

„DÜNNE, MULTI-SENSITIVE HYDROGELSCHICHTEN AUS  
PHOTOVERNETHAREN BLOCKCOPOLYMEREN“

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Katja Kretschmer

geboren am 06.04.1979 in Görlitz

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Adler  
Prof. Dr. Andrzej Dworak  
Prof. Dr. Christo Tsvetanov

Eingereicht am: 08. September 2005

Tag der Verteidigung: 10. November 2005

*Meinen Eltern*

---

**INHALTSVERZEICHNIS**

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b><u>EINLEITUNG</u></b>                                | <b>1</b>  |
| 1.1      | PROBLEMSTELLUNG   | 1         |
| 1.2      | AUFGABENSTELLUNG  | 3         |
| <b>2</b> | <b><u>THEORETISCHER TEIL</u></b>                        | <b>5</b>  |
| 2.1      | SENSITIVE POLYMERE                                      | 5         |
| 2.1.1    | ALLGEMEINES   | 5         |
| 2.1.2    | TEMPERATUR-SENSITIVITÄT                                 | 6         |
| 2.1.3    | PH-SENSITIVITÄT   | 7         |
| 2.1.4    | BEISPIELE AUSGEWÄHLTER SENSITIVER POLYMERE              | 8         |
| 2.2      | BLOCKCOPOLYMERE   | 13        |
| 2.2.1    | ALLGEMEINES   | 13        |
| 2.2.2    | SELBSTORGANISATION VON BLOCKCOPOLYMEREN                 | 14        |
| 2.2.3    | SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN                           | 16        |
| 2.2.4    | ANWENDUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN                          | 18        |
| 2.3      | SYNTHESE DEFINIERTER POLYMERE                           | 18        |
| 2.3.1    | DEFINIERTE POLYMERE                                     | 18        |
| 2.3.2    | IONISCHE POLYMERISATION                                 | 18        |
| 2.3.3    | KONTROLLIERT RADIKALISCHE POLYMERISATION                | 21        |
| 2.4      | POLYMERGELE   | 32        |
| 2.4.1    | ALLGEMEINES   | 32        |
| 2.4.2    | PHOTOCHEMISCHE VERNETZUNG                               | 33        |
| 2.4.3    | QUELLVERHALTEN  | 40        |
| 2.5      | CHARAKTERISIERUNG DES QUELLVERHALTENS VON POLYMERFILMEN | 41        |
| 2.5.1    | ELLIPSOMETRIE   | 41        |
| 2.5.2    | „SURFACE PLASMON RESONANCE“-SPEKTROSKOPIE               | 43        |
| 2.6      | ANWENDUNG SENSITIVER POLYMERE UND POLYMERGELE           | 47        |
| 2.7      | FAZIT   | 48        |
| <b>3</b> | <b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>                      | <b>49</b> |
| 3.1      | VERWENDETE METHODEN UND CHEMIKALIEN                     | 49        |
| 3.1.1    | METHODEN  | 49        |
| 3.1.2    | CHEMIKALIEN   | 49        |

---

---

|               |   |            |
|---------------|---|------------|
| <b>3.2</b>    | <b>SYNTHESE VON NIEDERMOLEKULAREN VERBINDUNGEN</b>                  | <b>52</b>  |
| 3.2.1         | CHROMOPHORE   | 52         |
| 3.2.2         | HAFTVERMITTLER  | 65         |
| 3.2.3         | INITIATOREN FÜR DIE „NITROXIDE-MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION“     | 67         |
| <b>3.3</b>    | <b>SYNTHESE VON POLYMEREN</b>                                       | <b>80</b>  |
| 3.3.1         | FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION                                   | 81         |
| 3.3.2         | POLYMERISATION MITTELS „ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION“       | 83         |
| 3.3.3         | POLYMERISATION MITTELS „NITROXIDE-MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION“  | 90         |
| <b>3.4</b>    | <b>SCHICHTPRÄPARATION UND -CHARAKTERISIERUNG</b>                    | <b>95</b>  |
| <b>4</b>      | <b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>                                    | <b>100</b> |
| <hr/>         |   |            |
| <b>4.1</b>    | <b>SYNTHESE VON NIEDERMOLEKULAREN VERBINDUNGEN</b>                  | <b>100</b> |
| 4.1.1         | CHROMOPHORE   | 100        |
| 4.1.2         | HAFTVERMITTLER  | 106        |
| 4.1.3         | INITIATOREN   | 108        |
| <b>4.2</b>    | <b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON POLYMEREN</b>                 | <b>113</b> |
| 4.2.1         | COPOLYMERE MITTELS FREIER RADIKALISCHER POLYMERISATION              | 113        |
| 4.2.2         | BLOCKCOPOLYMERE MITTELS „ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION“      | 117        |
| 4.2.3         | BLOCKCOPOLYMERE MITTELS „NITROXIDE-MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION“ | 123        |
| <b>4.3</b>    | <b>CHARAKTERISIERUNG DER QUELLEIGENSCHAFTEN DER POLYMERFILME</b>    | <b>132</b> |
| 4.3.1         | UV-VERNETZUNG   | 132        |
| 4.3.2         | STRUKTURIERBARKEIT  | 133        |
| 4.3.3         | „SURFACE PLASMON RESONANCE“-SPEKTROSKOPIE                           | 136        |
| 4.3.4         | ELLIPSOMETRIE   | 159        |
| 4.3.5         | TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE                                  | 162        |
| <b>5</b>      | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>                                 | <b>164</b> |
| <hr/>         |   |            |
| <b>5.1</b>    | <b>ZUSAMMENFASSUNG</b>  | <b>164</b> |
| <b>5.2</b>    | <b>AUSBLICK</b>   | <b>167</b> |
| <b>6</b>      | <b>LITERATURVERZEICHNIS</b>   | <b>169</b> |
| <hr/>         |   |            |
| <b>ANHANG</b> |   | <b>A1</b>  |

---

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

|               |   |
|---------------|---|
| AAm           | Acrylamid   |
| AFM           | Atomic Force Microscopy   |
| AIBN          | $\alpha, \alpha'$ -Azoisobutyronitril                                     |
| AMPSA         | 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure                                   |
| AS            | Acrylsäure  |
| ATR           | Attenuated Total Reflection   |
| ATRA          | Atom Transfer Radical Addition  |
| ATRP          | Atom Transfer Radical Polymerization                                      |
| -b-           | -block-   |
| BIBB          | Bromisobutyrylbromid  |
| Boc           | <i>tert</i> -Butylcarbonyl-Gruppe   |
| bpy           | Bipyridyl   |
| <i>n</i> BuAc | <i>n</i> -Butylacrylat  |
| <i>t</i> BuMA | <i>tert</i> -Butylmethacrylat   |
| CPC           | Chlorpropionylchlorid   |
| CRP           | Controlled Radical Polymerization   |
| D             | Polydispersität   |
| DCC           | <i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid                                      |
| DEAAm         | <i>N,N</i> -Diethylacrylamid  |
| DEPN          | <i>N-tert</i> -Butyl-1-diethylphosphon-2,2-dimethylpropylnitroxyl-Radikal |
| DMAAm         | <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid   |
| DMAP          | <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin  |
| DMF           | Dimethylformamid  |
| DEAEMA        | <i>N,N</i> -Diethylaminoethylmethacrylat                                  |
| DMAEMA        | <i>N,N</i> -Dimethylaminoethylmethacrylat                                 |
| DMI           | Dimethylmaleinimid-Gruppe   |
| DMIA          | Dimethylmaleinimidethylacrylat  |
| DMIAAm        | Dimethylmaleinimidethylacrylamid  |
| DMIMA         | Dimethylmaleinimidethylmethacrylat  |
| DMMAPS        | <i>N,N</i> -Dimethyl(methacryloylethyl)-ammoniumpropansulfonat            |
| DNA           | Desoxyribonucleinsäure  |
| DOP           | Diethylphtalat  |
| DPE           | Diphenylether   |
| DSC           | Differential Scanning Calorimetry   |
| EDC           | <i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid            |
| FTIR          | Fourier Transformed Infrared Spectroscopy                                 |
| -g-           | -graft-   |
| GPC           | Gelpermeationschromatographie   |

---

|                        |  |
|------------------------|--|
| GTP                    | Group Transfer Polymerization                            |
| HCl                    | Salzsäure  |
| HEMA                   | 2-Hydroxyethylmethacrylat                                |
| i. Vak.                | Im Vakuum  |
| LCST                   | Lower Critical Solution Temperature                      |
| LFRP                   | Living Free Radical Polymerization                       |
| MAS                    | Methacrylsäure   |
| Me <sub>4</sub> Cyclam | 1,4,8,11-Tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecan    |
| MEK                    | Methylethylketon (2-Butanon)                             |
| Me <sub>6</sub> TREN   | Tris-(2-dimethylaminoethyl)amin                          |
| MMA                    | Methylmethacrylat  |
| M <sub>n</sub>         | zahlenmittleres Molekulargewicht                         |
| NASI                   | <i>N</i> -Acryloylsuccinimid                             |
| NIPAAm                 | <i>N</i> -Isopropylacrylamid                             |
| NMP                    | Nitroxide-Mediated Process                               |
| NMR                    | “Nuclear Magnetic Resonance”-Spektroskopie               |
| NMRP                   | Nitroxide-Mediated Radical Polymerization                |
| OWS                    | Optical Waveguide Spectroscopy                           |
| PAS                    | Poly(acrylsäure)   |
| PAMPSA                 | Poly(2-acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure)            |
| <i>Pt</i> BuMA         | Poly( <i>tert</i> -butylmethacrylat)                     |
| PDEAAm                 | Poly( <i>N,N</i> -diethylacrylamid)                      |
| PDMAAm                 | Poly( <i>N,N</i> -dimethylacrylamid)                     |
| PDEAEMA                | Poly( <i>N,N</i> -diethylaminoethylmethacrylat)          |
| PDMAEMA                | Poly( <i>N,N</i> -dimethylaminoethylmethacrylat)         |
| PEG                    | Poly(ethylenglykol)                                      |
| PEO                    | Poly(ethylenoxid)  |
| PHEMA                  | Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)                          |
| PMAS                   | Poly(methacrylsäure)                                     |
| PMMA                   | Poly(methylmethacrylat)                                  |
| PNIPAAm                | Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)                      |
| POM                    | Poly(oxymethylen)  |
| PP                     | Poly(propylene)  |
| PRE                    | Persistent Radical Effect                                |
| PS                     | Poly(styrol)   |
| PÜT                    | Phasenübergangstemperatur                                |
| P2VP                   | Poly(2-vinylpyridin)                                     |
| P4VP                   | Poly(4-vinylpyridin)                                     |
| Q <sub>v</sub>         | Volumenquellungsgrad                                     |
| RAFT                   | Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process |

---

---

|                       |   |
|-----------------------|---|
| SECM                  | Scanning Electrochemical Microscopy   |
| SFRP                  | Stable Free Radical Polymerization  |
| SPR                   | "Surface Plasmon Resonance"-Spektroskopie   |
| <i>St</i> -TIPNO      | 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan   |
| <i>StTriOH</i> -TIPNO | 2-Hydroxymethyl-2-[(2-methyl-1-phenylpropyl)-(1-phenylethoxy)amino]-propan-1,3-diol |
| TEA                   | Triethylamin  |
| TEM                   | Transmission Electron Microscopy  |
| TEMPO                 | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl- <i>N</i> -oxyl-Radikal                                |
| TFA                   | Trifluoressigsäure  |
| THF                   | Tetrahydrofuran   |
| TIPNO                 | 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl-Radikal                                  |
| TIR                   | Total Internal Reflection   |
| $T_g$                 | Glastemperatur  |
| $T_{krit}$            | Kritische Temperatur  |
| U                     | Umsatz  |
| UCST                  | Upper Critical Solution Temperature   |
| UV                    | Ultraviolett  |
| 2VP                   | 2-Vinylpyridin  |
| 4VP                   | 4-Vinylpyridin  |

---

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Problemstellung

Seit vielen Jahren stehen funktionelle Polymere im Interesse der Forschung für verschiedene Anwendungen, z. B. als Beschichtungen, als Funktionsschichten in der Sensorik, Aktorik und Mikroelektronik oder für Spezialanwendungen in der Medizin oder Katalyse, die Polymere mit gezielt einstellbaren Eigenschaften erfordern. Die sogenannten „stimuli-sensitiven“ Polymere stellen eine besondere Gruppe dieser funktionellen Materialien dar. Durch ihre Befähigung, auf äußere Anregungen mit enormen Eigenschaftsänderungen zu reagieren, sind sie ideale Ausgangsmaterialien für „Drug Delivery“-Systeme, Separationssysteme oder auch chemo-mechanische Ventile.

Der Einsatz dieser Materialien in Sensor- und Aktorsystemen hat gezeigt, dass die Umgebungsparameter vielfältig sind und ein Ansprechverhalten auf einen einzelnen Stimulus für die Anwendung nicht immer ausreichend ist. Die Weiterentwicklung führte zu multi-sensitiven Polymeren. Die Kombination von Sensitivitäten ist dabei meistens nicht durch eine statistische Copolymerisation zu erreichen, da sich beide Effekte gegenseitig beeinflussen. Die Trennung der Effekte verlangt spezielle Polymerstrukturen und kann durch die Synthese von Blockcopolymeren erreicht werden.

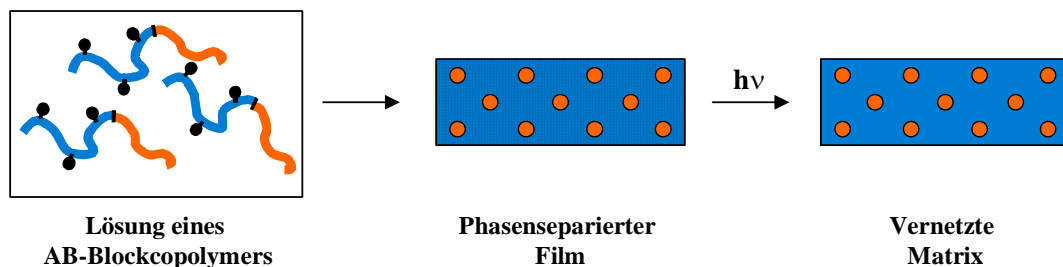
Blockcopolymere mit definiert einstellbaren Eigenschaften konnten früher nur über ionische Mechanismen erhalten werden. Die speziellen Bedingungen, die für eine Lebendpolymerisation eingehalten werden müssen, limitieren die Auswahl an geeigneten Monomeren und Lösungsmitteln. In jüngster Zeit wurden neue Methoden auf Basis der kontrollierbaren radikalischen Polymerisation entwickelt. Die „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“ (NMRP), die „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) und der „Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process“ (RAFT) sind die bekanntesten Vertreter. Diese Strategien ermöglichen die kontrollierte Darstellung einer Vielzahl an Blockcopolymeren mit interessanten funktionellen Monomeren. Eine systematische Anpassung der Ligand-Katalysator-Systeme (ATRP), der Initiatoren (NMRP) oder der Übertragungsreagenzien (RAFT) an die jeweiligen Monomere setzen den Erfolg dieser Synthesewege voraus.

Die Herstellung von amphiphilen Block- und Pfropfcopolymeren, deren Charakterisierung, Mizellbildung und Vernetzung ist z. Zt. ein vielfach erforschtes Thema. In bisherigen Arbeiten wurde das Quellverhalten von vernetzten Gelen umfassend untersucht. Ein Ziel ist es, die Ansprechzeit sensitiver Hydrogele von Stunden auf Sekunden zu verkürzen, was durch



Verringerung der Dimension auf Polymerfilme mit Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ - Bereich möglich sein könnte.

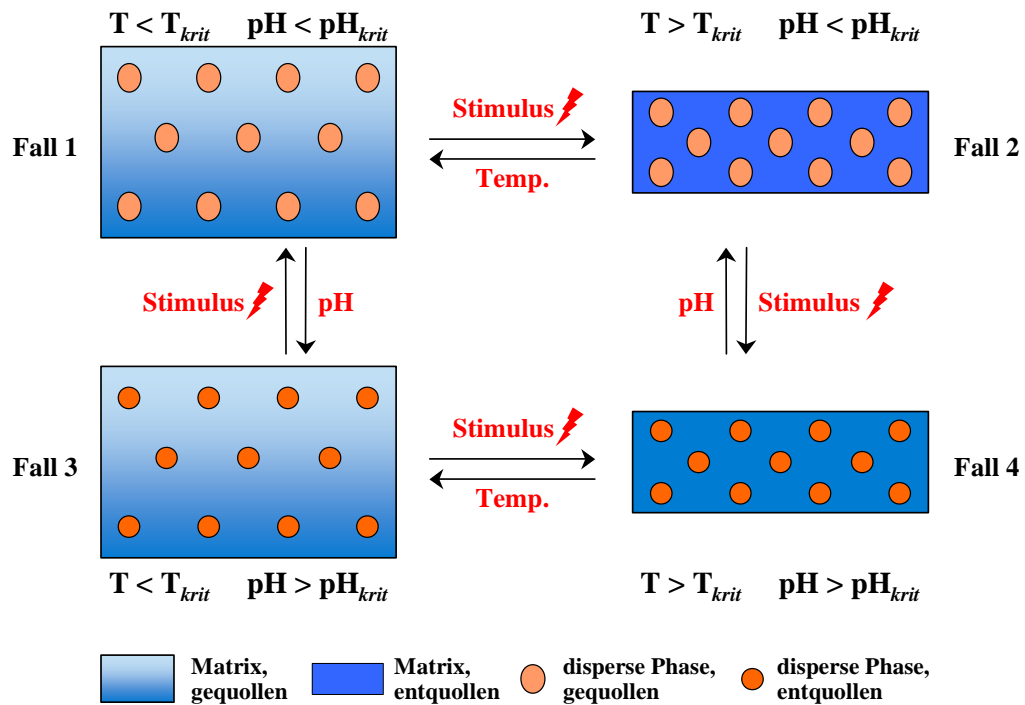
Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung funktioneller Materialien, die ein multi-sensitives Ansprechverhalten aufweisen. Die Synthese von Blockcopolymeren wird genutzt, um verschiedene Sensitivitäten in einem Polymer zu vereinen. Dabei kommen kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden zum Einsatz, mit deren Hilfe definierte Polymere erhalten werden können. In Blockcopolymeren kann eine Domänenbildung durch Phasenseparation erzeugt werden, die im Anschluss durch eine Vernetzungsreaktion stabilisiert wird. Deshalb ist die Einführung von Vernetzungsstellen eine wichtige Komponente bei der Herstellung der Polymere.



**Abbildung 1:** Ausbildung einer phasenseparierten Struktur (*Kugel-in-Matrix-Morphologie*) eines Blockcopolymers mit anschließender Vernetzung der Matrix

Die Charakterisierung des Quellverhaltens der Gele stellt die Voraussetzung dar, die phasenseparierten Polymerfilme als multi-sensitive Sensorschichten mit verbessertem Ansprechverhalten einzusetzen.

Unter Verwendung eines bi-sensitiven Blockcopolymers können für das Quellverhalten dünner Filme folgende vier Grenzfälle betrachtet werden:



**Abbildung 2: Grenzfallbetrachtung des Quellverhaltens eines bisensitiven, phasenseparierten und vernetzten Blockcopolymerfilms**

Der maximale Quellungsgrad wird erreicht, wenn sowohl die disperse Phase als auch die Matrix nicht angeregt werden und gequollen vorliegen (Fall 1). In Abhängigkeit von der Art des Stimulus können entweder die disperse Phase oder die Matrix entquollen sein, während die jeweils andere Phase gequollen ist (Fall 2 + 3). Der niedrigste Quellungsgrad entsteht, wenn beide Komponenten angeregt werden und entquollen (Fall 4). Das Quellverhalten solcher bisensitiver Polymerfilme soll in Abhängigkeit äußerer Parameter untersucht werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

Die Aufgabe dieser Arbeit besteht in der Synthese von AB-Blockcopolymeren, die im wässrigen Medium auf die Temperatur oder auf die Temperatur und den pH-Wert ansprechen. Die Synthese soll unter kontrolliert radikalischen Bedingungen mit den Methoden der ATRP und NMRP erfolgen.

Aufbauend auf kinetischen Untersuchungen der Polymerisation der einzelnen Monomere (NMRP) und der Darstellung verschiedener Makroinitiatoren (ATRP) werden unter der Verwendung der Makroinitiator-Technik Blockcopolymer synthetisiert und anschließend entsprechend charakterisiert. Zunächst werden temperatur-sensitive Polymere mit einem wasserlöslichen Polyethylenglykol-Block (PEG) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) mittels ATRP hergestellt. Im darauf folgenden Schritt erfolgt die Umsetzung der durch NMRP

hergestellten pH-sensitiven Poly(2-vinylpyridin)-Blöcke ebenfalls mit NIPAAm zu bi-sensitiven Blockcopolymeren. Da die Polymere auf ihre Quelleigenschaften in dünnen Filmen hin untersucht werden sollen, ist die Verwendung eines Chromophors, der in den NIPAAm-Block einpolymerisiert wird, nötig. Die Vernetzung der Polymerfilme erfolgt photochemisch.

Um die Polymere darstellen und ihr Quellverhalten in dünnen Schichten untersuchen zu können, ist die Synthese verschiedener niedermolekularer Substanzen (NMRP-Initiatoren, Chromophor-Monomere, Haftvermittler) erforderlich.

Das Quellverhalten der Polymerschichten wird mit der Methode der „Surface Plasmon Resonance“-Spektroskopie (SPR) charakterisiert. Dabei werden die Temperatur und der pH-Wert des wässrigen Quellmediums variiert. Die ausführliche Untersuchung der Quelleigenschaften stellt den zweiten großen Aufgabenbereich diese Arbeit dar.

Aufgrund der dargestellten Vorgehensweise stehen am Ende der Arbeit eine Reihe von gut charakterisierten Polymerfilmen mit modulierbaren Eigenschaften für mögliche Sensor- bzw. Aktoranwendungen zur Verfügung.

---

## 2 THEORETISCHER TEIL

### 2.1 Sensitive Polymere

#### 2.1.1 Allgemeines

Sensitive Polymere sind Materialien, die auf einen geringen physikalischen oder chemischen Stimulus mit einer relativ großen und scharfen physikalischen oder chemischen Eigenschaftsänderung reagieren.<sup>1</sup> Diese Eigenschaft wird häufig auch als „smart“ oder „intelligent“ bezeichnet. In dieser Arbeit soll diese Eigenschaft durch den Begriff „sensitiv“ beschrieben werden. Die sensitiven Polymere können als wässrige Systeme in Lösung, an eine Oberfläche gebunden oder als Hydrogel vorliegen.

Zur Anregung von sensitiven Polymeren existieren viele Parameter, die wiederum Änderungen in vielen verschiedenen Eigenschaften hervorrufen können. Dabei wird in physikalische (z. B. Temperatur, Strahlung, Ionenstärke oder elektrisches Feld), chemische (pH-Wert oder spezifische Ionen) oder biochemische (Metabolite und Enzyme) Reize unterschieden.<sup>2</sup> Die Reaktion der sensitiven Polymere auf den entsprechenden Stimulus kann zu Änderungen des Zustands, der Form, der optischen Eigenschaften, der mechanischen Eigenschaften oder der Oberflächenenergie führen.

Wird der kritische Parameter eines Polymers angeregt, kommt es beim sensitiven Polymer in Lösung zu einer plötzlichen Trübung durch die eintretende Phasenseparation, beim oberflächengebundenen Polymer zum Kollabieren und dem Wechsel von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Grenzfläche bzw. beim Hydrogel zum abrupten Entquellen und dem damit verbundenen Abgeben einer großen Menge des Quellmittels. All diese Phänomene sind reversibel, wenn der Stimulus umgekehrt wird. Dabei ist die Umkehrung des Effektes oft langsamer. Ein möglicher molekularer Mechanismus, der einen solchen Übergang im Polymersystem hervorrufen kann, ist das Ablösen von Wassermolekülen, die an den hydrophoberen Seitengruppen gebunden sind.<sup>1</sup>

Durch die Copolymerisation verschiedener Monomere ist es möglich, mehrere Sensitivitäten in einem Polymersystem zu vereinen.<sup>1</sup> Diese Kombination führt zu sehr interessanten Eigenschaften und damit zu neuen Anwendungen solcher Systeme.

Die Kinetik der Anregung ist stark von der Intensität und Dauer des Stimulus und der Dimension des anzuregenden Polymersystems abhängig. Die Geschwindigkeit der Anregung wird von der Resistenz des Systems (z. B. die Wärmekapazität des Systems bei temperatur-sensitiven Polymeren) gegenüber dem Stimulus bestimmt.

---

### 2.1.2 Temperatur-Sensitivität

Es kommen zwei Formen der Temperatur-Sensitivität bei Polymeren vor. Das Verhalten der „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) zeigt eine Phasenseparation von Polymer und Lösungsmittel oberhalb einer kritischen Temperatur. Bei Systemen mit einer „Upper Critical Solution Temperature“ (UCST) liegt das Polymer-Wasser-Gemisch unterhalb der kritischen Temperatur zweiphasig vor. Bei Erreichen der kritischen Temperatur geht das Polymer in Lösung. Beide Phänomene sind reversibel, das heißt, bei Temperaturerniedrigung geht das LCST-Polymer wieder in Lösung, wogegen das UCST-Polymer erneut ausfällt. Das UCST-Verhalten ist dabei das für niedermolekulare Substanzen typischere Löslichkeitsverhalten. Durch die Erwärmung des Lösungsmittels geht ein Stoff besser in Lösung. Im Bereich der Polymerchemie wird das LCST-Verhalten u. a. wegen potentieller Anwendungen stärker untersucht.

Die Phasenseparation des Polymeren in wässriger Lösung ist auf die Balance von hydrophilen und hydrophoben Gruppen im Polymer zurückzuführen.<sup>3</sup> Der Vorgang der Phasenseparation ist ein Entropie-bestimmter Prozess, dessen größter Anteil der thermodynamischen Kraft durch das Zerstören von Wasserstoff-Brückenbindungen bei der Erwärmung des Systems (LCST-Verhalten) hervorgerufen wird.<sup>4</sup> Diese Wasserstoffbrücken existieren zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den „mäßig hydrophilen“ Seitengruppen des Polymers. Mit steigender Temperatur wird die Stabilisierung der hydrophoberen Seitenketten des Polymers in Wasser reduziert.<sup>5</sup> Ursache dafür ist, dass mit wachsenden Wechselwirkungen zwischen den hydrophoberen Bereichen im Polymer die Strukturierung des Wassers um diese Polymerseitenketten reduziert wird.

Eine Änderung der Lage der LCST eines Polymers wird durch die Veränderung seiner gesamten Hydrophilie hervorgerufen.<sup>5</sup> So führt eine Zu- bzw. Abnahme der Hydrophilie eines Polymeren gewöhnlich auch zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der LCST. Da die LCST eines Copolymeren durch die Natur der Comonomeren und deren Funktionalitäten beeinflusst wird, kann durch die Einführung spezifischer Gruppen mit höherer oder niedrigerer Hydrophobie die Lage der LCST kontrolliert werden.<sup>3</sup> Das Absenken der Phasenübergangstemperatur durch die Hydrophobie einer eingeführten Gruppe kann durch eine Ladung in dieser Gruppe weitgehend wieder aufgehoben werden.<sup>6</sup>

Bereits die Photoisomerisierung von Chromophoren kann die Löslichkeit des Polymeren verändern und zur Phasenseparation führen.<sup>3,7</sup> Als Ursache dafür wird die Änderung der Polarität der reagierenden Gruppen angegeben. Dadurch wird das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen Polymer-Lösungsmittel bzw. Polymer-Polymer so verändert, dass das Polymer phasensepariert.<sup>8</sup>

Temperatur-sensitive Polymere mit LCST-Verhalten wurden in den letzten Jahren bereits gut untersucht.<sup>1</sup> Zu den temperatur-sensitiven Polymeren gehören z. B. Polymere mit Ether-Gruppen, wie Poly(vinylmethylether), Polymere mit Alkohol-Gruppen, wie Hydroxypropylzellulose und Polymere mit substituierten Amid-Gruppen, wie Poly(*N*-isopropylacrylamid).

Die Zusammenführung geeigneter Komponenten führt zu Polymeren mit sehr interessanten Eigenschaften. Ein temperatur-sensitives Blockcopolymer der besonderen Art wurde durch die Kombination des LCST-Verhaltens des Poly(diethylacrylamid) mit dem UCST-Verhalten des Poly[3-dimethyl-(methacryloyloxyethyl)-ammoniumpropansulfonat] erhalten. Abhängig von der Temperatur können solche Blockcopolymere ihre Mizellstruktur umkehren.<sup>9</sup> Vergleichbare Ergebnisse wurden mit dem System Poly(*N*-isopropylacrylamid) (LCST) und Poly[3-(*N*-(3-methacrylamidopropyl)-*N,N*-dimethyl)-ammoniopropansulfonat] (UCST) gefunden.<sup>10</sup> Durch die sequentielle kationische Polymerisation verschiedener Vinylether können Triblockcopolymere mit drei unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen und interessantem Mizellierungsverhalten synthetisiert werden.<sup>11</sup>

### 2.1.3 pH-Sensitivität

Polyelektrolyte zeigen ein pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten. Dabei wird in saure und basische Komponenten unterschieden, die die „Richtung“ des Phasenüberganges bestimmen. So liegen Polymere mit Säuregruppen im sauren pH-Bereich protoniert, ungeladen und damit in Wasser unlöslich vor. Wird der pH-Wert in den basischen Bereich verschoben, deprotonieren die Säuregruppen. Es werden Ladungen erzeugt, wodurch die Hydrophilie des Polymeren erhöht wird. Das Polymer wird löslich. Basische Komponenten in Polymeren zeigen das gegenläufige Verhalten. Im sauren Medium sind durch die Protonierung ionische Gruppen vorhanden, die das Polymer löslich machen. Die Deprotonierung der Gruppen im alkalischen Bereich führt zu ungeladenen, weniger hydrophilen Polymeren, die phasenseparieren.

Typische Vertreter von basischen Polymeren sind Polymere mit Amino-Funktionen, wie Poly(2-vinylpyridin) / Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(dialkylaminoethylmethacrylat)e. Saure Polymere enthalten meist Carbonsäuren wie Poly(acrylsäure) oder Poly(methacrylsäure).

## 2.1.4 Beispiele ausgewählter sensitiver Polymere

### 2.1.4.1 Poly(*N*-Isopropylacrylamid)

Eine wichtige Gruppe wasserlöslicher, nicht-ionischer Polymere mit LCST-Verhalten basieren auf Homo- oder Copolymeren von *N*-Alkylacrylamiden.<sup>4</sup> Die LCST in einem polaren Polymer-Wasser-System wird von starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten begleitet. FTIR-Untersuchungen an Poly(*N*-alkylacrylamiden) haben dabei ergeben, dass die Amid-Gruppen aktiv in die Wasserstoffbrückenbildung involviert sind. Zwei konkurrierende Gleichgewichtsprozesse sind die Grundlage für ein LCST-Verhalten: die Bildung der Wasserstoff-gebundenen zyklischen Struktur (Verminderung der hydrophoben, seitlichen Fragmente) und eine hydrophobe Wechselwirkung (Änderung der makromolekularen Konformation). Dabei kontrolliert die Bildung der zyklischen Struktur die Löslichkeit des Polymeren, während die zweite Struktur die Phasenseparation bestimmt.<sup>12, 13</sup>

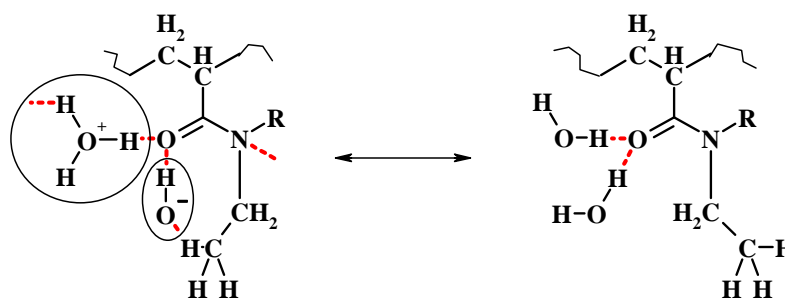


Abbildung 3: Bildung von Wasserstoffbrücken als Ursache für das LCST-Verhalten<sup>12</sup>

Unter den *N*-substituierten Acrylamiden wird das Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) am meisten untersucht, das eine LCST bei ca. 32°C zeigt.<sup>12</sup> Ein weiterer Vertreter der temperatur-sensitiven Polyacrylamide ist das Poly(diethylacrylamid) (PDEAAm) ( $T_{krit} = 36\text{ °C}$ ).



Abbildung 4: Chemische Strukturen von temperatur-sensitiven *N*-substituierten Poly(acrylamid)en

Mit einer Phasenübergangstemperatur im Bereich der Körpertemperatur stellt PNIPAAm ein attraktives System für pharmazeutische oder biomedizinische Anwendungen dar.<sup>4</sup> Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das thermische Verhalten der Lösung hauptsächlich auf die hydratisierte Struktur des Polymeren zurückzuführen ist. Es wurde aber auch ein

Lösungsmittelgemisch auf Alkohol-Wasser-Basis gefunden, das durch Konzentrationsänderungen zur Phasenseparation von PNIPAAm führt.

Die Variation der Phasenübergangstemperatur, sowie die Kombination mit anderen Sensitivitäten (besonders der pH-Sensitivität) stehen dabei im Mittelpunkt der Forschungen:

Durch den Einsatz verschiedener Comonomere und Modulation des Comonomerverhältnisses gelingt es, die Phasenübergangstemperatur in einem Bereich zwischen 10 und 50 °C genau einzustellen.<sup>14, 15</sup> Durch den Einbau von ionischen Comonomeren wird die Hydrophilie des gesamten Polymers und damit die Struktur des (an das Polymer) gebundenen Wassers verändert, was sich auf die Lage der LCST auswirkt.<sup>5</sup> Außerdem führt die Addition von ionisierbaren Comonomeren zusätzlich eine pH-Sensitivität ein. Die Copolymerisation von NIPAAm mit z. B. Acrylsäure oder Maleinsäure führt zu Polymeren mit pH-abhängigen LCST-Verhalten.<sup>16</sup> Für solche Polymere werden im alkalischen Bereich höhere LCST-Werte und Quellungsgrade erreicht.

Mit PNIPAAm können durch verschiedene kontrollierte Techniken Blockcopolymere hergestellt werden. Die Anwendung der RAFT-Methode führt zu amphiphilen Blockcopolymeren mit PNIPAAm als hydrophilen und Polystyrol (PS) oder Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA) als hydrophoben Block mit niedrigen Polydispersitäten.<sup>17</sup> Unter Verwendung von Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin (Me<sub>6</sub>TREN) und Kupfer(I)chlorid als Katalysatorsystem gelingt die kontrollierte ATRP von NIPAAm bei Raumtemperatur.<sup>18</sup>

PEG-*b*-PNIPAAm-Copolymere werden wegen ihres interessanten Mizellierungsverhaltens vermehrt hergestellt und untersucht. Die freie radikalische Polymerisation von NIPAAm mit PEG-Makroazoinitiatoren führt zu Blockcopolymeren mit undefinierter Zusammensetzung.<sup>19</sup> Die statistische Copolymerisation von NIPAAm mit Diethylenglycolmonomethacrylat ebenfalls unter freien radikalischen Bedingungen bildet kurzkettenverzweigte Polymere.<sup>20</sup> Der Einsatz eines Cer-Redoxsystems ermöglicht die Synthese von PEG-*b*-PNIPAAm bzw. PNIPAAm-*b*-PEG-*b*-PNIPAAm Di- und Triblockcopolymeren durch die Verwendung von mono- bzw. difunktionalisierten PEG-Makroinitiatoren.<sup>21</sup> Auch durch die Anwendung von mono- oder difunktionalen PEG-Makroübertragungsreagenzien bei der RAFT-Polymerisation<sup>22</sup> werden Di- und Triblocke mit NIPAAm und gut einstellbaren Eigenschaften erhalten.

Mit Hilfe der RAFT-Methode werden "doppelt-sensitive" Blockcopolymere aus NIPAAm und Acrylsäure (AS) mit niedrigen Polydispersitäten synthetisiert. Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NIPAAm- und den AS-Einheiten in den Blockcopolymeren beeinflussen dessen Verhalten in Lösung enorm.<sup>23</sup> Das Mizellierungsverhalten weiterer doppelt-sensitiver Blockcopolymere in Lösung wurde bereits an Poly(diethylaminoethylmethacrylat)-*block*-Poly(propylenoxid)-<sup>24</sup> und Poly(2-[*N*-(3-methacrylamidopropyl)-*N,N*-dimethyl]-ammonium-



propansulfonat)-*block*-Poly(*N*-isopropylacrylamid)-<sup>10</sup> Systemen untersucht. Auch Chitosan-*graft*-PNIPAAm-Polymere<sup>25</sup> und PNIPAAm-*graft*-P2VP-Polymere<sup>26</sup> zeigen ein temperatur-sensitives und pH-sensitives Verhalten in wässriger Lösung.

Die Synthese von Graftpolymeren mit PNIPAAm-Armen an einem stark geladenen Polymerrückgrat aus Poly(acrylsäure-*co*-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) (PAMPSA) führte aufgrund der hohen Hydrophilie zur vollständigen Löslichkeit der Polymere über den gesamten pH-Bereich. Der starke Elektrolytcharakter der AMPSA-Einheiten verhindert die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NIPAAm- und AS-Gruppen, die beim PAS-*graft*-PNIPAAm-Polymer zur Phasenseparation bei niedrigen pH-Werten führt.<sup>27</sup>

Eng verteilte Nanogele mit einem temperatur-sensitiven PNIPAAm-Kern und einer pH-sensitiven P4VP-Schale können durch wässrige Dispersionspolymerisation dargestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei nur gering durch die P4VP-Schale beeinflusst.<sup>28</sup> Leicht vernetzte PMAS-*co*-PNIPAAm-Mikrogel-Partikel zeigen ebenfalls ein Quellverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert.<sup>29</sup> Polymere Nanocontainer für den Einsatz in „Drug Delivery“-Systemen können durch selbstorganisierende PNIPAAm-Blockcopolymere hergestellt werden, deren 2. Block photovernetzbar Zimtsäureeinheiten trägt.<sup>30</sup> Der Einsatz speziell modifizierter PNIPAAm-*g*-P2VP-Polymere ermöglicht die Darstellung bisensitiver Nanopartikel, deren Stabilität durch eine photochemische Vernetzung erhöht wird.<sup>31</sup>

Ultra-dünne Schichten ( $d = 4 - 35$  nm) können aus PNIPAAm-Copolymeren hergestellt werden. Das Comonomer enthält eine Isocyanat-Gruppe, die durch die Reaktion mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche zur Anbindung und Vernetzung des Copolymeren führt.<sup>32</sup> Eine PNIPAAm-Monoschicht auf einer Goldoberfläche wird durch Thiol-funktionalisierte PNIPAAm-Polymere im Dip-Coating-Verfahren aufgebracht. Der Prozess benötigt allerdings eine Adsorptionszeit von drei Tagen und resultiert in einer temperatur-sensitiven Schicht von  $\sim 3$  nm Dicke.<sup>33</sup> Die Immobilisierung dünner Hydrogelfilme von PNIPAAm-Copolymeren auf Siliziumsubstraten kann auch mittels Plasmabehandlung erfolgen. Durch die Anwendung der spektroskopischen Ellipsometrie können Aussagen über das temperatur-abhängige Quellverhalten der Schichten getroffen werden.<sup>34</sup>

#### 2.1.4.2 Poly(2-vinylpyridin)

Poly(2-vinylpyridin) (P2VP), wie auch Poly(4-vinylpyridin) (P4VP), ist ein Polymer, das ein pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten in Wasser zeigt. Das Polymer ist nur im sauren pH-Bereich in wässrigen Medien löslich, da das Stickstoff-Atom protoniert und damit geladen vorliegt. Im

alkalischen Bereich liegt das Polymer neutral vor und fällt aus. Durch die Möglichkeit der Protonierung bzw. Deprotonierung entsteht ein interessantes Mizellierungsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert.



**Abbildung 5: Chemische Struktur von P2VP und P4VP**

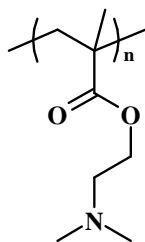
P2VP wird deshalb als pH-sensitive Komponente in Blockcopolymeren eingesetzt. Verwendete Comonomere sind z. B. Styrol, Dimethylaminoethylmethacrylat,<sup>35</sup> Dimethylsiloxan<sup>36</sup> oder Isopren.<sup>37</sup> Die Synthese gelingt mittels anionischer Polymerisation und kann oft auch auf P4VP angewandt werden. Die Darstellung z. B. mit dem Comonomer NIPAAm kann auch durch kontrolliert radikalische Polymerisation erfolgen.<sup>26,38</sup>

Die Strukturbildung wird besonders von P2VP-enthaltenen Terpolymeren untersucht. So kann mit den Triblock-Terpolymeren PS-*b*-P2VP-*b*-PtBuMA die eindimensionale und pH-abhängige Quellung einer mikrophasen-separierten Lamellenstruktur beobachtet werden.<sup>39</sup> PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-Terpolymere bilden Mizellen mit einem PS-Kern, einer pH-sensitiven P2VP-Schale und einer PEO-Korona.<sup>40</sup> Asymmetrische PAS-*b*-P2VP-*b*-PAS-Triblöcke stellen Polyampholyte dar, die abhängig vom pH-Wert in wässriger Lösung löslich sind, Netzwerke ausbilden, ausfallen oder Mizellen formen.<sup>41</sup>

Die Möglichkeit der Quarternisierung des Stickstoff-Atoms ist auch zur chemischen Modifizierung bzw. Vernetzung der Polymere nutzbar. Die Umsetzung von P2VP-Homopolymeren mit chlormethyl-substituiertem Polystyrol führt zur Bildung von P2VP-*g*-PS-Graftcopolymeren.<sup>42</sup> Über das Stickstoffatom (geladen oder ungeladen) ist ebenfalls die Adsorption der Polymere an Oberflächen<sup>43,44</sup> oder von Proteinen an dünnen Polymerfilmen<sup>45</sup> möglich. Die Wechselwirkung des P2VP-Blocks in P2VP-*b*-PEO-Blockcopolymeren mit Metallen induziert eine Mizellbildung. Das System kann als „Nanoreaktor“ zur Herstellung von Metall-Nanopartikeln verwendet werden.<sup>46</sup> Zweifach pH-sensitive Hydrogelpartikel (P2VP-*b*-PDMAEMA) können in Aktuatoren, in komplexen Ventilen für die Mikrofluidik oder für Anwendungen im „Controlled Release“-Bereich eingesetzt werden.<sup>47</sup>

### 2.1.4.3 Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat)

Poly-(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) ist ein interessantes Polymer, das ein temperatur- und pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten in Wasser zeigt und eine tertiäre Aminofunktion trägt, die es erlaubt, aktive Substanzen an das resultierende Polymer zu binden. Die kritische Temperatur von PDMAEMA-Homopolymeren liegt oberhalb von 50 °C,<sup>48</sup> der kritische pH-Wert bei 7,0 – 7,3.<sup>49</sup>



**Abbildung 6: Chemische Struktur von PDMAEMA**

Die Copolymerisation z. B. mit Acrylamid (AAm) erniedrigt die kritische Temperatur, da durch die steigende Anzahl an Polymer-Polymer-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amid und der *N,N*-Dimethylamino-Gruppe die Hydrophobie des Polymeren erhöht wird.<sup>50</sup>

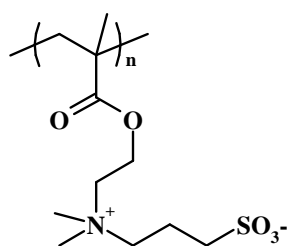
Di- und Triblockcopolymeren von DMAEMA mit verschiedenen Comonomeren, wie z. B. Methacrylaten werden durch Gruppentransferpolymerisation,<sup>51, 52, 53</sup> lebend anionische Polymerisation<sup>54</sup> oder ATRP<sup>55, 56</sup> hergestellt. Es wird auch die Synthese von PDMAEMA-Telomeren mit Mercaptoethanol zur Darstellung von PDMAEMA-Makromonomeren, die mit Styrol zu Graftcopolymeren polymerisiert werden, beschrieben.<sup>57</sup>

Aufgrund der interessanten Eigenschaften von Blockcopolymeren von DMAEMA mit Methacrylsäure und deren Derivaten wird häufig über die Untersuchung des Assoziationsverhaltens in Abhängigkeit vom pH-Wert,<sup>52, 58, 59, 60</sup> der Salzkonzentration<sup>61</sup> und der Blockcopolymerzusammensetzung<sup>62</sup> berichtet. Das Aggregationsverhalten von P2VP-*b*-PDMAEMA-Polymeren, hergestellt durch lebend anionische Polymerisation, in Abhängigkeit des pH-Wertes wurde aufgrund der unterschiedlichen Deprotonierung der beiden Blöcke untersucht.<sup>35</sup> P2VP deprotoniert bei pH = 5. Bei höheren pH-Werten deprotoniert auch PDMAEMA, dann kollabieren die Blockcopolymeren bei Temperaturen > 40 °C und es resultieren instabile Mizellen.

Die Synthese von DMAEMA-Hydrogelen durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung oder UV-Strahlung führt zu einer Temperatur-Sensitivität mit  $T_{krit} = 38-40$  °C und einer pH-Sensitivität bei  $pH_{krit} = 2,5-3$ .<sup>63, 64</sup> Der Nachweis der Temperatursensitivität und der pH-Abhängigkeit des Quellverhaltens gelang ebenfalls bei photovernetzbaaren Copolymeren von DMAEMA mit 4-Cinnamoylphenylmethacrylat in dünnen Schichten.<sup>65</sup>

Polystyrol-Partikel, hergestellt durch Dispersionspolymerisation mit Blockcopolymeren aus PDMAEMA und Alkylmethacrylaten, werden als Stabilisatoren eingesetzt.<sup>66</sup> Statistische Copolymere von DMAEMA mit Aminoethylmethacrylat können zum Anbinden von Proteinen und Peptiden an das Polymer verwendet werden.<sup>67</sup>

Das Monomer DMAEMA kann durch Umsetzung mit 1,3-Propansulton in *N,N*-Dimethyl-(methacryloylethyl)-ammoniumpropansulfonat (DMMAPS) umgewandelt werden. Die Polymerisation des zwitterionischen Monomers im wässrigen Medium führt zu einem temperatur-sensitiven Polyzwitterion mit einem UCST-Verhalten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der Lösung.<sup>68, 69</sup>



**Abbildung 7: Chemische Struktur des Poly(sulfobetain)s PDMMAPS**

Eine polymeranaloge Umsetzung von PDMAEMA mit 1,3-Propansulton zum Polybetain ist ebenfalls möglich.<sup>70</sup> Mit RAFT polymerisierte zweifach temperatur-sensitive Blockcopolymeren enthalten einen PNIPAAm-Block mit LCST-Verhalten und einen Polysulfobetain-Block mit UCST-Verhalten.<sup>71</sup> Das Polymer ist löslich im Bereich  $T > UCST$  und  $T < LCST$  und bildet Aggregate unterhalb der UCST und oberhalb der LCST.

## 2.2 Blockcopolymeren

### 2.2.1 Allgemeines

Blockcopolymeren stellen eine Gruppe definierter Polymeren dar. Die Fähigkeit, mehrere Eigenschaften unabhängig voneinander zu tragen und deren Funktionen miteinander zu kombinieren, machen die Blockcopolymeren zu einer interessanten Stoffklasse mit hohem Forschungsinteresse und Anwendungspotential.

Blockcopolymeren werden als Makromoleküle mit einer linearen und/oder strahlenförmigen Anordnung von mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerzusammensetzung definiert.<sup>72</sup> Bei der einfachsten Form, einem AB-Diblockcopolymer, sind zwei verschiedene Homopolymere endständig miteinander verknüpft. Die Erweiterung dieses Konzeptes führt zu ABA- oder BAB-Triblocken und zu linearen  $(AB)_n$ -Multiblocken. Durch die Einführung einer

dritten Komponente C werden ABC-Triblockcopolymere erhalten. Strahlenförmig angeordnete Blockcopolymere stellen im einfachsten Fall sternförmige Strukturen dar, wenn n Blockcopolymere mit einem Kettenende an ein multifunktionales Molekül gebunden sind.<sup>73</sup>

### 2.2.2 Selbstorganisation von Blockcopolymeren

Für die gemeinsame Anwendung physikalischer, chemischer und biologischer Funktionen sind Makromoleküle besonders geeignet. Polymere ermöglichen es, die Längenskala über einen weiten Bereich zu variieren, die Überstruktur zu kontrollieren und spezifische Funktionen einzustellen. AB-Blockcopolymere repräsentieren dabei die einfachste,<sup>74</sup> aber gleichzeitig auch die vielversprechendste<sup>75</sup> Primärstruktur, mit der solche Funktionen ermöglicht werden können.

In den Materialwissenschaften werden zunehmend Nanostrukturen (Abmessungen: 1 – 100 nm) benötigt, die entweder in einem „Top-down“-Ansatz durch Lithographie und Ätztechniken oder mit einem „Bottom-up“-Ansatz durch stufenweise aufbauende Selbstorganisationsprozesse einzelner Moleküle erreicht werden können. Diese Verfahren ermöglichen die Herstellung vorgegebener, adressierbarer Strukturen bei einem hohen Maß an Strukturkontrolle. Dabei wird in der Chemie unter dem Begriff Selbstorganisation die Erscheinung verstanden, bei der aus den Komponenten eines Systems durch nicht-kovalente Kräfte spontan definierte Strukturen entstehen („self-assembly“). Durch Selbstorganisation bilden Blockcopolymere in Abhängigkeit vom jeweiligen Polymerisationsgrad eine Vielzahl von Überstrukturen mit charakteristischen Abmessungen im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern. Neueste Entwicklungen haben gezeigt, dass durch eine additivgestützte Phasenseparation die bewährte „Top-down“-Lithographie mit der „Bottom-up“-Selbstorganisation von Blockcopolymeren kombiniert werden kann.<sup>75</sup>

Das gemeinsame Vorliegen von abstoßenden Kräften mit großer Reichweite und anziehenden Kräften mit kurzer Reichweite stellt die Voraussetzung für die Bildung geordneter Strukturen dar.<sup>74</sup>

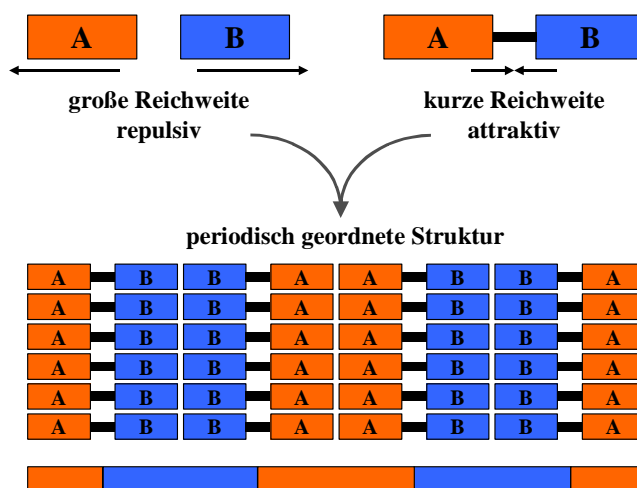


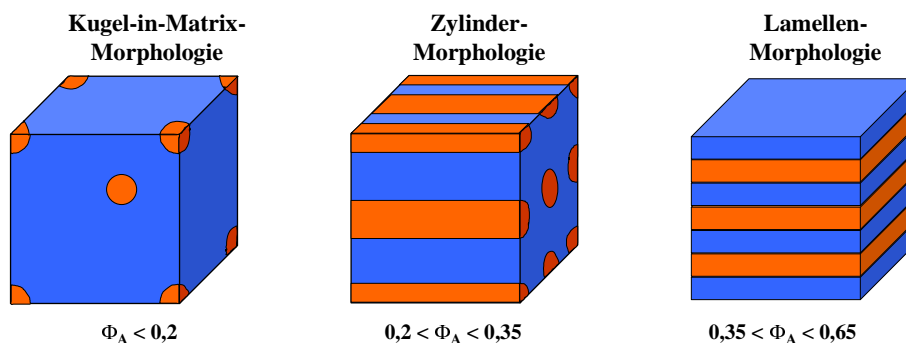
Abbildung 8: Selbstorganisation durch anziehend und abstoßend wirkende Kräfte

Zwischen den Bereichen A und B herrschen weitreichende abstoßende Wechselwirkungen. Das Vorhandensein anziehender Wechselwirkungen kurzer Reichweite (Bindung) verhindert das Entfernen der beiden Bereiche voneinander. Um die A-B-Kontakte zu minimieren, werden Domänen mit periodisch geordneter Struktur gebildet. Beispiele für anziehende Wechselwirkungen sind kovalente Bindungen oder die lokale Erhaltung der Elektroneutralität. Die Inkompatibilität von Polymeren oder hydrophobe Wechselwirkungen stellen dagegen Beispiele für abstoßende Wechselwirkungen dar.

Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren erstreckt sich vom Bereich der verdünnten Lösungen (Mizellen, Vesikel), über lyotrope Phasen bei höherer Konzentration bis hin zur Bulkphase. Die gebildeten polymeren Überstrukturen sind thermodynamisch stabiler und können durch chemische und physikalische Vernetzung fixiert werden, wobei die disperse Phase, die kontinuierliche Phase oder beide Phasen vernetzt werden können. Typische Vernetzungsreaktionen verlaufen photochemisch ([2+2]-Cycloaddition), chemisch (Polykondensation, Quarternisierung), strahlenchemisch ( $\gamma$ -Strahlung), thermisch (Radikal-Rekombination) oder physikalisch (Einfrieren, Unterkühlen).<sup>74</sup>

Durch die aneinander gekoppelten Blöcke findet die Entmischung der meist thermodynamisch unmischbaren Komponenten nur unvollständig statt, und es kommt zu einer Aggregation gleichartiger Blöcke unter Domänenbildung (Mikrophasen) in der Matrix des anderen Blockes. Die Morphologie dieser Mikrophasen wird durch die relativen Blocklängen,<sup>74</sup> den Raumbedarf der einzelnen Blöcke und durch die Forderung nach der dichtesten Packung festgelegt.<sup>76</sup> Bei gleichem Raumbedarf bilden sich alternierende und geradlinige Lamellen mit gleichmäßigen Abständen. Der Volumenbruch  $\Phi$  der Komponente A nimmt Werte von  $0,35 < \Phi_A < 0,65$  an. Ein sehr unterschiedlicher Raumbedarf beider Blöcke führt zur Ausbildung einer *Kugel-in-Matrix*-Morphologie mit dreidimensionalem kubischen Gitter ( $\Phi_A < 0,2$ ). Zwischen diesen beiden

Grenzfällen ( $0,2 < \Phi_A < 0,35$ ) entstehen Zylinder der Komponente A, die parallel zueinander und zur Oberfläche angeordnet sind.



**Abbildung 9:** Ausbildung unterschiedlicher Morphologien bei Blockcopolymeren in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\Phi_A$  der Komponente A (orange)

Es können weitere modulierte oder perforierte Schichtstrukturen oder kubisch diskontinuierliche Strukturen (z. B. Gyroid), sowie die dazu inversen Strukturen auftreten.<sup>74</sup> Breitere Molekulargewichtsverteilungen der Polymere führen zur Ausdehnung kugelförmiger Domänen, wogegen der Bereich lamellarer Strukturen gewöhnlich enger wird.<sup>76</sup>

Phasenseparierte Strukturen in dünnen Filmen können durch mikroskopische Methoden, wie z. B. Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>77</sup> oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), untersucht und visualisiert werden.

### 2.2.3 Synthese von Blockcopolymeren

Blockcopolymeren in großer Vielfalt können mit Hilfe der lebend anionischen Polymerisation,<sup>78</sup> der lebend kationischen Polymerisation<sup>79</sup> und lebend radikalischer Polymerisationstechniken<sup>80</sup> hergestellt werden. Die kontrollierten Techniken ermöglichen die Synthese von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung, einstellbaren Molekulargewichten und sehr komplizierten Architekturen.<sup>72</sup> Mit diesen Methoden werden neue Klassen amphiphiler und funktionaler Polymere zugänglich gemacht. Durch nachfolgende polymeranaloge Umsetzungen lassen sich Blockcopolymeren chemisch weiter modifizieren.

Lineare Diblock- und Triblockcopolymeren können durch zwei generelle Reaktionswege erhalten werden. Im ersten Fall wird eine aktive Gruppe am Ende einer Polymerkette A generiert, die die Polymerisation eines zweiten Monomers B initiieren kann. Typischerweise werden hier radikalische und ionische Mechanismen angewandt. Die zweite Methode wird meist Kondensation oder Kupplung genannt und beinhaltet die Reaktion zwischen funktionellen chemischen Gruppen am Ende der Polymerketten. Die Auswahl der Synthesetechnik wird durch verschiedene Kriterien, wie den Polymerisationsmechanismus, die Struktur des

Blockcopolymeren, den gewünschten Molekulargewichtsbereich und die benötigte Polydispersität und Reinheit eines jeden Blockes bestimmt.<sup>72</sup>

Die anionische Polymerisation ist die Methode, die als erstes und bisher am häufigsten zur Synthese von Blockcopolymeren genutzt wurde. AB-Strukturen werden durch die sequentielle Zugabe der Monomere erhalten. ABA-Triblöcke können durch bifunktionelle Initiatoren oder durch Kupplungsreagenzien hergestellt werden. Der Einbau spezifischer Funktionalitäten an den Verknüpfungsstellen oder am Ende der Blöcke ist ebenfalls möglich. Limitierend wirkt bei der anionischen Darstellung von Blockcopolymeren die eingeschränkte Zahl an Monomeren und die notwendige Beachtung der relativen Reaktivität der Monomere. Funktionelle Monomere mit z. B. Hydroxy-, Amino- oder Carboxyl-Gruppen können durch auftretende Nebenreaktionen ohne entsprechende Schutzgruppen nicht verwendet werden.<sup>72</sup> Aus der anionischen Polymerisation von Acrylmonomeren ist die Methode der „Group Transfer Polymerization“ (GTP) zur Synthese von Blockcopolymeren entwickelt worden.<sup>81</sup> Die lebend kationische Polymerisation wird ebenfalls zur Synthese von Blockcopolymeren angewandt. Dabei kommen besonders Styrol-Derivate, Vinylether und Isobuten zum Einsatz.

Die Darstellung von Blockcopolymeren mittels freier radikalischer Polymerisation gelingt durch die Verwendung von Makroinitiatoren mit aktiven Kettenenden oder von Polyinitiatoren mit Peroxid- oder Azogruppen.<sup>82</sup> Der Mangel an Reaktionskontrolle und die sinkende Initiatoreffektivität durch den Käfigeffekt verhindern dabei die Synthese von Blockcopolymeren mit kontrollierten Architekturen, engen Molekulargewichtsverteilungen und definierten Molekulargewichten. Die Entwicklung der kontrolliert radikalischen Polymerisation (CRP) basierend auf dem Konzept der reversiblen Kettenterminierung, reduziert die Nachteile der freien radikalischen Polymerisation und ermöglicht die Synthese definierter Blockcopolymerstrukturen.<sup>72</sup>

Die Verknüpfung verschiedener Polymerisationstechniken erweitert die Kombinationsmöglichkeiten von Monomeren in den Blockcopolymeren. Zum einen kann während der Synthese der Reaktionsmechanismus gewechselt und zum anderen können bifunktionelle Initiatoren (jede Funktion ist selektiv für eine Polymerisationsart) eingesetzt werden. Außerdem können Blockcopolymere durch die Kupplung endfunktionalisierter Polymere, entweder durch die direkte Kupplung von „lebenden“ Polymeren, durch die Reaktion verschiedener Polymere über geeignete reaktive Endgruppen oder durch sogenannte bifunktionelle Kupplungsreagenzien erhalten werden.



## 2.2.4 Anwendung von Blockcopolymeren

Polymere Detergentien, Verträglichkeitsverbesserer bzw. Phasenvermittler für Blends, Stabilisatoren und Flockungsmittel stellen herkömmliche technische Anwendungsgebiete der Blockcopolymeren dar.<sup>72, 76</sup> Die Herstellung von anorganischen Nanohybridmaterialien (z. B. Metallhybride, Halbleiterhybride, Biominerale) und Biomaterialien (Anwendung z. B. als Implantate, in der Gelelektrophorese, beim Wirkstofftransport, in der Gentherapie) zeigen dagegen neueste Entwicklungen für den Einsatz gezielt funktionalisierter und strukturierter Blockcopolymeren.<sup>74</sup> Weitere Einsatzgebiete für Blockcopolymeren sind Anwendungen als Phasentransfer-Katalysatoren, Emulsionsstabilisatoren, Viskositätsregulatoren und in der Oberflächenmodifizierung.<sup>72</sup>

## 2.3 Synthese definierter Polymere

### 2.3.1 Definierte Polymere

Definierte Polymere zeichnen sich durch gezielt hergestellte Eigenschaften aus. Dabei kann es sich zum einen um die Molekülarchitektur (Block-, Kamm-, Stern-, Baumpolymeren) und zum anderen um einstellbare Kenngrößen wie das Molekulargewicht und die Polydispersität handeln. Der wachsende Einsatz von Polymeren in Bereichen der Nano- oder Biotechnologie erfordert höchste Anforderungen an die Materialien, deren Funktionen und Eigenschaften über die Synthesbedingungen gesteuert werden. Geeignete Copolymeren können durch radikalische, ionische (kationisch, anionisch) und koordinative Polymerisationen hergestellt werden.<sup>83</sup>

### 2.3.2 Ionische Polymerisation

Bei der ionischen Polymerisation wird die Reaktion durch Ionen initiiert. Man unterscheidet entsprechend der Natur des Initiators zwischen anionischer und kationischer Polymerisation. Während sich fast alle Monomere mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung radikalisch polymerisieren lassen, ist die ionische Polymerisation nur bei einigen Monomeren möglich. Die Selektivität der ionischen Polymerisation beruht auf der Stabilität des anionischen bzw. kationischen Kettenendes.<sup>84</sup>

### 2.3.2.1 Anionische Polymerisation

Mit Hilfe der anionischen Polymerisation können Polymere mit ausgewählter Struktur, kontrollierbarem Molekulargewicht und geringer Polydispersität hergestellt werden. Der große Nachteil dieser Methode liegt aber in der begrenzten Anzahl an einsetzbaren Monomeren und an der hohen erforderlichen Reinheit der Substanzen unter völligem Ausschluss von Wasser.<sup>85</sup> Die wichtigste Anwendung der lebend anionischen Polymerisation ist die Synthese von Blockcopolymeren.<sup>78</sup>

Anionische Polymerisation wird bevorzugt bei Monomeren mit elektronenziehenden Substituenten wie Nitril-, Carboxyl-, Phenyl- und Vinylgruppen angewandt. Initiiert wird die anionische Polymerisation durch Basen bzw. LEWIS-Basen, wie z. B. Metallamide ( $\text{NaNH}_2$ ), Alkoxide, Hydroxide, Cyanide, Phosphine, Amine, organometallische Verbindungen wie Butyl-Lithium ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) oder Grignard-Verbindungen (z. B. Phenylmagnesiumbromid). Im Regelfall wird beim Start der Reaktion ein Nukleophil an das Monomer addiert. Kommerziell werden in erster Linie Alkyllithium-Initiatoren benutzt. Welcher Initiator verwendet wird, hängt von der Reaktivität des Monomers gegenüber nukleophilen Angriffen ab. Bei Monomeren mit nur schwach elektronenziehenden Substituenten sind starke Nukleophile notwendig.

Mit festen Alkalimetallen als Initiatoren wird ein Elektron vom Metall auf das Monomer übertragen. Das damit entstandene Radikalanion geht eine zweite Elektronenübertragung mit einem weiteren Alkalimetallradikal ein, und es entsteht ein Dianion, welches die Polymerisation auslöst.

Da im idealen Fall anionische Polymerisationen keine Abbruchreaktionen aufweisen, wird die Polymerisation durch Zusätze gestoppt. Solche Zusätze ermöglichen die Einführung interessanter funktioneller Endgruppen wie  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-NH}_2$  etc. Die Anionen als aktive Spezies der Polymerisation bleiben ohne Abbruchreaktionen auch nach vollständigem Umsatz des Monomers erhalten, so dass diese nach Zusatz weiteren Monomers ihr Kettenwachstum fortsetzen können (lebende Polymerisationen).<sup>86</sup>

Technische Bedeutung hat die anionische Polymerisation für die Herstellung von Polyamid 6 (Perlon), Poly(oxymethylen) (POM) und für die Synthese von Poly(Styrol-*block*-Butadien-*block*-Styrol) erlangt. Hier eröffnet die anionische Polymerisation durch Variation der Initiierung, Art und Menge des Monomers, des Lösemittels, der Temperatur, der Reihenfolge der Polymerisationsschritte und der Terminierung neue Wege zur Gestaltung der Polymerarchitektur.

Da die anionische Polymerisation häufig teurere Monomere und Initiatoren benötigt, hohe Molekulargewichte erst bei extrem hohen Umsätzen erhalten werden und die Empfindlichkeit

gegenüber protischen Verunreinigungen oder Sauerstoff sehr hoch ist, wird die anionische Homopolymerisation im Vergleich zur radikalischen Polymerisation industriell kaum genutzt. Die bessere Reaktionskontrolle und die gezielte Synthese definierter Blockcopolymere als die großen Vorteile der anionischen Polymerisation rechtfertigen dennoch den hohen technischen Aufwand der Polymerisationsmethode.<sup>76</sup>

### 2.3.2.2 Kationische Polymerisation

Kationische Polymerisation findet nur bei Monomeren mit elektronenschiebenden (+M-Effekt) Substituenten wie Alkoxy-, Phenyl-, Vinyl- und 1,1-Dialkylgruppen statt. Sie läuft meist über Carbenium- und Oxonium-Ionen ab. Aufgrund der hohen Reaktivität und der damit verbundenen Instabilität der Ionen finden viele Nebenreaktionen (Abbruch-, Übertragungsreaktionen) statt, was einen technischen Einsatz enorm einschränkt.<sup>76</sup>

Bei der kationischen Polymerisation kommen BRØNSTED- und LEWIS-Säuren als Initiatoren zum Einsatz. Die eingesetzte BRØNSTED-Säure muss stark genug sein, um eine ausreichende Menge an protoniertem Olefin zu produzieren, darf aber auch nicht stark nukleophil sein, da sonst eine Terminierung durch die Kombination mit dem protonierten Olefin stattfindet (Ausbildung einer kovalenten Bindung). Damit können Halogensäuren nicht eingesetzt werden. Perchlor-, Schwefel-, Phosphor- und Trifluormethansulfonsäure werden dagegen für die kationische Polymerisation verwendet. Das Molekulargewicht der entstehenden Polymere ist allerdings selten höher als 2.000-3.000 g/mol. Eine große Vielzahl von LEWIS-Säuren initiiert die kationische Polymerisation bei niedrigen Temperaturen. Die entstehenden Polymere besitzen ein relativ hohes Molekulargewicht. Eingesetzt werden können z. B. Metallhalogenide ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), Organometallverbindungen ( $\text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$ ) oder Oxyhalogenide ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ). Der Start der Polymerisation mit LEWIS-Säuren erfordert aber entweder zur Beschleunigung der Reaktion oder generell zur Initiierung Spuren eines Protonendonors (Wasser, Alkohol, organische Säure) oder eines Kationendonors (*tert*-Butylchlorid, Triphenylmethylfluorid).

Typische Abbruchreagenzien sind Wasser, Alkohole, Anhydride und auch Ester bzw. allgemein Nucleophile. Das Carbeniumion kann auch mit einem anionischen Fragment des Gegenions terminieren. Für eine spezifische wachsende Kette ist die Protonenübertragung zum Monomer die am häufigsten auftretende Abbruchreaktion. Im kinetischen Sinn handelt es sich dabei aber um eine Übertragung und nicht um eine Terminierung. Ein spontaner Abbruch kann auch durch eine Umlagerung im Ionenpaar stattfinden.

Technische Bedeutung hat die kationische Polymerisation für die Herstellung von Poly(isobuten), Butylkautschuk, Poly(vinylether)n und Poly(lactid)en erlangt.<sup>84</sup>

### 2.3.3 Kontrolliert radikalische Polymerisation

#### 2.3.3.1 Freie radikalische Polymerisation

Da Radikalreaktionen unspezifisch sind, können mit Hilfe der radikalischen Polymerisation nahezu alle Vinylmonomere polymerisiert werden.<sup>83</sup> Ausgenommen davon sind nur 1,2-disubstituierte und höher substituierte Ethylene, Monomere mit starken Elektronendonoren-Substituenten oder Heteroatom-Doppelbindungen und ringförmige Verbindungen. Ein weiterer Vorteil der radikalischen Polymerisation ist die Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen wie Wasser und protischen Medien und die Verträglichkeit mit vielen funktionellen Gruppen.<sup>87</sup> Aus diesen Gründen wurden bisher Millionen Tonnen von Homo- und Copolymeren auf großtechnischem Weg radikalisch hergestellt. Dazu gehören die mengenmäßig wichtigen Polymere Poly(ethylen), Poly(vinylchlorid) und Poly(styrol).<sup>84</sup> Nachteil der radikalischen Polymerisation ist die geringe Kontrolle über das Molekulargewicht und hohe Polydispersitäten der Polymere<sup>88</sup> durch mehrere mögliche Terminierungsreaktionen.

Der große Vorteil einer freien radikalischen Polymerisation ist die einfache Generierung des Radikals als aktive Spezies. Die Methode zeigt eine Toleranz gegenüber Verunreinigungen, die ionische Polymerisationen terminieren. Die einfache Erzeugung der reaktiven Spezies macht es aber wiederum schwierig, diese Polymerisation zu kontrollieren. Die gebildeten Radikale reagieren miteinander durch Disproportionierung oder Rekombination, wodurch ungesättigte Kettenenden oder tote Ketten produziert werden.<sup>76</sup> Die auftretenden Terminierungsreaktionen können nicht eliminiert werden, da das Kettenwachstum durch die gleiche aktive Spezies bewirkt wird wie die Terminierung. Dieser Mechanismus bewirkt eine ungenügende Kontrolle des Molekulargewichts, eine breite Verteilung der Kettenlänge und dadurch schlecht definierte Polymere. Die konventionelle freie radikalische Polymerisation produziert nur „tote“ Ketten, die keine weitere Reaktion ermöglichen, außer durch vorhandene Funktionalisierungen.

