  $R_h = 200$  nm (**65**) und  $R_h = 180$  nm (**66**) beobachtet werden. Für **65** ist dies in Abb. 5.0.4 b, für **66** in Abb. 5.0.4 d gezeigt. Durch Erhitzen der Lösung über die LCST verschwanden diese großen Teilchen vollständig, und es entstand ein neuer Peak, welcher kleineren Partikeln mit einem mittleren hydrodynamischen Radius von ca. 50 nm (**65**) bzw. 40 nm (**66**) entsprach. Zudem fanden sich bei **66** Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von 20 nm bereits unterhalb der LCST, deren Anteil oberhalb der LCST zunahm, während zugleich der Peak der Einzelmoleküle verschwand. Bei **65** war der Peak kleiner Teilchen auch bei höheren Temperaturen ( $>$  LCST) weiterhin vorhanden und verschob sich lediglich zu etwas kleineren hydrodynamischen Radien. Letzteres lässt sich leicht durch das Kollabieren des PNiPAM Blocks und dem damit einhergehenden Volumenverlust der Moleküle erklären. Im hydrophilen Zustand sind die PNiPAM Blöcke in der Lage, Wassermoleküle zu binden. Dies geschieht durch Ausbildung von H-Brückenbindungen mit den Amid-Funktionen der Polymerkette und macht einen Großteil der Hydrathülle des Copolymers aus. Oberhalb des LCST, im hydrophoben Zustand, bilden sich intramolekulare H-Brücken aus, und das Wasser wird freigesetzt. Dadurch reduziert sich die Hydrathülle des Polymers, und auch seine Struktur wird kompakter, wie in Abb. 5.0.5 skizziert ist. Die hierdurch hervorgerufene Abnahme des hydrodynamischen Radius wurde auch bei anderen PNiPAM-basierten Copolymeren beobachtet.<sup>[134]</sup> Bei Triblock **66** bilden sich definierte Aggregate mit  $R_h = 20$  nm bereits bei Raumtemperatur. Diese aggregieren wiederum zu größeren Strukturen, welche bei Erwärmen teilweise zerfallen.



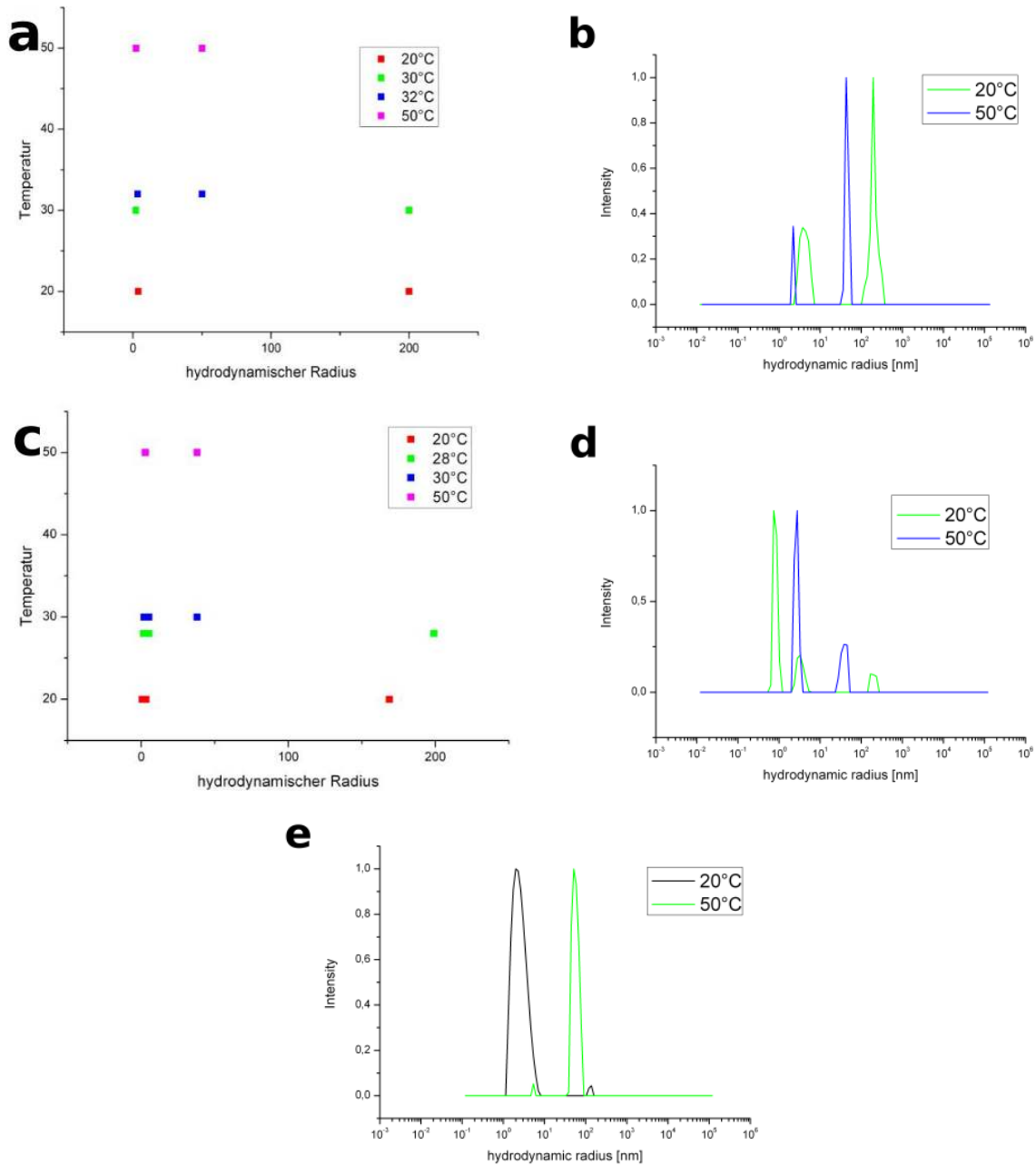


Abbildung 5.0.4: Ergebnisse der DLS: Durch Erwärmen der wässrigen Lösungen von **65** (a) und **66** (c) ließ sich die LCST der Polymerblöcke ermitteln. Der hydrodynamische Radius verringerte sich oberhalb der LCST. Die Messungen bei 20 °C und 50 °C sind in b (**65**) und d (**66**) aufgetragen. Das reine PEG-PNiPAM zeigt entgegengesetztes Verhalten; hier vergrößert sich der hydrodynamische Radius beim Erwärmen der Lösung über die LCST (e).

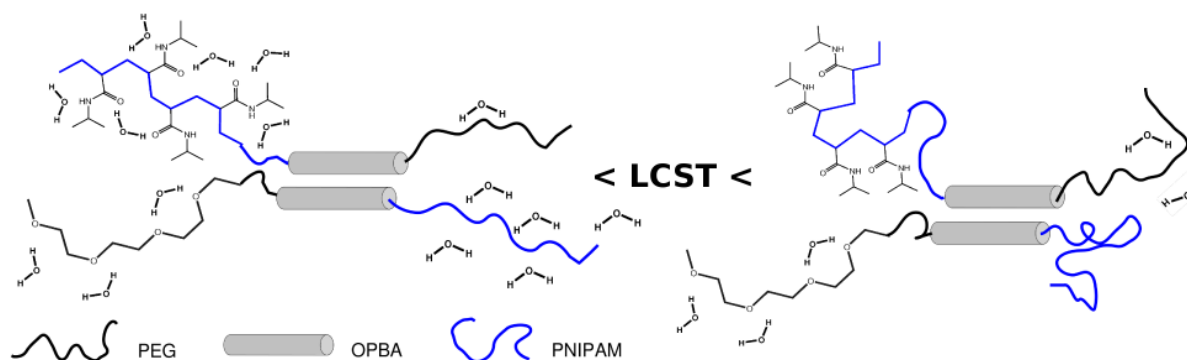


Abbildung 5.0.5: Die unterhalb der LCST im PNIPAM-Block gebundenen Wassermoleküle werden oberhalb der LCST abgegeben, die Hydrathülle schrumpft und somit auch der hydrodynamische Radius.

Um das Verhalten der neuen Knäuel-Stab-Knäuel-Triblocke besser mit bekannten Systemen vergleichen zu können, wurde zusätzlich ein PEG-PNiPAM-Diblock<sup>[135]</sup> mit bekanntem LCST von 31 °C betrachtet. Für das PEG-PNiPAM Copolymer ohne OPBA-Stab wurde erwartungsgemäß<sup>[136]</sup> ein anderes Verhalten gefunden als für die Triblock-Copolymere. Bei Temperaturen oberhalb der LCST unterliegt es aufgrund der einsetzenden Hydrophobizität des PNIPAM-Blocks einer Strukturveränderung, und es bilden sich Micellen, was sich durch einen vergrößerten hydrodynamischen Radius in den DLS-Messungen bemerkbar macht und auch in den späteren RKM-Aufnahmen gut erkennbar ist. Alle Messungen wurden wiederholt an den Lösungen durchgeführt, und es konnte vollständig reversibles Verhalten festgestellt werden. Die Lichtstreuungsmessungen bestätigen das gewünschte thermoresponsive Verhalten der neuen Triblocke. Diese zeigen entgegen typischem Verhalten an der LCST weder verstärkte Aggregation noch ein Wachstum der Aggregate, sondern eine Abnahme der hydrodynamischen Radien. Ferner verdeutlichen sie, dass selbst kurze OPBA-Blöcke einen signifikanten Einfluß auf das Aggregationsverhalten haben können.

Weitere Informationen über Größe und Gestalt der Partikel konnten mit Hilfe rasterkraftmikroskopischer Messungen ermittelt werden. Proben von **65** und **66** wurden oberhalb und unterhalb der LCST präpariert. Die Präparation der RKM-Proben erfolgte aus den selben Lösungen, die auch in der DLS eingesetzt wurden. Diese wässrigen Lösungen hatten eine Konzentration von 0,1 g/L, und je 50  $\mu\text{L}$  wurden mittels Spin-Coating auf ein Glimmer-Substrat aufgebracht. Eine erste Probe wurde bei Raumtemperatur (25 °C), eine zweite Probe oberhalb der LCST bei ca. 50 °C präpariert.

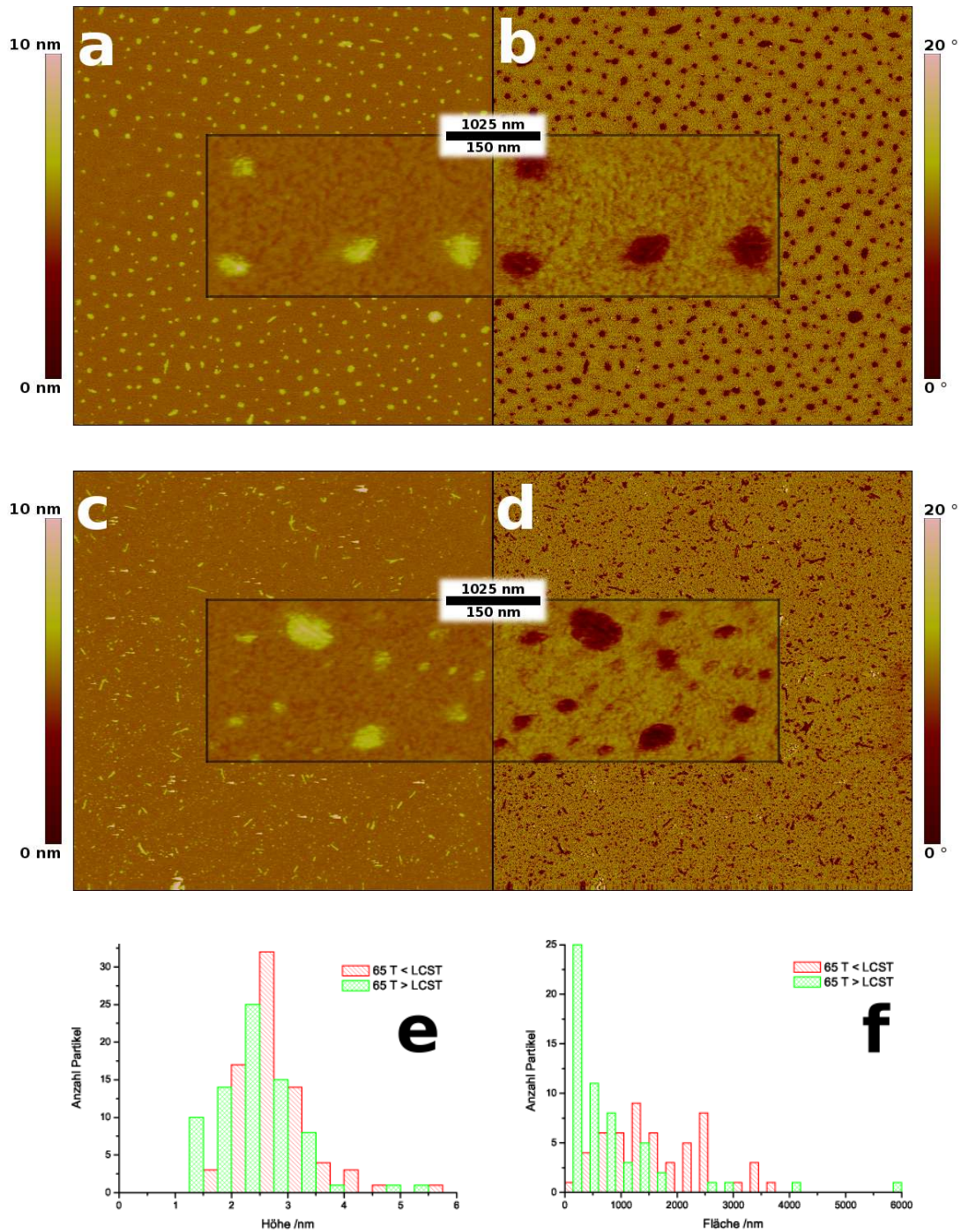


Abbildung 5.0.6: RKM-Aufnahmen von **65** bei Raumtemperatur; a Höhenbild, b Phasenkontrastbild; die Oberfläche ist mit Micellen bedeckt, die eine enge Größenverteilung aufweisen. Bei höheren Temperaturen findet man viele kleine, sehr unterschiedliche Aggregate (unten), c Höhenbild, d Phasenkontrastbild. In der Ausschnittsvergrößerung ist erkennbar, dass einige der Micellen eine innere Struktur aufweisen. Die Histogramme zeigen, dass sich sowohl Höhe als auch Ausdehnung der Aggregate oberhalb der LCST verringern.

Wie in Abb. 5.0.6 zu erkennen ist, wurden für **65** Aggregate mit enger Größenverteilung auf der Glimmer-Oberfläche gefunden. Ihr Durchmesser beträgt ca. 40 - 70 nm. Wie im Höhenbild a gut zu erkennen ist, ist auch ihre Höhe mit 2 - 3 nm sehr einheitlich. Neben diesen deutlich erhabenen Strukturen ist auch ein dünner Film ( $< 1$  nm) einzelner Moleküle zu sehen, der sich zwischen den größeren Partikeln ausbreitet. Beim Erwärmen der Polymerlösung verringerte sich die mittlere Größe der Aggregate auf der Oberfläche deutlich; insgesamt wird die Größenverteilung uneinheitlicher. Die Durchmesser der abgebildeten Partikel bewegen sich im Bereich von 15 - 85 nm. Das Histogramm der von den einzelnen Aggregaten bedeckten Oberfläche (f) verdeutlicht dies. Dahingegen verändert sich die Höhe der Aggregate nur geringfügig, wie im Histogramm der Partikelhöhen (e) sowie dem Höhenbild c zu erkennen ist. Zwar sind noch einige wenige große Aggregate zu finden, doch ist die Mehrheit der einheitlichen Partikel zerfallen, und ungleiche Teilstücke finden sich nun über die Oberfläche verteilt. Diese Fragmente sind ein starkes Indiz dafür, dass das tetramere OPBA in diesem Triblock nicht stark genug aggregiert, um, von wenigen Ausnahme abgesehen, stabile Micellen zu bilden. Manche der Aggregate, insbesondere die wenigen größeren Aggregate, weisen eine innere Struktur auf, wie in den Phasenkontrastbildern b und d der RKM-Aufnahmen sowie deren Ausschnittsvergrößerung erkennbar ist. Die Strukturen ähneln stark dem Kern der Hockey-Puck-Micellen, welche bereits bei den Diblock-Copolymeren gefunden wurden,<sup>[26]</sup> ein Indiz dafür, dass auch im Triblock-System die OPBA eine zentrale Rolle bei der Aggregation spielen. Dass wenige Aggregate auch bei erhöhten Temperaturen stabil sind, hängt wahrscheinlich mit der gleichmässigeren Aggregation der OPBA-Moleküle im Kern und der Größe dieses OPBA-Kerns zusammen, der durch ein ausgedehntes System an H-Brücken auch zwischen den Ebenen (vgl. Kapitel 3) die Micelle besonders gut stabilisiert.

Abbildung 5.0.7 a (Höhenbild) und b (Phasenkontrastbild) zeigen **66** bei Raumtemperatur. Man erkennt große Micell-Domänen, die sich gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen; daneben sind flache Strukturen einzelner Moleküle erkennbar sowie einzelne Micellen. Da große Strukturen von über 500 nm Durchmesser während der DLS-Messungen nicht erkennbar waren, liegen die Domänen in Lösung noch nicht vor. In den Ausschnittsvergrößerungen erkennt man, dass sich diese Domänen aus einzelnen Micellen zusammensetzen. Ihre Entstehung ist höchstwahrscheinlich auf den Präparationsprozess zurückzuführen, bei dem durch einen Konzentrationsgradienten beim Verdunsten des Lösungsmittels die Micellen zusammenfinden und aufgrund ihrer starken adhäsiven Wechselwirkungen aneinander haften. Ferner erkennt man in der Vergrößerung insbesondere des Phasenkontrastbildes, dass die Länge der Aggregate stark variiert, während die Breite mit 10 - 15 nm recht eng verteilt ist. Die Höhe liegt im Mittel bei 2 - 3 nm, wie aus dem Histogramm der Partikelhöhen e ersichtlich ist.



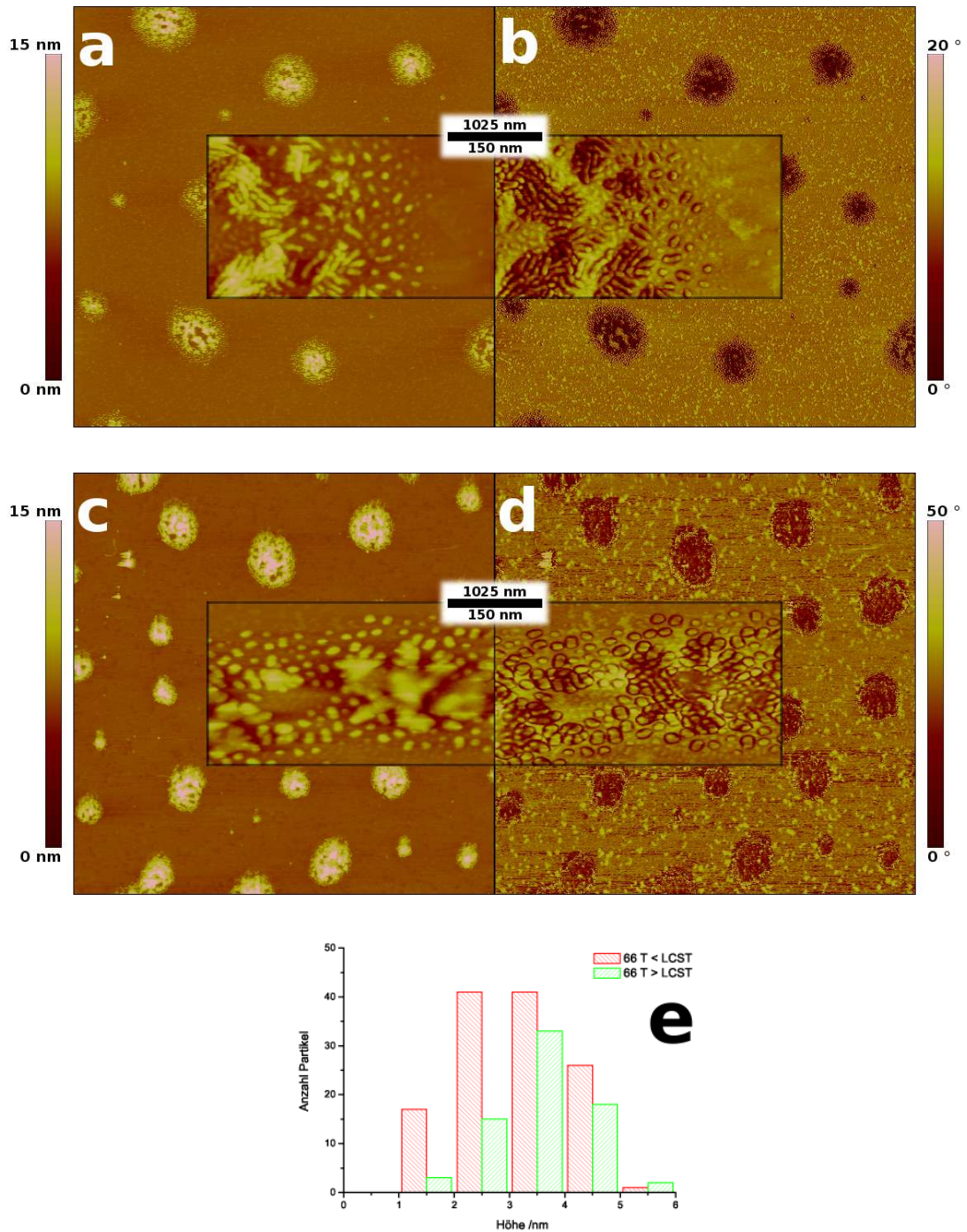


Abbildung 5.0.7: RKM-Aufnahmen von **66** bei Raumtemperatur (oben); die Oberfläche ist mit Aggregaten übersät, die sich zu größeren Domänen zusammenlagern (a); dass diese aus einzelnen Aggregaten bestehen, zeigen insbesondere das Phasenkontrastbild (b) sowie die Ausschnittsvergrößerung; die Länge der Aggregate verringert sich oberhalb der LCST deutlich, was in (c) und (d) erkennbar ist. Das Histogramm (e) zeigt einen leichten Anstieg der Höhe der einzelnen Micellen.

In Abb. 5.0.7 c (Höhenbild) und d (Phasenkontrastbild) sind die Aggregate von **66** oberhalb der LCST zu sehen. Beim Erwärmen der Probe zerfallen die langen Aggregate in kürzere Strukturen mit ähnlicher Breite (ca. 15 nm). Die Höhe der Partikel wächst kaum merklich auf mittlere 3 - 4 nm. Während die längeren Micellen beim Erwärmen zerfallen, scheinen die kürzeren Micellen auch bei höherer Temperatur stabil zu sein.

In den RKM-Aufnahmen 5.0.7 ist zudem erkennbar, dass die flachen Strukturen, die von einzelnen Molekülen auf der Oberfläche herrühren, bei höherer Temperatur größere zusammenhängende Domänen ausbilden, also ebenfalls Aggregation zeigen. Ein Hinweis darauf ist, dass diese bislang nicht in Aggregaten gebundenen Moleküle oberhalb der LCST verstärkt wechselwirken. Dies geschieht bspw. über die kollabierenden PNIPAM-Blöcke, die gemeinsame Grenzflächen ausbilden, um den energetisch ungünstigen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auszuweichen. Diese Strukturen sind jedoch instabil verglichen mit den definierten micellaren Strukturen, die über den OPBA Kern verbunden sind, so dass sie bei Erkalten der Lösung wieder zerfallen. Das Verhalten der flachen Strukturen aus Einzelmolekülen steht dabei in gutem Einklang mit den in der DLS Messung beobachteten Partikeln von  $R_h = 20$  nm.

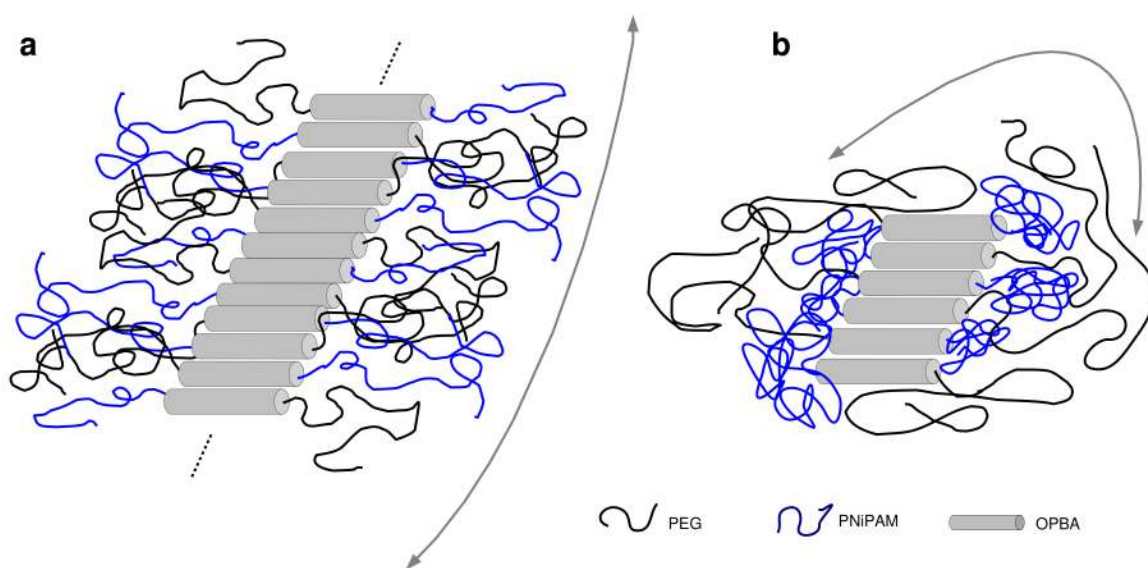


Abbildung 5.0.8: Modell der Triblock-Micellen; a: bei Raumtemperatur bilden sich große Aggregate, beide Polymerknäuel sind miteinander mischbar; b: beim Erwärmen kollabieren die PNIPAM-Knäuel; sie benötigen mehr Raum im Kernbereich und entmischen sich von den PEG-Strängen; durch das Aufbrechen der langen Micellstruktur erhöht sich die effektive Oberfläche, auf der sich die Knäuelblöcke ausdehnen können.