Daher werden zur Synthese definierter Strukturen Methoden angewandt, die zu einheitlicheren Polymeren führen. Diese können durchaus auch radikalischer Natur sein. Sie müssen jedoch einen kontrollierbaren Verlauf nehmen, was durch die Entwicklung kontrolliert radikalischer Techniken („Controlled Radical Polymerization – CRP) realisiert werden konnte. Kompensiert man die Nachteile einer freien radikalischen Polymerisation durch den Erhalt der Kontrolle über diesen Prozess, ist die Herstellung von Polymeren mit gut definierbaren Eigenschaften möglich. Die kontrollierten Prozesse erlauben die Synthese von Homo- und Blockcopolymeren mit definiertem Molekulargewicht und geringer Polydispersität.<sup>84</sup>

### 2.3.3.2 Kontrolliert radikalische Polymerisation

Ziel verschiedener Forschungsgruppen ist es gewesen, Methoden zu entwickeln, bei denen die Vorteile der radikalischen Polymerisation mit den Eigenschaften einer „lebenden“ Polymerisation kombiniert werden können, was mit kontrolliert radikalischen Methoden realisiert werden konnte.

Bei einem echt lebenden Polymerisationsprozess bewirkt die Addition eines anderen Monomeren die Formierung von Blockcopolymeren, was zur besonderen Bedeutung dieser Techniken führt.<sup>84</sup> Eine solche Polymerisation stellt einen Prozess ohne Terminierungs- oder Kettenübertragungsreaktionen dar. Eine lebende Polymerisation liegt nur vor, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden:<sup>89</sup>

- der Monomerumsatz folgt einer Kinetik erster Ordnung,
- es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht des Polymers und dem Umsatz des Monomeren,
- das Molekulargewicht kann über das Verhältnis von Monomer und Initiator eingestellt werden,
- die Molekulargewichtsverteilung ist sehr gering ( $M_w / M_n \leq 1,2$ ).

Bei den kontrolliert radikalischen Polymerisationen (CRP) kann es sich nie um ein echt lebendes System handeln, da die Radikale gleichzeitig die polymerisationsaktive Spezies darstellen und zur Terminierung der Ketten führen. Der Anteil an toten Ketten ist dabei relativ zur Gesamtzahl der wachsenden Ketten mit  $< 10\%$  sehr gering. Nur das Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies erlaubt eine Kontrolle über die Polymerisation.

Der erfolgreiche Mechanismus einer lebenden freien radikalischen Polymerisation (LFRP) beinhaltet die reversible Terminierung der wachsenden Polymerkette als entscheidenden Prozess, da so die Reduzierung der Gesamtkonzentration der Radikalkettenenden erreicht wird.<sup>87</sup> Durch die geringe Konzentration an reaktiven Kettenenden können Terminierungsreaktionen, wie die Rekombination oder Disproportionierung, als Nebenreaktionen minimiert werden. Die sog. „schlafende“ Spezies kann sogar isoliert werden, und in einem weiteren Schritt können daraus Blockcopolymere hergestellt werden. Der wichtige Aspekt der geringen Reaktivität der Kettenenden verringert den technischen Aufwand bei der Polymerisation (Inertgas, Hochvakuum, rigoroser Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit) und macht diese Polymerisationsmethoden aus technischer Sicht interessant.<sup>74</sup>

In der Literatur werden unterschiedliche Ansätze für die CRP beschrieben. Die früheste Entwicklung stellen die Iniferter (*INI*tiator *transFER* *TER*mination) dar, deren Aktivierung photochemisch oder thermisch erfolgt und die hauptsächlich zur Darstellung von

Blockcopolymeren genutzt werden. Diese Technik zeigt aber keine ausreichende Kontrolle durch Nachteile, wie eine langsame Initiierung, einen langsamen Austausch, die direkte Reaktion der Monomere mit „Gegenradikalen“ und die thermische Zersetzung.

Um das Ziel des Gleichgewichtes zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies zu erreichen, sind drei weitere Ansätze erfolgreich.

1. Die Kontrolle wird über eine homolytische Spaltung einer schwachen kovalenten Bindung erreicht. Zur Bildung dieser Radikale gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie Nitroxide, *N*-basierenden Radikale und organometallische Spezies. Als allgemeine Bezeichnung für diese Art von kontrolliert radikalischer Polymerisation wird der Begriff „Stable Free Radical Polymerization“ (SFRP) geprägt. Da sich besonders durch die Arbeiten von HAWKER<sup>87</sup> die Gruppe der Nitroxide in der Anwendung der Methode weitgehend durchgesetzt haben, wird häufig von einem Nitroxid-vermitteltem Prozess („Nitroxide-Mediated Process“ - NMP) oder der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation („Nitroxide-Mediated Radical Polymerization - NMRP) gesprochen.<sup>90, 91, 92</sup>

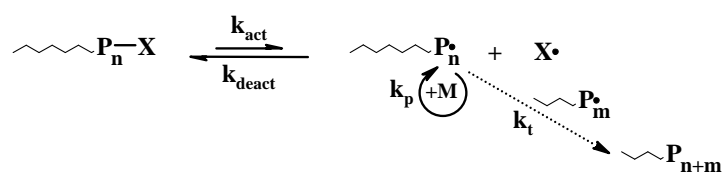


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Mechanismus der NMRP

2. Die Kontrolle wird durch eine reversible Redoxreaktion zwischen Alkylhalogeniden und Übergangsmetallkomplexen gewährleistet. Dabei handelt es sich um die von MATYJASZEWSKI<sup>93</sup> geprägte Methode der „Atom Transfer Radical Polymerization“ – ATRP.<sup>94, 95</sup>

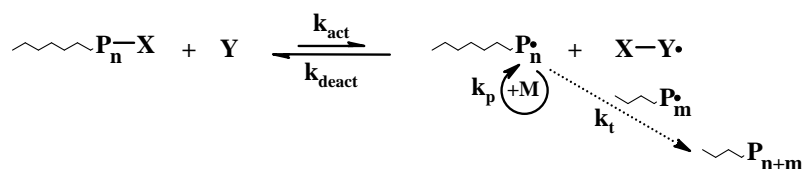


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Mechanismus der ATRP

3. Ein degenerativer Kettentransfer mit Alkyljodiden oder Dithioestern bewirkt die Kontrolle der Polymerisation. Die Methode „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process“ – RAFT führt zu einer Erhöhung der Lebenszeit der wachsenden Radikale, wodurch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies mit einem schnellen Austausch beider Zustände eingestellt werden kann.<sup>96</sup> Besonders

RIZZARDO<sup>97</sup> beschäftigt sich mit der Verwendung von Dithioestern als Kettenübertragungsreagenzien.

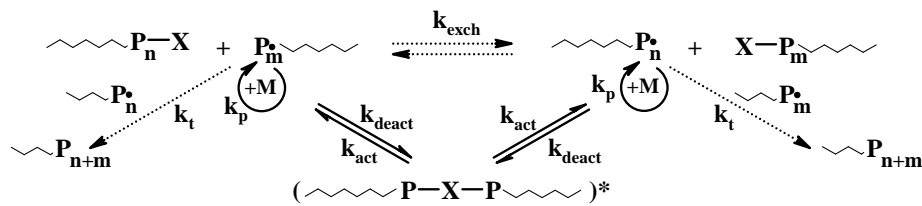


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Mechanismus der RAFT

Basierend auf diesen Methoden kann die reversible Aktivierungs-Deaktivierungsreaktion ebenfalls in drei Arten eingeteilt werden. Dazu gehören der Dissoziations-Kombinations-, der Atomtransfer- und der degenerative Kettentransfer-Mechanismus.<sup>98</sup>

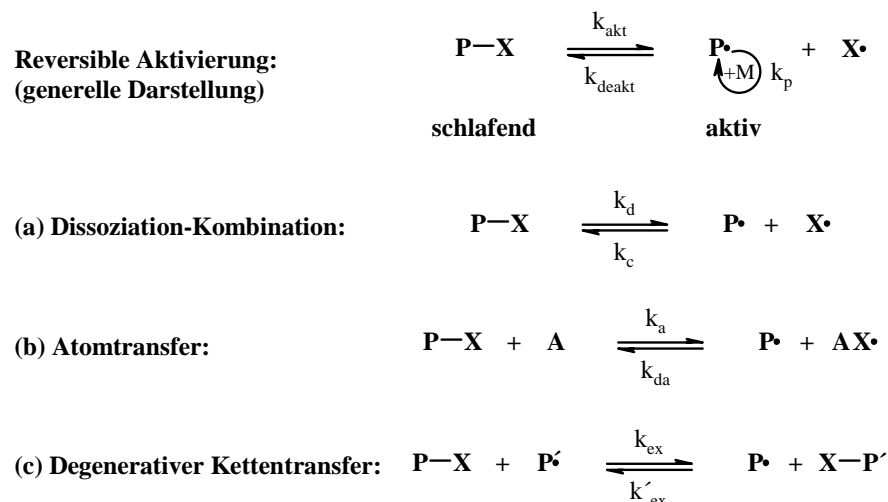


Abbildung 13: Schematische Darstellung der reversiblen Aktivierung der LFRP-Techniken<sup>98</sup>

Der Erfolg der LFRP-Techniken beruht dabei auf der kinetischen Balance der reversiblen Reaktionen mit den Elementarreaktionen der Polymerisation (Initiierung, Wachstum, Abbruch).

### 2.3.3.3 “Nitroxide-Mediated Radical Polymerization”

Mit der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisationstechnik (NMRP) können Stern-, Graft- und Blockcopolymere mit niedrigen Polydispersitäten über einen kontrollierten Prozess hergestellt werden. Der Erfolg der Methode liegt in der Fähigkeit von stabilen Radikalen mit freien Kohlenstoff-Radikalen von wachsenden Polymerkettenenden in einem thermisch reversiblen Prozess zu reagieren.<sup>99</sup>

Der kinetische Schlüsselschritt der NMRP ist ein spezielles Phänomen, das als „Persistent Radical Effect“ (PRE) bezeichnet wird.<sup>87</sup> Die Kontrolle der Polymerisation bei der NMRP

basiert auf einer reversiblen Bildung eines schlafenden Alkoxyamins aus dem korrespondierenden Nitroxid und dem wachsenden Kettenradikal.

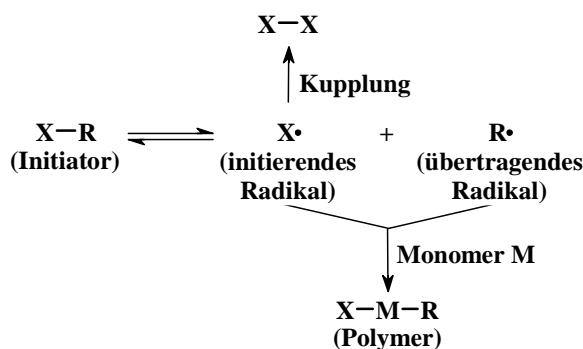


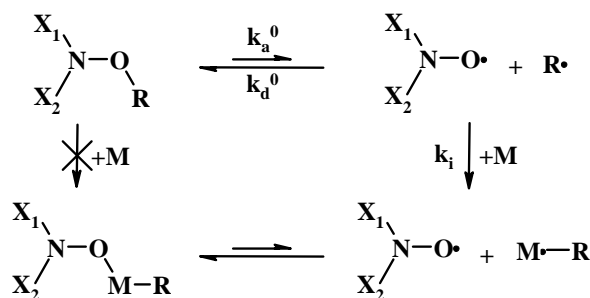
Abbildung 14: Schematische Darstellung des „Persistent Radical Effect“ (PRE)<sup>87</sup>

In der Initiierungsphase der Polymerisation unterliegt ein geringer Teil der initiierenden Radikale, die durch den Zerfall des unimolekularen Initiators gebildet werden, einer Radikal-Radikal-Kupplung. Diese Reaktion führt zu kleinen terminierten Molekülen oder Oligomeren (X-X) und dadurch zur Eliminierung von zwei initiierenden Radikalen. Da das persistente Radikal unter diesen Bedingungen keine Kupplung eingeht, kommt es zu einem geringen Anstieg der Gesamtkonzentration des übertragenden Radikals bzgl. des initiierenden Radikals. Der erhöhte Gehalt an übertragendem Radikal ist aber selbst-limitierend, da eine höhere Konzentration zu einer effizienteren Bildung der ruhenden Kettenenden führt und somit die Anzahl der irreversiblen Terminierungsreaktionen (Dimerisierung bzw. Disproportionierung) sinkt. Das Wechselspiel von Terminierung und Übertragung führt nur zu einer geringen Menge an überschüssigem persistentem Radikal, verursacht durch den PRE und erlaubt die Kontrolle des Polymerisationsprozesses.

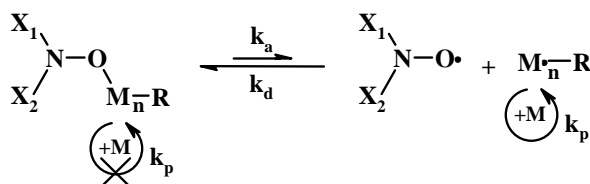
Erste Entwicklungen von Polymerisationssystemen mit stabilen Radikalen und zugesetzten Initiatoren führen zu einem bimolekularen Prozess, bei dem die Konzentration der initiierenden Spezies unbekannt ist.<sup>99</sup> In Anlehnung an die lebenden ionischen Systeme wurden gut-definierte, unimolekulare Initiatoren (Alkoxyamine) entwickelt, um die Kontrolle über das Molekulargewicht und die Architektur zu erhalten.<sup>99</sup> Das Alkoxyamin-Derivat besitzt eine thermisch instabile NO-C-Bindung, die durch Erhitzen gespalten wird und ein initiierendes Radikal und das Nitroxid-Radikal in stöchiometrischem Verhältnis freisetzt. Der Bereich der polymerisierbaren Monomere konnte durch den Einsatz reaktiverer Alkoxyamine und weniger reaktiver Nitroxide auf Acrylate, Diene und Acrylamide ausgeweitet werden.<sup>105</sup>



## Initiierung



## Wachstum



## Terminierung

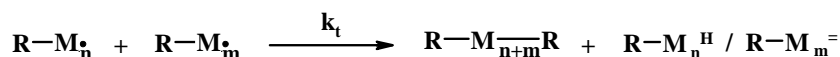


Abbildung 15: Schematische Darstellung des NMRP-Prozesses

Da das übertragende Radikal während der Polymerisation in viele reversible Terminierungs- und Aktivierungsschritte eingebunden ist, hat dessen Struktur einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Unter Verwendung von alicyclischen Nitroxiden mit einem H-Atom am  $\alpha$ -C-Atom konnten wesentlich verbesserte Systeme erhalten werden. Die Phosphonat-Derivate (nach GNANOU)<sup>100, 101</sup> und die Familie der Arene nach HAWKER<sup>105, 102, 103, 104</sup> haben sich dabei als die besten Systeme erwiesen.

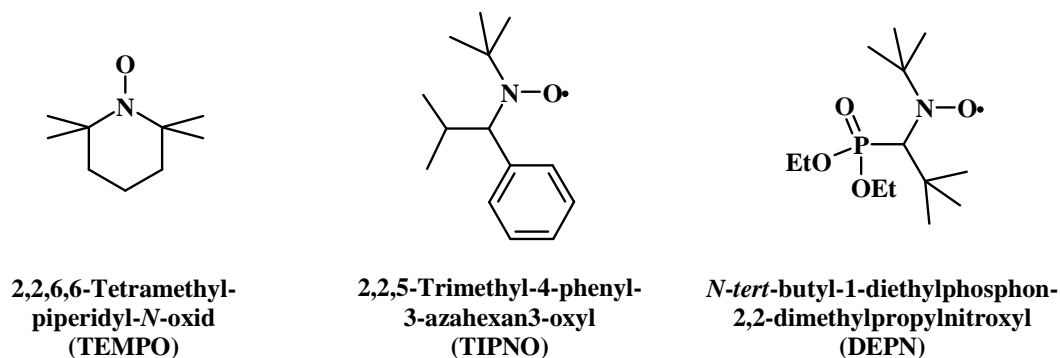


Abbildung 16: Entwicklung typische Vertreter von Nitroxid-Radikalen<sup>87</sup> (GEORGES – TEMPO,<sup>91</sup>  
HAWKER – TIPNO<sup>105</sup> und GNANOU – DEPN<sup>106</sup>)

Diese Initiatoren können aufgrund ihrer vielseitigen Struktur genutzt werden, um statistische und Blockcopolymere nicht nur mit Styrol-Derivaten,<sup>26, 107, 108</sup> sondern auch mit 1,3-Dienen<sup>109</sup> (z. B. Isopren), Acrylaten<sup>110, 111</sup> (z. B. *n*BuAc) und Acrylamiden<sup>106, 112</sup> (z. B. DMAAm) kontrolliert

herzustellen. Mit Hilfe der NMRP ist es möglich, das Molekulargewicht zu kontrollieren, wobei als obere Grenze 200.000 g/mol angegeben werden.<sup>105</sup>

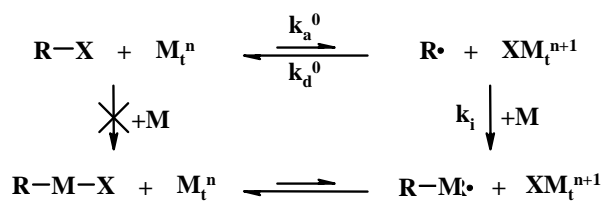
Durch die Stabilität der Alkoxyamine besteht weiterhin die Möglichkeit, die lebend radikalischen Initiatoren an Oberflächen zu binden und die Polymere von dort aus kovalent gebunden wachsen zu lassen. Die resultierende Kontrolle über die Oberflächenenergie und die Topologie erlauben den Einsatz dieser Technik in der Nanotechnologie.<sup>87</sup>

### 2.3.3.4 “Atom Transfer Radical Polymerization”

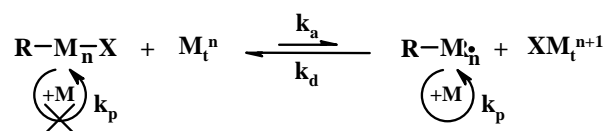
Die Anwendung von Übergangsmetallkomplexen zur Vermittlung von radikalischen Polymerisationen wurde aus der Methode “Atom Transfer Radical Addition” (ATRA) entwickelt.<sup>113</sup> Bei der „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) werden die Radikale durch einen reversiblen Redoxprozess generiert, der von einem Übergangsmetallkomplex katalysiert wird. Bedingungen für die ATRP sind eine schnelle Initiierung und eine schnelle Deaktivierung der aktiven Spezies durch ein Metall im höheren Oxidationszustand. Der Prozess erlaubt neben Polymeren mit vorherbestimmten Molekulargewichten und geringen Polydispersitäten, auch die Kontrolle über die Kettentopologie (sternförmig, verzweigt), die Zusammensetzung (Block-, Gradienten-, statistisches Copolymer) und die Endfunktionalität einer großen Anzahl an radikalisch polymerisierbaren Monomeren.<sup>114</sup>

Der Verlauf der ATRP kann folgendermaßen dargestellt werden:<sup>93</sup>

#### Initiierung



#### Wachstum



#### Terminierung

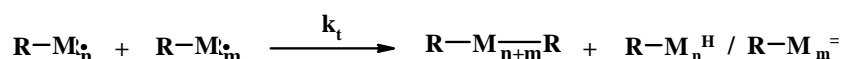


Abbildung 17: Schematische Darstellung des ATRP-Prozesses<sup>93</sup>

Während der Initiierung zeigt der Übergangsmetallkomplex ( $\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$ ) eine Einelektronen-Oxidation mit einer gleichzeitigen Abstraktion eines (Pseudo) Halogenatoms X von einer schlafenden Spezies R-X. Das Wachstum der Polymerketten erfolgt durch die Addition eines

Radikals an das Monomer, wie bei einer freien radikalischen Polymerisation. Durch die Kupplung von Radikalen oder deren Disproportionierung treten Terminierungsreaktionen während der ATRP auf. Allerdings unterliegen anteilig nur sehr wenige Kettenenden solchen Reaktionen. Der Prozess generiert oxidierte Metallkomplexe ( $\text{XM}_t^{n+1}$ ) als persistente Radikale, um die Konzentration der wachsenden Spezies zu minimieren und so gleichzeitig die Terminierungen zu unterdrücken. Der Schritt des Atom-Transfers ist die Schlüsselreaktion der ATRP und für ein gleichmäßiges Wachsen der Polymerketten verantwortlich.

Als Multikomponentensystem benötigt die ATRP neben dem Monomer, den Initiator mit einem übertragbaren (Pseudo) Halogen und den Katalysator (zusammengesetzt aus einer Übergangsmetall-Spezies und entsprechenden Liganden). Gelegentlich werden zusätzlich Additive (z. B. Lewis-Säuren) benutzt. Andere Faktoren wie das Lösungsmittel bzw. die Reaktionstemperatur müssen ebenfalls geschickt gewählt werden. Für jedes spezifische Monomer ist es notwendig, die Konzentration des wachsenden Radikals und dessen Deaktivierungsrate einzustellen, um die Kontrolle über die Reaktion zu erhalten. Die Art und Reaktivität des zugesetzten Übergangsmetallkomplexes beeinflusst ebenfalls die Gleichgewichtslage zwischen aktiver und schlafender Spezies.

Für die ATRP verwendbare Monomere tragen Substituenten, die das wachsende Radikal stabilisieren können. Dazu gehören Styrol,<sup>115</sup> (Meth-) Acrylate (z. B. MMA,<sup>116</sup> DEAEMA,<sup>117</sup> HEMA<sup>118</sup>), (Meth-) Acrylamide (z. B. DMAAm,<sup>119</sup> NIPAAm<sup>18</sup>) und Acrylnitrile. Der Initiator bestimmt die Anzahl an wachsenden Polymerketten. Typischerweise werden Alkylhalogenide verwendet. Das Halogen-Atom muss schnell und selektiv zwischen der wachsenden Kette und dem Übergangsmetallkomplex wandern. Für Chlor und Brom als Halogenfunktionalitäten werden die besten Ergebnisse in der Polymerisationskontrolle erhalten. Iod-Verbindungen werden seltener eingesetzt, sind aber für spezielle Systeme ebenfalls wirksam. Da die C-F-Bindung zu stark für eine homolytische Spaltung ist, werden Fluor-Spezies nicht verwendet. Pseudohalogene, wie Thiocyanate und Thiocarbamate, können erfolgreich eingesetzt werden. Im Allgemeinen kann jedes Alkylhalogenid mit aktivierenden Substituenten (z. B. Aryl-, Carbonyl-, Allyl-Gruppen) am  $\alpha$ -C-Atom potentieller Initiator für die ATRP sein. Die Anbindung der initiierenden Gruppe an ein Polymer führt zu Makroinitiatoren, die zur Synthese von Block- bzw. Graftcopolymeren genutzt werden. Die Verwendung multifunktionaler Initiatoren führt zu interessanten z. B. sternförmigen Polymerarchitekturen.

Der richtige Katalysator ist der Schlüssel für eine erfolgreich kontrollierte ATRP. Ein effizienter Übergangsmetallkatalysator sollte deshalb folgende Eigenschaften besitzen: Das Metallzentrum muss mindestens zwei mögliche Oxidationsstufen haben, die nur durch ein Elektron voneinander getrennt sind und eine angemessene Affinität zu einem Halogen aufweisen. Der

Koordinationsraum um das Metall sollte durch die Oxidation erweiterbar sein, um ein (Pseudo) Halogen aufnehmen zu können. Außerdem sollte der Ligand das Metall relativ stark komplexieren. Am häufigsten werden Kupfer-Komplexe eingesetzt. Die Verwendung von z. B. Chrom-, Rhenium-, Eisen,- oder Nickel-Salzen ist ebenfalls möglich. Der Ligand bestimmt die Löslichkeit, Stabilität und Selektivität des Komplexes und zwingt das Metall zu einem Einelektronen-Übergang. Für die Kupfer- und Eisen-vermittelte ATRP werden meist mehrzählige Stickstoff-Liganden verwendet.

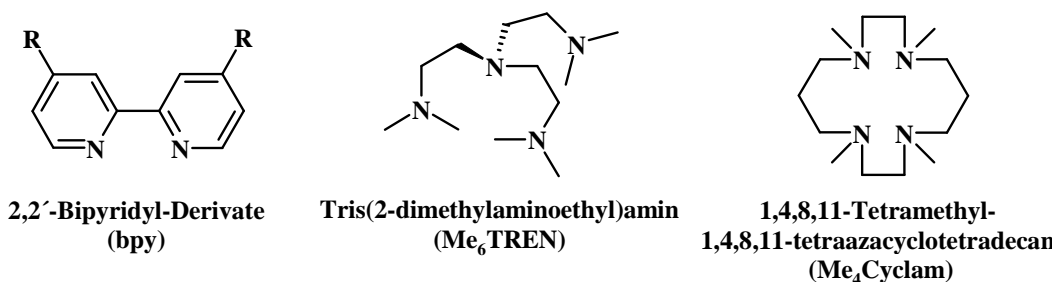


Abbildung 18: Chemische Struktur typischer Stickstoff-Liganden für die Kupfer-vermittelte ATRP

Phosphor-Liganden wie Triphenylphosphin (PPh<sub>3</sub>) werden bei der Verwendung von Rhenium-, Ruthenium-, Eisen- oder Nickel-Salzen eingesetzt, sind aber nicht für Kupfer geeignet.

Die ATRP kann in Substanz, in Lösung, in Emulsion oder in Suspension durchgeführt werden. Verschiedenste Lösungsmittel von unpolaren (z. B. Benzol) bis hin zu polaren (z. B. DMF, Wasser) Vertretern können eingesetzt werden. Die Auswahl des Lösungsmittels wird nach den Anforderungen an eine möglichst geringe Kettenübertragung zum Lösungsmittel und an moderate Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und katalytischem System getroffen. Die Vergiftung des Katalysators durch das Lösungsmittel sollte ebenso verhindert werden, wie das Auftreten von Nebenreaktionen, die durch das Lösungsmittel unterstützt werden.

### 2.3.3.5 „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process“

Die „Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process“-Methode (RAFT) gehört zu den kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken. Der RAFT-Prozess bietet eine große Vielseitigkeit bei der Herstellung von Polymeren mit vorausbestimmten Molekulargewichten und sehr geringen Polydispersitäten.<sup>97</sup> Dies wird durch die Anwesenheit bestimmter Dithioverbindungen (z. B. Dithioester) während der Polymerisation erreicht, die als hocheffiziente reversible Kettenübertragungsreagentien agieren und der Polymerisation den lebenden Charakter verleihen.<sup>120</sup>

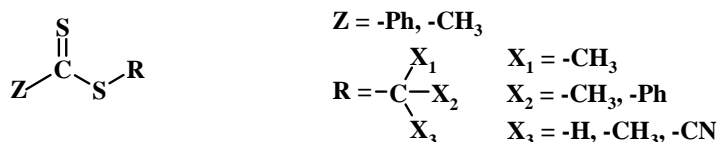


Abbildung 19: Allgemeine chemische Struktur des Übertragungsreagens der RAFT-Polymerisation

Ein Vorteil der Methode ist die Kompatibilität mit einer großen Zahl an Monomeren, einschließlich funktioneller Monomere mit Säuregruppen (z. B. Acrylsäure),<sup>121</sup> mit Säuresalzen (z. B. Styrolsulfonsäure Natriumsalz), mit Hydroxyl-Gruppen (z. B. *N*-Hydroxysuccinimidmethacrylat)<sup>122</sup> oder tertiären Aminen (z. B. DMAEMA). Verschiedenste Acrylamide (z. B. DMAAm,<sup>123</sup> NIPAAm<sup>124,125</sup>) und Methacrylate (z. B. *t*BuMA)<sup>17</sup> werden ebenfalls erfolgreich verwendet. Da der Prozess auch gegenüber der Funktionalisierung der Dithio-Verbindung sehr tolerant ist, können viele Monomere mit Seiten- oder Endkettenfunktionen unter kontrollierten Bedingungen in einem Schritt hergestellt werden. Die Polymerisation kann in Substanz, in Lösung, in Emulsion oder in Suspension unter Standardreaktionsmechanismen durchgeführt werden. Meist werden die für die freie radikalische Polymerisation üblichen Azo- und Peroxid-Initiatoren verwendet. Die erreichbaren Molekulargewichte erstrecken sich über einen großen Bereich (3.500 – 92.500 g/mol).<sup>97</sup>

Die Wahl der Gruppen Z und R des Übertragungsreagens ist entscheidend für den Erfolg des RAFT-Prozesses. Um eine hohe Übertragungskonstante zu gewährleisten, sollte die Gruppe Z die C=S-Doppelbindung für eine radikalische Addition aktivieren (oder zumindest nicht deaktivieren). Deshalb eignen sich Aryl- und Alkyl-Gruppen. Reste wie Dialkylamino- (bei Dithiocarbamaten) oder Alkoxy-Gruppen (bei Xanthanen) zeigen eine niedrige Übertragungskonstante und sind relativ ineffektiv. Der Rest R sollte eine gute frei radikalische Abgangsgruppe (z. B. Cumyl-, Cyanoisopropyl-Gruppen) sein und als dann freies Radikal die Polymerisation wieder effektiv initiieren können.<sup>97</sup>

Die Abfolge der Ereignisse während der Polymerisation kann wie folgt dargestellt werden:<sup>126</sup>

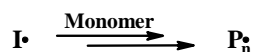
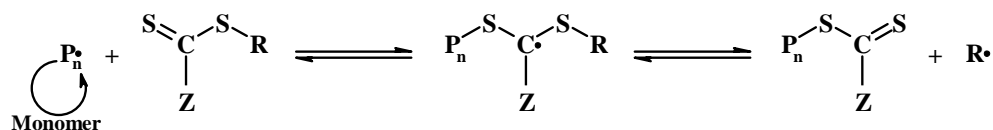
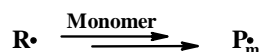
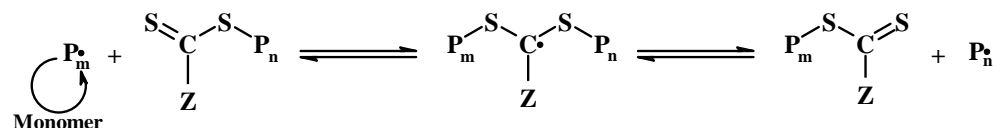
**Initiierung****Kettenübertragung****Reinitiierung****Kettengleichgewicht**

Abbildung 20: Schematische Darstellung des RAFT-Prozesses<sup>126</sup>

Im frühen Stadium der Polymerisation wird das Reagens  $[S=C(Z)S-R]$  durch die Reaktion mit einem wachsenden Kettenradikal ( $P_n\cdot$ ) rasch in eine polymere Thiocarbonylthio-Verbindung  $[S=C(Z)S-P_n]$  umgewandelt. Das befreite Radikal ( $R\cdot$ ) reagiert dann mit Monomer, um ein neues wachsendes Radikal ( $P_m\cdot$ ) zu bilden. Die Kettenverlängerung der polymeren Thiocarbonylthio-Verbindung  $[S=C(Z)S-P_n]$  erfolgt über den gleichen Prozess. Die reversible Abfolge von Addition und Fragmentierung, bei der der  $S=C(Z)S$ -Rest zwischen schlafenden und aktiven Ketten übertragen wird, erhält den lebenden Charakter der Polymerisation. Da die meisten Ketten des Polymers die  $S=C(Z)S$ -Gruppe aufweisen, kann die Polymerisation durch den Zusatz eines zweiten Monomers fortgeführt und Blockcopolymerer gebildet werden.<sup>126</sup>

Voraussetzung für die Synthese von Blockcopolymeren ist allerdings eine hohe Übertragungskonstante der gebildeten polymeren Thiocarbonylthio-Verbindung  $[S=C(Z)S-P_n]$ , um das zweite Monomer addieren zu können. Deshalb sollten Monomere mit schlechten radikalischen Abgangsgruppen (Styrol, Acrylate) nicht als erstes Monomer bei der Blockcopolymerherstellung verwendet werden. Für eine maximale Reinheit der Blockcopolymerer sollte eine geringe Initiatorkonzentration sowie Lösungsmittel und Initiatoren mit minimaler Kettenübertragung verwendet werden. Auf diese Weise kann eine große Vielfalt an hart-weich-, hydrophil-hydrophob- oder funktionalisierten Blockcopolymeren hergestellt werden.<sup>126</sup>

Triblockcopolymerer können mit der RAFT-Methode entweder durch die Zugabe eines Monomeren C zu einem vorhandenen AB-Diblock oder unter Verwendung eines bifunktionalen Übertragungsreagens synthetisiert werden. Die letztere Variante führt bei multifunktionalen

Überträgermolekülen (mehrere Thiocarbonylthio-Gruppen) zu komplexen Polymerarchitekturen.<sup>126</sup>

### 2.3.3.6 Kombination verschiedener Polymerisationsarten

Zur Darstellung von Blockcopolymeren können nahezu alle kontrolliert bzw. lebend arbeitenden Polymerisationsarten miteinander kombiniert werden. Voraussetzung ist die entsprechende Reaktivität der einzelnen Blöcke. Diese kann auf verschiedenen Wegen, z. B. durch die Umpolung der reaktiven Spezies oder die Funktionalisierung eines Homopolymeren mit Startermolekülen (Makroinitiatoren) erreicht werden.<sup>127</sup> Die Kombination verschiedener Polymerisationstechniken erweitert das Spektrum an zugänglichen Blockcopolymeren.

Lebend ionische Polymerisationen können durch eine Umpolung ineinander überführt werden.<sup>128, 129</sup> Weiterhin ist es möglich, ionische Techniken mit kontrolliert radikalischen Methoden zu kombinieren.<sup>130, 131, 132, 133</sup> Durch multifunktionale Initiatoren werden entweder zwei verschiedene kontrolliert radikalische Methoden<sup>134</sup> oder diese mit der ringöffnenden Polymerisation verknüpft.<sup>135, 136, 137, 138</sup>

## 2.4 Polymergele

### 2.4.1 Allgemeines

Unter einem Polymergel versteht man ein dreidimensionales Netzwerk, das in einem Lösungsmittel nicht mehr löslich ist, sondern quillt. Handelt es sich bei dem Quellungsmittel um Wasser, spricht man von Hydrogelen.

Die Vernetzung der Polymere kann physikalisch oder chemisch erfolgen. Bei einem physikalisch vernetzten Gel werden die Netzknoten durch Verschlaufungen und Verhakungen von langen Polymerketten untereinander gebildet. Weiterhin ist es besonders bei teilkristallinen Polymeren möglich, solche Knotenpunkte durch wiederholte Einfrier-Auftau-Zyklen zu erzeugen. Die physikalische Vernetzung führt zu reversiblen Netzwerken.<sup>139</sup>

Bei chemisch vernetzten Gelen werden die Knotenpunkte durch kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten gebildet. Die chemische Vernetzung erfolgt irreversibel.<sup>139</sup> Es existieren verschiedene Möglichkeiten der chemischen Vernetzung. Mit Hilfe von multifunktionellen Monomeren (Vernetzer-Moleküle) können Polymergele direkt aus der Monomerlösung polymerisiert und vernetzt werden.

Die Vernetzungsreaktion kann auch thermisch induziert werden. Ein Beispiel dafür ist die nachträgliche Veresterung von Polymeren mit Alkohol- und Carbonsäure-Gruppen.<sup>140</sup> Bei speziell modifizierten Polymeren (UV-aktive Gruppen) kann die Vernetzung auch photochemisch durch UV-Strahlung erfolgen.<sup>141, 142</sup> Zu energiereiche UV-Strahlung kann zur Spaltung von Bindungen in den Polymerketten führen. Die Bestrahlung führt in diesem Fall nicht zur Vernetzung, sondern zum Abbau des Polymeren.

Die Bestrahlung von Polymeren mit energiereicher Strahlung, wie z. B.  $\gamma$ -Strahlung, führt neben Abbaureaktionen auch zur Vernetzung der Ketten durch Radikalbildung. Noch nicht vernetzte lineare Polymere können deshalb strahlenchemisch durch energiereiche Strahlung nachträglich vernetzt werden.<sup>143</sup> Eine strahlenchemische Vernetzung zum Polymergel ist ebenfalls aus der Monomerlösung möglich.<sup>144, 145</sup> Durch unterschiedliche Energiedosen ist der Grad der Vernetzung einstellbar.

Hydrogele zeigen ein analoges Verhalten bzgl. ihrer charakteristischen Eigenschaften wie deren lineare Polymere in Lösung.<sup>141</sup> Aus dem Verhalten der Lösung des linearen Polymers können Rückschlüsse auf die Quelleigenschaften der daraus gebildeten Gele gezogen werden.

So sind die Stimuli zur Anregung sensitiver Gele dieselben wie bei den löslichen Polymeren. Der Effekt des Stimulus äußert sich im Kollabieren oder Quellen der Hydrogele.<sup>1</sup> Ein temperatur-sensitives Gel liegt unterhalb seiner LCST gequollen vor und schrumpft oberhalb dieser charakteristischen Temperatur.<sup>146</sup> Die Volumenänderung eines sensitiven Gels ist reversibel. Deshalb kann der Phasenübergang wiederholt induziert werden, ohne dass das Gel seine physikalischen oder chemischen Eigenschaften verändert.

## 2.4.2 Photochemische Vernetzung

### 2.4.2.1 Allgemeines

Photochemische Reaktionen an Polymeren werden gezielt für die Vernetzung von Polymeren in dünnen Schichten eingesetzt.<sup>76</sup> Die Voraussetzung für eine erfolgreiche photochemische Reaktion ist dabei die Absorption von Photonen ausreichender Energie.

Prinzipiell können einer Photoreaktion die folgenden vier Teilschritte zugeordnet werden:<sup>147</sup>

---



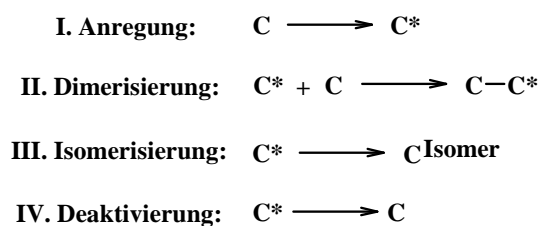


Abbildung 21: Teilschritte einer Photoreaktion<sup>147</sup>

I. die Anregung des Grundzustandes, II. die Dimerisierungsreaktion eines angeregten Moleküls mit einem Molekül im Grundzustand, III. die Isomerisierung eines angeregten Moleküls und IV. die Deaktivierung des angeregten Moleküls zum Grundzustand.

Ungesättigte Kohlenstoff-Bindungen, die direkt an elektronen-ziehenden Gruppen gebunden sind, können unter Lichteinwirkung Cyclobutan-Ringe bilden. Viele in der Literatur untersuchte Chromophore besitzen eine photochemisch anregbare Doppelbindung in einer linearen Kohlenstoffkette.<sup>148, 149</sup> In einer Konkurrenzreaktion isomerisieren die vor der Bestrahlung *trans*-ständigen Doppelbindungen durch die Bestrahlung erst in die *cis*-Form, um dann eine photochemische [2+2]-Cycloaddition einzugehen.<sup>150</sup>

Die Isomerisierungsreaktion stellt eine Konkurrenzreaktion zur Dimerisierungsreaktion dar und senkt deshalb die Effektivität der Vernetzungsreaktion.<sup>7, 151</sup> Da die *cis-trans*-Isomerisierung auch den Triplett-Zustand als angeregten Zustand benötigt, können der unimolekulare und der bimolekulare Prozess nebeneinander auftreten.

Bei Chromophoren, in denen die dimerisierbare Doppelbindung in einem Ringsystem fixiert ist, wird die *cis-trans*-Isomerisierungsreaktion unterdrückt.<sup>152</sup> Es kann nur die Dimerisierungsreaktion stattfinden, wodurch die Vernetzungsreaktion effektiver verläuft.

Die Vernetzungseigenschaften von Photopolymeren können bei Verwendung bestimmter Chromophore stark vom Filmbildungslösungsmittel abhängig sein, da kompaktere Polymerstrukturen in der Lösung bzw. im resultierenden Film auftreten.<sup>153</sup>

Da Polymere unter Einwirkung von UV-Licht < 300 nm Abbauerscheinungen zeigen können, ist es oft notwendig, die Anregungsenergie der Doppelbindungen durch einen Sensibilisator zu höheren Wellenlängen zu verschieben. Bei der Sensibilisierung handelt es sich um eine direkte Energieübertragung, bei der ein angeregtes Donormolekül unter gleichzeitiger Übertragung der elektronischen Anregungsenergie auf ein Akzeptormolekül in den Grundzustand übergeht.<sup>76</sup> Die Charakteristik eines effizienten Photosensibilisators zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:<sup>154</sup>

- hoher Extinktionskoeffizient,
- effizienter „intersystem-crossing“-Effekt,

- ausreichend hohe Triplett-Energie, so dass ein effizienter Energietransfer zur photoreaktiven Spezies stattfinden kann,
- kleine Singulett-Triplett-Lücke, um die Polymer-Reaktion auf längere Wellenlängen auszudehnen und
- gute Löslichkeit und Kompatibilität mit dem gegebenen Polymersystem.

#### 2.4.2.2 Zimtsäure-Derivate

Eines der am besten untersuchten Systeme photovernetzbarer Polymere sind die Poly(vinylcinnamate).<sup>148</sup>

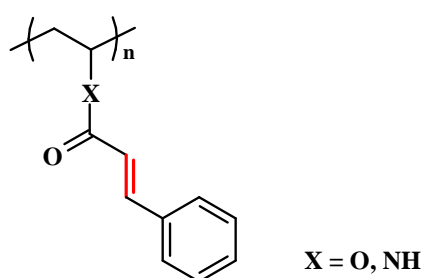


Abbildung 22: Allgemeine Struktur von Poly(vinylcinnamaten)

Poly(vinylcinnamate) unterliegen einer Vernetzungsreaktion durch eine Photoaddition zwischen einer UV-angeregten Zimtsäure-Gruppe einer Polymerkette und einer nicht angeregten Zimtsäure-Gruppe (Grundzustand) einer anderen Polymerkette.<sup>155</sup>

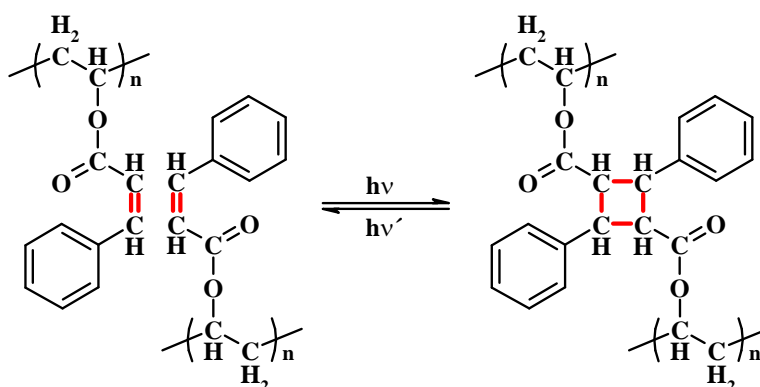


Abbildung 23: Photovernetzung von Poly(vinylcinnamaten)

Die Zimtsäure-Gruppe hat im Vergleich zu anderen photoreaktiven Stoffen einige Vorteile, denn sie lässt sich leicht in ein Polymer einführen, ist klein, chemisch sehr inert und die *cis*- als auch die *trans*-Form sind thermisch stabil. Die Isomerisierung dieser beiden Formen tritt als Nebenreaktion bei der photoinitierten Cycloaddition von Cinnamaten auf. Die Nebenreaktion erniedrigt die Quantenausbeute und setzt dabei die Photoempfindlichkeit der Produkte herab.

Unabhängig von der Spacerlänge der Chromophoreinheit und der Art des Copolymeren konkurrieren die Photoisomerisierung und die Dimerisierung auch in dünnen Filmen miteinander.<sup>148</sup> Die vorherrschende *trans*-Form isomerisiert extrem schnell und sehr stark bei einsetzender Bestrahlung ( $\lambda = 280 \text{ nm}$ ).<sup>150</sup>

Durch die Funktionalisierung von PEG-Polymeren mit Cinnamaten konnten photoschaltbare Hydrogele hergestellt werden.<sup>156</sup> Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300 \text{ nm}$  führt zur Vernetzung der Zimtsäure-Gruppen, während Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  die gebildeten Cyclobutanringe wieder spaltet. Bei längerer Bestrahlungsdauer mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  treten Nebenreaktionen auf, die ebenfalls zur Vernetzung führen, weshalb kein kontinuierliches Schalten zwischen Gel und Sol möglich ist.

Durch die partielle Veresterung von geeigneten Polymeren mit Zimtsäure entstehen nicht nur photoreaktive Stoffe, sondern auch temperatur-sensitive Polymere.<sup>157</sup> Die *cis-trans*-Isomerisierung verändert die Hydrophilie, da die *cis*-Form polarer als die *trans*-Form ist. Dadurch ist das Schalten des Polymers bei konstanter Temperatur durch Bestrahlung möglich. Polymere mit weniger als 10 mol% Chromophorgehalt zeigen diese intramolekulare Reaktion, während Chromophor-Gehalte  $> 20 \text{ mol\%}$  zu einer intermolekularen Reaktion und damit zur Vernetzung der Polymere führen.

#### 2.4.2.3 Weitere photoreaktive Gruppen

*Acridizinium*-Salze unterliegen einer photoinduzierten [4+4]-Cycloaddition.<sup>158, 159</sup>

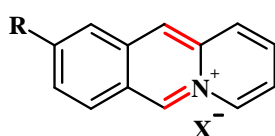


Abbildung 24: Allgemeine chemische Struktur von Acridizinium-Salzen

In früheren Publikationen wird berichtet, dass während der Bestrahlung nur eines der sechs möglichen isomeren Photodimeren entsteht.<sup>159</sup> Dieses bevorzugt gebildete Dimer ermöglicht den größtmöglichen Abstand zwischen den beiden positiven Ladungen im Molekül.<sup>160</sup>

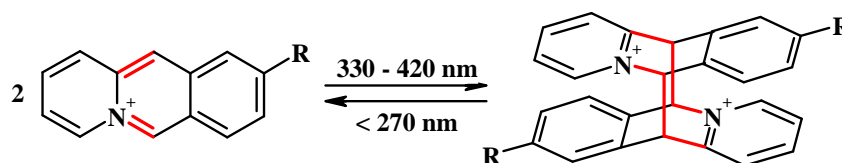


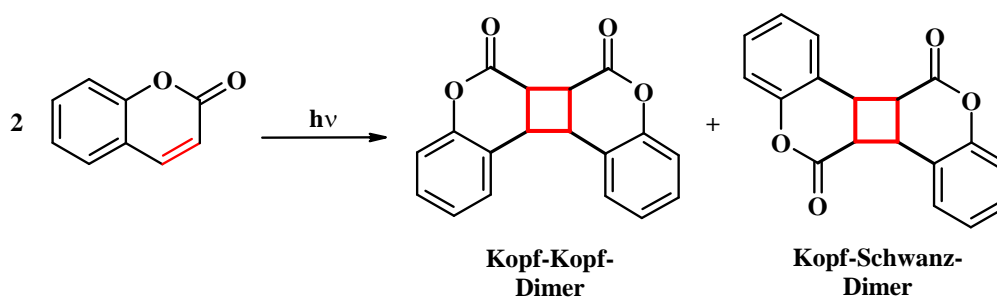
Abbildung 25: Dimerisierung von Acridizinium-Salzen (Hauptprodukt nach BRADSHER<sup>159</sup>)

Indessen wurde gezeigt, dass alle möglichen Dimere bei der Bestrahlung von Acridizinium-Bromid gebildet werden können.<sup>160</sup> Die Regioselektivität der Photodimerisierung wird durch die unterschiedlichen Dipolmomente der Dimere beeinflusst. Das Dimer mit dem größten Abstand zwischen den Ladungen kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von ca. 270 nm ohne Nebenprodukte wieder gespalten werden.<sup>160</sup>

Ist das Acridizinium-Salz in der 9-Position mit einer Donor-Gruppe funktionalisiert, wird seine Elektronenstruktur modifiziert. Dadurch wird die Regioselektivität der Photoreaktion beeinflusst, wobei einige Dimerisierungsprodukte bevorzugt gebildet werden. Durch die Einstellung der Funktionalität des Substituenten konnte gezeigt werden, dass die Regioselektivität der [4+4]-Cycloaddition kontrolliert werden kann.<sup>158</sup>

Über die funktionelle Gruppe kann das Acridizinium-Salz an Polymere gebunden werden, wodurch diese photochemisch vernetzt werden können.<sup>161</sup>

*Coumarin-Derivate* unterliegen ebenfalls einer Dimerisierung unter UV-Bestrahlung.<sup>162</sup>



**Abbildung 26: Dimerisierung von Coumarin**

Das 7-Hydroxycoumarin kann leicht an Polymere gebunden werden und führt so zu photovernetzbaaren Polymeren, die vielfältigen Anwendungen zur Verfügung stehen.<sup>162</sup>

Auch 2- und 4-*Styrylpyridinium-Salze* (Stilbazolium-Salze) gehen eine [2+2]-Cycloadditionsreaktion unter dem Einfluss von UV-Strahlung ein.<sup>149, 163</sup>

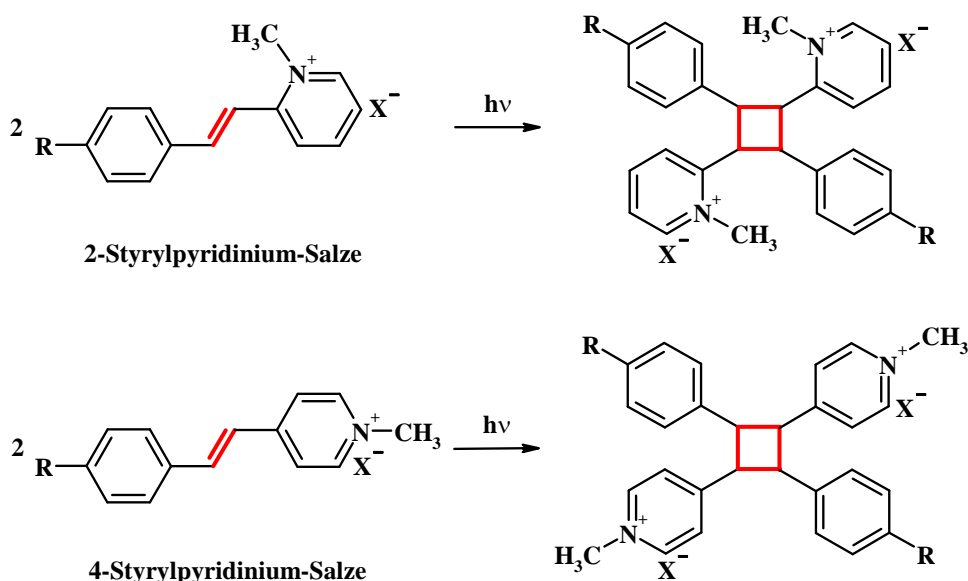


Abbildung 27: [2+2]-Cycloadditionsreaktion von Styrylpyridinium-Salzen

Angebunden an Polymere führt die Bestrahlung zu vernetzten Strukturen, deren Quellungsgrad vom Grad der Vernetzungsreaktion abhängig sind.<sup>142, 164</sup>

#### 2.4.2.4 Die Dimethylmaleinimid-Gruppe

Das Dimethylmaleinimid-Molekül (DMI) absorbiert Licht im Bereich von 270-300 nm.<sup>165</sup> *N*-substituierte DMI-Gruppen unterliegen einer [2+2]-Cycloaddition mit hohen Ausbeuten und dimerisieren.<sup>152</sup> Da die Doppelbindung des Maleinimids in einer Ringstruktur fixiert ist, kann eine *cis-trans*-Isomerisierung ausgeschlossen werden.

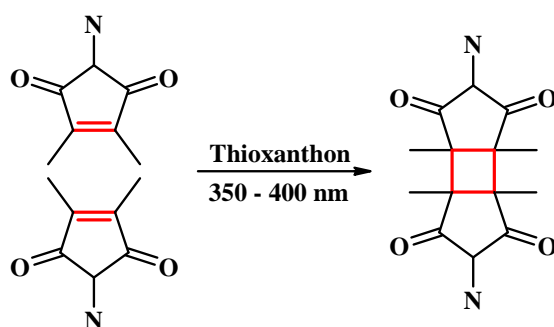


Abbildung 28: Dimerisierung des DMI-Chromophors

Aus der Photophysik der [2+2]-Cycloaddition ist bekannt, dass die Dimerisierung nur stattfindet, wenn ein DMI-Molekül im angeregten Triplett-Zustand mit einem Molekül im Grundzustand reagiert.<sup>166</sup> Deshalb ist für eine erfolgreiche Dimerisierung die Verwendung von Triplett-Photosensibilisatoren hilfreich.<sup>167</sup>

Polymere, die in den Seitenketten Dimethylmaleinimid-Gruppen (DMI) enthalten, können aufgrund der Dimerisierung der DMI-Gruppen unter Lichteinwirkung photochemisch vernetzt

werden.<sup>15, 168</sup> Durch die im Ringsystem fixierte UV-aktive Doppelbindung im DMI zeigen die Polymere mit DMI-Gruppen eine höhere Lichtsensitivität als die Poly(vinylcinnamate).<sup>152</sup> Mit Hilfe von Röntgen-Untersuchungen der Cyclodimere kann die *trans*-Konfiguration als vorherrschende Form isoliert werden.<sup>165</sup>

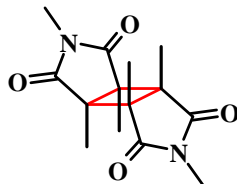


Abbildung 29: Struktur des DMI-Dimerisierungsproduktes in *trans*-Konfiguration

Die DMI-Gruppe kann als funktionelle Gruppe in ein Vinyl-Monomer eingeführt werden, das wiederum radikalisch polymerisiert werden kann.<sup>169</sup> Die Trennung von polymeraufbauender und photovernetzender Reaktion an C=C-Doppelbindungen innerhalb eines Moleküls ist durch eine spezifische rein chemische bzw. rein photochemische Aktivierung der Doppelbindungen möglich.<sup>152</sup> So ist bekannt, dass tetra-substituierte Olefine praktisch keiner radikalischen Polymerisation zugänglich sind.<sup>170</sup> Eine solche C=C-Doppelbindung ist demnach nicht chemisch (im Sinne einer radikalischen Polymerisation) aktivierbar. Die Polymerisation des Monomeren findet ausschließlich an der Vinyl-Doppelbindung statt, da die DMI- Doppelbindung durch die Methyl-Substituenten zu stark sterisch gehindert ist.

Dimethylmaleinsäureanhydrid reagiert sehr einfach und unter hohen Ausbeuten mit aliphatischen oder aromatischen primären Aminen zu *N*-substituierten Dimethylmaleinimiden.<sup>167</sup> Über diesen Zwischenschritt können verschiedene DMI-Monomere zugänglich gemacht werden.<sup>168</sup>

Der Einsatz von Photosensibilisatoren bei der Bestrahlung von DMI-Polymeren ist notwendig, um die Anregung der DMI-Gruppe in den Bereich des nahen UV-Lichts zu verschieben und einen photochemischen Abbau der Polymerketten zu verhindern. Als geeigneter Sensibilisator für die DMI-Gruppen hat sich Thioxanthon erwiesen.<sup>165</sup> Der Sensibilisierungseffekt erreicht sein Maximum bei Sensibilisatorkonzentrationen von 7,5 – 10,0 %.<sup>171</sup>

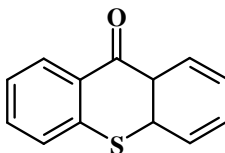


Abbildung 30: Struktur von Thioxanthon

Mit Thioxanthon sensibilisierte dünne Polymerfilme werden durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 365$  nm vernetzt.<sup>166</sup> Dies wird möglich, weil Thioxanthon sein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 350 - 400$  nm zeigt.<sup>167</sup> Die Dimerisierung in trockenen dünnen

Polymerfilmen kann nur zwischen zwei DMI- Gruppen stattfinden, die sich in der korrekten topochemischen Position zueinander befinden.<sup>166</sup>

Die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Bestrahlung von DMI-funktionalisierten Polymeren zeigt keine negativen Auswirkungen.<sup>167</sup> Die Polymere können problemlos an Luft bestrahlt werden. Die DMI- Gruppe zeigt aber auch eine hohe thermische Stabilität, was sich positiv auf die Lagerungszeit späterer DMI- Endprodukte auswirken kann. Technische Anwendung finden DMI- funktionalisierte Polymere bereits in Mikroventilen,<sup>172</sup> als silberfreie photographische Filme, in der Elektronikindustrie und bei Offset- Druckplatten.<sup>76,167</sup>

Im Gegensatz zu Dimethylmaleinimiden unterliegen substituierte *N,N'*-Alkylbismaleinimide in Lösung einer Photocyclopolymerisation unter Bildung von Polymeren, die Cyclobutan-Struktureinheiten enthalten.<sup>173, 174</sup>

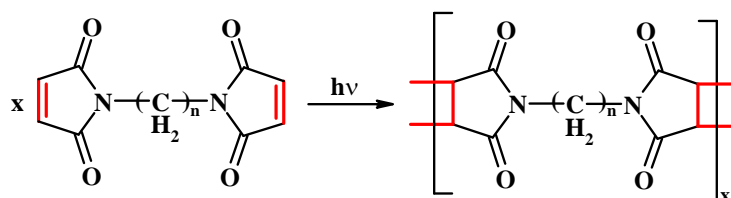


Abbildung 31: Photocyclopolymerisation von substituierten *N,N'*-Alkylbismaleinimiden

### 2.4.3 Quellverhalten

Da die Quellung bzw. Entquellung eines Polymergels ein diffusionskontrollierter Prozess ist, ist die makroskopische Größe des Gels wichtig für die Geschwindigkeit des Quellvorganges.<sup>141</sup> Die Kinetik des Überganges wird stark von der Dimension des Polymersystems beeinflusst. Bei der Quellung der Hydrogele wird die charakteristische Quellungszeit  $\tau$  durch folgenden Zusammenhang beschrieben:<sup>175</sup>

$$\tau \approx \frac{l^2}{D}$$

**Gleichung 1: Abhängigkeit der charakteristischen Länge eines Gels von der Quellungszeit**

- Dabei bedeuten:
- $l$  : charakteristische Länge des Gels und
  - $D$ : Diffusionskoeffizient der Netzkette im Quellmittel.

Die Quellungsrate ist demnach indirekt proportional zum Quadrat der charakteristischen Dimension des Gels. Als am langsamsten haben sich die Systeme mit großer Dimension, die Bulk-Gele, erwiesen. Die Polymere in Lösung reagieren am schnellsten, die Polymerschichten zeigen Ansprechzeiten zwischen diesen beiden Extremen.<sup>1</sup> Um die Ansprechzeit des Gels auf ein

nutzbares Maß zu reduzieren, muss also die Gelgröße dramatisch verringert werden.<sup>141</sup> Es konnten bereits Polymerfilme mit Schichtdicken im Mikrometer-Bereich hergestellt werden, die Ansprechzeiten im Sekundenbereich zeigen.<sup>176</sup> Untersuchungen an verschiedensten PNIPAAm-Hydrogelen mit nicht-ionischen, kationischen und anionischen Comonomeren haben ergeben, dass die kationischen Gele die schnellste Quellkinetik zeigen.<sup>177</sup>

Die Vernetzungsdichte hat einen starken Einfluss auf den Quellungsgrad des gebildeten Hydrogels.<sup>163</sup> Eine geringere Vernetzungsdichte führt zu einem höherem Quellungsgrad und damit zu einer größeren Schichtdicke im gequollenem Zustand, da das Polymernetzwerk eine geringere Anzahl von Knotenpunkten aufweist. Die Netzketten können sich dadurch in einem guten Lösungsmittel besser ausdehnen.

## 2.5 Charakterisierung des Quellverhaltens von Polymerfilmen

Dünne Schichten weisen eine Schichtdicke von maximal 10  $\mu\text{m}$  auf.<sup>178</sup> Zur Charakterisierung solcher Schichten müssen spezielle Techniken herangezogen werden, da optische Methoden, wie z. B. die Mikroskopie, versagen.

### 2.5.1 Ellipsometrie

Die spektroskopische Ellipsometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung von optischen Eigenschaften von Festkörpern. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustandes von Licht, bei der Reflektion an einer Probe, ausgenutzt. Verwendung findet die Ellipsometrie bei der Messung von Dicke und Brechungsindex dünner Schichten und Filme.<sup>178</sup>

Lässt man Licht definierten Polarisationszustandes auf die Probe fallen, so kann man aus der Form der Polarisationsellipse nach der Reflexion auf die optischen Eigenschaften der Probe schließen. Außerdem kann man die Ellipsometrie zur Kontrolle von Wachstumsprozessen *in-situ* einsetzen.<sup>179</sup>

---



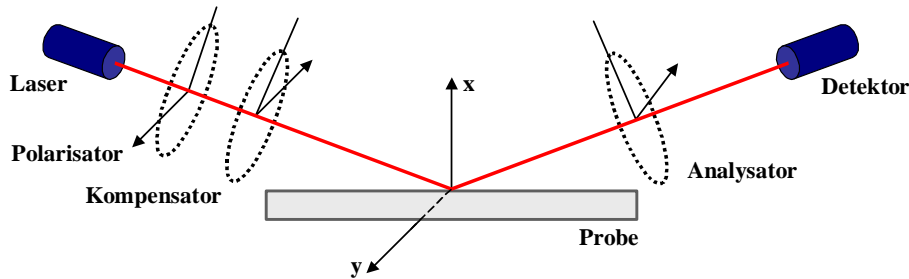


Abbildung 32: Prinzipieller Aufbau eines Ellipsometers

Linear polarisiertes Licht fällt unter einem Winkel  $\phi_0$  auf die Probe. Dort wird es reflektiert und ist dann (in der Regel) elliptisch polarisiert. Der Grund dafür ist, dass die (zur Einfallsebene) senkrechte Komponente des elektrischen Feldes  $E_s$  und die (zur Einfallsebene) parallele Komponente des elektrischen Feldes  $E_p$  verschieden stark in ihren Amplituden gedämpft werden und unterschiedliche Phasenschübe erfahren. Es entsteht eine Phasendifferenz  $\Delta$  und somit elliptisch polarisiertes Licht. Die Änderung der Polarisation wird durch die relative Phasenänderung  $\Delta$  und die relative Amplitudenänderung  $\tan(\Psi)$  beschrieben.

Die experimentellen Daten  $\tan\Psi$  und  $\Delta$  stehen in Beziehung mit den Fresnel-Reflektionskoeffizienten  $R_p$  und  $R_s$  und stellen komplexe Funktionen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\Phi_0$ , der Wellenlänge  $\lambda$ , den optischen Konstanten des Substrates  $NS$ , des umgebenden Mediums  $n_0$  und der Schichten  $n_j$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$  Anzahl der Schichten) und Schichtdicke  $d_j$  dar:

$$\tan\Psi \cdot \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} = f(\phi_0, \lambda, NS, n_0, n_j, k_j, d_j)$$

**Gleichung 2: Mathematischer Zusammenhang der Amplitudenänderung  $\tan\Psi$  und der Phasenänderung  $\Delta$**

mit:  $N = n + ik$

( $N$  = komplexer Brechungsindex,  $n$  = Brechungsindex,  $i$  = Komplexzahl,  $k$  = Extinktionsindex)

Streng genommen sind die Gleichungen nur für Systeme homogener isotroper Phasen mit glatten und parallelen Grenzflächen gültig. Spezielle Modelle ermöglichen es aber, die Oberflächenrauheit, eine heterogene Beschaffenheit und eine vorhandene Anisotropie zu berücksichtigen. So können reine Polymeroberflächen, Grenzflächen in Zweischichtsystemen oder adsorbierte Mono- und Multischichten mittels Ellipsometrie im Vakuum, in unterschiedlichen Umgebungen oder in Flüssigkeiten analysiert werden. Die Untersuchung der Kinetik von Schichtbildungen, von Adsorptions- oder Desorptionsprozessen kann *in-situ* erfolgen.

Die Vorteile der Methode sind die hohe Empfindlichkeit, die zerstörungs- und sogar berührungsfreie Messung sowie die einfache praktische Handhabung. Allerdings liefern die Messungen nicht direkt die erwünschten Materialdaten, wie etwa die Schichtdicke, sondern erfordern eine Anpassung berechneter Werte an die Messwerte. Da das Verhältnis der Amplitudenreflexionskoeffizienten  $R_p$  und  $R_s$  und keine absoluten Größen gemessen wird, kann dies mit hoher Genauigkeit erfolgen. Die Empfindlichkeit verwendeter Ellipsometer liegt bei ca. 1 Å. Schon unter Reinraumbedingungen kann die Partikelkontamination bei mehreren Nanometern liegen. Das Ellipsometer selbst begrenzt daher nicht die Genauigkeit der Messungen.

## 2.5.2 „Surface Plasmon Resonance“-Spektroskopie

### 2.5.2.1 Prinzip

Die „Surface Plasmon Resonance“-Spektroskopie (SPR) ist eine optische Methode, um Eigenschaften dünner Filme gut zu charakterisieren.<sup>180</sup>

Oberflächenplasmonenresonanz ist ein quantenoptisch-elektrisches Phänomen, das durch die Wechselwirkung von Licht mit einer Metalloberfläche hervorgerufen wird. Oberflächenplasmonen („Surface Plasmons“) sind elektromagnetische Moden, die an eine Oberfläche gebunden sind und durch das Koppeln von Licht in eine Metalloberfläche gebildet werden. In einem System Metall-Dielektrikum kann Plasmonenresonanz erzeugt werden, wenn die Eigenschaften der Wellen des einfallenden Laserlichtes und der Oberflächenplasmonen gleicher Natur sind. Dabei ist zu beachten, dass nur p-polarisiertes, also transversal-magnetisches Licht mit den Oberflächenplasmonen koppeln kann. Oberflächenplasmonenresonanz tritt dann auf, wenn die Dicke des Metallfilmes einen Bruchteil der Wellenlänge des anregenden Lichtes beträgt. Außerhalb des Metalls existiert ein evaneszentes elektrisches Feld, das mit steigender Entfernung von der Metalloberfläche exponentiell abfällt. Dieses evaneszente Feld wechselwirkt mit der näheren Umgebung des Metalls. Die Eindringtiefe dieses Lichtes in das dielektrische Medium liegt im Bereich von wenigen Hundert Nanometern, woraus sich die Oberflächenspezifität der Methode ergibt. Die Charakteristik dieses Phänomens, die die SPR zu einem analytischen Werkzeug macht, ist die Tatsache, dass jede Änderung in der chemischen Zusammensetzung der Umgebung im Bereich des Plasmonenfeldes eine Änderung in der Resonanzwellenlänge des Lichtes bewirkt. Die Größe der Verschiebung dieser Wellenlänge ist quantitativ von der Größe der chemischen Änderung abhängig. Die Sensitivität der Methode ist

dabei groß genug, um monomolekulare Schichten zu untersuchen. Dabei werden besonders die optischen Eigenschaften dünner Schichten an einer Grenzfläche beobachtet.<sup>180</sup>

Die Oberflächenplasmonenresonanz beruht auf dem optischen Grundprinzip der Totalen Internen Reflexion (TIR). Diese tritt an Grenzflächen zweier Materialien auf, deren Brechungsindizes ( $n_1 \neq n_2$ ) verschieden sind. Oberhalb eines kritischen Winkels  $\Theta_{\text{krit}}$  kommt es zur Totalreflexion, wenn die Bedingung  $n_1 > n_2$  erfüllt wird. Gleichzeitig wächst eine evaneszente elektromagnetische Welle von der Grenzfläche weg.<sup>181, 182</sup>

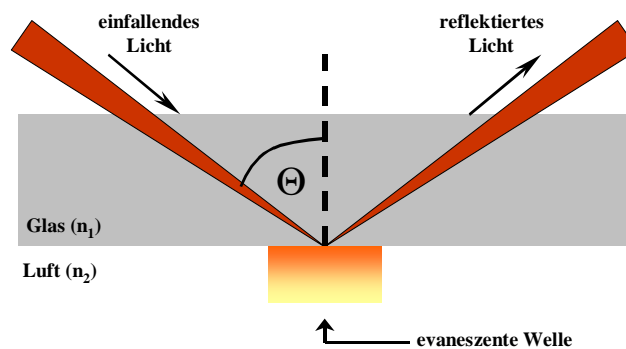


Abbildung 33: Prinzip der Totalen Internen Reflexion (TIR)

Oberflächenplasmonenresonanz ereignet sich, wenn ein dünner leitender Film an der Grenzfläche zwischen zwei optischen Medien platziert ist. An einem spezifischen Einfallswinkel größer als der TIR-Winkel koppeln die Oberflächenplasmonen resonant mit dem Licht, da ihre Frequenzen übereinstimmen. Da die Energie bei der Resonanz absorbiert wird, zeigt die reflektierte Intensität eine scharfe Kante im Verlauf, genau da wo die SPR eintritt.

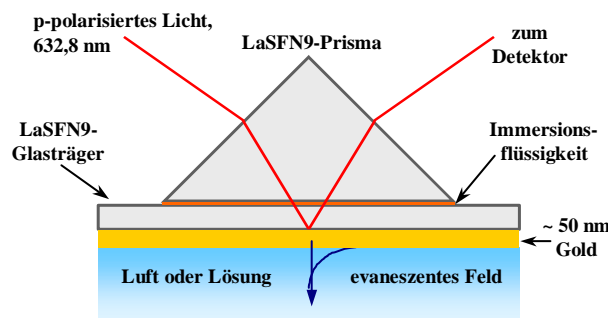
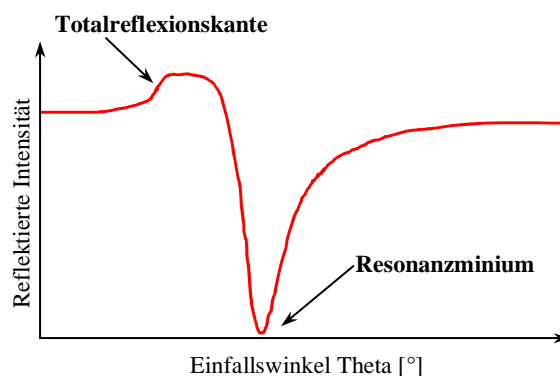


Abbildung 34: Schematische Darstellung des SPR-Messprinzips in KRETSCHMANN-Konfiguration<sup>183</sup>

Die am weitesten verbreitete Variante der SPR-Spektroskopie basiert auf der experimentellen Konfiguration nach KRETSCHMANN.<sup>180</sup> Bei dieser Anordnung liegt das Prisma direkt auf der Metallschicht auf und wird durch eine Immersionsflüssigkeit, deren Brechungsindex dem des Substrates ähnelt, direkt miteinander in Kontakt gebracht.

Die Intensität des am Prisma reflektierten Lichtes wird als Funktion des Einfallswinkels aufgenommen. Der Resonanzwinkel ist im SPR-Spektrum als Minimum erkennbar. Jede

optische Veränderung des Dielektrikums führt zu einer Änderung des Resonanzwinkels, der detektiert wird.



**Abbildung 35: Winkelabhängiges SPR-Spektrum**

Für die SPR-Spektroskopie können Metalle wie Silber, Gold, Kupfer, Aluminium, Natrium und Indium verwendet werden, da sie Leitungsbandelektronen besitzen, die mit dem Licht im sichtbaren bzw. nahen Infrarotbereich Resonanzen eingehen können. Zwei Bedingungen für den Einsatz in SPR-Spektrometern sollten erfüllt werden: Die Oberfläche, die dem Licht ausgesetzt wird, sollte pures Metall sein. Durch atmosphärische Einflüsse gebildete Oxide, Sulfide u.a. interferieren mit der SPR. Außerdem sollte das Metall mit der später ausgenutzten Chemie kompatibel sein. Von den möglichen Metallen ist Gold das praktikabelste. Es produziert ein starkes und einfach zu messendes SPR-Signal im nahen Infrarotbereich. Außerdem ist es sehr resistent gegen Oxidation und andere atmosphärische Kontamination, zeigt aber eine ausreichende Reaktivität gegenüber vielen bindenden Molekülen (z. B. Antikörper oder Schwefelverbindungen). Die anderen Metalle zeigen keine so gute Praktikabilität. Einige sind zu teuer (Indium), hochreaktiv (Natrium), zu breit in ihrem SPR-Signal (Kupfer, Aluminium) oder zu empfindlich gegenüber Oxidationsprozessen (Silber).<sup>181</sup>

Mit Hilfe von SPR-Messungen können strukturelle und dynamische Veränderungen der dünnen Filme untersucht werden. Dadurch ist es möglich, Änderungen in den optischen, thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften zu beobachten. Die Methode arbeitet nicht destruktiv, schließt nicht-transparente Medien in die Untersuchung mit ein und ist für Fest-Gasförmig- und Fest-Flüssig-Grenzflächen geeignet. Außerdem erfolgt die Analyse der entsprechenden Probe in Echtzeit.<sup>184</sup> Die quantitative Auswertung der Messergebnisse basiert auf der Berechnung der Messdaten nach der FRESNEL-Theorie.<sup>185</sup> Die einzige Bedingung für die SPR-Spektroskopie ist, dass die Differenz der Brechungsindizes von Film und umgebendem Medium groß genug ist, da die Winkelverschiebung dieser Differenz proportional ist.

Der Nachteil der SPR-Spektroskopie liegt darin, dass man die Schichtdicke und den Brechungsindex einer dünnen Schicht nicht unabhängig voneinander bestimmen kann. Dies ist

nur möglich, wenn unabhängige Informationen, zum Beispiel aus Röntgen-Reflexionsmessungen, vorhanden sind. In diesem Fall liefert die SPR-Spektroskopie sehr genaue Werte für den Brechungsindex einer Schicht.

Der Mangel der SPR-Spektroskopie, dass es unmöglich ist, die Dicke und den Brechungsindex einer dünnen Schicht zu trennen, existiert für dickere Proben nicht, da zusätzlich zu den Oberflächenplasmonen optische Wellenleitermoden angeregt werden können („Optical Waveguide Spectroscopy“ – OWS).<sup>180</sup> Diese neuen Resonanzen treten in winkelabhängigen Aufnahmen der reflektierten Intensität ebenfalls als scharfe Minima auf. Die Anzahl der auftretenden Moden ist nur von der Schichtdicke der leitenden Schicht abhängig.

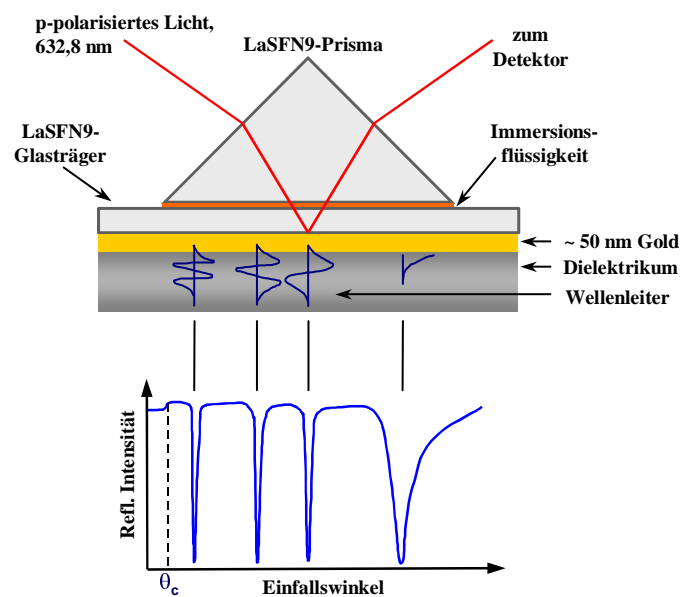


Abbildung 36: Darstellung des SPR- Messprinzips im OWS- Modus

Die Wellenleitermoden werden angeregt, wenn das Licht innerhalb der Schicht wandert und an der Grenze zur Umgebung total reflektiert wird. Die Anregung kann in mehreren Ordnungen geschehen. Die Anzahl der Moden, die für ein gegebenes Material angeregt werden können, sind nur von der Dicke der Wellenleiter-führenden Schicht abhängig. Die Schichtdicke bestimmt, wie viele Resonanzen auftreten können.

### 2.5.2.2 Anwendung

Die SPR-Spektroskopie wird seit Mitte der 1980iger Jahre für biosensorische Zwecke verwendet.<sup>181</sup> Eine weitere typische Anwendung der SPR ist die Detektion von Adsorptionsphänomenen.

Der Adsorptionsprozess von Thio-Verbindungen an Goldoberflächen kann mit Hilfe der SPR-Spektroskopie charakterisiert werden.<sup>186, 187</sup> Die Verfolgung des Adsorption-Desorptions-Prozesses spezieller Copolymere an funktionalisierten Oberflächen,<sup>188</sup> der Immobilisierung von ultradünnen Polymerschichten<sup>189</sup> oder von Konformationsänderungen in Polymerschichten<sup>190</sup> gelingt ebenfalls mittels SPR-Spektroskopie.

SPR-Imaging ermöglicht die Visualisierung von gedruckten Proteinstrukturen und bildet die Grundlage zur Entwicklung von kompakten SPR-Instrumenten für die direkte, sensitive und markierungsfreie Detektierung von biogefährdenden Molekülen.<sup>191</sup> Durch die Visualisierung des SPR-Signals mit Imaging-Methoden konnte die spezifische Bindung spezieller Proteine an DNA-Arrays gezeigt werden.<sup>192</sup> Die elektrochemische Polymerisation von Polypyrrol-Strukturen kann durch eine Kombination aus SPR-Imaging und „Scanning Electrochemical Microscopy“ (SECM) beobachtet und optimiert werden.<sup>193</sup>

SPR-Messungen an dünnen Polymerfilmen werden bereits durchgeführt.<sup>194</sup> Die Untersuchung der Phasenseparation von oberflächengebundenen PNIPAAm-Bürsten ( $d \sim 50$  nm) wurde in einem quasi-statischen und in einem Echtzeitmodus untersucht<sup>195</sup> und auf die Anwendung von Hydrogelen ausgeweitet.<sup>196</sup> Der Abbau einer Polymerschicht unter UV-Bestrahlung kann beobachtet und quantifiziert werden.<sup>180</sup> Durch Untersuchungen dünner Polymerschichten mit der SPR-Spektroskopie können typische Brechungsindizes von Polymeren im Bereich von  $n = 1,45 - 1,7$  angegeben werden.<sup>184</sup>

In Kombination mit der OWS werden bereits Untersuchungen des temperatur-sensitiven Quellverhaltens von PNIPAAm-Hydrogelen in Abhängigkeit vom Druck<sup>197</sup> und unter Variation der Trockenschichtdicke<sup>198</sup> durchgeführt.

## 2.6 Anwendung sensitiver Polymere und Polymergele

Die Fähigkeit von Gelen, ein Vielfaches ihrer eigenen Masse an Lösungsmittel aufzunehmen, macht sie zu interessanten Materialien mit einem großen Anwendungspotential. Eines der bekanntesten Anwendungsbeispiele für Gele sind die sogenannten Superabsorber, die in Babywindeln (z. B. Pampers<sup>®</sup>) und Hygieneartikeln erfolgreich eingesetzt werden. Auch die Verwendung von Gelatine ist eine weit verbreitete Anwendung. Der Gebrauch sensitiver Polymergele erweitert deren Einsatz, da durch den gezielt steuerbaren Quell- bzw. Entquellvorgang z. B. mechanische Arbeit geleistet oder die Veränderung der Umgebung sensorisch detektiert werden kann.<sup>199</sup> Mit dieser Eigenschaft sind sie ideale Ausgangsmaterialien für „Drug Delivery“-Systeme (z. B. PNIPAAm-Hydrogele),<sup>200, 201</sup> Separationssysteme, sensitive Superabsorber<sup>202</sup> oder auch chemomechanische Ventile.<sup>203</sup>

Sensitive Polymer-Biomaterialien können als Polymer in Lösung (z. B. als optische Indikatoren, wie Sensoren oder Schalter), als Polymer an Oberflächen gebunden (z. B. für bioaktive Oberflächen) und als Hydrogel (z. B. als „Drug Delivery“ mit „Controlled Release“-System) verwendet werden. Durch sensitive Polymer-Biomoleküle können z. B. Enzyme aus Bioprozessen einfach separiert und somit wieder verwertet werden.<sup>1</sup> Sind sensitive Polymere chemisch oder physikalisch an eine Oberfläche gebunden, führt die Phasenseparation der Polymeren zu einer Änderung in der Schichtdicke der Oberfläche, der Benetzbarkeit oder der Oberflächenladung. Deshalb kann die Adsorption von Proteinen oder Zellen an die Oberfläche gesteuert werden, da diese an die hydrophobere Oberfläche bevorzugt adsorbieren.<sup>204</sup>

Aufgrund der Möglichkeit, sensitive Polymere in wässriger Lösung unter speziellen Bedingungen auszufällen, können diese Polymersysteme als Temperatur- bzw. pH- Indikatoren oder als „An-Aus“-Lichttransmissionsschalter angewendet werden.<sup>1</sup> Weitere mögliche Anwendungen sensitiver Gele sind Sensoren, chemomechanische Aktoren, Schalter, Display-Einheiten und selektive Pumpen.<sup>4</sup> Unter Verwendung von Mikroventilen mit Hydrogel-Aktoren können bei bisher verwendeten Mikroventilen auftretende Probleme, wie eine hohe Partikelintoleranz oder Leckrate vermieden werden.<sup>172</sup> Ein großer Vorteil dieser Mikroventile ist die Miniaturisierbarkeit, die ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten ermöglicht. Es konnten bereits Ventile hergestellt werden, deren Öffnungszeiten im Mikrosekunden-Bereich und deren Schließzeiten im Sekundenbereich lagen.

Die Einführung spezieller katalytisch aktiver Gruppen in PNIPAAm-Co- und Terpolymere ermöglicht den Einsatz dieser in der Reaktionskatalyse. Das Schalten der Polymere durch Heizen und Kühlen ermöglicht zum einen die Regulierung der Aktivität der Substrate (AN oder AUS) und zum anderen die Rückgewinnung des temperatur-sensitiven polymeren Katalysators.<sup>205</sup>

## 2.7 Fazit

Die sensitiven Polymere werden weltweit in vielen Arbeitsgruppen unter der Hauptzielstellung der Nano- und Biotechnologie bearbeitet. Die Methoden der kontrolliert radikalischen Polymerisation ermöglichen nahezu alle denkbaren Polymerarchitekturen. Trotzdem ist es möglich, auch neue Polymerzusammensetzungen für spezielle Anwendungen zu konstruieren. Der Neuheitsgrad für die vorliegende Arbeit besteht in der Einführung photovernetzbarer Sequenzen in ein bi-sensitives Blockcopolymer, wodurch dünne und vernetzte Hydrogelschichten erzielt werden sollen, deren Quellgrad größer und Ansprechzeit kürzer sein sollen.

---

### 3 EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1 Verwendete Methoden und Chemikalien

##### 3.1.1 Methoden

| Methoden   | Gerätetyp  |
|--|--|
| “Nuclear Magnetic Resonance”- Spektroskopie                      | NMR<br>BRUKER DRX 500 P (500 MHz)  |
| Elementaranalyse   | EA<br>FISON EA 1108  |
| “Ultraviolett/Visible”- Spektroskopie                            | UV/VIS<br>PERKIN ELMER Lamda 35  |
| Differential Scanning Calorimetry                                | DSC<br>TA INSTRUMENTS DSC2920  |
| Thermogravimetrie  | TG<br>METTLER Toledo Star  |
| Size Exclusion Chromatography<br>(Gelpermeationschromatographie) | SEC<br>(GPC)<br>KNAUER, DMF+LiBr, 1 ml/min, 50 °C<br>WATERS, CHCl <sub>3</sub> +TEA, 1 ml/min, 30 °C |
| “Surface Plasmon Resonance”- Spektroskopie                       | SPR<br>MPI MAINZ Eigenbau  |
| pH- Messung  | SUNTEX TS-2  |
| Brechungsindex-Bestimmung  | ATAGO Refraktometer RX-5000  |
| Dialyse  | SPECTRA/POR MEMBRAN MWCO: 6-8.000  |

##### 3.1.2 Chemikalien

| Lösungsmittel          | Abkürzung         | Firma             | Bemerkungen                                     |
|------------------------|-------------------|-------------------|---|
| Acetonitril, 99,5 %    | -                 | Acros Organics    | -   |
| Chloroform             | -                 | -                 | destilliert über CaCl <sub>2</sub>              |
| Cyclohexan             | CH                | -                 | -   |
| Dichlormethan          | -                 | -                 | destilliert über CaCl <sub>2</sub>              |
| Diethylether           | Et <sub>2</sub> O | -                 | destilliert über KOH                            |
| Dimethylformamid       | DMF               | -                 | destilliert über CaH <sub>2</sub>               |
| Diocetylphthalat, 98 % | DOP               | Acros Organics    | destilliert über CaH <sub>2</sub>               |
| 1,4-Dioxan             | -                 | -                 | destilliert über KOH                            |
| Diphenylether          | -                 | -                 | destilliert über CaH <sub>2</sub>               |
| Essigsäureethylester   | EE                | -                 | destilliert über K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| Ethanol, absolut       | EtOH              | Fisher Scientific | -   |
| Ethylmethylketon, 99 % | MEK               | Acros Organics    | -   |
| Methanol, absolut      | MeOH              | AppliChem         | -   |
| n-Pentan               | -                 | -                 | -   |
| Petrolether            | -                 | -                 | destilliert über CaH <sub>2</sub>               |
| Tetrahydrofuran        | THF               | -                 | destilliert über KOH oder<br>LiAlH <sub>4</sub> |
| Toluol                 | -                 | -                 | destilliert über KOH                            |
| Wasser                 | H <sub>2</sub> O  | -                 | deionisiert                                     |



| Spezialchemikalien   | Reinheit | Abkürzung                                 | Firma               | Bemerkungen                          |
|--|----------|---|---------------------|--------------------------------------|
| Acryloylchlorid  | 96 %     | AcCl                                      | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Acrylsäure   | -        | AS  | Acros Organics      | destilliert über Hydrochinon         |
| Allylamin  | 98 %     | -   | Aldrich             | -                                    |
| Aluminiumoxid, neutral   | -        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Aminoethanol   | 99 %     | -   | Acros Organics      | -                                    |
| Ammoniumchlorid  | 99,8 %   | NH <sub>4</sub> Cl                        | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Ammoniumhydroxid   | 25 %     | NH <sub>3</sub>                           | Riedel-de Häen      | -                                    |
| $\alpha, \alpha'$ -Azoisobutyronitril                          | 98 %     | AIBN                                      | Fluka               | umkristallisiert aus Methanol        |
| 2-Bromisobutyrylbromid   | 98 %     | BIBB                                      | Aldrich             | -                                    |
| <i>n</i> -Butylacrylat   | 99 %     | <i>n</i> BuAc                             | Merck<br>Schuchardt | destilliert über Hydrochinon         |
| <i>tert</i> -Butylperoxid                                      | 95 %     | <i>t</i> BPO                              | Fluka               | -                                    |
| 2-Chlorpropionsäurechlorid                                     | 97 %     | CPC                                       | Aldrich             | -                                    |
| 1,2-Diaminoethan   | 99 %     | -   | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat                               | 97 %     | Boc <sub>2</sub> O                        | Acros Organics      | -                                    |
| <i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid                           | 99 %     | DCC                                       | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Diethylamin  | 99 %     | DEA                                       | Merck<br>Schuchardt | destilliert über KOH                 |
| Dimethylacrylamid  | 99 %     | DMAAm                                     | Aldrich             | destilliert über Hydrochinon         |
| 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat                             | 99 %     | DMAEMA                                    | Acros Organics      | destilliert über Hydrochinon         |
| <i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid | 97 %     | EDC                                       | Fluka               | -                                    |
| Dimethylaminopyridin   | 99 %     | DMAP                                      | Acros Organics      | -                                    |
| Dimethylmaleinsäureanhydrid                                    | 97 %     | -   | Acros Organics      | -                                    |
| Essigsäure   | 100 %    | AcOH                                      | AppliChem           | -                                    |
| Essigsäureanhydrid   | 97 %     | -   | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| 2-(Hydroxymethyl)-2-nitropropan-1-ol                           | 95 %     | -   | Fluka               | -                                    |
| Isobutyraldehyd  | 99 %     | -   | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| <i>N</i> -Isopropylacrylamid                                   | 99 %     | NIPAAm                                    | Acros Organics      | umkristallisiert aus <i>n</i> -Hexan |
| Kieselgel (0,063-0,2 mm)                                       | -        | -   | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Kupfer(II)-acetat- Monohydrat                                  | 99 %     | Cu(OAc) <sub>2</sub><br>*H <sub>2</sub> O | Fluka               | -                                    |
| Kupfer(I)-bromid   | 99,999 % | CuBr                                      | Aldrich             | -                                    |
| Kupfer(II)-bromid  | 99,999 % | CuBr <sub>2</sub>                         | Aldrich             | -                                    |
| Kupfer(I)-chlorid  | 99,995 % | CuCl                                      | Aldrich             | -                                    |
| Kupfer(II)-sulfat, wasserfrei                                  | 99 %     | CuSO <sub>4</sub>                         | Merck<br>Schuchardt | -                                    |
| Magnesiumsulfat  | 99 %     | MgSO <sub>4</sub>                         | Grüssing            | -                                    |

| Spezialchemikalien  | Reinheit | Abkürzung                                   | Firma               | Bemerkungen                        |
|---|----------|---|---------------------|------------------------------------|
| Mangan(III)-acetat- Dihydrat  | 98 %     | Mn(OAc) <sub>3</sub> *<br>2H <sub>2</sub> O | Merck<br>Schuchardt | -                                  |
| ( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiaminomangan(III)-chlorid (Jacobson-Katalysator) | 98 %     | Mn(salen) <sub>3</sub>                      | Fluka               | -                                  |
| Methacryloylchlorid   | 97 %     | MAcCl                                       | Fluka               | destilliert über Hydrochinon       |
| Methacrylsäure  | 99 %     | MAS   | Merck<br>Schuchardt | destilliert über Hydrochinon       |
| Methylmethacrylat   | 99 %     | MMA   | Fluka               | destilliert über Hydrochinon       |
| 2-Methyl-2-nitropropan  | 99 %     | -   | Aldrich             | -                                  |
| Molsieb, 4A   | -        | -   | J. T. Baker         | getrocknet                         |
| Natriumborhydrid  | -        | NaBH <sub>4</sub>                           | Riedel-de Häen      | -                                  |
| Natriumcarbonat   | 99,5 %   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>             | Grüssing            | -                                  |
| Natriumchlorid  | 99,5 %   | NaCl  | J. T. Baker         | -                                  |
| Natriumhydrogencarbonat   | 99,5 %   | NaHCO <sub>3</sub>                          | Grüssing            | -                                  |
| Natriumhydrogensulfat   | 99 %     | NaHSO <sub>4</sub>                          | Grüssing            | -                                  |
| Natriumhydroxid   | 99 %     | NaOH  | Merck<br>Schuchardt | -                                  |
| Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (1,8 M in THF)  | -        | PhMgCl                                      | Fluka               | -                                  |
| Polyethylenglykol-monomethylether (550 g/mol)   | -        | PEG550                                      | Aldrich             | -                                  |
| Polyethylenglykol-monomethylether (2.000 g/mol)   | -        | PEG2.000                                    | Aldrich             | -                                  |
| Polyethylenglykol-monomethylether (5.000 g/mol)   | -        | PEG5.000                                    | Aldrich             | -                                  |
| Salzsäure, konz.  | 37 %     | HCl   | J. T. Baker         | -                                  |
| Styrol  | 99 %     |   | Merck<br>Schuchardt | destilliert über CaCl <sub>2</sub> |
| 1,4,8,11-Tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecan   | 98 %     | Me <sub>4</sub> Cyclam                      | Acros Organics      | -                                  |
| Thioessigsäure  | 98 %     |   | Merck<br>Schuchardt | destilliert                        |
| <i>p</i> -Toluolsulfonsäure- Monohydrat   | 99 %     | <i>p</i> TSA*H <sub>2</sub> O               | Merck<br>Schuchardt | -                                  |
| 1,1,1-Triethoxyethan  | 97 %     |   | Merck<br>Schuchardt | destilliert über CaH <sub>2</sub>  |
| Triethylamin  | 98 %     | TEA   | J. T. Baker         | destilliert über KOH               |
| Trifluoressigsäure  | 99 %     | TFA   | Merck<br>Schuchardt | -                                  |
| 2-Vinylpyridin  | 97 %     | 2VP   | Acros Organics      | destilliert                        |
| Zink  | 98 %     | Zn  | Aldrich             | -                                  |

## 3.2 Synthese von niedermolekularen Verbindungen

Einer erfolgreichen Synthese der Polymere geht die Darstellung verschiedener niedermolekularer Verbindungen voraus. So werden Monomere mit einer UV-aktiven Gruppe benötigt, um die Photovernetzbarkeit der Polymere zu gewährleisten. Die Quellungsuntersuchungen in dünnen Schichten setzten eine ausreichende Haftung der Polymere auf dem Substrat voraus. Die Verwendung eines Haftvermittlers ermöglicht die Anbindung des Polymerfilms an die Oberfläche. Die Anwendung der kontrolliert radikalischen NMRP-Technik erfordert die Synthese von Alkoxyaminen als Initiatoren für die Polymerisation.

Die Synthese dieser Substanzen wird in diesem Kapitel beschrieben.

### 3.2.1 Chromophore

Abhängig vom entsprechenden Comonomer ist es notwendig die Monomerstruktur des Chromophormoleküls zu variieren und so optimale Polymerisationsbedingungen zu gewährleisten. Da als Monomer vorwiegend *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) verwendet werden wird, steht die Synthese des Dimethylmaleinimidethylacrylamid (DMIAAm) im Vordergrund. Die Darstellung von *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymeren (PDMAEMA) erfordert die Darstellung eines Methacrylat-Derivates. Für Monomere auf Acrylat-Basis wird das dementsprechende Analogon verwendet. Die photoreaktive Gruppe ist in allen Fällen eine Dimethylmaleinimid-Einheit (DMI).

#### 3.2.1.1 Dimethylmaleinimidethylacrylamid-Chromophor

Die Darstellung des Acrylamid-Chromophors (DMIAAm, **(6)**) erfolgt bisher über eine von VO et al. beschriebene vierstufige Synthese (s. Abbildung 37) ausgehend vom 1,2-Diaminoethan **(1)**.<sup>168</sup> Dabei wird in einem ersten Schritt die Amino-Funktion einseitig mit einer *tert*-Butylcarbonyl-(Boc)-Gruppe geschützt. Anschließend erfolgt die Einführung der DMI-Gruppe durch die Kondensation der freien Amino-Gruppe **(2)** mit Dimethylmaleinsäureanhydrid. Der Abspaltung **(3)** der Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure (TFA) schließt sich die Umsetzung **(4)** mit Acryloylchlorid (Reaktionsweg 4A) zum Acrylamid **(6)** an.

Die Reaktionsführung der Amid-Bildung mit Acryloylchlorid ermöglicht eine maximale theoretische Ausbeute von 50 %. Der Einsatz von Acrylsäure unter Verwendung des DCC/DMAP-Prinzips<sup>206</sup> (Reaktionsweg 4B) soll die Möglichkeit der Ausbeuteerhöhung überprüfen. An die Entschützungsreaktion mit TFA (Reaktionsweg 3A) schließt sich die Neutralisation des freien Amins mit Diethylamin (DEA) an. Löslichkeitsprobleme des Produktes

(4) führen hier bereits zu hohen Ausbeuteverlusten. Deshalb wird ein alternativer Weg der Schutzgruppenabspaltung mit Salzsäure<sup>206</sup> (Reaktionsweg 3B) aufgezeigt, der zum Hydrochlorid (5) führt. Für die Umsetzung zum Acrylamid (6) werden basierend auf der Vorschrift<sup>207</sup> optimale Reaktionsbedingungen bzgl. der Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur, sowie der abschließenden Aufarbeitung untersucht (Reaktionswege 4C-E).

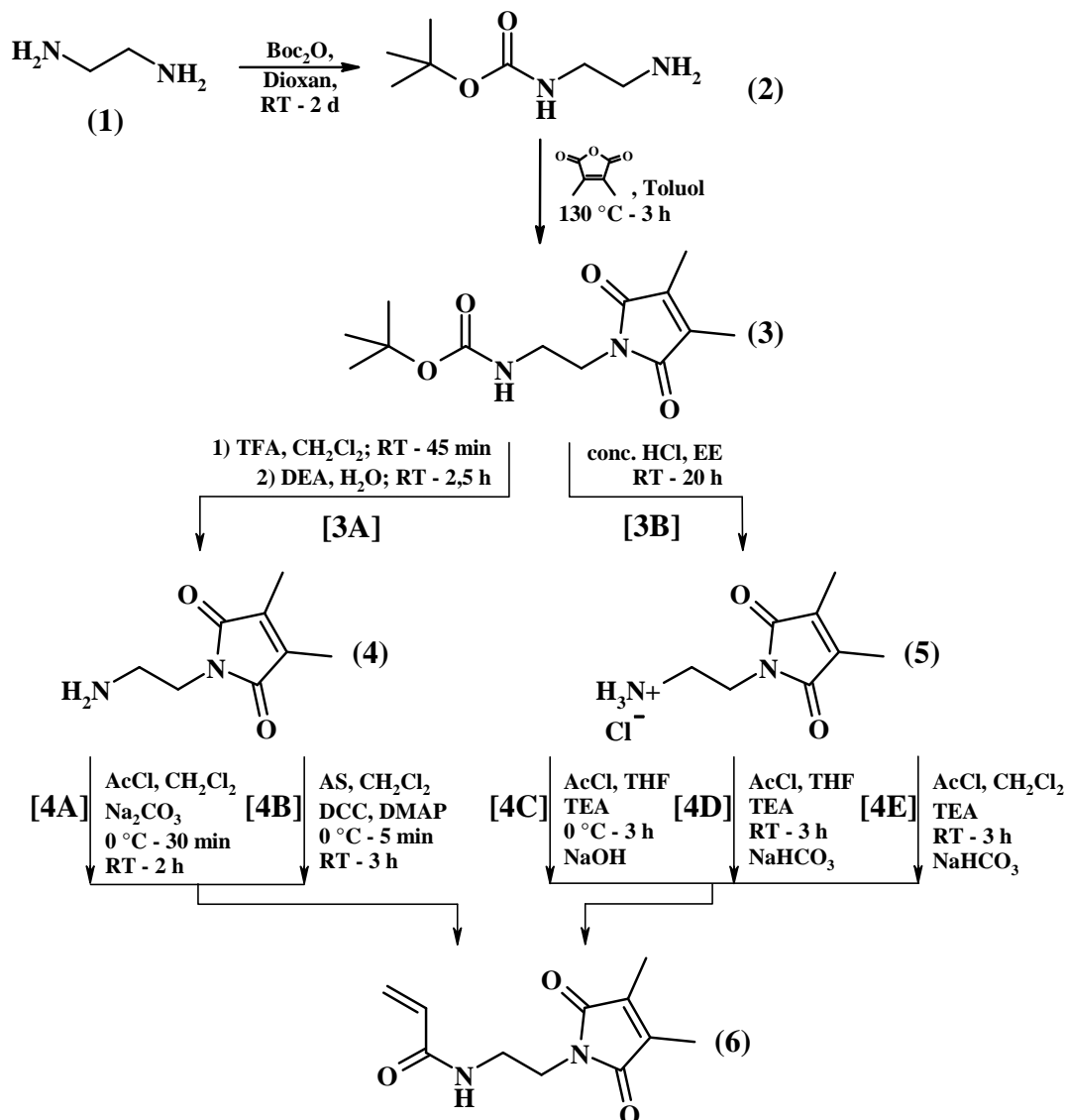


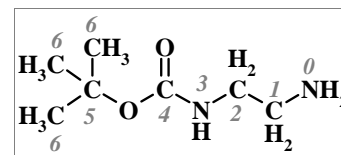
Abbildung 37: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des Acrylamid-Chromophors (6)

### 1. Stufe – Synthese von tert-Butyl-N-(2-aminoethyl)-carbonat (2)<sup>168</sup>

In einem 1l-Zweihalskolben mit Trockenrohr und Tropftrichter wurden 50 ml (0,75 mol) 1,2-Diaminoethan (1) in 200 ml 1,4-Dioxan gelöst und innerhalb von 3 h eine Lösung von 21,92 g (0,10 mol) Di-tert-butyldicarbonat in 200 ml 1,4-Dioxan über den Tropftrichter langsam zugegeben. Nach dem Rühren der entstandenen trüben Lösung über die Dauer von 2 d bei Raumtemperatur konnte der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak.

entfernt werden. Durch Versetzen des öligen Rohproduktes mit 400 ml Wasser fiel erneut Niederschlag aus. Der Filtration des Feststoffes folgte die Sättigung der wässrigen Lösung mit Natriumchlorid und deren Extraktion mit 8x 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es blieben 14,22 g (0,09 mol) hellgelbes Öl als reines Produkt (**2**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 89\%$  [Lit.: 89 – 94 %]



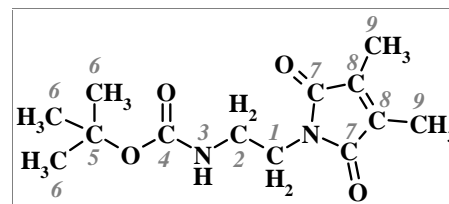
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,27 (s, 2 H,  $^0\text{NH}_2$ ), 1,37 (s, 9 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 2,72 (t,  $J = 5,89$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 3,10 (dd,  $J = 5,38$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 5,07 (s, 1 H,  $^3\text{NH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28,35$  (3 C,  $^6\text{CH}_3$ ), 41,24 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 42,12 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 79,21 (1 C,  $^5\text{C}$ ), 156,22 (1 C,  $^4\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

## 2. Stufe – Synthese von N-[2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-aminoethyl]-tert-butylcarbonat (**3**)<sup>168</sup>

In einem 250ml-Rundkolben wurden 6,83 g (54,2 mmol) Dimethylmaleinsäureanhydrid in 150 ml Toluol gelöst und 8,70 g (54,3 mmol) der Substanz (**2**), gelöst in 50 ml Toluol, zu der braunen Lösung getropft. Während des Erhitzens der Reaktionsmischung unter Rückfluss am Wasserabscheider auf 130 °C für 3 h löste sich die entstandene Suspension auf. Dabei gingen ca. 1 ml Wasser über. Nach der Filtration weniger unlöslicher Verunreinigungen konnte das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Die Reinigung des gebildeten hellbraunen Feststoffes erfolgte durch Lösen in 50 ml Toluol und anschließendem Fällen in 250 ml *n*-Pentan. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es blieben 13,35 g (49,8 mmol) wollweißer Feststoff als reines Produkt (**3**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 91\%$  [Lit.: 98 %]



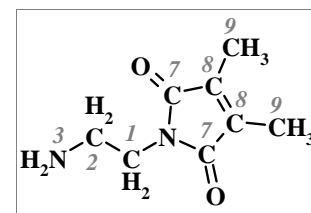
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,39 (s, 9 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 1,95 (s, 6 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 3,30 (dd,  $J = 4,75$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 3,61 (t,  $J = 5,51$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 4,78 (s, 1 H,  $^3\text{NH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,63 (2 C,  $^9\text{CH}_3$ ), 28,21 (3 C,  $^6\text{CH}_3$ ), 37,89 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 39,65 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 79,21 (1 C,  $^5\text{C}$ ), 137,19 (2 C,  $^8\text{C}=\text{C}$ ), 155,84 (1 C,  $^4\text{C}=\text{O}$ ), 172,17 (2 C,  $^7\text{C}=\text{O}$ )

3. Stufe – Synthese von N-[2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)]-ethylamin (**4**) –  
Reaktionsweg 3A <sup>168</sup>

In einem 250ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr und Tropfrichter wurden 13,30 g (49,6 mmol) Produkt (**3**) in 40 ml Dichlormethan gelöst und 96 ml (1,25 mol) Trifluoressigsäure langsam zugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 45 min Rühren bei Raumtemperatur konnte das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Die Neutralisation des zurückbleibenden Feststoffes erfolgte nach der Zugabe von 200 ml Wasser mit 13 ml Diethylamin. Die Lösung wurde für 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Natriumchlorid gesättigt und mit 10x 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Durch Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und anschließende Filtration konnte das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Die Reinigung des resultierenden hellbraunen Feststoffes erfolgte durch Waschen mit 100 ml kaltem Diethylether und Trocknen i. Vak. Es blieben 3,16 g (18,8 mmol) weißer Feststoff als reines Produkt (**4**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 38\%$  [Lit.: 92-100 %]



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1,89 (s, 6 H, <sup>9</sup>CH<sub>3</sub>), 2,98 (t, J = 5,98 Hz, 2 H, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 3,63 (t, J = 5,97 Hz, 2 H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 8,04 (s, 2 H, <sup>3</sup>NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  (ppm) = 8,46 (2 C, <sup>9</sup>CH<sub>3</sub>), 35,16 (1 C, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 37,64 (1 C, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 136,96 (2 C, <sup>8</sup>C=C), 171,68 (2 C, <sup>7</sup>C=O).

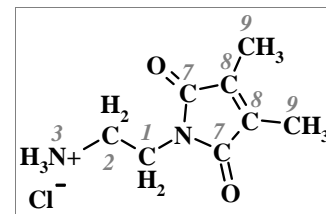
| EA:   | Element | C [%] | H [%] | N [%] | F [%] |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|
| freies Amin: C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 168,19 g/mol              | theor.  | 57,13 | 7,19  | 16,66 | -     |
| TFA-Salz: C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 282,21 g/mol | theor.  | 42,56 | 4,64  | 9,93  | 20,19 |
| Produkt ( <b>4</b> )  | exp.    | 41,68 | 4,38  | 9,46  | n.b.  |

3. Stufe – Synthese von N-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)]-ethylamin-  
hydrochlorid (**5**) – Reaktionsweg 3B

In einem 50ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr und Septum wurden 5,35 g (19,9 mmol) Produkt (**3**) in 40 ml Essigsäureethylester suspendiert und innerhalb von 30 min 3,8 ml konz. (12 M) Salzsäure (45,9 mmol) über eine Spritze zugetropft. Dabei klarte die Suspension kurzzeitig auf, bis erneut Niederschlag ausfiel und eine Gasentwicklung auftrat. Nach kräftigem Rühren des Reaktionsgemisches für 20 h bei Raumtemperatur konnte der Niederschlag abfiltriert und mit 3x 25 ml Essigsäureethylester gewaschen werden. Durch Einengen der organischen Phase fiel

weiterer Niederschlag aus, der filtriert und mit 2x 25 ml Dichlormethan gewaschen wurde. Nach dem Vereinigen der beiden Feststoffe erfolgte die Trocknung i. Vak. Es blieben 3,82 g (18,7 mmol) weißer pulvriger Feststoff als reines Produkt (**5**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 94 \%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1,89 (s, 6 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 2,93 (t,  $J = 6,11$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 3,64 (t,  $J = 6,18$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 8,21 (s, 3 H,  $^3\text{NH}_3^+$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 8,50 (2 C,  $^9\text{CH}_3$ ), 35,03 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 37,32 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 136,93 (2 C,  $^8\text{C}=\text{C}$ ), 171,63 (2 C,  $^7\text{C}=\text{O}$ ).

EA:  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl N}_2\text{O}_2$ ; 204,65 g/mol

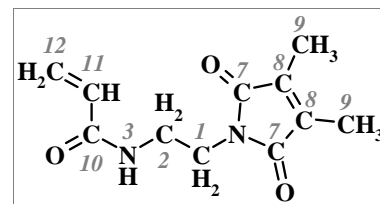
| Element  | C [%] | H [%] | N [%] | Cl [%] |
|----------|-------|-------|-------|--------|
| theoret. | 46,95 | 6,40  | 13,69 | 17,32  |
| exp.     | 46,32 | 6,67  | 13,19 | 18,43  |

#### 4. Stufe – Synthese von N-[2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl]-acrylamid (**6**) – Reaktionsweg 4A <sup>168</sup>

In einem 100ml-Zweihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 3,04 g (18,1 mmol) freies Amin (**4**) und 1,90 g (17,9 mmol) Natriumcarbonat in 90 ml Dichlormethan suspendiert, auf 0 °C gekühlt und über eine Spritze tropfenweise 1,5 ml (18,5 mmol) Acryloylchlorid zugegeben. Nach 30 min konnte das Eisbad entfernt und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nach dem Filtrieren des Niederschlages und Waschen mit 25 ml Dichlormethan erfolgte das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Der erhaltene Feststoff wurde mit kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es blieben 1,49 g (6,7 mmol) wollweißer pulvriger Feststoff als reines Produkt (**6**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 37 \%$  [Lit.: 38 %]

Nicht eindeutig identifizierbare Verunreinigungen enthalten.



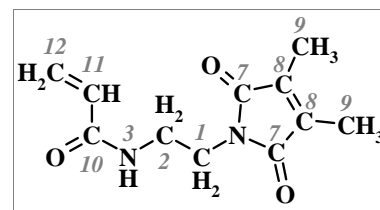
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,95 (s, 6 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 3,50 (dd,  $J = 1,51$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 3,69 (t,  $J = 5,43$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,61 (d,  $J = 9,07$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}_2=$ ), 6,06 (dd,  $J = 6,70$  Hz, 1 H,  $^{11}\text{CH}=\text{)$ , 6,21 (d,  $J = 15,77$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}_2=$ ), 6,21 (s, 1 H,  $^3\text{NH}$ ).

4. Stufe – Synthese von N-[2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl]-acrylamid  
(6) – Reaktionsweg 4B

In einem 25ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr wurden 0,51 g (3,0 mmol) Produkt (4), 0,22 g (3,0 mmol) Acrylsäure und 0,04 g (0,3 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 15 ml Dichlormethan gelöst und unter Eisbadkühlung 0,62 g (3,0 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Nach 5 min konnte das Eisbad entfernt und nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit 2x 15 ml Dichlormethan gewaschen werden. Nach dem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 2x 50 ml Wasser, 1x 50 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und 1x 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung erfolgte das Trocknen über Magnesiumsulfat und das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Es blieben 0,35 g (1,6 mmol) eines weißen Feststoffes zurück.

Ausbeute:  $\eta = 53 \%$

Identifizierbare Verunreinigungen enthalten.

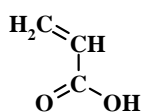


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,93 (s, 6 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 3,48 (t,  $J = 5,47$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 3,67 (t,  $J = 5,48$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,60 (d,  $J = 8,94$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}_2=$ ), 6,05 (dd,  $J = 6,79$  Hz, 1 H,  $^{11}\text{CH}=\text{)$ , 6,19 (d,  $J = 15,73$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}_2=$ ), 6,31 (s, 1 H,  $^3\text{NH}$ ).

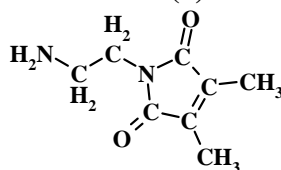
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,68 (2 C,  $^9\text{CH}_3$ ), 37,25 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 39,49 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 126,37 (1 C,  $^{12}\text{CH}_2=$ ), 130,66 (1 C,  $^{11}\text{CH}=\text{)$ , 137,42 (2 C,  $^8\text{C}=\text{C}$ ), 165,88 (1 C,  $^{10}\text{C}=\text{O}$ ), 172,40 (2 C,  $^7\text{C}=\text{O}$ ).

Identifizierbare Verunreinigungen:

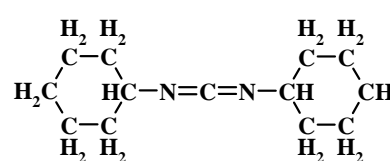
Acrylsäure



Amin (4)



DCC



4. Stufe – Synthese von N-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl]-acrylamid  
(6) – Reaktionswege 4C - E

Basierend auf der Synthese nach VON WERNE et al.<sup>207</sup> sollten optimale Reaktionsbedingungen für die Umsetzung des Hydrochlorids (5) zum Acrylamid (6) gefunden werden. Nachstehend ist die allgemeine Vorgehensweise protokolliert. Die genauen Einwaagen, Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

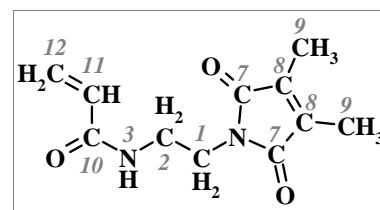


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septen wurde unter Argonatmosphäre das Hydrochlorid (5) im entsprechenden Lösungsmittel suspendiert und über eine Spritze Triethylamin, dann tropfenweise Acryloylchlorid zugegeben. Nach kräftigem Rühren für 3 h bei Raumtemperatur konnte der Niederschlag abfiltriert und 2x gewaschen werden. Die Reinigung der vereinigten organischen Phasen erfolgte durch Waschen mit 3x Wasser, 2x alkalischer und 2x saurer Lösung. Durch Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, anschließender Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein weißer Feststoff als reines Produkt (6) zurück.

**Tabelle 1: Reaktionsparameter der Synthese von Acrylamid (6) aus dem Hydrochlorid (5): (Reaktionswege 4C – E)**

| Reaktionsweg      | 4C                                       | 4D   | 4E                                       |
|-------------------|--|--|--|
| Hydrochlorid (5)  | 1,03 g; (5,0 mmol)                       | 0,51 g; (2,5 mmol)   | 0,51 g; (2,5 mmol)                       |
| TEA               | 2,8 ml (20,1 mmol)                       | 1,4 ml (10,0 mmol)   | 1,4 ml (10,0 mmol)                       |
|                   | -  | 1,5 h rühren bei RT  | 1,5 h rühren bei RT                      |
| Acryloylchlorid   | 1,1 ml (13,6 mmol)                       | 0,5 ml (6,2 mmol)  | 0,5 ml (6,2 mmol)                        |
| Lösungsmittel     | 50 ml THF                                | 25 ml THF  | 25 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>    |
| NS waschen        | je 25 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | je 25 ml THF   | je 25 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| organische Phase  | THF + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>    | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>(THF i. Vak. entfernt)                                | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>          |
| waschen - neutral | je 50 ml H <sub>2</sub> O                | je 25 ml H <sub>2</sub> O  | je 25 ml H <sub>2</sub> O                |
| waschen - basisch | je 25 ml NaOH (0,5 M)                    | je 25 ml NaHCO <sub>3</sub> (ges.)   | je 25 ml NaHCO <sub>3</sub> (ges.)       |
| waschen - sauer   | je 25 ml HCl (0,5 M)                     | je 25 ml HCl (0,1 M)   | je 25 ml HCl (0,1 M)                     |
| Reinigung         | waschen mit 50 ml Diethylether           | Säulenchromatographie<br>(Essigsäureethylester,<br>R <sub>f</sub> (Hexan:EE=1:2) = 0,28) | rühren in 50 ml H <sub>2</sub> O         |
| Produkt           | 0,12 g (0,5 mmol)                        | 0,36 g (1,6 mmol)  | 0,06 g (0,3 mmol)                        |
| Ausbeute          | 11 % [Lit.: 66 %]                        | 66 %   | 11 %                                     |

Charakterisierungsbeispiel: Variante B



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1,95 (s, 6 H, <sup>9</sup>CH<sub>3</sub>), 3,49 (dd, J = 5,43 Hz, 2 H, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 3,69 (t, J = 1,83 Hz, 2 H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 5,61 (d, J = 8,96 Hz, 1 H, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>=), 6,05 (dd, J = 6,71 Hz, 1 H, <sup>11</sup>CH=), 6,21 (d, J = 15,72 Hz, 1 H, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>=), 6,20 (s, 1 H, <sup>3</sup>NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8,74 (2 C, <sup>9</sup>CH<sub>3</sub>), 37,32 (1 C, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 39,63 (1 C, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 126,34 (1 C, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>=), 130,75 (1 C, <sup>11</sup>CH=), 137,46 (2 C, <sup>8</sup>C=C), 165,78 (1 C, <sup>10</sup>C=O), 172,45 (2 C, <sup>7</sup>C=O).

EA: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 222,23 g/mol

| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 59,45 | 6,35  | 12,60 |
| exp.     | 59,27 | 6,40  | 12,31 |

## 3.2.1.2 Dimethylmaleinimidethylacrylat-Chromophor

Der Acrylat-Chromophor (DMIA, **(9)**) wird ausgehend von Aminoethanol (**(7)**) über eine zweistufige Synthese dargestellt (s. Abbildung 38). Zunächst wird in einer Kondensationsreaktion die DMI-Einheit eingeführt.<sup>208</sup> Der resultierende Alkohol (**(8)**) wird entweder mit Acrylsäure (Reaktionsweg 2A)<sup>206</sup> oder mit Acryloylchlorid (Reaktionsweg 2B)<sup>168</sup> zum Acrylat (**(9)**) verestert.

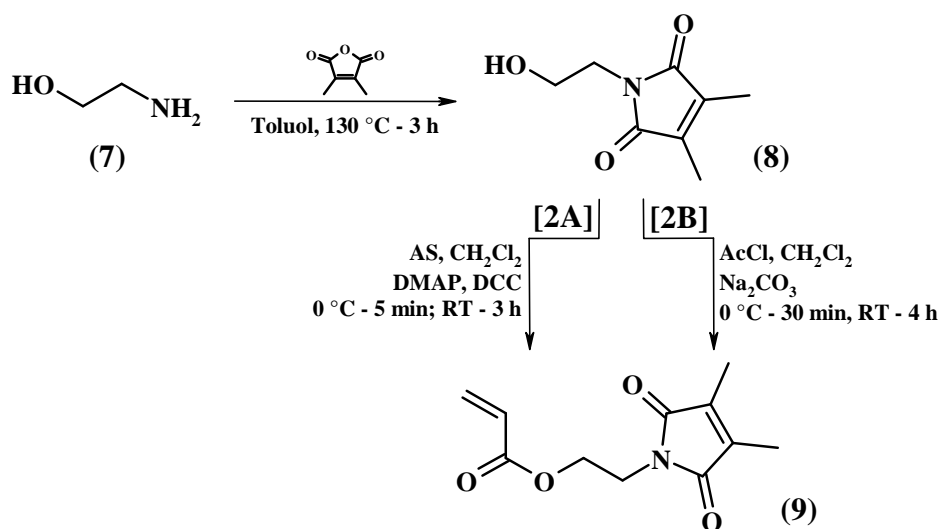
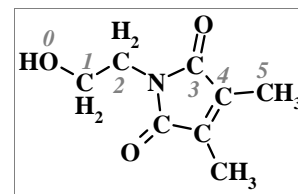


Abbildung 38: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des Acrylat-Chromophors (**(9)**)

*1. Stufe – Synthese von 2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethanol (**(8)**)*<sup>208</sup>

In einem 500ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 12,67 g (0,10 mol) Dimethylmaleinsäureanhydrid in 300 ml Toluol gelöst und unter starkem Rühren 12,1 ml (0,20 mol) Aminoethanol (**(7)**) über den Tropftrichter zugegeben. Während dem langsamen Erwärmen der trüben Reaktionslösung auf 130 °C und dem Erhitzen über 6 h unter starkem Rückfluss gingen ca. 1,8 ml Wasser als Nebenprodukt über. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. konnte das Rohprodukt in 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen, die Suspension auf eine ca. 5 cm dicke Kieselgelschicht gegeben und mit weiteren 100 ml Essigsäureethylester eluiert werden. Dabei blieb auf dem Kieselgel ein gelber Feststoff zurück. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 14,88 g (0,88 mol) eines hellgelben Öls, das zögernd auskristallisiert, als reines Produkt (**(8)**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 88 \%$  [Lit.: 73 %]



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,95 (s, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 2,82 (s, 1 H,  $^0\text{OH}$ ), 3,60 (m, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 3,67 (s, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,55 (2 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 40,81 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 60,63 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 137,19 (2 C,  $^4\text{C}=\text{C}$ ), 172,46 (2 C,  $^3\text{C}=\text{O}$ ).

EA:  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ; 169,17 g/mol

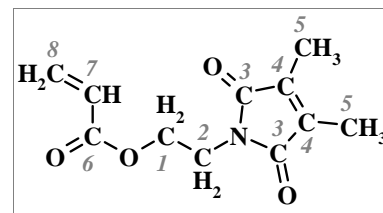
| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 56,79 | 6,56  | 8,28  |
| exp.     | 56,53 | 6,58  | 8,25  |

## 2. Stufe – Synthese von 2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl-acrylat (**9**) – Reaktionsweg 2A

In einem 250ml-Rundkolben wurden 5,93 g (35,0 mmol) Produkt (**8**), 2,53 g (35,1 mmol) Acrylsäure und 0,44 g (3,6 mmol) Dimethylaminopyridin in 150 ml Dichlormethan gelöst und unter Eisbadkühlung 7,23 g (35,0 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben, wobei ein Niederschlag ausfiel. Nach 5 min konnte das Eisbad entfernt und bei Raumtemperatur für weitere 3 h gerührt werden. Anschließende Filtration des Niederschlages, dessen Waschen mit 3x 50 ml Diethylether und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. führte zu einem wachsartigen Rohprodukt. Dem Aufnehmen in 50 ml Chloroform folgte erneut eine Filtration und die Aufarbeitung durch Waschen mit 2x 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 1x 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Aufschlännen des Produktes in 100 ml 4:1-Gemisch von *n*-Hexan und Essigsäureethylester konnte unlöslicher Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Dem Lösen in 50 ml Diethylether schloss sich ein Waschprozess mit 2x 25 ml 0,1 M Natronlauge und 1x 25 ml Wasser an. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. konnte das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung in einem 4:1-Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester ( $R_f = 0,48$ ) unterworfen werden. Es blieben 2,45 g (31,3 mmol) eines hellgelben Öls als verunreinigtes Produkt zurück.

Ausbeute:  $\eta = 89 \%$

Identifizierbare Verunreinigungen enthalten.

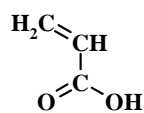


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,92 (s, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 3,75 (t,  $J = 5,40$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 4,23 (t,  $J = 5,40$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,78 (d,  $J = 9,21$  Hz, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ), 6,02 (dd,  $J = 6,88$  Hz, 1 H,  $^7\text{CH}=\text{)$ , 6,33 (d,  $J = 17,48$  Hz, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,60 (2 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 36,66 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 61,70 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 127,85 (1 C,  $^8\text{CH}_2=$ ), 131,20 (1 C,  $^7\text{CH}=\text{)$ , 137,23 (2 C,  $^4\text{C}=\text{C}$ ), 165,66 (1 C,  $^6\text{C}=\text{O}$ ), 171,67 (2 C,  $^3\text{C}=\text{O}$ ).

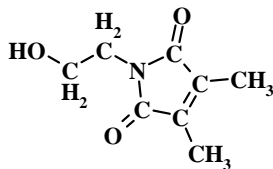
Identifizierbare Verunreinigungen:

Acrylsäure



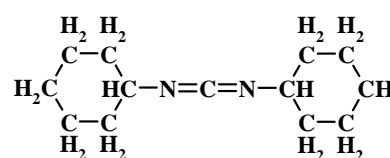
~ 25 %

Alkohol (8)



~ 13 %

DCC

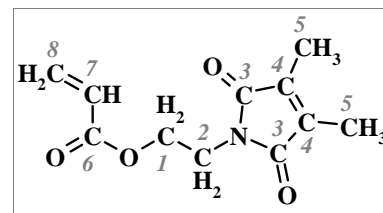


~ 22 %

## 2. Stufe – Synthese von 2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl-acrylat (9) – Reaktionsweg 2B<sup>168</sup>

In einem 25ml-Zweihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 1,03 g (6,1 mmol) Alkohol (8) und 0,67 g (6,3 mmol) Natriumcarbonat in 15 ml Dichlormethan suspendiert und innerhalb von 5 min bei 0 °C 0,48 ml (5,9 mmol) Acryloylchlorid über eine Spritze zugetropft. Nach 30 min konnte das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung für weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Der anschließenden Filtration des Feststoffes folgte das Waschen mit 10 ml Dichlormethan und das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Durch Aufnehmen des öligen Rohproduktes in 25 ml Chloroform konnte mit 1x 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Es blieben 1,01 g (4,5 mmol) farbloses Öl als reines Produkt zurück.

Ausbeute:  $\eta = 74 \%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,90 (s, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 3,74 (t,  $J = 5,39$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 4,21 (t,  $J = 5,39$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,77 (d,  $J = 9,17$  Hz, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ), 6,00 (dd,  $J = 6,83$  Hz, 1 H,  $^7\text{CH}=\text{}$ ), 6,31 (d,  $J = 16,05$  Hz, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,56 (2 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 36,63 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 61,66 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 127,82 (1 C,  $^8\text{CH}_2=$ ), 131,15 (1 C,  $^7\text{CH}=\text{}$ ), 137,20 (2 C,  $^4\text{C}=\text{C}$ ), 165,61 (1 C,  $^6\text{C}=\text{O}$ ), 171,68 (2 C,  $^3\text{C}=\text{O}$ ).

### 3.2.1.3 Dimethylmaleinimidethylmethacrylat-Chromophor

Die Synthese des Methacrylat-Chromophors (DMIMA, **(10)**) erfolgt in zwei Stufen, wobei der erste Reaktionschritt der Darstellung des Acrylat-Chromophors **(9)** entspricht (s. Abbildung 39).

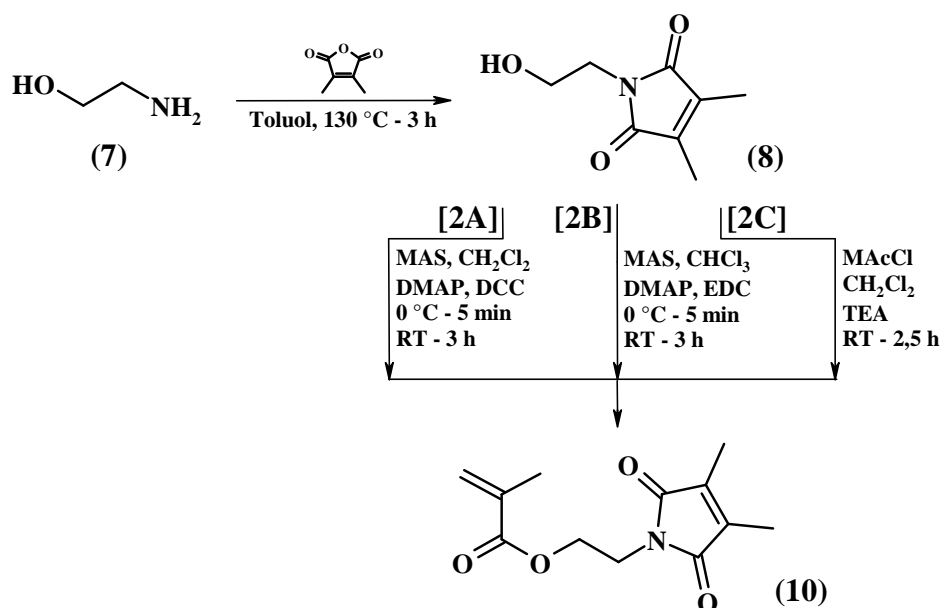


Abbildung 39: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des Methacrylat-Chromophors **(10)**

Für die Veresterung zum Methacrylat **(10)** werden geeignete Reaktionsbedingungen gesucht. In Anlehnung an die DCC-Methode<sup>206</sup> (Reaktionsweg 2A) wird das wasserlösliche Carbodiimid EDC (Reaktionsweg 2B) getestet. Die Umsetzung mit Acryloylchlorid (Reaktionsweg 2C) wird in der Literatur<sup>207</sup> zur Synthese von Methacrylaten beschrieben und hier ebenfalls untersucht.

1. Stufe – Synthese von 2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethanol **(8)**<sup>208</sup>

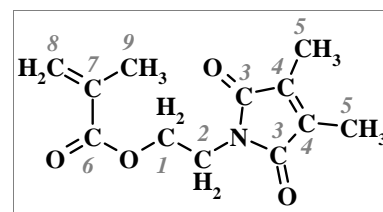
siehe Kapitel 3.2.1.2

2. Stufe – Synthese von 2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl-methacrylat  
(10) – Reaktionsweg 2A

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 6,78 g (40,1 mmol) Alkohol (8), 3,46 g (40,2 mmol) Methacrylsäure und 0,50 g (4,1 mmol) Dimethylaminopyridin in 150 ml Dichlormethan gelöst und unter Eisbadkühlung 8,31 g (40,3 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Nach 5 min konnte das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für weitere 3 h gerührt werden. Der anschließenden Filtration des ausgefallenen Feststoffes folgte das Waschen mit 3x 50 ml Diethylether und das Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. Durch die Zugabe von 50 ml Chloroform entstand eine Suspension, die filtriert und mit 1x 50 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und 1x 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen wurde. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgte das Aufschlännen des Rohproduktes in 2x 100 ml 4:1-Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester und eine säulenchromatographische Reinigung mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan und Essigsäureethylester im Verhältnis 4:1 [ $R_f$ (10) = 0,28]. Dabei konnte das gebildete Harnstoffderivat ( $R_f < 0,2$ ) nicht abgetrennt werden. Das in 50 ml Diethylether aufgenommene Produkt wurde für 12 h bei max. 4 °C gekühlt, der dabei ausgefallene Feststoff abfiltriert, die ätherische Phase mit 2x 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 3,30 g (13,9 mmol) einer weißen wachsartigen Substanz als verunreinigtes Produkt (10) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 35 \%$

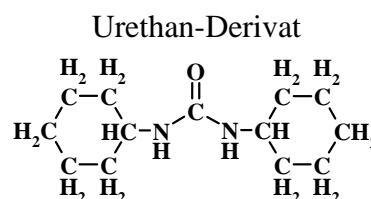
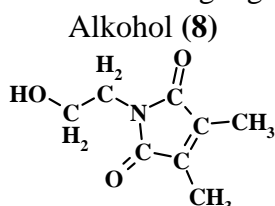
Identifizierbare Verunreinigungen enthalten.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,81 (s, 3 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 1,89 (s, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 3,73 (t,  $J = 5,36$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 4,17 (t,  $J = 5,36$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,48 (s, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ), 5,98 (s, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,50 (2 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 18,01 (1 C,  $^9\text{CH}_3$ ), 36,56 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 61,82 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 125,88 (1 C,  $^8\text{CH}_2=$ ), 135,64 (1 C,  $^7\text{C}=\text{C}$ ), 137,13 (2 C,  $^4\text{C}=\text{C}$ ), 166,80 (1 C,  $^6\text{C}=\text{O}$ ), 171,58 (2 C,  $^3\text{C}=\text{O}$ ).

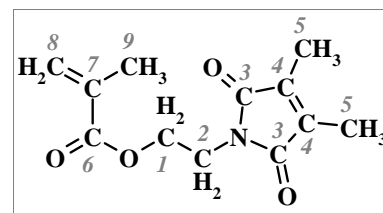
Identifizierbare Verunreinigungen:



2. Stufe – Synthese von 2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl-methacrylat  
(10) – Reaktionsweg 2B

In einem 50ml-Rundkolben wurden 1,02 g (6,0 mmol) Alkohol (8), 0,57 g (6,6 mmol) Methacrylsäure und 0,08 g (0,7 mmol) Dimethylaminopyridin in 22 ml Chloroform gelöst und unter Eisbadkühlung 1,14 ml (6,5 mmol) *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimid zugegeben. Nach 5 min konnte das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nach dem Verdünnen der organischen Phase auf 50 ml folgte ein Waschprozess mit 3x 25 ml Wasser, 2x 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 1x 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, das Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch mit dem Laufmittelgemisch Diethylether und *n*-Pentan im Verhältnis 1:3 ( $R_f = 0,45$ ). Dabei blieb unlöslicher Feststoff auf der Kieselgelschicht und 0,76 g (3,2 mmol) eines farblosen Öls als reines Produkt (10) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 53 \%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,85 (s, 3 H,  $^9\text{CH}_3$ ), 1,92 (s, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 3,76 (t,  $J = 5,37$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 4,21 (t,  $J = 5,36$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,51 (s, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ), 6,02 (s, 1 H,  $^8\text{CH}_2=$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,57 (2 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 18,08 (1 C,  $^9\text{CH}_3$ ), 36,63 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 61,89 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 125,96 (1 C,  $^8\text{CH}_2=$ ), 135,70 (1 C,  $^7\text{C}=\text{C}$ ), 137,20 (2 C,  $^4\text{C}=\text{C}$ ), 166,89 (1 C,  $^6\text{C}=\text{O}$ ), 171,66 (2 C,  $^3\text{C}=\text{O}$ ).

2. Stufe – Synthese von 2'-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl-methacrylat  
(10) – Reaktionsweg 2C<sup>207</sup>

In einem 100ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und 2 Septen wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,05 g (6,2 mmol) Alkohol (8) in 20 ml THF gelöst und unter starkem Rühren 1,6 ml (11,4 mmol) Triethylamin und 1,5 ml (15,5 mmol) Acryloylchlorid über eine Spritze zugetropft. Dabei konnte die Temperatur mit Hilfe eines Wasserbades auf Raumtemperatur gehalten werden, und ein weißer Niederschlag fiel aus. Nach 2,5 h Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von 75 ml Dichlormethan bis sich der Niederschlag auflöste und eine klare gelbe Lösung vorlag. Dem Waschen der Reaktionslösung mit 3x 100 ml Wasser, folgte das Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und das Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. Das in 40 ml Dichlormethan aufgenommene ölige Rohprodukt wurde

filtriert und die Lösung mit 2x 50 ml 0,1 M Natronlauge und 2x 0,1 M Salzsäure gewaschen. Anschließendes Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte 1,55 g eines hellgelben Öls, das über Nacht bei Raumtemperatur vollständig vergelte. Es konnte kein lösliches Produkt gewonnen werden.

### 3.2.2 Haftvermittler

Der Haftvermittler (**13**) wird entsprechend den Literaturangaben in zwei Stufen synthetisiert (s. Abbildung 40). Ausgehend vom Allylamin (**11**) wird zunächst in einer Kondensationsreaktion die DMI-Einheit eingeführt.<sup>209</sup> Die Veresterung der Vinylverbindung (**12**) mit Thioessigsäure erfolgt über einen radikalischen Prozess mit AIBN.<sup>187</sup>

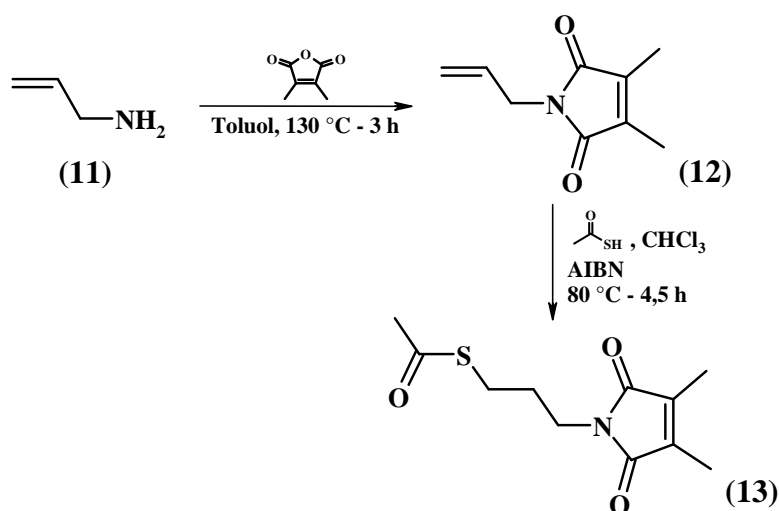


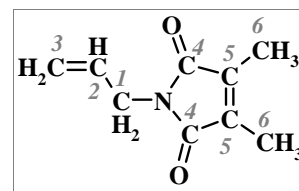
Abbildung 40: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des Haftvermittlers (13)

#### 1. Stufe – Synthese von 3-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-1-propen (**12**)<sup>209</sup>

In einem 100ml-Rundkolben wurden 5,00 g (39,7 mmol) Dimethylmaleinsäureanhydrid und 11,30 g (197,9 mmol) Allylamin (**11**) in 50 ml Toluol suspendiert, unter vorsichtigem Erwärmen auf 130 °C aufgelöst und die Reaktionsmischung für 6 h unter starkem Rückfluss am Wasserabscheider erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und die Aufarbeitung des öligen Rohproduktes durch Eluieren über eine 3 cm hohe Kieselgelschicht mit 30 ml Dichlormethan und 100 ml Essigsäureethylester. Dabei blieb ein unlöslicher brauner Rückstand zurück. Das Rohprodukt konnte mittels Säulenchromatographie mit einem 2:1-Gemisch von Essigsäureethylester und Cyclohexan gereinigt werden, wobei erneut ein unlöslicher gelber Rückstand zurückblieb. Es wurden 5,89 g (35,7 mmol) eines hellbraunen Öls als reines Produkt erhalten.



Ausbeute:  $\eta = 90\%$  [Lit.: 93 %]



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,87 (s, 6 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 3,97 (d,  $J = 5,61$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 5,03 (t,  $J = 13,14$  Hz, 2 H,  $^3\text{CH}_2$ =), 5,68 (m, 1 H,  $^2\text{CH}$ =).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,45 (2 C,  $^6\text{CH}_3$ ), 39,70 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 116,93 (1 C,  $^3\text{CH}_2$ =), 131,83 (1 C,  $^2\text{CH}$ =), 136,99 (2 C,  $^5\text{C}=\text{C}$ ), 171,50 (2 C,  $\text{C}=\text{O}$ ).

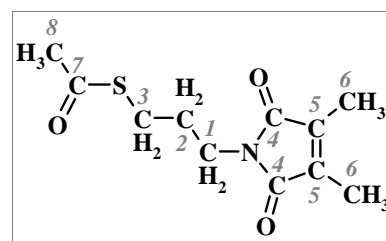
EA:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ; 165,18 g/mol

| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 65,44 | 6,71  | 8,48  |
| exp.     | 66,30 | 7,21  | 8,75  |

## 2. Stufe – Synthese von Thioessigsäure-[3-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-propyl]-ester (**13**)<sup>187</sup>

In einen 25ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2,51 g (15,2 mmol) Produkt (**12**) in 15 ml Chloroform gelöst, nacheinander 1,74 g (22,9 mmol) Thioessigsäure und 0,15 g (0,9 mmol)  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril gegeben und die Reaktionslösung für die Dauer von 4,5 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen konnte die Lösung mit 1x 30 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit 2x 45 ml Petrolether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2x 45 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgte die säulenchromatographische Reinigung des gelben, öligen Rohproduktes in einem 4:1-Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester ( $R_f = 0,30$ ). Es blieben 2,65 g (11,0 mmol) eines hellgelben Öls als reines Produkt zurück.

Ausbeute:  $\eta = 73\%$  [Lit.: 79 %]



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,76, (q,  $J = 7,10$  Hz, 2 H,  $^2\text{CH}_2$ ), 1,87 (s, 6 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 2,23 (s, 3 H,  $^8\text{CH}_3$ ), 2,74 (t,  $J = 7,22$  Hz, 2 H,  $^3\text{CH}_2$ ), 3,45 (t,  $J = 6,83$  Hz, 2 H,  $^1\text{CH}_2$ =).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,48 (2 C,  $^6\text{CH}_3$ ), 26,06 (1 C,  $^3\text{CH}_2$ ), 28,51 (1 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 30,36 (1 C,  $^8\text{CH}_3$ ), 36,48 (1 C,  $^2\text{CH}_2$ ), 136,96 (2 C,  $^5\text{C}=\text{C}$ ), 171,89 (2 C,  $^4\text{C}=\text{O}$ ), 195,18 (1 C,  $^7\text{C}=\text{O}$ ).

EA:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ ; 241,31 g/mol

| Element  | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| theoret. | 54,75 | 6,27  | 5,81  | 13,29 |
| exp.     | 54,87 | 6,36  | 5,83  | 12,85 |

### 3.2.3 Initiatoren für die “Nitroxide-mediated Radical Polymerization”

Die NMRP als kontrolliert radikalische Polymerisationstechnik benötigt Alkoxyamine als unimolekulare Initiatoren. Abhängig von den zu verwendeten Monomeren werden Alkoxyamine unterschiedlicher Struktur eingesetzt. In diesem Fall werden zwei verschiedene Initiatoren, deren Synthesen von der Gruppe um HAWKER<sup>105</sup> bereits in der Literatur beschrieben sind, synthetisiert.

#### 3.2.3.1 2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (17)

Das Alkoxyamin *St*-TIPNO (17) wird in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Methyl-2-nitropropan erfolgt die Darstellung des Nitrons (15) entweder mit Ammoniumchlorid<sup>105</sup> (Reaktionsweg 1A) oder mit Essigsäure<sup>103</sup> (Reaktionsweg 1B) als saure Komponente. Durch die Reaktion mit dem Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumchlorid und anschließender Oxidation wird das Nitroxid-Radikal (16) gebildet.<sup>105</sup> Bei der Kupplung des Radikals (16) mit Styrol zum Alkoxyamin (17) werden zwei verschiedene Manganspezies (Jacobsen-Katalysator<sup>105</sup> – Reaktionsweg 3A bzw. Mangan(III)-acetat<sup>210</sup> – Reaktionsweg 3 B) getestet.