Die Erfahrungen mit den Diblock-Copolymeren sowie der Vergleich mit **66** lassen vermuten, dass der heptamere OPBA-Block dabei in langen wie kurzen Micellen einen Kern ausbildet. Dieser bestimmt die Breite der Micelle und ist von einem dichten Polymerknäuel aus zwei Knäuelblöcken umgeben, so dass es nicht möglich ist, ihn in den RKM-Messungen explizit auszumachen. Es ist anzunehmen, dass die Aggregation der OPBA alternierend bzw. statistisch erfolgt, d.h., auf beiden Seiten des Kerns befinden sich sowohl PEG als auch PNiPAM-Blöcke, die eine gemeinsame Schale ausbilden, denn beide Blöcke sind bei RT miteinander mischbar (vgl. Abb. 5.0.8 a). Beim Erwärmen der Probe über die LCST kommt es zur lokalen Entmischung der nun inkompatiblen Blöcke. Das geknäuelte PNiPAM benötigt mehr Raum im Bereich des Aramidkerns, was zu einer Streckung der PEG-Blöcke führt, die den energetisch ungünstigen Kontakt mit dem hydrophoben PNiPAM-Block verringern wollen. Dadurch lässt sich der geringe Höhenzuwachs der Aggregate erklären. Gleichzeitig wird Oberfläche gewonnen, indem die langen Strukturen aufbrechen und sich die Polymerknäuel auch über die Enden der Micelle ausdehnen können. Dieser Raumgewinn auf der Oberfläche der Micelle ist in Abb. 5.0.8 b schematisch dargestellt. Nach der Streckung der Knäuel im Kern-Bereich sind die PEG-Knäuel wiederum frei beweglich, und ihre Konformation hängt in erster Linie von der Güte des Lösungsmittels ab.

Die Messung des PEG-PNiPAM Referenz-Polymers zeigte bei Raumtemperatur langgestreckte Polymerketten, die in Abb. 5.0.9 a (Höhenbild) und b (Phasenkontrastbild) erkennbar sind. Sie verteilen sich gleichmässig über die gesamte Oberfläche und weisen eine homogene Struktur auf, was sich aus der gleichmässigen Phasenverschiebung ableiten lässt, die eine klare Abgrenzung der Polymerketten vom darunterliegenden Substrat deutlich macht. Oberhalb der LCST aggregieren diese Ketten stark, da der PNiPAM-Block seine Löslichkeit einbüsst. Dichte Strukturen undefinierter Größe sind die Folge, wie sie in Abb. 5.0.9 c bzw. d gezeigt sind. Daraus resultiert auch eine inhomogene Verteilung des Copolymers auf der Substratoberfläche, denn das Polymer liegt bereits in Lösung nicht mehr frei gelöst vor. Zwar sind noch einzelne Ketten erkennbar, jedoch deutet die veränderte Phasenverschiebung, im Phasenkontrastbild d als dunkle Regionen erkennbar, darauf hin, dass der PNiPAM-Block kollabiert ist und sich zu großen Domänen zusammenlagert, um den energetisch ungünstigen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu entgehen. Folglich ist der weiterhin hydrophile PEG-Block in den äußeren Bereichen dieser Domänen zu finden. Eingehende Untersuchungen zu diesem Verhalten sowie Beschreibungen der kollabierten Copolymerketten und den daraus resultierenden Strukturen sind in der Literatur bereits vielfach beschrieben.<sup>[136–139]</sup> Das Kollabieren der Moleküle lässt sich auch mittels Trübungsphotometrie nachweisen. Dort zeigt die Polymerlösung eine optische Trübung, sobald sie über die LCST erhitzt wird.



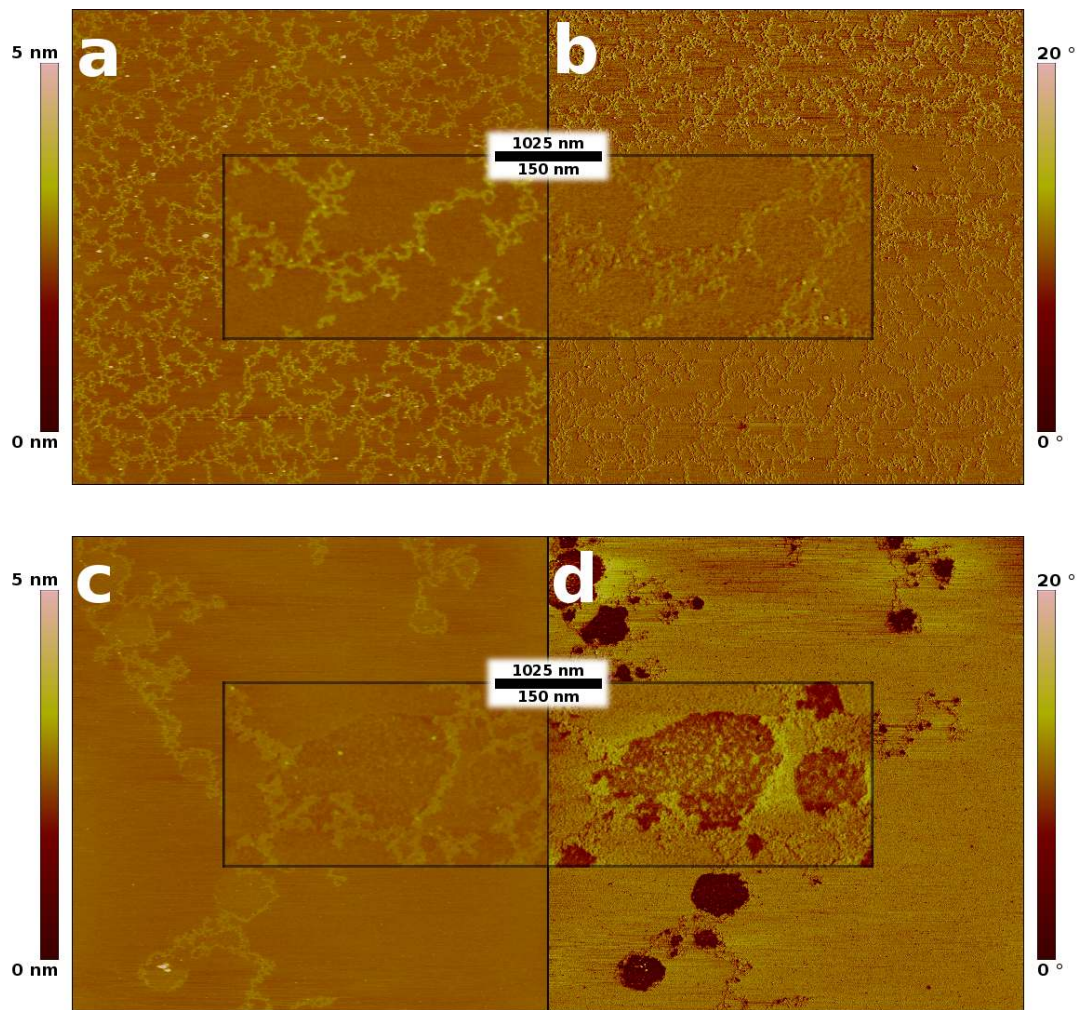


Abbildung 5.0.9: RKM Aufnahmen des PEG-PNiPAM-Referenzpolymers aus wässriger Lösung (0,1 g/L) auf Glimmer; Bei Raumtemperatur sind die Polymerketten frei auf der Oberfläche verteilt, wie im Höhenbild a zu erkennen ist. Die Ketten haben eine homogene Zusammensetzung, was sich durch den einheitlichen Kontrast im Phasenkontrastbild b zeigt; beim Erwärmen der Lösung kollabiert der PNiPAM-Block c, und es bilden sich hydrophobe Aggregate (d).



## Funktionelle Triblocke über Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation

Dieselben Triblocke, die über ATRP synthetisiert werden konnten, waren auf einer alternativen Route auch über RAFT Polymerisation zugänglich.

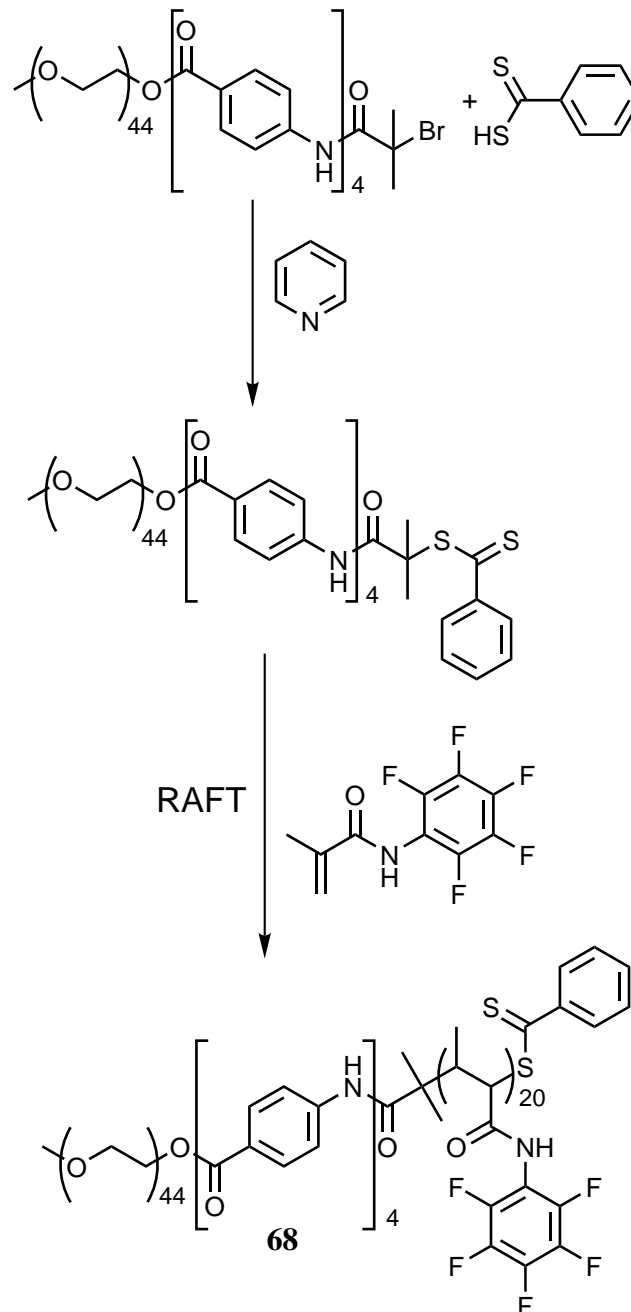


Abbildung 5.0.10: RAFT bot sich als alternatives Polymerisationsverfahren zu ATRP an, da einige Aktivester so besser angebunden werden konnten. Dargestellt ist eine mögliche Synthese des RAFT-Initiators aus einem PEG-OPBA Diblock sowie die Polymerisation des Pentafluorophenylmethacrylats.

Diese von einem Kooperationspartner angewendete Methode ermöglichte es darüber hinaus, auch Aktivester anzubinden, die sich über ATRP nicht oder nur wenig definiert polymerisieren ließen.

Um die Möglichkeiten dieser Methode zu verdeutlichen, wurde neben den PEG-OPBA-PNiPAM Triblocken, die in DLS und RKM Messungen vergleichbare Resultate zu **65** bzw. **66** zeigten, auch Pentafluorphenylmethacrylat aufpolymerisiert (Abb. 5.0.10). Eine Untersuchung des Triblocks mittels RKM aus verdünnter wässriger Lösung zeigte einzelne Aggregate, die eine erstaunliche Ähnlichkeit zu den für **66** gefundenen Aggregaten bei höherer Temperatur aufwiesen; die in Abb. 5.0.11 gezeigten Aggregate besitzen eine runde Form mit Durchmessern von ca. 14 - 17 nm, ihre Höhe beträgt 2,5 - 3 nm. Für **68** muss schon bei Raumtemperatur aufgrund der Nicht-Mischbarkeit der Knäuelblöcke eine starke Phasenseparation stattfinden. Neben diesen einzelnen Aggregaten ist im Höhenbild Abb. 5.0.11 a eine Oberflächenrauigkeit zu erkennen, die einen hohen Phasenkontrast aufweist (Abb. 5.0.11 b). Untersucht man eine Probe von **68** mit dem TEM, so erkennt man einen deutlichen Hell-Dunkel-Kontrast, der sich lamellenartig über die gesamte Oberfläche ausbreitet (Abb. 5.0.12); dazwischen befinden sich vereinzelt Partikel, die mit hoher Wahrscheinlichkeit den einzelnen mit RKM visualisierten Aggregaten entsprechen, da sie in ihrer Gestalt und ihren Dimensionen (Durchmesser ca. 15 nm) diesen sehr ähnlich sind. Eine lamellare Struktur ist bei diesem Triblock bevorzugt und auch energetisch günstig, da sich die hydrophilen PEG-Knäuel sowie die hydrophoben PFPMA-Blöcke auf entgegengesetzten Seiten des OPBA-Kerns befinden.

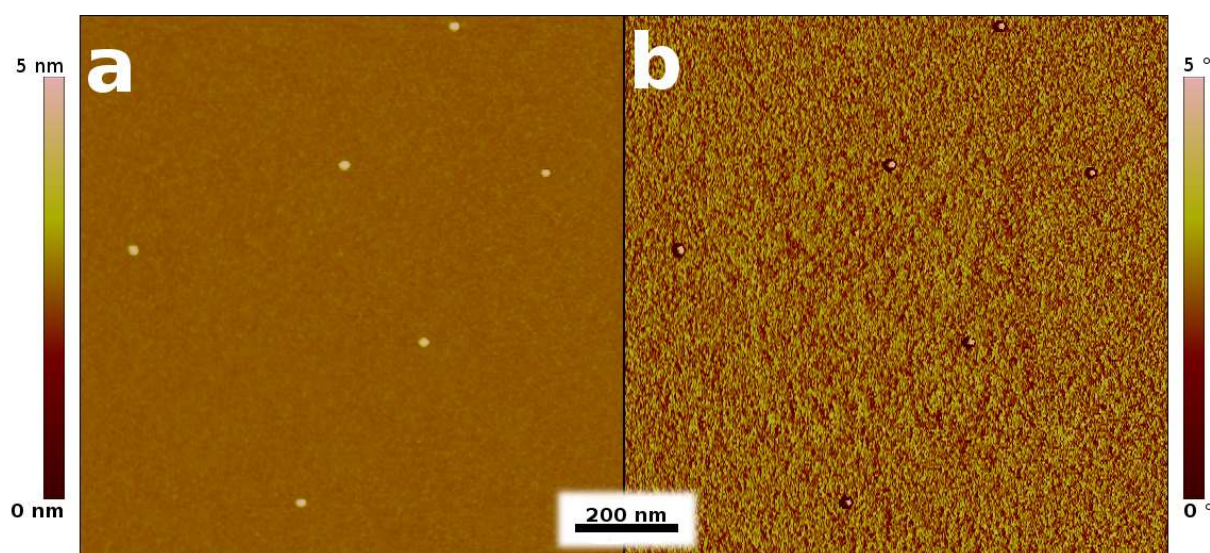


Abbildung 5.0.11: RKM-Aufnahmen von **68** aus wässriger Lösung (100 mg/L) auf Glimmer. Vereinzelt Aggregate sind von Polymermolekülen umgeben, welche statistisch verteilt die Oberfläche nahezu vollständig bedecken.

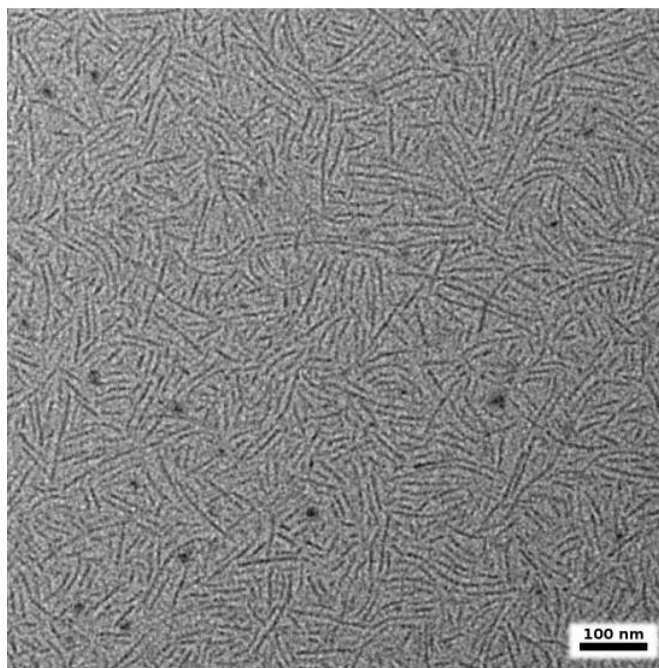


Abbildung 5.0.12: Das TEM-Bild von **68** aus wässriger Lösung (0,5 g/L) offenbart eine lamellare Struktur im flachen Polymerfilm; auch vereinzelte Aggregate sind erkennbar; bei der Probenpräparation entsteht eine dichte Polymerschicht, die Ähnlichkeit zu einer Bulk-Struktur aufweist.

## Zusammenfassung und Diskussion

PEG-OPBA-Diblock-Copolymere (**59**, **60** und **61**) wurden zu Makroinitiatoren für ATRP (**62**, **63**, **64**) umgesetzt. Unter polaren Reaktionsbedingungen wurden PNiPAM-Blöcke unterschiedlicher Länge auf die verschiedenen Diblock-Makroinitiatoren polymerisiert. Damit wurde ein Verfahren beschrieben, bei dem PEG-OPBA-Diblock-Copolymere mit stark aggregierenden OPBA unter geeigneten Bedingungen in weiteren Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden können. Mit *poly*-NiPAM als thermoresponsivem Polymer konnte dem OPBA-basierten Copolymer neben der Möglichkeit definierter Aggregation eine weitere Funktionalität hinzugefügt werden. (Auch PEG zeigt thermoresponsives Verhalten, jedoch liegt der LCST in Wasser bei  $> 100$  °C,<sup>[140,141]</sup> so dass er praktisch nicht genutzt werden kann, da er unter Laborbedingungen oberhalb der Siedetemperatur liegt.) Wie angestrebt wurden so stimuli-responsive Knäuel-Stab-Knäuel Triblock-Copolymere erzeugt, die im Weiteren näher untersucht wurden, wobei ein besonderes Augenmerk auf ihre Überstrukturbildung sowie das thermoresponsive Verhalten gerichtet war. Mit dynamischer Lichtstreuung wurden LCST und hydrodynamischer Radius in wässriger Lösung ermittelt. Dabei wurde bereits deutlich, dass sich Verhalten und Struktur dieser Triblocke grundlegend von dem in der Literatur beschriebenen Verhalten bekannter PEG-PNiPAM-Copolymere

und PNiPAM-basierter Triblocke unterscheiden. Diese liegen bei niedrigen Temperaturen in wässriger Lösung molekular gelöst vor. Oberhalb der LCST kommt es sowohl bei linearen<sup>[136]</sup> als auch bei gefropften<sup>[137]</sup> Knäuel-Knäuel-Diblock-Copolymeren zur Ausbildung gewöhnlicher Micellen, wie es auch für das hier untersuchte Referenzpolymer zu beobachten war. Auch von Stab-Knäuel-Copolymeren<sup>[142]</sup> ist dieses Verhalten bekannt. In der Literatur beschriebene Triblock-Copolymere bilden ebenfalls micellare Strukturen aus, bei denen jedoch mehrere Schichten (Kern-Schale-Korona) unterschieden werden können.<sup>[138,143]</sup> Während literaturbekannte Copolymere erst beim Erwärmen wässriger Lösungen über die LCST Aggregation zeigen, aggregieren die hier beschriebenen Triblocke bereits bei Raumtemperatur. Dabei halten die hydrophilen Knäuelblöcke die Aggregate in Lösung. Beim Erwärmen über die LCST des PNiPAM-Blocks verringert sich die Größe der Triblock-Aggregate. In den DLS Messungen zeigt sich dies durch eine Abnahme des hydrodynamischen Radius oberhalb der LCST auf ca. ein Viertel seiner Größe bei RT. Hervorgerufen wird dies zum einen durch den Verlust eines großen Teils der Hydrathülle, die insbesondere an den Amid-Gruppen des PNiPAM Blocks gebunden ist, zum anderen durch ein Aufbrechen der Aggregate. Der kollabierte PNiPAM-Block benötigt im Verbindungsbe- reich zum OPBA-Stab mehr Raum als der frei bewegliche, gelöste Block und entmischt sich aufgrund seiner Hydrophobie oberhalb der LCST zudem von den PEG-Knäuel, mit denen er bei RT noch durchmischt war. Die dadurch auftretenden Spannungen im Aggregat werden durch das Aufbrechen ausgeglichen, denn in kleineren Aggregaten steht den Knäuelblöcken mehr Oberfläche zur Verfügung, über die sie sich ausbreiten können.

Mit Rasterkraftmikroskopie wurden die Aggregate aus diesen Lösungen visualisiert und ihre Struktur bei unterschiedlichen Temperaturen unter- und oberhalb der LCST näher be- schrieben. Dabei stellte sich heraus, dass ihr Aussehen in besonderem Maße von den OPBA bestimmt wird. Diese zeigen bereits bei Raumtemperatur eine starke Aggregation. Die Strukturen gleichen in ihrem Aufbau den zuvor beschriebenen Hockey-Puck-Micellen. Beim Erwärmen der Lösung zerfallen die Aggregate, wie oben beschrieben, und die Hydrathülle kollabiert. Im Fall des kürzeren Triblocks **65** führt dies zu Aggregaten unterschiedlicher Gestalt, da die Aggregation der tetrameren OPBA-Blöcke untereinander weniger geordnet verläuft und somit meist auch weniger stabil ist als bei **66**. Dort bilden sich oberhalb der LCST Aggregate mit enger Größenverteilung, in denen ein OPBA-Kern die Struktur stabilisiert. Neben den Aggregaten liegen immer auch einzelne nicht aggregierte Moleküle vor. Auffällig ist, dass die hydrodynamischen Radien, die in der DLS ermittelt wurden, jeweils deutlich über den Partikelgrößen der RKM-Messungen liegen. Zurückzuführen ist dies auf die Hydrathülle, die das Copolymer in wässriger Lösung umgibt. Zudem liegen die Knäuelblöcke aufgrund ihrer guten Löslichkeit in größtenteils gestreckter Konformation vor oder sind zumindest in einem größeren Volumen frei beweglich. Einmal auf dem Substrat

abgeschieden, fehlt die gesamte Hydrathülle, und Lösungsstrukturen kollabieren, wodurch sich der effektive Radius deutlich verringert.

Es konnte gezeigt werden, wie OPBA-basierte Copolymere in stimuli-responsive Triblock-Copolymere überführt und damit um eine weitere Funktionalität ergänzt werden können. Anhand der thermoresponsiven Triblocke konnte gezeigt werden, dass die Aggregation der OPBA in Lösung weiterhin ein strukturbestimmendes Element ist, welches mit dem thermoresponsiven Polymerblock kombiniert zu neuem Aggregationsverhalten der Copolymere führt. Über Temperaturveränderungen der Lösung können reversible Strukturänderungen induziert und die Aggregation des Polymers damit geschaltet werden. Die daraus resultierenden Strukturen in Lösung konnten visualisiert und das Wechselspiel von langen und kurzen Aggregaten an einem Modell erläutert werden. Insbesondere die Synthese der Verbindungen war aufwendig und zeitintensiv. Hier besteht für zukünftige Forschung die Möglichkeit, die Methoden durch neue Liganden oder die Verwendung anderer Katalysatoren zu optimieren. Weiterführende Untersuchungen an diesen Copolymeren könnten bspw. die Variation des Lösungsmittels von wässriger Lösung zu Lösungsmittel-Gemischen beinhalten, die evtl. zu neuen Strukturen und damit zu einem umfassenderen Bild der supramolekularen Aggregation OPBA-basierter Copolymere führen.



---

## 6 *p*-Phenylenterephthalamide (PTA) - Synthese und Anwendung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue, lösliche Vorstufen zum schrittweisen Aufbau von Oligo-(*p*-phenylenterephthalamid) basierten Stab-Knäuel-Copolymeren synthetisiert. Die Copolymere wurden dabei über polymeranalogen Aufbau der Stäbe bis zum Oktamer **80** (acht Phenylringe) am löslichen Polymerknäuel aus den di- und tetrameren „Imidoylchloriden“ **73**, **76** aufgebaut. Dabei zeigte sich ab einer kritischen Stablänge eine starke Aggregation der Copolymere, welche mittels RKM genauer untersucht wurden. Ferner wurde die Haftung der Copolymere an zum Stabblock isostrukturellen Twaron-Fasern untersucht.