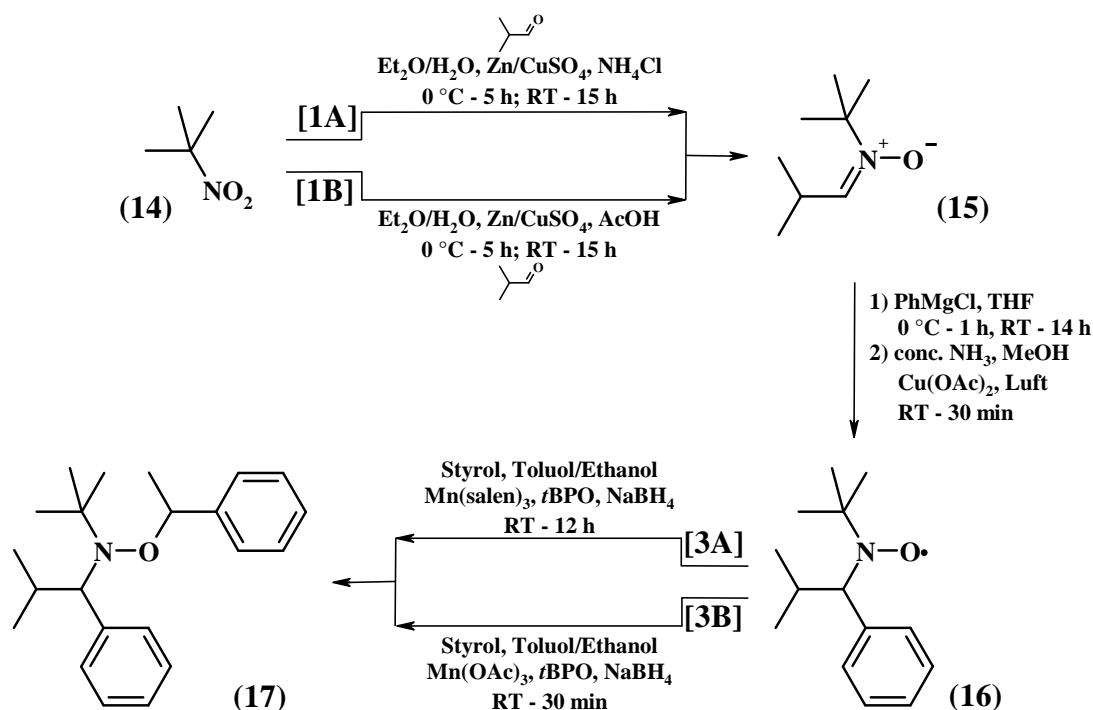
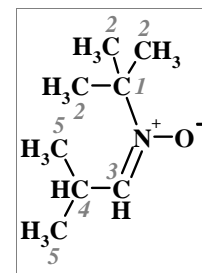


Abbildung 41: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des TIPNO-Initiators (17)

1. Stufe – Synthese von N-tert-Butyl- $\alpha$ -iso-propylnitron (**15**) – Reaktionsweg 1A<sup>105</sup>

In einem 250ml-Zweihalskolben wurden unter Eisbadkühlung nacheinander 75 ml Wasser, 5,19 g (50,3 mmol) 2-Methylnitropropan (**14**) (gelöst in 10 ml Diethylether), 3,66 g (50,8 mmol) Isobutyraldehyd, 2,96 g (55,3 mmol) Ammoniumchlorid und weitere 50 ml Diethylether vorgelegt und innerhalb von 1 h portionsweise 13,36 g (204,3 mmol) Zink-Pulver (vermengt mit einer Spatelspitze Kupfer(II)sulfat) zugegeben. Nach 5 h konnte das Eisbad entfernt und für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Dem Abtrennen des Feststoffes über eine G4-Fritte folgte das Waschen mit 3x 50 ml Methanol und die Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 4x 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1x 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Trocknung des Rohprodukt erfolgte im Hochvakuum. Es blieben 2,73 g (19,1 mmol) farbloses Öl als reines Produkt (**15**) zurück. Das Produkt wurde bei –18 °C gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 38 \%$  [Lit.: 84 %]



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1,05 (d,  $J = 6,85$  Hz, 6 H, <sup>5</sup>CH<sub>3</sub>), 1,44 (s, 9 H, <sup>2</sup>CH<sub>3</sub>), 3,12 (m, 1 H, <sup>4</sup>CH), 6,59 (d,  $J = 7,00$  Hz, 1 H, <sup>3</sup>CH=).

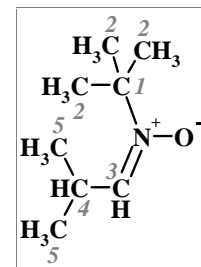
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18,92 (2 C, <sup>5</sup>CH<sub>3</sub>), 25,93 (3 C, <sup>2</sup>CH<sub>3</sub>), 27,95 (1 C, <sup>4</sup>CH), 68,76 (1 C, <sup>1</sup>C), 139,94 (1 C, <sup>3</sup>CH=).

1. Stufe – Synthese von N-tert-Butyl- $\alpha$ -iso-propylnitron (**15**) – Reaktionsweg 1B<sup>103</sup>

In einem 250ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr wurden unter Eisbadkühlung 45 ml Wasser, 2,91 g (28,2 mmol) 2-Methylnitromethan (**14**) (gelöst in 10 ml Diethylether), 2,04 g (28,3 mmol) Isobutyraldehyd und 162  $\mu$ l (2,8 mmol) Eisessig und weitere 25 ml Diethylether vorgelegt und innerhalb von 1 h portionsweise 7,40 g (113,2 mmol) Zink (vermengt mit einer Spatelspitze Kupfer(II)sulfat) zugegeben. Nach 5 h bei 0 °C konnte das Eisbad entfernt und für weitere 13 h bei Raumtemperatur gerührt werden, bis erneut 162  $\mu$ l (2,8 mmol) Eisessig zugegeben wurden. Nach weiteren 5 h Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Filtration über eine G4-Fritte, das Waschen des Rückstandes mit 3x 25 ml Methanol und die Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 4x 25 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1x 60 ml

gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt im Hochvakuum gereinigt. Es blieben 1,74 g (12,1 mmol) eines hellgelben Öls, das in der Kälte auskristallisiert, als reines Produkt (**15**) zurück. Das Produkt wurde bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 43\%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,05 (d,  $J = 6,90$  Hz, 6 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 1,44 (s, 9 H,  $^2\text{CH}_3$ ), 3,13 (m, 1 H,  $^4\text{CH}$ ), 6,58 (d,  $J = 6,98$  Hz, 1 H,  $^3\text{CH}=\text{}$ ).

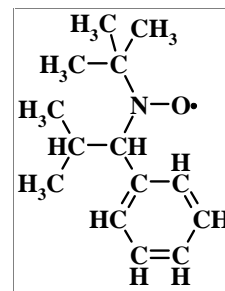
## 2. Stufe – Synthese von 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid (**16**)<sup>105</sup>

In einem 100ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Septum und Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre 1,93 g (13,4 mmol) Nitron (**15**) in 6 ml trockenem THF gelöst, auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 1 h 15 ml (27,0 mmol) einer 1,8 M Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 1 h konnte das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch über 14 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt werden. Das Beenden der Reaktion erfolgte durch die Zugabe von 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung unter Eisbadkühlung. Der ausgefallene Niederschlag konnte mit 55 ml Wasser wieder aufgelöst, die wässrige Phase mit 3x 30 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden.

Das orangefarbene, ölige Rohprodukt wurde in 58 ml Methanol gelöst und in einen 100ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und 0,24 g (1,2 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat überführt. Nach der Zugabe von 6,4 ml 25 %iger Ammoniumhydroxid-Lösung erfolgte das Einleiten von Luft für die Dauer von 30 min bei Raumtemperatur und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Nach dem Zugeben von 60 ml Chloroform, 60 ml Wasser und 20 ml gesättigter Natriumhydrogensulfat-Lösung zum braunen Rückstand konnte die wässrige Phase mit 3x 30 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 2x 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgte die säulenchromatographische Reinigung des dunkelroten Rohproduktes mit einem 20:1-Gemisch aus *n*-Hexan und

Essigsäureethylester ( $R_f = 0,58$ ). Es blieben 2,11 g (9,6 mmol) rotes Öl, das in der Kälte auskristallisiert, als reines Produkt (**16**) zurück. Das Produkt wurde bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 71\%$  [Lit.: 71 %]



EA:  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}$ ; 220,32 g/mol

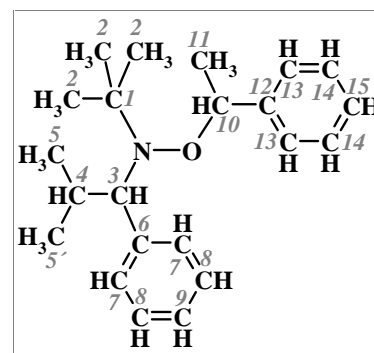
| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 76,31 | 10,07 | 6,36  |
| exp.     | 75,67 | 10,43 | 6,43  |

### 3. Stufe – Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azaheptan (**17**) – Reaktionsweg 3A<sup>105</sup>

In einem 50ml-Zweihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 0,51 g (2,3 mmol) Nitroxid (**16**), 0,26 g (0,4 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiaminomangan(III)-chlorid (Jacobsen-Reagenz) und 0,25 g (2,4 mmol) Styrol vorgelegt und in 20 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Toluol suspendiert. Nach dem Spülen der Reaktionsmischung mit Argon für 5 min konnten unter Wasserbadkühlung 0,54 g (3,7 mmol) *tert*-Butylperoxid und innerhalb von 10 min portionsweise 0,26 g (6,9 mmol) Natriumborhydrid zugegeben werden. Dem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur folgte das Aufschlännen des Rohproduktes in 20 ml Dichlormethan und das Eluieren des Rohproduktes mit 50 ml Dichlormethan, gefolgt von 35 ml Methanol über eine 3 cm dicke Kieselgelschicht. Die Lösungsmittel konnten i. Vak. entfernt und das dunkelbraune ölige Rohprodukt einer Säulenchromatographie mit einem 100:1-Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (*Diastereomer I*:  $R_f = 0,30$ , *Diastereomer II*:  $R_f = 0,23$ ) unterworfen werden. Es blieben 0,42 g (1,3 mmol) eines farblosen Öls, das in der Kälte langsam auskristallisiert als reines Produkt (**17**) zurück. Das Produkt wurde bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 57\%$  [Lit.: 62 %]

Verhältnis der Diastereomere: Dia I : Dia II = 1 : 2,1



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Diastereomer I:  $\delta$  (ppm) = 0,23 (d,  $J = 6,63$  Hz, 3 H,  $5'$ CH<sub>3</sub>), 0,93 (d,  $J = 6,28$  Hz, 3 H,  $5$ CH<sub>3</sub>), 1,06 (s, 9 H,  $2$ CH<sub>3</sub>), 1,38 (m, 2 H,  $4$ CH), 1,56 (d,  $J = 6,65$  Hz, 3 H,  $11$ CH<sub>3</sub>), 3,31 (d,  $J = 10,75$  Hz, 1 H,  $3$ CH), 4,92 (q,  $J = 4,23$  Hz, 2 H,  $10$ CH), 7,16-7,47 (m, 20 H,  $7$ - $9$ CH<sub>arom</sub> +  $13$ - $15$ CH<sub>arom</sub>). Diastereomer II:  $\delta$  (ppm) = 0,56 (d,  $J = 6,61$  Hz, 3 H,  $5'$ CH<sub>3</sub>), 0,79 (s, 9 H,  $2$ CH<sub>3</sub>), 1,32 (d,  $J = 6,38$  Hz, 3 H,  $5$ CH<sub>3</sub>), 1,64 (d,  $J = 6,64$  Hz, 3 H,  $11$ CH<sub>3</sub>), 2,36 (m, 2 H,  $4$ CH), 3,43 (d,  $J = 10,60$  Hz, 1 H,  $3$ CH), 4,92 (q,  $J = 4,23$  Hz, 2 H,  $10$ CH), 7,16-7,47 (m, 20 H,  $7$ - $9$ CH<sub>arom</sub> +  $13$ - $15$ CH<sub>arom</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Diastereomer I:  $\delta$  (ppm) = 21,03 (1 C,  $5'$ CH<sub>3</sub>), 21,94 (1 C,  $5$ CH<sub>3</sub>), 23,15 (1 C,  $11$ CH<sub>3</sub>), 28,18 (3 C,  $2$ CH<sub>3</sub>), 31,58 (1 C,  $4$ CH), 60,35 (1 C,  $1$ C), 72,09 (1 C,  $3$ CH), 82,79 (1 C,  $10$ CH), 126,12; 126,30; 126,98; 127,25; 128,01; 130,90; 142,26; 144,99 (12 C,  $6$ C<sub>arom</sub> +  $12$ C<sub>arom</sub> +  $7$ - $9$ CH<sub>arom</sub> +  $13$ - $15$ CH<sub>arom</sub>). Diastereomer II:  $\delta$  (ppm) = 21,15 (1 C,  $5'$ CH<sub>3</sub>), 22,10 (1 C,  $5$ CH<sub>3</sub>), 24,69 (1 C,  $11$ CH<sub>3</sub>), 28,37 (3 C,  $2$ CH<sub>3</sub>), 31,99 (1 C,  $4$ CH), 60,49 (1 C,  $1$ C), 72,17 (1 C,  $3$ CH), 83,46 (1 C,  $10$ CH), 126,15; 126,59; 127,15; 127,34; 128,04; 130,95; 142,46; 145,77 (12 C,  $6$ C<sub>arom</sub> +  $12$ C<sub>arom</sub> +  $7$ - $9$ CH<sub>arom</sub> +  $13$ - $15$ CH<sub>arom</sub>).

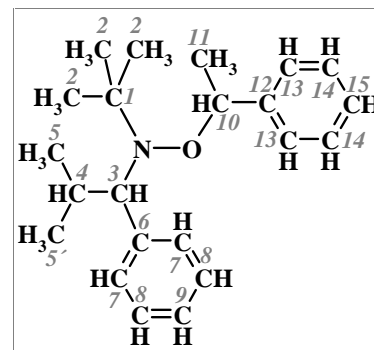
### 3. Stufe – Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (**17**) – Reaktionsweg 3B<sup>210</sup>

In einem 50ml-Zweihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 0,52 g (2,4 mmol) Nitroxid (**16**), 2,75 g (11,8 mmol) Mangan(III)-acetat-Dihydrat und 1,28 g (12,3 mmol) Styrol vorgelegt, in 20 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Toluol suspendiert und 5 min mit Argon begast. Innerhalb von 20 min erfolgte die portionsweise Zugabe von 0,46 g (12,2 mmol) Natriumborhydrid unter Wasserbadkühlung. Durch das Hinzufügen von weiteren 0,47 g (12,4 mmol) Natriumborhydrid in einer Portion konnte für weitere 10 min gerührt, das Reaktionsgemisch über eine G4-Fritte filtriert und der Rückstand mit 20 ml Dichlormethan gewaschen werden. Nach dem Waschen der organischen Phase mit 1x 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 1x 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung erfolgte die Rückextraktion der wässrigen Phase mit 1x 20 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung in einem 100:1-Gemisch aus *n*-Hexan

und Essigsäureethylester (*Diastereomer I*:  $R_f = 0,30$ , *Diastereomer II*:  $R_f = 0,23$ ) unterworfen. Es blieben 0,16 g (0,5 mmol) eines farblosen Öls, das in der Kälte langsam auskristallisiert, als Produkt (**17**), das ein Nebenprodukt enthält, zurück. Das Produkt wurde bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 21\%$  [Lit.:  $> 84\%$ ]

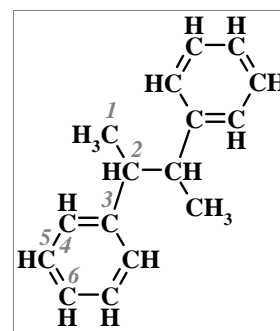
Verhältnis der Diastereomere: Dia I : Dia II = 2,7 : 1



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *Diastereomer I*:  $\delta$  (ppm) = 0,21 (d,  $J = 6,63$  Hz, 3 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 0,92 (d,  $J = 6,29$  Hz, 3 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 1,05 (s, 9 H,  $^2\text{CH}_3$ ), 1,38 (m, 2 H,  $^4\text{CH}$ ), 1,55 (d,  $J = 6,67$  Hz, 3 H,  $^{11}\text{CH}_3$ ), 3,30 (d,  $J = 10,75$  Hz, 1 H,  $^3\text{CH}$ ), 4,91 (q,  $J = 6,60$  Hz, 2 H,  $^{10}\text{CH}$ ), 7,07-7,44 (m, 20 H,  $^7\text{-}^9\text{CH}_{\text{arom}} + ^{13-15}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). *Diastereomer II*:  $\delta$  (ppm) = 0,54 (d,  $J = 6,61$  Hz, 3 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 0,77 (s, 9 H,  $^2\text{CH}_3$ ), 1,31 (d,  $J = 6,39$  Hz, 3 H,  $^5\text{CH}_3$ ), 1,63 (d,  $J = 6,63$  Hz, 3 H,  $^{11}\text{CH}_3$ ), 2,34 (m, 2 H,  $^4\text{CH}$ ), 3,42 (d,  $J = 10,59$  Hz, 1 H,  $^3\text{CH}$ ), 4,91 (q,  $J = 6,60$  Hz, 2 H,  $^{10}\text{CH}$ ), 7,07-7,44 (m, 20 H,  $^7\text{-}^9\text{CH}_{\text{arom}} + ^{13-15}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *Diastereomer I*:  $\delta$  (ppm) = 21,03 (1 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 21,94 (1 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 23,15 (1 C,  $^{11}\text{CH}_3$ ), 28,18 (3 C,  $^2\text{CH}_3$ ), 31,58 (1 C,  $^4\text{CH}$ ), 60,36 (1 C,  $^1\text{C}$ ), 72,09 (1 C,  $^3\text{CH}$ ), 82,80 (1 C,  $^{10}\text{CH}$ ), 126,13; 126,60; 127,16; 127,76; 128,02; 130,91; 142,26; 144,99 (12 C,  $^6\text{C}_{\text{arom}} + ^{12}\text{C}_{\text{arom}} + ^{7-9}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{13-15}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). *Diastereomer II*:  $\delta$  (ppm) = 21,15 (1 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 22,10 (1 C,  $^5\text{CH}_3$ ), 24,69 (1 C,  $^{11}\text{CH}_3$ ), 28,37 (3 C,  $^2\text{CH}_3$ ), 31,99 (1 C,  $^4\text{CH}$ ), 60,50 (1 C,  $^1\text{C}$ ), 72,17 (1 C,  $^3\text{CH}$ ), 83,47 (1 C,  $^{10}\text{CH}$ ), 126,16; 126,99; 127,25; 127,81; 128,04; 130,95; 142,51; 145,81 (12 C,  $^6\text{C}_{\text{arom}} + ^{12}\text{C}_{\text{arom}} + ^{7-9}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{13-15}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

Nebenprodukt: Kupplungsprodukt aus 2 Styrol-Radikalen  
~14 %



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,28 (d,  $J = 6,70$  Hz, 6 H,  $^1\text{CH}_3$ ), 2,94 (m, 2 H,  $^2\text{CH}$ ), 7,00-7,44 (m, 10 H,  $^{4-6}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17,92 (2 C,  $^1\text{CH}_3$ ), 46,45 (2 H,  $^2\text{CH}$ ), 125,67; 126,30; 127,35; 128,75 (12 C,  $^{3-6}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

### 3.2.3.2 2-Hydroxymethyl-2-[(2-methyl-1-phenylpropyl)-(1-phenylethoxy)-amino]-propan-1,3-diol (**24**)

Bei dem Initiator *StTriOH*-TIPNO (**24**) handelt es sich um ein Analogon vom *St*-TIPNO (**17**), das zusätzlich drei Hydroxyl-Gruppen enthält. Das Alkoxyamin (**24**) wird in sechs Stufen dargestellt (s. Abbildung 42).<sup>103</sup>

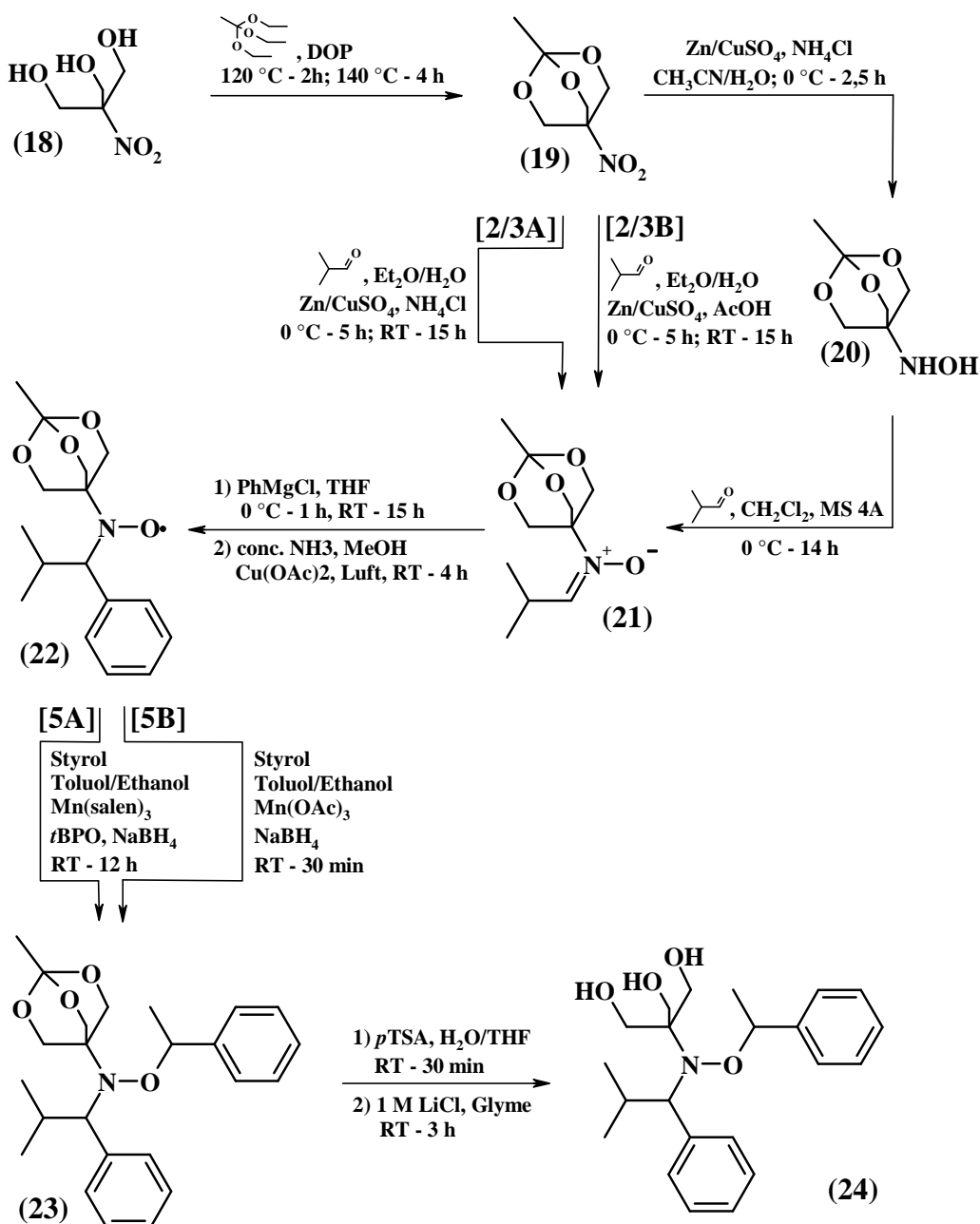


Abbildung 42: Übersicht über die Synthesen zur Darstellung des *StTriOH*-TIPNO-Initiators (**24**)

Es ist notwendig, die OH-Gruppen während der Synthese zu schützen,<sup>211</sup> da sonst unerwünschte Nebenreaktionen auftreten können. Die geschützte Nitro-Verbindung (**19**) kann entweder in einer Direktsynthese (Reaktionsweg 2/3A mit Ammoniumchlorid<sup>105</sup> bzw. Reaktionsweg 2/3B

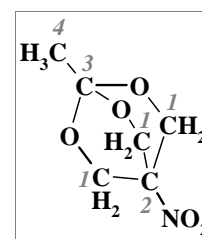


mit Essigsäure<sup>103</sup>) oder in einer zweistufigen Variante<sup>102</sup> über das Hydroxylamin (**20**) zum Nitron (**21**) umgesetzt werden. Die Reaktion mit dem Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumchlorid und anschließende Oxidation führt zum Radikal (**22**).<sup>103</sup> Der Kupplung mit Styrol (Reaktionsweg 5A mit Jacobsen-Katalysator<sup>105</sup> bzw. Reaktionsweg 5B mit Mangan(III)acetat<sup>210</sup>) zum geschützten Alkoxyamin (**23**) schließt sich als abschließender Schritt das Abspalten der Schutzgruppe<sup>103</sup> zum OH-funktionalisierten Alkoxyamin (**24**) an.

### 1. Stufe – Synthese von 1-Methyl-4-nitro-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan (**19**)<sup>211</sup>

In einem 250ml-Rundkolben mit Destillationszubehör wurden 32,45 g (0,20 mol) 1,1,1-Triethoxyethan, 100 ml Dioctylphthalat, 30,23 g (0,20 mol) 2-(Hydroxymethyl)-2-nitro-1,3-propandiol (**18**) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure suspendiert und auf 130 °C erhitzt. Dabei entstand eine klare Lösung und 24,5 ml Ethanol gingen als Reaktionsprodukt über. Nach 2 h bei 130 °C erfolgte das Entfernen weiteren Ethanols bei schwachem Vakuum (Wasserstrahlpumpe) für 10 min. Nach der Zugabe von 50 ml Dioctylphthalat zur Reaktionslösung konnte für die Dauer von 5 h das Produkt bei einer Temperatur von 150 °C und einem Vakuum von  $2 \times 10^{-3}$  mbar aus der Reaktionsmischung sublimiert werden. Das Rohprodukt wurde zweimal aus mehreren Portionen (je 250 ml) *n*-Pentan umkristallisiert, die Lösungen i. Vak. eingengt und bei -25 °C auskristallisiert. Es blieben 17,80 g (0,10 mol) weiße Kristalle als reines Produkt (**19**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 51 \%$  [Lit.: 45 %]



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1,50 (s, 3 H, <sup>4</sup>CH<sub>3</sub>), 4,39 (s, 6 H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22,04 (1 C, <sup>4</sup>CH<sub>3</sub>), 67,59 (3 C, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 75,36 (1 C, <sup>2</sup>C), 110,10 (1 C, <sup>3</sup>C).

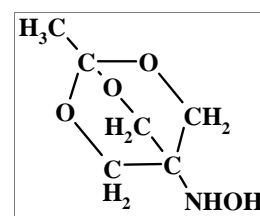
EA: C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>; 175,13 g/mol

| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 41,14 | 5,18  | 8,00  |
| exp.     | 41,06 | 5,05  | 7,81  |

2. Stufe – Synthese von N-(1-Methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]oct-4-yl)-hydroxylamin (**20**)<sup>102</sup>

In einem 100ml-Zweihalskolben wurden 2,95 g (16,8 mmol) Produkt (**19**) in einem Gemisch aus 60 ml Acetonitril und 20 ml Wasser gelöst, 15 min mit Argon gespült und unter Eisbadkühlung 1,03 g (19,3 mmol) Ammoniumchlorid und innerhalb von 1 h 5,23 g (80,0 mmol) Zink portionsweise zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 h erfolgte die Filtration über eine G4-Fritte, die Sättigung der wässrigen Phase mit Natriumchlorid und deren Extraktion mit 5x 50 ml Dichlormethan mit anschließender Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt konnte säulenchromatographisch mit 100% Diethylether ( $R_f = 0,79$ ) gereinigt werden. Es blieben 0,94 g (5,8 mmol) weißes, kristallines Produkt (**20**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 35 \%$  [Lit.: 64 %]

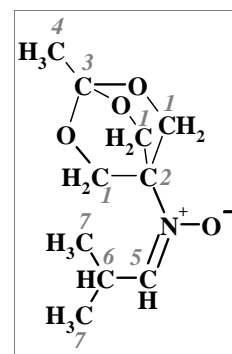


3. Stufe – Synthese von 2-Methylpropyliden-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]oct-4-yl)-amin-N-oxid (**21**)<sup>102</sup>

In einem 50ml-Zweihalskolben wurden 0,94 g (5,8 mmol) Produkt (**20**) in 15 ml Dichlormethan gelöst und unter Eisbadkühlung 880 mg Molsieb 4Å und 0,81 ml (8,8 mmol) Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 9 h Rühren bei 0 °C konnte filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wurde erneut in einem 50ml-Zweihalskolben in 15 ml Dichlormethan gelöst, auf 0 °C abgekühlt und 305 mg Molsieb 4Å und 0,27 ml (3,0 mmol) Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 4 h im Eisbad erfolgte die Filtration der Lösung, das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und das Umkristallisieren des Rohproduktes aus 80 ml *n*-Pentan. Es blieben 0,25 g (1,2 mmol) weiße Kristalle als Produkt (**21**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 21 \%$  [Lit.: 85 %]

Kein Produkt (**21**), nur Edukt (**19**) enthalten.



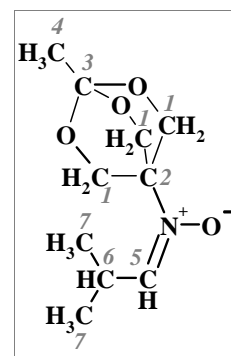
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,50 (s, 3 H,  $^4\text{CH}_3$ ), 4,39 (s, 6 H,  $^1\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22,04 (1 C,  $^4\text{CH}_3$ ), 67,59 (1 C,  $^2\text{C}$ ), 75,36 (3 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 110,10 (1 C,  $^3\text{C}$ ).

2./3. Stufe – Synthese von 2-Methylpropyliden-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-oct-4-yl)-amin-N-oxid  
(**21**) – Reaktionsweg 2/3A <sup>105</sup>

In einem 100ml-Zweihalskolben wurden 2,64 g (15,1 mmol) Produkt (**19**), 1,10 g (15,3 mmol) Isobutyraldehyd und 0,92 g (17,3 mmol) Ammoniumchlorid in einem Gemisch aus 20 ml Diethylether und 25 ml Wasser suspendiert, 5 min mit Argon gespült und unter Eisbadkühlung innerhalb von 1 h portionsweise 3,93 g (60,1 mmol) Zink (vermengt mit einer Spatelspitze Kupfer(II)sulfat) zugegeben. Nach 2 h konnte das Eisbad entfernt und für weitere 15 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt werden. Der Filtration des Reaktionsgemisches über eine G4-Fritte folgte die Phasentrennung und das Waschen des Rückstandes mit 3x 75 ml Methanol. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 10x 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 1x 250 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. konnte das Rohprodukt aus 150 ml *n*-Pentan umkristallisiert werden. Es blieben 0,18 g (0,8 mmol) weiße Kristalle als reines Produkt (**21**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 6 \%$  [Lit.: 84 %]



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,09 (d,  $J = 6,88$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 1,50 (s, 3 H,  $^4\text{CH}_3$ ), 3,15 (m, 1 H,  $^6\text{CH}$ ), 4,31 (s, 6 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 6,20 (d,  $J = 6,99$  Hz, 1 H,  $^5\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18,78 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 22,34 (1 C,  $^6\text{CH}$ ), 25,93 (1 C,  $^4\text{CH}_3$ ), 62,53 (1 C,  $^2\text{C}$ ), 68,55 (3 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 109,43 (1 C,  $^3\text{C}$ ), 143,73 (1 C,  $^5\text{CH}$ ).

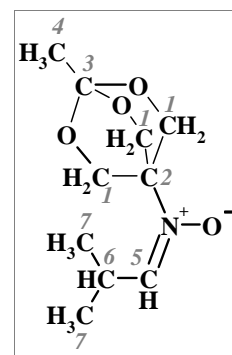
2./3. Stufe – Synthese von 2-Methylpropyliden-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-oct-4-yl)-amin-N-oxid  
(**21**) – Reaktionsweg 2/3B <sup>103</sup>

In einem 500ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr wurden 9,00 g (51,4 mmol) Produkt (**19**), 3,73 g (51,7 mmol) Isobutyraldehyd und 0,3 ml (5,2 mmol) Eisessig mit 100 ml Diethylether und 175

ml Wasser zu einer zweiphasigen Suspension vereint, auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 1 h unter starkem Rühren 14,46 g (221,1 mmol) Zink-Pulver (vermengt mit einer Spatelspitze Kupfer(II)sulfat) portionsweise zugegeben. Nach 15 h Rühren unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von weiteren 0,3 ml (5,2 mmol) Eisessig und die Fortführung der Reaktion für 7 h bei Raumtemperatur. Die Suspension konnte über eine G4-Fritte filtriert, die Phasen getrennt und der Rückstand mit 3x 75 ml Methanol gewaschen werden. Der Extraktion der vereinigten wässrigen Phasen mit 4x 150 ml Dichlormethan folgte ein Waschprozess der vereinigten organischen Phasen mit 2x 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, deren Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wurde in reinem Essigsäureethylester säulenchromatographisch gereinigt. Es blieben 3,62 g (16,8 mmol) weiße Kristalle als Produkt (**21**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 33 \%$

Nicht identifizierbare Verunreinigungen enthalten.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,08 (d,  $J = 6,90$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 1,48 (s, 3 H,  $^4\text{CH}_3$ ), 3,13 (m, 1 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 4,30 (s, 6 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 6,20 (d,  $J = 6,98$  Hz, 1 H,  $^5\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18,77 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 22,33 (1 C,  $^6\text{CH}$ ), 25,94 (1 C,  $^4\text{CH}_3$ ), 62,54 (1 C,  $^2\text{C}$ ), 68,53 (3 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 109,43 (1 C,  $^3\text{C}$ ), 143,90 (1 C,  $^5\text{CH}$ ).

#### 4. Stufe – Synthese von *N*-(2-Methyl-1-phenylpropyl)-*N*-(1-methyl-2,6,7-trioxa-bicyclo[2.2.2]oct-4-yl)-amin-*N*-oxyl (**22**)<sup>103</sup>

In einem 100ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und 2 Septen wurden unter Argonatmosphäre 1,47 g (6,8 mmol) Produkt (**21**) vorgelegt, in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 1 h 10 ml (18,0 mmol) einer 1,8 M Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 15 h Rühren unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur erfolgte zum Beenden der Reaktion die Zugabe von 25 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung unter Eisbadkühlung. Der ausgefallene Niederschlag konnte mit 75 ml Wasser wieder aufgelöst, die organische Phase mit 25 ml Diethylether verdünnt und von der wässrigen Phase getrennt werden. Die wässrige Phase wurde

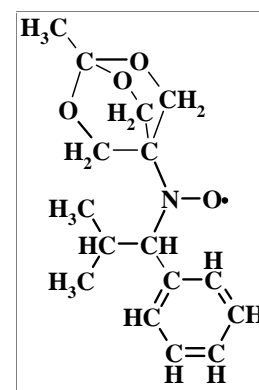
mit 5x 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das orangefarbene, ölige Rohprodukt konnte in 30 ml Methanol gelöst und in einen 100ml-Dreihalskolben, mit Gaseinleitungsrohr und 0,09 g (0,5 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat bestückt, überführt werden. Zur entstandenen grünen Suspension wurden 1,1 ml einer 25 %igen Ammoniumhydroxid-Lösung gegeben und durch die nun gelbe Mischung bei Raumtemperatur für die Dauer von 4 h Luft geleitet. Nach dem Verdünnen der Reaktionsmischung mit 30 ml Methanol und anschließender Filtration folgte die Extraktion der methanolischen Phase mit 5x 50 ml Dichlormethan, das Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und das Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. Die resultierenden gelben Feststoffe konnten vereinigt, aus 100 ml Diethylether umkristallisiert und nach dem Einengen der Lösung bei  $-18^{\circ}\text{C}$  gekühlt werden. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet. Es blieben 0,94 g (3,2 mmol) gelbes Pulver als reines Produkt (**22**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 47\%$

EA:  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_4$ ; 292,35 g/mol

| Element  | C [%] | H [%] | N [%] |
|----------|-------|-------|-------|
| theoret. | 65,73 | 7,59  | 4,79  |
| exp.     | 64,92 | 7,80  | 5,33  |



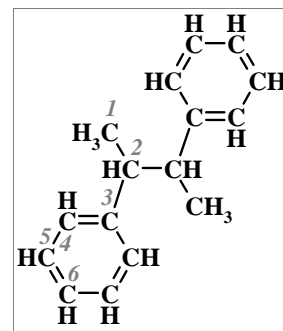
### 5. Stufe – Synthese von N-(2-Methyl-1-phenylpropyl)-N-(1-methyl-2,6,7-trioxa-bicyclo-[2.2.2]-oct-4-yl)-O-(1-phenylethyl)-hydroxylamin (**23**) – Reaktionsweg 5A<sup>105</sup>

In einem 50ml-Zweihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 0,21 g (0,7 mmol) Radikal (**22**), 0,08 g (0,1 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiaminomangan(III)-chlorid (Jacobsen-Reagenz) und 0,07 g (0,7 mmol) Styrol vorgelegt und in 30 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Toluol suspendiert. Nach dem Spülen mit Argon für 5 min konnten unter Wasserbadkühlung 188  $\mu\text{l}$  (1,0 mmol) *tert*-Butylperoxid und innerhalb von 5 min portionsweise 0,08 g (2,1 mmol) Natriumborhydrid zugegeben werden. Dem Rühren für 12 h bei Raumtemperatur folgte das Entfernen der Lösungsmittel i. Vak., das Aufschlännen des Rohproduktes in 20 ml Dichlormethan und dessen Elution über eine 3 cm dicke Kieselgelschicht mit 50 ml Dichlormethan, gefolgt von 25 ml Methanol. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und das braune Rohprodukt einer Säulenchromatographie mit reinem Dichlormethan

(*Diastereomer I + II*:  $R_f = 0,56$ ) unterworfen. Es blieben 0,05 g (0,1 mmol) weiße Kristalle (**23**) zurück. Das Produkt wurde bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

Ausbeute:  $\eta = 14\%$  [Lit.: 62 %]

Kein Produkt (**23**), nur Nebenprodukt enthalten.

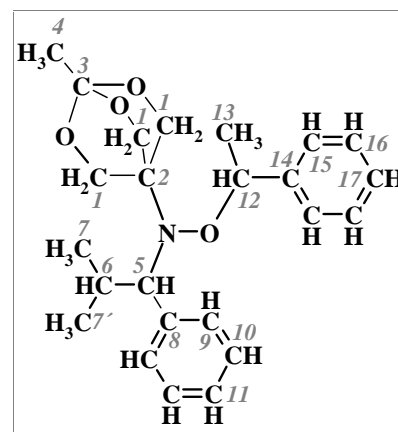


Nebenprodukt:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *Isomer I*:  $\delta$  (ppm) = 1,02 (d,  $J = 6,53$  Hz, 6 H,  $^1\text{CH}_3$ ), 2,80 (m, 2 H,  $^2\text{CH}$ ), 7,00-7,61 (m, 10 H,  $^{4-6}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). *Isomer II*:  $\delta$  (ppm) = 1,28 (d,  $J = 6,69$  Hz, 6 H,  $^1\text{CH}_3$ ), 2,94 (m, 2 H,  $^2\text{CH}$ ), 7,00-7,61 (m, 10 H,  $^{4-6}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

5. Stufe – Synthese von N-(2-Methyl-1-phenylpropyl)-N-(1-methyl-2,6,7-trioxa-bicyclo-[2.2.2]-oct-4-yl)-O-(1-phenylethyl)-hydroxylamin (**23**) - Variante B <sup>210</sup>

In einem 50ml-Dreihalskolben mit Septum und Trockenrohr wurden 0,20 g (0,7 mmol) Radikal (**22**), 0,35 g (3,4 mmol) Styrol und 0,79 g (3,4 mmol) Mangan(III)-acetat- Dihydrat vorgelegt, in 30 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Toluol suspendiert und 5 min mit Argon gespült. Unter Wasserbadkühlung konnte innerhalb von 10 min portionsweise 0,14 g (3,6 mmol) Natriumborhydrid zugegeben, für weitere 40 min gerührt, das Reaktionsgemisch über eine G4-Fritte filtriert und der Rückstand mit 2x 25 ml Dichlormethan gewaschen werden. Dem Waschprozess der vereinigten organischen Phasen mit 1x 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 1x 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung folgte die Rückextraktion der wässrigen Phase mit 1x 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in 75 ml eines 10:1-Gemisches aus *n*-Pentan und Dichlormethan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Es blieben 0,25 g (0,6 mmol) eines hellgelben Feststoffes als verunreinigtes Produkt (**23**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 90 \%$  [Lit. 88 %]



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *Diastereomer I*:  $\delta$  (ppm) = 0,26 (d,  $J = 6,57$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 0,92 (d,  $J = 6,80$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 1,38 (s, 3 H,  $^4\text{CH}_3$ ), 1,51 (m, 1 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 1,55 (d,  $J = 6,63$  Hz, 3 H,  $^{13}\text{CH}_3$ ), 2,84 (d,  $J = 10,99$  Hz, 1 H,  $^5\text{CH}$ ), 3,88-3,89 und 4,03 (m, 6 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 4,80 (q,  $J = 4,12$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}$ ), 7,20-7,37 (m, 10 H,  $^{9-11}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{15-17}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). *Diastereomer II*:  $\delta$  (ppm) = 0,55 (d,  $J = 6,49$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 1,22 (s, 3 H,  $^4\text{CH}_3$ ), 1,31 (d,  $J = 9,61$  Hz, 6 H,  $^7\text{CH}_3$ ), 1,62 (d,  $J = 6,70$  Hz, 3 H,  $^{13}\text{CH}_3$ ), 2,25-2,36 (m, 1 H,  $^6\text{CH}_3$ ), 2,97 (d,  $J = 10,98$  Hz, 1 H,  $^5\text{CH}$ ), 3,38-3,40 und 3,62-3,64 (m, 6 H,  $^1\text{CH}_2$ ), 4,80 (q,  $J = 4,12$  Hz, 1 H,  $^{12}\text{CH}$ ), 7,20-7,37 (m, 10 H,  $^{9-11}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{15-17}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). Starke Verunreinigungen enthalten.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *Diastereomer I*:  $\delta$  (ppm) = 20,86 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 21,96 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 22,63 (1 C,  $^{13}\text{CH}_3$ ), 22,79 (1 C,  $^4\text{CH}_3$ ), 31,30 (1 C,  $^6\text{CH}$ ), 57,22 (1 C,  $^2\text{C}$ ), 68,40 (3 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 73,77 (1 C,  $^5\text{CH}$ ), 83,41 (1 C,  $^{12}\text{CH}$ ), 108,20 (1 C,  $^3\text{C}$ ), 126,77; 127,48; 127,94; 128,14; 128,29; 130,30; 140,20 (12 C,  $^{8-11}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{14-17}\text{CH}_{\text{arom}}$ ). *Diastereomer II*:  $\delta$  (ppm) = 21,05 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 21,72 (2 C,  $^7\text{CH}_3$ ), 22,63 (1 C,  $^{13}\text{CH}_3$ ), 22,79 (1 C,  $^4\text{CH}_3$ ), 31,30 (1 C,  $^6\text{CH}$ ), 57,94 (1 C,  $^2\text{C}$ ), 68,14 (3 C,  $^1\text{CH}_2$ ), 73,96 (1 C,  $^5\text{CH}$ ), 83,77 (1 C,  $^{12}\text{CH}$ ), 108,50 (1 C,  $^3\text{C}$ ), 126,57; 127,32; 127,94; 128,14; 128,62; 130,30; 143,03 (12 C,  $^{8-11}\text{CH}_{\text{arom}} + ^{14-17}\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

Die Umsetzung zum Produkt (**24**) wurde aufgrund der starken Verunreinigungen und der geringen Mengen nicht durchgeführt.

### 3.3 Synthese von Polymeren

Ausgehend von den Erfahrungen mit der freien radikalischen Polymerisation der entsprechenden Monomere und dem Chromophor werden Blockcopolymere aufgebaut, bei denen ein Block photovernetzbar ist, also ein Copolymer mit dem Chromophor darstellt. Die Anforderungen an die Sensitivität der Blockcopolymere wird von wasserlöslich + temperatur-sensitiv auf pH-sensitiv + temperatur-sensitiv ausgeweitet. Dabei werden die kontrolliert radikalischen Methoden ATRP und NMRP mit der Makroinitiator-Technik angewendet. So gehen die

Darstellung der ATRP-Makroinitiatoren sowie kinetische Untersuchungen zur NMRP der eigentlichen Polymersynthese voraus.

### 3.3.1 Freie radikalische Polymerisation

Durch freie radikalische Polymerisation werden temperatur-sensitive Poly-(*N*-isopropylacrylamid)-<sup>169</sup> und pH- und temperatur-sensitive Poly-(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat)-Copolymere<sup>65</sup> mit variierendem Gehalt des entsprechenden Chromophors dargestellt. Nachfolgend sind die allgemeinen Vorgehensweisen aufgeführt. Die genauen Syntheseparameter sind in Tabellen zusammengestellt.

#### 3.3.1.1 Poly-(*N*-isopropylacrylamid)-Copolymere<sup>169</sup>

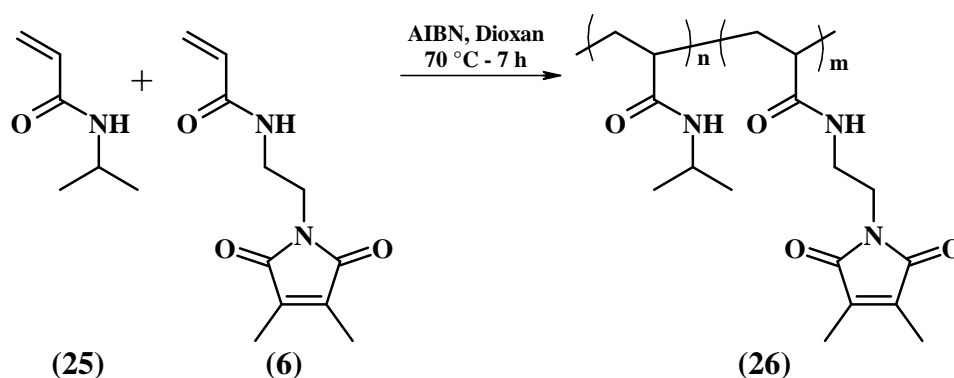


Abbildung 43: Darstellung der P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere (26)

Die entsprechenden Mengen an Monomer (25), Chromophor (6) und Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril wurden in einem 50ml-Einhalskolben vorgelegt, in 40 ml 1,4-Dioxan gelöst, der Kolben mit einem Septum verschlossen und für 30 min mit Argon gespült. Nach 7 h Reaktionszeit bei 70 °C erfolgte die Abkühlung auf Raumtemperatur und das Fällen der Reaktionslösung in 200 ml Diethylether (Lösungsmittel-Fällungsmittel-Verhältnis = 1:5). Das filtrierte und i. Vak. getrocknete Rohprodukt konnte in 20 ml THF gelöst und in 200 ml Diethylether (Lösungsmittel-Fällungsmittel-Verhältnis = 1:10) umgefällt, erneut filtrierte und i. Vak. getrocknet werden. Es blieb ein weißes Pulver als reines Produkt (26) zurück.

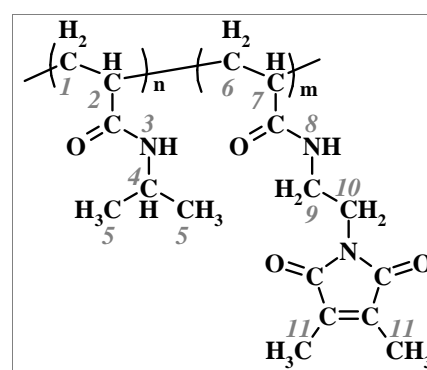


Tabelle 2: Syntheseparameter der P(NIPAAm-co-DMIAAm)- Copolymere (26 A-D)

| Ansatz | Chr. (theoret.) | NIPAAm (25)           | DMIAAm (6)            | AIBN                 | Produkt | Ausbeute | Polymerbezeichnung |
|--------|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------|----------|--------------------|
| A      | 0 mol%          | 5,02 g<br>(44,4 mmol) | -                     | 78 mg<br>(0,48 mmol) | 4,35 g  | 87 %     | PNIPAAm0           |
| B      | 2 mol%          | 2,04 g<br>(18,0 mmol) | 83 mg<br>(0,37 mmol)  | 31 mg<br>(0,19 mmol) | 1,58 g  | 75 %     | PNIPAAm2           |
| C      | 5 mol%          | 2,05 g<br>(18,1 mmol) | 213 mg<br>(0,96 mmol) | 33 mg<br>(0,20 mmol) | 1,58 g  | 70 %     | PNIPAAm5           |
| D      | 10 mol%         | 2,05 g<br>(18,1 mmol) | 445 mg<br>(2,00 mmol) | 34 mg<br>(0,21 mmol) | 1,46 g  | 59 %     | PNIPAAm10          |

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 0,8-1,4 (<sup>5</sup>CH<sub>3</sub>), 1,4-2,3 (<sup>1</sup>CH<sub>2</sub> + <sup>2</sup>CH), 3,5-3,8 (<sup>9</sup>CH<sub>2</sub> + <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>), 3,8-4,2 (<sup>4</sup>CH), 5,8-7,1 (<sup>3</sup>NH + <sup>8</sup>NH).



### 3.3.1.2 Poly-(N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat)- Copolymere<sup>65</sup>

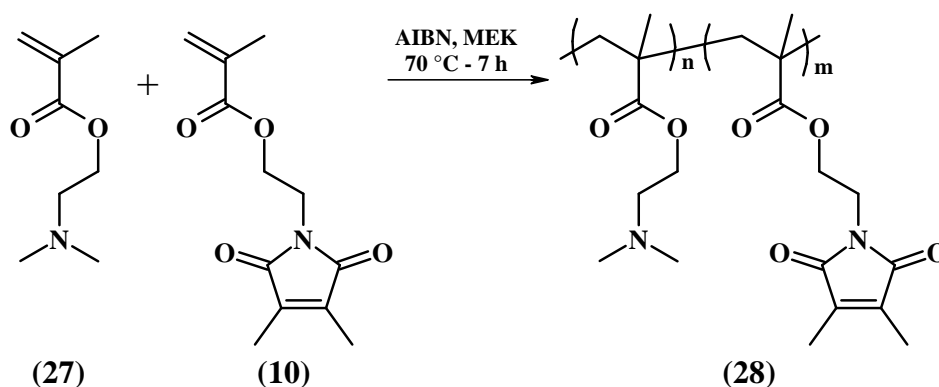


Abbildung 44: Darstellung der P(DMAEMA-co-DMIMA)- Copolymere (28)

Die entsprechenden Mengen an Monomer (27), Chromophor (10) und Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azisobutyronitril wurden in einem 100ml-Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler vorgelegt, in 40 ml Ethylmethylketon gelöst, 30 min mit Argon gespült und für 7 h bei 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte das Fällen der Reaktionslösung in 200 ml *n*-Pentan (Lösungsmittel-Fällungsmittel-Verhältnis = 1:5). Das ausgefallene Rohprodukt setzte sich als zähe Masse am Kolbenboden ab. Zur Vervollständigung der Sedimentation wurde

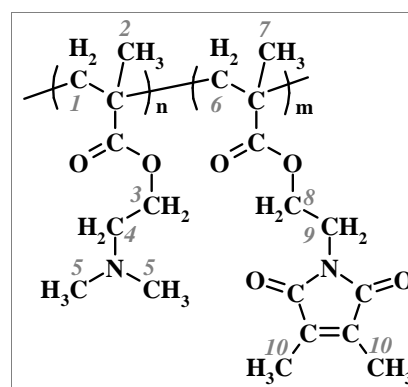
die Mischung über Nacht im Kühlschrank belassen. Durch Abdekantieren der Lösungsmittel und Trocknen i. Vak. konnte das Rohprodukt in 20 ml Ethylmethylketon gelöst und in 160 ml *n*-Pentan (Lösungsmittel-Fällungsmittel-Verhältnis = 1:8) umgefällt werden. Das Polymer setze sich erneut ab, die Lösungsmittel wurden dekantiert, das Polymer in wenig Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Trocknen i. Vak. blieb ein glasiger Feststoff als reines Produkt (**28**) zurück.

**Tabelle 3: Syntheseparameter der P(DMAEMA-co-DMIMA)- Copolymere (28 A-D)**

| Ansatz | Chr. (theoret.) | DMAEMA                | DMIMAc                | AIBN                 | Produkt | Ausbeute | Polymerbezeichnung |
|--------|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------|----------|--------------------|
| A      | 0 mol%          | 4,11 g<br>(26,1 mmol) | -                     | 54 mg<br>(0,33 mmol) | 2,25 g  | 55 %     | PDMAEMA0           |
| B      | 2 mol%          | 2,40 g<br>(15,3 mmol) | 78 mg<br>(0,33 mmol)  | 27 mg<br>(0,16 mmol) | 1,07 g  | 44 %     | PDMAEMA2           |
| C      | 5 mol%          | 2,38 g<br>(15,1 mmol) | 189 mg<br>(0,80 mmol) | 29 mg<br>(0,18 mmol) | 1,42 g  | 56 %     | PDMAEMA5           |
| D      | 10 mol%         | 2,36 g<br>(15,0 mmol) | 400 mg<br>(1,69 mmol) | 29 mg<br>(0,18 mmol) | 1,79 g  | 65 %     | PDMAEMA10          |

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):

$\delta$  (ppm) = 0,65-1,35 ( $^{2+7}\text{CH}_3$ ), 1,35-2,05 ( $^{1+6}\text{CH}_2$ ), 2,05-2,45 ( $^5\text{CH}_3$ ), 2,45-2,8 ( $^4\text{CH}_2$ ), 3,8-4,2 ( $^3\text{CH}$ ).



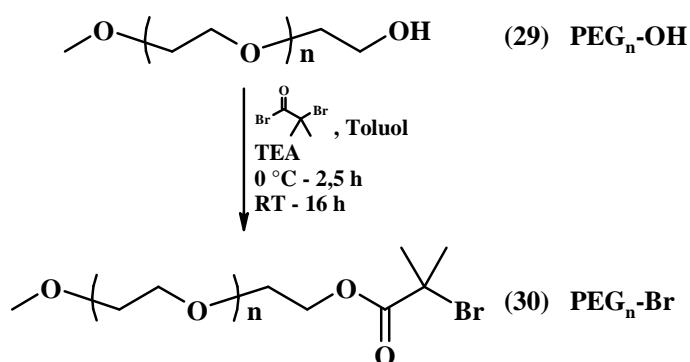
### 3.3.2 Polymerisation mittels “Atom Transfer Radical Polymerization”

Mit Hilfe der ATRP werden ausgehend von PEG-Makroinitiatoren<sup>212</sup> PEG-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren<sup>213, 18</sup> hergestellt. Es entstehen Polymere, die einen wasserlöslichen PEG-Block und einen temperatur-sensitiven PNIPAAm-Block besitzen. Die Copolymerisation mit dem Acrylamid-Chromophor innerhalb des NIPAAm-Blockes führt zu photovernetzbaaren Polymeren.

## 3.3.2.1 Polyethylenoxid-Makroinitiatoren

Zur Herstellung der Polyethylenoxid-Makroinitiatoren werden monofunktionalisierte Polyethylenglykole (PEG) verschiedener Molekulargewichte [550 ( $n = 12$ ), 2000 ( $n = 45$ ), 5000 ( $n = 113$ ) g/mol] verwendet. Es kommen zum einen Brom-funktionalisierte (**30**) und zum anderen Chlor-funktionalisierte (**31**) Makroinitiatoren zum Einsatz.<sup>212</sup>

*Synthese der Brom-funktionalisierten Polyethylenoxid-Makroinitiatoren (30)*<sup>212</sup>



**Abbildung 45: Darstellung der Brom-funktionalisierten PEG-Makroinitiatoren (30)**

Im Folgenden wird die allgemeine Vorgehensweise zur Synthese der Brom-funktionalisierten Makroinitiatoren (**30**) dargestellt, die genauen Einwaagen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

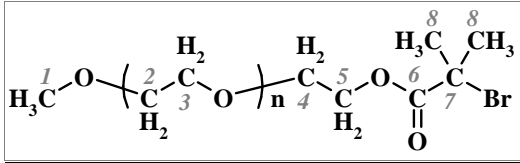
In einem 250ml-Rundkolben wurde das Polyethylenglykol in Toluol gelöst, ca. 20 ml der Lösung durch azeotrope Destillation entfernt, der Kolben mit einem Septum verschlossen, im Eisbad gekühlt und unter Stickstoff- Atmosphäre gesetzt. Die Zugabe von Triethylamin und Bromisobutyrylbromid innerhalb von 2,5 h mittels Spritze erfolgte unter heftiger Gasentwicklung. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur konnte das hochviskose Reaktionsgemisch mit Aktivkohle versetzt, filtriert, die Lösung i. Vak. eingengt und in 10-fachen Überschuss an eisgekühltem Diethylether gefällt werden, wobei sich eine hochviskose Polymerphase bildete. Dem Abdekantieren der Lösungsmittel und anschließendem Trocknen des Rohproduktes i. Vak. folgte das Aufnehmen des Rückstandes in einer alkalisch wässrigen Lösung (pH = 8-9) und deren Extraktion mit 5x 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Polymer für 48 h bei 50 °C getrocknet. Es blieb eine bräunliche viskose Flüssigkeit als reines Produkt (**33**) zurück.

Tabelle 4: Reaktionsparameter der Synthese der Brom-funktionalisiertem Makroinitiatoren (33)

|                     | PEG <sub>12</sub>  | PEG <sub>45</sub> | PEG <sub>113</sub> |
|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| PEG (29)            | 10,0 g (18 mmol)   | 10,0 g (5 mmol)   | 50,0 g (10 mmol)   |
| TEA                 | 3,68 g (36,4 mmol) | 1,01 g (10 mmol)  | 2,78 ml (20 mmol)  |
| BIBB                | 8,77 g (38,1 mmol) | 2,30 g (10 mmol)  | 2,47 ml (20 mmol)  |
| Toluol              | 125 ml             | 125 ml            | 250 ml             |
| Makroinitiator (30) | 11,5 g             | 11,0 g            | 20,8 g             |
| Ausbeute            | 77 %               | 79 %              | 41 %               |

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

|                    | <sup>1</sup> CH <sub>3</sub><br>3 H | <sup>2+3</sup> CH <sub>2</sub><br>(x · 4H) | <sup>4</sup> CH <sub>2</sub><br>2 H | <sup>5</sup> CH <sub>2</sub><br>2 H | <sup>8</sup> CH <sub>3</sub><br>6 H |
|--------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| PEG <sub>12</sub>  | 3,33                                | 3,54 (x = 11)                              | 3,54                                | 4,28                                | 1,89                                |
| PEG <sub>45</sub>  | 3,36                                | 3,64 (x = 44)                              | 3,67                                | 4,31                                | 1,57                                |
| PEG <sub>113</sub> | 3,37                                | 3,63 (x = 112)                             | 3,76                                | 4,32                                | 1,93                                |



#### Synthese des Chlor-funktionalisierten Polyethylenoxid-Makroinitiators (31) <sup>212</sup>

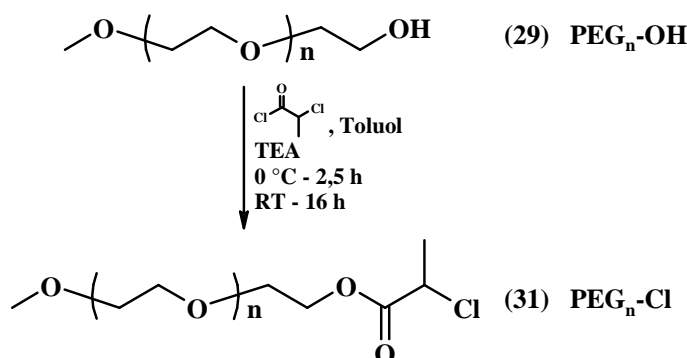
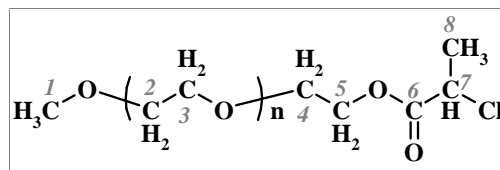


Abbildung 46: Darstellung des Chlor-funktionalisierten PEG-Makroinitiators (31)

In einem 250ml-Rundkolben wurden 10,0 g (5,0 mmol) PEG<sub>45</sub> in 125 ml Toluol gelöst, ca. 20 ml der Lösung durch azeotrope Destillation entfernt, der Kolben mit einem Septum verschlossen, im Eisbad gekühlt und unter Stickstoff-Atmosphäre gesetzt. Die Zugabe von 1,01 g (10 mmol) Triethylamin und 1,27 g (10 mmol) 2-Chlorpropionsäurechlorid mittels Spritze innerhalb von 2,5 h erfolgte unter heftiger Gasentwicklung. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur konnte das hochviskose Reaktionsgemisch mit Aktivkohle versetzt, filtriert, die Lösung i. Vak. eingengt und in 10-fachen Überschuss an eisgekühltem Diethylether gefällt werden, wobei sich eine hochviskose Polymerphase bildete. Dem Abdekantieren der Lösungsmittel und anschließendem Trocknen des Rohproduktes i. Vak. folgte das Aufnehmen des Rückstandes in einer alkalisch wässrigen Lösung (pH = 8-9) und deren Extraktion mit 5x 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel

i. Vak. entfernt und das Polymer für 48 h bei 50 °C getrocknet. Es blieben 10 g einer bräunlichen, viskosen Flüssigkeit als reines Produkt (**31**) zurück.

Ausbeute:  $\eta = 72\%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,64 (3 H,  $^8\text{CH}_3$ ), 3,32 (3 H,  $^1\text{CH}_3$ ), 3,58 (178 H,  $^{2,3}\text{CH}_2$ ), 3,61 (2 H,  $^4\text{CH}_2$ ), 4,27 (2 H,  $^5\text{CH}_2$ ), 4,38 (1 H,  $^7\text{CH}$ ).

### 3.3.2.2 Polyethylenoxid-*block*-Poly-(*N*-Isopropylacrylamid-*co*-Dimethylmaleinimid-acrylamid)- Copolymere <sup>213</sup>

Bei der Synthese der Blockcopolymere (**32**) wurden die Blocklänge und der Chromophor-Gehalt des P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Blockes variiert. Ziel waren Blöcke mit einem Molekulargewicht von 20.000 g/mol mit 5 mol% Chromophor (**A**) bzw. 50.000 g/mol mit 2 mol% Chromophor (**B**). Im Folgenden wird die allgemeine Vorgehensweise dargestellt, die Einwaagen sind den entsprechenden Tabellen zu entnehmen.

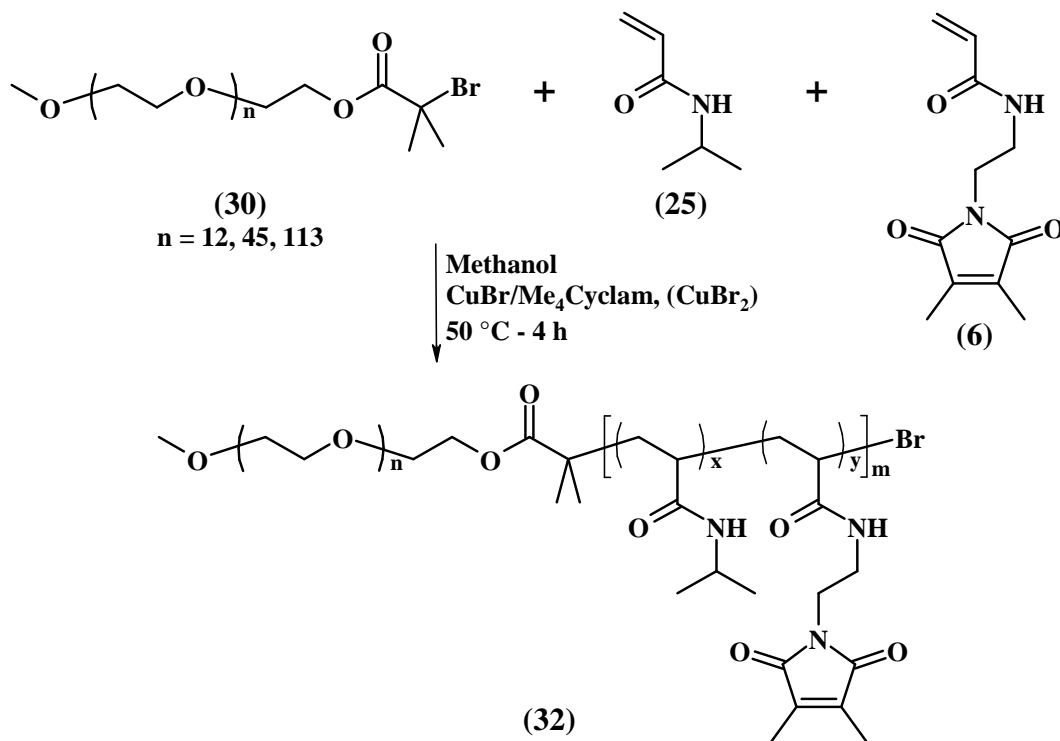


Abbildung 47: Darstellung der PEG<sub>n</sub>-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)- Copolymere (**32**) mit dem Brom-Makroinitiator (**30**)

In einem Zweihalskolben mit Septum und Dreiwegehahn wurden unter Argonatmosphäre der Ligand 1,4,8,11-Tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecan ( $\text{Me}_4\text{Cyclam}$ ), Kupfer(I)bromid, der Makroinitiator (**30**), die Monomere (**25**) und (**6**) und ggf. Kupfer(II)bromid vorgelegt. Nach drei Vakuum-Argon-Zyklen erfolgte die Zugabe des mit Argon begasten Methanols über eine Spritze. Der Reaktionskolben konnte mit Hilfe eines Argon-Balles unter Schutzgasatmosphäre gehalten und für 4 h in einem vorgeheizten Ölbad bei 50 °C belassen werden. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt, in die 10fache Menge an Diethylether gefällt, das ausgefallene Polymer filtriert und mit viel *n*-Hexan gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Lösen in Chloroform und anschließendes Eluieren mit Chloroform über eine Aluminiumoxid-Säule. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloses, festes Polymer als reines Produkt (**35**) zurück.

**Tabelle 5: Reaktionsparameter der Synthese von PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)- Copolymeren (**32**) mit PEG<sub>12</sub>-Br (**30**)**

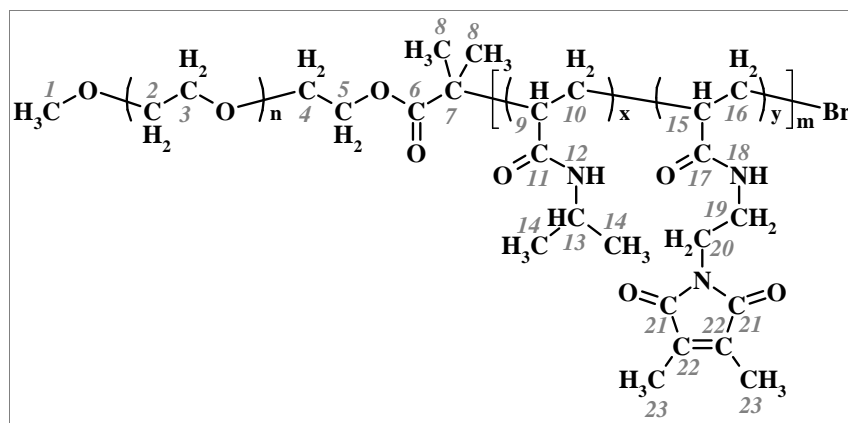
|                                     | PEG <sub>12</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) A | PEG <sub>12</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) B |
|-------------------------------------|---|---|
| PEG <sub>12</sub> -Br ( <b>30</b> ) | 0,25 g (0,45 mmol)                                | 0,25 g (0,45 mmol)                                |
| NIPAAm ( <b>25</b> )                | 4,84 g (42,75 mmol)                               | 4,84 g (42,75 mmol)                               |
| DMIAAm ( <b>6</b> )                 | 0,50 g (2,25 mmol)                                | 0,18 g (0,8 mmol)                                 |
| Me <sub>4</sub> Cyclam              | 115,5 mg (0,45 mmol)                              | 115,5 mg (0,45 mmol)                              |
| Cu(I)Br                             | 64,6 mg (0,45 mmol)                               | 64,6 mg (0,45 mmol)                               |
| Cu(II)Br <sub>2</sub>               | -   | -   |
| Methanol                            | 40 ml   | 21 ml   |
| Produkt ( <b>32</b> )               | 4,5 g   | 3,7 g   |
| Ausbeute                            | 82 %  | 67 %  |

**Tabelle 6: Reaktionsparameter der Synthese von PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)- Copolymeren (**32**) mit PEG<sub>45</sub>-Br (**30**)**

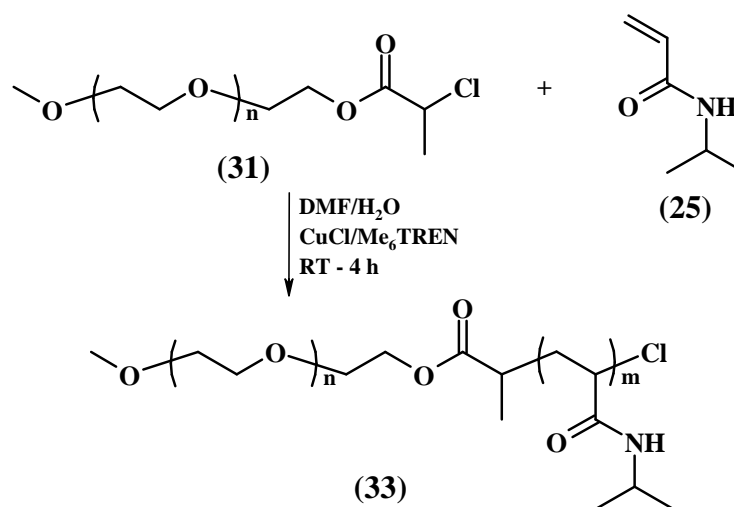
|                        | PEG <sub>45</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) A | PEG <sub>45</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) B | PEG <sub>45</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) C | PEG <sub>45</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) D |
|------------------------|--|--|--|--|
| PEG-Br ( <b>30</b> )   | 0,4 g (0,2 mmol)                                   | 0,4 g (0,2 mmol)                                   | 0,4 g (0,2 mmol)                                   | 0,4 g (0,2 mmol)                                   |
| NIPAAm ( <b>25</b> )   | 2,15 g (19,0 mmol)                                 | 2,15 g (19,0 mmol)                                 | 4,30 g (38,0 mmol)                                 | 4,30 g (38,0 mmol)                                 |
| DMIAAm ( <b>6</b> )    | 0,22 g (1,0 mmol)                                  | 0,22 g (1,0 mmol)                                  | 0,22 g (1,0 mmol)                                  | 0,22 g (1,0 mmol)                                  |
| Me <sub>4</sub> Cyclam | 51 mg (0,2 mmol)                                   | 51 mg (0,2 mmol)                                   | 51 mg (0,2 mmol)                                   | 51 mg (0,2 mmol)                                   |
| Cu(I)Br                | 29 mg (0,2 mmol)                                   | 26 mg (0,18 mmol)                                  | 29 mg (0,2 mmol)                                   | 26 mg (0,18 mmol)                                  |
| Cu(II)Br <sub>2</sub>  | -  | 5 mg (0,02 mmol)                                   | -  | 5 mg (0,02 mmol)                                   |
| Methanol               | 10 ml  | 10 ml  | 10 ml  | 10 ml  |
| Produkt ( <b>32</b> )  | 2,0 g  | 1,5 g  | 3,5 g  | 2,4 g  |
| Ausbeute               | 80 %   | 60 %   | 80 %   | 55 %   |

Tabelle 7: Reaktionsparameter der Synthese von PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)- Copolymeren (32) mit PEG<sub>113</sub>-Br (30)

|                        | PEG <sub>113</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) A | PEG <sub>113</sub> - P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) B |
|------------------------|---|---|
| PEG-Br (30)            | 1,0 g (0,2 mmol)                                    | 1,0 g (0,2 mmol)                                    |
| NIPAAm (25)            | 2,15 g (19,0 mmol)                                  | 4,43 g (39,2 mmol)                                  |
| DMIAAm (6)             | 0,22 mg (1,0 mmol)                                  | 0,18 g (0,8 mmol)                                   |
| Me <sub>4</sub> Cyclam | 51,3 mg (0,2 mmol)                                  | 51,3 mg (0,2 mmol)                                  |
| Cu(I)Br                | 28,7 mg (0,2 mmol)                                  | 28,7 mg (0,2 mmol)                                  |
| Cu(II)Br <sub>2</sub>  | -   | -   |
| Methanol               | 16 ml   | 28 ml   |
| Produkt (32)           | 1,4 g   | 3,2 g   |
| Ausbeute               | 40 %  | 58 %  |



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0,9-1,3 (6 H · x, <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>), 1,45-1,95 (2 H · x+y, <sup>10+16</sup>CH<sub>2</sub>), 1,88-1,97 (6 H · y, <sup>23</sup>CH<sub>3</sub>), 1,93 (6 H, <sup>8</sup>CH<sub>3</sub>), 1,95-2,7 (1 H · x+y, <sup>9+15</sup>CH), 3,36 (3 H, <sup>1</sup>CH<sub>3</sub>), 3,62-3,64 (2 H · 2n, <sup>2,3,4</sup>CH<sub>2</sub>), 3,98-3,99 (1 H · x, <sup>13</sup>CH), 4,30 (2 H, <sup>5</sup>CH<sub>2</sub>), 6,11-6,36 (1 H · x+y, <sup>12,18</sup>NH).