### PTA Oligomere (OPTA)

Die Schwierigkeit der OPTA-Synthese besteht zunächst darin, dass nicht wie bei den OPBA eine AB Struktur (Abb. 3.0.2) an nur einem Ring gegeben ist, sondern dass die Grundstruktur alternierend aus einer A<sub>2</sub> und einer B<sub>2</sub> Einheit (Abb. 6.0.1) besteht. Um definierte Oligomere monodispers aufzubauen, musste zunächst das Grundmotiv mit AabB Struktur synthetisiert werden.

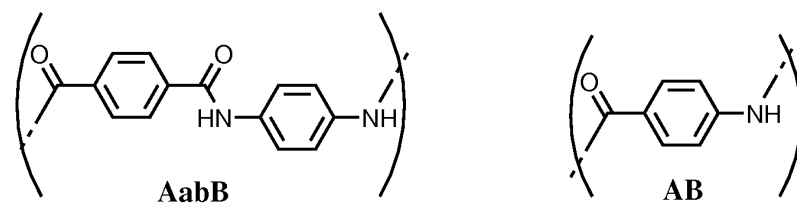


Abbildung 6.0.1: A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> Struktur der OPTA (links); AB Struktur der OPBA (rechts)

Terephthalsäuredichlorid (**69**) in großem Überschuss wurde dazu, wie in Abb. 6.0.2 gezeigt, mit 4-Nitroanilin (**70**) zu **71** umgesetzt. Eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ermöglichte es, dass ohne weitere Aufarbeitung 45% Ausbeute erzielt werden konnte; durch eine Optimierung der Aufarbeitung konnte mit leicht erhöhtem Aufwand eine deutlich höhere Ausbeute von über 70% erzielt werden (siehe experimentellen Teil). Durch

Umkristallisation aus DMF wurden definierte Kristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten (Abb. 6.0.3 a). Die Elementarzelle von **71** weist eine C2/c-Symmetrie auf; jeweils vier Moleküle befinden sich in der Elementarzelle und kokristallisieren mit jeweils einem Molekül DMF, dessen Carbonyl-Sauerstoff mit dem Carbonsäureproton wechselwirkt. Gegenüber in der Literatur beschriebenen Synthesen<sup>[119]</sup> sind die Ausgangsverbindungen günstig und in größeren Mengen verfügbar.

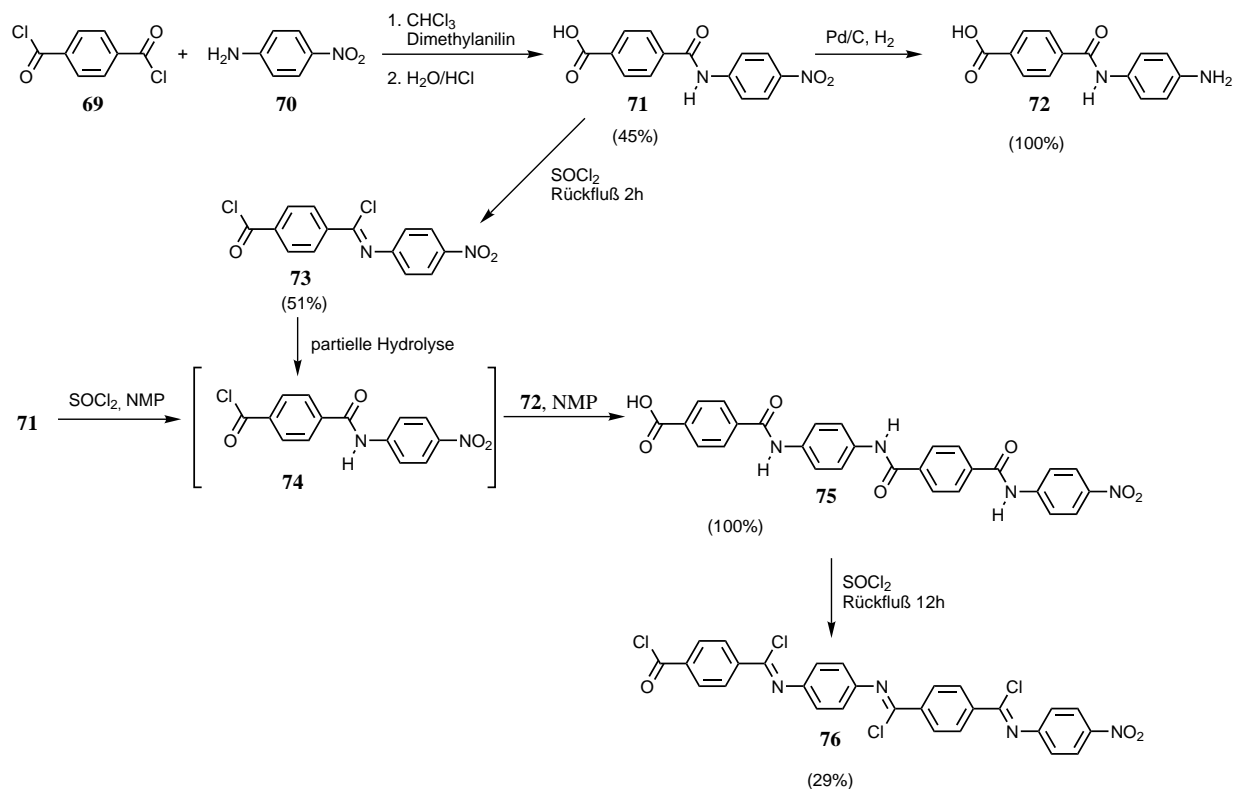


Abbildung 6.0.2: Syntheschema der PTA; ausgehend von Terephthalsäuredichlorid und 4-Nitroanilin werden schrittweise monodisperse Oligo(*p*-phenylterephthalamid)-Moleküle aufgebaut.

Im Folgenden wurde die Substanz mit quantitativer Ausbeute zum Amin reduziert oder mit Thionylchlorid umgesetzt. Die Reaktion mit Thionylchlorid bildete das Carbonsäurechlorid, und die Amid-Funktion wurde in ein „Imidoylchlorid“ umgewandelt. Die Kristallstruktur der Verbindung, welche in Abb. 6.0.3 abgebildet ist, zeigt eine deutliche Verwindung der beiden Phenylringe zueinander, die durch die sterische Ausdehnung des Chlor-Atoms bedingt ist. Diese Drehung sowie die Abwesenheit von Wasserstoffbrücken-Donatoren führen zu der besonders guten Löslichkeit der Verbindungen **73** und **76** in unpolaren Lösungsmitteln.



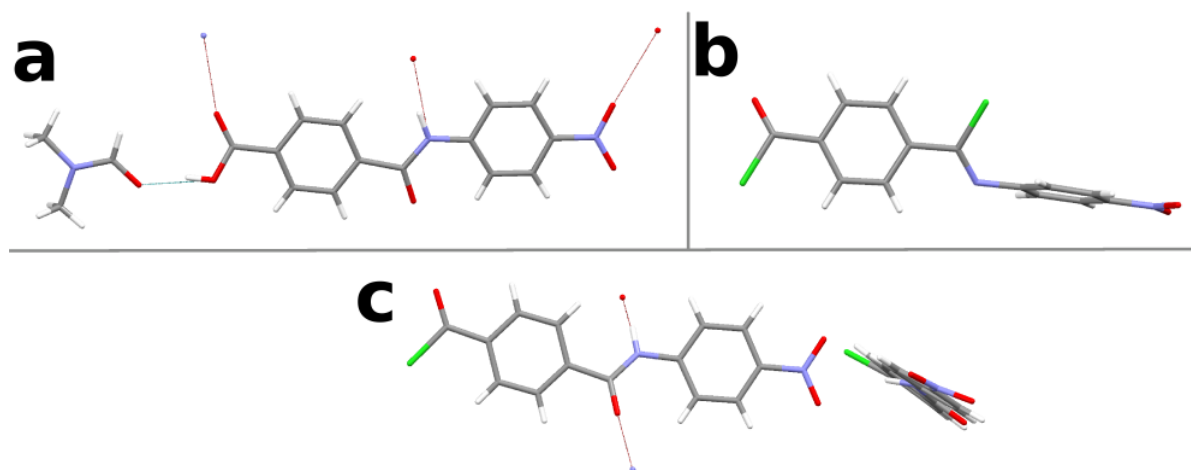


Abbildung 6.0.3: Kristallstrukturen der Verbindungen **71** (a), **73** (b) und **74** (c); im zweifach chlorierten Molekül erkennt man deutlich die Drehung der Ringe zueinander, während das reine Säurechlorid noch die Möglichkeit zur Ausbildung einer H-Brücke aufweist.

Verbindung **73** diente als erstes Vorläufer-Molekül zum monodispersen Aufbau der OPTA-Stäbe am flexiblen Polymer. Außerdem wurde es mit dem amin-terminierten Dimer **72** weiter zum Tetrameren OPTA **75** umgesetzt, welches wiederum in das korrespondierende Säure- und „Imidoylchlorid“ **76** überführt werden konnte. Hier lag die Ausbeute jedoch deutlich niedriger als in den vorausgegangenen Stufen, da bei der Umkristallisation aus Toluol ein unlöslicher Rückstand übrig blieb. Dieser wurde erneut in Thionylchlorid gekocht, blieb jedoch auch nach längerer Reaktionszeit ungelöst und wurde verworfen. Beide „Imidoylchloride“ sind unter Feuchtigkeitsausschluss stabil, hydrolysieren jedoch leicht, sobald sie mit Wasser, bspw. aus der Luftfeuchtigkeit, in Berührung kommen. Für **73** wurde festgestellt, dass bei der Hydrolyse zunächst das „Imidoylchlorid“ anschließend das Säurechlorid umgewandelt wird. So konnte das reine Säurechlorid, bei dem die Amidfunktion erhalten ist, sowohl durch partielle Hydrolyse von **73** als auch in situ<sup>[144]</sup> durch Umsetzung von **71** mit einem Äquivalent Thionylchlorid in NMP hergestellt werden; die Vollständigkeit der Reaktion wurde dabei durch Derivatisierung mit Isopropylamin nachgewiesen. Auch von **74** konnten definierte Einkristalle mittels Röntgenbeugung näher charakterisiert werden (Abb. 6.0.3). Die Charakterisierung der OPTA mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt Abb. 6.0.4. Die Shifts der Amid N-H-Protonen bei  $\delta = 10\text{--}11$  sind besonders markant und können als Indikator für quantitative Umsetzung genutzt werden. Das dem terminalen Ring benachbarte Amidproton zeigt im Fall der Nitrofunktion eine Verschiebung von  $\delta = 11$  ppm und verschiebt sich im Fall des Amins zu höheren Feldern. Bei den „Imidoylchloriden“ sind keine Amidprotonen mehr erkennbar. Die von den übrigen Signalen aromatischer Protonen getrennten Doublets bei  $\delta = 6,55$  und  $7,38$  treten nur im Fall des Amins auf.

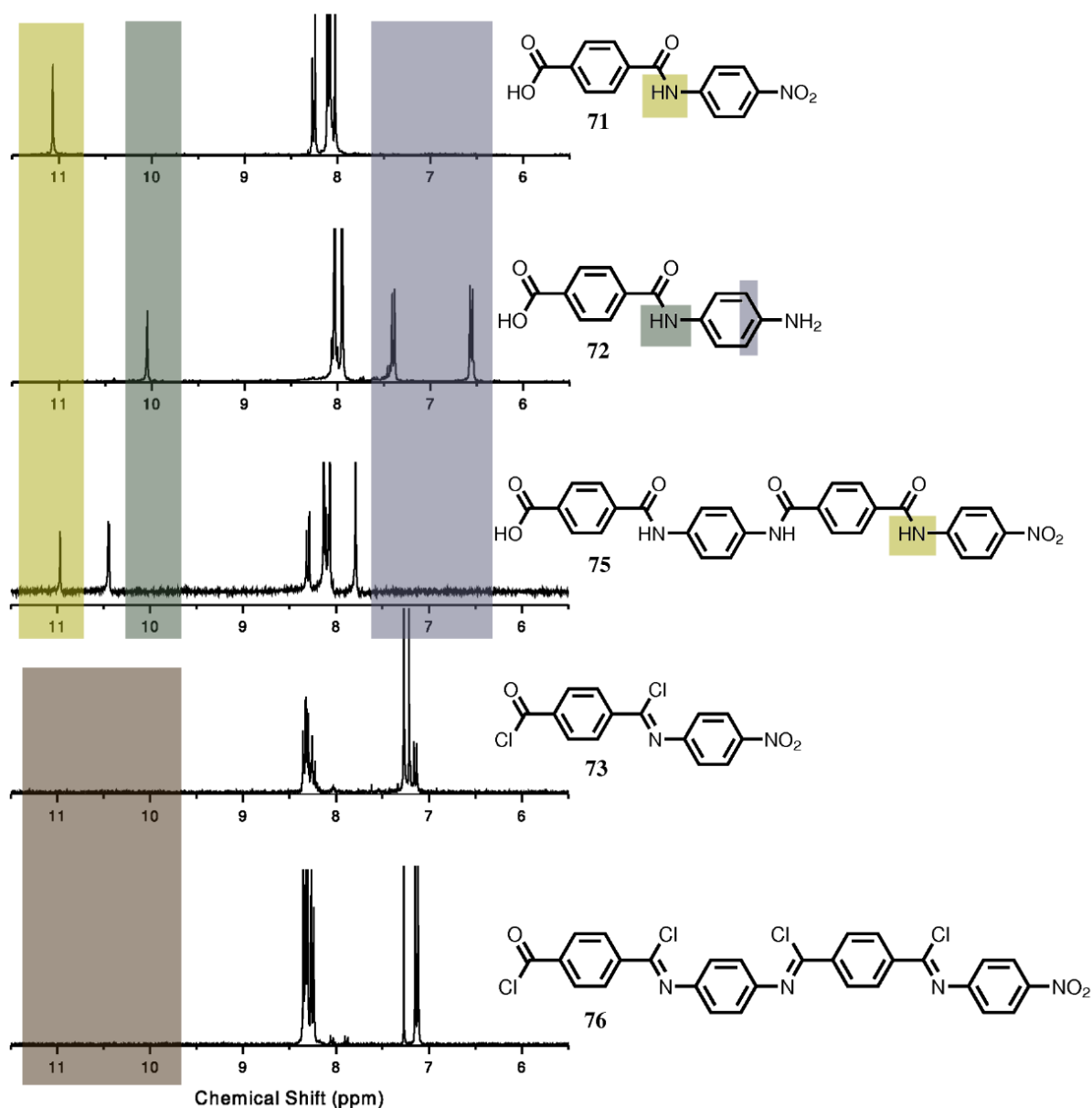


Abbildung 6.0.4: <sup>1</sup>H-NMR-Charakterisierung der OPTA; von oben nach unten sind die Spektren von **71**, **72**, **75**, **73** und **76** gezeigt.

## OPTA basierte Diblock-Copolymere

Um das Synthesekonzept monodisperser oligomerer Stabblöcke aus löslichen Vorstufen anhand von Kevlar-Oligomeren zu bestätigen und auf neue Stab-Knäuel-Copolymere zu übertragen, wurden Poly(ethyleneglykol)-*b*-oligo-(*p*-phenylterephthalamid)-Copolymere hergestellt. In Analogie zu den vormals hergestellten OPBA-basierten Diblöcken wurde PEG-Monomethylether mit einem Molekulargewicht von 5000 g/mol als Knäuelblock eingesetzt. Abbildung 6.0.5 zeigt die Synthese der Diblock-Copolymere.

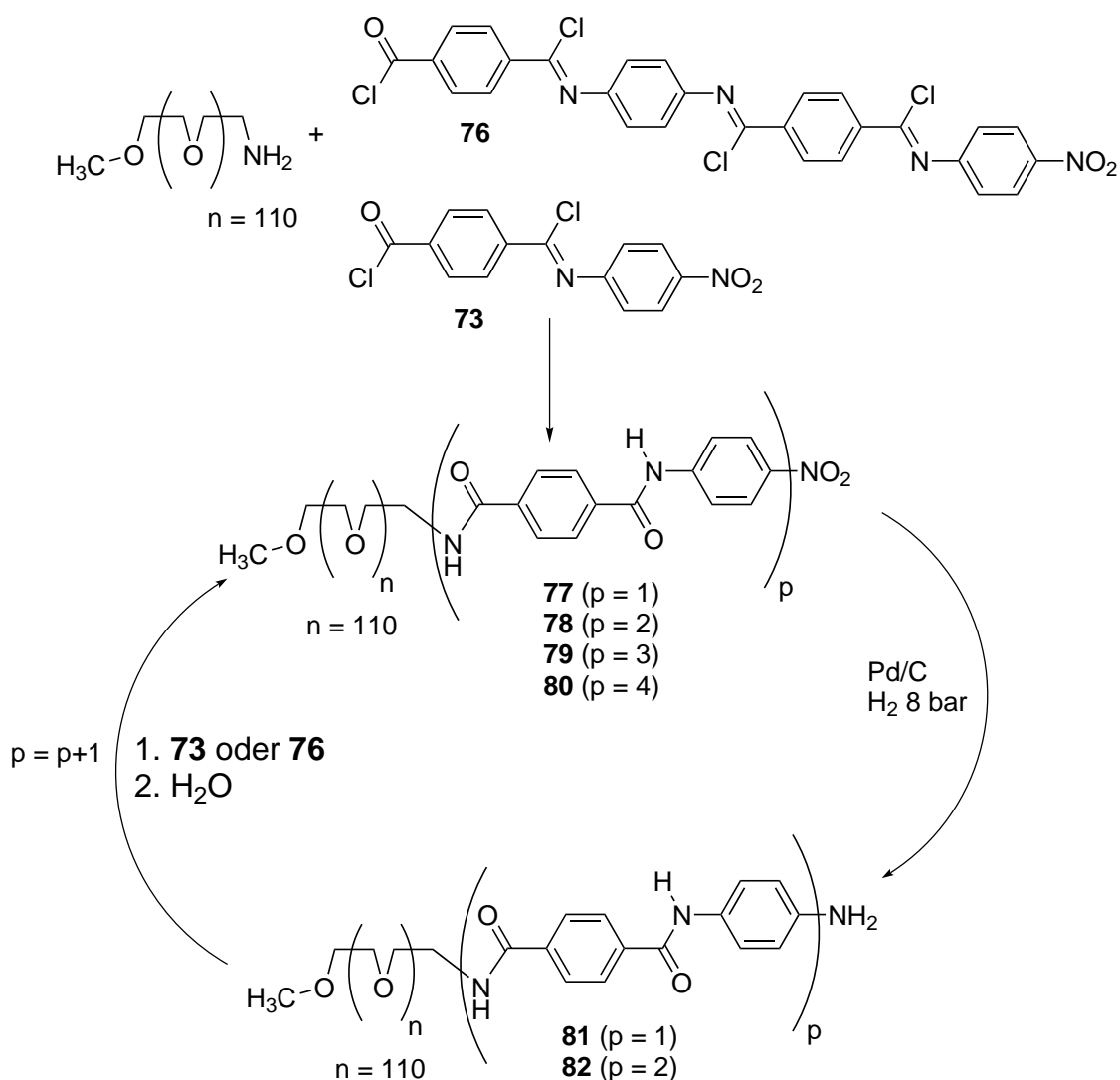


Abbildung 6.0.5: Schrittweiser Aufbau des OPTA-Stabblocks am flexiblen PEG Polymer

Vor dem Anbinden der OPTA-Blöcke wurde der Hydroxy-Terminus des Polymerknäuels in ein terminales Amin überführt, was zum einen die direkte Anbindung der längeren OPTA erleichtern, zum anderen durch die zusätzlich entstehende Amid-Funktion das Aggregationsverhalten verbessern sollte. Die Umsetzung der Hydroxyfunktion des PEG zum terminalen Amin erfolgte dabei gemäß einer Literaturvorschrift über das Phthalimido-PEG.<sup>[145]</sup> Sowohl das Dimer **73** als auch das Tetramer **76** wurden zum Aufbau monodisperser Stabblöcke eingesetzt. Das aminterminierte PEG wurde zunächst mit dem Dimer-Chlorid **73** umgesetzt. Nach Hydrolyse der Imidoylchlorid-Gruppen erhält man **77** in hoher Ausbeute. Anschließende Reduktion der terminalen Nitrogruppe liefert in quantitativer Ausbeute **81**. Bei diesem Reduktionsschritt fällt auf, dass verglichen mit dem dimeren OPBA-basierten Copolymer eine deutlich geringere Reduktionszeit erforderlich und sogar notwendig ist. Konnte letzteres über mehrere Tage hinweg im Reaktionsgefäß verbleiben, so führen Reaktionszei-

ten von über 2 h im Fall von **81** zur Bildung von Nebenprodukt. Bei den Reduktionsschritten war es daher erforderlich, eine Reaktionsdauer von 2 h nicht zu überschreiten, da bei längeren Reaktionszeiten die Amidfunktionen teilweise in Imin-Gruppen umgewandelt wurden. Anfängliche Vermutungen, diese könnten auf die Hydrierung unvollständig hydrolysierter Imidoyl-Gruppen zurückzuführen sein, ließen sich durch intensive Hydrolyse von **78** in DMF/H<sub>2</sub>O-Gemischen für 12 h im Ultraschallbad und anschließende NMR-Charakterisierung widerlegen. Es ist literaturbekannt, dass direkte Reduktionen der Amidfunktion zum Imin z.B. durch komplexe Zirkoniumverbindungen möglich sind.<sup>[146,147]</sup> Durch Abfolge von Reduktions- und Kupplungsreaktionen wurden am Polymerknäuel die längeren OPTA-Stäbe bis zum Oktamer aufgebaut. Zur Synthese des oktameren OPTA-Stabes **80** fand zudem **76** Verwendung. Durch Einsatz des längeren Vorläufermoleküls konnten der längste synthetisierte Stabblock in nur zwei Cyclen hergestellt und die Möglichkeit von Nebenreaktionen und Substanzverlusten verringert werden. Die Charakterisierung der Polymere mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ist in Abb. 6.0.6 dargestellt. Anhand von Signalen der Amidprotonen bei  $\delta$ -ppm = 10 - 11 sowie an den charakteristischen Protonensignalen bei  $\delta$ -ppm = 6,55 und  $\delta$ -ppm = 7,38 im Fall des amin-terminierten Polymers erkennt man die vollständige Umsetzung.

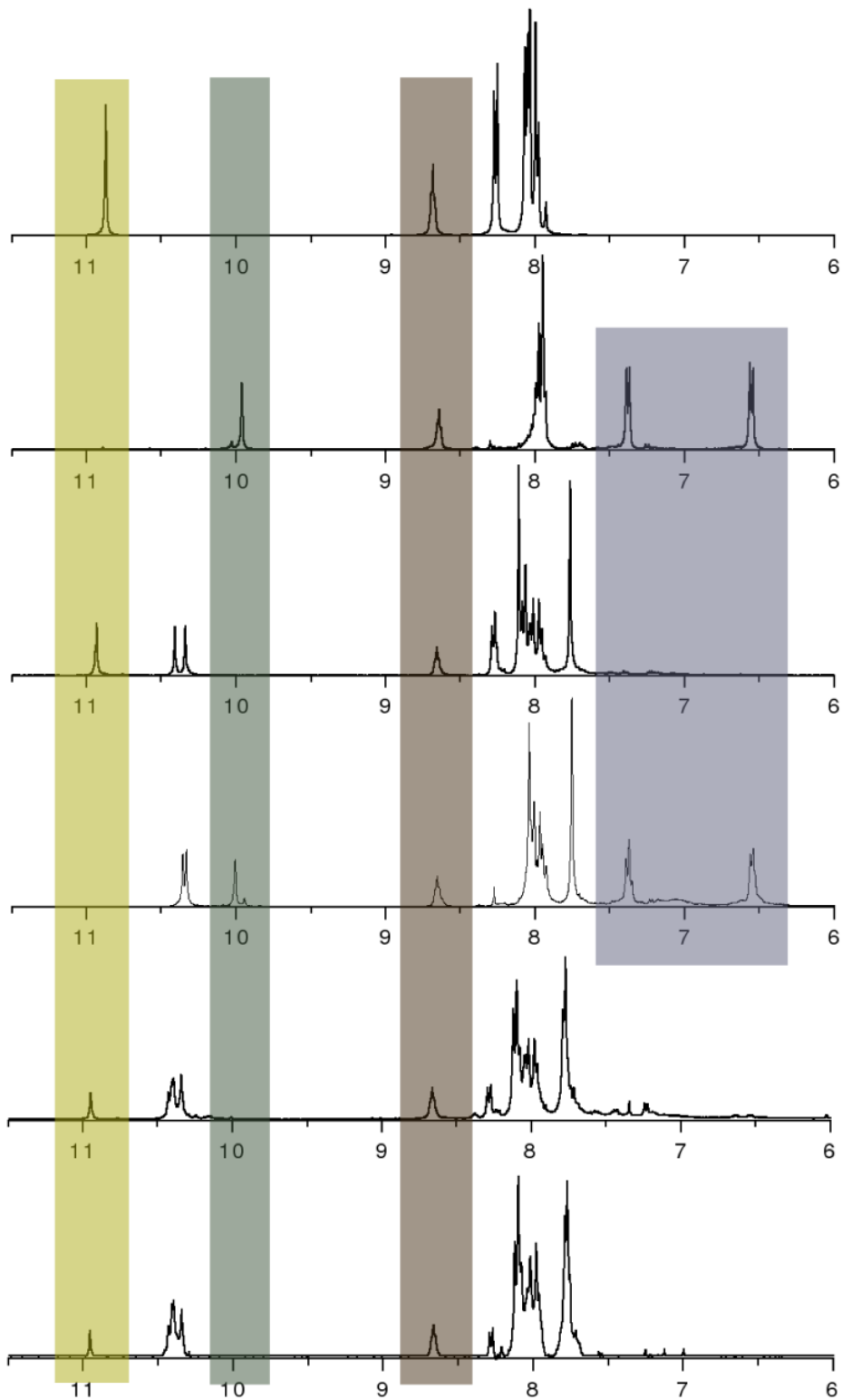


Abbildung 6.0.6: Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren wurden genutzt, um die Diblöcke zu charakterisieren. Von oben nach unten sind die Spektren folgender Substanzen gezeigt: **77**, **81**, **78**, **82**, **79** sowie **80**.