3.3.2.3 Polyethylenoxid-*block*-Poly-(*N*-Isopropylacrylamid)-Copolymere<sup>18</sup>Abbildung 48: Darstellung der PEG-*block*-P(NIPAAm)- Copolymere (36) mit dem Chlor-Makroinitiator (34)

In einem 25ml-Zweihalskolben mit Septum und Argonball wurden unter Argon der Makroinitiator (31) und das Monomer (25) vorgelegt, in 1 ml Wasser und 1,5 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung 30 min mit Argon gespült. Zu der Reaktionslösung erfolgte die Zugabe von 0,5 ml einer gesättigten und entgasten Me<sub>6</sub>TREN-Lösung (0,48 mmol Me<sub>6</sub>TREN und 0,48 mmol CuCl gelöst in 2 ml Wasser). Unter Schutzgas-Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. konnte das Polymer in THF aufgenommen und in den 10-fachen Überschuss an Diethylether gefällt werden. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Lösen in Chloroform und anschließendes Eluieren mit Chloroform über eine Aluminiumoxid-Säule. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloses, festes Polymer als reines Produkt (36) zurück.

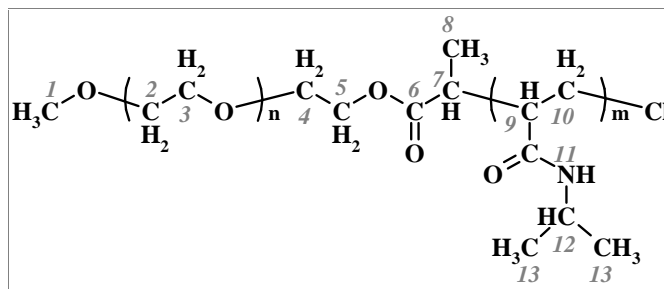
Tabelle 8: Reaktionsparameter der Synthese von PEG-*block*-PNIPAAm-Copolymeren (36)

|                      | PEG <sub>45</sub> -PNIPAAm A | PEG <sub>45</sub> -PNIPAAm B |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| PEG-Cl (31)          | 0,48 g (0,24 mmol)           | 0,80 g (0,4 mmol)            |
| NIPAAm (25)          | 1,49 g (13,2 mmol)           | 2,26g (20,0 mmol)            |
| Me <sub>6</sub> TREN | mg (0,48 mmol)               | mg (0,48 mmol)               |
| Cu(I)Cl              | 47,5 mg (0,48 mmol)          | 47,5 mg (0,48 mmol)          |
| Reaktionszeit        | 1 h                          | 4 h                          |
| Produkt (33)         | 2,0 g                        | 1,5 g                        |
| Ausbeute             | 90 %                         | 40 %                         |



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 1,12-1,13 (6 H · m,  $^{13}\text{CH}_3$ ), 3,62-3,64 (2 H · 2n,  $^{2-5}\text{CH}_2$ ), 3,98-3,99 (1 H · m,  $^{\text{II}}\text{NH}$ ), 6,11-6,32 ( $\text{NH}^{\text{I}}$ ).



### 3.3.3 Polymerisation mittels „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“

Die NMRP wird genutzt, um Blockcopolymeren mit einer pH-sensitiven (P2VP) und einer temperatur-sensitiven Komponente (PNIPAAm- bzw. PDMAEMA) herzustellen. Ausgehend von kinetischen Untersuchungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen werden zunächst definierte P2VP-Makroinitiatoren synthetisiert. Deren Umsetzung mit NIPAAm und DMIAAm führt zu multi-sensitiven und photovernetzbaaren Blockcopolymeren.

#### 3.3.3.1 Kinetische Untersuchungen

Die Darstellung von Blockcopolymeren mittels NMRP erfordert die Synthese definierter Homopolymere, die als Makroinitiatoren eingesetzt werden. Die kinetische Charakterisierung der Polymerisation ist dabei Voraussetzung, um die Reaktion zu kontrollieren. Der Initiator *St*-TIPNO (**17**) wird auf seine Eignung als Initiator für die NMRP verschiedener Monomere untersucht. Dabei kommen die Monomere NIPAAm (**25**), *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (**27**) und 2-Vinylpyridin (**34**) zum Einsatz. Unter der Variation der Reaktionstemperatur können verschiedene kinetische Untersuchungen durchgeführt werden.

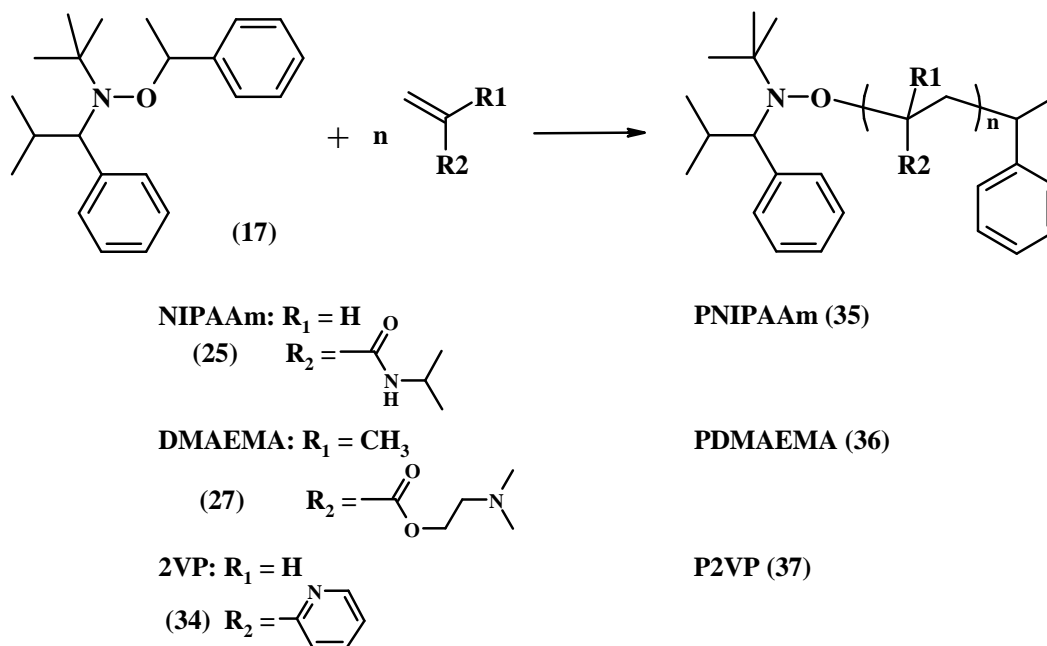


Abbildung 49: Kinetik zur NMRP verschiedener Monomere mit dem Initiator (17)

Die beschriebene allgemeine Vorgehensweise gilt für alle drei Monomere. Genaue Reaktionsparameter sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

In einem 25ml-Zweihalskolben mit Septum und Argonpolster wurden das Monomer, der Initiator (17) und das freie Radikal (16) eingewogen und der Kolben mit einem befüllten Argonball mit Dreiwegehahn verschlossen. Der Reaktionskolben konnte drei Einfrier-Auftau-Zyklen unterzogen, abschließend mit Argon gefüllt und in ein vorgeheiztes Ölbad getaucht werden. Für die Reaktion in Lösung folgte nach dem Erwärmen des Lösungsmittels Diphenylether auf 40 °C und dessen Begasen mit Argon für 30 min das Überführen in den Reaktionskolben mittels Spritze. Nach weiteren 5 min unter Argonspülung konnte der Kolben in das vorgeheizte Ölbad getaucht werden.

Nach definierten Zeiten erfolgte eine Probenentnahme von je 0,2 ml bei der Polymerisation in Substanz und je 0,4 ml bei der Polymerisation in Lösung, die sofort mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Die Hälfte der Probe diente zur Aufnahme eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und die andere Hälfte wurde in das entsprechende Fällungsmittel gefällt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert bzw. dekantiert, i. Vak. getrocknet, umgefällt, erneut filtriert/dekantiert und i. Vak. getrocknet. Die erhaltenen Proben konnten mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Umsatzbestimmung) und GPC (Molekulargewicht und Polydispersität) charakterisiert werden.

*Das Monomer N-Isopropylacrylamid*

Die Kinetik der Polymerisation des Monomers NIPAAm (25) wird in Lösung mit Diphenylether als Lösungsmittel bei zwei verschiedenen Temperaturen (110 °C, 130 °C) durchgeführt. Das Initiator-Monomer-Verhältnis beträgt 1:100.

**Tabelle 9: Reaktionsparameter der kinetischen Untersuchung zur NMRP von NIPAAm (25)**

|                | A                          | B                          |
|----------------|----------------------------|----------------------------|
| Temperatur     | 110 °C                     | 130 °C                     |
| NIPAAm (25)    | 3,398 g (30,0 mmol)        | 3,395 g (30,0 mmol)        |
| Initiator (17) | 102 mg (0,3 mmol)          | 101 mg (0,3 mmol)          |
| Radikal (16)   | 3 mg (0,01 mmol)           | 3 mg (0,01 mmol)           |
| Diphenylether  | 12 ml                      | 12 ml                      |
| Probennahme    | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 72 h | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h |

*Das Monomer 2-Dimethylaminoethylmethacrylat*

Die Polymerisation von DMAEMA (27) wird in Substanz bei zwei verschiedenen Temperaturen (110 °C, 130 °C) vorgenommen. Das Initiator-Monomer-Verhältnis beträgt 1:100.

**Tabelle 10: Reaktionsparameter der kinetischen Untersuchung zur NMRP von DMAEMA (27)**

|                | A                      | B                          |
|----------------|------------------------|----------------------------|
| Temperatur     | 110 °C                 | 130 °C                     |
| DMAEMA (27)    | 4,720 g (30,0 mmol)    | 4,729 g (30,0 mmol)        |
| Initiator (17) | 99 mg (0,3 mmol)       | 101 mg (0,3 mmol)          |
| Radikal (16)   | 16 mg (0,07 mmol)      | 5 mg (0,02 mmol)           |
| Probennahme    | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 24 h | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 24 h |

*Das Monomer 2-Vinylpyridin*

Das Monomer 2-Vinylpyridin (34) wird in Substanz polymerisiert.<sup>214</sup> Die Polymerisation in Abhängigkeit von der Zeit erfolgt bei drei verschiedenen Temperaturen (90 °C, 110 °C, 130 °C) unter Zusatz von Acetanhydrid.<sup>215</sup> Das Initiator-Monomer-Verhältnis beträgt 1:140.

**Tabelle 11: Reaktionsparameter der kinetischen Untersuchung zur NMRP von 2VP (39)**

|              | A                          | B                          | C                          |
|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Temperatur   | 90 °C                      | 110 °C                     | 130 °C                     |
| Acetanhydrid | 100 µl                     | 100 µl                     | 100 µl                     |
| Probennahme  | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h | 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h |

## 3.3.3.2 Homopolymerisation durch “Nitroxide-Mediated Radical Polymerization”

Anhand der kinetischen Untersuchungen werden die optimalen Bedingungen zur Homopolymerisation der entsprechenden Monomere verwendet. Die dargestellten Polymere werden später als Makroinitiatoren in der Blockcopolymersynthese eingesetzt.

*Poly-(2-Vinylpyridin)*

Im Fall des Monomers 2VP werden Polymere mit zwei unterschiedlichen Molekulargewichten (550 g/mol, 2.000 g/mol) bei einer Temperatur von 110 °C unter Zusatz von Acetanhydrid in Substanz hergestellt.

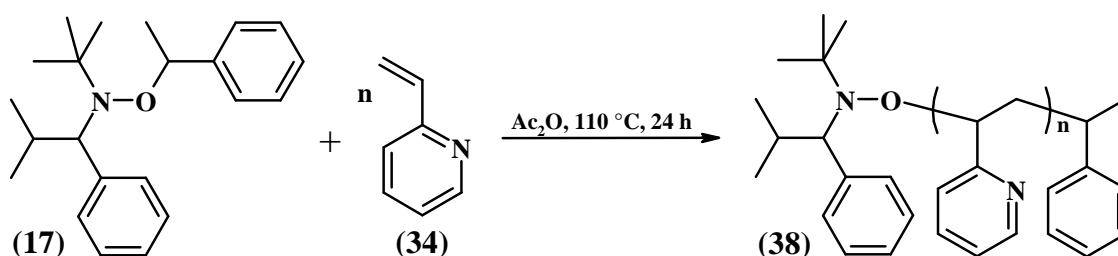


Abbildung 50: Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin (34) mit dem Initiator (17) durch NMRP

Im Folgenden ist die allgemeine Vorgehensweise beschrieben. Die Reaktionsparameter sind der Tabelle 12 zu entnehmen.

In einem 10ml-Schlenkkolben mit Dreiwegehahn und Argon-Ball wurden der Initiator (17), das Monomer (34) und Essigsäureanhydrid vorgelegt, drei Einfrier-Auftau-Zyklen unterworfen und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Die Reaktionslösung konnte in einem auf 110 °C vorgeheizten Ölbad bis zum vollständigen Erstarren belassen werden. Nach dem Abkühlen erfolgte das Lösen in Tetrahydrofuran und Fällen in den 10fachen Überschuss *n*-Pentan. Durch zweimaliges Umfällen aus THF in *n*-Pentan konnte das Produkt gereinigt und i. Vak. getrocknet werden. Es blieb ein hellbraunes Pulver als reines Produkt zurück.

Tabelle 12: Reaktionsparameter der Synthese von P2VP (38) mit dem Initiator (17) durch NMRP

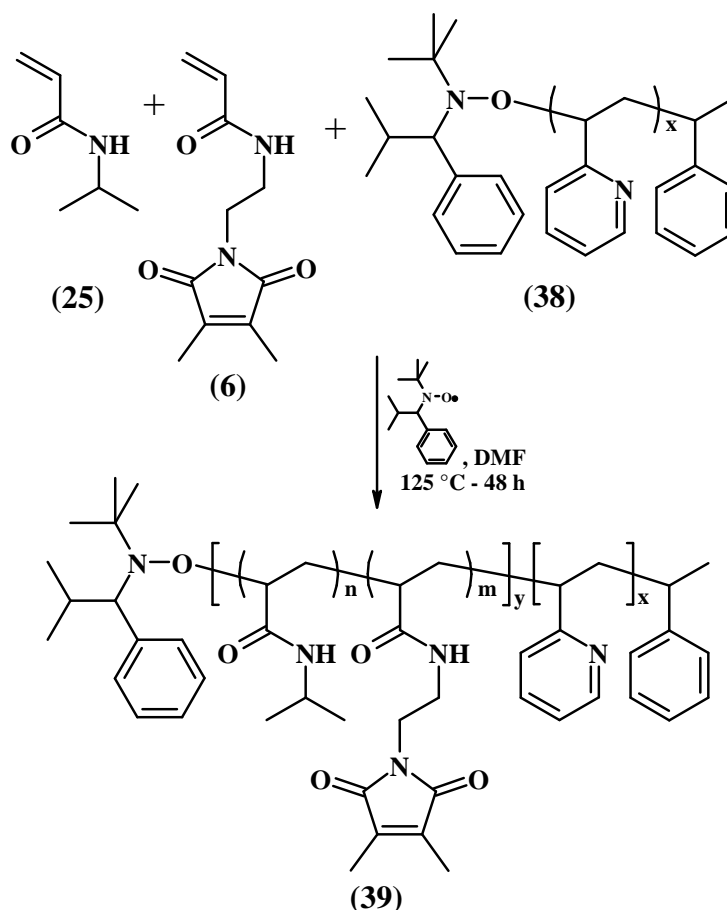
|                     | <b>P2VP 550 – (40-A)</b> | <b>P2VP 2.000 (40-B)</b> |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| Initiator (17)      | 425,3 mg (1,3 mmol)      | 245,7 mg (0,8 mmol)      |
| 2-Vinylpyridin (34) | 0,749 g (7,1 mmol)       | 1,501 g (14,3 mmol)      |
| Essigsäureanhydrid  | 100 µl                   | 100 µl                   |
| Zeit                | 24 h                     | 21 h                     |
| Polymer (38)        | 0,34 g                   | 1,05 g                   |
| Ausbeute            | 29 %                     | 60 %                     |

## 3.3.3.3 Blockcopolymerisation durch "Nitroxide-mediated Radical Polymerization"

Mit Hilfe der Makroinitiator-Technik der NMRP werden mit den dargestellten Homopolymeren Blockcopolymerere aufgebaut. Es entstehen Polymere, die einen pH-sensitiven Block (P2VP) und einen temperatur-sensitiven Block (PNIPAAm) besitzen und so ein multi-sensitives Löslichkeitsverhalten zeigen.

*Poly-(2-Vinylpyridin)- block- Poly-(N-Isopropylacrylamid-co-Dimethylmaleinimid-acrylamid)*

Die dargestellten P2VP-Homopolymere (38) werden als Makroinitiatoren eingesetzt, um Blockcopolymerere mit NIPAAm (25) und dem Chromophor DMIAAm (6) bilden zu können.



**Abbildung 51: Blockcopolymerisation von Poly-(2-Vinylpyridin) (38) mit N-Isopropylacrylamid (25) und Dimethylmaleinimidethylacrylamid (6) durch NMRP**

Im Folgenden ist die allgemeine Vorgehensweise zur Synthese der Polymere (39) beschrieben. Die Reaktionsparameter der Synthesen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

In einem 10ml-Schlenkkolben mit Dreiweghahn und Argonball wurden der Makroinitiator (38), die Monomere (25) und (6) und das Radikal (16) eingewogen, in Dimethylformamid gelöst, drei Einfrier-Auftau-Zyklen unterworfen, anschließend unter Argon-Schutzatmosphäre gesetzt und

für 48 h in ein auf 135 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht. Nach Beendigung der Reaktion konnte mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und die hochviskose Reaktionsmischung in Dichlormethan gelöst werden. Dabei blieb teilweise ein unlöslicher Rückstand zurück. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erfolgte das erneute Lösen in Dichlormethan und Fällen in den 10-fachen Überschuss an Diethylether. Der Filtration des ausgefallenen Polymers und anschließendem Trocknen i. Vak. folgte das Umfällen aus Tetrahydrofuran in Diethylether. Das getrocknete Produkt wurde in Tetrahydrofuran gelöst und für 4 d einer Dialyse unterzogen, um unreaktiven Makroinitiator zu entfernen. Die Polymerlösung konnte in Diethylether gefällt, das Polymer filtriert und i. Vak. getrocknet werden. Es blieb ein hellbraunes Pulver als Produkt (**39**) zurück.

**Tabelle 13: Reaktionsparameter der Synthese von P2VP-*b*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Blockcopolymeren (39)**

| Polymer                      | <b>P2VP-<i>block</i>-<br/>P(NIPAAm-<i>co</i>-<br/>DMIAAm)<br/>(39-A)</b> | <b>P2VP-<i>block</i>-<br/>P(NIPAAm-<i>co</i>-<br/>DMIAAm)<br/>(39-B)</b> | <b>P2VP-<i>block</i>-<br/>P(NIPAAm-<i>co</i>-<br/>DMIAAm)<br/>(39-C)</b> |
|------------------------------|--|--|--|
| Makroinitiator ( <b>38</b> ) | <b>A</b> 0,052 g<br>(0,04 mmol)  | <b>A</b> 0,029 g<br>(0,02 mmol)  | <b>B</b> 0,209 g<br>(0,09 mmol)  |
| NIPAAm ( <b>25</b> )         | 4,317 g (38,2 mmol)  | 2,187 g (19,3 mmol)  | 4,808 g (42,5 mmol)  |
| DMIAAm ( <b>6</b> )          | 0,444 g (2,0 mmol)   | 0,223 g (1,0 mmol)   | 0,497 (2,2 mmol)   |
| Radikal ( <b>16</b> )        | 13 mg (0,06 mmol)  | 4 mg (0,02 mmol)   | 5 mg (0,02 mmol)   |
| DMF                          | 4,6 ml   | 2,3 ml   | 5,2 ml   |
| Vergelung                    | ja   | nein   | nein   |
| Polymer vor Dialyse*         | 0,89 g   | 0,84 g   | 4,59 g   |
| Polymer nach Dialyse*        | 0,71 g   | 0,54 g   | 3,24 g   |
| Ausbeute                     | 15 %   | 22 %   | 59 %   |

\* Dialyse in THF mit Spectra/Por Membran, MWCO: 6-8.000 g/mol

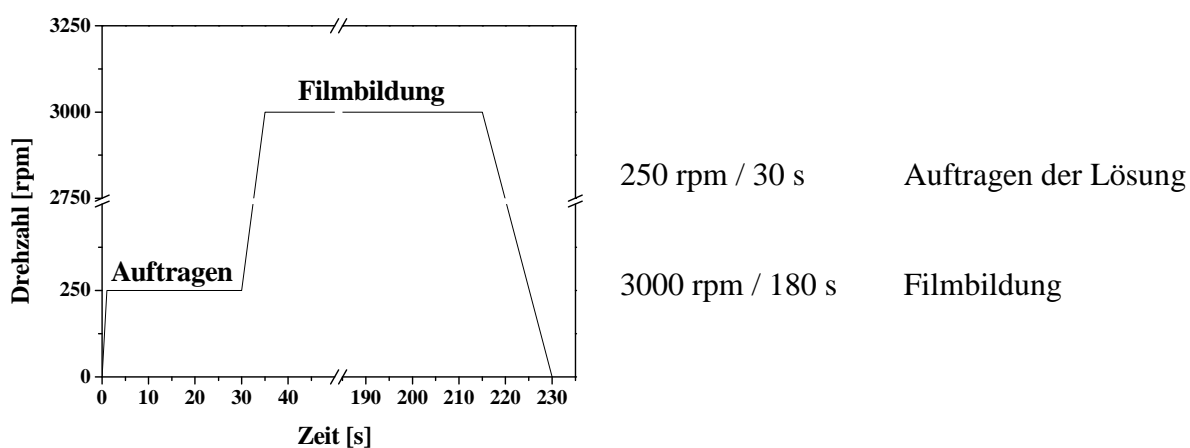
### 3.4 Schichtpräparation und -charakterisierung

Die Quelleigenschaften der vernetzten Polymere sollen in dünnen Schichten mit der SPR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dafür ist es notwendig, homogene Polymerfilme zu erhalten. Die Schichtpräparation ist auf die SPR-Spektroskopie abgestimmt. Die Art und Größe des Substrates, sowie das verwendete Metall und die Schichtdicken der Polymerfilme sind auf die Anwendung der SPR-Spektroskopie zurückzuführen.

Für die SPR-Messungen werden Substrate der Größe 2,54 cm x 3,81 cm (1 x 1,5“) verwendet, die aus dem Spezialglas LaSFN9 bestehen. LaSFN9 hat für Glas einen hohen Brechungsindex ( $n = 1.8449$ ), der die SPR-Messungen über den erforderlichen großen Winkelbereich (18-90 °Theta) ermöglicht. Die Gläser werden von der Fa. HELLMA OPTIK GmbH, Jena bezogen. Organische Verunreinigungen können durch die Reinigung der Substrate mit Ethanol beseitigt

werden. Lässt sich das Gold bei bereits verwendeten Trägern nicht vollständig entfernen, werden diese Träger mit einer Kaliumiodid-Iod-Mischung behandelt. Die Beschichtung der gereinigten und getrockneten Gläser mit einer 45 nm dicken Schicht aus Gold (DEGUSSA Feingold 99.999) erfolgt in einer Bedampfungsanlage (Fa. MALZ & SCHMIDT, Modell B30.3-T). Die so erhaltenen Goldschichten werden zunächst mit dem SPR-Spektrometer vermessen (Winkelbereich 18 – 36 °Theta), um die genauen Parameter der Goldschicht zu ermitteln. Um eine Haftung der Polymere auf den Goldsubstraten zu gewährleisten, werden diese für 24 h in einer  $5 \times 10^{-3}$  molaren Lösung des Haftvermittlers (**13**) in Ethanol belassen. Die Optimierung des Adsorptionsprozesses des Haftvermittlers an Goldoberflächen wurde im Rahmen der Dissertation von Dr. Pradeep Pareek<sup>216</sup> am hiesigen Institut durchgeführt. Nach Beendigung der Adsorption werden die Substrate mit Ethanol gespült, unter Argon getrocknet und erneut mit dem SPR-Spektrometer vermessen.

Da alle vermessenen Polymere auf PNIPAAm-Copolymeren basieren werden die Filme aus Cyclohexanon als Lösungsmittel präpariert. Die Konzentration der Lösungen beträgt i.a. 7,5 wt%, wobei pro 100 mg Polymer 2 mg Thioxanthon als Sensibilisator zugesetzt werden. Die bereits vorbereiteten Polymerlösungen werden direkt im Anschluss an die Haftvermittler-Adsorption durch Rotationsbeschichtung (Spin Coater: SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC.; Model P 6700) auf die Substrate aufgebracht. Der „Spin-Coating“-Prozess folgt einem festgelegten Programm, bei dem mindestens 1 ml einer solchen Lösung auf das Substrat aufgebracht wird.

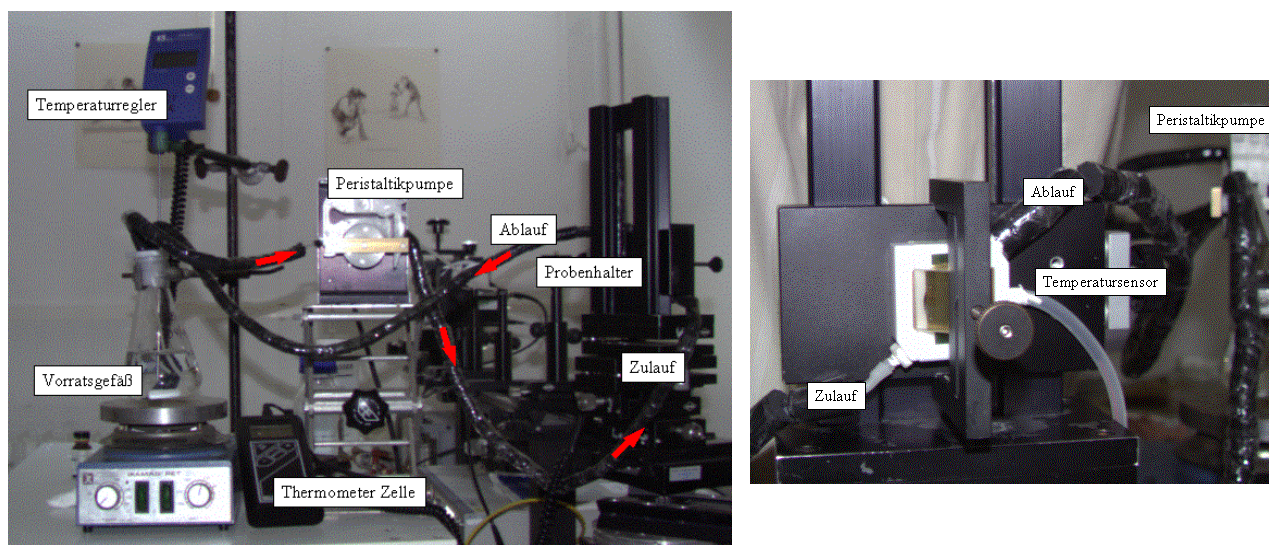


**Abbildung 52: festgelegtes Programm bei der Rotationsbeschichtung**

Die dünnen Schichten werden für 5 min i. Vak. getrocknet und für 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Als Lichtquelle dient eine Lampe der Firma AMKO (Modell: LPS0210-U) ausgestattet mit einer 100W-Quecksilber-Dampfdrucklampe (Fa. OSRAM 100W/2). Um die Bestrahlung mit höher energetischem UV-Licht zu verhindern, wird ein Filter verwendet, der nur Strahlung der Wellenlänge  $\lambda > 340$  nm durchlässt.

Die so erhaltenen Polymerschichten werden vermessen, um Aussagen über die Trockenschichtdicke treffen zu können. Alle Messungen im trockenen Zustand (d.h. gemessen gegen Luft) weisen den gesamten Winkelbereich von  $18 - 90^\circ$  Theta auf. Um die Vernetzung der Polymerschicht zu überprüfen, werden die Substrate für mindestens 1 h in deionisiertem Wasser eingelegt, um nicht vernetzte Bestandteile zu extrahieren. Nach der Trocknung der Schicht wird diese erneut vermessen. Mit Hilfe dieser Messung kann festgestellt werden, ob die Vernetzungsreaktion zu einem Gel geführt hat. Findet keine ausreichende Vernetzung statt, wird während der Extraktion das Polymer vollständig abgelöst.

Die so vorbehandelten und vermessenen Polymerschichten werden unterschiedlichen Messungen gegen ein wässriges Medium unterzogen. Der Winkelbereich der Spektren von allen Aufnahmen gegen Wasser liegt zwischen  $40 - 90^\circ$  Theta. Für die Quellungsmessungen wird eine Durchflusszelle verwendet, durch die das Medium stetig gepumpt werden kann (Pumpe: Fa. ISMATEC SA LABORTECHNIK, *Modell: ISM321A*, Pumprate: 15 ml/min). Das Vorratsgefäß ist temperierbar, was eine temperatur-abhängige Messung zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  in der Messzelle erlaubt. Die Temperatur kann mit Hilfe eines in den Aufbau integrierten Thermometers (Fa. GREISINGER ELECTRONIC, *Digitalthermometer GTH175/Pt*) direkt in der Messzelle gemessen werden.



**Abbildung 53: Aufbau der Temperiereinheit (links) und der Messzelle (rechts) für die Quellungsmessungen**

Temperatur-abhängige Messungen werden kontinuierlich durchgeführt, d. h., zwischen den einzelnen Temperaturschritten wird das Wasser nicht gewechselt. Bei pH-abhängigen Messungen wird jede Lösung nach der Messung aus der Zelle gepumpt und diese mit deionisiertem Wasser gespült.

Wird ein äußerer Parameter des Mediums (z. B. die Temperatur) verändert, wird vor jeder winkelabhängigen Aufnahme eine Kinetik-Messung an einem festen Winkel durchgeführt, um



die Entwicklung der Quellung zu verfolgen. Der verwendete Winkel stellt dabei den Wendepunkt der linken Flanke des Minimums des vorhergehenden Spektrums dar, da sich an diesem Punkt eine Änderung des Spektrums am stärksten auswirkt [Abbildung 54(a)].

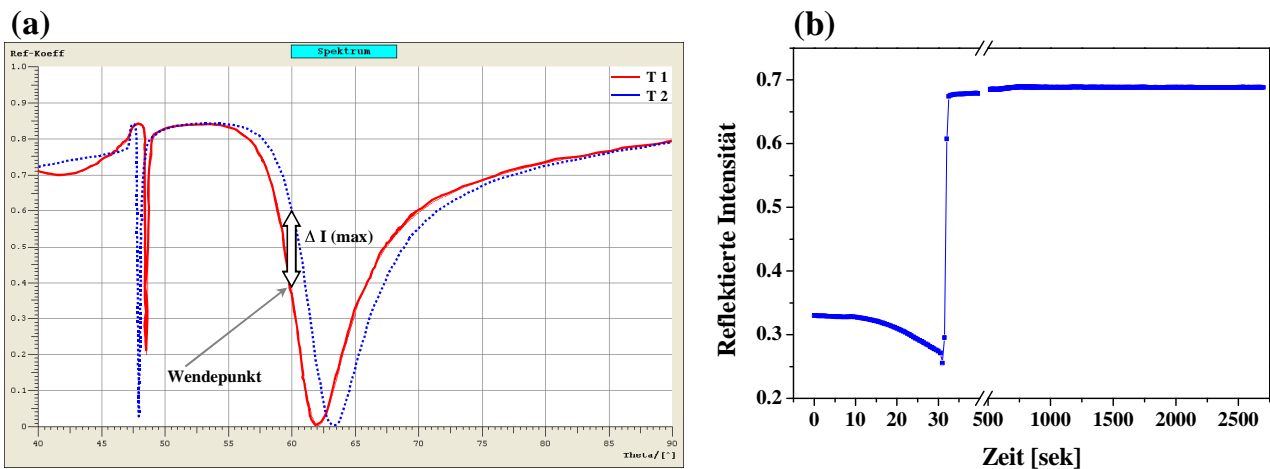


Abbildung 54: Kinetik-Messung: (a) Bestimmung des Winkels und (b) Messkurve

Stellt sich während der Kinetik-Messung ein konstanter Wert für die reflektierte Intensität ein, kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gel im Gleichgewicht befindet und somit eine winkelabhängige Messung unter konstanten Bedingungen durchgeführt werden kann [Abbildung 54 (b)]. In der Regel kann dies nach ca. 15 min erreicht werden.

Die aufgenommenen SPR-Spektren werden mit Hilfe des Programms WINSPALL 2.10 bzgl. der Schichtdicke und dem Brechungsindex ausgewertet. Die Parameter der Goldschicht liegen den anfangs gemessenen Spektren zugrunde. Aus den erhaltenen Brechungsindices kann die Polymerfraktion des Gels berechnet werden. Dafür muss der Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration und Brechungsindex der Polymerlösung bekannt sein. Für PNIPAAm ist eine solche Beziehung in der Literatur beschrieben,<sup>217</sup> deren Verlauf mit eigenen Messungen bestätigt werden konnte.

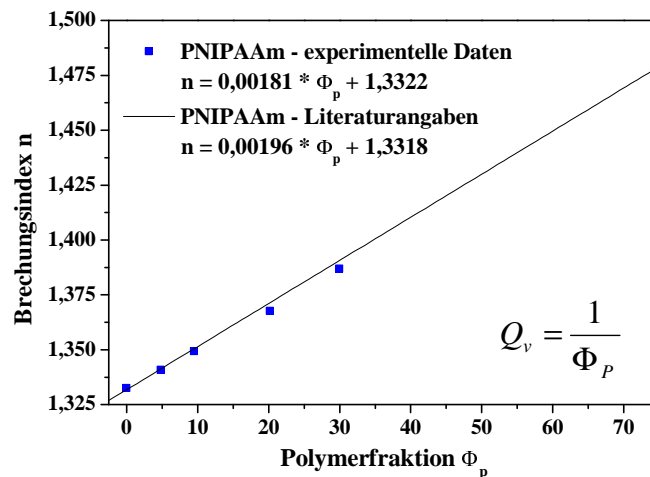


Abbildung 55: Linearer Zusammenhang von Polymerfraktion  $\Phi_p$  und Brechungsindex  $n$  wässriger PNIPAAm-Lösungen<sup>217</sup>

Mit diesen Angaben kann über die Polymerfraktion der Volumenquellungsgrad  $Q_v$  als Reziprokwert bestimmt werden. Das Quellverhältnis  $d/d_0$  ergibt sich aus dem Quotienten der Schichtdicke mit der zuvor gemessenen Trockenschichtdicke. Die Auftragung von  $Q_v$  bzw.  $d/d_0$  über den gemessenen Parameter ergibt die charakteristischen Quellkurven.

Für die ellipsometrischen Messungen (Ellipsometer M44, Fa. J.A. WOOLLAM CO. INC., Lincoln, USA) wurden Silizium-Wafer mit einer  $\sim 80$  nm dicken Gold-Schicht bedampft und der Polymerfilm wie oben beschrieben präpariert. Vor den Quellungsuntersuchungen im Temperaturbereich von 20 °C bis 45 °C erfolgte die Bestimmung der Trockenschichtdicke. Die Temperatur des Wassers wurde in 1 K-Schritten erhöht und vor jeder Messung für 10 min bei konstanter Temperatur gehalten. Um das Auftreten einer Hysterese bei der Quellung zu untersuchen, wurden zwei Temperaturzyklen (Aufheizen – Abkühlen) aufgenommen. Der Auswertung der Messung lag ein optisches Schicht-Modell, ausgehend vom Silizium-Wafer mit Oxid-Schicht, der Gold-Schicht, dem Polymerfilm und dem umgebenden Wasser zugrunde.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Synthese von niedermolekularen Verbindungen

Die Synthesen der niedermolekularen Verbindungen (wie im Kapitel 3.2) beschrieben, sollen nun bzgl. ihrer Reproduzierbarkeit der Literaturangaben, Ausbeuten, Produktreinheiten und besonders aufgetretener Schwierigkeiten diskutiert werden. Wurden verschiedene Reaktionswege für einen Schritt durchgeführt, wird eine Wertung der Varianten vorgenommen.

#### 4.1.1 Chromophore

Für die Möglichkeit einer späteren photochemischen Vernetzung von Polymeren aufgrund ihrer UV-aktiven Gruppen werden verschiedene Chromophore benötigt, die als Comonomere in die Polymere einpolymerisiert werden. Um eine statistische Verteilung und einen möglichst idealen Einbau in die Polymere zu erreichen, werden die polymerisierbaren Gruppen an die verwendeten Monomere angepasst. Deshalb wurden Acrylamid-, Acrylat- und Methacrylat-Chromophore hergestellt.

##### *Der Dimethylmaleinimidethylacrylamid-Chromophor*

Die Synthese des DMIAAm erfolgte in vier Stufen. Die einseitige Schutzreaktion einer Amino-Funktion (Stufe 1, Produkt **(2)**) und die anschließende Einführung der DMI-Gruppe (Stufe 2, Produkt **(3)**) zur Herstellung des Acrylamid-Chromophors **(6)** wurden analog der Literatur<sup>168</sup> durchgeführt. Beide Synthesewege führten zu hohen, mit der Literatur vergleichbaren Ausbeuten und reinen Produkten. Die Versuche sind problemlos im größeren Maßstab durchzuführen, ohne Verluste in der Ausbeute hinnehmen zu müssen.

In der Literatur wird das Abspalten der Boc-Schutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure beschrieben.<sup>168</sup> Diese Methode führte nur zu unzureichenden Ausbeuten von max. 38 %, wogegen in der Literatur Werte > 92 % angegeben werden. Problematisch erweist sich dabei nicht das Abspalten der Schutzgruppe, da im NMR-Spektrum keine Boc-Gruppe mehr nachgewiesen werden kann, sondern die Neutralisation des gebildeten TFA-Salzes und die Extraktion des freienamins aus der Lösung. Widersprüche ergeben sich, da das NMR-Spektrum ein sauberes Produkt zeigt, das ca. 10 % Diethylamin enthält. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind weiterhin Spuren der Trifluoressigsäure nachweisbar, was darauf deuten könnte, dass sich ein Salz aus TFA und DEA gebildet hat. Der Vergleich der Elementaranalyse des Produktes mit den Theorie-Werten zeigt, dass starke Abweichungen zwischen den theoretischen Anteilen im freien

Amin und den experimentellen Werten auftreten. Die errechneten Werte für ein äquimolares TFA-Salz der 3. Stufe stimmen dagegen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Daraus lässt sich schließen, dass das TFA-Salz der 3. Stufe nicht neutralisiert werden konnte. Auffallend sind die kontroversen Aussagen der Analysen-Methoden, da mittels NMR-Spektroskopie kein äquimolares Verhältnis der Komponenten nachgewiesen werden konnte. Aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen und der niedrigen Ausbeuten besonders im größeren Versuchsmaßstab wurde ein Syntheseweg alternativ zur Literatur nach VO et al.<sup>168</sup> gesucht.

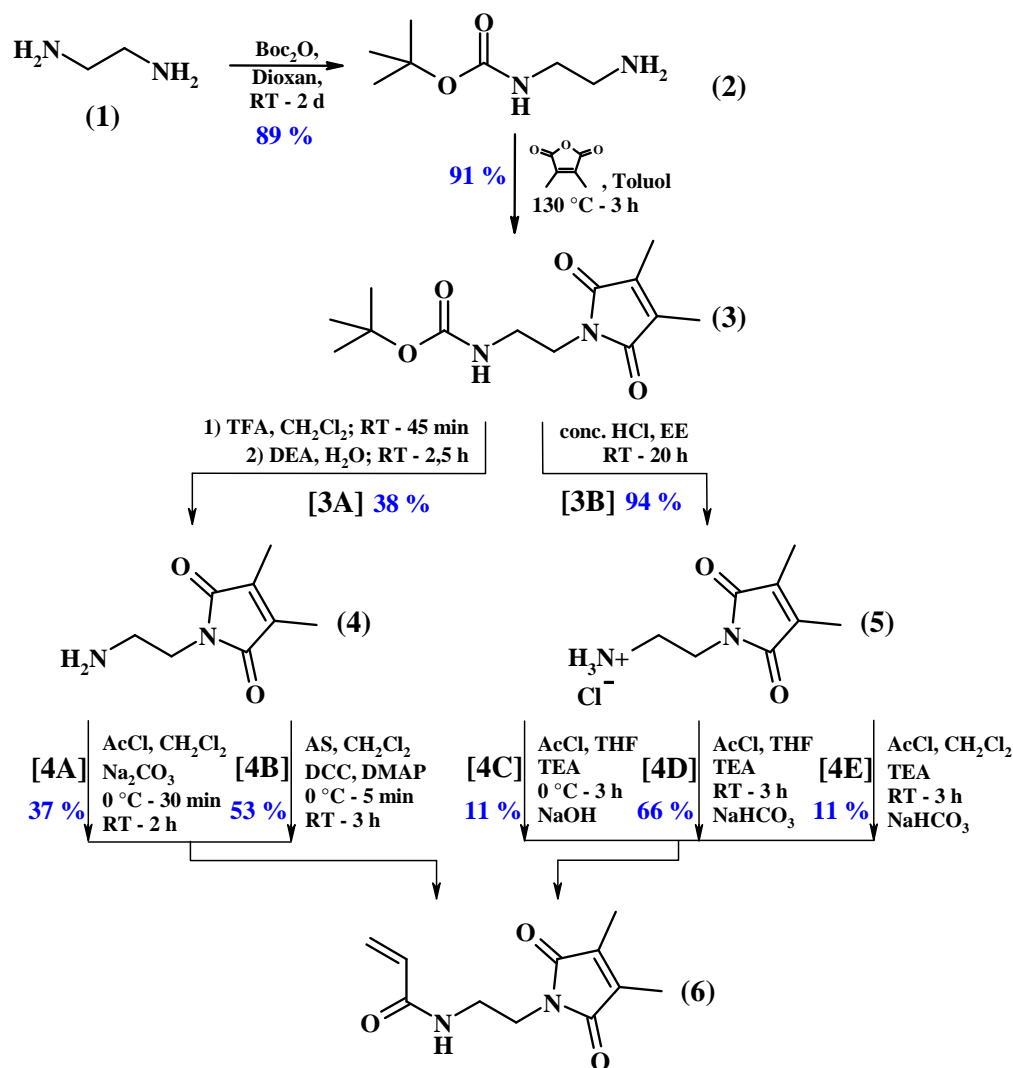


Abbildung 56: Darstellung des DMIAAm-Chromophors (6)

Die neue Syntheseroute verlief über das Abspalten der Schutzgruppe mit Salzsäure (HCl) als saure Komponente. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ und zeichnet sich im Vergleich zur Umsetzung mit TFA durch eine einfache Aufarbeitung aus. Das so entstandene Hydrochlorid des freienamins zeigt aufgrund der Protonierung eine schlechte Löslichkeit in organischen Solventien. Durch die Verwendung von HCl als Abspaltungsreagenz vereinfacht sich die Struktur des Gegenions vom Triflat zum Chlorid, was die Analytik wesentlich vereinfacht. Größtes Problem der Abspaltung mit TFA war die nur mangelnde Extraktion des Produktes nach

der Neutralisation. Der entscheidende Vorteil des neuen Reaktionsweges [3B] ist die Tatsache, dass auf die Neutralisation verzichtet werden kann, wodurch hohe Ausbeuten > 90 % auch im größeren Maßstab erreicht werden konnten. NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigen die Struktur und Reinheit des Produktes (**5**).

Für die Umsetzung des freienamins (**4**) mit Acryloylchlorid unter Verwendung von Natriumcarbonat als anorganische Base (Reaktionsweg [4A]) wird in der Literatur<sup>168</sup> eine Ausbeute von nur 38 % angegeben. Großer Nachteil der Reaktion mit der anorganischen Base ist die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Effektivität der Base ist gegenüber dem löslichen TEA verschlechtert. Es besteht die Möglichkeit, dass die frei werdende Salzsäure nicht schnell genug von der Base abgefangen wird und mit noch vorhandenem Amin reagiert, aber nicht die Fähigkeit besitzt, das Amin für eine Weiterreaktion mit Acryloylchlorid wieder freizusetzen. Da im Experiment mit 37 % die Literatúrausbeute nahezu erreicht wurde, ist auf diesem Reaktionsweg eine weitere Optimierung nicht zu erwarten.

Die Umsetzung mit Hilfe von DCC/DMAP (Reaktionsweg [4B]) führte ebenfalls nur zu einer Ausbeute von 53 %. Das größte Problem dieser Variante liegt in der Reinigung des Produktes. Es kann stets nur verunreinigtes Produkt (**6**) erhalten werden, das noch DCC, Acrylsäure und Edukt (**4**) enthält.

Auf Grund des schlechten Löslichkeitsverhaltens kann das Hydrochlorid (**5**) der Reaktion nur über eine Suspension zugänglich gemacht werden. Das anfangs zugesetzte TEA führt zur Deprotonierung des Hydrochlorids und dient als Fänger der dabei frei werdenden Salzsäure. Da bei der Reaktion des Amins mit Acryloylchlorid erneut HCl freigesetzt wird, muss das TEA mindestens im zweifachen Überschuss eingesetzt werden. Das entstehende Ammonium-Salz fällt aus der Lösung aus und kann einfach abgetrennt werden. Die für den Reaktionsverlauf störende Salzsäure wird somit dem System entzogen und kann keine unerwünschten Nebenreaktionen eingehen. Das entstehende Produkt (**6**) geht dagegen in Lösung, was die Aufarbeitung erheblich erleichtert.

Ausgehend von der Literaturvorschrift nach VON WERNE<sup>207</sup> wurden verschiedene Bedingungen, wie das Lösungsmittel und die Aufarbeitung, variiert, um eine optimale Anpassung zu finden. Reaktionsweg [4C] folgte dabei exakt der Literatur, führte aber nur zu 11 % Ausbeute. Die Auswertung der NMR-Spektren lässt darauf schließen, dass das Hydrochlorid (**5**) nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Während der Aufarbeitung fiel auf, dass sich die wässrige Phase beim Waschen mit 0,5 M Natronlauge kräftig gelb färbte. Das Produkt scheint sich in Kontakt mit Natronlauge zu zersetzen, was die geringe Ausbeute erklärt.

Deshalb wurde bei Reaktionsweg [4D] die verdünnte Natronlauge gegen gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgetauscht. Außerdem wurde das Nebenprodukt

Triethylamin-Hydrochlorid durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel THF i. Vak. entfernt. NMR-Untersuchungen haben bestätigt, dass es sich bei dem filtrierte Niederschlag um reines Triethylamin-Hydrochlorid ohne Spuren von weiteren Reaktanden oder Produkten handelt. Dadurch konnte die Menge an Dichlormethan, das zum Auflösen des Nebenproduktes Triethylamin-Hydrochlorid benötigt wird, verringert werden, was besonders im Hinblick auf die Durchführung der Reaktion im großen Maßstab ein entscheidender Vorteil ist. Aufgrund dieser Änderungen konnte eine akzeptable Ausbeute von 66 % erreicht werden. Zudem fällt das Produkt rein, ohne Verunreinigungen durch die Vorstufen oder Reaktionspartner, an.

Der Versuch, die Reaktion in Dichlormethan als Lösungsmittel durchzuführen (Reaktionsweg [4E]), führte nicht zu einer weiteren Erhöhung der Ausbeute. Da das Rohprodukt nahezu vollständig in Wasser löslich ist, kann die Umsetzung nur unzureichend erfolgt sein, da nur die Edukte, aber nicht das Produkt in Wasser löslich sind. Die geringe Ausbeute von 11 % bestätigt das.

Für die Umsetzung des Hydrochlorids (**5**) zum Acrylamid (**6**) hat sich der Reaktionsweg [4D] als geeignet erwiesen. Das Produkt fällt rein und in guten Ausbeuten an.

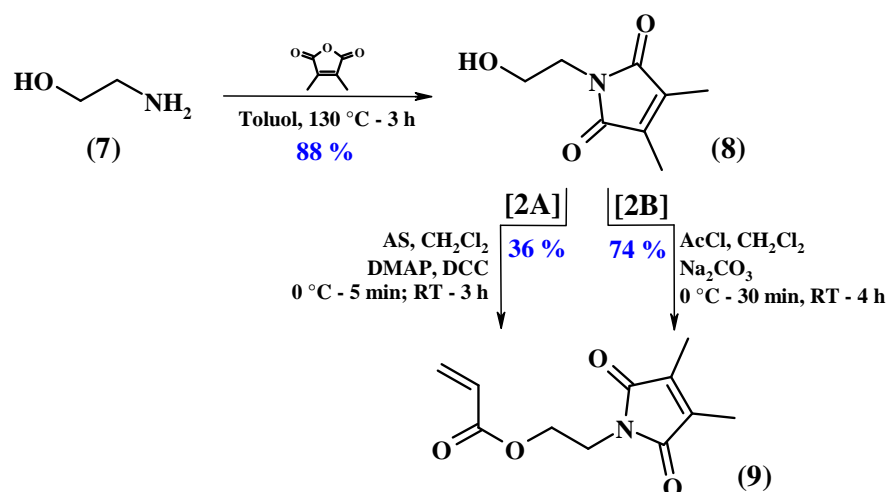
**Tabelle 14: Zusammenstellung der Ausbeuten zur Synthese des DMIAAm-Chromophors (6)**

|                 | Ausbeute            |                |                        |
|-----------------|---------------------|----------------|------------------------|
|                 | Amin<br>(Literatur) | Amin<br>(exp.) | Hydrochlorid<br>(exp.) |
| <i>1. Stufe</i> | 89 %                | 89 %           | 89 %                   |
| <i>2. Stufe</i> | 98 %                | 91 %           | 91 %                   |
| <i>3. Stufe</i> | 92 %                | 38 %           | 94 %                   |
| <i>4. Stufe</i> | 38 %                | 37 %           | 66 %                   |
| <b>gesamt</b>   | <b>30,5 %</b>       | <b>11,4 %</b>  | <b>50,2 %</b>          |

In Tabelle 14 sind die experimentell erreichten und die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten zusammenfassend dargestellt. Die Literaturwerte ergeben eine Gesamtausbeute über alle vier Stufen von 30,5 %. Experimentell konnten nur 11,4 % erreicht werden. Die niedrige Ausbeute bei der Abspaltung der Schutzgruppe ist Ursache für die große Diskrepanz zum Literaturwert. Positiv zeigt sich die Bilanz der Reaktionsführung über das Hydrochlorid. Eine Gesamtausbeute von 50,2 % stellt eine Ausbeuteerhöhung von 65 % bzgl. der Literatur dar. Experimentell konnte die Ausbeute nahezu verfünffacht werden. Großer Vorteil dieses Syntheseweges ist die Möglichkeit, die Stufen problemlos einem „up-scale“- Prozess zu unterwerfen.

*Der Dimethylmaleinimidethylacrylat-Chromophor*

Der Chromophor DMIA wurde in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Die Einführung der DMI-Einheit in den Acrylat-Chromophor DMIA (**9**) (Stufe 1, Produkt (**8**)) ist problemlos in großen Maßstäben und unter hohen Ausbeuten ( $\eta = 88\%$ ) durchführbar.<sup>208</sup> Durch die Entfernung des entstehenden Reaktionswassers am Wasserabscheider kann das Reaktionsgleichgewicht weit auf die Seite des Produktes verschoben werden. Geringe Verunreinigungen des Dimethylmaleinsäureanhydrids gehen nicht in Lösung und können abgetrennt werden. Eine vorherige Reinigung des Eduktes ist daher nicht notwendig. Durch die Filtration über eine Kieselschicht kann nicht reagiertes Edukt vom Produkt getrennt werden. Eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung entfällt. Das Produkt fällt ohne Verunreinigungen an.



**Abbildung 57: Darstellung des DMIAc-Chromophors (9)**

Bei der Veresterung des Alkohols (**8**) zum Acrylat (**9**) wurden zwei verschiedene Wege getestet. Reaktionsweg [2A] verlief über die Umsetzung von Acrylsäure unter Verwendung von DCC/DMAP zur Aktivierung der Carbonsäure.<sup>206</sup> Das Produkt (**9**) wurde dabei vorerst in hohen Ausbeuten (89 %) erhalten. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte aber eine starke Verunreinigung mit Acrylsäure, dem Edukt (**8**) und DCC, die 60 % der Produktmenge ausmachten. Die Ausbeute des reinen Produktes beträgt demnach nur noch 36 %. Dieser Syntheseweg ist nicht geeignet, reines Produkt in hohen Ausbeuten zu erhalten.

In Anlehnung an die Synthese des Acrylamid-Chromophors (**6**) wurde bei Reaktionsweg [2B] der Alkohol (**8**) direkt mit Acryloylchlorid umgesetzt. Als Base wurde Natriumcarbonat eingesetzt, das leicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann.<sup>168</sup> Mit 74 % konnte eine akzeptable Ausbeute erreicht werden, die weit über dem Wert für die Acrylamid-Bildung (37 %) liegt. Vorteil beim Acrylat ist, dass die frei werdende Salzsäure den Alkohol nicht angreift und somit keine Nebenreaktion wie beim Acrylamid auftritt. Das Produkt ist nur mit einer geringen

Menge an Edukt (8) verunreinigt, das durch eine Optimierung des Waschprozesses noch zu entfernen sein dürfte.

*Der Dimethylmaleinimidethylmethacrylat-Chromophor*

Der DMIMA-Chromophor wurde ebenfalls in zwei Schritten synthetisiert. Die erste Stufe des Methacrylat-Chromophors (10) wurde analog zur Synthese des Acrylat-Chromophors (9) durchgeführt.<sup>208</sup>

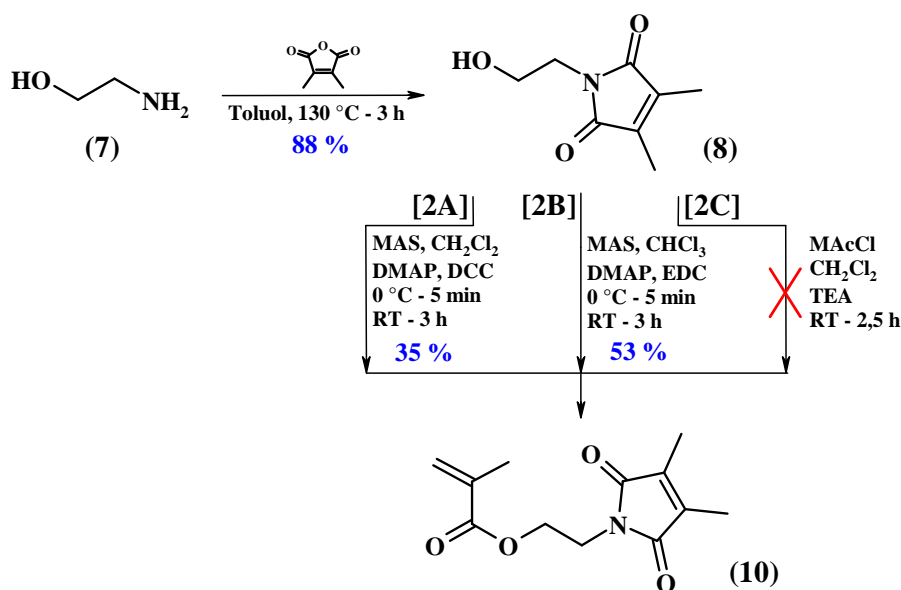


Abbildung 58: Darstellung des DMIMAc-Chromophors (10)

Beim Reaktionsweg [2A] wurde erneut der Weg über DCC/DMAP gewählt.<sup>206</sup> Auch hier hat sich gezeigt, dass die Nebenprodukte nicht abgetrennt werden können. Aufwendige Waschprozesse und säulenchromatographische Reinigungen erniedrigen die Ausbeute. Es hat sich erwiesen, dass durch jeden weiteren Versuch der Reinigung das gewünschte Produkt (10) sogar abgereichert wird und die Verunreinigungen erhalten bleiben. Die Verwendung von DCC ist zur Bildung von (Meth-)Acrylaten nicht geeignet.

Unter Verwendung von EDC, einem wasserlöslichen Carbodiimid, wurde bei Reaktionsweg [2B] der Reaktionsmechanismus von der Aktivierung der Carbonsäure mittels DMAP und dem Binden des entstehenden Reaktionswassers durch die Bildung eines Harnstoff-Derivates beibehalten. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von EDC gestaltet sich die Aufarbeitung und Reinigung des Produktes (10) unproblematisch. Im NMR-Spektrum konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die Ausbeute liegt mit 53 % im akzeptablen Rahmen. Großer Nachteil dieser Methode ist der enorm hohe Preis von EDC, was einer möglichen Vergrößerung des Ansatzes negativ entgegen steht.

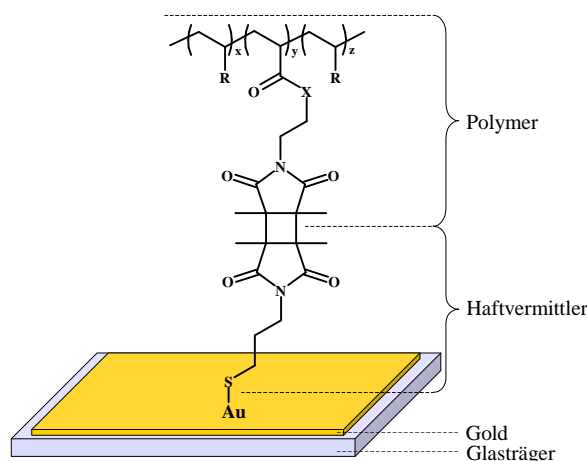


Als dritte Möglichkeit zur Herstellung von Methacrylaten wurde nach der Literaturvorschrift<sup>207</sup> vorgegangen. Diese beschreibt die Umsetzung von Alkoholen mit Methacryloylchlorid in THF unter Verwendung von TEA als Base. Obwohl die Vorschrift exakt befolgt wurde, konnte trotz mehrfacher Versuche kein lösliches Produkt erhalten werden. Es fand stets eine Vergelung statt. Diese Vorgehensweise ist demnach zur Herstellung von Methacrylaten ungeeignet.

Vergleicht man diese drei Methoden bleibt zur Umsetzung zum Methacrylat nur Reaktionsweg [2B], der zum sauberen Produkt führt. Die hohen Kosten des EDC-Reagens wurden bereits angesprochen. In größeren Maßstäben erscheint dieser Weg unwirtschaftlich. Unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit dem Acrylat-Chromophor (**9**) besteht die Möglichkeit, die Umsetzung zum Methacrylat über das Säurechlorid unter Verwendung von Natriumcarbonat als anorganische Base zu erreichen. Es sollte überprüft werden, ob das Methacrylat in ähnlich hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Großer Vorteil dieser Methode ist die einfache Aufarbeitung und der sehr geringe Preis der Base. Ein „Up-scaling“ sollte problemlos möglich sein.

#### 4.1.2 Haftvermittler

Der Haftvermittler (**13**) wurde im Rahmen der Dissertation von Dr. P. Pareek<sup>216</sup> speziell für die Anbindung von photovernetzbaaren Hydrogelen mit DMI-Einheiten an Gold-Oberflächen entwickelt (Abbildung 59). Die Verwendung des Haftvermittlers wurde nötig, da einige Polymere bei zu starker Quellung sich von der Gold-Schicht der SPR-Substrate abgelöst hatten und keine Messung ermöglichten.



**Abbildung 59:** Anbinden eines photovernetzbaaren Polymers an eine Goldoberfläche durch die Adsorption des Haftvermittlers (**13**)

Der Haftvermittler (**13**) wurde nach den Literaturvorschriften<sup>209,187</sup> in zwei Stufen (Literatur-Gesamtausbeute: 73,5 %) dargestellt. Da sehr gute Ausbeuten (experimentell erreichte

Gesamtausbeute: 65,7 %) und Reinheiten erhalten werden konnten, war eine weitere Optimierung der Reaktionsparameter nicht notwendig.

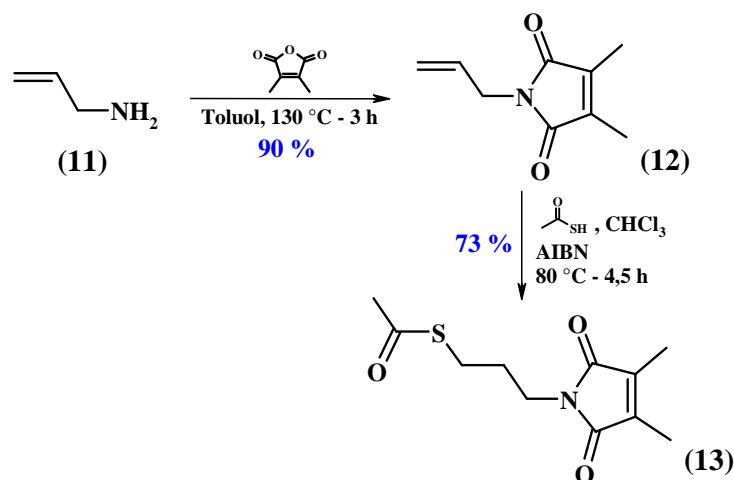


Abbildung 60: Darstellung des Haftvermittlers (13)

Die Adsorptionsfähigkeit wurde mit Hilfe der SPR-Spektroskopie nachgewiesen. Da es sich bei der adsorbierten Schicht um eine sehr dünne Schicht handelt, kann nur qualitativ das Vorhandensein einer Haftvermittler-Schicht nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung der Schichtdicke ist nicht möglich.

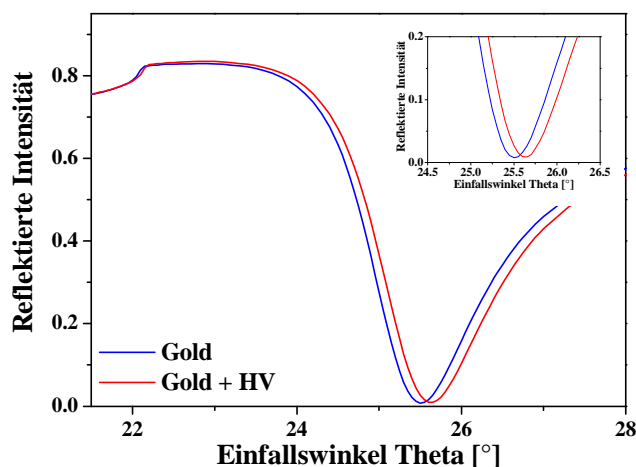
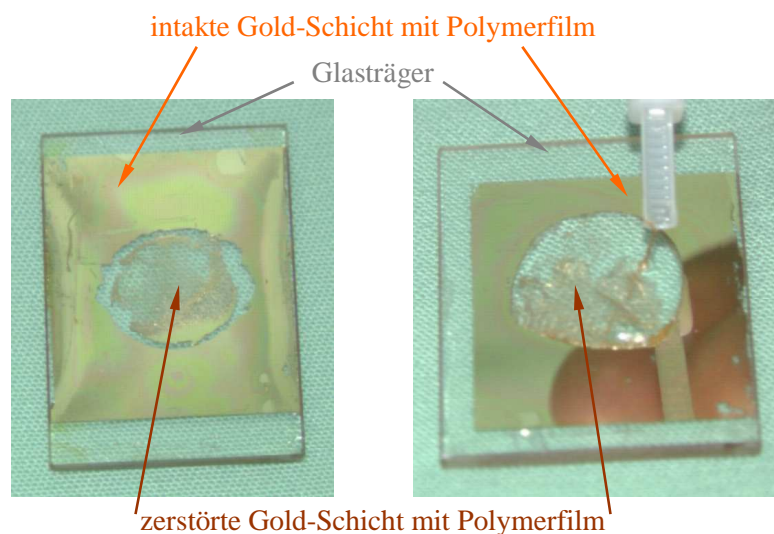


Abbildung 61: Adsorption des Haftvermittlers auf Gold – Nachweis mittels SPR-Spektroskopie

Die Ausbildung einer Au-S-Bindung konnte durch XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden.<sup>216</sup> Die Wirksamkeit des Haftvermittlers kann auch makroskopisch gezeigt werden. Ohne Haftvermittler kann es passieren, dass sich eine auf das Substrat aufgebrachte und vernetzte Polymerschicht bei zu starker Quellung von der Gold-Oberfläche ablöst. Die Gold-Schicht verbleibt auf dem Glasträger. Quillt ein Polymergel so stark, dass es abreißen würde, konnten zwei Phänomene unter Verwendung des Haftvermittlers beobachtet werden. Zum einen kam es zu Kohäsionsbrüchen innerhalb des Polymerfilmes. Das bedeutet, der Großteil des Polymers ist abgerissen und nur ein geringer Teil verblieb auf der Gold-Oberfläche. Dies zeigt sich in einer

noch vorhandenen, aber sehr dünnen Polymerschicht im SPR-Spektrum. Andererseits ist es vermehrt vorgekommen, dass das quellende Hydrogel, das über den Haftvermittler an die Gold-Schicht angebunden ist, die Goldschicht vom Glasträger ablöst.



**Abbildung 62: Makroskopischer Beweis der Wirksamkeit des Haftvermittlers (13)**

Die Haftung der Gold-Schicht auf dem LaSFN9-Substrat ist normalerweise für die SPR-Messungen ausreichend. Auf die Verwendung einer haftvermittelnden Chrom-Schicht zwischen Glas und Gold kann deshalb verzichtet werden. Ein großer Nachteil der Chrom-Beschichtung liegt in der nur einmaligen Verwendung der Gläser. Die hohen Anschaffungskosten der LaSFN9-Träger rechtfertigt diese Praxis nicht.

### 4.1.3 Initiatoren

Die Verbindungen *St*-TIPNO (**17**) und *StTriOHTIPNO* (**24**) stellen Alkoxyamine dar, die als Initiatoren für die NMRP eingesetzt werden können. Mit Hilfe dieser Initiatoren ist es möglich, wohldefinierte Polymere mit einstellbaren Molekulargewichten und geringen Polydispersitäten zu erhalten.

Der *St*-TIPNO-Initiator (**17**) ist besonders für die kontrollierte NMRP von Styrol-Derivaten geeignet.<sup>105</sup> Bei der Polymerisation von Acrylaten kann bisher nur eine mangelhafte Kontrolle erreicht werden. Aufgrund der Möglichkeit intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden zu können, ist der *St-TriOHTIPNO*-Initiator (**24**) befähigt Acrylate und Acrylamide kontrolliert zu polymerisieren.<sup>103</sup>

## Der Styrol-TIPNO-Initiator

Die Synthese des Initiators 2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan – *St*-TIPNO (**17**) erfolgte in drei Stufen und wurde bereits in der Literatur<sup>105</sup> beschrieben. Allerdings finden sich zusätzliche Varianten für die Darstellung des Nitrons (**15**)<sup>103</sup> und der Kupplung zum Alkoxyamin (**17**).<sup>210</sup> Die unterschiedlichen Möglichkeiten wurden auf ihre Praktikabilität hin untersucht, um möglichst optimale Versuchsbedingungen zu erreichen.

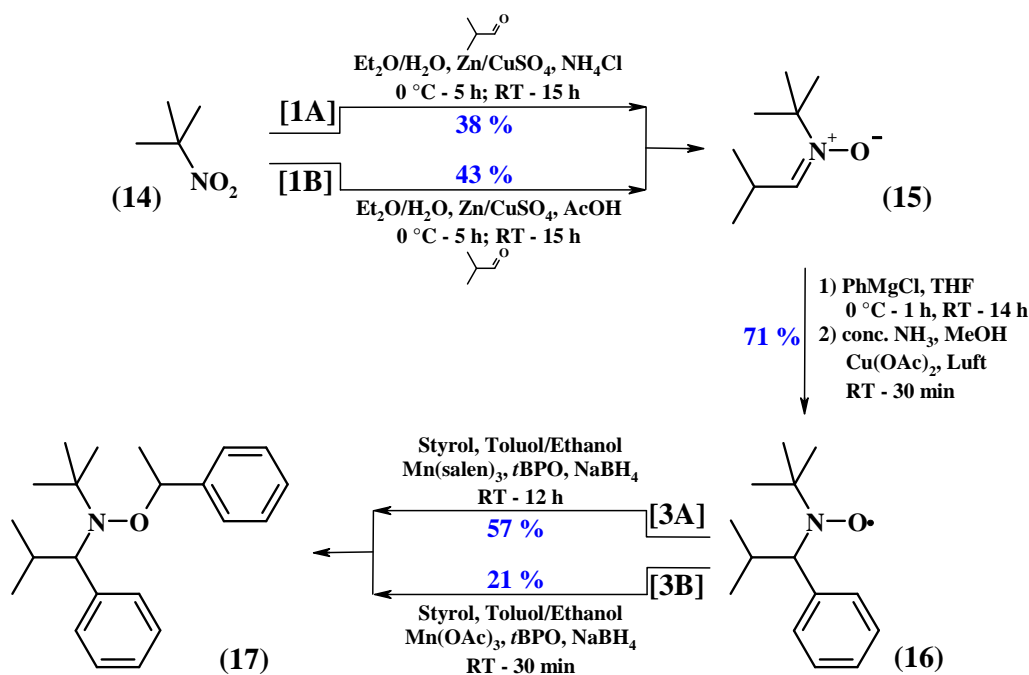


Abbildung 63: Darstellung des *St*-TIPNO-Initiators (**17**)

Reaktionsweg [1A] und [1B] der Synthese vom Nitron (**15**) unterscheiden sich in der Verwendung von Ammoniumchlorid<sup>105</sup> bzw. Essigsäure<sup>103</sup> als saure Komponente. In beiden Fällen konnte nur eine relativ geringe Ausbeute von  $\sim 40\%$  erreicht werden, wobei Reaktionsweg [1B] die etwas besseren Ergebnisse liefert. Die Produkte fallen aber als reine Substanzen an. Als problematisch bei diesen Reaktionen hat sich die ausreichende Aktivierung des Zinks erwiesen. Die Zugabe von Kupfer(II)sulfat zum Zink konnte dabei bereits die Ausbeute erhöhen. Ausweg könnte die Verwendung von sehr feinkörnigem Zink sein, das sich durch eine hohe aktive Oberfläche auszeichnet. Da das Zink momentan im vierfachen Überschuss zugegeben wird, ergibt sich ein enormer Kostenfaktor für die Synthese. Bei entsprechend erfolgreicher Aktivierung sollte es aber möglich sein, den Überschuss an Zink zu reduzieren.