Um die Aggregation der Diblöcke zu bestimmen, wurden GPC-Messungen der Copolymere in Chloroform durchgeführt. Ab dem Hexamer **79** zeigt sich eine deutliche Aggregation (Abb. 6.0.7). Dabei ist die Größe der Aggregate des Oktamers **80** beträchtlich höher und reicht bis ins Ausschlussvolumen der hochmolekularen Chloroformsäulen. GPC-Untersuchungen in DMF zeigen, dass in diesem Lösungsmittel keine Aggregation zu erkennen ist.

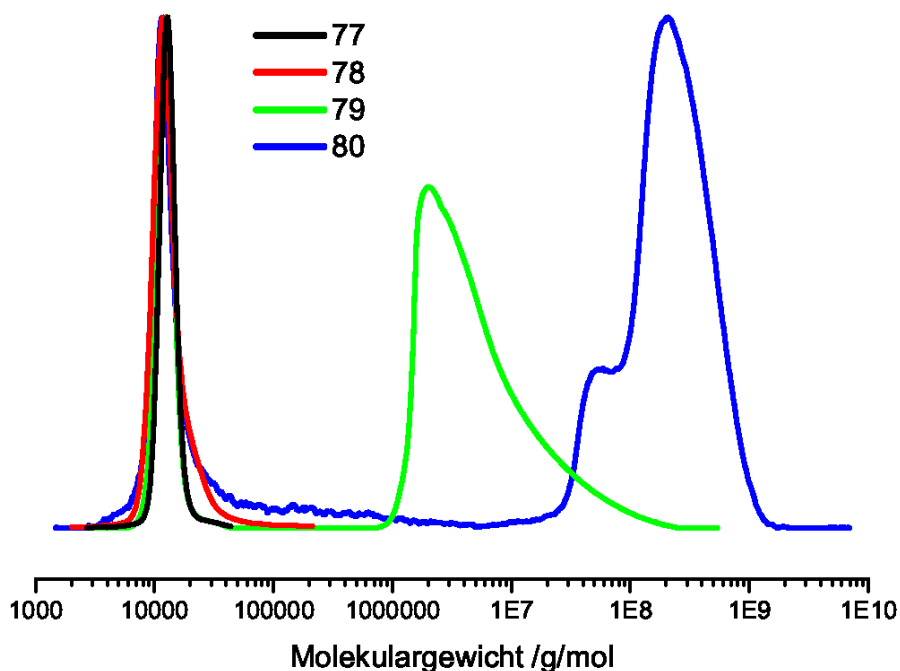


Abbildung 6.0.7: GPC Analytik der PEG-OPTA Diblöcke; je länger der PTA-Stab-Block, umso stärker die Aggregation; während **77** (schwarz) und **78** (rot) noch keine Aggregation zeigen, finden sich große Aggregate im Fall von **79** (grün), und die Aggregate von **80** (blau) erreichen das Ausschlussvolumen der GPC-Säule.

Um Form und Aufbau der Aggregate näher zu untersuchen und sie mit den Aggregaten der OPBA-basierten Diblock-Copolymere vergleichen zu können, wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Wie Abb. 6.0.8 zeigt, findet man micellartige Aggregate definierter Breite, deren Länge im Bereich von 10-80 nm variiert, wie im Höhenbild 6.0.8 **a** zu erkennen ist. Im Phasenkontrastbild 6.0.8 **b** ist zudem die innere Struktur der Aggregate zu sehen. Eine äußere Hülle umschließt dabei einen Kern, wie es auch im Fall der OPBA-basierten Diblöcke beobachtet wurde. Die starke Ähnlichkeit sowohl der chemischen Struktur als auch der Form und Ausbildung der Aggregate zeigt, dass auch hier das Modell

der Hockey-Puck Micellen anwendbar ist. Das Histogramm 6.0.8 **c** verdeutlicht, dass die Kerne dieser Hockey-Puck-Micellen eine starke Anisotropie mit enger Breitenverteilung um 7 nm aufweisen sowie eine breite Verteilung ihrer Längen mit Schwerpunkt um die 20 nm. Neben großen, ausgeprägten Strukturen finden sich auch kleinere Aggregate ebenfalls mit einer Kern-Schale-Struktur, die mit der Zeit weiter zu ausgeprägten Hockey-Puck-Micellen aggregieren können.

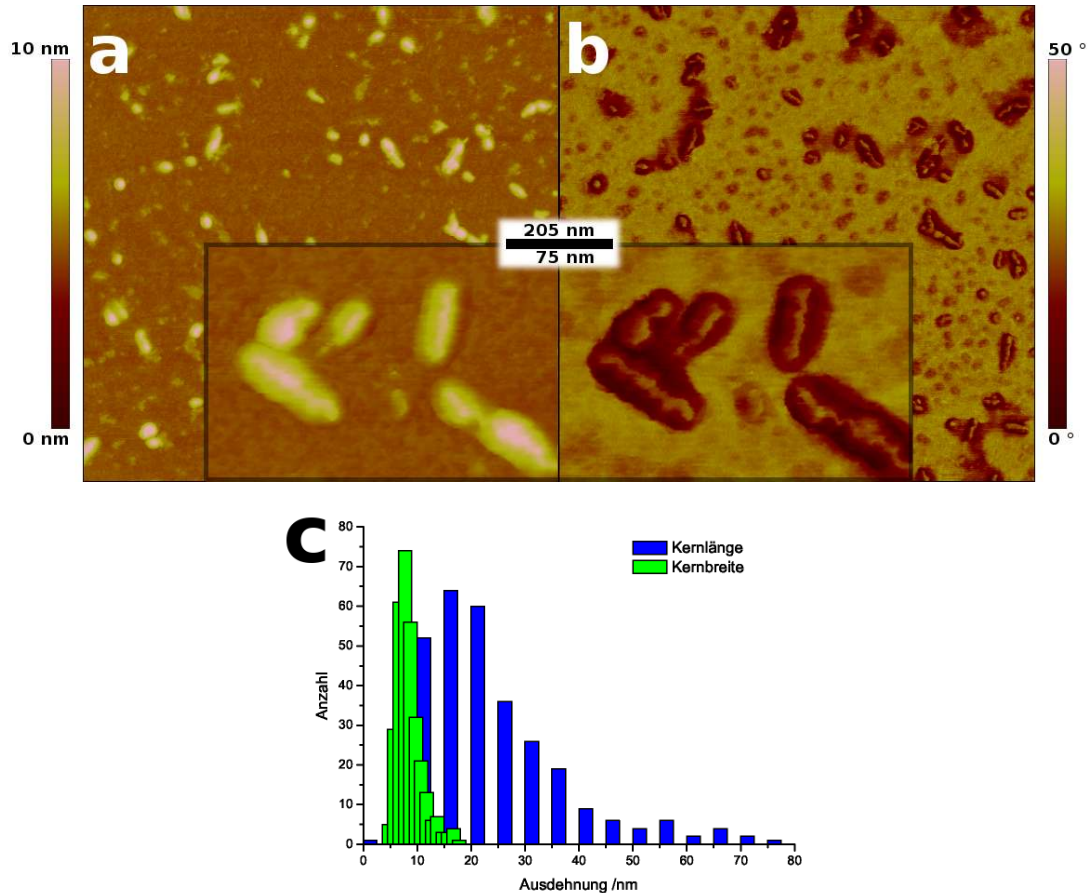


Abbildung 6.0.8: Aggregate von **80**, abgeschieden auf Glimmer aus Chloroformlösung (0,5 mg/L); In Höhenbild **a** sind Aggregate unterschiedlicher Länge und Höhe erkennbar; Im Phasenkontrastbild **b** wird deutlich, dass Kern-Strukturen ähnlicher Breite im Inneren der Aggregate von einem weichen Polymer umschlossen werden. In Histogramm **c** wird die Anisotropie der Strukturen sowie die enge Verteilung der Kernbreite deutlich.

## Haftungsuntersuchungen an polymeren Aramid-Fasern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde immer wieder diskutiert, inwieweit OPBA eigentlich repräsentativ sind für Aramide, oder ob Oligomere, die vollständig isostrukturell sind, mit

kommerziell relevanten Aramidfasern wie bspw. Kevlar nicht ebenfalls ein interessantes Objekt der Forschung darstellten. Dies war mit ausschlaggebend, die oben beschriebenen OPTA herzustellen, in analoger Weise zu den OPBA in Stab-Knäuel-Copolymeren einzusetzen und eingehender zu charakterisieren. Nachdem vergleichbares Verhalten bezüglich der Aggregation in Lösung gefunden wurde, blieb abschließend noch die Frage zu klären, ob und inwieweit sich OPTA basierte Copolymere zur nichtkovalenten Anbindung an kommerzielle Fasern und Gewebe eignen. Dazu wurde eine Versuchsreihe mit Poly-(*p*-phenylterephthalamid)-Fasern (Twaron) gestartet. Die gereinigten Fasern wurden in eine Chloroformlösung von **78** bzw. **80** gegeben und für einige Stunden im Ultraschallbad behandelt; dies sollte zum Aufbrechen der Aggregate und anschließend zur Anlagerung der Stabblöcke an die isostrukturelle Faser führen. Dann wurden die Fasern für mindestens 12 h in der Lösung belassen. Anschließend wurden sie getrocknet und mit Chloroform (in großem Überschuss) für mind. 2 h gespült, um überschüssiges, nicht haftendes Polymer zu entfernen. Zum Vergleich wurde eine Probe mit reinem PEG in analoger Weise präpariert. Die beschichteten Fasern sowie reine, unbehandelte Fasern wurden daraufhin mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Eine schematische Darstellung des Ablaufs ist in Abb. 6.0.9 gezeigt.

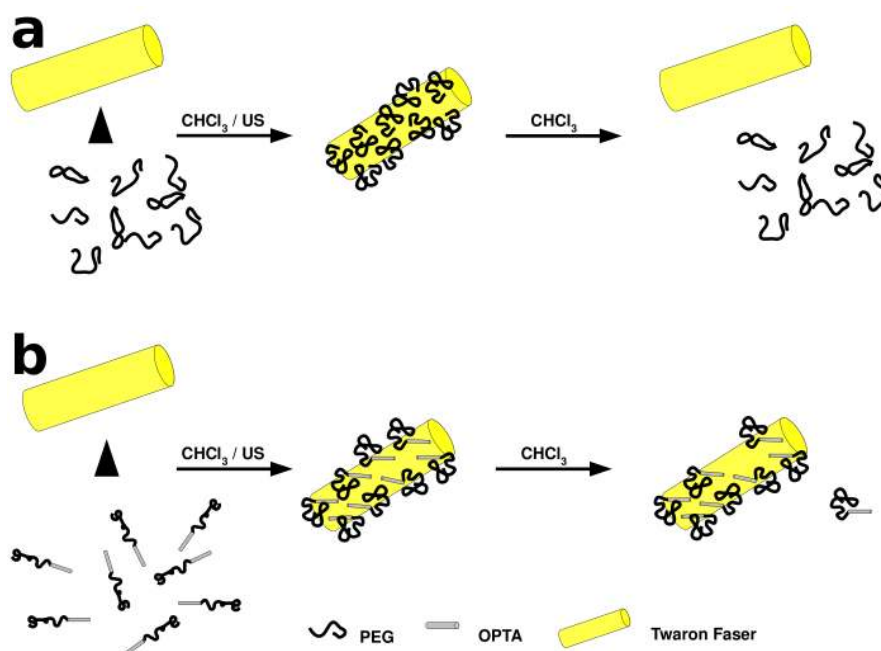


Abbildung 6.0.9: Schematischer Ablauf der Faserbeschichtung; die Faser wird zunächst funktionalisiert in **a** PEG<sub>5000</sub> in Chloroform (1 g/L) und **b** **80** in Chloroform (1 g/L); anschließend wird die Faser zunächst getrocknet, dann mit reinem Chloroform gespült; nur das Copolymer haftet noch zu einem Großteil an der Faser.



Die erste Hürde bei der Präparation der RKM-Proben stellte die Haftung der Faser auf dem Substrat dar. Insbesondere das Aufkleben der 3 - 6  $\mu\text{m}$  dicken Fasern mittels Cyanacrylat-Klebstoff (UHU Sekundenkleber) stellte sich dabei als geeignet heraus. Es musste darauf geachtet werden, dass die Faser nicht im Klebstoff versank oder anderweitig kontaminiert wurde. Dazu wurde am Spin-Coater ein Tropfen des flüssigen Klebstoffs auf ein Metallplättchen aufgebracht und durch schnelle Rotation so fein ausgebreitet, dass ein nur wenige 100 nm dicker Film entstand, auf welchen ein Faserbündel rasch aufgebracht wurde. Einige der Fasern blieben an der Oberfläche haften. Gegenüber anderen Methoden der Fixierung hatte das Aufkleben mittels Cyanacrylat zwei entscheidende Vorteile. Anders als in einem Klemhalter war die Faser an ihrer Unterseite fixiert, so dass sie beim Abtasten nicht mitschwang wie eine Gitarrensaite. Außerdem wurde das Cyanacrylat so hart, dass eine RKM-Spitze, die neben der Faser auftraf, nicht kontaminiert wurde, wie es z.B. durch die Verwendung von Klebepads der Fall gewesen wäre. Wie in Abb. 6.0.10 zu erkennen ist, ändert sich die Oberflächenbeschaffenheit der Faser, wenn Polymer anhaftet. Abb. 6.0.10 a zeigt die unbehandelte Twaron-Faser. Im Höhenbild ist nur eine geringe Strukturierung erkennbar, und auch das Phasenkontrastbild deutet auf eine homogene Oberflächenstruktur hin; die Faser weist eine Nanorauigkeit auf. Die Höhenbilder wurden auf ihre Rauigkeit hin analysiert. Die Auswertung ergab, dass das Copolymer deutlich an der Faser haftete und deren Oberflächenstruktur veränderte. Für die reine Twaron-Faser wurden Höhenunterschiede von 5,6 nm ermittelt (mittlere Höhendifferenz). In Abb. 6.0.10 b ist die mit **80** beschichtete Faser zu sehen. Bereits im Höhenbild ist eine grobere Strukturierung erkennbar als an der reinen Faser. Für die beschichtete Faser ergaben sich Höhendifferenzen von 13,9 nm im Mittel. Im Phasenkontrastbild erscheint ein deutlicher Kontrast der anhaftenden Polymerpartikel. Auch nach einmaligem Spülen konnte noch Copolymer an der Faser nachgewiesen werden, während die PEG-funktionalisierte Faser wieder den Ursprungszustand erreicht hatte. Nach dreimaligem Spülen (je mind. 2 h in reinem  $\text{CHCl}_3$ ) der mit **80** funktionalisierten Faser hatte jedoch auch sie ihren Ursprungszustand wieder erreicht (vgl. Abb. 6.0.10 c), d.h., auch hier wurde das Polymer wieder vollständig abgelöst. Die mittlere Höhendifferenz entsprach mit ca. 6 nm wieder nahezu dem Ausgangswert.

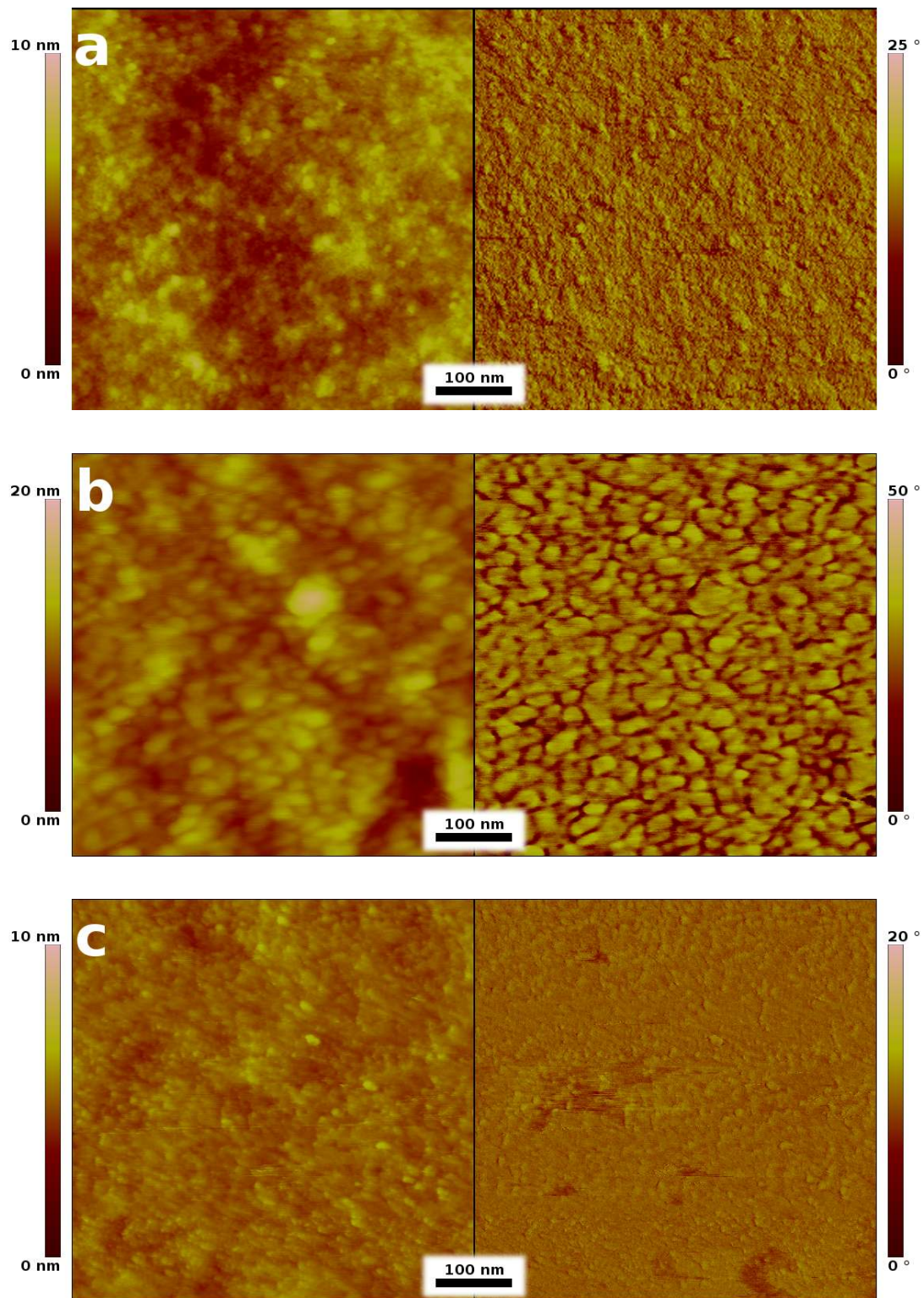


Abbildung 6.0.10: Haftung von **80** auf der Twaronfaser; unbehandelte Faser (**a**), mit **80** funktionalisierte Faser (**b**) und dreimal gespülte Faser (**c**)

Um die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe noch genauer zu charakterisieren, wurden Kraft-Distanzkurven aufgezeichnet und die Adhäsionskraft der Spitze an der Faser

ermittelt. Eine typische Kurve ist in Abb. 6.0.11 gezeigt. Zunächst wird die Spitze der Faser angenähert, bis sie an Punkt A durch attraktive Wechselwirkungen auf die Probe gezogen wird. Nach direktem Kontakt mit der Probe verändert sich die Auslenkung des Federbalkens proportional zur Z-Verschiebung des Piezo. Die Bestimmung der Adhäsion erfolgte durch Berechnung der Abriss-Kräfte zwischen Spitze und Probe. Dazu wird die Auslenkung des Federbalkens beim Entfernen von der Faser betrachtet. Die Adhäsionskraft setzt sich aus der Summe verschiedener Wechselwirkungen wie Van der Waals-, Coulomb- oder Kapillarkräften zusammen. Letztere haben bei Messungen an Luft den größten Anteil.<sup>[148]</sup> Luftfeuchtigkeit kondensiert an der RKM-Spitze und bildet einen dünnen Film zwischen Spitze und Probe. Ist nun die Probenoberfläche stärker hydrophil, so verändern sich auch die Kapillarkräfte und somit die Adhäsion der Spitze. Die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Faseroberfläche entspricht der Abriss-Kraft und ist proportional zur Auslenkung ( $d$ ) des Federbalkens an Punkt B gemäß der Gleichung:  $F_{ad} = K \cdot d$ , wobei  $K$  die Federkonstante ist, die während der Messung bestimmt wurde. An Punkt B verliert die Spitze abrupt den Kontakt zur Oberfläche und befindet sich an Punkt C wieder im Gleichgewicht (kraftlos).

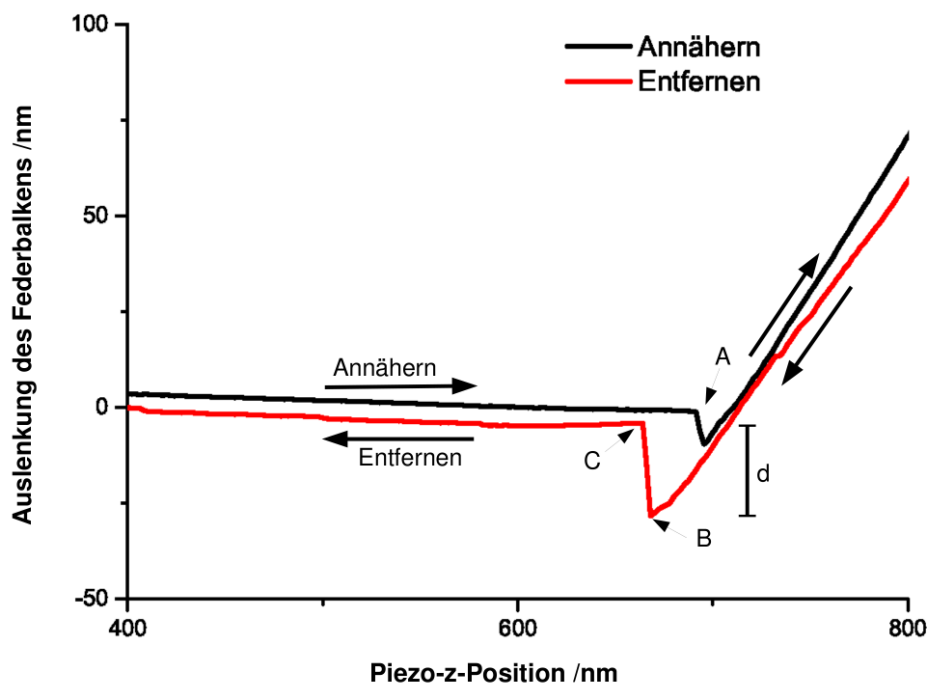


Abbildung 6.0.11: Exemplarische Kraft-Distanz Kurve der Messungen an einer Twaron-Faser. Die Testspitze nähert sich der Probe (schwarze Kurve) zum Kontakt A. Beim Entfernen von der Oberfläche (rot) behält die Spitze bis B Probenkontakt und ist bei C wieder im Gleichgewicht; über die Auslenkung  $d$  lässt sich die Adhäsionskraft bestimmen.

Die Kurven wurden mit demselben Cantilever nacheinander auf allen Proben aufgenommen; als letzte Probe wurde erneut die erste Probe vermessen, um mögliche Veränderungen am Cantilever im Verlauf der Messung feststellen zu können. Die mittleren Auslenkungen des Cantilevers wurden bestimmt sowie die daraus resultierende Kraft errechnet. Tabelle 6.1 vergleicht die Werte von reiner sowie einfach gespülter Faser. In Tab. 6.2 sind die Kräfte einer anderen Messung an der der reinen sowie der mehrfach gespülten **80**-funktionalisierten und einfach gespülten PEG-funktionalisierten Faser miteinander verglichen. Die Mittelwerte ergeben sich aus jeweils 20 Kraft-Distanz-Kurven. Man erkennt klar, dass die Wechselwirkungen der Spitze mit der beschichteten Probe geringer sind als mit der reinen Faser. Wurde die Faser mehrfach gespült, ist auch hier kein signifikanter Unterschied erkennbar.

	Auslenkung /nm	Kraft /N ( $k_F = 0,1 \text{ N/m}$ )
reine Faser vorher	$30,4 \pm 6,5$	$3,04\text{E-}9 \pm 6,5\text{E-}9$
<b>80</b> gespült (1x)	$15,9 \pm 5,0$	$1,59\text{E-}9 \pm 5,0\text{E-}9$
reine Faser nachher	$49,8 \pm 1,7$	$4,98\text{E-}9 \pm 1,7\text{E-}9$

Tabelle 6.1: Die Messung zeigte einen Unterschied zwischen der reinen Faser und der einmalig gespülten funktionalisierten Faser.

	Auslenkung /nm	Kraft /N ( $k_F = 0,2 \text{ N/m}$ )
reine Faser vorher	$12,4 \pm 1,2$	$2,48\text{E-}9 \pm 2,4\text{E-}10$
PEG gespült (1x)	$10,4 \pm 2,2$	$2,08\text{E-}9 \pm 4,4\text{E-}10$
<b>80</b> gespült (3x)	$11,4 \pm 3,1$	$2,28\text{E-}9 \pm 6,1\text{E-}10$
reine Faser nachher	$10,8 \pm 2,3$	$2,16\text{E-}9 \pm 4,6\text{E-}10$

Tabelle 6.2: Dass **80** nicht dauerhaft angebunden wird, macht die Messung nach dreimaligem Spülen deutlich.

## Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieses Projekts wurde eine Synthese zur Herstellung gut löslicher Vorstufen entwickelt, die sich zum Aufbau oligomerer *p*-Phenylterephthalamide (Kevlar-Oligomere) in Lösung und am Polymer eignen. Es wurden Stab-Knäuel-Copolymere mit unterschiedlicher Stab-Länge synthetisiert und deren Aggregationsverhalten in Lösung näher untersucht. Analog den OPBA-basierten Copolymeren konnten Hockey-Puck-Micell-Strukturen beobachtet werden, deren definierter Kern von einer Hülle aus weichem PEG umgeben ist, wie mittels RKM verdeutlicht wurde. Die Kernbreite entspricht dabei im Mittel der OPTA-Länge im untersuchten Copolymer, so dass von einer Monolayer-Struktur ausgegangen werden kann.

Vergleiche mit aktueller Literatur zeigen, dass diese Methode des sequentiellen Aufbaus definierter, monodisperser OPTA auch für zukünftige Arbeiten viel Potential birgt. Werden meist die leicht zugänglichen trimeren PTA eingesetzt,<sup>[24,30]</sup> so bietet sich mit der neuen Methode die Möglichkeit, auch längere und immer wohl definierte Oligomere herzustellen, die beispielsweise stärkere Wechselwirkungen mit Fasermaterialien eingehen können. Um diese Haftungseigenschaften auf handelsüblichen Fasern wie Kevlar oder Twaron näher zu untersuchen, wurden solche Fasern mit dem Copolymer beschichtet und das Adhäsionsverhalten genauer untersucht. Im Vergleich zu den mit reinem PEG-beschichteten Twaronfasern wurde nach unterschiedlicher Anzahl von Spüldurchläufen die Faseroberfläche abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass, verglichen mit reinem PEG, eine geringfügig verbesserte Adhäsion des PEG-OPTA-Copolymers an der Twaron-Faser auftritt. Unterstützt wird dieser Befund durch die Messung von Kraft-Abstands-Kurven. Um eine stärkere Haftung von OPTA-basierten Copolymeren wie **80** an Twaron zu ermöglichen, wird es nötig sein, bestimmte Schritte zu optimieren. So ist eine bessere Anlagerung der Stabblöcke an die Faser in anderen Lösungsmitteln denkbar und damit eine stärkere Haftung. Auch die Präparation der RKM-Proben kann verbessert werden. Es könnten neue Methoden zur Haftung der Faser am Trägermaterial entwickelt werden, um mögliche unerwünschte Wechselwirkungen mit Cyanacrylat zu vermeiden. Ein Klemmhalter, dessen Oberfläche eine Micro-Rauigkeit aufweist, käme ohne Klebschicht aus und könnte zudem die Fasern soweit stabilisieren, dass sie nicht schwingen wie im Fall der untersuchten Klemmhalter. Auch die systematische Untersuchung von Copolymeren mit unterschiedlich langen Stäben oder die Entwicklung segmentierter Copolymere auf OPTA-Basis sind denkbar.



---

## 7 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die lösungsbasierte Synthese oligomerer *p*-Benzamide weiterentwickelt und in wichtigen Punkten verbessert. OPBA aller Längen bis zum Hepta-*p*-benzamid wurden synthetisiert und in ihre Imidoylchloride überführt. Diese können als grundlegende Bausteine eingesetzt werden, um oligomere aromatische Amide an einem Polymerknäuel aufzubauen. Die OPBA bis zum Tetra-*p*-benzamid wurden mit unterschiedlichen strukturaufklärenden Methoden untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kristallinität der Substanz mit zunehmender Anzahl an Aramidsegmenten drastisch sank, so dass eine genaue Charakterisierung nur bis zum Trimer erfolgte.

Hier liegt sicherlich der erste Ansatzpunkt für zukünftige Forschung. Wie bereits mit dem Tetra-*p*-benzamid, das derzeit näher charakterisiert wird, gezeigt, können die Kristallisationsbedingungen weiter optimiert bzw. neue Verfahren zur Ausbildung definierter OPBA-Kristalle entwickelt werden. Dies eröffnet nicht nur die Möglichkeit der genauen Charakterisierung der Substanz, sondern führt zudem zu definierten und hochreinen Verbindungen, die synthetisch nutzbar wären. Eine Synthese längerer OPBA in Lösung ist denkbar, da auch gut lösliche Imidoylchloride jetzt prinzipiell zugänglich sind. Jedoch müssen hier in Zukunft neue Wege beschritten werden. Denkbar ist ein neues Syntheseverfahren basierend auf „Opferpolymeren“, an welchen die OPBA aufgebaut werden. Nach Beendigung der Reaktion können diese abgespalten bzw. zerstört werden, oder der OPBA-Stab wird an ein anderes Polymer übertragen. Eine mögliche Veränderung der lösungsbasierten Route könnte in der Verwendung ionischer Flüssigkeiten, d.h. Salzschnmelzen, bestehen, die eine Aggregation der OPBA über H-Brücken unterdrücken und so auch längere OPBA zu lösen vermögen.

Im Bereich der Diblock-Copolymere wurde gezeigt, dass kleine Veränderungen an der Molekülstruktur einen entscheidenden Einfluß auf die Aggregation haben können. Anhand von Aggregationsmodellen konnten wichtige Effekte verdeutlicht werden, die das Aggregationsverhalten und die Überstrukturbildung der Copolymere beeinflussen. Ausgehend von den Resultaten könnte versucht werden, Kontrolle über die Struktur der Aggregate zu erzielen. So könnten noch komplexere Objekte anstelle der Stabmoleküle genutzt werden, um gezielte Oberflächenstrukturen zu gestalten; die Variation der Knäuellängen könnte

verwendet werden, um die Länge der Aggregate einzustellen. Es könnten monodisperse Knäuel-Polymere eingesetzt werden, um noch definiertere Strukturen hervorzurufen.

Möglicherweise bedarf es neuer Wege, die Überstrukturbildung gezielt zu steuern, was mit Diblock-Copolymeren eventuell nicht realisierbar ist. Eine Grundlage hierfür wurde jedoch mit der Entwicklung der OPBA basierten, responsiven Triblocke geschaffen. Es konnte gezeigt werden, dass die Diblock-Copolymere noch immer reaktiv genug sind, um sie in Polymerisationsreaktionen einzusetzen. Daher ist es denkbar, weitere responsive Blöcke aufzupolymerisieren, die bspw. auf pH-Wert, elektrische Felder oder andere Stimuli reagieren. Über die Länge der OPBA könnte z.B. die Stabilität der Aggregate gesteuert werden.

Besonders vielversprechend im Bezug auf praktische Anwendungen scheinen die OPTA und OPTA-basierte Copolymere zu sein, deren Synthese hier erstmals beschrieben wurde. In Zukunft ist es denkbar, längere Oligomere herzustellen, und auch Copolymere mit längeren OPTA-Segmenten sollten zugänglich sein. Die Funktionalisierung von Fasern sollte weiter verfolgt werden, da es in dem Bereich bisher nur wenige Ansätze gibt, d.h., die Haftungseigenschaften der Copolymere an technisch relevanten Polymeren sollten weiter untersucht werden. Dabei stehen eine Vielzahl an Parametern zur Verfügung, die variiert werden können, wie das Lösungsmittelsystem, die Blocklänge von Knäuel- und OPTA-Block; aber auch die Vorbehandlung der Aramidfaser z.B. durch Ätzen, Plasmabehandlung oder andere oberflächenaktive Verfahren ist denkbar. Auch die Probenpräparation und die Messung an den Fasern bieten Optimierungspotential. So ist die Entwicklung eines geeigneten Klemmhalters für RKM-Untersuchungen eine Überlegung wert, um die Messbedingungen an den Fasern zu verbessern und die Handhabung zu vereinfachen.



---

# 8 Experimenteller Teil

## Allgemein

Lösungsmittel in technischer Qualität wurden von Acros Organics bezogen. Für die Synthesen wurde das Methylenchlorid über Phosphorpentoxid getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) von Acros Organics aufbewahrt. Chloroform zum Extrahieren wurde vor der Verwendung am Rotationsverdampfer von hochsiedenden und festen Verunreinigungen befreit. Lösungsmittel in analytischer Qualität (p.a.) wurden von Fischer Scientific erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel für NMR stammten von Deutero GmbH und wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die übrigen verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, von den Anbietern Acros, Aldrich, Fisher Scientific, Fluka oder Roth bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Polyethylenglykol 500, 2000 und 5000 wurden von Fluka bezogen. Polystyrol sowie Polypropylenoxid wurden mittels anionischer Polymerisation in unserem Arbeitskreis hergestellt.

## Instrumente

### Präparative GPC

Zur Aufreinigung der Blockcopolymere wurde eine präparative GPC in DMF verwendet aus Knauer-HPLC-Pumpe 64, MZ-GPC 250 x 40 mm GPC-Säule, MZ-Gel SDplus, 10  $\mu$  m, 10 mm von MZ-Analysentechnik; Knauer-Variable-Wavelength-Monitor (UV-Detektor bei 254 nm); Brechungsindex-Detektor Shodex RI-71),

### Analytische GPC in Chloroform und DMF

Gel Permeations Chromatographie in Chloroform wurde mit folgendem Instrument durchgeführt: ein Waters 717 plus Autosampler, eine TSP Spectra Series P100 Pumpe und ein Satz von drei PSS SDV Säulen ( $10^6$  /  $10^5$  /  $10^4$  g/mol für hohe Molmassen,  $10^4$  /  $10^3$  /  $10^2$  g/mol für geringe Molmassen). Zur Signaldetektion kamen ein TSP Spectra System UV 2000 (UV 254 nm) sowie ein Wyatt Optilab DSP (Brechungsindex) zum Einsatz. MALLS-Detektion in Chloroform wurde an einem Wyatt Dawn 18 Winkel Online-Lichtstreuendetektor

durchgeführt. Für Messungen in DMF wurde ein integriertes System der Agilent 1100 Serie verwendet mit HEMA-Säulen (300/100/40) von MZ-Analysentechnik, PSS Gral Säule ( $10^4/10^3/10^2$  g/mol), einem UV (254 nm) und einem RI Detektor. Der DMF Lösung wurde je 1 g/L Lithiumbromid zugesetzt. Die Kalibration erfolgte mittels eines Polystyrol Standards der Firma Polymer Standards Service.

### Kernresonanzspektroskopie

Alle Kernresonanz-Spektren wurden mit Fouriertransformations- Kernresonanzspektrometern bei 298K gemessen. Für 300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spectren wurde ein Bruker AC 300 verwendet. Intern wurde zu den Rest-Protonensignalen der deuterierten Lösungsmittel referenziert; bei Messungen in deuterierter Schwefelsäure wurde eine Kapillare mit  $\text{D}_2\text{O}$  zugegeben und gegen das Restprotonensignal des  $\text{D}_2\text{O}$  referenziert. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (extern referenziert gegen TFA) bei 276.47 MHz sowie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 100.15 MHz wurden auf einem Bruker AMX 400 gemessen. Es wurde intern referenziert gegen die Rest-Protonensignale der deuterierten Lösungsmittel. Für 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurde zudem ein Bruker DRX 400 verwendet, das intern zu den Rest-Protonensignalen der deuterierten Lösungsmittel referenziert. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem 500 MHz NMR System gesteuert von einer Bruker DSX Konsole mit analogem digitalem Phasenschieber durchgeführt.

### Rasterkraftmikroskopie

Für RKM Untersuchungen wurde ein Multimode RKM mit Nanoscope IIIa Controller (Digital Instruments) und Veeco E(V) Scanner verwendet. Als Software kam die mitgelieferte Software Nanoscope in Version 5 zum Einsatz. Außerdem wurde für einen Teil der Auswertungen auf die freie Software Gwyddion zurückgegriffen. Als Cantilever kamen Olympus Tapping Mode Silizium Cantilever (OMCL-AC 160 TS-W2,  $K_F = 42$  N/m (Federkonstante),  $F_{res} = 300$  kHz,  $R_{mysubTip} < 10$  nm,  $H_{Tip} = 11$   $\mu\text{m}$ ) zum Einsatz. Als Trägermaterial wurde, wenn nicht anders beschrieben, Glimmer verwendet. Die Reinigung der Cantilever vor der Funktionalisierung erfolgte mit einem Harrick Plasma Cleaner PDC002 (200 W) auf mittlerer Stufe (716V DC, 15 mA DC, 10,15 W) für 30-40 Sekunden. Die Kraft-Distanzkurven wurden an einem Dimension 3100 RKM mit Nanoscope V Controller (Digital Instruments) durchgeführt. Es wurden Contact-Mode-Cantilever mit monolithischer Silicon-Spitze (Nanosensors, ATEC-CONT  $K_F = 0,2$  N/m,  $F_{res} = 15$  kHz) verwendet. Der genaue Wert der Federkonstante wurde für jeden Cantilever mittels „Thermal Tune“<sup>[149]</sup> gesondert ermittelt, um die nominellen Hersteller-Angaben an die tatsächlichen Werte anzupassen.

## Transmissions-Elektronenmikroskopie und Beugungsmethoden

Proben für TEM Untersuchungen der OPBA wurden durch Suspension in n-Hexan im Ultraschallbad präpariert. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein kohlefilmbeschichtetes Kupfergitter aufgebracht und an Luft getrocknet. Die Polymerproben wurden auf dieselbe Weise aus den jeweiligen Lösungsmitteln präpariert. Bei wässrigen Proben schloss sich ein Trocknungsschritt im Vakuum an. Als Träger dienten TEM-Grids (carbon film on copper, 300 mesh) von Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA. TEM-Messungen an Polymeren wurden an einem Philips EM 420 Transmissionselektronen Mikroskop mit LaB6 Kathode durchgeführt. Die Untersuchungen der OPBA wurden an TECNAI F30 sowie TECNAI F20 TEM mit Feldemissionskathode durchgeführt. Elektronenbeugungsdaten wurden unter Verwendung sowohl eines Doppelneigungs-Rotations-Halters (GATAN) als auch eines tomographischen Halters aufgezeichnet.

## Dynamische Lichtstreuung - DLS

Die Streuexperimente wurden an einem Standard-Goniometer (ALV) bei einem Streuwinkel von  $90^\circ$  mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 nm durchgeführt. Die normalisierte Autokorrelationsfunktion der Streulichtintensität  $g_2(t)$  wurde mit Hilfe eines ALV-6010/E Correlators aufgezeichnet und mittels CONTIN-Algorithmus analysiert. Als Küvetten wurden runde Standard-Lichtstreuellen (Hellma Optic) mit einem Außendurchmesser von 10 mm verwendet.

## DSC

DSC Kurven wurden an einem Perkin Elmer DSC 7 mit Perkin Elmer Thermal Analysis Controller TAC 7/DX aufgezeichnet.

## FD-Massenspektrometrie

Field Desorption Massenspektren wurde an einem Finnigan MAT 95 gemessen; als Lösungsmittel kam DMSO bzw. Acetonitril zum Einsatz.

## MALDI-TOF

Die Messungen wurden auf einem Shimadzu Axima CFR MALDI-TOF Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Stickstofflaser, der 3 ns-Laserpulse bei 337 nm liefert, gemessen. Als Matrix wurde Dithranol (1,8,9- Trihydroxyanthracen) eingesetzt. Die Proben wurden durch Mischen von 10  $\mu\text{L}$  einer Lösung von 10 g/L Polymer in Chloroform mit 10  $\mu\text{L}$

einer Lösung von 10 g/L der Matrix hergestellt und mit Agenzien der Kationen von Natrium, Kalium oder Silber versetzt. Die Proben wurden im linearen Modus vermessen.

## UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Messungen wurden an einem Perkin- Elmer Lambda2 UV/VIS-Spectrophotometer mit UV Winlab Software in Version 2.85.04 durchgeführt.

## Fluoreszenzspektroskopie

Der Aufbau für die Fluoreszenzmessungen bestand aus einem Spex 1681 Minimate als Anregungsmonochromator, einem Spex Florolog 2 Spectrofluorometer und einem Spex 1680 Double Spectrometer als Ausgangsmonochromator. Als Detektor diente ein Photomultiplier.

## Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Nicolet 5DXC FT-IR Spektrometer mit Specac GoldenGate Aufsatz gemessen, die Auswertung erfolgte mittels Omnic 6.1a Software.

## Röntgenbeugung

Die Kristallstrukturen wurden mittels Einkristallröntgenbeugung an einem Turbo CAD4 ermittelt. Pulverdiagramme wurden in Kapillaren im Transmissions-Modus mit  $U=40\text{kV}$ ,  $I=35\text{mA}$ , Ge(111)-monochromator ( $\text{Cu-K } \alpha_1$ ,  $\delta=1,54056 \text{ \AA}$  auf einem Linearposition Sensitive-Detektor aufgezeichnet. Die Daten wurden von  $2$  bis  $49,18^\circ$  und einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  mit einer Integrationszeit von 50 Sek. pro Schritt aufgezeichnet.

## RP-HPLC

Die RP-HPLC wurde durchgeführt an einem HP 1090 Liquid Chromatograph (Hewlett Packard) mit PerfectSil Säule von MZ-Analysentechnik (Mainz),  $250 \times 4,0 \mu\text{m}$ ; 120 ODS-2  $5 \mu$ . Die Proben wurden mit einem Gradienten aus Acetonitril/Wasser jeweils mit 0,1 vol-% TFA (10 % Acetonitril bis 90 % auf 40 Minuten) eluiert. UV-Detektion erfolgte bei 254 nm. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software ChemStation für LC3D Rev.A.08.03.

## Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung kam ein Mettler Toledo FP 62 mit Glaskapillaren zum Einsatz.

## Gefriertrocknung in Benzol

Gefriertrocknung der Polymere erfolgte in Benzol an der Vakuumlinie. Dazu wurde die Substanz vollständig in Benzol gelöst und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. An der Vakuumlinie wurde das Benzol bei ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar entfernt.

## Präparation der RKM- und TEM-Proben

Zur Herstellung der Probenlösungen wurde das gefriergetrocknete Copolymer im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und die Stammlösung der Konzentration 1 g/L durch einen PTFE Spritzenfilter mit Porengröße  $0,45 \mu\text{m}$  filtriert. Anschließend wurde die gewünschte Konzentration durch Verdünnung der Stammlösung hergestellt. Alle Proben für RKM Untersuchungen wurden auf frisch gespaltenem Glimmer präpariert. Dieser hatte sich bezüglich der Haftung der Copolymere auf der Oberfläche als vorteilhaft gegenüber HOPB bzw.  $\text{SiO}_2$  erwiesen. Die OPBA-basierten Diblock-Copolymere aus Chloroform wurden mittel Drop-Cast aus verdünnter Lösung (5 mg/L) abgeschieden. Die Präparation der wässrigen Lösungen erfolgte mittels Spin Coating aus Lösungen der Konzentration 0,5 g/L. Auch die Probenpräparation OPTA-basierter Copolymere erfolgte mittels Spin Coating aus Lösungen der Konzentration 0,5 g/L. Zur Untersuchung der Triblock-Copolymere wurden dieselben Lösungen eingesetzt, die für die DLS Messungen genutzt wurden. Die Proben wurden mittels Spin Coating aus Lösungen der Konzentration 0,1 g/L präpariert, die zuvor durch einen  $0,45 \mu\text{m}$  PTFE Filter von vorhandenen Staubpartikeln befreit wurden. Die Präparation der TEM-Proben erfolgte aus der jeweiligen Lösung der Konzentration 0,5 g/L durch Auftropfen auf kohlebeschichtete Kupferelektroden, wie oben beschrieben.



## Vorschriften

### Aramid-Vorläufer und Oligomer-Synthese

**Kupplung zum Carboxyl- und Nitro-terminierten Oligo-*p*-benzamid** Das jeweilige Säure- bzw. Imidoylchlorid (1 Äq) wurde, wenn kein anderes Lösungsmittel erwähnt wird, in wenig NMP vorgelegt. Das terminale Amin (1 Äq) wurde in demselben Lösungsmittel gelöst, falls kein NMP verwendet wurde, mit DMA (1 Äq) versetzt und bei RT langsam zur Reaktionsmischung getropft. Nach 12h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung in verd. HCl gegeben, der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war, und im Vakuum getrocknet, um die vollständig hydrolysierten OPBA zu erhalten. Zur Synthese längerer Imidoylchloride wurde wasserfrei aufgearbeitet: Die längeren Vorstufen **18**, **19**, **20** fallen bei RT aus NMP aus. Sie wurden noch einmal mit trockenem NMP gewaschen, um die löslichen Vorstufen zu entfernen. Anschließend wurden sie gründlich mit Diethylether gespült, um das NMP vollständig zu entfernen, und daraufhin an der Vakuumlinie getrocknet. Die OPBA ab dem Pentamer wurden nach der Hydrolyse mittels Soxlethextraktion in DMF aufgereinigt, durch die die löslichen Bestandteile bis zum Tetramer abgetrennt werden konnten.

**4-(4-Nitrobenzamido)-benzoesäure (OPBA-Dimer-NO<sub>2</sub>) - (3):** 4-Aminobenzoesäure (**1**) (160 g, 1,16 mol), 4-Nitrobenzoylchlorid (**2**) (216 g, 1,16 mol), N,N-Dimethylanilin (148 mL), Aceton (p.a.); umkristallisiert aus DMF, Ausbeute 96% (316 g, 1,11 mol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,93 (m, 4 H), 8,18 (d, 8,2 Hz, 2 H, ar), 8,35 (d, 8,2 Hz, 2H, ar), 10,81 (s, 1H, -NH), 12,79 (br s, 1 H, -COOH).  $\tilde{\nu}$  = 3410 (-NH O=C-), 3056 (-CONH- 3x), 2550-3000 (Ar-H), 1666 (-NHCO-), 1591 (RCOO-), 1510 (-CONH-), 1342 (C-NO<sub>2</sub>), 1317 (RCOO-). MS (FD): m/z (%): 286,0 (100), 287,0 (16,0), 288,1 (0,7); ber. 286,06 (100), 287,06 (16,5), 288,07 (1,2).

**4-(4-(4-nitrobenzamido)-benzamido)-benzoesäure (OPBA-Trimer-NO<sub>2</sub>) - (6):** 4 (99 g, 0,4 mol), 4-Nitrobenzoylchlorid (74,2 g, 0,4 mol), DMA (51 mL), NMP (trocken), umkristallisiert aus DMF, Ausbeute 95% (40 g, 75 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,86- 8,03 (m, 8 H, ar), 8,20 (d, 2 H, ar), 8,37 (d, 2 H, ar), 10,45 (s, 1 H, -NH), 10,82 (s, 1 H, -NH), 12,72 (br s, 1 H, -COOH).  $\tilde{\nu}$  = 3384 (-NH O=C-), 2550-3000 (Ar-H), 2360 (-NH-), 1665 (-NHCO-), 1591 (RCOO<sup>-</sup>), 1509 (-CONH-), 1407 (RCOO- sym.), 1345 (C-NO<sub>2</sub>), 1320 (RCOO<sup>-</sup>). MS (FD): m/z (%): 405,17 (100), 406,15 (23,92), 407,17 (3,04); ber. 405,1 (100), 406,1 (23,8), 407,1 (4,1).

**4-4-[4-(4-Nitro-benzamido)-benzamido]-benzamido-benzoessäure (OPBA-Tetramer-NO<sub>2</sub>) - (9):** **4** (20 g, 78 mmol), **5** (25 g, 78 mmol), NMP (trocken) ca. 80 mL, umkristallisiert aus DMF, Ausbeute 96% (153 g, 0,038 mol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,93 (s, 4H, ar), 7,98-8,06 (m, 8 H, ar), 8,22 (d, 8,64 Hz, 2H, ar), 8,40 (d, 8,64 Hz, 2H, ar), 10,45 (s, 1H, -NH), 10,48 (s, 1H, -NH), 10,86 (s, 1H, -NH).  $\tilde{\nu}$  = 3337 (-H O=C-), 3090 (-CONH- 3x), 2550-3000 (Ar-H), 2360 (-NH-), 1766 (>C=O), 1654 (-NHCO-), 1588 (RCOO- antis.), 1522 (-CONH-), 1500 (-CO-NH-), 1407 ((RCOO- sym.), 1350 (C-NO<sub>2</sub>), 1316 (RCOO<sup>-</sup>). MS (FD): m/z (%): 524,27 (100), 525,26 (36,15), 526,27 (5,85) ; ber. 524,13 (100), 525,14 (31,7), 526,14 (6,3).