Bei der Umsetzung des Nitrons (**15**) zum Nitroxid (**16**) konnte die Literaturausbeute<sup>105</sup> von 71% reproduziert werden. Da es sich bei dem Produkt um ein Radikal handelt, war es nicht möglich die Reinheit mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Der Zusatz von

Pentafluorphenylhydrazin (wie in der Literatur beschrieben) führte nicht zu einem auswertbaren Spektrum. Das Produkt (**16**) konnte aber mittels Elementaranalyse identifiziert werden.

Die Bildung des Alkoxyamins (**17**) erfolgte zum einen über die Verwendung von Jacobsen-Reagenz (Reaktionsweg [3A])<sup>105</sup> und zum anderen über Mangan(III)acetat (Reaktionsweg [3B]),<sup>210</sup> das die wesentlich preiswertere Verbindung darstellt. Die Synthese mit Jacobsen-Reagenz führte mit akzeptabler Ausbeute zum reinen Initiator, der keine Nebenprodukte enthält.

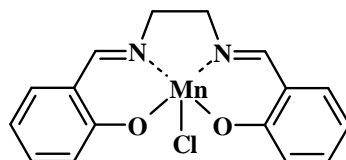


Abbildung 64: Struktur des Jacobsen-Katalysators

Mit Mangan(III)acetat erhält man als definiertes Nebenprodukt das Kupplungsreagenz zweier Styrolradikale, die während der Reaktion generiert werden. Trotz intensiver säulen-chromatographischer Reinigung ist es nicht möglich, das Nebenprodukt abzutrennen. Da die Verbindung identifiziert ist, kann aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die im Produkt enthaltene Menge bestimmt werden. So ist es möglich, durch Berechnung der tatsächlichen Initiatormenge den „verunreinigten“ Initiator für die NMRP einzusetzen. Das Nebenprodukt hat keine negativen Auswirkungen auf die Polymerisation.<sup>105</sup> Die bisher erhaltene Ausbeute von ca. 20 % ist nicht zufriedenstellend, konnte aber unterdessen durch eine weitere Prozessoptimierung auf ~ 50 %<sup>218</sup> erhöht werden. Durchschnittlich werden dabei ~ 20 % Kupplungsreagenz erhalten. Es bleibt abzuwägen, ob der hohe Preis des Jacobsen-Reagenz das reine Produkt rechtfertigt oder ob das Nebenprodukt toleriert wird, um Kosten zu senken.

Besonders die Reaktionen zum Nitron (Stufe 1, Produkt (**15**)) und Nitroxid (Stufe 2, Produkt (**16**)) sind für einen großen Versuchsmaßstab geeignet. Die Kupplungsreaktion wurde bisher stets im kleineren Maßstab durchgeführt. Da sich das Radikal bei Raumtemperatur langsam zersetzt, hat es sich als Vorteil erwiesen, das Radikal in kleineren Portionen bei -18 °C unter Schutzgas zu lagern. Der Initiator wird ebenfalls bei -18 °C aufbewahrt.

#### *Der StyrolTriOHTIPNO-Initiator*

Die Synthese des *StTriOHTIPNO*-Initiators (**24**) hat sich als wesentlich schwieriger erwiesen als die Darstellung des *St-TIPNO*-Initiators (**17**). Prinzipiell wird der gleiche Reaktionsweg eingeschlagen. Aufgrund der vorhandenen Hydroxid-Gruppen müssen diese anfangs geschützt und letztendlich die Schutzgruppen wieder abgespalten werden, was die Reaktionsstufenanzahl insgesamt auf sechs erhöht. Alle Zwischenstufen sind instabile Verbindungen, die sich trotz

Lagerung bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzen. Es wurden wiederum verschiedene Synthesemöglichkeiten getestet, deren Erfolg oder Misserfolg im Folgenden diskutiert werden soll.

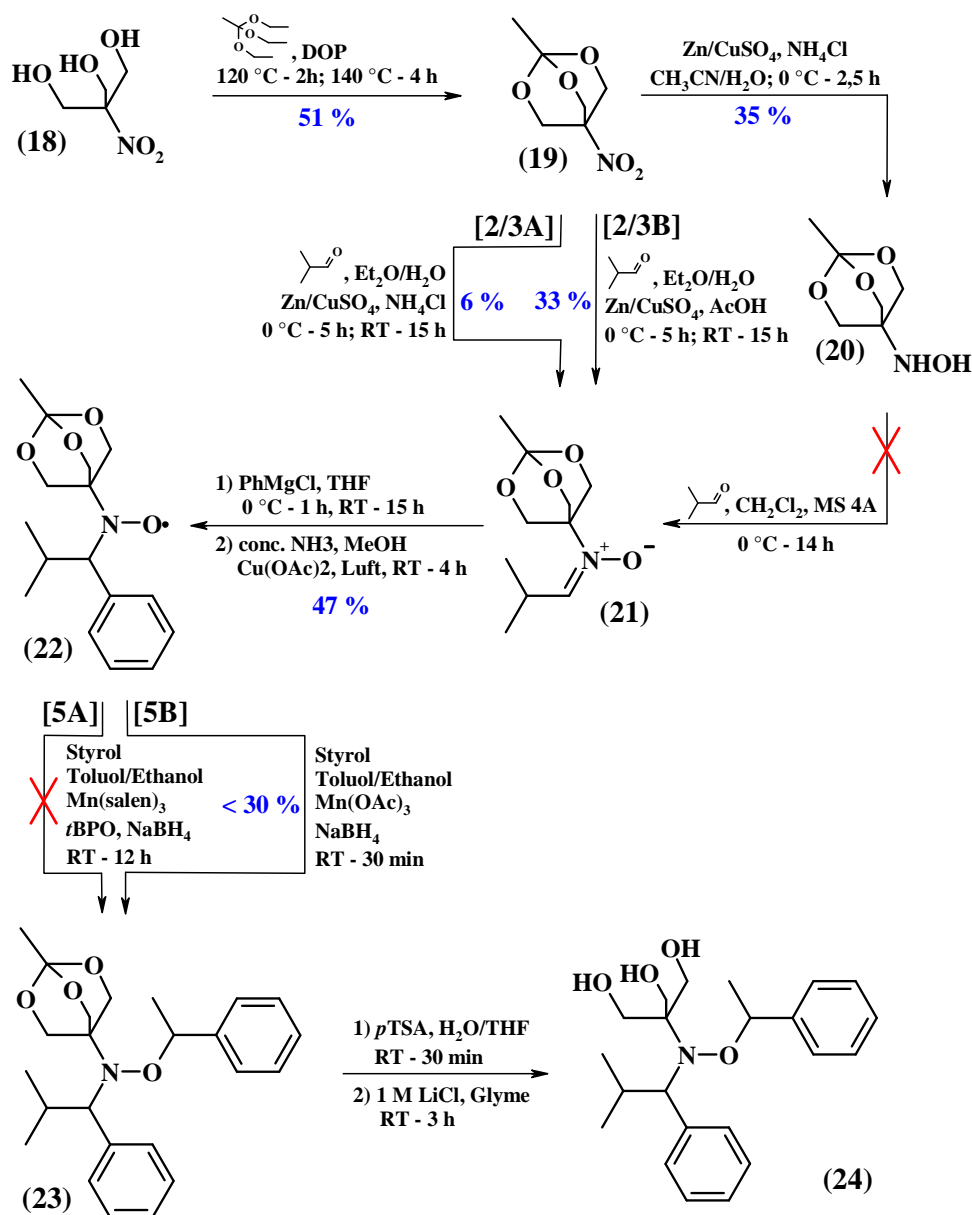


Abbildung 65: Darstellung des *StTriOH*-TIPNO-Initiators

Unter Verwendung von 1,1,1-Triethoxyethan wird aus 2-(Hydroxymethyl)-2-nitro-1,3-propandiol (**18**) der Orthoester (**19**) gebildet, um die OH-Gruppen zu schützen.<sup>211</sup> Die Reaktion wird in dem hochsiedenden Lösungsmittel DOP durchgeführt, da das Produkt (**19**) aus der Lösung bei hohen Temperaturen i. Vak. sublimiert wird. Die Sublimation erscheint als die einzige Möglichkeit das Produkt (**19**) zu isolieren. Versuche, den Orthoester (**19**) aus der Lösung zu extrahieren oder ein anderes Lösungsmittel zu verwenden (Bsp. Toluol), scheiterten. In Abhängigkeit vom erreichten Druck und der Temperatur, verlief die Sublimation mit unterschiedlichem Erfolg. Eine Verlängerung der Sublimationszeit förderte allenfalls die Polymerisation des Produktes, aber nicht die Menge an sublimiertem Rohprodukt. Bei großen

Ansätzen musste die Sublimation mehrfach unterbrochen werden, da sich das Rohprodukt direkt oberhalb des Kolbenrandes an der Wand des Destillationsaufsatzes abscheidet und der Rohrquerschnitt verstopft. Obwohl zum Umkristallisieren eine große Menge an *n*-Pentan aufgewendet werden muss, ist ein einmaliger Prozess nicht ausreichend. Um den Orthoester (**19**) rein zu erhalten, müssen zwei Kristallisationszyklen durchgeführt werden. Die erhaltenen Ausbeuten der einzelnen Versuche unterlagen starken Schwankungen, da das Rohprodukt oftmals beim Trocknen i. Vak. polymerisierte. Es ist aber möglich, die Literatúrausbeute ( $\eta = 45\%$ ) zu erreichen.

Die Bildung des Nitrons (**21**) hat sich als Schlüsselschritt erwiesen. Es wurden insgesamt drei Varianten, davon zwei Varianten als Eintopf- (Reaktionswege [2/3A+B]) und eine Möglichkeit als Zweitopfvariante untersucht. Die zum TIPNO veränderte Struktur der Nitroverbindung verschlechterte die Effektivität der reduktiven Kupplung mit Isobutyraldehyd.

Die Trennung der Reduktion mit Zink von der Kupplungsreaktion mit Isobutyraldehyd bei der Zweitopfvariante war nicht erfolgreich, da keine Umsetzung beobachtet werden konnte und nur der Orthoester (**19**) zurückgewonnen wurde.<sup>102</sup> Bei der Eintopfvariante wurde zunächst, wie in der neueren Literatur beschrieben,<sup>105</sup> Ammoniumchlorid als saure Komponente verwendet. Dabei konnten aber nur 6 % Ausbeute erreicht werden. Durch Ersetzen von Ammoniumchlorid durch Essigsäure<sup>103</sup> konnte die Ausbeute auf 33 % gesteigert werden. Betrachtet man aber die möglichen Literatúrausbeuten von  $> 80\%$  ist dieses Ergebnis nicht zufriedenstellend.

Das Nitroxid-Radikal (**22**) konnte durch die Reaktion mit Phenylmagnesiumchlorid und anschließender Oxidation des gebildeten Hydroxylamins hergestellt werden.<sup>103</sup> Die Ausbeute beträgt 47 %. Die Zusammensetzung des Produktes konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Die anschließende Kupplung mit Styrol zum geschützten Alkoxyamin mit dem Jacobsen-Reagenz führte nicht zum gewünschten Produkt.<sup>105</sup> Mittels NMR-Spektroskopie konnte als Nebenprodukt das Kupplungsprodukt zweier Styrol-Radikale als einzige Komponente bestimmt werden. Dagegen konnte bei der Umsetzung mit Mangan(III)acetat eine Ausbeute von 90 % erreicht werden.<sup>210</sup> Allerdings ist das Produkt stark verunreinigt ( $\eta < 30\%$ ). Weitere Versuche der Aufreinigung führten zur Zersetzung des Alkoxyamins. Da das Produkt (**23**) nicht isoliert werden konnte, wurde auf die Entschützungsreaktion zum freien Alkoxyamin (**24**) verzichtet.

Die Synthese des Alkoxyamins (**24**) konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Als Ursache dafür können die hohe Instabilität aller Zwischenprodukte, die geringere Reaktivität (bzgl. Verbindung (**19**)) und die stete Neigung zur Polymerisation der Orthoester-Gruppe aufgeführt werden. Die in der Literatur beschriebenen Synthesevorschriften sind immer auf eine Veröffentlichung nach STUDER<sup>102</sup> zurückzuführen. In einer persönlichen Stellungnahme hat Prof.

A. STUDER<sup>219</sup> die Synthese des Alkoxyamins (**24**) als sehr schwierig eingeschätzt, da alle Zwischenstufen äußerst instabil sind. Der Einsatz als Initiator für die NMRP wurde ebenfalls in Frage gestellt, da das Alkoxyamin in Lösung nicht stabil ist. Es sollte daher überlegt werden, auf andere Alkoxyamine auszuweichen und die Synthese des *StTriOHTIPNO*-Initiators (**24**) nicht weiter zu verfolgen.

## 4.2 Synthese und Charakterisierung von Polymeren

Der synthetische Weg hin zu multi-sensitiven Blockcopolymeren wurde in mehreren Etappen aufgebaut. Ausgangspunkt war dabei die Synthese von Copolymeren mit NIPAAm bzw. DMAEMA und dem entsprechenden Chromophor mittels der freien radikalischen Polymerisation. Ziel war hierbei, mehr über den Einbau der Chromophor-Monomere zu erfahren und die Aufarbeitung der Polymere zu optimieren.

Der nächste Schritt bestand in der Synthese von ersten Blockcopolymeren, die einen wasserlöslichen und einen temperatur-sensitiven Block tragen, zunächst also „nur“ eine Sensitivität zeigen. Dafür wurde PEG als hydrophile Komponente ausgewählt, das als Monomethylether kommerziell in verschiedenen Blocklängen erhältlich ist. Über die endständige Hydroxyl-Gruppe können Funktionalitäten eingeführt werden, die den Einsatz als Makroinitiator und damit die Herstellung von Blockcopolymeren mittels ATRP ermöglichen.

Der letzte Teil bestand in der Synthese verschiedener multisensitiver Blockcopolymeren mittels NMRP. Hierfür wurden zunächst kinetische Untersuchungen zu den Polymerisationen der einzelnen Monomere durchgeführt. Die Darstellung definierter Makroinitiatoren aus 2VP diente gleichzeitig dem Einführen einer pH-sensitiven Komponente. Die Blockcopolymerisation mit dem NIPAAm/DMIAAm-System führten zu Polymeren, die zusätzlich einen temperatur-sensitiven Block enthalten.

Alle dargestellten Polymere sind bzgl. ihrer Zusammensetzung, dem Molekulargewicht, der Polydispersität, der Glasübergangstemperatur und dem Phasenübergangsverhalten charakterisiert worden.

### 4.2.1 Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation

Zu Vergleichs- und Testzwecken wurden verschiedene NIPAAm- und DMAEMA-Copolymere hergestellt. Bei dem Comonomer handelte es sich entweder um den DMIAAm-Chromophor (**6**) für NIPAAm oder den DMIMA-Chromophor (**10**) für DMAEMA. Die Chromophore wurden zu Anteilen von 0 mol% (Homopolymer), 2 mol%, 5 mol% und 10 mol% zugegeben. Die

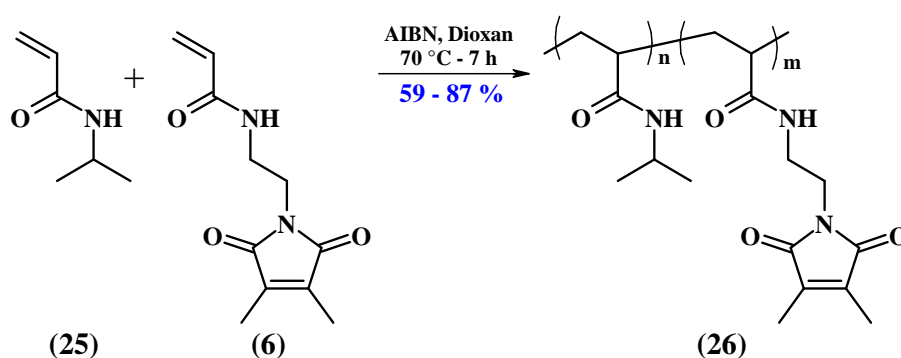
---



Charakterisierung der Polymere erfolgte mittels  $^1\text{H-NMR}$ - und UV/VIS-Spektroskopie. Die thermischen Eigenschaften wurden mit der DSC-Methode bestimmt.

#### 4.2.1.1 Poly-(*N*-Isopropylacrylamid-*co*-Dimethylmaleinimidethylacrylamid)-Copolymere

Unter freien radikalischen Bedingungen wurden statistische Copolymere von NIPAAm (**25**) und DMIAAm (**6**) mit AIBN als Initiator und Dioxan als Lösungsmittel hergestellt.<sup>169</sup> Es konnten Polymere mit unterschiedlichen Chromophor-Anteilen erhalten werden.



Syntheschema 1: Darstellung der P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere (**26**)

Mit steigendem Anteil an Chromophor in der Monomermischung sinkt die Polymerausbeute von 87 % auf 59 %. Das Chromophor-Monomer stört die Homopolymerisation des NIPAAm und führt zunehmend zu schlechteren Ausbeuten unter den gegebenen Synthesebedingungen.

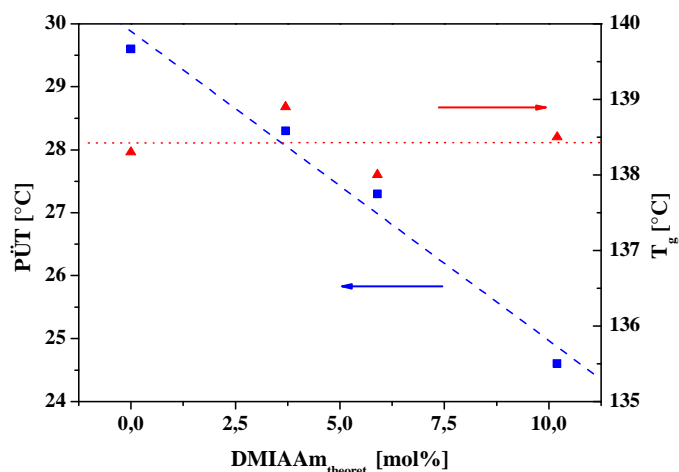
Tabelle 15: Chromophorgehalte der P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere (**26**)

| Polymer          | Ansatz        | DMIAAm<br>(theoret.) | DMIAAm<br>(NMR in $\text{CDCl}_3$ ) |
|------------------|---------------|----------------------|-------------------------------------|
| <b>PNIPAAm0</b>  | <b>(26-A)</b> | 0 %                  | -                                   |
| <b>PNIPAAm2</b>  | <b>(26-B)</b> | 2 %                  | 3,7 %                               |
| <b>PNIPAAm5</b>  | <b>(26-C)</b> | 5 %                  | 5,9 %                               |
| <b>PNIPAAm10</b> | <b>(26-D)</b> | 10 %                 | 10,2 %                              |

Die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Chromophor-Gehalte liegen geringfügig höher als die theoretischen Werte.

| PNIPAAm | $T_{krit}^*$<br>[°C] | $T_g$<br>[°C] |
|---------|----------------------|---------------|
| 0       | 29,6                 | 138,3         |
| 2       | 28,3                 | 138,9         |
| 5       | 27,3                 | 138,0         |
| 10      | 24,6                 | 138,5         |

\* mittels DSC in 5 wt%iger Lösung



**Abbildung 66:** Phasenübergangstemperatur  $T_{krit}$  und Glasübergangstemperatur  $T_g$  der P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere (26) in Abhängigkeit des Chromophorgehaltes

Weiterhin ist zu erkennen, dass mit steigendem Chromophorgehalt die PÜT sinkt.<sup>169</sup> Das veränderte Löslichkeitsverhalten der Polymere ist auf den Einbau des hydrophoben Comonomers zurückzuführen, das für eine stete Zunahme der Hydrophobie im Polymer sorgt. Die erhöhte Hydrophobie äußert sich in einer verschlechterten Wasserlöslichkeit der Polymere und hat einen zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Phasenübergang zur Folge. Die Glasübergangstemperaturen liegen ebenfalls erwartungsgemäß bei weit über 100 °C.<sup>220</sup> Der Einfluss des Chromophorgehaltes auf die Glasübergangstemperatur ist sehr gering. Der Glasübergang beträgt für alle Polymere  $138,5 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ .

#### 4.2.1.2 Poly-(Dimethylaminoethylmethacrylat-*co*-Dimethylmaleinimidethylmethacrylat)-Copolymere

Die radikalische Copolymerisation von DMAEMA (27) und DMIMA (10) mit AIBN als Initiator in MEK als Lösungsmittel führte zu Copolymeren mit photovernetzbaren Seitengruppen.<sup>65</sup>

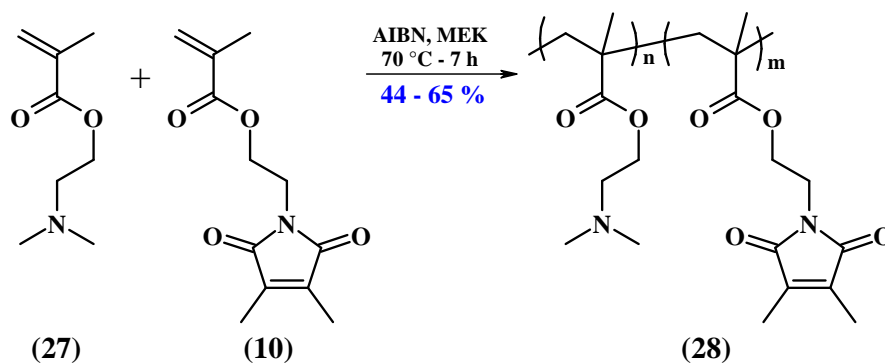


Abbildung 67: Darstellung der P(DMAEMA-*co*-DMIMA)-Copolymere (28)

Die Ausbeute der Polymerisationen unterliegen keiner Tendenz in Abhängigkeit vom Chromophorgehalt. Die Werte schwanken um 55 %  $\pm$  10 %.

Tabelle 16: Chromophorgehalte der P(DMAEMA-*co*-DMIMAc)-Copolymere (28)

| Polymer          | Ansatz        | DMIMA<br>(theoret.) | DMIMAc<br>(UV/VIS in H <sub>2</sub> O) |
|------------------|---------------|---------------------|--|
| <b>PDMAEMA0</b>  | <b>(28-A)</b> | 0 %                 | -                                      |
| <b>PDMAEMA2</b>  | <b>(28-B)</b> | 2 %                 | 14,0 %                                 |
| <b>PDMAEMA5</b>  | <b>(28-C)</b> | 5 %                 | 16,6 %                                 |
| <b>PDMAEMA10</b> | <b>(28-D)</b> | 10 %                | 34,6 %                                 |

Der Chromophorgehalt der Polymere wurde mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie bestimmt, da die sehr hohe chemische Ähnlichkeit der Comonomere keine quantitative Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu ließ. Die ermittelten Werte weichen sehr stark und unregelmäßig von den theoretisch zu erwartenden Gehalten ab und lassen auf eine bevorzugte Homopolymerisation des Chromophors schließen.

| PDMAEMA | $T_{krit}$<br>[°C] | $T_g$<br>[°C] |
|---------|--------------------|---------------|
| 0       | 39,9               | 17,9          |
| 2       | 36,2               | 19,0          |
| 5       | 34,3               | 23,8          |
| 10      | 25,6               | 25,8          |

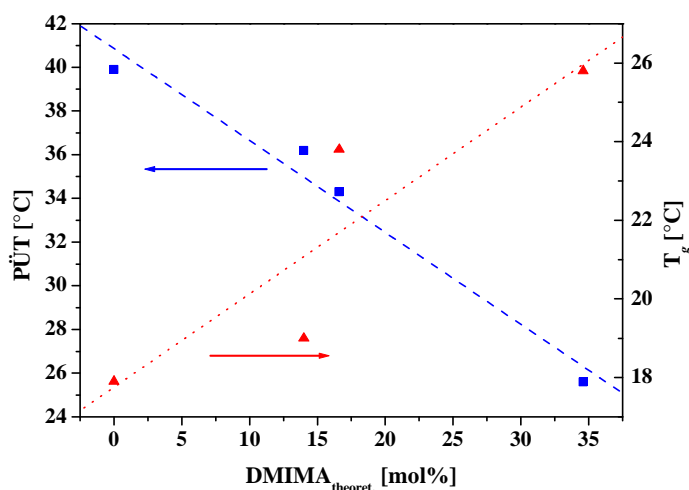


Abbildung 68: Phasenübergangstemperatur  $T_{krit}$  und Glasübergangstemperatur  $T_g$  der P(DMAEMA-*co*-DMIMAc)-Copolymere (28) in Abhängigkeit des Chromophorgehaltes

Der Chromophorgehalt hat einen starken Einfluss auf die Phasenübergangstemperatur, die um mehr als 10 °C sinkt. Da der Chromophor hydrophober als das Monomer ist, wird die Separation des Polymeren aus wässriger Lösung mit steigendem Chromophorgehalt begünstigt. Auffallend ist, dass es sich hierbei nicht um einen scharfen Übergang wie beim PNIPAAm handelt, sondern dass sich der Phasenübergang über einen weiten Temperaturbereich ausdehnt. Wie bereits aus der Aufarbeitung der Polymere erwartet (Absetzen als „zähe Masse“ beim Fällen), zeigen die Polymere einen relativ niedrigen Glasübergang.<sup>220</sup> Erst bei höheren Chromophorgehalten werden Werte um Raumtemperatur erreicht.

#### 4.2.2 Blockcopolymeren mittels „Atom Transfer Radical Polymerization“

Die Methode der ATRP sollte genutzt werden, um temperatur-sensitive und photovernetzbare PEG-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung herzustellen. Die dabei angewendete Makroinitiator-Technik ermöglichte die Nutzung einseitig geschützter PEG-Polymeren, die kommerziell in verschiedenen Blocklängen erhältlich sind und über eine einfache Veresterungsreaktion mit einer Halogen-Funktionalität modifiziert werden können. An diesem endständigen Halogen-Atom erfolgt die Initiierung der ATRP-Reaktion und somit die Bildung von Blockcopolymeren.

## 4.2.2.1 Polyethylenoxid-Makroinitiator

Die PEG-Makroinitiatoren konnten aus verschiedenen monofunktionalisierten Polyethylenglykolen entsprechend der Literaturvorschrift<sup>212</sup> hergestellt werden. Die Molekulargewichte betragen dabei 550 g/mol ( $n = 12$ ), 2.000 g/mol ( $n = 45$ ) und 5.000 g/mol ( $n = 113$ ). Die Funktionalisierung der PEG-Polymere wurde mit Bromisobutyrylbromid (BIBB) bzw. 2-Chlorpropionylchlorid (CPC) durchgeführt, um Brom- bzw. Chlor-funktionalisierte Makroinitiatoren zu erhalten.

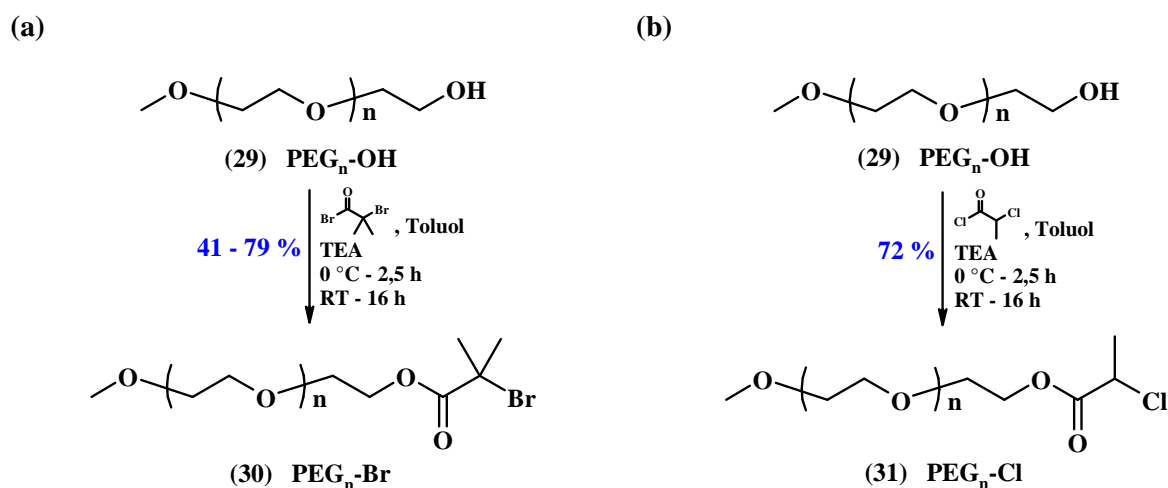


Abbildung 69: Darstellung der halogen-funktionalisierten Makroinitiatoren (a) Brom und (b) Chlor

Mit beiden Funktionalisierungsreagenzien wurden hohe Ausbeuten erreicht ( $\eta \sim 76\%$ ). Lediglich bei der Funktionalisierung des PEG<sub>113</sub>-Blockes ( $M_n = 5.000$  g/mol) wurde eine geringere Ausbeute von  $\eta = 41\%$  erhalten. Dies ist auf die schwierige Aufarbeitung der Polyethylenglykole zurückzuführen.

Die synthetisierten Makroinitiatoren wurden mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie hinsichtlich ihrer Endgruppen analysiert.

Tabelle 17: MALDI-ToF-Endgruppenanalyse des Cl-funktionalisierten PEO-Makroinitiators (Beispiel)

| Merkmal                           | Wiederholungseinheit | Endgruppe 1       | Endgruppe 2 |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------|-------------|
| Struktur                          |                      | H <sub>3</sub> C— |             |
| M <sub>n</sub> (theoret.) [g/mol] | 44,05                | 15,03             | 107,51      |
| M <sub>n</sub> (exp.) [g/mol]     | 44,02                | 15,03             | 107,99      |

Die MALDI-ToF-Analyse bestätigte die vollständige Veresterung des OH-terminierten PEG-Blockes. Das Vorhandensein der Chlorpropionsäure-Einheit (am Beispiel des Cl-

funktionalisierten Makroinitiators (**31**)) konnte nachgewiesen werden. Mit dieser Methode konnte eine Polydispersität von  $D = 1,02$  für diese Probe ermittelt werden. Die synthetisierten Makroinitiatoren können für die Blockcopolymerisation mittels ATRP eingesetzt werden.

#### 4.2.2.2 Polyethylenglykol-*block*-Poly-(*N*-Isopropylacrylamid-*co*-Dimethylmaleinimid-ethylacrylamid)-Copolymere

Um aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung Einfluss auf das Löslichkeits- und Quellverhalten der Polymere zu nehmen, wurden verschiedene Blockcopolymere hergestellt. Durch die Verknüpfung des PEG-Makroinitiators mit dem PNIPAAm-Block entstehen Blockcopolymere,<sup>213</sup> die einen wasserlöslichen Block (PEG) und einen temperatur-sensitiven Block (PNIPAAm) enthalten. Alle PEG-*block*-Poly-(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere wurden mit den Brom-funktionalisierten Makroinitiatoren hergestellt. Zum Einsatz kam das Katalysator-System Kupfer(I)bromid mit Tetramethylcyclam ( $\text{Me}_4\text{Cyclam}$ ) als Ligand.<sup>221</sup> In einigen Fällen wurde Kupfer(II)bromid zugesetzt, um eine mögliche Verbesserung der Kontrolle zu erreichen.

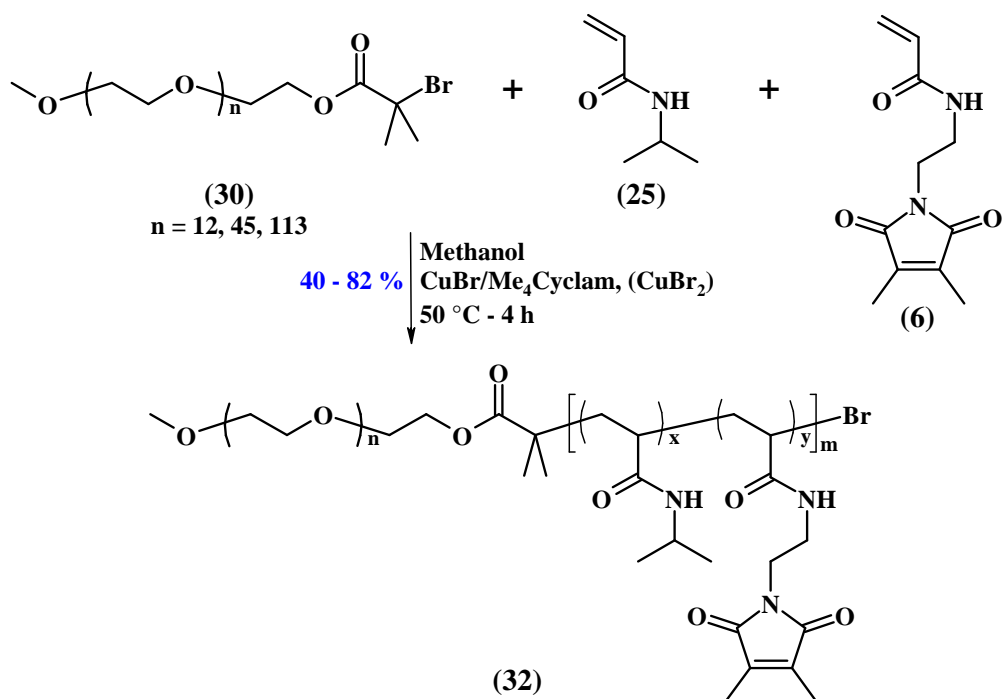


Abbildung 70: Darstellung der PEG-*b*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Blockcopolymere (32) mittels ATRP

Die Ausbeuten schwanken zwischen Werten von  $\eta = 40\%$  bis  $\eta = 80\%$ . Der Zusatz von Kupfer(II)bromid erniedrigt bei gleichen Reaktionszeiten die Ausbeute um mehr als 25% und verlangsamt demnach die Reaktion.

Tabelle 18: Übersicht zur Charakterisierung der PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere (32)

| Zusammensetzung <sup>1)</sup>  | $\eta$<br>[%] | Cu <sup>2+</sup> -<br>Zusatz | M <sub>n</sub> <sup>2)</sup><br>(GPC)<br>[g/mol] | D <sup>2)</sup><br>(GPC) | T <sub>krit</sub> <sup>3)</sup><br>(DSC)<br>[°C] | T <sub>g</sub> <sup>4)</sup><br>(DSC)<br>[°C] |
|--|---------------|------------------------------|--|--------------------------|--|---|
| PEG <sub>12</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>151</sub> <sup>6,5</sup>  | 62            | -                            | 39.800   | > 3                      | 30,9   | 116,4   |
| PEG <sub>12</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>120</sub> <sup>4,2</sup>  | 67            | -                            | 29.500   | 2,57                     | 29,0   | 108,2   |
| PEG <sub>45</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>88</sub> <sup>3,9</sup>   | 80            | -                            | 25.100   | 1,68                     | 29,1   | -16,8 / 105,0                                 |
| PEG <sub>45</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>84</sub> <sup>1,9</sup>   | 60            | +                            | 25.300   | 1,34                     | 33,6   | -16,6 / 95,5                                  |
| PEG <sub>45</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>115</sub> <sup>5,4</sup>  | 80            | -                            | 40.000   | 1,75                     | 31,4   | -17,2 / 110,8                                 |
| PEG <sub>45</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>189</sub> <sup>4,9</sup>  | 55            | +                            | 34.300   | 1,96                     | 30,9   | 118,4   |
| PEG <sub>113</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>51</sub> <sup>6,5</sup>  | 40            | -                            | 18.100   | 1,72                     | 31,9   | n. b.   |
| PEG <sub>113</sub> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>135</sub> <sup>4,1</sup> | 58            | -                            | 33.500   | 1,42                     | 32,4   | 44,3 <sub>krist</sub> /123,4                  |

<sup>1)</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und UV/VIS-Spektroskopie

<sup>2)</sup> bestimmt mittels GPC in DMF mit PS-Kalibrierung

<sup>3)</sup> bestimmt mittels DSC (c = 5 wt% in H<sub>2</sub>O)

<sup>4)</sup> bestimmt mittels DSC

Tabelle 18 zeigt die Charakterisierungsergebnisse der synthetisierten Blockcopolymere. Zunächst ist festzustellen, dass Blockcopolymere aus PEG und NIPAAm/DMIAAm mit variierender Zusammensetzung erhalten werden konnten. Die GPC-Auswertung macht deutlich, dass die Polymerisation nur einer geringen Kontrolle unterliegt. Es wurden akzeptable Polydispersitäten zwischen D = 1,3- 1,5, aber auch Werte von D > 2,5 erhalten. Solch hohe Dispersitäten weisen darauf hin, dass die Polymerisation unkontrolliert abgelaufen ist. Bereits beim Zusammengeben der Ausgangsstoffe ist es vorgekommen, dass sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Unter diesen Bedingungen konnte die Reaktion nicht mehr kontrolliert werden und führte zu diesen hohen Polydispersitäten. Obwohl die Polymerisation langsamer abläuft, ist eine Verbesserung der Kontrolle durch den Zusatz von Kupfer(II)bromid nicht gegeben, da die Polydispersitäten keinen eindeutigen Trend aufzeigen.<sup>222</sup>

Da die Polymere hinsichtlich ihres temperatur-abhängigen Quellverhaltens im vernetzten Zustand untersucht werden sollten, wurden die thermischen Eigenschaften der linearen Polymere bestimmt. Die kritischen Temperaturen der Blockcopolymere liegen im Bereich von T<sub>krit</sub> = 29,0 °C – 33,6 °C. Dabei ist keine eindeutige Tendenz in Abhängigkeit vom Chromophorgehalt, wie bei den statistischen Copolymeren, erkennbar. Die kritische Temperatur des Phasenüberganges ist demnach nicht nur vom Chromophorgehalt abhängig, sondern wird auch von der Länge der PNIPAAm- und PEG-Blöcke und deren Verhältnis zueinander beeinflusst. Das bedeutet, dass die Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur durch den Einbau von Chromophor-Einheiten z. B. durch einen längeren hydrophilen PEG-Block (teilweise) kompensiert werden kann.

Mit der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen können Anhaltspunkte für eine auftretende Mikrophasenseparation erhalten werden. Die Blockcopolymere mit dem kürzesten PEG-Block zeigen nur einen Glasübergang bei Temperaturen  $T_g > 100$  °C. Die PEG-Komponente ist zu klein, um eine eigene Phase ausbilden zu können. Die PNIPAAm-Glasübergangstemperatur ( $T_g \sim 138$  °C) wird lediglich erniedrigt. Für den mittleren PEG<sub>45</sub>-Block werden zwei Glasübergänge beobachtet. Der erste Glasübergang liegt durchschnittlich bei  $T_{g1} \sim -16,9$  °C und kann dem PEG-Block zugeordnet werden. Der zweite Glasübergang befindet sich bei Temperaturen zwischen 95 °C bis 110 °C und wird vom PNIPAAm-Block hervorgerufen. Erst bei einem Wert für das PNIPAAm-PEG-Verhältnis von  $> 4$  tritt bei dieser PEG-Blocklänge nur noch ein Glasübergang auf, der mit  $T_g \sim 118$  °C eine erniedrigte PNIPAAm-Glasübergangstemperatur darstellt. Für die Polymere, bei denen zwei Glasübergänge gefunden wurden, ist zu vermuten, dass sie in Filmen mikrophasenseparierte Strukturen ausbilden. Die Untersuchung der Mikrophasenseparation mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird im Abschnitt 4.3.5 erörtert. Polymere mit den langen PEG<sub>113</sub>-Blöcken (5.000 g/mol) können sogar kristalline Bereiche ausbilden (Kristallisationspeak bei 44,3 °C).

Die Synthese der Blockcopolymere wurde unter Verwendung von Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Salzen durchgeführt. Durch eine säulenchromatographische Reinigung mit neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase und Chloroform als Laufmittel wurden die Kupfer-Ionen aus den Polymeren entfernt. Da einige Produkte nach der Aufarbeitung eine leicht grüne bis bläuliche Färbung aufwiesen, ist zu vermuten, dass das Kupfer nicht vollständig entfernt werden konnte. Besonders im Hinblick auf biologische oder medizinische Anwendungen kann noch enthaltenes Kupfer stören. Um die Menge an Kupfer in den Polymeren quantifizieren zu können, wurden diese mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie untersucht.

**Tabelle 19: Kupfer-Gehalt einiger PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere bestimmt mittels AAS**

| Polymer   | Cu-Gehalt [ppm] |
|---|-----------------|
| PEG <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>151</sub> <sup>6,5</sup>  | 11              |
| PEG <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>120</sub> <sup>4,2</sup>  | 10              |
| PEG <sub>113</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>135</sub> <sup>4,1</sup> | 22              |

Der Gehalt an Kupfer in den aufgearbeiteten Polymeren liegt im niedrigen ppm-Bereich zwischen 10 – 22 ppm. Proben, die eine leichte Färbung aufweisen, beinhalten durchschnittlich noch  $\sim 100$  ppm Kupfer. Die noch enthaltene Menge an Kupfer ist demnach i. a. sehr gering und sollte mögliche Anwendungen nicht beeinträchtigen.



4.2.2.3 Polyethylenoxid-*block*-Poly-*N*-Isopropylacrylamid-Copolymere

Da bei der Synthese der Blockcopolymeren mit dem DMIAAm-Chromophor die Kontrolle über die Polymereigenschaften starken Schwankungen unterlegen war, wurden Blockcopolymeren ohne Chromophor nach einer neuen Literaturvorschrift<sup>18</sup> hergestellt. Auf diesem Weg sollten Bedingungen für eine bessere Reaktionskontrolle getestet werden.

Die Darstellung beinhaltete völlig neue Reaktionsbedingungen zur Blockcopolymerensynthese. So wurde das Lösungsmittel von Methanol auf ein 1:1-Gemisch aus Wasser und DMF umgestellt, die Reaktionstemperatur von 50 °C auf Raumtemperatur gesenkt und der Me<sub>4</sub>Cyclam-Ligand gegen Me<sub>6</sub>TREN ausgetauscht.

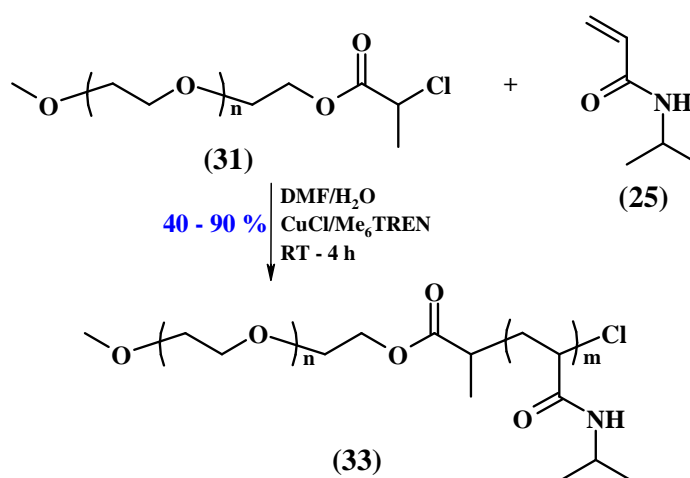


Abbildung 71: Darstellung der PEG-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren (33) mittels ATRP

Die Ausbeuten variierten sehr stark. Die Aufarbeitung der Polymere gestaltete sich wesentlich schwieriger. Die Lösungsmittel Wasser und DMF müssen entfernt werden, da durch sie das Fällverhalten der Polymere gestört wird.

Tabelle 20: Übersicht zur Charakterisierung der PEG-*block*-PNIPAAm-Copolymere

| Zusammensetzung <sup>1)</sup>              | $\eta$<br>[%] | $M_n$ <sup>2)</sup><br>(GPC)<br>[g/mol] | $D$ <sup>2)</sup><br>(GPC) | $T_{krit}$ <sup>3)</sup><br>(DSC)<br>[°C] |
|--|---------------|---|----------------------------|---|
| PEG <sub>45</sub> - PNIPAAm <sub>12</sub>  | 90            | 41.100                                  | 1,21                       | 31,8                                      |
| PEG <sub>45</sub> - PNIPAAm <sub>126</sub> | 40            | 76.300                                  | 1,54                       | 31,9                                      |

<sup>1)</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>2)</sup> bestimmt mittels GPC in DMF mit PS-Kalibrierung

<sup>3)</sup> bestimmt mittels DSC (c = 5 wt% in H<sub>2</sub>O)

Durch die experimentellen Veränderungen konnten Polymere mit Polydispersitäten von  $D < 1,6$  erhalten werden. Allerdings gilt es als wahrscheinlich, dass die Einführung des Chromophors die Reaktionskontrolle erneut verschlechtert. PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere

mit guten Ergebnissen stellen auch mit dieser Methode eine große synthetische Herausforderung dar. Der wasserlösliche PEG-Block erhöht die Phasenübergangstemperatur des PNIPAAm um ~ 2 K bzgl. des PNIPAAm-Homopolymeren.

### 4.2.3 Blockcopolymere mittels „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“

Die Anwendung der NMRP sollte zu Blockcopolymeren führen, deren Blöcke auf verschiedene äußere Stimuli reagieren und gleichzeitig photovernetzbare Gruppen tragen. Dabei kamen 2VP als pH-sensitive und NIPAAm als temperatur-sensitive Komponente zum Einsatz.

Ausgehend von kinetischen Untersuchungen der Polymerisation der einzelnen Monomere unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurden Homopolymere hergestellt, die als Makroinitiatoren zur Bildung von Blockcopolymeren eingesetzt werden konnten.

#### 4.2.3.1 Kinetik und Homopolymere

Die Möglichkeit, Molekulargewichte von Polymeren vorherbestimmen zu können, benötigt möglichst ideale und damit quasi-lebende Bedingungen einer Polymerisation. Ein linearer Verlauf des Umsatzes bzw. der Monomerkonzentration ( $\ln(M_0/M_t)$ ) mit der Zeit und eine gute Übereinstimmung von theoretisch errechnetem und experimentell erhaltenem Molekulargewicht einhergehend mit einer niedrigen Polydispersität zeichnen einen solchen kontrollierten Polymerisationsprozess aus.

#### *Poly(2-vinylpyridin)-Homopolymere*

Um solche Bedingungen für die Polymerisation von 2-Vinylpyridin zu erhalten, wurden kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen (90 °C, 110 °C, 130 °C) durchgeführt.<sup>214</sup> Der Zusatz von Acetanhydrid sollte zu einer beschleunigten Reaktionsgeschwindigkeit führen, ohne die Polydispersität der Polymere negativ zu beeinflussen.<sup>215</sup>

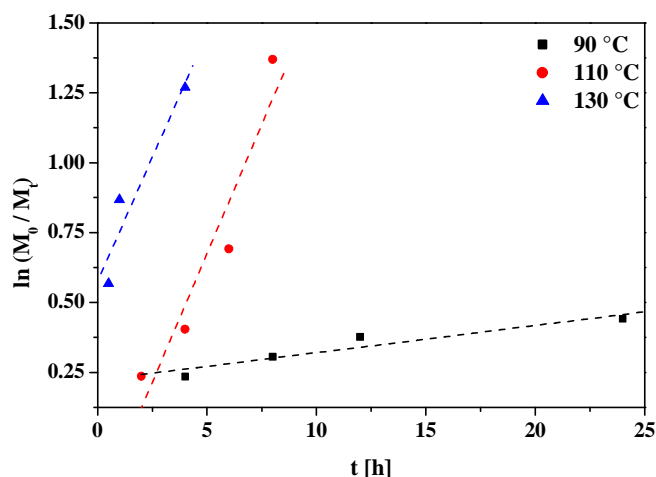


Abbildung 72: Charakterisierung der P2VP-Kinetik: Entwicklung der Monomerkonzentration ( $\ln(M_0/M_t)$ ) in Abhängigkeit von der Zeit  $t$

Die zeitabhängige Entwicklung der Monomerkonzentration gibt erste Anhaltspunkte darüber, wie gut eine Polymerisation kontrolliert werden konnte (s. Abbildung 72). Dabei zeigen alle Kurven einen nahezu linearen Verlauf mit unterschiedlichen Anstiegen. Bei niedrigen Temperaturen (90 °C) steigt nach einer Induktionsperiode von 4 h der Umsatz nur schwach an und erreicht selbst nach 24 h Polymerisationszeit nur einen Wert von ~ 36 %. Die höhere Reaktionstemperatur (130 °C) dagegen führt zu einer starken Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einem steilen Anstieg des Umsatzes. Bereits nach 30 min wird ein Monomerumsatz von ~ 43 % erreicht. Nach 4 h ist das Reaktionsgemisch vollständig erstarrt. Bei 110 °C dagegen wurde bereits nach 2 h Polymer erhalten (21 % Umsatz). Das vollständige Erstarren der Reaktionsmischung wurde nach 8 h bei einem Umsatz von ~ 75 % erreicht.

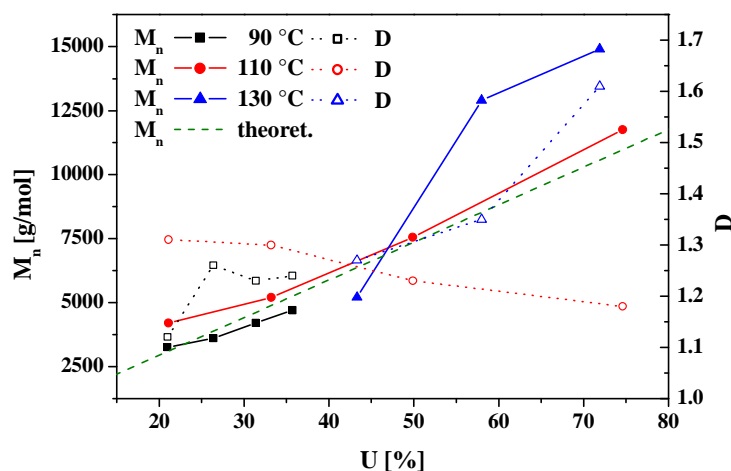


Abbildung 73: Charakterisierung der P2VP-Kinetik: Molekulargewicht  $M_n$  und Polydispersität  $D$  in Abhängigkeit vom Umsatz

In Abbildung 73 sind der Verlauf von Molekulargewicht und Polydispersität mit dem Umsatz für die verschiedenen Temperaturen dargestellt. Wie, aufgrund der niedrigen Umsätze bei 90 °C Reaktionstemperatur, zu erwarten gewesen, wurden Polymere mit niedrigen Molekulargewichten aber auch Polydispersitäten von  $D < 1,3$  erhalten. Die Molekulargewichte steigen nahezu linear, weichen aber vermehrt von den theoretisch möglichen Werten ab. Unter den Bedingungen von 110 °C konnten Polymere über einen großen Molekulargewichtsbereich erhalten werden. Das fast lineare Verhalten über dem Umsatz folgt den Theoriewerten. Die stets geringfügig höheren Werte deuten auf eine geringere Initiatoreffektivität hin als theoretisch möglich. Bei der gleichen Monomermenge führt eine reduzierte Anzahl an aktiven Initiator-molekülen zu höheren Molekulargewichten der Polymere. Die niedrigen Werte der Polydispersität sinken mit steigendem Umsatz von  $D = 1,31$  auf  $D = 1,18$ , was für einen kontrolliert radikalischen Prozess charakteristisch ist. Die höchste Polymerisationstemperatur von 130 °C führte zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten und gleichzeitig erhöhten Polydispersitäten ( $D < 1,6$ ). Bereits aus dem Verlauf des Umsatzes ist zu erkennen, dass die Reaktion keiner Kontrolle mehr unterliegt und durch die hohe Temperatur zu stark beschleunigt wurde. Die erhaltenen Molekulargewichte weichen in einem nicht-linearen Anstieg stark von den Theoriewerten ab.

Aufgrund der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von 2VP kann geschlussfolgert werden, dass gut kontrollierbare P2VP-Polymere bei einer Temperatur von  $T = 110$  °C erhalten werden. Unter den Bedingungen höherer bzw. niedrigerer Temperaturen verläuft die Reaktion entweder zu schnell oder zu langsam, um über einen weiten Bereich kontrolliert werden zu können.

Da die Polydispersitäten bei 110 °C mit Werten von  $D < 1,3$  trotz hoher Ausbeuten sehr moderat ausfallen und das Molekulargewicht gut einstellbar ist, wurden die notwendigen P2VP-Makroinitiatoren bei dieser Temperatur hergestellt.

Analog zu den PEG-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren sollten P2VP-Makroinitiatoren mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol bzw. 2.000 g/mol zur Blockcopolymerbildung genutzt werden. Die Reaktionsmischungen wurden bis zum Erstarren bei 110 °C belassen.

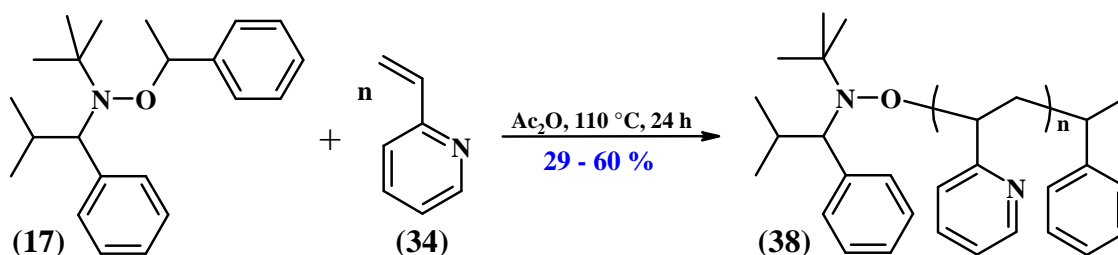


Abbildung 74: Darstellung der P2VP-Homopolymere (40)

In Tabelle 21 sind charakteristische Parameter der Reaktion zusammengefasst. Das angestrebte Molekulargewicht von 550 g/mol führt zu einer geringen Ausbeute ( $\eta = 29\%$ ) nach 24 h Reaktionszeit. Die gegenüber der Theorie um mehr als das Doppelte erhöhte Blocklänge lässt ebenfalls auf eine geringere Initiatoreffektivität schließen. Da es sich bei 550 g/mol lediglich um ein oligomeres P2VP handelt, ist eine solche Polymerisation schwer einstellbar.

Tabelle 21: Reaktionsparameter der Synthese von P2VP (38) mit dem Initiator (17) durch NMRP

|                          | Zeit | Ausbeute | $M_n^{1)}$  | $D^{1)}$ |
|--------------------------|------|----------|-------------|----------|
| <b>P2VP 550 (40-A)</b>   | 24 h | 29 %     | 1.300 g/mol | 1,18     |
| <b>P2VP 2.000 (40-B)</b> | 21 h | 60 %     | 2.250 g/mol | 1,17     |

<sup>1)</sup> bestimmt mittels GPC in THF mit PS-Kalibrierung

Bei angestrebten 2.000 g/mol stimmt das erhaltene Molekulargewicht sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Die Abweichung beträgt nur 12,5 %. Auch die Ausbeute konnte auf 60 % erhöht werden. Beide Polymere zeigen eine niedrige Polydispersität.

#### *Poly(N-isopropylacrylamid)-Homopolymere*

Die kinetischen Untersuchungen der NMRP von NIPAAm wurden in Diphenylether (DPE) als Lösungsmittel bei 110 °C und 130 °C durchgeführt. DPE sollte als Lösungsmittel mit kleiner Radikalübertragungskonstante getestet werden.

Bei 110 °C konnte nach einer Reaktionszeit von 72 h nur ein Umsatz von 4,5 % erreicht werden. Die Temperatur ist zur Polymerisation von NIPAAm zu niedrig.

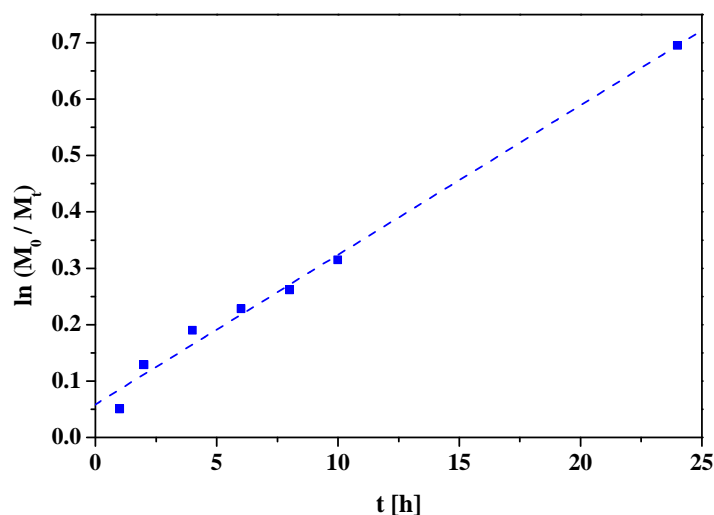


Abbildung 75: Charakterisierung der PNIPAAm-Kinetik: Entwicklung der Monomerkonzentration ( $\ln(M_0/M_t)$ ) in Abhängigkeit von der Zeit  $t$

Die Polymerisation bei 130 °C verlief ohne Induktionsperiode. Nach 1 h beträgt der Umsatz bereits 4,9 %, der nach 24 h einen Wert von 50,1 % erreicht.

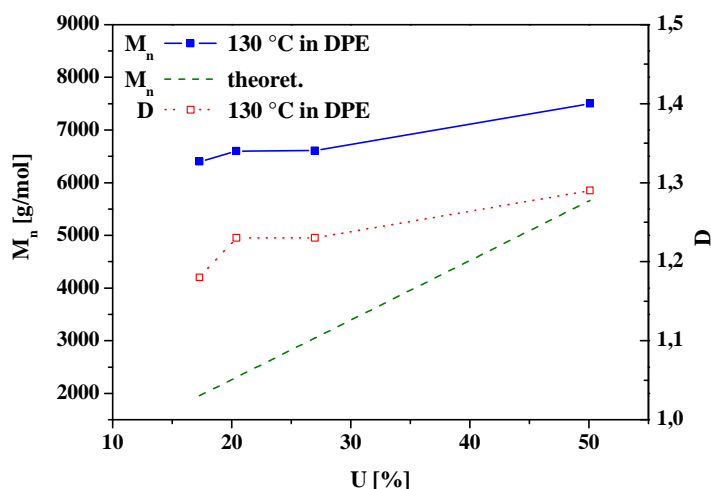


Abbildung 76: Charakterisierung der PNIPAAm-Kinetik: Molekulargewicht  $M_n$  und Polydispersität  $D$  in Abhängigkeit vom Umsatz

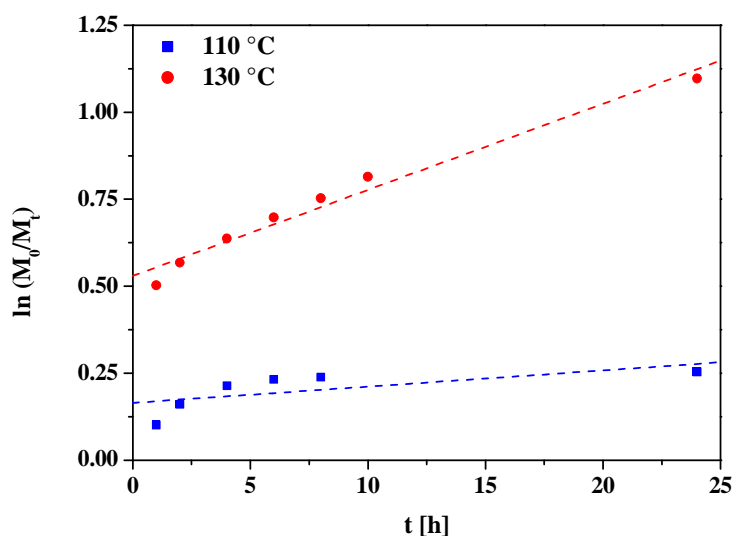
Die Molekulargewichte der PNIPAAm-Polymere ändern sich in Abhängigkeit vom Umsatz nur gering und liegen weit oberhalb der theoretisch errechneten Werte und deuten auf eine sehr ineffiziente Initiierung der Polymerisation hin. Die Polydispersität steigt mit dem Umsatz leicht, was für einen kontrollierten Prozess untypisch ist, bleibt aber mit Werten von  $D < 1,3$  relativ niedrig.

Mit Reaktionstemperaturen um 130 °C sollten PNIPAAm-Polymere mit niedrigen Polydispersitäten herstellbar sein, deren Molekulargewichte aber nur bedingt eingestellt werden können. Das Lösungsmittel Diphenylether hat zudem den Nachteil, dass es erst oberhalb von Raumtemperatur schmilzt. Ein Einfrier-Auftau-Zyklus mit der Reaktionsmischung führte zu

Schwierigkeiten, da der Diphenylether leicht erwärmt werden muss, um das Monomer zu lösen. Zur Blockbildung wurde deshalb auf DMF ausgewichen, das in der CRP bereits als Lösungsmittel verwendet wird.

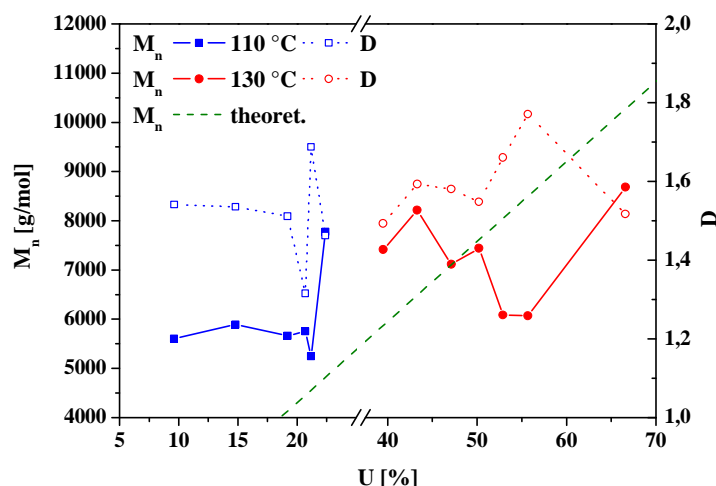
*Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat)-Homopolymere*

Die kinetischen Untersuchungen zur Polymerisation von DMAEMA wurden in Substanz bei Reaktionstemperaturen von 110 °C und 130 °C durchgeführt.



**Abbildung 77: Charakterisierung der PDMAEMA-Kinetik: Umsatz U in Abhängigkeit von der Zeit t**

Für beide Polymerisationstemperaturen konnte kein linearer Verlauf der Monomerkonzentration mit der Zeit beobachtet werden. Bei 110 °C steigt der Umsatz ohne Induktionsperiode zunächst schnell an und bleibt nach einer Zeit von 6 h nahezu unverändert bei Werten um 21 %. Die Temperaturerhöhung auf 130 °C führte zu stark gestiegenen Umsätzen. Bereits nach 1 h werden 39,5 % erhalten, was für ein extrem hohe Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine nicht kontrollierbare Reaktion spricht.



**Abbildung 78: Charakterisierung der PDMAEMA-Kinetik: Molekulargewicht  $M_n$  und Polydispersität  $D$  in Abhängigkeit vom Umsatz**

Die Entwicklung der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit vom Umsatz zeigt, dass die Polymerisation für keine der gewählten Bedingungen kontrolliert verläuft. Die Molekulargewichte unterliegen starken Schwankungen und keiner erkennbaren Tendenz. Die Abweichung zwischen den errechneten und den gemessenen Werten ist sehr groß. Die Polydispersitäten der Polymere schwanken zwischen  $D = 1,2 - 1,8$ . Eine kontrollierte NMRP von DMAEMA mit dem Initiator St-TIPNO ist unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Als Ursache wird in der Literatur eine Disproportionierung des wachsenden Polymerradikals unter H-Abstraktion und Bildung des Hydroxylamins beschrieben.<sup>92</sup>

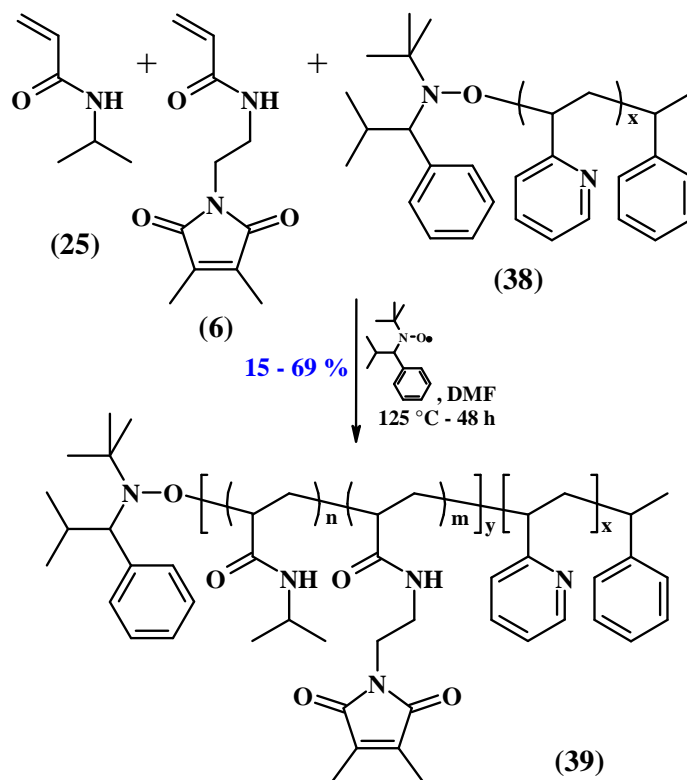
#### 4.2.3.2 Blockcopolymere

Ziel der Synthese der verschiedenen Blockcopolymere war es, aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung Einfluss auf das Löslichkeits- und Quellverhalten, sowie die Mikrophasenseparation der Polymere zu nehmen. Die hergestellten Blockcopolymere enthalten einen pH-sensitiven Teil (P2VP) und einen temperatur-sensitiven Block (PNIPAAm). Durch dieses besondere Eigenschaftsprofil stehen die Blockcopolymere speziellen Anwendungen im sensorischen oder aktorischen Bereich zur Verfügung.



*Poly-(2-Vinylpyridin)-block-Poly-(N-Isopropylacrylamid-co-Dimethylmaleinimidacrylamid)-Copolymere*

Ausgehend von den bereits synthetisierten P2VP-Makroinitiatoren wurden die Blockcopolymere mit NIPAAm und DMIAAm hergestellt. Die Reaktion wurde bei 135 °C für die Dauer von 48 h in DMF durchgeführt.



**Abbildung 79: Darstellung der P2VP-*b*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Blockcopolymere**

Die Verwendung der P2VP-Makroinitiatoren führte zur Bildung von Blockcopolymeren mit NIPAAm und DMIAAm. Dabei konnte die Polymerzusammensetzung über einen breiten Bereich variiert werden (Tabelle 22). In der Literatur wurde die Darstellung solcher P2VP-*b*-PNIPAAm-Copolymere bisher noch nicht beschrieben.

Die erhaltenen Ausbeuten unterliegen starken Schwankungen. Alle Polymere wurden nach der Synthese einer Dialyse in THF unterzogen, um unreaktives P2VP abzutrennen. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass nicht nur die „toten“ P2VP-Ketten, sondern auch Blockcopolymer entfernt und damit die Ausbeute unterschiedlich stark beeinflusst wurde. Die Trennung mittels Dialyse in Makroinitiator und Blockcopolymer hat nur unzureichend stattgefunden.

**Tabelle 22: Charakterisierung der synthetisierten Blockcopolymeren P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)**

| Zusammensetzung <sup>1)</sup>   | $\eta$<br>[%] | $M_n$ <sup>2)</sup><br>(GPC)<br>[g/mol] | $D$ <sup>2)</sup><br>(GPC) | $T_{krit}$ <sup>3)</sup><br>(DSC)<br>[°C] | $T_g$ <sup>4)</sup><br>(DSC)<br>[°C] |
|---|---------------|---|----------------------------|---|--------------------------------------|
| P2VP <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>43</sub> <sup>9,9</sup>      | 15            | 32.200                                  | 3,78                       | 27,2                                      | 134,0                                |
| P2VP <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>42</sub> <sup>5,2</sup>      | 22            | 156.000                                 | > 4                        | 27,4                                      | 132,6                                |
| P2VP <sub>21</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>88</sub> <sup>11,6</sup>     | 59            | 35.500                                  | > 4                        | 26,6                                      | 136,6                                |
| P2VP <sub>82</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>182</sub> <sup>6,3 a)</sup>  |               | 31.300                                  | 2,44                       | 21,3*                                     | 97,2 / 138,4                         |
| P2VP <sub>114</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>145</sub> <sup>8,6 a)</sup> |               | 18.300                                  | 2,04                       | 20,8*                                     | 93,4 / 139,2                         |

a) synthetisiert im Rahmen der Diplomarbeit von Cathrin Corten, TU Dresden

1) bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und UV/VIS-Spektroskopie

2) bestimmt mittels GPC in DMF mit PS-Kalibrierung

3) bestimmt mittels DSC (c = 5 wt% in H<sub>2</sub>O), \* pH = 4

4) bestimmt mittels DSC

Die GPC-Analyse hat ergeben, dass die Blockbildung keiner guten Kontrolle unterlag, da nur Polydispersitäten von  $D > 2$  erreicht werden konnten. Teilweise liegen sehr breite und multimodale Verteilungen vor, was auf Kettenübertragungsreaktionen während der Polymerisation hindeutet.<sup>76</sup> Bisher konnte noch nicht geklärt werden, warum die Qualität der Polymere so stark variiert, obwohl sie bei parallel durchgeführten Versuchen entweder in einem Ölbad (Temperatur = konst.) oder aus einer P2VP-Charge (Makroinitiatoreffektivität = konst.) hergestellt wurden.

Die Phasenübergangstemperatur der Polymere wird nicht nur vom Chromophorgehalt, sondern auch von den Blocklängen und dem Blocklängenverhältnis beeinflusst. Kritische Temperaturen zwischen 20 °C und 30 °C sind typisch für PNIPAAm-Copolymere. Die Polymere mit den längeren P2VP-Blöcken (n = 82; 114) sind nicht mehr in reinem Wasser (pH = 6) löslich, sondern benötigen pH-Werte im sauren Bereich (pH = 4) zum Lösen. Der stärkere Einfluss des P2VP-Blockes ist hier bereits erkennbar, da die anderen Polymere sich problemlos in Wasser lösen.

Die Blockcopolymeren mit den längeren P2VP-Blöcken (n = 82; 114) zeigen zwei Glasübergangstemperaturen. Für diese Polymere kann eine Mikrophasenseparation im Polymerfilm erwartet werden, obwohl die Kettenbeweglichkeit aufgrund der hohen Glasübergangstemperaturen eingeschränkt ist. Der Glasübergang der Blockcopolymeren mit kleinerem P2VP-Teil liegt mit durchschnittlich 134,4 °C im Bereich von PNIPAAm-Copolymeren.

Es ist gelungen, mit Hilfe der NMRP P2VP-*b*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Blockcopolymeren mit variierender Zusammensetzung herzustellen. Die Polymere enthalten einen pH-sensitiven P2VP-Block und einen temperatur-sensitiven PNIPAAm-Block, der gleichzeitig photoreaktive

Gruppen für eine Photovernetzung trägt. Die Ergebnisse der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Blockcopolymeren lassen einen Einfluss der Poly(2-Vinylpyridin)-Komponente auf die Eigenschaften der Polymere erwarten. Das multi-sensitive Verhalten der Polymerfilme wird mittels SPR-Spektroskopie (s. Kapitel 4.3.3) untersucht. Die Mikrophaseseparation soll durch TEM-Aufnahmen visualisiert werden (s. Kapitel 4.3.5).

### 4.3 Charakterisierung der Quelleigenschaften der Polymerfilme

Einen großen Bereich dieser Arbeit stellte die Charakterisierung der Quelleigenschaften der synthetisierten Polymere in dünnen Filmen dar. Die in die Polymere eingebauten UV-aktiven DMI-Gruppen ermöglichen die Herstellung von dünnen Hydrogelschichten. Die in die Polymere eingebrachten Sensitivitäten sollten dabei erhalten bleiben und an den Polymerfilmen nachgewiesen werden.

Aus den löslichen Polymeren können mittels Rotationsbeschichtung homogene Polymerfilme variierender Schichtdicke (abhängig von der Polymerkonzentration) präpariert werden. Die anschließende UV-Bestrahlung fixiert bei Verwendung des Haftvermittlers die Schicht auf dem Substrat und führt zu einem vernetzten und damit quellfähigem Polymerfilm.

Zunächst war es notwendig, die Effektivität der UV-Vernetzung zu untersuchen und die Polymerfilme auf ihre Strukturierbarkeit mit dieser Methode zu testen. Die erhaltenen dünnen Hydrogelschichten sollten dann auf ihr sensitives Quellverhalten untersucht werden. Hier stellte die SPR-Spektroskopie die Methode der Wahl dar, um temperatur- und pH-abhängige Quellungsmessungen durchführen zu können. Für dünnere Polymerfilme wurde die Ellipsometrie als Charakterisierungsmethode erprobt.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden angefertigt, um Hinweise für eine erfolgte Mikrophasenseparation der Blockcopolymerfilme zu erhalten.

#### 4.3.1 UV-Vernetzung

Die Vernetzung von Polymeren mit eingebauten DMI-Einheiten erfolgt durch die Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>167</sup> Um einen dreidimensional vernetzten Polymerfilm zu erhalten, muss das verwendete Polymer mindestens vier DMI-Gruppen enthalten. Anderenfalls bilden sich nur lösliche Oligomere. Die Extraktion der Polymerfilme nach der Belichtung entfernt nicht-vernetzte Bestandteile. Bei zu geringer Anzahl an DMI-Gruppen führt dies zum vollständigen Auflösen der Polymerschicht. Die Optimierung der Belichtung wurde in Experimenten der Arbeitsgruppe bereits durchgeführt.<sup>15</sup>

Die Photovernetzungsreaktion wurde bereits mittels ATR-FTIR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>15</sup> Dabei konnte beobachtet werden, dass die Vibrationsbande bei  $742\text{ cm}^{-1}$  durch den Verbrauch der C=C-Doppelbindung und der damit einhergehenden Zerstörung der Konjugation der Carbonyl-Einheiten stark abnimmt. Gleichzeitig entsteht eine einzelne Bande bei  $759\text{ cm}^{-1}$ , was für die Bildung eines definierten Produktes spricht. Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass unabhängig vom Chromophorgehalt nach ca. 10 min Bestrahlung ein fast vollständiger Umsatz erreicht wird.

Der komplette Verbrauch der DMI-Gruppen nach der Belichtung konnte mittels UV/VIS-Spektroskopie erneut nachgewiesen werden. Dafür wurde eine dünne Polymerschicht auf einen Quarzträger aufgebracht und vor und nach der Belichtung vermessen. Abbildung 80 zeigt den Verlauf der UV/VIS-Spektren.

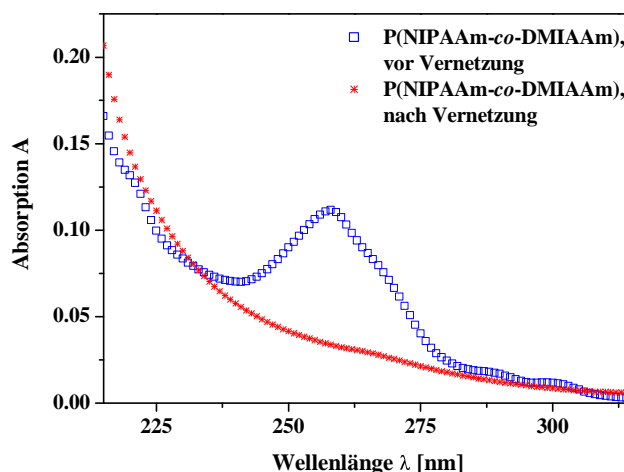
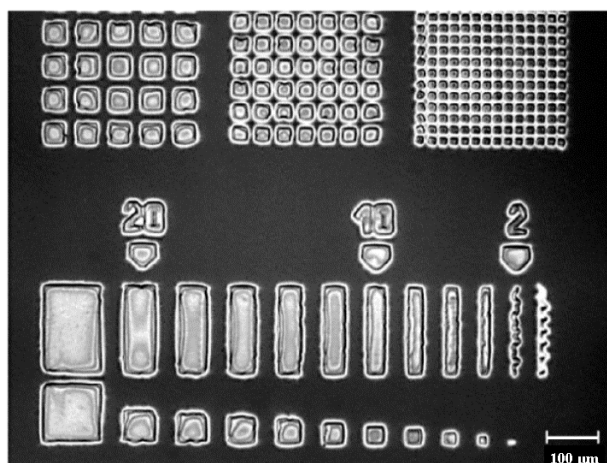


Abbildung 80: Reaktionskontrolle der UV-Vernetzung eines Polymerfilmes mittels UV/VIS-Spektroskopie

Die Absorptionsbande des Chromophors ( $\lambda = 240 - 275\text{ nm}$ ) geht durch die Vernetzungsreaktion verloren, die Doppelbindung des Chromophors hat unter UV-Lichteinwirkung reagiert.

#### 4.3.2 Strukturierbarkeit

Es ist bereits bekannt, dass Polymere mit DMI-Gruppen durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt werden können, um so in einem Positivverfahren Strukturen zu erzeugen.<sup>209</sup>



**Abbildung 81: erzeugte Strukturen durch UV-Bestrahlung mit Maske einer P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Schicht**

Diese Methode hat den Nachteil, dass verhältnismäßig große Mengen an Polymer verbraucht werden, um den Film herzustellen. Durch die Belichtung mittels Maske werden nur die bestrahlten Teile vernetzt. Von allen unbelichteten Stellen wird das Polymer nach der Vernetzung gewaschen und geht verloren.

Eine Alternative zu dieser Methode stellt das „Schreiben“ von Strukturen dar, das den Druckprozessen auf Papier nachempfunden ist. Dabei wird die gewünschte Struktur wie mit einem Tintenstrahldrucker (Inkjet-Printing) aus der Polymerlösung auf die Oberfläche gedruckt oder durch das Aufbringen der Polymerlösung wie mit einem Stift (Dip-pen-Nanolithographie) erzeugt.<sup>223</sup> Um zu zeigen, dass die DMI-Polymere für diese Methoden ebenfalls geeignet sind, wurden erste Tests durchgeführt. Dazu wurde die Polymerlösung mit einem speziellen Druckstift mit einer  $\mu\text{m}$ -Spitze ( $d = 200 \mu\text{m}$ ) punktuell auf eine Goldoberfläche aufgebracht, getrocknet und anschließend belichtet. Nicht vernetzte Bestandteile wurden durch die Extraktion mit Wasser entfernt und die Strukturen erneut getrocknet.

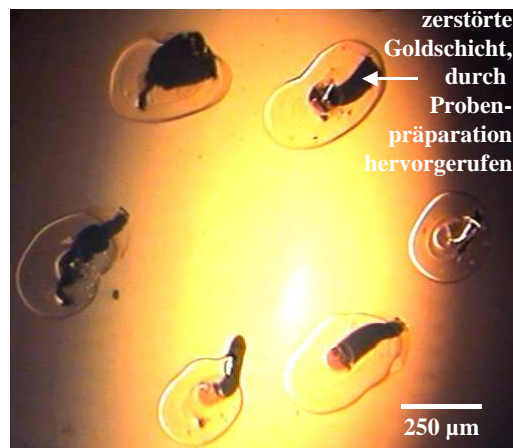


Abbildung 82: gedruckte Polymerdots von  $P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$  (Lichtmikroskopaufnahme)

Durch diese vereinfachte Variante konnten Polymer-Dots mit Durchmessern im Bereich von  $d \sim 250 \mu\text{m}$  erzeugt werden. Die Höhe dieser Dots wurde mittels AFM bestimmt, in dem das Profil Gold-Schicht – Polymer vermessen wurde.

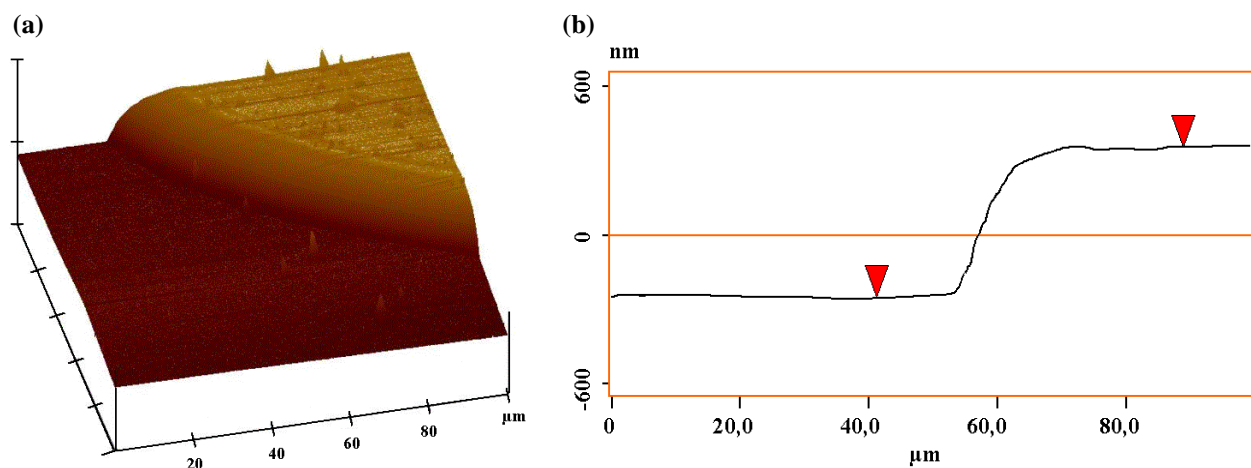


Abbildung 83: (a) 3D-AFM-Bild und (b) Profil-Scan eines gedruckten Polymer-Dots von  $P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$

Es wurden durchschnittliche Höhen von  $h = 600 - 750 \text{ nm}$  gemessen, wobei jeder Dot für sich gleichmäßig hoch ist.

Diese ersten Tests zeigen, dass es möglich ist, mit DMI-Photopolymeren Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich durch „Schreiben“ mit der Polymerlösung zu erzeugen. Eine Optimierung des Druckprozesses sollte die Strukturierungsmöglichkeiten bzgl. Größe, Form und Gleichmäßigkeit erweitern.

### 4.3.3 „Surface Plasmon Resonance“-Spektroskopie

Das Quellverhalten von Bulk-Gelen kann mit der optischen Mikroskopie oder durch gravimetrische Methoden charakterisiert werden. Verringert sich die Dimension der Gele in den unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich bis hin in den nm-Bereich versagen diese Techniken. Die Untersuchung der Quelleigenschaften in dünnen Schichten erfordert die Anwendung neuer Methoden.

Die Quellungsmessungen dünner Polymerfilme wurden in dieser Arbeit mit der kombinierten Methode aus „Surface Plasmon Resonance“-Spektroskopie (SPR) und „Optical Waveguide“-Spektroskopie (OWS) durchgeführt.<sup>15</sup> Sind die Polymerfilme dick genug, um als planarer Wellenleiter zu fungieren, geht die Methode der SPR-Spektroskopie in die der Optischen Wellenleiter-Spektroskopie (OWS) über. Unter Benutzung des gleichen Gerätes können beide Methoden angewandt werden. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird im Folgenden stets von der SPR-Spektroskopie gesprochen, obwohl im Modus der OWS gemessen wurde.

Die Vorbereitung der SPR-Substrate und die Präparation der Polymerfilme sind in Abbildung 84 und Abbildung 85 schematisch dargestellt.

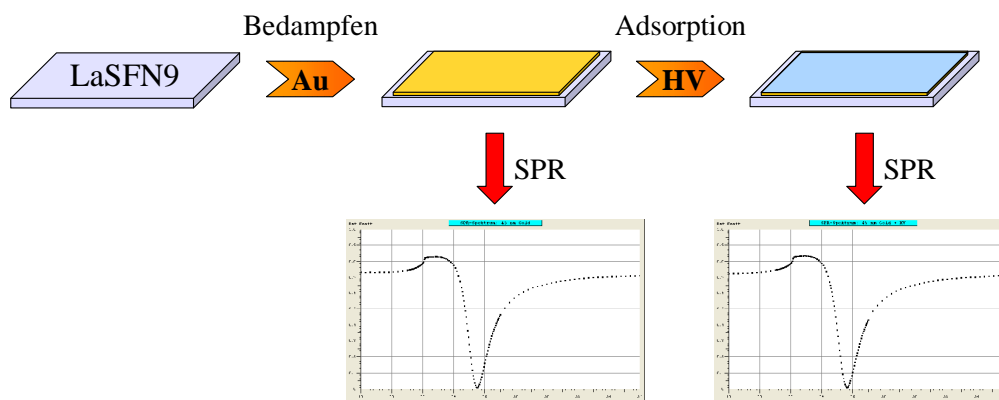
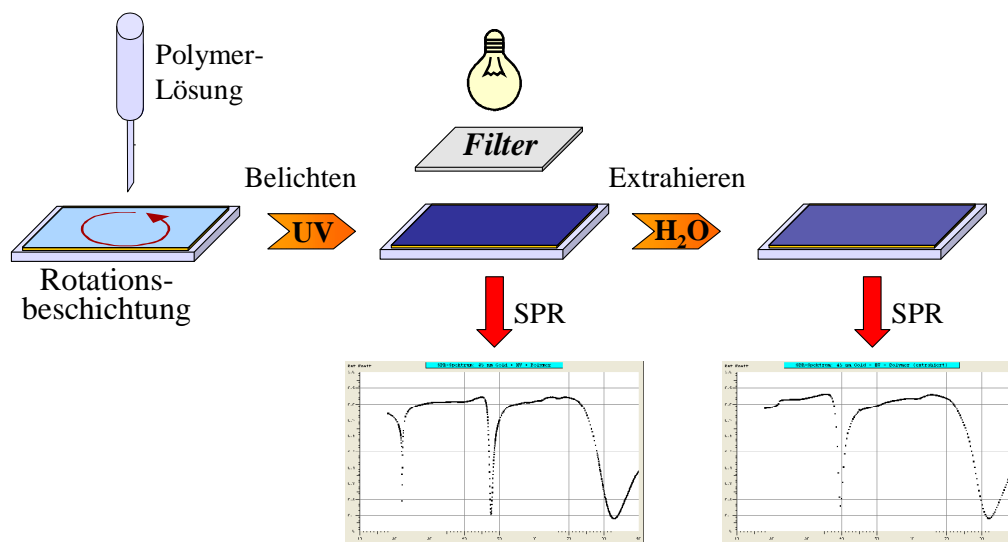


Abbildung 84: Vorbereitung der SPR-Substrate

Sowohl nach dem Bedampfen des Glaträgers mit  $\sim 45$  nm Gold, als auch nach der Adsorption des Haftvermittlers wurden winkelabhängige SPR-Spektren aufgenommen. Diese Daten dienen als Grundlage für die späteren Berechnungen der Polymerschichtdicken.



**Abbildung 85: Präparation der Polymerfilme**

Die Polymerlösung wurde mittels Rotationsbeschichtung auf die präparierte Goldoberfläche aufgebracht, die erhaltene Schicht mit UV-Licht bestrahlt und extrahiert, um noch lösliche Bestandteile aus der Schicht zu entfernen. Die aufgenommenen SPR-Spektren geben Auskunft über die Trockenschichtdicke und die Menge an nicht-vernetztem Polymer.

Um die temperatur- und pH-abhängige Quellung der synthetisierten Blockcopolymeren vergleichen zu können, wurde zunächst das Quellverhalten des statistischen Copolymeren aus NIPAAm und dem Chromophor DMIAAm in dünnen Schichten mittels der SPR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurden temperatur-abhängige Messungen im Bereich von ca. 10 °C bis 60 °C bei drei verschiedenen pH-Werten (pH = 2; 6; 10), pH-abhängige Messungen (pH = 2 – 13) und salzkonzentrationsabhängige Messungen ( $c_{NaCl} = 10^{-4} - 10^0$  mol/l) bei Temperaturen unterhalb ( $\sim 15$  °C) und oberhalb ( $\sim 50$  °C) der Phasenübergangstemperatur durchgeführt. Diese Messungen konnten dann auf die verschiedenen Blockcopolymeren ausgedehnt werden.

Im Folgenden wird exemplarisch die Vorgehensweise der Aufnahme und Auswertung der SPR-Spektren für die temperatur-abhängige Messung bei pH = 6 des statistischen Copolymeren P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup> dargestellt. Alle Messungen wurden entsprechend vorgenommen und ausgewertet.

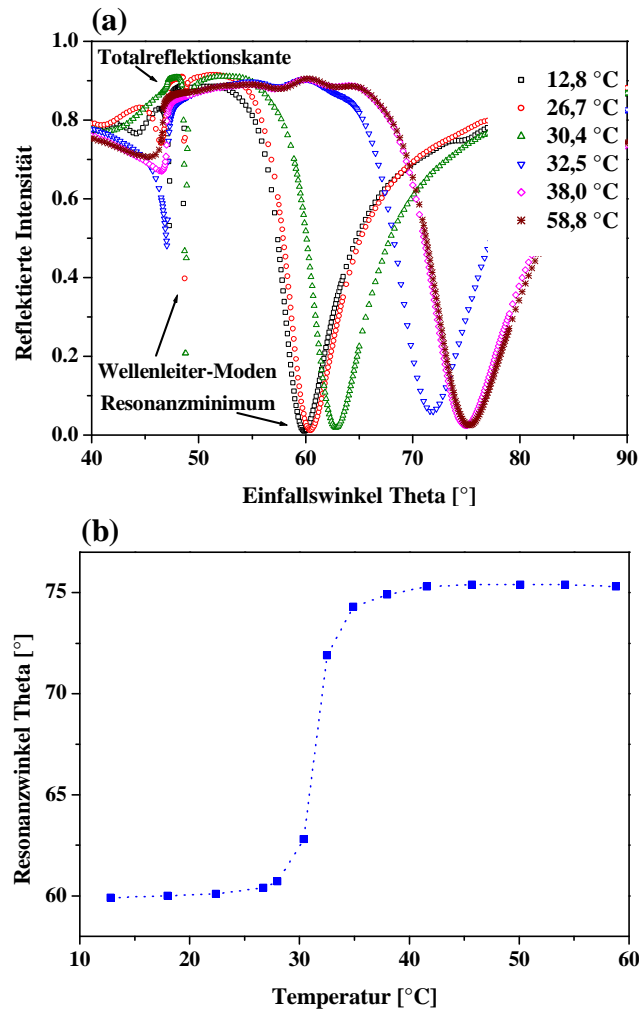
#### 4.3.3.1 Auswertung der SPR-Messungen

Für eine Polymerschicht mit LCST-Verhalten wird bei der temperatur-abhängigen Quellung bei pH = 6 eine sprunghafte Änderung des Quellungsgrades von hohen Werten bei kalten



Temperaturen zu niedrigen Werten bei höheren Temperaturen erwartet. Entsprechend sollten sich die SPR-Spektren mit der Temperatur ebenfalls verändern.

Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 60 °C in Abständen von ~ 3 K durchgeführt. Der pH-Wert betrug  $\text{pH} = 6,02$ .



**Abbildung 86: temperatur-abhängige Quellungsmessung bei  $\text{pH} = 6$ : (a) Spektren und (b) Resonanzminimum**

Die Spektren [Abbildung 86 (a)] zeigen bei niedrigen Temperaturen zwei Wellenleitermoden, die sich während des Entquellens durch die sinkende Schichtdicke umwandeln, bis im entquollenen Zustand nur noch die Totalreflexionskante vorhanden ist. Das Minimum verschiebt sich über einen großen Winkelbereich von fast 15 °Theta und wandert mit einem scharfen Sprung von 59,9 °Theta auf 74,4 °Theta [Abbildung 86 (b)]. Die aufgenommenen Spektren wurden hinsichtlich der Schichtdicke und dem Brechungsindex der Schicht ausgewertet (Programm WINSPALL 2.1).

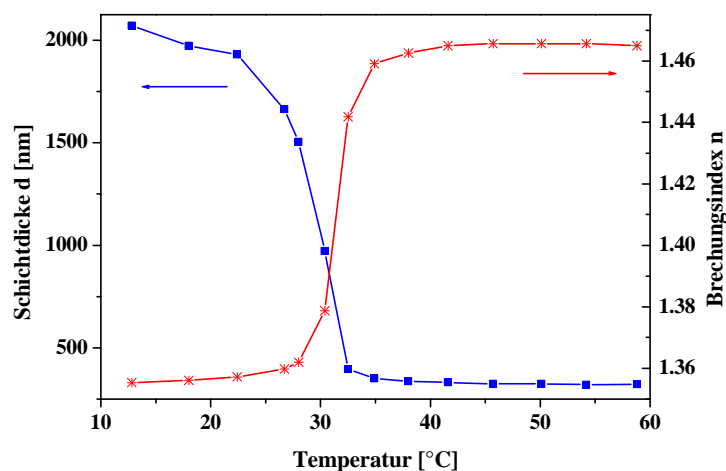


Abbildung 87: Schichtdicke und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur bei pH = 6

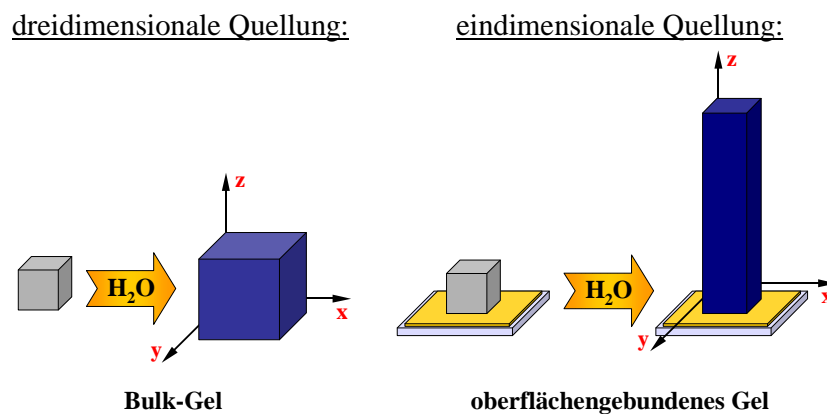
Schichtdicke und Brechungsindex zeigen einen sehr scharfen und sprunghaften Übergang innerhalb eines engen Temperaturbereiches von  $\sim 5$  K. Der Brechungsindex weist jeweils vor und nach dem Sprung konstante Werte auf, wogegen die Schichtdicke anfangs stetig sinkt und erst nach dem Übergang ein Plateau bildet.

Diese Kurven zeigen exemplarisch das allgemeine Quellverhalten dünner Polymerschichten mit LCST-Verhalten. Unterhalb der kritischen Temperatur liegt der Polymerfilm gequollen vor. Das aufgenommene Wasser bewirkt eine hohe Schichtdicke, aber einen niedrigen Brechungsindex, da die Polymerfraktion in einem gequollenen Gel gering ist. Eine Temperaturerhöhung bis zur kritischen Temperatur führt zum plötzlichen Entquellen und führt zu einer (im Idealfall) sprunghaft sinkenden Schichtdicke durch die Abgabe des Wassers und einen stark ansteigenden Brechungsindex, da die Polymerfraktion im Gel steigt. Oberhalb des Phasenübergangs liegt die Schicht entquollen vor. Dieser Zustand wird durch eine geringe Schichtdicke und einen hohen Brechungsindex charakterisiert. Beide Parameter laufen meist in Plateaus aus. Der Wendepunkt der Kurven stellt die mit SPR-Spektroskopie ermittelte Phasenübergangstemperatur dar.

Bei bekannter Trockenschichtdicke kann für jede Temperatur das Quellverhältnis  $d/d_0$  errechnet werden. Ist ebenfalls der lineare Zusammenhang zwischen Brechungsindex einer Polymerlösung und deren Polymerfraktion  $\Phi_P$  bekannt, kann aus dem ermittelten Brechungsindex die Polymerfraktion und daraus der Volumenquellungsgrad als Reziprokwert berechnet werden. Für PNIPAAm ist ein solcher Zusammenhang in der Literatur beschrieben, der experimentell bestätigt werden konnte.<sup>217</sup> Mit Hilfe dieser beiden Parameter können Aussagen über das Quellverhalten der Polymerfilme getroffen werden.

### 4.3.3.2 Allgemeines Quellverhalten

Da die untersuchten Gele an eine Oberfläche angebunden sind, ist die Quellung parallel zur Oberfläche (x- und y-Richtung) gegenüber frei quellenden Bulk-Gelen eingeschränkt (Abbildung 88). Die Quellung findet hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) statt. Werden das Quellverhältnis  $d/d_0$ , das nur die Quellung in z-Richtung berücksichtigt, und der Volumenquellungsgrad  $Q_v$ , der alle drei Dimensionen der Quellung beinhaltet, miteinander verglichen, können Aussagen über ein isotropes oder anisotropes Quellverhalten getroffen werden.



**Abbildung 88: Anisotrope Quellung: schematische Darstellung**

Bei einer isotropen Quellung beträgt das Quellverhältnis ca.  $\sqrt[3]{Q_v}$  des Volumenquellungsgrades, da die Quellung nur eindimensional betrachtet wird, aber in alle drei Richtungen gleichmäßig auftritt. Stimmen Quellverhältnis und Volumenquellungsgrad überein, bedeutet das, dass die eindimensionale Quellung in z-Richtung die einzige Quellungsrichtung darstellt. Die Quellung verläuft anisotrop.

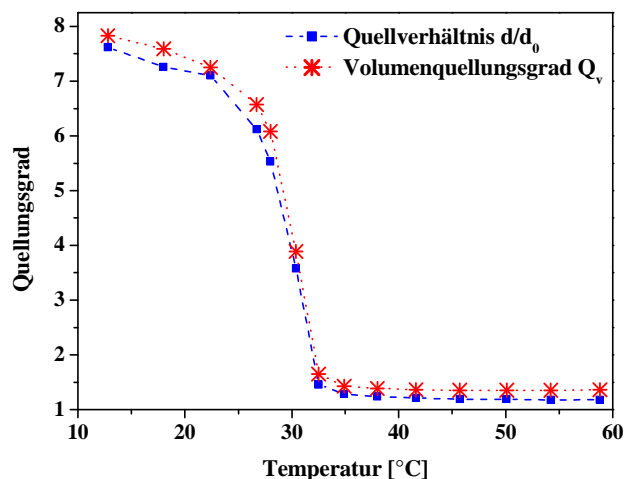


Abbildung 89: Anisotrope Quellung: Vergleich von Quellverhältnis  $d/d_0$  und Volumenquellungsgrad  $Q_v$  für die temperatur-abhängige Messung von  $P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$  bei  $pH = 6$

Da im Realfall die Quellung in x- und y-Richtung trotz Oberflächenanbindung geringfügig stattfindet, treten leichte Abweichungen zwischen Quellverhältnis und Volumenquellungsgrad auf. Das Quellverhältnis bleibt dabei kleiner als der Volumenquellungsgrad, da einige Quellungsanteile durch die parallele Quellung verloren gehen. Abbildung 89 zeigt den Vergleich zwischen Quellverhältnis und Volumenquellungsgrad von  $P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$  bei  $pH = 6$ . Die Parameter stimmen sehr gut miteinander überein, wobei das Quellverhältnis geringfügig kleinere Werte aufweist.

Dieser Kurvenverlauf ist exemplarisch für alle vermessenen Proben und wurde in der Literatur bestätigt.<sup>15</sup> Die untersuchten Gele quellen demnach anisotrop senkrecht zur Oberfläche. Bei der weiteren Diskussion der SPR-Messungen wird deshalb nur die Darstellung des Volumenquellungsgrades vorgenommen.

#### 4.3.3.3 Sensitives Quellverhalten

Als Vergleichsprobe für die sensitiven Blockcopolymere wurde das statistische Copolymer  $P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$  als dünne Hydrogelschicht vermessen. Diese Untersuchungen sollten helfen, die Effekte der Blockcopolymerfilme besser analysieren zu können.

$$P(NIPAAm-co-DMIAAm)^{5,9}$$

Da mit den P2VP-Blockcopolymeren eine pH-sensitive Komponente eingebracht wurde, deren Effekt in diesen Polymeren untersucht werden sollte, erfolgte die temperatur-abhängige Messung bei drei verschiedenen pH-Werten im sauren ( $pH = 2$ ), neutralen ( $pH = 6$ ) und im basischen ( $pH = 10$ ) Bereich.

## A) Temperatur-abhängige Quellung:

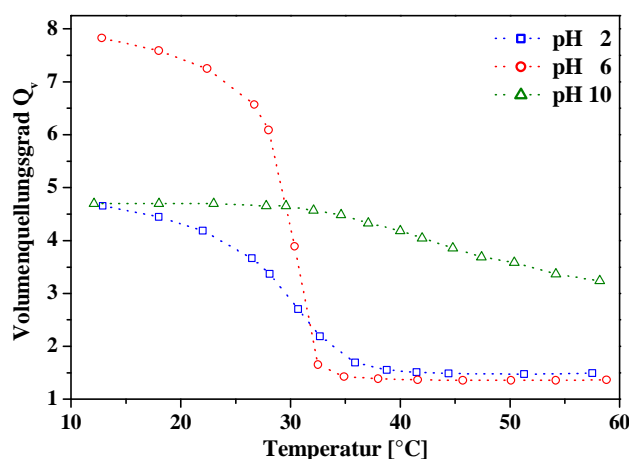


Abbildung 90: Temperatur-abhängige Quellung von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup> bei verschiedenen pH-Werten

Die stärkste Quellung bei niedrigen Temperaturen tritt bei pH = 6 auf. Es werden Quellungsgrade von  $Q_v > 7$  erreicht, die bei weiterer Erwärmung in einem schmalen Temperaturbereich sprunghaft auf Werte von  $Q_v < 1,4$  sinken. Die kritische Temperatur bei pH = 6 beträgt 29,5 °C. Bei pH = 2 und pH = 10 quillt die Schicht im Kalten nicht so stark und erreicht Quellungsgrade um  $Q_v \sim 4,5$ . Die Quellkurve im sauren Medium zeigt ebenfalls einen Sprung und sinkt auf Werte von  $Q_v \sim 1,5$ . Die kritische Temperatur liegt ebenfalls bei 29,5 °C. Im Basischen verzögert sich die Entquellung und tritt nur allmählich ein. Da die Quellungsgrade nicht unter  $Q_v = 3$  sinken, hat das Entquellen in diesem Temperaturbereich nicht vollständig stattgefunden.

Tabelle 23: Charakteristische Werte der Quellkurven bei der temperatur-abhängigen Quellungsmessung von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup>

|                       | pH 2 | pH 6 | pH 10 |
|-----------------------|------|------|-------|
| $Q_v$ (max)           | 4,65 | 7,83 | 4,70  |
| $Q_v$ (min)           | 1,48 | 1,36 | 3,24  |
| $T_{krit}$ (SPR) [°C] | 29,5 | 29,5 | 43,7  |

Aus diesen Messungen muss geschlussfolgert werden, dass der pH-Wert die Quellung von PNIPAAm-Netzwerken beeinflusst. Ein saures Medium erniedrigt den Quellungsgrad im kaltgequollenen Zustand, hat aber keinen Einfluss auf die Phasenübergangstemperatur. Die vollständige Entquellung der Gele wird nicht gestört. Die Quellung im basischen Bereich erniedrigt ebenfalls den Anfangsquellungsgrad und hat einen großen Einfluss auf den Entquellvorgang. Der Phasenübergang wird zu höheren Temperaturen verschoben und enorm verbreitert. Findet die Entquellung im neutralen und saurem Milieu sprunghaft innerhalb von 5 –

8 K statt, so dehnt sich der Entquellvorgang unter alkalischen Bedingungen auf mehr als 20 K aus. Bis zu einer Temperatur von 60 °C ist die Schicht noch nicht vollständig entquollen. Da höhere Temperaturen in der Messzelle nicht erreicht werden können, bleibt die Frage offen, ob das Gel bei höheren Temperaturen noch vollständig entquillt oder ob das basische Milieu eine vollständige Entquellung verhindert.

Um die unterschiedlichen Quellkurven erklären zu können, wurden die pH-Lösungen genauer betrachtet. Da die pH-Werte mit Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt wurden, stellen diese Lösungen mit unterschiedlichen Ionenkonzentrationen dar.

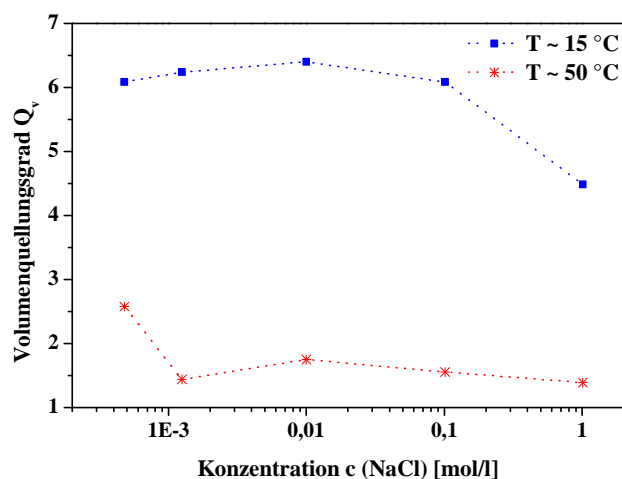
**Tabelle 24: Ionenkonzentration verschiedener pH-Lösungen**

| Lösung                | pH 2      | pH 6      | pH 10     |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| Konzentration [mol/l] | $10^{-2}$ | $10^{-6}$ | $10^{-4}$ |

Um den Einfluss der Ionenkonzentration auf die Quellung der PNIPAAm-Schichten zu untersuchen, wurden salzkonzentrationsabhängige Quellungsmessungen durchgeführt.

#### B) Salzkonzentrationsabhängige Quellung:

Es wurden wässrige Lösungen von Natriumchlorid in einem Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  mol/l bis  $10^0$  mol/l hergestellt und deren Einfluss auf die Quellung oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur untersucht. Deshalb wurden Messungen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei Temperaturen von  $T \sim 15$  °C und  $T \sim 50$  °C durchgeführt.



**Abbildung 91: Salzkonzentrationsabhängige Quellung von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup> bei verschiedenen Temperaturen**

Erwartungsgemäß werden bei  $T \sim 15$  °C, also unterhalb der kritischen Temperatur, hohe Quellungsgrade und bei  $T \sim 50$  °C (oberhalb der kritischen Temperatur) niedrige Quellungsgrade erhalten. Dennoch treten leichte Tendenzen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration auf.

Im gequollenen Zustand schwankt der Quellungsgrad um den Wert  $Q_v = 6,2 \pm 0,2$  im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  mol/l. Erst bei einer Salzkonzentration von 1 mol/l sinkt der Quellungsgrad auf  $Q_v = 4,5$ , das Gel entquillt leicht. Bei der Temperatur  $T \sim 50$  °C liegt die Polymerschicht vollständig entquollen vor. Zwischen 1 mol/l bis  $10^{-3}$  mol/l werden Quellungsgrade um  $Q_v = 1,5 \pm 0,2$  erhalten. Die Salzkonzentration von  $10^{-4}$  mol/l bewirkt einen Anstieg des Quellungsgrades auf  $Q_v = 2,5$ .

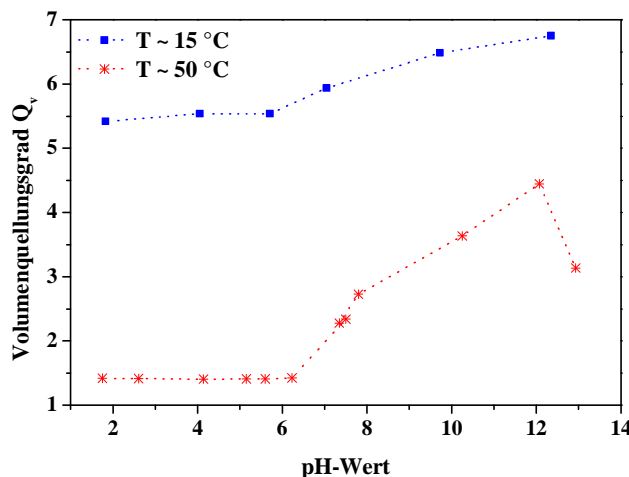
**Tabelle 25: Phasenübergangstemperaturen von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup> in Abhängigkeit von der Salzkonzentration**

| Konzentration<br>[mol/l] | $T_{\text{krit}}$ (DSC)<br>[°C] |
|--------------------------|---------------------------------|
| 0                        | 27,3                            |
| $4,79 \times 10^{-4}$    | 26,5                            |
| $1,25 \times 10^{-3}$    | 26,8                            |
| $1,00 \times 10^{-2}$    | 27,0                            |
| $1,01 \times 10^{-1}$    | 25,5                            |
| $1,01 \times 10^0$       | n. l.                           |

Die DSC-Messung der Polymerlösungen bestätigen den geringen Einfluss der Ionenkonzentration auf die Phasenübergangstemperatur. Im Bereich von 0 mol/l (kein Salzzusatz) bis zu einer Salzkonzentration von  $1 \times 10^{-1}$  mol/l wird eine mittlere kritische Temperatur von  $T_{\text{krit}} = 26,6$  °C erhalten, die nur um  $\pm 1$  K schwankt. In einer 1 molaren wässrigen Lösung ist das Polymer allerdings nicht mehr löslich. Da diese Konzentration bei den pH-Messungen nicht erreicht wird, kommt es zu keinen negativen Auswirkungen auf diese. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der LCST von verschiedenen Salzen und deren Konzentration beschrieben.<sup>224</sup> Dabei wurde ein Absinken der kritischen Temperatur um mehr als 10 K beobachtet, wenn Natriumbromid in Konzentrationen zwischen 0,1 mol/l bis 1,5 mol/l zugesetzt werden. Der Zusatz von Natriumthiocyanat (NaSCN) dagegen beeinflusst die Phasenübergangstemperatur in diesem Konzentrationsbereich maximal um  $\pm 2$  K. Der Einfluss auf die Lage der Phasenübergangstemperatur ist demnach stark von der Art des Salzes abhängig. Aufgrund des geringen Einflusses der Natriumchlorid-Ionenkonzentration auf das Quellverhalten des P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Copolymeren wird davon ausgegangen, dass auftretende Effekte auf die Wechselwirkungen mit den entsprechenden Ionen ( $H^+$  oder  $OH^-$ ) zurückzuführen sind.

### C) pH- abhängige Quellung:

Die pH-abhängigen Messungen wurden im Bereich von pH = 2 bis pH = 13 durchgeführt. Analog den konzentrationsabhängigen Messungen wurde das Quellverhalten ober- ( $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und unterhalb ( $T \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) der Phasenübergangstemperatur untersucht.



**Abbildung 92: pH- abhängige Quellung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) bei verschiedenen Temperaturen**

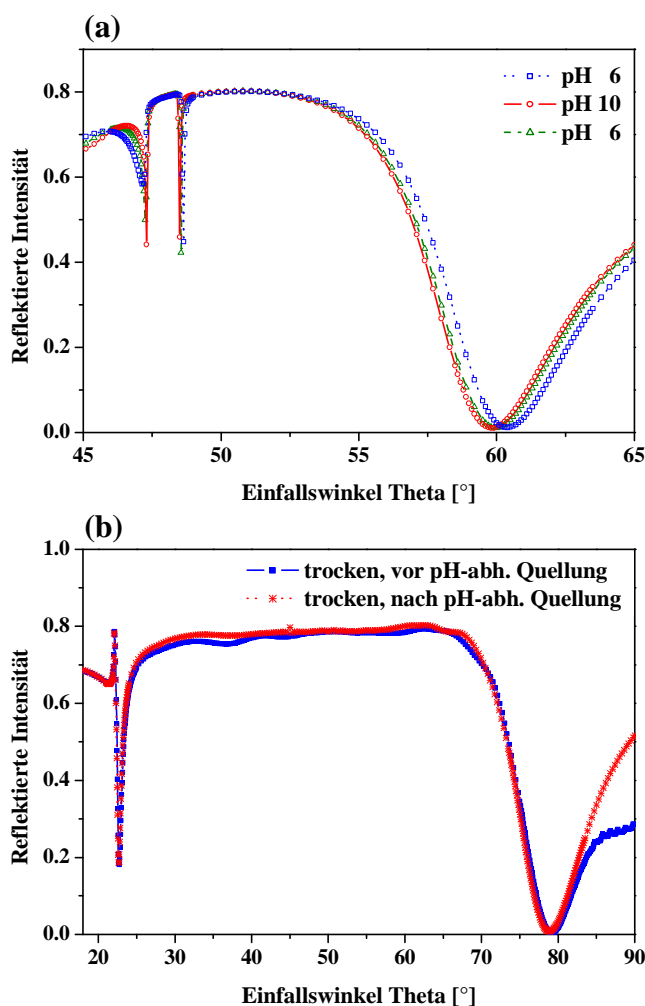
Die Quellungsmessungen zeigen - abhängig von der Temperatur - unterschiedlich starke Einflüsse des pH-Wertes auf den Quellungsgrad, was bedeutet, dass der pH-Wert die Quellung von PNIPAAm-Copolymeren beeinflusst. Bei Temperaturen um  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  ist ein stetiger Anstieg des Quellungsgrades vom sauren in den basischen Bereich zu beobachten. Ausgehend vom Quellungsgrad bei pH = 2 ( $Q_v = 5,4$ ) steigt dieser um 25 % auf  $Q_v = 6,75$ . Ein höherer Quellungsgrad für ein und dasselbe Gel bedeutet, dass die Hydrophilie des Polymeren verbessert wird. Es ist demnach zu vermuten, dass es zu Wechselwirkungen der NIPAAm-Gruppe mit den Hydroxid-Gruppen kommt und so die Affinität zum Wasser erhöht wird. Noch drastischer wirkt sich der pH-Wert auf die Quellung bei  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  aus. Im sauren Milieu liegt das Gel mit einem durchschnittlichen Quellungsgrad von  $Q_v = 1,4$  erwartungsgemäß entquollen vor. Ab einem pH-Wert von  $\text{pH} > 7$  beginnt der Polymerfilm zu quellen. Mit  $Q_v = 4,4$  wird bei pH = 12 ein maximaler Quellungsgrad erreicht, der bei pH = 13 wieder absinkt. Der maximale Quellungsgrad ist demnach dreimal so groß als im entquollenen Zustand. Das Gel quillt trotz der hohen Temperatur von  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Besonders das ungewöhnliche Phänomen, dass der PNIPAAm-Film im alkalischen Medium bei  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  stark quillt, wurde genauer untersucht. Für Amid-Protonen, wie sie im NIPAAm vorhanden sind, ist nicht bekannt, dass diese durch Hydroxid-Ionen abstrahiert werden können. Weiterhin wurde untersucht, ob P(NIPAAm-co-DMIAAm) bei pH = 13 abgebaut wird. Dafür wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei pH = 7 und bei pH = 13 in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Die hergestellte



Polymerlösung wurde vor der Messung für 72 h stehen gelassen, um möglichen Reaktionen entsprechend Zeit zu geben. Der Vergleich der Spektren zeigt keine signifikanten Veränderungen. Bei einer Reaktion an der Amid-Gruppe sollte besonders das CH-Proton der Isopropyl-Gruppe eine Änderung in seiner chemischen Umgebung aufweisen. Die Lage als auch die Intensität bleiben unverändert. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte keine Veränderung am Polymer bei alkalischen pH-Werten nachgewiesen werden.

Die Beständigkeit der Polymerschicht im basischen Bereich konnte ebenfalls mittels SPR-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurde bei konstanter Temperatur ( $T \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erst eine Messung bei  $\text{pH} = 6$ , dann bei  $\text{pH} = 10$  und abschließend erneut bei  $\text{pH} = 6$  durchgeführt. Nach der Quellungsmessung wurde der getrocknete Film erneut vermessen und mit den Werten vor der Quellung verglichen.



**Abbildung 93: SPR-Spektren des Beständigkeitstest (a) gequollen und (b) im trockenen Zustand**

Bei  $\text{pH} = 6$  liegt der Polymerfilm stark gequollen vor. Wird das Medium gegen  $\text{pH} = 10$  ausgetauscht, erhöht sich die Schichtdicke um weitere 12,5 % und der Quellungsgrad steigt von  $Q_v = 7,4$  auf  $Q_v = 8,4$ . Der erneute Wechsel auf  $\text{pH} = 6$  führt zu einer weiteren Erhöhung von Schichtdicke und Quellungsgrad.

Tabelle 26: Schichtdicken und Quelleigenschaften während des pH-Beständigkeitstests

|            | d [nm] | d/d <sub>0</sub> | Q <sub>v</sub> |
|------------|--------|------------------|----------------|
| trocken    | 258    | -                | -              |
| pH 6 (a)   | 1.866  | 7.23             | 7.36           |
| pH 10 (b)  | 2.100  | 8.14             | 8.36           |
| pH 6 (c)   | 2.253  | 8.73             | 8.81           |
| getrocknet | 256    | -                | -              |

Vergleicht man die Trockenschichtdicken vor und nach den pH-abhängigen Messungen sind diese nahezu identisch. Wenn eine Reaktion zwischen den NIPAAm-Einheiten und den Hydroxid-Ionen stattfindet, werden dabei offensichtlich Vernetzungspunkte gelöst, aber das Polymer nicht abgebaut. Besonders auffallend ist, dass der basische Einfluss scheinbar nicht reversibel ist, da die Polymerschicht bei pH = 6 nach der Messung bei pH = 10 am stärksten quillt. Die Schichtdicke des getrockneten Filmes bleibt unverändert.

In der Literatur ist nur wenig über das pH-abhängige Löslichkeitsverhalten von PNIPAAm-Copolymeren bekannt. PEI et al.<sup>225</sup> haben gefunden, dass PNIPAAm-Gele ein pH-abhängiges Quellverhalten aufweist. Allerdings wurde eine erhöhte Quellung im stark sauren und im stark basischen Bereich beobachtet. Die gesteigerte Quellbarkeit der PNIPAAm-Gele wird durch das Spalten der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen durch den Einfluss einer starken Säure oder Base unter Bildung eines partiell ionisierten Netzwerkes erklärt.

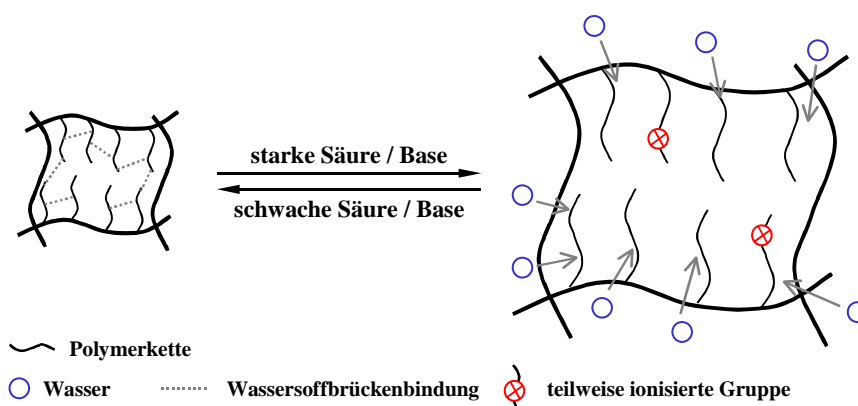


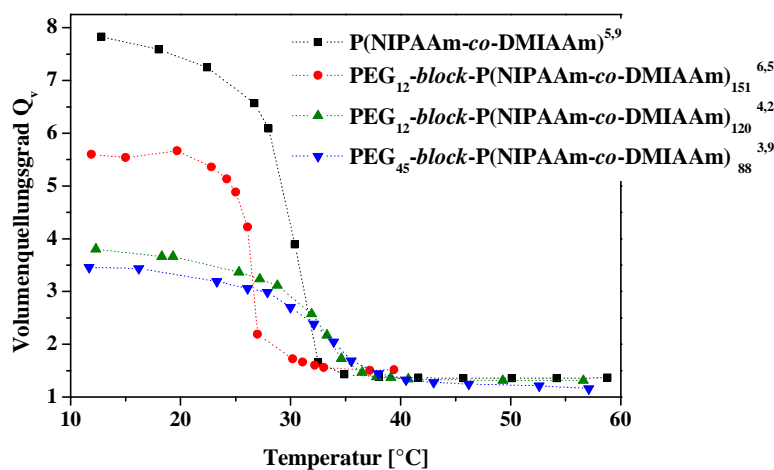
Abbildung 94: Wechselwirkung von PNIPAAm mit starken Säuren oder Basen nach [225]

Die partielle Ionisierung der Amid-Gruppen im basischen als auch im sauren Bereich erscheint chemisch gesehen ungewöhnlich, wird aber als Grund für das pH-abhängige Quellverhalten der PNIPAAm-Gele angeführt. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus<sup>226</sup> wird auf eine weitere Publikation verwiesen. Die dort aufgeführte Ionisierung ist aber auf freie Amino-Gruppen des verwendeten Chitosans zurückzuführen. Es handelt sich dabei nicht um die Ionisierung einer Amid-Gruppe. Dass Wechselwirkungen mit einer starken Säure (H<sup>+</sup>) oder Base (OH<sup>-</sup>) auftreten,

konnte bestätigt werden. Die Erklärung dieses Phänomens durch die Ionisierung der Amid-Gruppe wird dagegen angezweifelt. Die Ursache und deren Erklärung der pH-abhängigen Quellung von PNIPAAm-Gelen bedarf demnach weiterer Untersuchungen.

### *PEG-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)*

Die hergestellten Polymere wurden bzgl. ihrer Quelleigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur bei pH = 6 untersucht. Da der PEG-Block eine gut wasserlösliche Komponente darstellt und kein sensitives Verhalten aufweist, wurden keine weiteren pH-abhängigen Messungen vorgenommen. Die Polymere mit dem PEG<sub>113</sub>-Block konnten auf Grund der erhöhten Hydrophilie nicht vermessen werden, da sie im Kalten zu stark gequollen sind und vom Substrat abgelöst wurden.



**Abbildung 95: Temperatur-abhängige Quellung von verschiedenen PEG-*b*-P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Blockcopolymeren bei pH = 6**

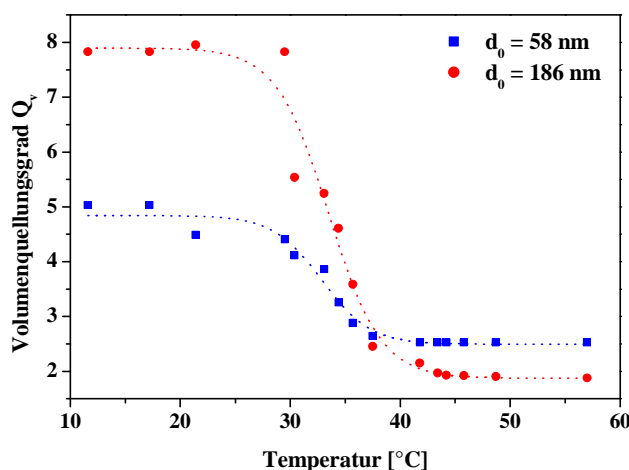
Alle Quellkurven der verschiedenen Polymere zeigen einen sprunghaften Verlauf des Quellungsgrades. Der Vergleich des statistischen PNIPAAm-Copolymers mit dem PEG<sub>12</sub>-block-P(NIPAAm<sub>151</sub>-co-DMIAAm)<sup>6,5</sup> zeigt, dass der Quellungsgrad vom Chromophorgehalt bestimmt wird. Da die Phasenübergangstemperatur des Blockcopolymeren niedriger als beim statistischen Copolymer ist, kann davon ausgegangen werden, dass der kurze PEG-Block keinen Einfluss auf die kritische Temperatur hat, sondern diese nur durch den Chromophoranteil beeinflusst wird.

**Tabelle 27: Charakteristische Werte der Quellkurven bei der temperatur-abhängigen Quellungsmessung der PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Polymere**

| Polymer  | $Q_v$ (max) | $Q_v$ (min) | $T_{krit}$ (SPR) [°C] |
|--|-------------|-------------|-----------------------|
| P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sup>5,9</sup>  | 7,83        | 1,36        | 29,5                  |
| PEG <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>151</sub> <sup>6,5</sup> | 5,60        | 1,50        | 26,3                  |
| PEG <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>120</sub> <sup>4,2</sup> | 3,80        | 1,31        | 31,8                  |
| PEG <sub>45</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>88</sub> <sup>3,9</sup>  | 3,46        | 1,16        | 32,0                  |

Die Blockcopolymere mit den kürzeren PNIPAAm-Blöcken zeigen einen geringeren Quellungsgrad im Kalten, aber eine erhöhte Phasenübergangstemperatur. Bei diesen Polymeren resultiert der maximale Quellungsgrad aus dem Zusammenspiel von Blocklängen, deren Verhältnis und dem Chromophorgehalt. Die Erhöhung der kritischen Temperatur beruht auf der erhöhten Hydrophilie durch den PEG-Anteil.

Auffallend ist der Verlauf des Quellverhältnisses des PEG<sub>12</sub>-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)<sub>151</sub><sup>6,5</sup>-Polymers. Hier ist zu beobachten, dass der Film nur einen Quellungsgrad von  $Q_v \sim 1,8$  erreicht und nicht vollständig entquillt. Diese Schicht ist mit  $d = 186$  nm relativ dünn und bewegt sich damit im Grenzbereich der Charakterisierungsmethode. Aus der Literatur ist bereits bekannt,<sup>187</sup> dass dünne Filme oberhalb der kritischen Temperatur nicht vollständig entquellen.



**Abbildung 96: Vergleich des Quellverhaltens eines dünnen und eines dicken Polymerfilmes von PEG<sub>12</sub>-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)<sub>151</sub><sup>6,5</sup>**

Der direkte Vergleich zweier Polymerfilme eines Polymers mit unterschiedlichen Schichtdicken bestätigt dieses Phänomen. Bei einer Trockenschichtdicke von  $d_0 = 186$  nm kann die Schicht auf einen Wert von  $Q_v = 1,8$  entquellen. Der dünne Film dagegen erreicht nur  $Q_v = 2,5$ . Selbst ein Volumenquellungsgrad von  $Q_v = 1,8$  bedeutet, dass die Schicht noch nicht vollständig entquellen

ist. Für Polymerfilme mit  $d_0 > 250$  nm sollten im kollabierten Zustand Werte von  $Q_v < 1,5$  zu erwarten sein. Durch Schichtdicken-abhängige Quellungsmessungen kann ein kritischer Wert für die Schichtdicke ermittelt werden. Oberhalb dieser Schichtdicke ist das Entquellen des Polymerfilmes nicht behindert.<sup>198</sup>

### *P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)*

Für die *P2VP-b-P(NIPAAm-co-DMIAAm)*-Blockcopolymeren ist ein multi-sensitives Quellverhalten zu erwarten, da der P2VP-Block auf den pH-Wert und der PNIPAAm-Block auf die Temperatur reagieren. Aus den synthetisierten Blockcopolymeren wurden zwei Polymere ausgewählt, um den Einfluss des P2VP zu untersuchen. Dabei handelt es sich um ein Polymer mit einem kurzen (*P2VP<sub>12</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>43</sub>*<sup>9,9</sup>) und einem langen P2VP-Block (*P2VP<sub>114</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>145</sub>*<sup>8,6</sup>). Die temperatur- und pH-abhängigen Messungen erfolgten analog der Charakterisierung des *P(NIPAAm-co-DMIAAm)*<sup>5,9</sup>-Copolymeren. Zunächst wird jedes Polymer für sich betrachtet und diskutiert, um abschließend einen Vergleich mit dem statistischen Copolymer durchzuführen.

### *P2VP<sub>12</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>43</sub>*<sup>9,9</sup>

#### A) Temperatur-abhängige Quellung:

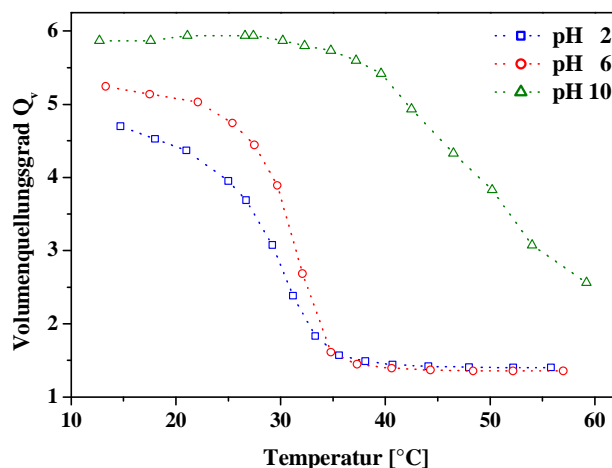


Abbildung 97: Temperatur-abhängige Quellung von *P2VP<sub>12</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>43</sub>*<sup>9,9</sup> bei verschiedenen pH-Werten

Im gequollenem Zustand ist der Quellungsgrad bei pH = 10 am größten und verringert sich leicht mit sinkendem pH-Wert. Bei pH = 2 sinkt der Quellungsgrad anfangs allmählich von  $Q_v = 4,7$  und später sprunghaft auf  $Q_v = 1,4$ . Die Phasenübergangstemperatur beträgt  $29,0$  °C. pH = 6 zeigt ein ähnliches Quellverhalten mit einem scharfen Sprung (PÜT =  $30,8$  °C). Beide Kurven

laufen in einem langen Plateau mit Werten um  $Q_v \sim 1,4$  aus. Der Polymerfilm entquillt vollständig. Der Phasenübergang findet innerhalb weniger K statt ( $\Delta K < 10$ ). Im basischen Milieu bleibt der Quellungsgrad über einen großen Temperaturbereich ( $T = 10\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$ ) nahezu konstant und fällt dann allmählich ab. Innerhalb des messbaren Temperaturbereiches wird ein minimaler Quellungsgrad von  $Q_v = 2,6$  erreicht. Ein Plateau, das eine abgeschlossene Entquellung anzeigt, wird nicht erhalten.

**Tabelle 28: Charakteristische Werte der Quellkurven bei der temperatur-abhängigen Quellungsmessung von  $\text{P2VP}_{12}\text{-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)}_{43}$ <sup>9,9</sup>**

|   | <b>pH 2</b> | <b>pH 6</b> | <b>pH 10</b> |
|---|-------------|-------------|--------------|
| $Q_v$ (max)                                 | 4,70        | 5,25        | 5,94         |
| $Q_v$ (min)                                 | 1,40        | 1,36        | 2,56         |
| $T_{krit}(\text{SPR})$ [ $^\circ\text{C}$ ] | 29,0        | 30,8        | 48,2         |

Die Formen der Phasenübergänge sind mit denen der P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Schichten vergleichbar. Wiederum erfolgt die Entquellung im basischen Bereich bei höheren Temperaturen und nicht vollständig. Im neutralen und sauren Milieu findet ein scharfer Phasenübergang bei niedrigeren Temperaturen statt. Die maximalen Quellungsgrade folgen nicht dem Verlauf des statistischen Copolymers, da der höchste Quellungsgrad bei  $\text{pH} = 10$  auftritt. Einen Einfluss des sehr kurzen P2VP-Blockes ( $\sim 1.250\text{ g/mol}$ ) auf das Quellverhalten ist nicht erkennbar. Es war zu erwarten gewesen, dass die Protonierung der 2VP-Einheiten im sauren Bereich die Löslichkeit des Blockes erhöht und somit der Quellungsgrad des Filmes ansteigt. Da das P2VP im Polymerfilm nur die disperse Phase darstellt, ist bei diesem kurzen Block kein Einfluss bemerkbar.

## B) pH-abhängige Quellung:

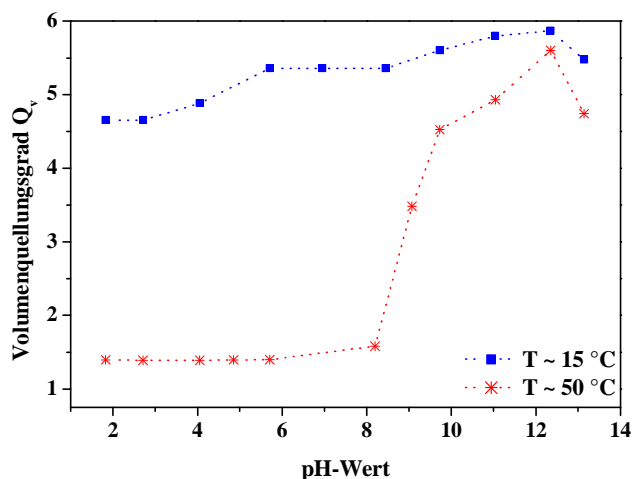


Abbildung 98: pH- abhängige Quellung von  $\text{P2VP}_{12}\text{-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)}_{43}$ <sup>9,9</sup> bei verschiedenen Temperaturen

Das pH-abhängige Quellverhalten des Blockcopolymeren verläuft analog der P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Probe. Der Quellungsgrad steigt unterhalb der PÜT ( $T \sim 15\text{ °C}$ ) von  $Q_v = 4,7$  bei  $\text{pH} = 2$  stetig um 17 % auf  $Q_v = 5,5$  bei  $\text{pH} = 12$ . Drastischer sind die Auswirkungen des pH-Wertes auf die Quellung bei  $T \sim 50\text{ °C}$ . Bis  $\text{pH} = 8$  liegt der Polymerfilm erwartungsgemäß entquollen vor. Der Quellungsgrad steigt dann aber dramatisch an, um bei  $\text{pH} = 13$  fast den Wert des kalt gequollenen Gels zu erreichen. Der Polymerfilm ist bei diesen hohen Temperaturen wieder vollständig gequollen. Der Kurvenverlauf zeigt ein sprunghaftes Verhalten, weshalb ein kritischer pH-Wert von  $\text{pH}_{\text{krit}} = 9,0$  angegeben werden kann. Trotz des vorhandenen P2VP-Blockes haben die Hydroxid-Ionen einen enormen Einfluss auf die Quellung. Im basischen Bereich wird die Quellung weiterhin von den Wechselwirkungen der Hydroxid-Ionen mit den Amid-Gruppen beeinflusst. Der kurze P2VP-Block kann die negative Wirkung der OH-Ionen auf den PNIPAAm-Block nicht kompensieren.

**P2VP<sub>114</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>145</sub><sup>8,6</sup>**

A) Temperatur-abhängige Quellung:

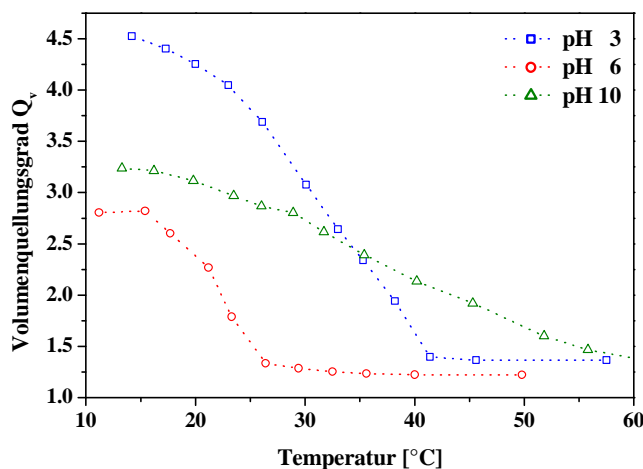


Abbildung 99: Temperatur-abhängige Quellung von P2VP<sub>114</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>145</sub><sup>8,6</sup> bei verschiedenen pH-Werten

Die Quellungsmessungen im sauren Bereich wurden bei pH = 3 durchgeführt, da die Filme bei pH = 2 so stark gequollen sind, dass sie vom Substrat abgelöst wurden. Dabei quillt die Polymerschicht im Kalten am stärksten ( $Q_v = 4,5$ ), sinkt aber stetig ohne anfangs ein Plateau eines konstanten Quellungsgrades auszubilden. Die kritische Temperatur bei pH = 3 beträgt 31,3 °C. Den niedrigsten Quellungsgrad weist die Quellkurve bei pH = 6 auf ( $Q_v = 2,8$ ). Gleichzeitig entquillt die Schicht bei der niedrigsten Temperatur ( $T_{krit} = 22,2$  °C) vollständig. Bei pH = 10 verläuft die Entquellung stetig, aber über einen großen Temperaturbereich ausgedehnt. Innerhalb des Messbereiches konnte keine vollständige Entquellung erreicht werden.

Tabelle 29: Charakteristische Werte der Quellkurven bei der temperatur-abhängigen Quellungsmessung von P2VP<sub>114</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>145</sub><sup>8,6</sup>

|                              | pH 3 | pH 6 | pH 10 |
|------------------------------|------|------|-------|
| Q <sub>v</sub> (max)         | 4,53 | 2,82 | 3,24  |
| Q <sub>v</sub> (min)         | 1,36 | 1,22 | 1,47  |
| T <sub>krit</sub> (SPR) [°C] | 31,3 | 22,2 | 37,3  |

Der Quellkurvenverlauf entspricht den Erwartungen unter Berücksichtigung der langen P2VP- ( $M = 11.900$  g/mol) und PNIPAAm- ( $M = 16.400$  g/mol) Blöcke. Durch die Protonierung im sauren Bereich quillt die Schicht am stärksten, entquillt aufgrund der erhöhten Hydrophilie aber auch bei höheren Temperaturen. Die Messung bei pH = 10 wird von den ionischen Effekten auf den PNIPAAm-Teil geprägt. Der gegenüber pH = 6 erhöhte Quellungsgrad und die hohe Phasenübergangstemperatur bestätigen dies. Bei pH = 6 überwiegt keiner der Effekte.



## B) pH-abhängige Quellung:

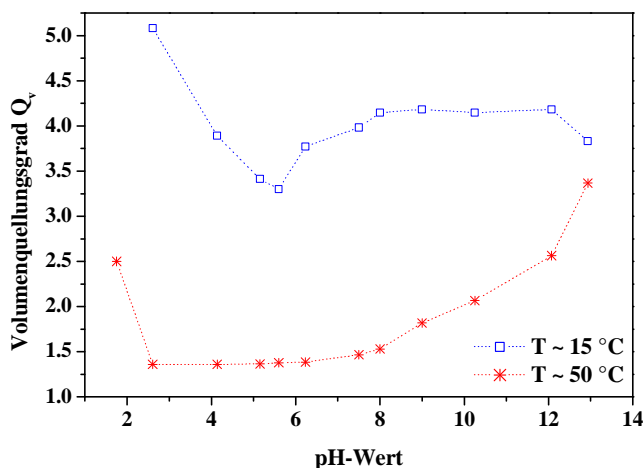


Abbildung 100: pH-abhängige Quellung von P2VP<sub>114</sub>-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sub>145</sub><sup>8,6</sup> bei verschiedenen Temperaturen

Der pH-abhängige Quellverlauf ähnelt den PNIPAAm-Copolymeren nur bedingt. Bei niedrigen Temperaturen ( $T \sim 15 \text{ °C}$ ) quillt der Polymerfilm durch die Protonierung zunächst stark ( $Q_v = 5,1$ ), sinkt bis  $\text{pH} = 6$  auf  $Q_v = 3,3$  und bleibt über den restlichen pH-Bereich nahezu konstant ( $Q_v = 4,2$ ). Für  $T \sim 50 \text{ °C}$  bewirkt das saure Milieu ( $\text{pH} = 2$ ) die Quellung des Polymerfilmes ( $Q_v = 2,5$ ). Bereits bei  $\text{pH} = 3$  liegt die Schicht vollkommen entquollen vor ( $Q_v = 1,4$ ). Ab  $\text{pH} > 6$  ähnelt das Quellverhalten dem PNIPAAm-Copolymer.

Die pH-abhängige Messung ober- und unterhalb der kritischen Temperatur sind durch den Einfluss des P2VP-Blockes geprägt. Die Protonierung bei  $\text{pH} = 2$  bzw. 3 bewirkt eine starke Quellung selbst bei  $T \sim 50 \text{ °C}$ . Bereits bei  $\text{pH} = 4$  ist die Protonierung nicht mehr ausreichend, so dass der Quellungsgrad sinkt. Übergehend in den basischen Bereich überwiegt das Quellverhalten des PNIPAAm-Teiles.

### *Die Quellung der P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Gele im Vergleich*

Um die Einflüsse der Polymerzusammensetzung (Blocklängenverhältnis, Chromophorgehalt), einschätzen zu können, wurden die einzelnen Quellkurven der entsprechenden Messreihen zusammengefasst.

Aus allen Abbildungen ist zu erkennen, dass der Quellungsgrad nicht nur vom Chromophorgehalt allein bestimmt wird. Vielmehr bewirkt das Zusammenspiel einiger Faktoren, wie die einzelnen Blocklängen, das Blocklängenverhältnis und der Chromophorgehalt, den resultierenden Quellungsgrad.