**4-(4-4-[4-(4-Nitro-benzamido)-benzamido]-benzamido-benzamido)-benzoessäure (OPBA-Pentamer-NO<sub>2</sub>) - (12):** **4** (10 g, 37 mmol), **8** (17 g, 37 mmol), NMP (trocken) ca. 80 mL, gewaschen mit Diethylether, Extraktion mit DMF, Ausbeute 99% (23 g, 0,037 mol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=  $\tilde{\nu}$  = 3335 (-NH O=C-), 3103 (-CONH- 3x), 2550-3000 (Ar-H), 2360 (-NH-), 1766 (>C=O), 1738 (R-COOH), 1642 (-NHCO-), 1523 (-CONH-), 1500 (-CO-NH-), 1407 ((RCOO- sym.), 1347 (C-NO<sub>2</sub>), 1315 (RCOO<sup>-</sup>). MS (FD): m/z (%): 643,47 (100), 644,46 (40,75), 645,57 (4,27) ; ber. 643,17 (100), 644,17 (41,1), 645,18 (7,6).

**4-[4-(4-4-[4-(4-Nitro-benzamido)-benzamido]-benzamido-benzamido)-benzamido]-benzoessäure (OPBA-Hexamer-NO<sub>2</sub>) - (13):** **7** (2 g, 5,3 mmol), **8** (2,5 g, 5,4 mmol), NMP (trocken) ca. 10 mL, gewaschen mit Diethylether, Extraktion mit DMF, Ausbeute 99% (4 g, 5,3 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-d<sub>2</sub>): δ-ppm= 7.83 (d, J=8.41 Hz, 2 H), 7.89 (br. s., 6 H), 8.03 (d, J=3.72 Hz, 8 H), 8.26 (d, J=7.63 Hz, 2 H), 8.40 (d, J=8.22 Hz, 2 H)  $\tilde{\nu}$  =3338 (-NH O=C-), 1650 (-NHCO-), 1495 (-CO-NH-), 1402 (RCOO- sym.), 1317 (RCOO<sup>-</sup>).

**4-4-[4-(4-4-[4-(4-Nitro-benzamido)-benzamido]-benzamido-benzamido)-benzamido]-benzamido-benzoessäure (OPBA-Heptamer-NO<sub>2</sub>) - (14):** **11** (2 g, 4 mmol), **8** (1,8 g, 4 mmol), NMP (trocken) ca. 10 mL, gewaschen mit Diethylether, Extraktion mit DMF, Ausbeute 99% (3,5 g, 4 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-d<sub>2</sub>): δ-ppm= 7,80 (d, J= 6,63 Hz, 2 H, ar), 7,92 (sb, 4 H, ar), 7,96 (sb, 4H, ar), 8,01 (s, 2 H, ar), 8,10 (sb, 6H, ar), 8,18 (sb, 2H, ar), 8,35 (m, 6H, ar), 8,47 (d, J= 6,79 Hz, 2 H, ar).  $\tilde{\nu}$  =3338 (-NH O=C-), 1651 (-NHCO-), 1489 (-CO-NH-), 1400 (RCOO- sym.), 1315 (RCOO<sup>-</sup>).

**3-(4-Nitrobenzamido)-benzoessäure - (22):** **21** (10 g, 73 mmol), **2** (13,5 g, 73 mmol), Aceton, 150 mL, DMF, 15 mL, DMA 10 mL, Ausbeute 63% (13 g, 45 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7.50 (t, J=7.91 Hz, 1 H(4), ar), 7.72 (d, J=7.72 Hz, 1 H(3),ar), 8.05 (d, J=8.09 Hz, 1 H(5),ar), 8.21 (d, J=8.64 Hz, 2 H(7,10),ar), 8.37 (d, J=8.82 Hz, 2



H(9,8),ar), 8.42 (s, 1 H(2)), 10.73 (s, 1 H(6), -CONH). MS (FD): m/z (%): ber. 286,06 (100), 287,06 (16,5), 288,07 (1,2).

**4-(3-Nitrobenzamido)-benzoesäure - (25): 1** (10 g, 73 mmol), **24** (13,5 g, 73 mmol), Aceton, 150 mL, DMF, 15 mL, DMA 10 mL, Ausbeute 78% (16 g, 56 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=7.82 (t, J=8.09 Hz, 1 H(9),ar), 7.87 - 7.99 (m, 4 H(2-5),ar), 8.35 - 8.42 (m, 1 H(10),ar), 8.44 (d, J=1.47 Hz, 1 H(8),ar), 8.78 (t, J=2.02 Hz, 1 H(7),ar), 10.81 (s, 1 H(6),-CONH), 12.79 (br. s., 1 H(1),-COOH). MS (FD): m/z (%): ber. 286,06 (100), 287,06 (16,5), 288,07 (1,2).

**4-(3,5-Dinitrobenzamido)-benzoesäure - (28): 1** (10 g, 73 mmol), **27** (15,5 g, 73 mmol), Aceton, 150 mL, DMF, 15 mL, DMA 10 mL, Ausbeute 80% (17 g, 56 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7.88 - 8.01 (m, 4 H(1-4), ar), 8.96 - 9.04 (m, 1 H(8), ar), 9.17 (d, J=2.02 Hz, 2 H(7,9),ar), 11.07 (s, 1 H(6), -CONH), 12.67 - 13.02 (m, 1 H(1), -COOH). MS (FD): m/z (%): ber. 212,01 (100), 213,01 (8,1), 214,01 (1,5).

## Reduktion kurzer OPBA

Das OPBA mit terminaler Nitrofunktion wurde zusammen mit Ammoniumformiat (10 Äq) in einer Mischung aus Methanol/DMF (8/1 Vol.) gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre wurde Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) (2,5 Gew.-%) in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt, anschließend durch Celite filtriert und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure (konz.) versetzt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der über den Büchnertrichter abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen wurde. Der Feststoff wurde im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

**4-(4-Aminobenzamido)-benzoesäure (HOOC-OPBA2-NH<sub>2</sub>) - (4): 3** (60 g, 0,21 mol), Ammoniumformiat (132 g, 2,1 mol), Methanol (1,6 L), DMF (200 ml), Pd/C (10%, 1,5 g), Ausbeute 46 g (0,18 mol, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 5,83 (bs, -NH<sub>2</sub>), 6,61 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 7,74 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 7,90 (s, 4 H, ar), 10,04 (s, 1 H, -NH). MS (FD): m/z (%): 256,1 (100); ber. 256,08 (100), 257,09 (15,9), 258,09 (1,9).

**4-(4-(4-Aminobenzamido)-benzamido)-benzoesäure (HOOC-OPBA3-NH<sub>2</sub>) - (7): 6** (10 g, 25 mmol), Ammoniumformiat (15 g, 250 mmol), Methanol (300 mL), DMF (50 ml), Pd/C (10%, 1,0 g), Ausbeute 8 g (0,21 mmol, 85%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=5,83 (bs, -NH<sub>2</sub>), 6,62 (d, 6,64 Hz, 2 H, ar), 7,75 (d, 6,64 Hz, 2 H, ar),

7,90 (m, 8 H, ar), 10,05 (s, 1 H, -NH), 10,40 (s, 1 H, -NH). MS (FD): m/z (%): 375,1 (100), 376,1 (21,99), 377,1 (2,99); ber. 375,12 (100), 376,13 (23,8), 377,13 (3,5), 376,12 (1,1).

**Reduktion längerer OPBA sowie kleinerer Mengen (< 10 g)** In einem speziellen Glasbehälter des Druckreaktors wurde das nitroterminierte OPBA (bis zu 10 g) in DMF gelöst und Pd/C (1 - 2 Gew-%) zugegeben. Der Druckreaktor wurde fest verschlossen, mehrmals mit Stickstoff gespült und die Nitrofunktion mit reinem H<sub>2</sub> (8bar) bei RT unter starkem Rühren reduziert. Für vollständige Reduktion wurden mindestens 12h benötigt. Nach beendeter Reduktion wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Die Ausbeute war quantitativ.

**OPBA-Tetramer-Amin (HOOC-OPBA<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>) - (11):** <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 5,84 (s, 2 H, -NH<sub>2</sub>), 6,62 (d, J=8,64, 2 H, ar), 7,75 (d, J=8,64, 2H, ar), 7,93-8,02 (m, 12H, ar), 10,05 (s, 1H, -CONH-), 10,40 (s, 1H, -CONH-), 10,44 (s, 1H, -CONH-).

**3-(4-Aminobenzamido)-benzoesäure - (23):** <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=6.62 (d, J=8.82 Hz, 2 H(8,9),ar), 7.42 (t, J=7.91 Hz, 1 H(4),ar), 7.63 (d, J=7.72 Hz, 1 H(3),ar), 7.76 (d, J=8.46 Hz, 2 H(7,10),ar), 8.02 (d, J=9.19 Hz, 1 H(5),ar), 8.42 (s, 1 H(2),ar), 9.97 (s, 1 H(6),-CONH).

**Imidoylchloride der Oligo-(p-benzamid)e** Zur Herstellung der Imidoylchloride wurden die nitroterminierten OPBA in Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde für weitere 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt, das Thionylchlorid weitestgehend abdestilliert und Petrolether (5-faches Volumen) zugesetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Die Kristalle wurden mit dem Büchnertrichter abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Imidoylchlorid Dimer - (5):** Aus (3), Ausbeute 71%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-ppm=7.09 (d, 8.8 Hz, 2 H, ar), 8.20 (d, 8.8 Hz, 2 H, ar), 8.34 (s, 4 H, ar). MS (FD): m/z (%): 322,0 (100), 323,0 (24), 324,0 (73,25), 325,1 (6,01), 326,1 (2,87), 327,0 (1,97) ; ber. 321,99 (100), 323,99 (64,1), 322,99 (16,3), 325,99 (11,4), 324,99 (10,6), 324,0 (1,8), 326,99 (1,6).

**Imidoylchlorid Trimer - (8):** Aus (6), Ausbeute 56%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-ppm=7,07 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 7,11 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 8,17 (d, 8,5 Hz, 2 H, ar), 8,24 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 8,34 (s, 4 H, ar). MS (FD): m/z (%): 458,9 (72), 460,9 (100), 464,9 (3,18); ber. 458,99 (100), 460,99 (96,2), 462,99 (30,9), 460,0 (23,7), 461,99 (23,5), 463,99 (7,6), 464,99 (3,5), 461,0 (3,3), 463,0 (3,1), 459,99 (1,1).

**Immidoylchlorid Tetramer - (10):** Aus (9), Ausbeute 37%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-ppm=7,09-7,16 (m, 6 H, ar), 8,19-8,31 (m, 6 H, ar), 8,38 (s, 4 H, ar). MS (FD): m/z (%): 596,3 (79,69), 597,3 (22,7), 598,3 (100), 599,3 (57,72), 600,3 (78,14), 601,3 (19,51), 602,3 (16,45), 603,3 (4,0), 604,3 (1,59); ber. 597,99 (100), 596,00 (78,2), 599,99 (48,0), 599,0 (32,6), 597,0 (24,6), 601,0 (15,8), 601,99 (10,5), 600,0 (5,9), 598,0 (4,5), 602,99 (3,4), 602,0 (2,6), 598,99 (1,2).

**Immidoylchlorid Pentamer - (15):** Aus (18), Ausbeute 61%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-ppm=7,09-7,30 (m, 10 H, ar), 8,19-8,31 (m, 6 H, ar), 8,38 (s, 4 H, ar). MS (FD): m/z (%): 733,1 (53,21), 734,1 (18,18), 735,1 (100), 736,1 (29,66), 737,1 (58,48), 738,0 (22,42), 739,1 (19,04), 740,1 (6,11), 741,1 (3,15), 742,1 (0,84); ber. 735,0 (100), 736,99 (63,7), 733,00 (62,3), 736,0 (39,3), 734,0 (25,4), 738,0 (25,2), 738,99 (20,4), 737,0 (8,7), 740,0, (8,3), 739,0 (5,6), 735,01 (5,1), 740,99 (3,4), 735,99 (1,8), 741,0 (1,7), 741,99 (1,3), 737,99 (1,2), 738,01 (1,2).

**Immidoylchlorid Heptamer - (17):** Aus (20), Umsetzung unvollständig, Ausbeute <20%. MS (FD): m/z (%): 1007,3 (42,98), 1008,3 (21,88), 1009,2 (93,75), 1010,2 (48,35), 1011,3 (100), 1012,2 (50,03), 1013,2 (51,99), 1014,2 (25,85), 1015,2 (17,48), 1016,3 (8,0), 1017,2 (2,04), 1018,1 (1,47); ber.: 1009,0 (100), 1011,0 (97,4), 1010,1 (55,4), 1012,0 (54,8), 1013,00 (52,5), 1007,01 (44,7), 1014,0 (29,5), 1008,01 (24,6), 1015,0 (17,4), 1011,01 (15,5), 1013,01 (14,9), 1016,0 (9,2), 1015,01 (8,1), 1012,01 (3,8), 1014,01 (3,2), 1016,99 (3,1), 1017,0 (2,7), 1010,0 (2,6), 1018,0 (1,8), 1016,01 (1,5), 1010,02 (1,2), 1008,0 (1,2).

## Polymerisationen und Synthesen am Polymer

Die beschriebenen Vorschriften beziehen sich auf ein PEG mit dem Molekulargewicht 5000 g/mol, gelten aber analog auch für kürzere PEG-Blöcke.

### Kupplung von Polyethylenglycol mit 4-Nitrobenzoylchlorid und OPBA - Allgemeine Vorschrift 1:

Fünf Äquivalente des benötigten Säurechlorids wurden in trockenem und entgastem Lösungsmittel gelöst. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Äquivalent des Polymers mit fünf Äquivalenten DMA im selben Lösungsmittel unter Rühren langsam zur Lösung des Säurechlorids getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mindestens 1h bei Raumtemperatur gerührt. Sie wurde eingeeengt und im zehnfachen Volumen kalten Diethylethers gefällt. Zur Hydrolyse der Imidoylchloride wurde der erhaltene Feststoff in

einer homogenen Mischung aus Wasser, Aceton und Chloroform (1:6:1) für mindestens 2 h geschüttelt. Daraufhin wurde die Lösung eingeeengt, der feste Rückstand in Chloroform gelöst und für 1h im Ultraschallbad behandelt. Die fein dispergierte freie Säure ist nicht in Chloroform löslich und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde je drei mal mit Salzsäure (1 N), Natriumbicarbonatlösung (konz.) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, die klare Lösung anschließend eingeeengt und das Polymer erneut im zehnfachen Volumen Diethylether gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

**PEG(n)-OPBA1-NO2:** Polyethylenglykolmonomethylether und Pyridin wurden in Dichlormethan gelöst, und p-Nitrobenzoylchlorid wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Tage unter Rückfluss gekocht und anschließend einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde eingeeengt und in Diethylether (zehnfaches Volumen) ausgefällt. Der weiße Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Der Feststoff enthielt noch Spuren von Pyridin und 4-Nitrobenzoylchlorid. Daher wurde aus Dichlormethan umkristallisiert.

**34:** (PEG(5k) 150g, 30 mmol, **2**, 28g, 151 mmol, Pyridin, 15 mL, Dichlormethan, 600 mL, Ausbeute 150 g, 29,13 mmol, 97%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 8,19 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 8,35 (d, 2 H, ar).

**PEG(n)-OPBA(x)-NO2: 32):** (**35**, 30 g, 6 mmol, **8**, 12g, 30 mmol, DMA, 3,5 ml, 30 mmol, Dichlormethan 400 mL, Ausbeute 26 g, 4,7 mmol, 78 %). H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,92- 8,05 (m, 12 H, ar), 8,21 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 8,39 (d, 8,5 Hz, 2 H, ar), 10,46 (s, 2 H, -NH) 10,84 (s, 1 H, -NH).

**33):** (**83**, 10 g, 1,8 mmol, **8**, 4 g, 9 mmol, DMA 1 g, 9 mmol, Dichlormethan 450 mL, Ausbeute 8 g, 1,4 mmol, 78 %). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,92- 8,12 (m, H ar), 8,22 (d, 9,2 Hz, 3 H, H ar), 8,39 (d, 9,6 Hz 4 H, H ar), 10,46 (m, 5 H, NH), 10,86 (s, 1 H, NH).

**38):** **83**, 12 g, 2,1 mmol, **10**, 6,3 g, 5 Äq, DMA, 1,36 mL, DMF, 150 mL, Ausbeute (8 g, 1,3 mmol, 62 %). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,89- 8,11 (m, H ar), 8,22 (d, 7,7 Hz, 2 H), 8,40 (d, 8,5 Hz, 2 H), 10,46 (m, 6 H, NH), 10,86 (m, 1 H, NH).

**39):** **52**, 1,5 g, 0,25 mmol, **8**, 580 mg, 5 Äq, DMA, 160 μL, DMF, 10 mL, Ausbeute (1,3 g, 0,21 mmol, 92 %). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,88- 8,12 (m, H ar), 8,27 (d, 7,7 Hz, 2 H), 8,39 (d, 8,5 Hz, 2 H), 10,49-10,90 (m, 10 H, >NH).

### Reduktion Nitro-terminierter Polymere zum Amin - Allgemeine Vorschrift 2:

Das Polymer wurde in DMF gelöst und Pd/C (10%, 1-gew.-%) zugegeben. Ein Druckreaktor wurde mit der Reaktionsmischung beschickt, und nach dreimaligem Spülen des Reaktor-

gefäßes mit N<sub>2</sub> und anschließendem Evakuieren wurde die Reduktion in reinem H<sub>2</sub> (8bar) bei RT durchgeführt. Nach mindestens 12h Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung durch Celite filtriert, um Katalysator und Aktivkohle abzutrennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer im Vakuum getrocknet.

**35:** (**34**, 10 g, 1,9 mmol, DMF 200 mL, Pd/C 10 %, 100 mg, Ausbeute 9,9 g, 1,9 mmol, 200 %). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm = 5,95 (s, 2 H, -NH 2 ), 6,54 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 7,62 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar).

**83:** (**32**, 10 g, 1,8 mmol, DMF 200 mL, Pd/C 10 % 200 mg, Ausbeute 9,9 g, 1,8 mmol, 100 %). δ-ppm= 5,83 (bs, -NH<sub>2</sub>) 6,62 (d, 8,8 Hz, 2 H, ar), 7,72- 7,75 (m, 2 H, ar), 7,91- 8,01 (m, 14 H, ar), 10,04 (s, 1 H, -NH), 10,39 (s, 1 H, -NH), 10,46 (s, 1H, -NH).

### Poly-ε-caprolacton

Das Monomer ε-caprolacton und der Alkohol als Initiator (1 Äq) wurden vorgelegt, entgast und im geschlossenen Reaktionsgefäß auf 130°C erhitzt. Der Katalysator, Zinn(II)-2-ethylhexanoat (1 mol-%) wurde in wenig Toluol gelöst und unter Inertgas durch ein Septum zugegeben. Nach 12 h Reaktionszeit wurde das Polymer in kaltem Methanol gefällt, abgesaugt und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Bei den Reaktionsgefäßen handelte es sich um gasdicht verschließbare Glasröhrchen, welche das Arbeiten unter Rückfluß und Schutzgasbedingungen ermöglichten. Die Durchmischung der Reaktionsmischungen erfolgte mittels oktagonaler Magnetrührstäbchen. Eine Kühlung und damit ein Rückfluß des Lösungsmittels erfolgte im oberen Bereich des Reaktionsgefäßes.

### Amino-Polyethylenglykolmonomethylether

**Phthalimido-PEG:** Polyethylenglykol-Monomethylether (50g,10 mmol), Phthalimid (11,85 g; 45 mmol) und Triphenylphospin (6,62 g; 45 mmol) wurden in THF (100 mL) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von DIAD (9,09 g; 45 mmol) in THF (20 mL) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Tage unter Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde in Wasser gelöst und der Feststoff abfiltriert. Die wässrige Phase wurde drei mal mit Diethylether gewaschen, das Wasser wurde im Vakuum entfernt und das Phthalimido-PEG im Vakuum getrocknet.

**Amino-PEG:** Das Phthalimido-PEG (50g, 10 mmol) wurden in Ethanol (100 mL) gelöst. Eine wässrige Hydrazinhydrat-Lösung (80% in H<sub>2</sub>O) wurde hinzugegeben und die Mischung für 3h unter Rückfluß gekocht. Mit konz. HCl wurde anschließend auf pH 2-3 angesäuert und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt,

erneut in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge auf pH 9-10 gebracht und die basische Lösung mit Dichlormethan (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, auf etwa ein Viertel des Volumens eingeeengt, in kaltem Diethylether gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 70%.

## Endgruppenfunktionalisierung

**Langer Alkylrest (46):** 5 Äq Laurylchlorid wurde in wenig trockenem NMP vorgelegt, das Polymer wurde in NMP gelöst und langsam unter Rühren zugetropft. Nach 2 h wurde die Reaktionsmischung im zehnfachen Volumen Diethylether gefällt und der Feststoff in der Zentrifuge abgetrennt. (**52**: 200 mg, 0,168 mmol, Laurylchlorid: 184 mg, 5 Äq, NMP 2 mL, Diethylether 20 mL, yield 300 mg),  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 0,85 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-), 3,24-3,64 (m, PEG -CH<sub>2</sub>-), 4,37 (t, 2H, PEG-CH<sub>2</sub>-O-CO-), 7,76 (d, 2H, ar), 7,88-8,11 (m, 30H, ar), 10,20 (s, 1H -CO-NH-), 10,40-10,48 (m, 6H, ar).

**Perfluorierte Alkyl-Endgruppe (47):** Undecafluorhexansäure (1 mL, 5,6 mmol) wurde mit Oxalylchlorid (2 mL) über Nacht gerührt. Überschüssiges Oxalylchlorid sowie Oxalsäure wurden anschließend bei 80 °C im Vakuum entfernt, das reine Undecafluorhexansäurechlorid wurde direkt weiter eingesetzt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen, mit Argon gespült und **52** in NMP (4 mL) zugegeben. Nach 12h Reaktionszeit wurden Lösungsmittel und überschüssiges Hexansäurechlorid abdestilliert und das Polymer in Chloroform gelöst, in Ether gefällt und im Vakuum getrocknet.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 7,87 (d, J = 8,64 Hz, 4H, ar), 7,92 - 8,08 (m, 28 H, ar), 10,44 - 10,54 (m, 7 H, -CO-NH), 11,56 (s, 1 H, -CO-NH);  $^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= -126,2 (s, 2F), -122,6 (d, J = 9,6 Hz, 4F), -118,4 (s, 2F), -80,6 (t, 3F).

**Pyrenbuttersäurechlorid:** Pyrenbuttersäure (1 Äq) wurde in trockenem Dichlormethan suspendiert. Durch ein Septum wurde Oxalylchlorid (10 Äq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis eine klare rote Lösung entstanden war. Die flüssigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt. Das Pyrenbuttersäurechlorid wurde anschließend in NMP gelöst und **52** (0,5 Äq) in NMP zugegeben. Nach 2h wurde die Reaktionsmischung in Diethylether (10x Vol.) gefällt, das Polymer in der Zentrifuge abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. **48**:  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 7,78 (d, J=7,72, 2 H, ar), 7,94-8,02 (m, 14 H, ar), 8,20-8,31 (m, 6H, pyr), 8,44 (d, J=9,38, 1 H, pyr), 10,26 (s, 1H, -CO-NH), 10,41 (s, 1H, -CO-NH), 10,44 (s, 1H, -CO-NH), 10,48 (s, 1H, -CO-NH). **49**  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 7,78 (d, J=7,72, 2 H, ar), 7,94-8,02 (m, 14 H, ar), 8,20-8,31 (m, 6H, pyr), 8,44 (d, J=9,38, 1 H, pyr), 10,26 (s, 1H, -CO-NH), 10,41 (s, 1H,

-CO-NH), 10,44 (s, 1H, -CO-NH), 10,48 (s, 1H, -CO-NH).

**2,5-Dibromterephthalsäure-Endgruppen (50):** Im ersten Schritt wurde 2,5 Dibromterephthalsäure (324 mg, 1 mmol) mit Oxalylchlorid (ca. 1 mL) über Nacht gerührt. Überschüssiges Oxalylchlorid wurde anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig NMP gelöst, und eine Lösung von **52** (0,5 g, 0,08 mmol) in 3 mL NMP wurde langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 1h gerührt und anschließend im zehnfachen Volumen Diethylether gefällt. Das Polymer wurde in der Zentrifuge abgetrennt und erneut mit Ether gewaschen. Anschließend wurde es in Chloroform gelöst, mit Bicarbonatlösung extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde es erneut gefällt und abgetrennt. Anschließend wurde es über präparative GPC aufgereinigt. Die Ausbeute betrug 200 mg (40 %). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,36 (s, 1H, ar), 7,75 (d, 2H ar), 7,97-8,04 (m, 30H, ar), 8,36 (s, 1H, ar), 10,44-10,52 (m, 8H, -CO-NH-).

**55:** Ausgehend von **59** wurde die Verbindung in drei Stufen hergestellt. Zunächst wurde **24** gemäß der allgemeinen Vorschrift 1 angebunden. Anschließend erfolgte Reduktion gem. der allgemeinen Vorschrift 2 und schließlich erneut ein Kupplungsschritt, in diesem Fall mit **8**. (1. **59** (5g, 2,02 mmol), **24** (1,87g, 5 Äq), DMA (1,29 mL), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL); 2. Pd/C/ (200 mg), DMF (80 mL), H<sub>2</sub> (8bar); 3. (bezogen auf 1g Ausgangspolymer), **8** (358 mg, 2 Äq), DMA 94,4 mg, 90 µL; Ausbeute 500 mg). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,82-8,25 (m, 29H, ar), 8,21 (d, 1H, ar), 8,25 (s, 1H, ar), 8, 37 (dd, 1H, ar), 10,40-10,60 (7H, -CO-NH).

**56, 57:** Die Synthese erfolgte gemäß den allgemeinen Vorschriften 1 und 2, ausgehend von **52**. In beiden Fällen erfolgte zunächst die Umsetzung mit **24**, anschließend die Reduktion und Kupplung mit den jeweiligen Säurechlorid. **56:** <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,88-8,16 (m, H ar), 8,27 (d, 7,7 Hz, 2 H), 8,39 (d, 8,5 Hz, 2 H), 10,49-10,89 (m, 9 H, >NH)., **57:** <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 7,86- 8,15 (m, H ar), 8,28 (d, 7,7 Hz, 2 H), 8,38 (d, 8,5 Hz, 2 H), 10,48-10,91 (m, 13 H, >NH).

**58:** Trimesoylchlorid (1,72 mg, 0,00065 mmol) wurde in DMF (172 µL) vorgelegt. Das Polymer **52** (140 mg, 0,024 mmol) wurde in DMF (5 mL) gelöst, mit DMA (2,6 µL, 0,02 mmol) versetzt und auf das Trimesoylchlorid gegeben. Anschließend wurde für 1h gerührt, wenig Wasser zugesetzt, die Lösung eingeeengt und über die präparative GPC das Polymer abgetrennt. Die Ausbeute betrug ca. 80 mg.

## ATRP

### Makroinitiator

Es wurden 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (5 Äq) in wenig trockenem NMP vorgelegt. Das Polymer wurde in wenig NMP gelöst und langsam unter Rühren in die Reaktionsmischung gegeben; wenn angegeben, wurde auch Dimethylanilin zugegeben. Es wurde für 2 h bei RT gerührt; anschließend wurde das Polymer in kaltem Diethylether gefällt, abgetrennt, erneut mit kaltem Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und gefriergetrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

**62:** (**59**: 1,9 g (0,77 mmol), BMPB 0,9 g, DMA: 0,5 mL, NMP: 4 mL, yield 98%), <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 2,03 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 3,23-3,73 (m, PEG), 4,36 (s, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 7,87 (d, J = 8,82 Hz, 2 H, ar), 7,93-8,03 (m, 14 H, ar), 10,11 (s, 1 H, -CO-NH), 10,45 (s, 2 H, -CO-NH) 10,48 (s, 1 H, -CO-NH). DMF-GPC: Mn: 3540, Mw: 3710, PDI = 1,05.

**63:** (**60**: 2 g (0,71 mmol), BMPB: 200 mg, DMA: 320 μL, NMP: 2 mL, yield 98%), <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 2,03 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 3,23-3,73 (m, PEG), 4,36 (s, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 7,87 (d, J = 8,82 Hz, 2 H, ar), 7,93-8,03 (m, 14 H, ar), 10,12 (s, 1 H, -CO-NH), 10,43- 10,49 (m, 6 H, -CO-NH). DMF-GPC: Mn=4330, Mw=4750, PDI = 1,08.

**64:** (**52**: 700 mg (0,12 mmol), BMPB: 805 mg (5 Äq), NMP 2 mL, yield > 95%): <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm= 2,03 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 3,23-3,73 (m, PEG), 4,36 (s, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 7,87 (d, J = 8,82 Hz, 2 H, ar), 7,93-8,03 (m, 14 H, ar), 10,12 (s, 1 H, -CO-NH), 10,43- 10,49 (m, 6 H, -CO-NH).

### Monomer

N-Isopropylacrylamid wurde direkt vor der Polymerisation aus N-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

### Allgemeine Vorschrift zur ATRP

ATR Polymerisationen wurden abhängig von der Menge des Monomers sowohl in DM-SO<sup>[150,151]</sup> als auch in Bulkmaterial durchgeführt. N-Isopropylacrylamid (NiPAM) und Makroinitiator wurden eingewogen und in ein Reaktionsgefäß überführt. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde der Kupferkatalysator eingewogen und ein Teflonrührstab hinzugegeben, bevor das Reaktionsgefäß mittels Septum verschlossen wurde. Nun wurde das Reaktionsgefäß mit Argon gespült und im Silikonölbad auf 90 °C erhitzt. War die Menge des NiPAM



nicht ausreichend, um eine niedrigviskose, gut rührbare Lösung zu bewirken, wurde wenig trockenes und entgastes DMSO zugegeben. Zum Start der Polymerisation wurde zuletzt der Ligand zugesetzt.

**65:** (**62**: 300 mg, 0,11 mmol, NiPAM: 900 mg 8,8 mmol, CuCl: 11 mg 0.11 mmol, PMDETA: 23  $\mu$ L, DMSO 2mL, 3 days, yield 400 mg),  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 0,8-1,2 (s, b, ca. 96 H, -CH<sub>3</sub>), 1,2-1,7 (30 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,75-2,15 (15 H, -CH-), 3,23-3,73 (m, PEG), 3,75-3,84(m, 15 H, -CH-), 4,38 (s, 2 H, PEG -CH<sub>2</sub>-), 7,0-7,5 (ca. 15 H, pNiPAM -CO-NH-), 7,93-8,05 (m, 28H, ar), 10,40-10,50 (m, 7H, -CO-NH). DMF-GPC: Mn: 4670, Mw: 5360, PDI: 1,15.

**66:** (**63**: 300 mg, 0,1 mmol, NiPAM: 1 g, 8 mmol, CuCl 10 mg, 0,1 mmol, PMDETA,: 23  $\mu$ L, DMSO 2 mL, 7 days yield 500 mg),  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ -ppm= 0,8-1,2 (s, b, ca. 280 H, -CH<sub>3</sub>), 1,2-1,7 (90 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,75-2,15 (45 H, -CH-), 3,23-3,73 (m, PEG), 3,75-3,84 (m, 45 H, -CH-), 4,38 (s, 2H, PEG -CH<sub>2</sub>-), 7,0-7,5 (ca. 45 H, pNiPAM -CO-NH-), 7,93-8,05 (m, 16H, ar), 10,40-10,50 (m, 4 H, -CO-NH). DMF-GPC: Mn = 4500, Mw = 5380, PDI= 1,20.

**67:** (**a**: **64**: 50 mg, 0,0088 mmol, NiPAM: 100 mg, 0,88 mmol, CuBr: >2,4 mg, 0,097 mmol, PMDETA: 5,6 mg, DMSO 1 mL; **b**: **64**: 60 mg, 0,01 mmol, NiPAM: 60 mg, 0,53 mmol, CuBr: >2,4 mg, 0,097 mmol, PMDETA: 5,6 mg, DMSO 1 mL; **c**: vrefPEG5kOPBA7MI: 60 mg, 0,01 mmol, NiPAM: 210 mg, 1,86 mmol, CuBr: >2,4 mg, 0,097 mmol, PMDETA: 5,6 mg; Ausbeuten **a**:  $\tilde{100}$  mg, **b**:  $\tilde{100}$  mg, **c**:  $\tilde{200}$  mg).

### N-(4-Nitrophenyl)terephthalsäure (71)

Terephthalsäure-Dichlorid (20,3g; 0,1 mol) wurde in Chloroform (150 mL) gelöst, freie ungelöste Terephthalsäure wurde durch Filtration abgetrennt und Dimethylanilin (30 mL) zur klaren Lösung hinzugegeben. Eine Lösung von 4-Nitroanilin (1,38 g) in Chloroform (100 mL) wurde über mehrere Stunden zu der tief rot gefärbten Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend dreimal mit Salzsäure (2N), Natriumbicarbonatlösung und abschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend die Hälfte des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer entfernt. Der nach 12 Std. Ruhen bei RT ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt. Es handelte sich um das reine Produkt; die Ausbeute an **71** betrug 45%. Durch Kühlen konnte weiterer Feststoff gewonnen werden, der durch mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser und Umkristallisation aus DMF aufgereinigt wurde.

Alternativ konnte das verunreinigte Produkt gereinigt werden, indem überschüssige Terephthalsäure bei ca. 400 °C unter Vakuum heraussublimiert wurde. Waren Spuren von DMF vorhanden, so bildeten sich bei der Sublimation große wohldefinierte Kristalle von **71**. Auf diese Weise konnte die Ausbeute um weitere 30% sauberes **71** gewonnen werden. MS(FD): m/z(%): 286,0 (100); calculated for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 286,06 (100). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=8,03 (s, 2H, ar), 8,05-8,13 (m, 6H, ar), 8,25 (d, J=9Hz, 2H, ar), 11,07 (s, 1H, -CON-H).

#### N-(4-Aminophenyl)terephthalsäure (**72**)

Die Reduktion von **71** (1.3 g) wurde in DMF durchgeführt (20 mL) mit einem gew.-% Pd als Pd/C (10%) (130 mg) und Wasserstoff (8 bar) für 24 h. Die Reaktionsmischung wurde durch Celite filtriert, es wurde eine tiefgelbe Lösung erhalten. Das Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer führte zu reinem **72** in quantitativer Ausbeute. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ber. C 65,62, H 4,72, N 10,93; gem. C 64,86, H 4,55, N 10,74. MS (FD): m/z (%) 256,2 (100); ber. 256,08 (100). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ-ppm=6,57 (d, J=9Hz, 2H, ar), 7,4 (d, 6 Hz, ar), 8,0-8,06 (2d, 4H, ar), 10,05 (s, 1H, -CON-H).

#### 4-[Chloro-(4-nitrophenylimino)methyl]benzoylchlorid/Imidoylchlorid-Dimer (**73**)

Es wurde **71** (5 g) vorgelegt und Thionylchlorid (30 mL) zugegeben. Die Suspension wurde mindestens 2 h unter Rückfluß gekocht, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Das Thionylchlorid wurde zum Großteil abdestilliert, das dreifache Volumen Petrolether wurde zugesetzt und der daraufhin entstandene gelbe Niederschlag rasch abfiltriert. Durch Kühlen des klaren Filtrats konnten zudem helle, gelbe Kristalle von **73** erhalten werden. Die Gesamtausbeute von **73** betrug 51%. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ber. C 52,04, H 2,50, N 8,67; gem. C 52,51, H 2,65, N 7,95. MS (FD): m/z (%): 322,1 (100), 323,1 (12), 324,1 (70); ber. 321,99 (100), 322,99 (12), 323,99 (64). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-ppm= 7,14 (d, J=9 Hz, 2H, ar), 8,24 (d, J=9 Hz, 2H, ar), 8,32 (d, J=9 Hz, 4H, ar).

#### Tetramer (**75**) über Zwischenprodukt (**74**)

Es wurde **71** (1.3 g) in trockenem NMP (14 mL) gelöst, Thionylchlorid (340 μL) wurde zugegeben, und die Mischung wurde für 2h unter Argon-Atmosphäre gerührt, **74** wurde in situ erhalten. DMA (580 μL) wurden der Lösung von **74** zugesetzt. Das Dimer **72** (1.0 g) wurde in trockenem NMP (10 mL) gelöst und langsam zur Reaktionsmischung getropft. Nach 2 h entstand ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Feststoff wurde mit kaltem NMP gewaschen, durch Zugabe von 50% H<sub>2</sub>O hydrolysiert, im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet und aus DMSO umkristallisiert. Die Ausbeute von reinem (**73**) betrug 86%. MS (FD): m/z (%): 524.3 (100); ber. für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 524,13 (100). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta$ -ppm= 7,79 (s, 4H, ar), 8,10 (m, 10H, ar), 8,31(d, 2H, ar), 10,44 (s, 1H, -CON-H), 10,45 (s, 1H, -CON-H), 10,97 (s, 1H, -CON-H).

### Imidoylchloride Tetramer (76)

Zu **75** (300 mg) wurde Thionylchlorid (10 mL) gegeben. Die Mischung wurde für 12 h unter Rückfluß gekocht, wonach sich der Großteil des Feststoffs gelöst hatte. Das Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand mit dem dreifachen Volumen an Petrolether versetzt. Der ungelöste Feststoff wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf -20 °C gekühlt, wodurch **76** (29%) als gelbe Reinsubstanz erhalten wurde. C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: ber. C 56,21, H 2,70, N 9,36; gem. C 56,25, H 2,67, N 9,25. MS (FD): m/z (%): 596,1 (100), 597,1 (38,52), 598,1 (59,79), 600,1 (47,16); ber. 597,99 (100), 597,00 (23), 596,00 (78.2%), 599,99 (47.9%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ -ppm= 7,15 (d, J=9 Hz, 2H, ar), 7,21 (m, 4H, ar), 8,23-8.36 (m, 10H, ar).

### Blockcopolymer-Synthese PEG-xPTA-NO<sub>2</sub>

Zwei Äquivalente des Imidoylchlorids **73** (2 Äq) wurden im minimalen Volumen trockenen DMFs gelöst, und zwei Äquivalente DMA wurden zugesetzt, wobei sich die gelbe Lösung orange färbte. Das Amino-terminierte Polymer PEG-xPTA-NH<sub>2</sub> (1 Äq.) wurde in trockenem DMF (Mengenangaben s.u.) gelöst und unter stetigem Rühren zugetropft. Alternativ konnte DMA auch zur Polymerlösung gegeben und die Mischung zur reinen Lösung des Imidoylchlorids getropft werden. Nach vollständiger Zugabe der Polymerlösung wurde die Reaktion für mindestens 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die niedermolekularen Bestandteile durch präparative GPC in DMF abgetrennt. Die Polymerfraktion wurde eingengt und in einer Mischung aus Chloroform, Aceton und Wasser (1:6:1 V/V/V) gelöst, um die Imidoylchloride zu hydrolysieren. Die Mischung wurde für 12 h gerührt, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Polymer im Vakuum getrocknet.

**77**: (**73**: 130 mg, DMA: 51  $\mu$ L, DMF: 5 mL, PEG-NH<sub>2</sub>: 1 g, yield: 80%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 7,93-8,07 (m, 6H, ar), 8,26 (d, J=9,2 Hz, 2H, ar), 8,68 (t, J=5,2 Hz, 1H, -CON-H), 10,87 (s, 1H, -CON-H).

**78**: (**73**: 30 mg, DMA: 12  $\mu$ L, DMF: 2 mL, **81**: 250 mg, yield: 93%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 7,76 (s, 4H, ar), 7,93-8,11 (m, 10H, ar), 8,27 (m, 2H, ar), 8,66 (t, J=5,0 Hz, 1H,-CON-H), 10,34 (s, 1H, -CON-H), 10,41 (s, 1H, -CON-H), 10,93 (s, 1H, -CON-H).

**79**: (**76**: 35 mg, DMA: 10  $\mu$ L, DMF: 2 mL, **81**: 150 mg, yield: 91%) oder (**73**: 35 mg, DMA: 15  $\mu$ L, DMF 2 mL, **82**: 200 mg, yield: 75%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 7,7-7,79 (m, 8H, ar), 7,90-8,12 (m, 14H, ar), 8,28 (d, 2H ar), 8,66 (t 1H, -CON-H), 10,34-10,43 (m, 4H,

-CON-H), 10,95 (s, 1H, -CON-H).

**80:** 40 mg, DMA: 10  $\mu$ L, NMP 2 mL, **82:** 75 mg, yield: 60%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 7,6-7,8 (m, 12H, ar), 7,90-8,13 (m, 18H, ar), 8,27 (d, 2H ar), 8,65 (t 1H, -CON-H), 10,33-10,44 (m, 6H, -CON-H), 10,94 (s, 1H, -CON-H).

### PEG-xPTA-NH<sub>2</sub>

Das Nitro-terminierte Polymer PEG-xPTA-NO<sub>2</sub> wurde in der minimalen Menge DMF gelöst. Pd/C (10%, 1 mol-% bezogen auf PEG-xPTA-NO<sub>2</sub>) wurde zugesetzt, und der Druckreaktor wurde mit H<sub>2</sub> (8 bar) befüllt. Die Reduktion wurde durch Probenentnahme in 1 h-Intervallen kontrolliert. Nach 1-3 h war die Reduktion i.d.R. vollständig, abhängig von der Oligomerlänge.

**81:**  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 6,55 (d, J=8,6 Hz, 2H, ar), 7,38 (d, 8,6 Hz, 2H, ar), 7,93-8,11 (m, 6H, ar), 8,64 (t, J=5,0, 1H, -CON-H), 9,96 (s, 1H, -CON-H).

**82:**  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ -ppm= 6,55 (d, J=8,2, Hz, 2H, ar), 7,38 (d, 8.2 Hz, 2H, ar), 7,76 (s, 4H, ar) 7,93-8.04 (m, 8H, ar), 8,66 (t, J=5,3, 1H, -CON-H), 10,01 (s, 1H, -CON-H), 10,33 (s, 1H, -CON-H), 10,36 (s, 1H, -CON-H).

---

# Literaturverzeichnis

- [1] Guru Snkar Rajan. *Polymer Data Handbook*, chapter Poly(p-benzamide), pages 279–287. Oxford University Press, Inc, Oxford, **1999**.
- [2] Brent D. Viers. *Polymer Data Handbook*, chapter Kevlar, pages 140–157. Oxford University Press, Inc, Oxford, **1999**.
- [3] Chatzi EG and Koenig JL. Morphology and Structure of Kevlar Fibers - A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 26(3-4):229–270, **1987**.
- [4] <http://www.dupont.com>.
- [5] <http://www.teijin.com>.
- [6] Louise Kwolek, Stephanie Winthrop, Morgan Paul, and Richard Sorenson Wayne. Process of making wholly aromatic polyamides, November **1962**.
- [7] G.S. Fielding-Russell. Estimation of the elastic modulus of fully aromatic polyamide fibers. *Text. Res. J.*, 41(10):861–4, **1971**.
- [8] Kevlar technical guide. <http://www.dupont.com>.
- [9] F Higashi and T Nishi. HIGH-Molecular-Weight Poly(para-Phenylene-terephthalamide) by CaCl<sub>2</sub> Promoted Direct Polycondensation with Thionyl Chloride in N-Methylpyrrolidone. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 26(12):3235–3240, NOV **1988**.
- [10] SM Aharoni, WB Hammond, JS Szobota, and D Masilamani. Reactions in the Presence of Organic Phosphites. 1. High-Temperature Amidation in the Absence of Solvents. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 22(10):2567–2577, **1984**.
- [11] SM Aharoni, WB Hammond, JS Szobota, and D Masilamani. Reactions in the Presence of Organic Phosphites. 2. Low-Temperature Amidation in Solvent. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 22(10):2579–2599, **1984**.

- [12] Yamazaki N and Matsumoto M and Higashi F. Studies on Reactions of N-Phosphonium Salts of Pyridines. 14. Wholly Aromatic Polyamides by Direct Polycondensation Reaction by Using Phosphites in Presence of Metal-Salts. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 13:1373–1380, **1975**.
- [13] Morgan PW. Synthesis and Properties of Aromatic and Extended Chain Polyamides. *Macromolecules*, 10:1381–1390, **1977**.
- [14] Mariani A, Mazzanti SLE, Russo S. Role of the reaction parameters in the direct synthesis of aromatic polyamides. *Can. J. Chem.*, 73:1960–1965, **1995**.
- [15] Aoki H and Coffin DR and Hancock TA and Harwood D and Lenk RS and Fellers JF and White JL. Synthesis, Characterization, Rheological, and Fiber Formation Studies of Para-Linked Aromatic Polyamides. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 65:29–40, **1978**.
- [16] Lenk RS and White JL and Fellers JF. Polyamide from Bisacid A2 and para-Phenylenediamine - Synthesis, Properties, and Fiber Formation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21:1543–1559, **1977**.
- [17] Takase M, Krigbaum WR, and Hacker H. Poly(para-Benzamide) - Magnetic-Field Orientation, Solvation, and Crystal-Crystal Transformations. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 24(5):1115–1119, **1986**.
- [18] Tashiro K, Kobayashi M, and Tadokoro H. Elastic-Moduli and Molecular-Structures of Several Crystalline Polymers, Including Aromatic Polyamides. *Macromolecules*, 10(2):413–420, **1977**.
- [19] MG Northolt. X-Ray-Diffraction Study of Poly(p-Phenylene Terephthalamide) Fibers. *Eur. Polym. J.*, 10(9):799–804, **1974**.
- [20] Tsvetkov VN. Structure and Properties of Rigid-Chain Polymer-Molecules in Solutions. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 21(11):2606–2623, **1979**.
- [21] Arpin M, Strazielle C, Weill G, and Benoit H. Optical Anisotropy of a Worm-Like Chain and its Application to Determination of Persistence Length in an Aromatic Polyamide. *Polymer*, 18(3):262–264, **1977**.
- [22] Arpin M and Strazielle C. Conformation of Aromatic Polyamides in Concentrated Sulfuric-Acid. 1. Study by Viscosity and Light-Scattering. *Macromol. Chem. Phys.*, 177(2):581–584, **1976**.
- [23] <http://www.freepatentsonline.com/>.

- [24] Hakim Mehenni, Helene Guillou, Christion Tessier, and Josee Brisson. Effect of chain ends on the structure of aramid oligomers. *Can. J. Chem.*, 86:7–19, **2008**.
- [25] R Abbel, H Frey, D Schollmeyer, and AFM Kilbinger. Soluble oligoaramide precursors - A novel class of building blocks for rod-coil architectures. *Chem. Eur. J.*, 11(7):2170–2176, MAR 18 **2005**.
- [26] TW Schleuss, R Abbel, M Gross, D Schollmeyer, H Frey, M Maskos, R Berger, and AFM Kilbinger. Hockey-Puck micelles from oligo(p-benzamide)-b-PEG rod-coil block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(18):2969–2975, **2006**.
- [27] A Mariani, O Monticelli, S Fiori, and S Russo. Relevance of purification procedures in the direct synthesis of poly(p-phenyleneterephthalamide) from its dimer. *E-Polymers*, NOV 2 **2003**.
- [28] C de Ruijter, WF Jager, J Groenewold, and SJ Picken. Synthesis and characterization of rod-coil poly(amide-block-aramid) alternating block Copolymers. *Macromolecules*, 39(11):3824–3829, MAY 30 **2006**.
- [29] C de Ruijter, WF Jager, LB Li, and SJ Picken. Lyotropic rod-coil poly(amide-block-aramid) alternating block Copolymers: Phase behavior and structure. *Macromolecules*, 39(13):4411–4417, JUN 27 **2006**.
- [30] Araichimani Arun and Reinoud J. Gaymans. Segmented Block Copolymers with Monodisperse Aramide End Segments. *Macromol. Chem. Phys.*, 209:854–863, JAN **2008**.
- [31] Tobias W. Schleuss, Dieter Schollmeyer, and Andreas F. M. Kilbinger. A precursor route to supramolecular oligo(p-phenylene terephthalamide) block Copolymers. *Macromol. Rapid Commun.*, 29(4):293–298, FEB 18 **2008**.
- [32] Pieter J. de Lange, Peter G. Akker, Edith Maeder, Shang-Lin Gao, Warawan Prasithphol, and Robert J. Young. Controlled interfacial adhesion of Twaron (R) aramid-fibres in composites by the finish formulation. *Compos. Sci. Technol.*, 67(10):2027–2035, AUG **2007**.
- [33] M. Davidovitz, A. Mittleman, I Roman, and G. Marom. *J. Mater Sci.*, 19:337, **1984**.
- [34] K. P. Kishore. Interlaminar shear of woven fabric kevlar-epoxy composites in three-point loading. *Mater. Sci. Eng. A*, 197:113–118, **1995**.
- [35] JJ Suay Anton, M Monleon Pradas, and JL Gomez Ribelles. Thermal and mechanical characterization of amine-epoxy/kevlar fibre composites. *Polym. Int.*, 48:1269–1276, **1999**.

- [36] S. J. Wu, T. K. Lin, J. X. Zhang, and S. S. Shyu. Properties of cyanate ester-cured epoxy/polyphenylene oxide blends as a matrix material for kevlar fiber composites. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 14(11):1423–1438, **2000**.
- [37] S. Saikrasun, T. Amornsakchai, C. Sirisinha, W. Meesiri, and S. Bualek-Limcharoen. Kevlar reinforcement of polyolefin-based thermoplastic elastomer. *Polymer*, 40:6437–6442, **1999**.
- [38] B. C. Ray. Assessment of mechanical behavior of kevlar/polyester composites after thermal shock conditioning. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21:1391–1392, **2002**.
- [39] W Qi, S Kaliaguine, and A Aitkadi. Catalytic Grafting - a new Technique for Polymer Fiber Composites 3. Polyethylene Plasma-Treated Kevlar(TM) Fibers Composites - Analysis of the Fiber Surface. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48(1):121–136, APR 5 **1993**.
- [40] GS Sheu and SS Shyu. Surface-Properties and Interfacial Adhesion Studies of Aramid Fibers Modified by Gas Plasmas. *Compos. Sci. Technol.*, 52(4):489–497, **1994**.
- [41] GS Sheu and SS Shyu. Surface Modification of Kevlar-149 Fibers by Gas Plasma Treatment 2. Improved Interfacial Adhesion to Epoxy-Resin. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 8(9):1027–1042, **1994**.
- [42] JR Brown and Z. Mathys. *J. Mater. Sci.*, 32:2599, **1997**.
- [43] D. J. Vaughan. The use of coupling agents to enhance the performance of aramid reinforced composites. *Polym. Eng. Sci.*, 18(2):167–169, **1978**.
- [44] M Breznick, J Banbaji, H Guttman, and G Marom. Surface-Treatment Technique for Aramid Fibers. *Polym. Commun.*, 28(2):55–56, FEB **1987**.
- [45] GS Sheu, TK Lin, SS Shyu, and JY Lai. Improvement of Adhesion of Kevlar Fiber to Epoxy by Chemical Modification. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 8(5):511–530, **1994**.
- [46] P.A. Tarantili and A.G. Andreopoulos. Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride-treated aramid fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 65(2):267–276, **1997**.
- [47] Walter J. Lee, James C. Seferis, and John C. Berg. Characterizing high performance composite processability with dynamic fiber wettability measurements. *Polym. Compos.*, p:36–41, **1988**.
- [48] L.Y. Jiang H. Tan, B. Liu Y. Huang, and K.C. Hwang. The effect of van der waals-based interface cohesive law on carbon nanotube-reinforced composite materials. *Compos. Sci. Technol.*, 67:2941–2946, **2007**.



- [49] M Lee, BK Cho, and WC Zin. Supramolecular structures from rod-coil block Copolymers. *Chem. Rev.*, 101(12):3869–3892, DEC **2001**.
- [50] MW Matsen and FS Bates. Origins of complex self-assembly in block Copolymers. *Macromolecules*, 29(23):7641–7644, NOV 4 **1996**.
- [51] V Abetz and A Ciferri ed. *Supramolecular Polymers*, chapter 6 - Assemblies in Complex Block Copolymer Systems, pages 215–262. Marcel Dekker Inc., New York, **2000**.
- [52] HA Klok and S Lecommandoux. Supramolecular materials via block Copolymer self-assembly. *Adv. Mater.*, 13(16):1217–1229, AUG 16 **2001**.
- [53] Gurel EE, Pasco ST, Karasz FE. Selective plasticization in electroluminescent block Copolymers. *Polymer*, 41:6969–6973, **2000**.
- [54] A Ciferri ed. *Supramolecular Polymers*, chapter 7 - Microstructure and Crystallization of Rigid-Coil Comblike Polymers and Block Copolymers. Marcel Dekker Inc., New York, **2000**.
- [55] L Leibler. theory of Microphase Separation in Block Co-Polymers. *Macromolecules*, 13(6):1602–1617, **1980**.
- [56] D Vernino, D Tirrell, and M Tirrell. Synthesis and Aggregation Behavior of Rod-Coil Diblock Copolymers. *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.*, 208(Part 2):268–PMSE, AUG 21 **1994**.
- [57] JT Chen, EL Thomas, CK Ober, and GP Mao. Self-assembled smectic phases in rod-coil block Copolymers. *Science*, 273(5273):343–346, JUL 19 **1996**.
- [58] JJLM Cornelissen, M Fischer, NAJM Sommer, and RJM Nolte. Helical superstructures from charged poly(styrene)-poly(isocyanodipeptide) block Copolymers. *Science*, 280(5368):1427–1430, MAY 29 **1998**.
- [59] JL David, SP Gido, and BM Novak. Synthesis and characterization of rodcoil diblocks comprised of thermally labile polyguanidine and polystyrene segments. *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.*, 216(Part 3):U26, AUG 23 **1998**.
- [60] B Francois and XF Zhong. Synthesis, Characterization and Doping of Soluble Diblock and Triblock Copolymers Including Polyparaphenylene Sequences. *Synth. Met.*, 41(3):955–958, MAY 6 **1991**.
- [61] T Olinga and B Francois. Synthesis of Soluble Polystyrene-Graft-Polythiophene Comb-Like Copolymers - A New Precursor for Polythiophene Film Preparation. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12(10):575–582, OCT **1991**.

- [62] T Olinga and B Francois. Soluble Block and Graft Polystyrene-Polythiophene Copolymers. *J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol.*, 89(5):1079–1084, MAY **1992**.
- [63] B Francois and T Olinga. Polystyrene-Polythiophene Block-Copolymers (PS-PT) Synthesis, Characterization and Doping. *Synth. Met.*, 57(1):3489–3494, APR 12 **1993**.
- [64] SA Jenekhe and XL Chen. Self-assembled aggregates of rod-coil block Copolymers and their solubilization and encapsulation of fullerenes. *Science*, 279(5358):1903–1907, MAR 20 **1998**.
- [65] M Lee, BK Cho, YS Kang, and WC Zin. Hydrogen-bonding-mediated formation of supramolecular rod-coil copolymers exhibiting hexagonal columnar and bicontinuous cubic liquid crystalline assemblies. *Macromolecules*, 32(25):8531–8537, **1999**.
- [66] A Ciferri ed. *Supramolecular Polymers*, chapter 1 - Mechanism of Supramolecular Polymerizations. Marcel Dekker Inc., New York, **2000**.
- [67] JT Chen, EL Thomas, CK Ober, and SS Hwang. Zigzag Morphology of a Poly(Styrene-*b*-Hexyl Isocyanate) Rod Coil Block-Copolymer. *Macromolecules*, 28(5):1688–1697, FEB 27 **1995**.
- [68] HA Klok, JF Langenwalter, and S Lecommandoux. Self-assembly of peptide-based diblock oligomers. *Macromolecules*, 33(21):7819–7826, OCT 17 **2000**.
- [69] Tu YF, Wan XH, Zhang D, Zhou QF, and Wu C. Self-assembled nanostructure of a novel coil-rod diblock Copolymer in dilute solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(41):10201–10205, OCT 18 **2000**.
- [70] DM Vriezema, J Hoogboom, K Velonia, K Takazawa, PCM Christianen, JC Maan, AE Rowan, and RJM Nolte. Vesicles and Polymerized vesicles from thiophene-containing rod-coil block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(7):772–776, **2003**.
- [71] F Checot, A Brulet, J Oberdisse, Y Gnanou, O Mondain-Monval, and S Lecommandoux. Structure of polypeptide-based diblock Copolymers in solution: Stimuli-responsive vesicles and micelles. *Langmuir*, 21(10):4308–4315, MAY 10 **2005**.
- [72] J Rodriguez-Hernandez and S Lecommandoux. Reversible inside-out micellization of pH-responsive and water-soluble vesicles based on polypeptide diblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(7):2026–2027, FEB 23 **2005**.
- [73] EG Bellomo, MD Wyrsta, L Pakstis, DJ Pochan, and TJ Deming. Stimuli-responsive polypeptide vesicles by conformation-specific assembly. *Nat. Mater.*, 3(4):244–248, APR **2004**.

- [74] P Leclere, A Calderone, D Marsitzky, V Francke, Y Geerts, K Mullen, JL Bredas, and R Lazzaroni. Highly regular organization of conjugated Polymer chains via block Copolymer self-assembly. *Adv. Mater.*, 12(14):1042–1046, JUL 19 **2000**.
- [75] SA Jenekhe and XL Chen. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block Copolymers. *Science*, 283(5400):372–375, JAN 15 **1999**.
- [76] SI Stupp, V LeBonheur, K Walker, LS Li, KE Huggins, M Keser, and A Amstutz. Supramolecular materials: Self-organized nanostructures. *Science*, 276(5311):384–389, APR 18 **1997**.
- [77] Semenov AN and Vasilenko SV. Theory of Nematic Smectic-A Transition in a Melt of Macromolecules Consisting of Rigid and Flexible Blocks. *Zhurnal Eksperimentalnoi Teoreticheskoi Fiziki*, 90(1):124–140, JAN **1986**.
- [78] Williams DRM and Fredrickson GH. Cylindrical Micelles in Rigid-Flexible Diblock Copolymers. *Macromolecules*, 25(13):3561–3568, JUN 22 **1992**.
- [79] Schick M Muller M. Ordered phases in rod-coil diblock Copolymers. *Macromolecules*, 29(27):8900–8903, **1996**.
- [80] ER Zubarev, MU Pralle, ED Sone, and SI Stupp. Self-assembly of dendron rodcoil molecules into nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(17):4105–4106, MAY 2 **2001**.
- [81] LY Jin, JH Ahn, and M Lee. Shape-persistent Macromolecular disks from reactive supramolecular rod bundles. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(39):12208–12209, OCT 6 **2004**.
- [82] M Lee, CJ Jang, and JH Ryu. Supramolecular reactor from self-assembly of rod-coil molecule in aqueous environment. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(26):8082–8083, JUL 7 **2004**.
- [83] APHJ Schenning, AFM Kilbinger, F Biscarini, M Cavallini, HJ Cooper, PJ Derrick, WJ Feast, R Lazzaroni, P Leclere, LA McDonell, EW Meijer, and SCJ Meskers. Supramolecular organization of alpha,alpha'-disubstituted sexithiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(7):1269–1275, FEB 20 **2002**.
- [84] Tobias Schleuß. Untersuchungen an neuartigen Rod-Coil Copolymeren mit dem Rasterkraftmikroskop, Mai **2005**. Diplomarbeit.
- [85] George Odian. *Principles of Polymerization, Third Edition*. John Wiley & Sons Inc., New York, **1991**.

- [86] HL Zhang, XY Sun, XY Wang, and QF Zhou. Synthesis of a novel ABC triblock Copolymer with a rigid-rod block via atom transfer radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, 26(5):407–411, MAR 4 **2005**.
- [87] Nam-Keun Oh, Wang-Cheol Zin, Jun-Hwan Im, and Myongsoo Lee. Self-assembly of ABC coil-rod-coil triblock molecules with perforated lamellar mesophases. *Polymer*, 47(15):5275–5286, JUL 12 **2006**.
- [88] K Xu, Y Wang, RK Bai, WQ Lu, and CY Pan. Synthesis of amphiphilic rod-coil ABC triblock Copolymers with oligo(para-phenyleneethynylene) as the middle rigid block. *Polymer*, 46(18):7572–7577, AUG 23 **2005**.
- [89] HM Konig, R Abbel, D Schollmeyer, and AFM Kilbinger. Solid-phase synthesis of oligo(p-benzamide) foldamers. *Org. Lett.*, 8(9):1819–1822, APR 27 **2006**.
- [90] Helms B., Mynar J.L., Hawker C.J., and J.M.J. Frechet. Dendronized linear polymers via "click chemistry". *J. Am. Chem. Soc.*, 126(46):15020–15021, **2004**.
- [91] Hannah M. Koenig, Tatiana Gorelik, Ute Kolb, and Andreas F. M. Kilbinger. Supramolecular PEG-co-oligo(p-benzamide)s prepared on a peptide synthesizer. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(3):704–708, JAN 24 **2007**.
- [92] Johannes Klos, Frederik Wurm, Hannah M. Konig, and Andreas F. M. Kilbinger. Automated large-scale synthesis of supramolecular oligo(p-benzamide) block Copolymers. *Macromolecules*, 40(22):7827–7833, OCT 30 **2007**.
- [93] U Edlund and AC Albertsson. Degradable Polymer microspheres for controlled drug delivery. *Degradable Aliphatic Polyesters*, 157:67–112, **2002**.
- [94] Cayuela J, Bounor-Legare V, Cassagnau P, and Michel A. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated with titanium n-propoxide or titanium phenoxide. *Macromolecules*, 39:1338–1346, **2006**.
- [95] Kricheldorf HR, Behnken G, and Schwarz G. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone via the bismuth-2-mercaptoethanol complex. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44:3175–3183, **2006**.
- [96] Penczek S Kowalski A, Duda A. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(ii) octoate, 1 polymerization of epsilon-caprolactone. *Macromol. Rapid Commun.*, 19:567–572, **1998**.
- [97] Kricheldorf, HR. Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere*, 43:49–54, **2001**.

- [98] Maurice Morton. *Anionic Polymerization: Principles and Practice*. Academic Press Inc, **1983**.
- [99] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, and Pitsikalis M. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38:3211–3234, **2000**.
- [100] Wang JS and Matyjaszewski K. Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a cu(i)cu(ii) redox process. *Macromolecules*, 28:7901–7910, **1995**.
- [101] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, and Higashimura T. Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28:1721–1723, **1995**.
- [102] Tsarevsky N. V. and Pintauer T. and Matyjaszewski K. Deactivation Efficiency and Degree of Control over Polymerization in ATRP in Protic Solvents. *Macromolecules*, 37, **2004**.
- [103] Xia J. and Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization using AIBN as the Initiator. *Macromolecules*, 30, **1997**.
- [104] Li M. and Matyjaszewski K. Reverse Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion. *Macromolecules*, 36, **2003**.
- [105] Jakubowski W. and Matyjaszewski K. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 38, **2005**.
- [106] Min K. et al. Preparation of HomoPolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using Activators Generated by Electron Transfer (AGET). *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**.
- [107] Jakubowski W. and Min K. and Matyjaszewski K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, 39, **2006**.
- [108] <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/>.
- [109] Poli, R. Relationship between one-electron transition-metal reactivity and radical Polymerization processes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:5058–5070, **2006**.

- [110] Binnig G, Quate CF, and Gerber C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, MAR 3 **1986**.
- [111] Scanning probe microscopy training notebook, **2000**.
- [112] S.N. Magonov. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, chapter Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers, pages 7432–7491. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**.
- [113] Ludwig Reimer, editor. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Springer, Berlin, **1997**.
- [114] Smith RW and Bryg V. Staining Polymers for microscopical examination. *Rubber Chem. Technol.*, 79, **2006**.
- [115] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kuebel, M. T. Otten, and D. Hubert. Towards automated diffraction tomography: Part I - Data acquisition. *Ultramicroscopy*, 107(6-7):507–513, JUN-JUL **2007**.
- [116] Zeeh B. Hesse M., Meier H. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, New York, **2002**.
- [117] Sommer W., Gottwald J., Demco D.E., and Spiess H.W. Dipolar heteronuclear multiple-quantum nmr-spectroscopy in rotating solids. *J. Magn. Reson., Ser. A*, 113:131–134, **1995**.
- [118] Grell J., Bernstein J., and Tinhofer G. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns: some mathematical concepts. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, 55(6):1030–1043, Dec **1999**.
- [119] AD Delman, AA Stein, and BB Simms. Synthesis and Thermal Stability of Structurally Related Aromatic Schiff Bases and Acid Amides. *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, 1(A1):147–178, **1967**.
- [120] Ralston Hoerr. The solubilities of the normal saturated fatty acids. ii. *J. Org. Chem*, 9:329–337, **1944**.
- [121] Hideya Yuasa, Naofusa Miyagawa, Takuhiro Izumi, Masatoshi Nakatani, Masayuki Izumi, and Hironobu Hashimoto. Hinge sugar as a movable component of an excimer fluorescence sensor. *Org. Lett.*, 6(9):1489–1492, **2004**.
- [122] H. J. Galla and E. Sackmann. Chemically induced phase separation in mixed vesicles containing phosphatidic acid. optical study. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(14):4114–4120, **1975**.

- [123] Sung Kuk Kim, Seoung Ho Lee, Ji Yeon Lee, Jin Yong Lee, Richard A. Bartsch, and Jong Seung Kim. An excimer-based, binuclear off switchable calix[4]crown chemosensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(50):16499–16506, **2004**.
- [124] Helga Seyler, Elena Berger-Nicoletti, and Andreas F. M. Kilbinger. Rod-coil copolymers from oligo(p-benzamide) foldamers. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*, 17(19):1954–1957, 2007.
- [125] R Abbel, T Schleuss, H Frey, R Berger, U Rietzler, and AFM Kilbinger. Supramolecular organization of oligo-aramide rod-coil-block-Copolymers in solution. *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.*, 229(Part 2):U916–U917, MAR 13 **2005**.
- [126] et al. Branca, C. Conformational distribution of poly(ethylene oxide) in molten phase and in aqueous solution by quasi-elastic and inelastic light scattering. *J. Phys. Cond. Mat.*, 10(45):10141–10157, **1998**.
- [127] Christopher Y. Li, Michael J. Birnkrant, Lalgudi V. Natarajan, Vincent P. Tondiglia, Pamela F. Lloyd, Richard L. Sutherland, and Timothy J. Bunning. Polymer crystallization/melting induced thermal switching in a series of holographically patterned bragg reflectors. *Soft Matter*, 1(3):238–242, **2005**.
- [128] Qinqwen Wendy Yuan. *Polymer Data Handbook*, chapter Poly(ethylene oxide), pages 542–552. Oxford University Press, Inc, Oxford, **1999**.
- [129] Katja Loos, Alexander Boker, Heiko Zettl, Mingfu Zhang, Georg Krausch, and Axel H. E. Muller. Micellar aggregates of amylose-block-polystyrene rod coil block copolymers in water and thf. *Macromolecules*, 38(3):873–879, 2005.
- [130] Marc Eberhardt and Patrick Theato. Raft polymerization of pentafluorophenyl methacrylate: Preparation of reactive linear diblock copolymers. *Macromol. Rapid Commun.*, 26(18):1488–1493, **2005**.
- [131] M. Heskins and J. E. Guillet. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1(A2):1441–1455, **1968**.
- [132] Marc Eberhardt, Nadine Metz, and Patrick Theato. Synthesis of active ester polymers and block copolymers via controlled radical polymerization. *Polymer Preprints*, 46(1):100–101, **2005**.
- [133] M.B. Gillies, K. Matyjaszewski, P.-O. Norrby, T. Pintauer, R. Poli, and P. Richard. A dft study of r-x bond dissociation enthalpies of relevance to the initiation process of atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 36(22):8551–8559, **2003**.

- [134] Xingping Qiu, Mei Li, Chi Man Simon Kwan, and Chi Wu. Light-scattering study of the coil-to-globule transition of linear poly(N-isopropylacrylamide) ionomers in water). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(9):1501–1506, **1998**.
- [135] Chun-Yan Hong, Ye-Zi You, and Cai-Yuan Pan. Synthesis and characterization of well-defined diblock and triblock copolymers of poly(n-isopropylacrylamide) and poly(ethylene oxide). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42(19):4873–4881, **2004**.
- [136] Wangqing Zhang, Linqi Shi, Kai Wu, and Yingli An. Thermoresponsive micellization of poly(ethyleneglycol)-b-poly(n-isopropylacrylamide) in water. *Macromolecules*, 38(13):5743–5747, **2005**.
- [137] Hongwei Chen, Weiwei Li, Hui Zhao, Jiangang Gao, and Qijin Zhang. Thermo-induced formation of physical cross-linking points of pnipam-g-peo in semidilute aqueous solutions. *J. Coll. Interf. Sci.*, 298:991–995, **2006**.
- [138] Wangqing Zhang, Xiaowei Jiang, Zhenping He, Dean Xiong, Peiwen Zheng, Yingli An, and Linqi Shi. Thermoresponsive core-shell-corona micelles of poly(ethyleneglycol)-b-poly(n-isopropylacrylamide)-b-polystyrene. *Polymer*, 41:8203–8209, **2006**.
- [139] Ye-Zi You and David Oupick. Synthesis of temperature-responsive heterobifunctional block copolymers of poly(ethylene glycol) and poly(n-isopropylacrylamide). *Biomacromolecules*, 8(1):98–105, **2007**.
- [140] Stefan Bekiranov, Robijn Bruinsma, and Philip Pincus. Solution behavior of polyethylene oxide in water as a function of temperature and pressure. *Phys. Rev. E*, 55(1):577–585, Jan **1997**.
- [141] E.E. Dormidontova. Role of competitive peo-water and water-water hydrogen bonding in aqueous solution peo behavior. *Macromolecules*, 35(3):987–1001, **2002**.
- [142] Jingyi Rao, Zhaofeng Luo, Zhishen Ge, Hao Liu, and Shiyong Liu. Schizophrenic micellization associated with coil-to-helix transitions based on polypeptide hybrid double hydrophilic rod-coil diblock copolymer. *Biomacromolecules*, 8:3871–3878, **2007**.
- [143] Chengming Li, Niklaas J. Buurma, Ihtshamul Haq, Colin Turner, Steven P. Armes, Valeria Castelletto, Ian W. Hamley, and Andrew L. Lewis. Synthesis and characterization of biocompatible, thermoresponsive abc and aba triblock copolymer gelators. *Langmuir*, 21(24):11026–11033, **2005**.
- [144] Bosshard HH, Mory R, Schmid M, and Zollinger H. Eine Methode zur katalysierten Herstellung von Carbonsäure und Sulfosäure-Chloriden mit Thionylchlorid. *Helv. Chim. Acta*, 42(5):1653–1658, **1959**.



- [145] Mongondry P, Bonnans-Plaisance C, Jean M, and Tassin JF. Mild synthesis of aminopoly (ethylene glycol)s. Application to steric stabilization of clays. *Macromol. Rapid Commun.*, 24(11):681–685, JUL 25 **2003**.
- [146] D.J.A. Schedler, J. Li, and B. Ganem. Reduction of secondary carboxamides to imines. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(12):4115–4119, **1996**.
- [147] David J. A. Schedler, Alexander G. Godfrey, and Bruce Ganem. Reductive deoxygenation by cp2zrhcl: Selective formation of imines via zirconation/hydrozirconation of amides. *Tetrahedron Letters*, 34(32):5035–5038, **1993**.
- [148] Butt H.J., Graf K., and Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [149] F. M. Serry. Improving the accuracy of afm force measurements: The thermal tune solution to the cantilever spring constant problem. *Veeco Application Notes*, **2005**.
- [150] Monge S, Darcos V, and Haddleton DM. Effect of dmsO used as solvent in copper mediated living radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42:6299–6308, **2004**.
- [151] Iovu M, Maithufi N, and Mapolie S. Copper-mediated atRP of methyl methacrylate in polar solvents using a bifunctional pyridinal diimine ligand. *Macromolecular Symposia*, 193:209–226, **2003**.



---

# Publikationen

A precursor route to supramolecular oligo(*p*-phenylene terephthalamide) block copolymers; Tobias W. Schleuss, Dieter Schollmeyer, Andreas F. M. Kilbinger *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 293

Hockey puck-micelles from oligo(*p*-benzamide)-*b*-PEG rod-coil block copolymers; Schleuss, T.W.; Abbel, R.; Gross, M.; Schollmeyer, D.; Frey, H.; Maskos, M.; Berger, R.; Kilbinger, A.F.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2969; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3036

Well defined nano structures by self assembly of oligo(*p*-benzamide) based rod-coil copolymers from dilute solution; Schleuss, T.W.; Berger, R.; Kilbinger, A.F.M. *PMSE Preprints* **2006**, *95*, 807

Synthesis and superstructures of novel linear and linear-hyperbranched amphiphilic block copolymers; Lopez-Villanueva, F.-J.; Barriau, E.; Schleuss, T.W.; Berger, R.; Kilbinger, A.F.M.; Frey, H. *PMSE Preprints* **2006**, *95*, 780

Oligo(*p*-benzamide)s: Versatile synthons for nanoscale organization of polymers; Schleuss, T.W.; König, H.M.; Seyler, H.; Gross, M.; Maskos, M.; Berger, R.; Kilbinger, A.F.M. *Abstracts of Papers*, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, **2006** (2006), PMSE-141

Nano-Objekt Knäuel-Blockcopolymer; Tobias W. Schleuss, Hannah M. König, Michael Groß, Michael Maskos, Holger Frey, Rüdiger Berger, Andreas F. M. Kilbinger, *Makromolekulares Kolloquium, Freiburg* (Februar **2006**) ausgezeichnet mit dem Wiley-Posterpreis

Polymer objects based on oligo-(benzamide)s - from sequential synthesis to supramolecular design Synthesis and Supramolecular structures, Tobias W. Schleuss, Rüdiger Berger, Andreas F. M. Kilbinger *Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Mainz* September **2006**

Hockey puck-micelles from oligo(*p*-benzamide)-*b*-PEG rod-coil block copolymers; To-

bias W. Schleuss, R. Abbel, Nadine Metz, M. Gross, M. Maskos, D. Schollmeyer, Patrick Theato, Rüdiger Berger, Andreas F.M. Kilbinger, *Tagung des SFB625* **2006**

Neue Synthesewege für Oligo(p-benzamid) Blockcopolymer; H. M. König, T. W. Schluß, M. Groß, M. Maskos, H. Frey, R. Berger, A.F.M. Kilbinger, *Tagung des Materialwissenschaftlichen Forschungszentrums der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* **2006**

Rod-length dependent aggregation in a series of oligo(p-benzamide)-block-poly(ethylene glycol) rod-coil copolymers; Abbel, R.; Schluß, T.W.; Frey, H.; Kilbinger, A.F.M. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2067

Solution organization of oligoaramide rod-coil block-copolymers; Kilbinger, A.; Schleuss, T.; Abbel, R.; Frey, H.; Schollmeyer, D.; Berger, R.; Rietzler, U., *Makromolekulares Kolloquium Freiburg*, 24.-26. February **2005**

Supramolecular organization of oligo-aramide rod-coil-block-copolymers in solution; Abbel, R.; Schleuss, T.; Frey, H.; Berger, R.; Rietzler, U.; Kilbinger, A. F. M. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, *POLY-069*, March 13-17, **2005**