Zunächst wurde der Einfluss der Protonierung des P2VP-Blockes auf die Änderung des pH-Wertes bestimmt. Dazu wurden folgende Parameter und Annahmen getroffen:

Der Durchmesser der mit dem Medium in Kontakt stehenden Zelle beträgt  $d_{\text{SPR}} = 12 \text{ mm}$ . Daraus resultiert eine Fläche von  $A = 113,4 \text{ mm}^2$ . Bei einer Schichtdicke von  $d_{\text{Polymer}} = 300 \text{ nm}$  ergibt sich ein Polymervolumen von  $V_P = 3,39 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ . Mit einer Dichte von  $\rho_{\text{PNIPAAm}} = 1,103 \text{ g/cm}^3$ <sup>227</sup> resultiert eine Polymermasse von  $m_{\text{Polymer}} = 3,74 \times 10^{-2} \text{ mg}$ . Bei einem typischen Polymerblockverhältnis von P2VP : PNIPAAm = 1 : 4 bleiben  $m_{\text{aktiv}} = 7,48 \times 10^{-3} \text{ mg}$  Polymer ( $n_{\text{P2VP}} = 7,2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ), die mit dem Medium reagieren können. Die Protonierung findet im Bereich von pH = 2 - 5 statt. Zur SPR-Messung wurden 50 ml der entsprechenden Lösung verwendet. Für den interessierenden Konzentrationsbereich hat die Lösung mit pH = 5 die geringste und damit die auf Störungen am empfindlichsten reagierende  $\text{H}^+$ -Konzentration mit  $c_{\text{H}^+} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ , was einer Stoffmenge von  $5 \times 10^{-7} \text{ mol H}^+$  in 50 ml entspricht. Findet die Protonierung des P2VP-Blockes statt, werden der Lösung  $7,2 \times 10^{-8} \text{ mol}$  Protonen entzogen. Damit verbleiben in der Lösung  $4,28 \times 10^{-7} \text{ mol H}^+$ -Ionen. Die Konzentration sinkt auf  $8,56 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ , der resultierende pH-Wert beträgt pH = 5,07.

Mit dieser Berechnung konnte gezeigt werden, dass die pH-Wert-Änderung durch die Protonierung des P2VP-Blockes nur sehr gering ist und für spätere Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

A-1) Temperatur-abhängige Messung bei pH = 2 bzw. pH = 3:

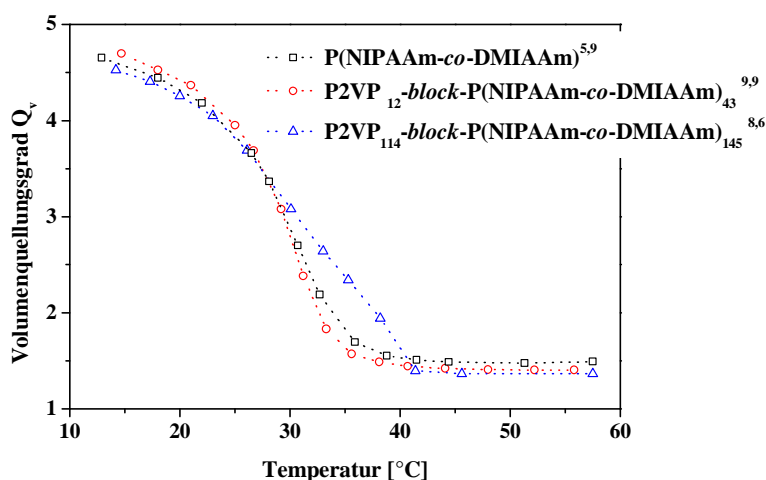


Abbildung 101: Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Copolymere bei pH = 2/3

Die Abbildung 101 zeigt, dass der Einfluss der P2VP-Blocklänge auf den Quellungsgrad des Polymerfilmes nur einen gering ist. Außerdem bewirkt, im Vergleich zum statistischen PNIPAAm-Copolymer, erst der P2VP<sub>114</sub>-Block ( $M_n \sim 11.900 \text{ g/mol}$ ) eine Erhöhung der

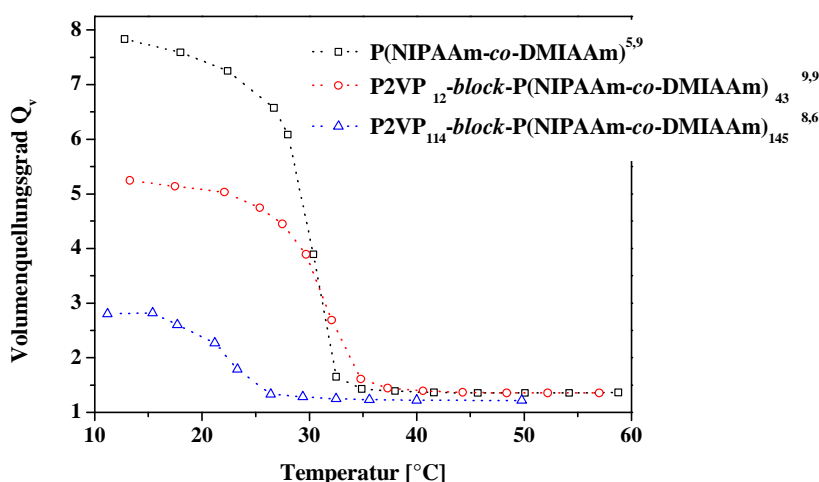
kritischen Temperatur, was auf die Protonierung und damit auf die erhöhte Hydrophilie zurückzuführen ist.<sup>16</sup> In diesem Fall nähert sich das Blocklängenverhältnis bereits dem Wert 1:1 an.

**Tabelle 30: Phasenübergangstemperaturen verschiedener P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere bei pH = 2/3**

| Polymer  | $T_{krit}$ (SPR) [°C] |
|--|-----------------------|
| P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sup>5,9</sup>  | 29,5                  |
| P2VP <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>43</sub> <sup>9,9</sup>   | 29,0                  |
| P2VP <sub>114</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>145</sub> <sup>8,6</sup> | 31,3                  |

Längere PNIPAAm-Blöcke scheinen die kritische Temperatur trotz unterschiedlicher Block-Verhältnisse zu erniedrigen. Bei zu kurzen P2VP-Blöcken (Bsp: P2VP<sub>12</sub>) verhält sich der Polymerfilm entsprechend dem statistischen Copolymer. Alle Polymerfilme vermögen oberhalb ihrer kritischen Temperatur sprunghaft auf Quellungsgrade  $Q_v \sim 1,5$  zu entquellen.

A-2) Temperatur-abhängige Messung bei pH = 6:



**Abbildung 102: Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere bei pH = 6**

Für die Messungen bei pH = 6 kann eine Beziehung zwischen maximalem Quellungsgrad und P2VP-Blocklänge angenommen werden. Die Quellungsgrade entwickeln sich nicht wie zu erwarten gemäß dem Chromophorgehalt. Bei diesem pH-Wert liegen die P2VP-Blöcke deprotoniert vor und ein ionischer Einfluss (wie bei pH = 10) auf den PNIPAAm-Teil ist noch nicht zu erwarten. Deshalb kann angenommen werden, dass die Quellbarkeit der Filme umso geringer ist, je länger der nicht protonierte P2VP-Block ist.

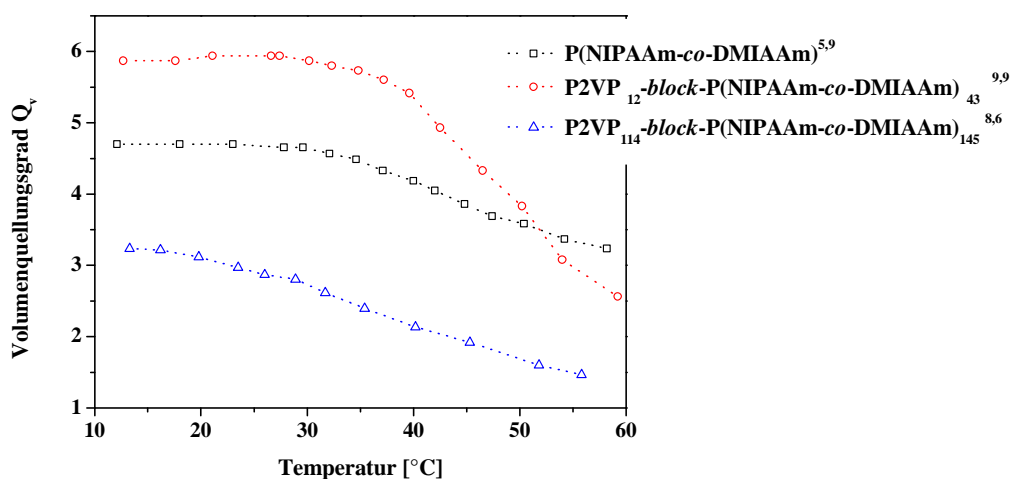
**Tabelle 31: Phasenübergangstemperaturen verschiedener P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere bestimmt bei pH = 6**

| Polymer  | T <sub>krit</sub> (DSC) [°C] | T <sub>krit</sub> (SPR) [°C] |
|--|------------------------------|------------------------------|
| P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sup>5,9</sup>  | 27,3                         | 29,5                         |
| P2VP <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>43</sub> <sup>9,9</sup>   | 27,2                         | 30,8                         |
| P2VP <sub>114</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>145</sub> <sup>8,6</sup> | 20,8*                        | 22,2                         |

\* pH = 4

Die langen Blöcke führen dadurch auch zu einer erniedrigten Phasenübergangstemperatur. Die kritischen Temperaturen ermittelt mittels SPR-Spektroskopie weisen i.A. höhere Werte als die DSC-Daten auf. Alle Quellkurven zeigen den typischen Sprung und laufen um Werte von  $Q_v < 1,5$  aus.

*A-3) Temperatur-abhängige Messung bei pH = 10:*



**Abbildung 103: Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Copolymere bei pH = 10**

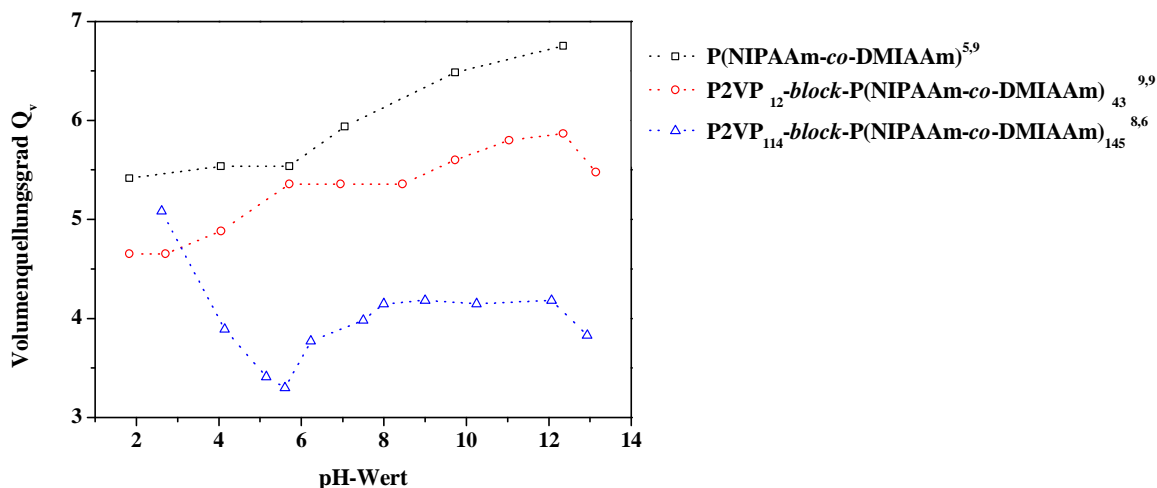
Im basischen Bereich bewirken die Wechselwirkungen mit den Hydroxid-Ionen für alle Polymere eine enorme Verschiebung des Phasenüberganges zu höheren Temperaturen. Die maximalen Quellungsgrade entwickeln sich erneut unabhängig vom Chromophorgehalt.

**Tabelle 32: Phasenübergangstemperaturen bestimmt mittels DSC und SPR im Vergleich bei pH = 10**

| Polymer  | P2VP : PNIPAAm | T <sub>krit</sub> (SPR) [°C] |
|--|----------------|------------------------------|
| P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sup>5,9</sup>  | -              | 43,7                         |
| P2VP <sub>12</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>43</sub> <sup>9,9</sup>   | 1 : 3,9        | 48,2                         |
| P2VP <sub>114</sub> - <i>block</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm) <sub>145</sub> <sup>8,6</sup> | 1 : 1,4        | 37,3                         |

Ist kein P2VP-Block vorhanden oder dieser nur sehr kurz, wird das Entquellen der Polymerfilme unterdrückt und Quellungsgrade von  $Q_v = 2,5 - 3,5$  erhalten. Mit steigendem P2VP-Block kann dieser hydrophobe Teil die Phasenübergangstemperatur senken und das vollständige Entquellen gewährleisten. Ein Zusammenhang zwischen Quellverhalten und Blocklängenverhältnis konnte nicht gefunden werden.

*B-1) pH-abhängige Messung bei  $T \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ :*



**Abbildung 104: Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedener P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Copolymere bei  $T \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$**

Die kurzen P2VP-Blöcke führen zu vergleichbaren Quellkurven wie beim statischen PNIPAAm-Copolymer. Das heißt, der Quellungsgrad steigt im basischen Milieu stetig an. Für diese Polymerfilme kann eine Beziehung zwischen Quellungsgrad und Chromophorgehalt hergestellt werden. Durch die langen P2VP-Blöcke und das erniedrigte Blocklängenverhältnis beweist die starke Quellung dieser beiden Polymerschichten im sauren Bereich den Einfluss des protonierten P2VP-Teils. Im basischen Milieu werden Quellungsgradplateaus ausgebildet. Der deprotonierte und damit hydrophobere Teil scheint die Wechselwirkungen des Mediums mit den NIPAAm-Gruppen zumindest teilweise zu kompensieren und so eine Erhöhung des Quellungsgrades zu verhindern.

B-2) pH-abhängige Messung bei  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ :

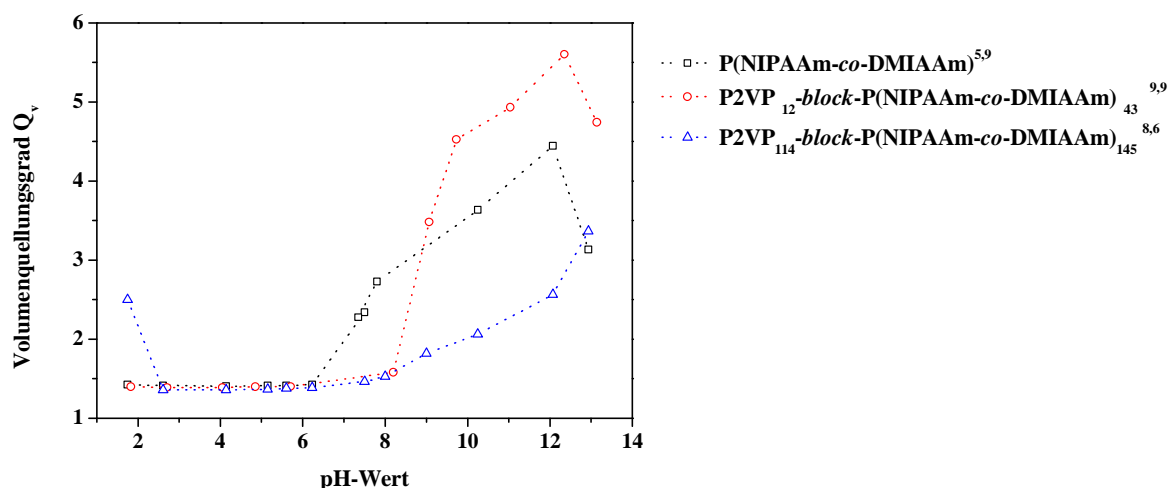


Abbildung 105: Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedener P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Copolymere bei  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Vergleich der pH-abhängigen Quellungsmessungen bei  $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  offenbart ähnliche Tendenzen wie bei  $T \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die kurzen P2VP-Blöcke vermögen es nicht, das Quellverhalten der Blockcopolymeren bzgl. dem statistischen Copolymer zu ändern. Diese Polymerfilme verhalten sich entsprechend dem statistischen Copolymer. Die langen Blöcke dagegen bewirken eine unterschiedlich starke Quellung der Polymerschichten im sauren Bereich und wirken der Entquellung des PNIPAAm-Teiles entgegen.

Es ist gelungen, Polymerfilme zu präparieren, die ein multi-sensitives Ansprechverhalten auf die Temperatur und den pH-Wert aufweisen. Zusammenfassend bleibt allerdings zu bemerken, dass für die zweite Komponente eine kritische Blocklänge überschritten sein muss, um Änderungen des Quellverhaltens des Blockcopolymerfilmes gegenüber dem Homopolymerfilm erreichen zu können. Die Auswertung der Quellungsmessungen führte zu interessanten und z. T. unerwarteten Ergebnissen, deren Ursachen noch detaillierter untersucht werden müssen.

#### 4.3.4 Ellipsometrie

Der Einsatzbereich der SPR-Spektroskopie im OWS-Modus ist hinsichtlich der Dicke der zu vermessenden Schicht limitiert. Zum einen ist eine Mindesthöhe von  $d_{\min} \sim 200 \text{ nm}$  im trockenen Zustand gefordert, um als planarer Wellenleiter zu fungieren. Andererseits können Filme mit Trockenschichtdicken  $d_{\max} > 2 \text{ } \mu\text{m}$  nicht mehr ausgewertet werden. Bei Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich kann auf die lichtmikroskopische Untersuchung des Quellverhaltens von Polymer-Dots auf einer Oberfläche ausgewichen werden. Da die Ansprechzeiten des Quellverhaltens der Gele von ihrer Dimension abhängig sind, ist es wichtig, die Quellung von Schichten im Bereich von  $d$

< 100 nm quantifizieren zu können. Eine geeignete Methode dafür stellt die spektroskopische Ellipsometrie dar, um den Brechungsindex und die Schichtdicke ultradünner Schichten bestimmen zu können.

Unter geeigneten Messbedingungen ist es mit der Ellipsometrie möglich, den Film nicht nur gegen Luft, sondern auch gegen eine Flüssigkeit zu vermessen, was Quellungsmessungen an vernetzten Polymerfilmen möglich macht. Anhand des P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup>-Copolymeren wurde die Anwendbarkeit der Methode zur temperatur-abhängigen Quellungsmessung überprüft. Die Präparation ähnlicher Schichtdicken führt zunächst zu einem Vergleich der Methoden Ellipsometrie und SPR-Spektroskopie. Die Messungen an einer Polymerschicht mit ~ 50 nm Dicke sollen die Erweiterung der Charakterisierungsmöglichkeiten dünner Filme aufzeigen.

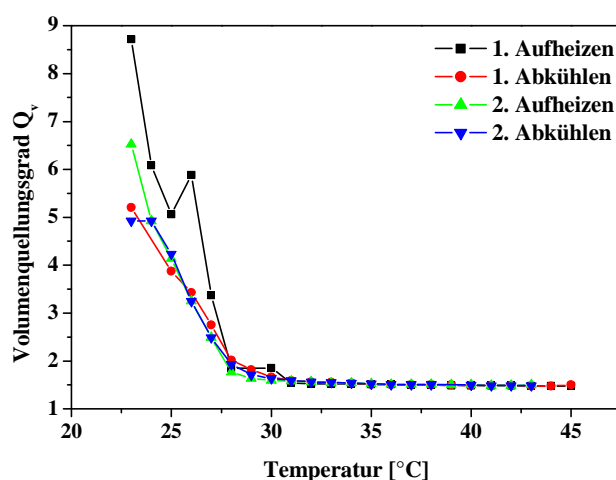
Die unterschiedlichen Schichten wurden aus Polymerlösungen mit einer Konzentration von 2,5 wt% und 7,5 wt% präpariert. Die höher konzentrierte Lösung diente dabei als Vergleichsprobe für die SPR-Messungen.

Als Trockenschichtdicken wurden folgende Werte erhalten:

**Tabelle 33: Trockenschichtdicken der ellipsometrischen Untersuchungen von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup>**

| <b>c</b> Polymer | <b>d</b> trocken |
|------------------|------------------|
| 2,5 wt%          | 56 nm            |
| 7,5 wt%          | 229 nm           |

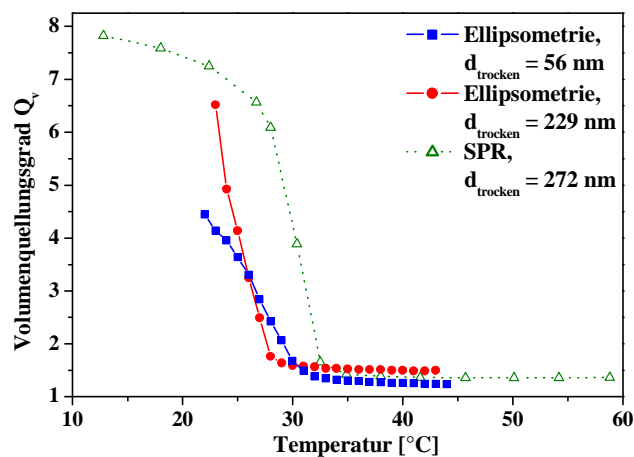
Anhand der dickeren Schicht ( $d_{\text{trocken}} = 229 \text{ nm}$ ) wurde die Hysterese während der Quellung beim Aufheizen und Abkühlen des Quellmediums untersucht.



**Abbildung 106: Überprüfung der Hysterese mittels Ellipsometrie von P(NIPAAm-co-DMIAAm)<sup>5,9</sup>**

Wie zu erwarten gewesen, zeigt die Polymerschicht keine Hysterese zwischen den Aufheiz- und den Abkühl-Kurven. Die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades ist vollkommen

reversibel. Die Schwankungen während des ersten Aufheizens sind auf die Probengeometrie zurückzuführen. Ein Aufschwimmen des Wafer-Stückes erschwerte konstante Messbedingungen. Die niedrigeren Quellungsgrade bei  $T = 23 \text{ °C}$  nach den Abkühlungsprozessen verdeutlicht das gegenüber dem Entquellen verlangsamte Wiederaufquellen der Schicht. Weiterhin ist der Phasenübergang zwischen der im Kalten gequollenen und der im Warmen entquollenen Schicht erkennbar. Die kritische Temperatur kann mit  $T_{krit} = 26,9 \text{ °C}$  angegeben werden. Oberhalb dieser Temperatur entquillt die Schicht nahezu vollständig und weist einen konstanten Volumenquellungsgrad ( $Q_v \sim 1,2$ ) unabhängig von der Richtung der Temperaturänderung auf. Da mit der Methode keine Temperaturen unterhalb Raumtemperatur einstellbar sind, kann das sonst typische Plateau der gequollenen Schicht nicht beobachtet werden.



**Abbildung 107: Vergleich der temperatur-abhängigen Quellungsmessungen mit Ellipsometrie und SPR**

Für beide Schichtdicken konnte mit der Ellipsometrie die Temperatur-Sensitivität der Polymerschicht nachgewiesen werden. Die dickere Schicht quillt bei niedrigeren Temperaturen stärker. Auch im Entquellen unterscheiden sich die Kurvenverläufe, wobei die dickere Schicht erneut etwas höhere Quellungsgrade aufweist. Die Lage des Phasenüberganges ist dagegen für beide Proben identisch ( $T_{krit} = 26,9 \text{ °C}$ ).

Der Vergleich der ellipsometrischen Messung der dickeren Schicht mit der SPR-Messung zeigt, dass ähnliche Quellungsgrade bei niedrigen Temperaturen erreicht werden, der Phasenübergang der SPR-Messung aber um  $\sim 3\text{K}$  zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Mit Hilfe der Ellipsometrie ist es möglich, das sensitive Quellverhalten von Hydrogelschichten mit Schichtdicken von  $d < 100 \text{ nm}$  zu charakterisieren. Für verbesserte Quellkurven ist es notwendig, die erreichbare Temperatur auf Werte unterhalb Raumtemperatur zu senken.



### 4.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Synthese der Blockcopolymeren war zum einen auf die Einführung verschiedener Sensitivitäten ausgerichtet, sollte aber auch zu mikrophasenseparierten Strukturen führen. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sollten die vorhandenen Morphologien visualisiert werden. Dazu wurden aus 0,75 wt%-igen Polymerlösungen in THF dünne Polymerfilme auf Kupferdrahtnetze präpariert.

Ausgehend vom statistischen  $P(\text{NIPAAm-co-DMIAAm})^{5,9}$ -Copolymer wurden ausgewählte PEG-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren und P2VP-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren untersucht.

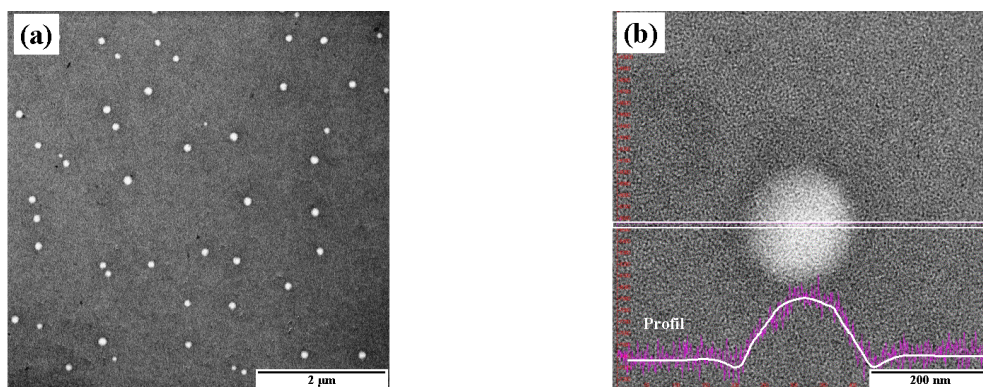
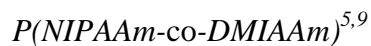


Abbildung 108: TEM-Aufnahmen eines  $P(\text{NIPAAm-co-DMIAAm})^{5,9}$ -Filmes: (a) Übersichtsbild und (b) Profil-Scan

Zunächst wurde ein Film des statistischen Copolymers  $P(\text{NIPAAm-co-DMIAAm})^{5,9}$  präpariert, um sicherstellen zu können, dass auftretende Effekte nicht auf die Probenpräparation zurückzuführen sind. Die Aufnahme der Abbildung 108 (a) zeigt ein Übersichtsbild eines solchen Filmes. Es hat sich herausgestellt, dass der Polymerfilm nicht vollständig ausgebildet ist, sondern regelmäßig mit kleinen Löchern durchsetzt ist. Dass die Löcher tatsächlich sphärischer Natur sind, konnte ein Profil-Scan [Abbildung 108 (b)] nachweisen.

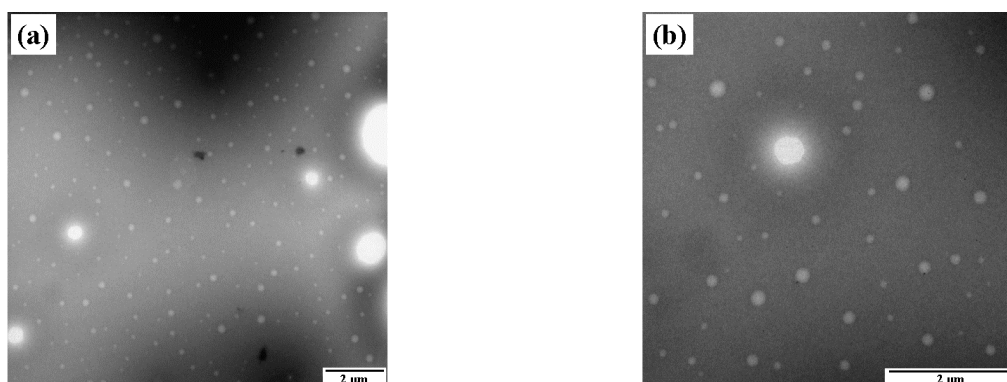
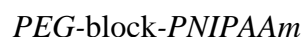
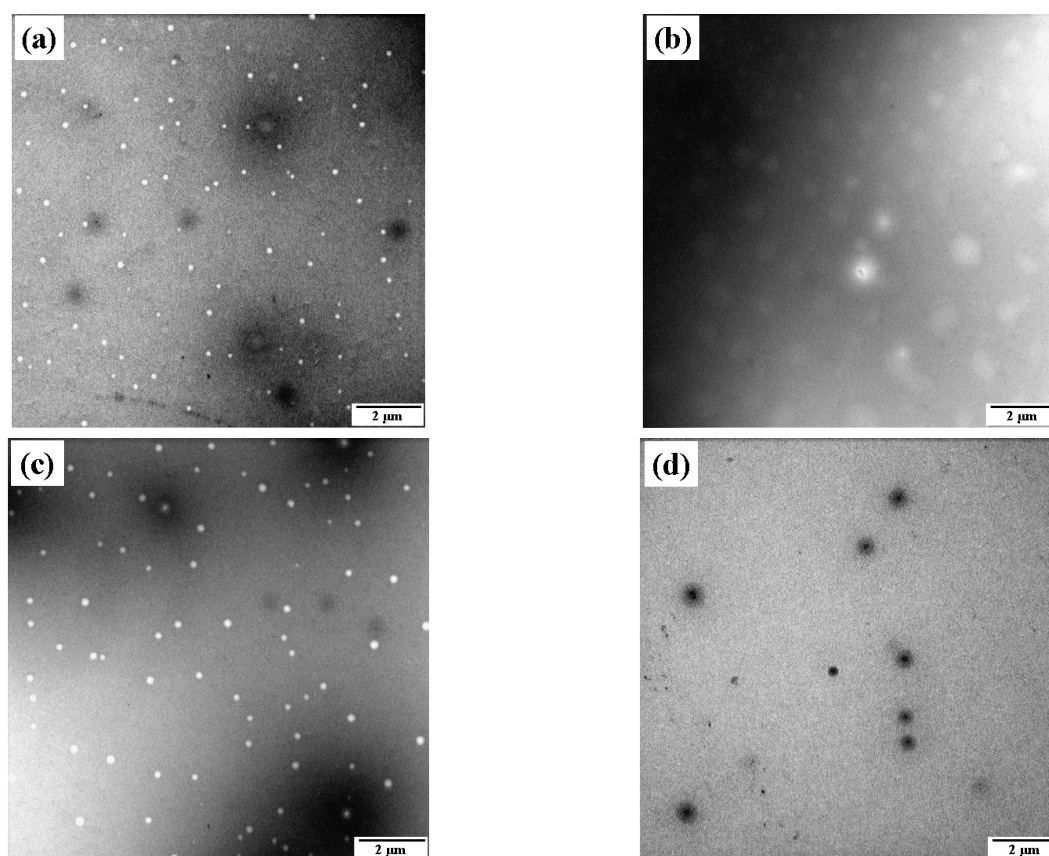


Abbildung 109: TEM-Aufnahmen eines PEG<sub>45</sub>-PNIPAAm<sub>12</sub>-Filmes

Die Schichten aus den PEG-*block*-PNIPAAm-Polymeren bilden ebenfalls keine vollständig bedeckten Filme, da erneut Löcher auftreten. Allerdings sind auch andere sphärische Strukturen erkennbar, die unregelmäßig groß und ungleichmäßig verteilt sind auf. Diese Objekte könnten darauf hin deuten, dass eine Mikrophasenseparation des PEG-Blockes stattgefunden hat.

Die PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Filme zeigen ein vergleichbares Bild. Neben den Löchern in der Schicht treten ebenfalls meist sphärische Strukturen unterschiedlicher Dimension auf.

*P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)*



**Abbildung 110:** TEM-Aufnahmen von Polymerfilmen aus (a)  $P2VP_{21}\text{-}P(\text{NIPAAm-}co\text{-DMIAAm})_{88}$ <sup>11,6</sup>, (b) + (c)  $P2VP_{12}\text{-}P(\text{NIPAAm-}co\text{-DMIAAm})_{43}$ <sup>9,9</sup> und (d)  $P2VP_{82}\text{-}P(\text{NIPAAm-}co\text{-DMIAAm})_{182}$ <sup>6,3</sup>

Bei den *P2VP-block-P(NIPAAm-co-DMIAAm)*-Polymeren lassen sich teilweise geschlossene Schichten präparieren. Auf einigen Aufnahmen sind Strukturen abgebildet, die allerdings keiner Regelmäßigkeit in Dimension und Häufigkeit unterliegen.

Erste Versuche der Visualisierung einer mikrophasenseparierten Struktur durch Transmissionselektronenmikroskopie deuten darauf hin, dass einige Polymere einer derartigen Separation unterliegen. Ein eindeutiger Beweis konnte bisher noch nicht erbracht werden. Eine Optimierung der Probenpräparation bzgl. der Auswahl des Lösungsmittels und der Konzentration sollte helfen, geschlossene Filme zu erzeugen. Mit Aufnahmen dieser Filme sollten Rückschlüsse auf die tatsächlich vorhandene Morphologie möglich sein.

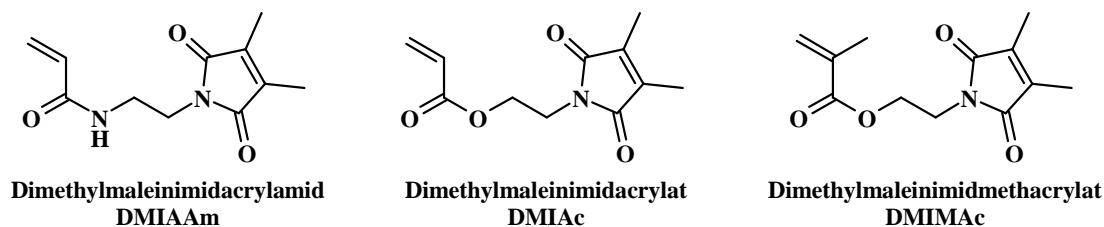
## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 5.1 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Synthese sensitiver Polymere und deren Gele, die als Ausgangsmaterialien in Sensor- und Aktorsystemen einsetzbar sind. Die Ausweitung der Anwendungen auf multi-sensitive Polymere erfordert spezielle Polymerstrukturen, mit denen verschiedene Sensitivitäten in einem Polymer vereinigt werden können. Die relativ neuen Methoden der kontrolliert radikalischen Polymerisation stellen dabei eine Alternative und eine Erweiterung zur anionischen Polymerisation dar, um definierte Blockcopolymere synthetisieren zu können. Für spezielle Anwendungen sensitiver Polymergele sind kurze Ansprechzeiten im Sekundenbereich erforderlich, was durch eine Verschiebung der Dimension der Gele in den  $\mu\text{m}$ -Bereich erreicht werden sollte. Die Verwendung linearer Polymere mit reaktiven Gruppen ermöglicht dabei die Herstellung dünner Polymerfilme und deren anschließende Vernetzung.

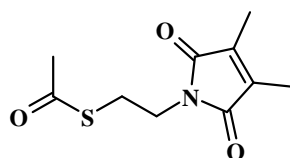
Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Vielzahl an niedermolekularen Verbindungen und unterschiedlichen Polymeren erfolgreich synthetisiert werden.

Im Bereich der niedermolekularen Substanzen wurden Monomere hergestellt, die eine photovernetzbare DMI-Gruppe beinhalten.



Für das DMIAAm wurde ein neuer Syntheseweg gefunden, der besonders für einen „Up-scaling“-Prozess geeignet ist. Durch den Wechsel von Trifluoressigsäure als Spaltreagenz für die Boc-Schutzgruppe der Amino-Funktion zur herkömmlichen Salzsäure konnten nicht nur die Kosten der Synthese verringert, sondern auch eine Erhöhung der Gesamtausbeute von bisher  $\sim 30\%$  auf  $\sim 50\%$  erreicht werden.

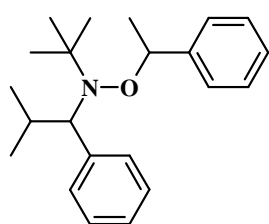
Da für einige Polymere bei zu starker Quellung die Adhäsion auf der Substratoberfläche nicht ausreicht, wurde ein Haftvermittler verwendet, der speziell für die reaktive Kupplung an Goldoberflächen geeignet ist und entsprechend der Literatur in guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten wurde.



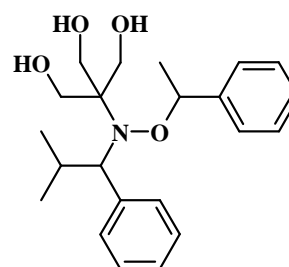
Thioessigsäure(dimethylmaleinimidethyl)ester  
Haftvermittler

Die Wirksamkeit des Haftvermittlers konnte durch SPR-Messungen und makroskopische Beobachtungen nachgewiesen werden.

Zur Durchführung der Polymersynthesen mittels NMRP wurden zwei Alkoxyamine als Initiatoren dargestellt.



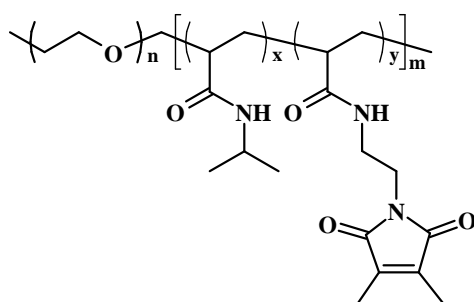
*St*-TIPNO



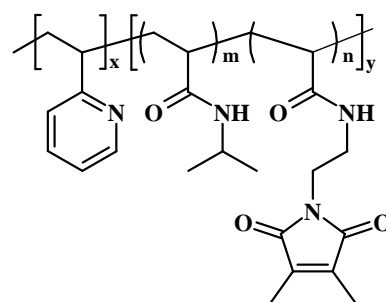
*St-TriOH*-TIPNO

Die unsubstituierte Variante des HAWKER-Adduktes (*St*-TIPNO) wurde nach der Optimierung der Synthese in guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Der Initiator konnte erfolgreich für die NMRP eingesetzt werden. Die *Trihydroxy*-Variante des *St*-TIPNO-Initiators (*St-TriOH*-TIPNO) konnte trotz intensiver Optimierungsversuche nicht erfolgreich hergestellt werden.

Mit Hilfe der kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken ATRP und NMRP konnten Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Sensitivitäten und photovernetzbaaren Einheiten synthetisiert werden.



PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)



P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)

Für die ATRP wurden OH-endständige Polyethylenoxid-Blöcke funktionalisiert, um halogen-terminierte Makroinitiatoren herzustellen. Die Umsetzung der Hydroxy-Gruppe konnte u. a. mit MALDI-ToF-MS nachgewiesen werden. Die synthetisierten Makroinitiatoren sind befähigt, Blockcopolymeren mit den Monomeren NIPAAm und DMIAAm zu bilden. Es wurden Polymere

erhalten, in denen ein nicht-sensitiver, aber wasserlöslicher und ein temperatur-sensitiver und photovernetzbarer Block vereinigt sind.

Mit NMRP wurden zunächst kinetische Untersuchungen zu den Polymerisationsbedingungen der einzelnen Monomere durchgeführt und Makroinitiatoren hergestellt. Diese wurden mit NIPAAm und DMIAAm zu photovernetzbaren Blockcopolymeren umgesetzt. Es wurden Polymere erhalten, in denen ein pH-sensitiver mit einem temperatur-sensitiven und photovernetzbaren Block [P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)] verbunden sind.

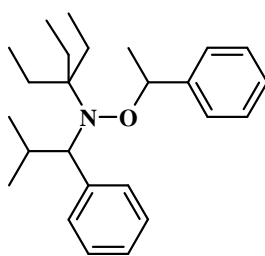
Die Blockcopolymere wurden mit variierenden Blocklängen und -verhältnissen, sowie unterschiedlichen Chromophorgehalten hergestellt. Eine gute Kontrolle der Polymerisation konnte nicht immer gewährleistet werden. Die Charakterisierung der Polymere erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC. Die thermischen Eigenschaften ( $T_{krit}$ ,  $T_g$ ) der Blockcopolymere wurde mittels DSC untersucht. Die Polymere konnten in dünnen Filmen photochemisch vernetzt und deren Quelleigenschaften mittels SPR-Spektroskopie untersucht werden.

Bei den Quellungsmessungen wurden temperatur-abhängige Messungen bei verschiedenen pH-Werten, sowie pH-abhängige Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Allgemeingültig konnte festgestellt werden, dass das Quellverhalten der Blockcopolymerfilme nicht nur vom Chromoporgehalt allein, wie bei den statistischen Copolymeren, sondern von den einzelnen Blocklängen und deren Verhältnis zueinander bestimmt wird. Die PEG-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Polymerfilme, sowie die P2VP-*block*-P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Polymerfilme, zeigen ein temperatur-abhängiges Quellverhalten vom sauren bis in den basischen pH-Bereich. Um eine pH-Sensitivität zu zeigen, ist eine kritische Blocklänge des P2VPs erforderlich. Bei zu kurzen Blöcken konnte keine Änderung des Quellverhaltens im Vergleich zu P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)-Filmen beobachtet werden. Bei ausreichender P2VP-Blocklänge wurden im sauren pH-Bereich ein für geladene Polymere typischerweise erhöhter Quellungsgrad und ein zu höheren Temperaturen verschobener Phasenübergang gefunden. Bei den pH-abhängigen Messungen wurde ein zusätzlicher Einfluss des pH-Wertes auf die Quellung der PNIPAAm-Komponente gefunden, dessen Ursache noch nicht geklärt werden konnte. Die Polymerfilme reagieren dabei im Sekundenbereich auf ihre äußere Umgebung, so dass die Geschwindigkeit der Parameteränderung im Messaufbau den limitierenden Faktor darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, multi-sensitive Polymere darzustellen und deren Sensitivität in dünnen Polymerfilmen nachzuweisen. Bei den synthetisierten Polymeren handelt es sich um neuartige und funktionelle Materialien. In der Literatur ist bisher noch keine Synthese von multi-sensitiven Blockcopolymeren aus Poly(2-vinylpyridin) und Poly(*N*-isopropylacrylamid) beschrieben worden.

## 5.2 Ausblick

Je besser eine Polymerisation kontrolliert werden kann, desto definierter werden auch die erhaltenen Polymere. Eine Erhöhung der Reaktionskontrolle bei der Darstellung von Blockcopolymeren durch kontrolliert radikalische Methoden ist deshalb ein stets angestrebtes Ziel. Bei der Nutzung der NMRP als kontrolliert radikalische Methode kann die Einführung des *St-Triethyl-TIPNO*-Initiators Mittel der Wahl sein, um Acrylate, Methacrylate und Acrylamide besser kontrolliert herstellen zu können.



*St-Triethyl-TIPNO*

Dieser Initiator enthält keine während der Synthese zu schützenden reaktiven Gruppen, welche die Stabilität herabsetzen. Die Synthese kann analog der Darstellung des *St-TIPNO*-Initiators durchgeführt werden, was gute Ausbeuten und Reinheiten verspricht. Bei der ATRP sollte der für die PEG-*block*-PNIPAAm-Polymere verwendete Syntheseweg mit Me<sub>6</sub>TREN als Katalysator und DMF/Wasser als Lösungsmittel weiter verfolgt werden. Die so optimierten Reaktionsbedingungen sollten es erlauben, die verwendeten Systeme auf andere Monomere auszuweiten.

Aufgrund des gefundenen Einflusses des pH-Wertes auf die Quellung von PNIPAAm-Polymerfilmen sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um klären zu können, welche Wechselwirkungen und/oder Reaktionen im basischen pH-Bereich stattfinden. Bei der Charakterisierung der Sensitivitäten von Blockcopolymeren sollten solche Polymere verwendet werden, bei denen nur ein Parameter der Zusammensetzung (entweder eine Blocklänge, oder das Blocklängenverhältnis oder der Chromophorgehalt) verändert wurde. Dadurch kann der Einfluss der einzelnen Komponenten sukzessive ermittelt und die Wechselwirkungen und Beeinflussung der Parameter untereinander besser eingeschätzt werden. Diese Messungen erfordern wiederum einen enorm hohen synthetischen Einsatz. Ist das Quellverhalten abhängig von der Zusammensetzung untersucht und analysiert, können die Polymerfilme z.B. in Sensoren eingesetzt werden. Der durch die äußeren Bedingungen gezielt steuerbare Quellungsgrad ermöglicht den Einsatz der Polymere als Aktoren.

Da der SPR-Spektroskopie in der Schichtdicke nach unten Grenzen gesetzt sind, sollte die Charakterisierung auf die Methode der Ellipsometrie ausgeweitet werden. Dadurch wird es

möglich, die Charakterisierung der Quelleigenschaften bis in den nm-Bereich ausdehnen zu können.

Die Visualisierung der phasenseparierten Struktur im (teilweise) gequollenen Zustand kann durch AFM-Aufnahmen erreicht werden. Die einzelnen Bereiche sollten sich dabei durch verschieden elastische Eigenschaften voneinander unterscheiden lassen. Die Charakterisierung des Quellverhaltens kann auch durch die massensensitive Methode der Quarzmikrowaage erweitert werden.

Unter Verwendung von speziellen Monomeren, wie z. B. *N*-Acryloylsuccinimid, können u. a. Proteine angebunden werden. Durch die sensitiven Eigenschaften der Polymere kann das Zellwachstum begünstigt oder die Abgabe von gespeicherten Stoffen gesteuert werden.

---

## ANHANG

## Auswertung der kinetischen Untersuchungen der NMRP

*Das Monomer 2-Vinylpyridin*A)  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

|                                   |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Zeit [h]                          | 4     | 8     | 12    | 24    |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 21,0  | 26,4  | 31,4  | 35,7  |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,235 | 0,306 | 0,377 | 0,441 |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | 3.250 | 3.620 | 4.200 | 4.700 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | 1,12  | 1,26  | 1,23  | 1,24  |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>2)</sup> GPC in Chloroform mit PS-KalibrierungB)  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

|                                   |       |       |       |        |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Zeit [h]                          | 2     | 4     | 6     | 8      |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 21,1  | 33,2  | 49,9  | 74,6   |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,236 | 0,404 | 0,691 | 1,37   |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | 4.200 | 5.200 | 7.550 | 11.750 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | 1,31  | 1,30  | 1,23  | 1,18   |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>2)</sup> GPC in Chloroform mit PS-KalibrierungC)  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

|                                   |       |        |        |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|
| Zeit [h]                          | 0,5   | 1      | 4      |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 43,3  | 58,0   | 71,9   |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,567 | 0,868  | 1,269  |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | 5.200 | 12.900 | 14.930 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | 1,27  | 1,35   | 1,61   |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>2)</sup> GPC in Chloroform mit PS-Kalibrierung



*Das Monomer N-Isopropylacrylamid*

A)  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

|                                   |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zeit [h]                          | 1     | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 24    |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 4,9   | 12,1  | 17,3  | 20,4  | 23,0  | 27,0  | 50,1  |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,050 | 0,129 | 0,190 | 0,228 | 0,261 | 0,315 | 0,695 |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | n. b. | n. b. | 6.400 | 6.600 | n. b. | 6.600 | 7.500 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | n. b. | n. b. | 1,18  | 1,23  | n. b. | 1,23  | 1,29  |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>2)</sup> bestimmt in DMF mit Polystyrol-Kalibrierung

*Das Monomer N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat*

A)  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

|                                   |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zeit [h]                          | 1     | 2     | 4     | 6     | 8     | 24    |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 9,6   | 14,8  | 19,2  | 20,7  | 21,2  | 22,4  |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,101 | 0,160 | 0,213 | 0,232 | 0,238 | 0,254 |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | 5.600 | 5.900 | 5.700 | 5.750 | 5.200 | 7.800 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | 1,54  | 1,54  | 1,51  | 1,32  | 1,69  | 1,46  |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>2)</sup> bestimmt in THF mit Polystyrol-Kalibrierung

B)  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Substanz:

|                                   |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zeit [h]                          | 1     | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 24    |
| Umsatz (NMR) <sup>1)</sup> [%]    | 39,5  | 43,3  | 47,1  | 50,2  | 52,9  | 55,7  | 66,6  |
| $\ln(M_0/M_t)$                    | 0,503 | 0,567 | 0,637 | 0,697 | 0,753 | 0,814 | 1,097 |
| $M_n$ (GPC) <sup>2)</sup> [g/mol] | 7.400 | 8.200 | 7.100 | 7.400 | 6.100 | 6.100 | 8.700 |
| D (GPC) <sup>2)</sup>             | 1,49  | 1,53  | 1,58  | 1,55  | 1,66  | 1,77  | 1,52  |

<sup>1)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>2)</sup> bestimmt in THF mit Polystyrol-Kalibrierung

## DANKSAGUNG

Mein Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-J. P. ADLER, der mir die Möglichkeit gegeben hat, an seinem Institut zu promovieren und mir dabei seine volle Unterstützung hat zukommen lassen. PD Dr. rer. nat. habil. D. KUCKLING danke ich für die Bereitstellung des Themas, für seine Anregungen und Diskussionen und besonders für den steten Optimismus und das freundschaftliche Verhältnis.

Bedanken möchte ich mich bei Frau DC C. CORTEN, die mich synthetisch sehr stark unterstützt hat. Aber auch meinen anderen „Kindern“ DC A. BRITZE, DC M. KIPPING und DC M. KIRSTEN und allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dr. KUCKLING danke ich für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Allen Kollegen und Freunden der Arbeitskreise Prof. ADLER und Prof. ARNDT möchte ich für die stete Diskussionsbereitschaft, aber auch für das gute soziale Klima danken.

Für die Durchführung von Messungen bedanke ich mich bei:

Frau I. POITZ und Frau M. DZIEWIENICKI (IMTC) - DSC- und IR-Messungen

Frau A. RUDOLF und Frau Dr. M. GRUNER (IOC) - NMR-Spektren

Frau A. PERITZ (IOC) - Elementaranalysen

Frau Dr. B. TREBICKA und Prof. A. DWORAK (Gliwice) - GPC-Messungen.

Herrn A. MENSCH (IfWW) - TEM-Aufnahmen

Frau G. GORODYSKA (IPF) - AFM-Messungen

Frau R. Schulze (IAnC) - AAS-Messungen

Herrn Dr. K.-J. EICHHORN und Herrn R. SCHULZE (IPF) - Ellipsometrie-Messungen

Den Herren DC T. KRAUSE (IOC) und DC M. MESSERSCHMIDT (IPF) danke ich für die hilfreichen Diskussionen über die Initiatorsynthesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 287 „Reaktive Polymere“ gedankt.

Der lieben FRANZI und der lieben SUSI gilt mein Dank, da mir beide sportlich und freundschaftlich stets tatkräftig zur Seite gestanden haben.

Besonders und von ganzem Herzen danke ich meiner Familie, die mich immer unterstützt, aber mich auch stets daran erinnert hat, dass es auch ein Leben außerhalb der „geheiligten Hallen“ des HEMPEL-Baus gibt.

---

## **VERSICHERUNG**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde am Institut für Makromolekulare Chemie und Textilchemie der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-J. P. Adler angefertigt.

Katja Kretschmer

---

## **ANERKENNUNG DER PROMOTIONSORDNUNG**

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000, in der Fassung der vom Fakultätsrat am 19.06.2002 und 12.07.2002 beschlossenen und mit Erlass des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst vom 18.03.2003 genehmigten Änderungen gemäß Satzung vom 16.04.2003 an.

Katja Kretschmer

---

**6 LITERATURVERZEICHNIS**

- <sup>1</sup> A. S. HOFFMAN, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 645-664.
  - <sup>2</sup> A. S. HOFFMAN, P. S. STAYTON, *Macromol. Symp.* **2004**, *207*, 139-151.
  - <sup>3</sup> H. MENZEL, R. KRÖGER, M. L. HALLENSLEBEN, *Macromol. Rep.* **1995**, *A32*, 779-787.
  - <sup>4</sup> S. W. SHALABY, C. L. MCCORMICK, G. B. BUTLER, in "Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties, and Application", ACS Symposium Series 467 **1991**, Washington DC.
  - <sup>5</sup> H. FEIL, Y. H. BAE, J. FEIJEN, S. W. KIM, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2496-2500.
  - <sup>6</sup> D. KUCKLING, I. G. IVANOVA, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, T. WOLFF, *Polymer Prepr.* **2000**, *41*, 714-715.
  - <sup>7</sup> D. NEES, T. WOLFF, *Langmuir* **1996**, *12*, 4960-4965.
  - <sup>8</sup> D. KUNGWATCHAKUN, M. IRIE, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 243-246.
  - <sup>9</sup> Y. MAEDA, H. MOCHIDUKI, I. IKEDA, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1330-1334.
  - <sup>10</sup> M. AROTCARENA, B. HEISE, S. ISHAYA, A. LASCHEWSKY, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3787-3793.
  - <sup>11</sup> S. SUGIHARA, S. KANAOKA, S. AOSHIMA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2601-2611.
  - <sup>12</sup> N. A. PLATE, T. L. LEBEDEVA, L. I. VALUEV, *Polym. J.* **1999**, *31*, 21-27.
  - <sup>13</sup> R. SALGADO-RODRIGUEZ, A. LICEA-CLAVERIE, K.-F. ARNDT, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1931-1946.
  - <sup>14</sup> D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, L. LING, W. D. HABICHER, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 273-280.
  - <sup>15</sup> D. KUCKLING, M. E. HARMON, C. W. FRANK, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6377-6383.
  - <sup>16</sup> R. A. WEISS-MALIK, F. J. SOLIS, B. L. VERNON, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 2110-2116.
  - <sup>17</sup> M. NUOPPONEN, J. OJALA, H. TENHU, *Polymer* **2004**, *45*, 3643-3650.
  - <sup>18</sup> G. MASCI, L. GIACOMELLI, V. CRESCENZI, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 559-564.
  - <sup>19</sup> A. N. NEDELICHEVA, N. G. VLADIMIROV, C. P. NOVAKOV, I. V. BERLINOVA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5736-5744.
  - <sup>20</sup> S. GRAMM, H. KOMBER, D. SCHMALJOHANN, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 142-148.
  - <sup>21</sup> M. D. C. TOPP, P. J. DIJKSTRA, H. TALSMA, J. FEIJEN, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8518-8520.
  - <sup>22</sup> C.-Y. HONG, Y.-Z. YOU, C.-Y. PAN, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4873-4881.
-

- 23 C. M. SCHILLI, M. ZHANG, E. RIZZARDO, S. H. THANG, Y. K. CHONG, F. EDWARDS, G. KARLSSON, A. E. MÜLLER, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7861-7866.
- 24 S. LIU, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2328-2331.
- 25 S. B. LEE, D. I. HA, S. K. CHO, S. J. KIM, Y. M. LEE, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2612-2620.
- 26 S. WOHLRAB, D. KUCKLING, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3797-3804.
- 27 N. CHOURDAKIS, G. BOKIAS, G. STAIKOS, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3466-3470.
- 28 X. LI, J. ZUO, Y. GUO, X. YUAN, *Macromolecules* **2004**, *37*, 10042-10046.
- 29 S. ZHOU, B. CHU, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1364-1371.
- 30 X. CHEN, X. DING, Z. ZHENG, Y. PENG, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1575-1578.
- 31 D. KUCKLING, C. D. VO, S. E. WOHLRAB, *Langmuir* **2002**, *18*, 4263-4269.
- 32 I. HIRATA, M. OKAZAKI, H. IWATA, *Polymer* **2004**, *45*, 5569-5578.
- 33 E. C. CHO, Y. D. KIM, K. CHO, *Polymer* **2004**, *45*, 3195-3204.
- 34 D. SCHMALJOHANN, D. BEYERLEIN, M. NITSCHKE, C. WERNER, *Langmuir* **2004**, *20*, 10107-10114.
- 35 J.-F. GOHY, S. ANTOUN, R. JEROME, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7435-7440.
- 36 J. LEE, T. E. HOGEN-ESCH, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2805-2811.
- 37 R. P. QUIRK, S. CORONA-GALVAN, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1192-1197.
- 38 J. XIA, X. ZHANG, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3531-3533.
- 39 S. LUDWIGS, K. SCHMIDT, G. KRAUSCH, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2376-2382.
- 40 J.-F. GOHY, B. G. G. LOHMEIJER, S. K. VARSHNEY, B. DÉCAMPS, E. LEROY, S. BOILEAU, U. S. SCHUBERT, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9748-9755.
- 41 V. SFIKA, C. TSITSILIANIS, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4983-4988.
- 42 R. A. KEE, M. GAUTHIER, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6526-6532.
- 43 Y.-W. HUANG, K.-Y. CHUN, V. K. GUPTA, *Langmuir* **2003**, *19*, 2175-2180.
- 44 G. F. BELDER, G. TEN BRINKE, G. HADZIIOANNOU, *Langmuir* **1997**, *13*, 4102-4105.
- 45 N. SINGH, S. M. HUSSON, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 9-13.
- 46 L. M. BRONSTEIN, S. N. SIDOROV, P. M. VALETSKY, J. HARTMANN, H. CÖLFEN, M. ANTONIETTI, *Langmuir* **1999**, *15*, 6256-6262.
- 47 K. N. PLUNKETT, J. S. MOORE, *Langmuir* **2004**, *20*, 6535-6537.
- 48 S. H. CHO, M. S. JHON, S. H. YUK, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1841-1845.
- 49 J. I. AMALVY, E. J. WANLESS, Y. LEE, V. MICHAILEDIDOU, S. P. ARMES, *Langmuir* **2004**, *20*, 8992-8999.
- 50 S. H. CHO, M. S. JHON, S. H. YUK, H. B. LEE, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 595-598.
-

- 
- 51 C. S. PATRICKIOS, W. R. HERTLER, N. L. ABBOTT, T. A. HATTON, *Macromolecules* **1994**, 27, 930-937.
- 52 F. L. BAINES, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Macromolecules* **1996**, 29, 3416-3420.
- 53 A. B. LOWE, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Macromolecules* **1998**, 31, 5991-5998.
- 54 S. CREUTZ, P. TEYSSIE, R. JEROME, *Macromolecules* **1997**, 30, 6-9.
- 55 X. ZHANG, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1999**, 32, 1763-1766.
- 56 S. B. LEE, A. J. RUSSELL, K. MATYJASZEWSKI, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1386-1393.
- 57 C. BOYER, G. BOUTEVIN, J. J. ROBIN, B. BOUTEVIN, *Polymer* **2004**, 45, 7863-7876.
- 58 V. BÜTÜN, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Chem. Commun.* **1997**, 7, 671-672.
- 59 T. GOLOUB, A. DE KEIZER, M. A. C. STUART, *Macromolecules* **1999**, 32, 8441-8446.
- 60 V. BÜTÜN, S. P. ARMES, *Macromolecules* **1999**, 32, 4302-4310.
- 61 J.-F. GOHY, S. CREUTZ, M. GARCIA, B. MAHLTIG, M. STAMM, R. JEROME, *Macromolecules* **2000**, 33, 6378-6387.
- 62 F. L. BAINES, S. P. ARMES, N. C. BILLINGHAM, Z. TUZAR, *Macromolecules* **1996**, 29, 8151-8159.
- 63 C. YANFENG, Y. MIN, *Rad. Phys. Chem.* **2001**, 61, 65-68.
- 64 L. NING, Y. MIN, Z. MAOLIN, L. JIUQIANG, H. HONGFEI, *Rad. Phys. Chem.* **2001**, 61, 69-73.
- 65 J. M. D. HEIJL, F. E. DU PREZ, *Polymer* **2004**, 45, 6771-6778.
- 66 F. L. BAINES, S. DIONISIO, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Macromolecules* **1996**, 29, 3096-3102.
- 67 W. N. E. VAN DIJK-WOLTHUIS, P. VAN DE WETERING, W. L. J. HINRICHS, L. J. F. HOFMEYER, R. M. J. LISKAMP, D. J. A. CROMMELIN, W. E. HENNINK, *Bioconjugate Chem.* **1999**, 10, 687-692.
- 68 G. S. GEORGIEVA, Z. P. MINCHEVA, V. T. GEORGIEVA, *Macromol. Symp.* **2001**, 164, 301-311.
- 69 M. S. DONOVAN, B. S. SUMERLIN, A. B. LOWE, C. L. MCCORMICK, *Macromolecules* **2002**, 35, 8663-8666.
- 70 A. B. LOWE, S. P. ARMES, N. C. BILLINGHAM, *Chem. Commun.* **1996**, 13, 1555-1556.
- 71 J. VIRTANEN, M. AROTARENA, B. HEISE, S. ISHAYA, A. LASCHEWSKI, H. TENHU, *Langmuir* **2002**, 18, 5360-5365.
- 72 G. RIESS, G. HURTREZ, P. BAHADUR, "Block Copolymers" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley New York **1985**, 2<sup>nd</sup> Ed.
- 73 G. RIESS, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1107-1170.
- 74 S. FÖRSTER, T. PLANTENBERG, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 712-739.
-

- 75 P. DU, M. LI, K. DOUKI, X. LI, C. B. W. GARCIA, A. JAIN, D.-M. SMILGIES, L. J. FETTERS, S. M. GRUNER, U. WIESNER, C. K. OBER, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 953-957.
- 76 H. G. ELIAS, „*Makromoleküle – Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*“ Wiley-VCH Weinheim **1999**, 6. Auflage.
- 77 A. L. DEMIREL, M. DEGIRMENCI, Y. YAGCI, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1371-1379.
- 78 P. REMPP, P. LUTZ, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 1-14.
- 79 J. P. KENNEDY, B. IVAN, „*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering*“, Carl Hanser Verlag München **1991**.
- 80 K. MATYJASZEWSKI, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 769-776.
- 81 O. W. WEBSTER, W. R. HERTLER, D. Y. SOGAH, W. B. FARNHAM, T. V. RAJANBABU, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
- 82 M. K. MISHRA, Y. YAGCI, „*Block copolymers*“ in „*Comprehensive Polymer Science*“, Oxford: Pergamon Press **1989**, 808-814.
- 83 M. D. LECHNER, K. GEHRKE, E. H. NORDMEIER, „*Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*“, Birkhäuser Verlag Basel-Boston-Berlin **1993**.
- 84 [http://www.vs-c.de/beispiele/Chemie/Makromolekulare\\_00032Chemie/index.html](http://www.vs-c.de/beispiele/Chemie/Makromolekulare_00032Chemie/index.html)
- 85 R. P. QUIRK, D. J. KINNING, L. FETTERS, *Comprehensive Polymer Science* (Pergamon Press, London), **1989**.
- 86 S. BYWATER, „*Anionic Polymerization to Cationic Polymerization*“ in „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Wiley New York **1985**, 2<sup>nd</sup> Ed.
- 87 C. J. HAWKER, A. W. BOSMAN, E. HARTH, *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- 88 G. MOAD, D. H. SOLOMON, „*The Chemistry of Free Radical Polymerization*“, Oxford: Pergamon Press **1995**.
- 89 O. NUYKEN, S. INGRISCH, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 607-312.
- 90 E. E. MALMSTRÖM, C. J. HAWKER, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 923-935.
- 91 M. K. GEORGES, R. P. N. VEREGIN, P. M. KAZMEIER, G. K. HAMER, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- 92 M. STEENBOCK, M. KLAPPER, K. MÜLLEN, N. PINHAL, M. HUBRICH, *Acta Polymer.* **1996**, *47*, 276-279.
- 93 K. MATYJASZEWSKI, „*Controlled radical polymerization*“ aus der Reihe „*ACS Symposium Series*“ No. 685, **1998**.
- 94 J.-S. WANG, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901-7910.
- 95 V. PERCEC, B. BAROIU, H.-J. KIM, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305-316.
- 96 D. COLOMBANI, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1649-1720.
-



- 97 J. CHIEFARI, Y. K. CHONG, F. ERCOLE, J. KRSTINA, J. JEFFERY, T. P. T. LE, R. T. A. MAYADUNNE, G. F. MEIJS, C. L. MOAD, G. MOAD, E. RIZZARDO, S. H. THANG, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- 98 T. FUKUDA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4743-4755.
- 99 C. J. HAWKER, G. G. BARCLAY, A. ORELLANA, J. DAO, W. DEVONPORT, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254.
- 100 D. BENOIT, S. GRIMALDI, S. ROBIN, J. P. FINET, P. TORDO, Y. GNANOU, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939.
- 101 S. GRIMALDI, J.-P. FINET, F. LE MOINE, A. ZEHDAOUI, P. TORDO, D. BENOIT, M. FONTANILLE, Y. GNANOU, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1141-1147.
- 102 A. STUDER, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1157-1160; A. STUDER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *6*, 1108-1111.
- 103 E. HARTH, B. VAN DORN, C. J. HAWKER, *Chem. Commun.* **2001**, *9*, 823-824.
- 104 A. STUDER, K. HARMS, C. KNOOP, C. MÜLLER, T. SCHULTE, *Macromolecules* **2004**, *37*, 27-34.
- 105 D. BENOIT, V. CHAPLINSKI, R. BRASLAU, C. J. HAWKER, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- 106 K. SCHIERHOLZ, M. GIVEHCHI, P. FABRE, F. NALLET, E. PAPON, O. GUERRET, Y. GNANOU, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5995-5999.
- 107 R. CUERVO-RODRIGUEZ, V. BORDEGE, M. C. FERNANDEZ-MONREAL, M. FERNANDEZ-GARCIA, E. L. MADRUGA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4168-4176.
- 108 B. D. MATHER, J. R. LIZOTTE, T. E. LONG, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9331-9337.
- 109 D. BENOIT, E. HARTH, P. FOX, R. M. WAYMOUTH, C. J. HAWKER, *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- 110 M. K. GEORGES, J. L. LUKKARILA, A. R. SZKURHAN, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1297-1303.
- 111 K. BIAN, M. F. CUNNINGHAM, *Macromolecules* **2005**, *38*, 695-701.
- 112 D. LI, W. J. BRITAIN, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3852-3855.
- 113 M. S. KHARASH, E. V. JENSEN, W. H. URRY, *Science* **1945**, *102*, 128.
- 114 D. A. SHIPP, J.-L. WANG, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008.
- 115 Y. LUO, X. LIU, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6248-6258.
- 116 D. W. LEE, E. Y. SEO, S. I. CHO, C. S. YI, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2747-2755.
- 117 Y. CAI, S. P. ARMES, *Macromolecules* **2005**, *38*, 271-279.
- 118 G. CHENG, A. BÖKER, M. ZHANG, G. KRAUSCH, A. H. E. MÜLLER, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883-6888.
-

- <sup>119</sup> S. DING, M. RADOSZ, Y. SHEN, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 632-636.
- <sup>120</sup> G. MOAD, J. CHIEFARI, Y. K. CHONG, J. KRSTINA, R. T. A. MAYADUNNE, A. POSTMA, E. RIZZARDO, S. H. THANG, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993-1001.
- <sup>121</sup> M.-F. LLAURO, J. LOISEAU, F. BOISSON, F. DELOLME, C. LADAVIERE, J. CLAVERIE, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5439-5462.
- <sup>122</sup> E. N. SAVARIAR, S. THAYUMANAVAN, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6340-6345.
- <sup>123</sup> M. S. DONOVAN, T. A. SANFORD, A. B. LOWE, B. S. SUMERLIN, Y. MITSUKAMI, C. L. MCCORMICK, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4570-4572.
- <sup>124</sup> B. RAY, Y. ISOBE, K. MATSUMOTO, S. HABAUE, Y. OKAMOTO, M. KAMIGAITO, M. SAWAMOTO, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1702-1710.
- <sup>125</sup> A. J. CONVERTINE, N. AYRES, C. W. SCALES, A. B. LOWE, C. L. MCCORMICK, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1177-1180.
- <sup>126</sup> Y. K. CHONG, T. P. T. LE, G. MOAD, E. RIZZARDO, S. H. THANG, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- <sup>127</sup> Y. YAGCI, M. K. MISHRA in "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC, Boca Raton **1996**.
- <sup>128</sup> M.-P. LABEAU, H. CRAMAIL, A. DEFFIEUX, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 335-342.
- <sup>129</sup> P. COHEN, M. J. ABADIE, F. SCHUE, D. H. RICHARDS, *Polymer* **1982**, *23*, 1105-1107.
- <sup>130</sup> S. COCA, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2808-2810.
- <sup>131</sup> L. TOMAN, M. JANATA, J. SPEVACEK, P. VLCEK, P. LATALOVA, B. MASAR, A. SIKORA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6098-6108.
- <sup>132</sup> I. CIANGA, T. SENYO, K. ITO, Y. YAGCI, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1697-1702.
- <sup>133</sup> S. KOBATAKE, H. J. HARWOOD, R. P. QUIRK, D. B. PRIDDY, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3735-3739.
- <sup>134</sup> B. ZHAO, *Polymer* **2003**, *44*, 4079-4083.
- <sup>135</sup> U. TUNCA, Z. OZYUREK, T. ERDOGAN, G. HIZAL, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4228-4236.
- <sup>136</sup> T. HE, D. LI, X. SHENG, B. ZHAO, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3128-3135.
- <sup>137</sup> C. J. HAWKER, J. L. HEDRICK, E. MALMSTROM, M. TROLLSAS, D. MECERREYES, G. MOINEAU, P. DUBOIS, R. JEROMES, *Macromolecules* **1998**, *31*, 213-219.
- <sup>138</sup> Y. YOU, C. HONG, W. WANG, W. LU, C. PAN, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9761-9767.
- <sup>139</sup> K.-F. ARNDT, G. MÜLLER, „*Polymercharakterisierung*“, Carl Hanser Verlag München-Wien **1996**.
-

- 140 K.-F. ARNDT, A. RICHTER, S. LUDWIG, J. ZIMMERMANN, J. KRESSLER, D. KUCKLING, H.-J. ADLER, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 383-390.
- 141 D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, L. LING, W. D. HABICHER, *Macromol. Symp.* **1999**, *145*, 65-74.
- 142 D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, J. HOFFMANN, M. PLÖTNER, T. WOLFF, *Pol. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 345-352.
- 143 K.-F. ARNDT, T. SCHMIDT, H. MENGE, *Macromol. Symp.* **2001**, *164*, 313-322.
- 144 R. KISHI, O. HIRASA, H. ICHIO, *Polym. Gels Netw.* **1997**, *5*, 145-151.
- 145 A. PANDA, S. B. MANOHAR, S. SABHARWAL, Y. K. BHARDWAJ, A. B. MAJALI, *Radiat. Phys. Chem.* **2000**, *58*, 101-110.
- 146 X. HUANG, H. UNNO, T. AKEHATA, O. HIRASA, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1987**, *20*, 123.
- 147 C. AZUMA, N. HASHIZUME, K. SANUI, N. OGATA, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 543-557.
- 148 X. COQUERET, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1567-1579.
- 149 E. S. COCKBURN, R. S. DAVIDSON, J. E. PRATT, *J. Photochem. Photobiol. Part A: Chem.* **1996**, *94*, 83-88.
- 150 X. COQUERET, A. EL ACHARI, A. HAJAIEJ, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX, L. RANDRIANARISOA, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1517-1534.
- 151 A. HARADA, Q. TRAN-CONG, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4801-4803.
- 152 J. BERGER, H. ZWEIFEL, *Angew. Makromol. Chem.* **1983**, *115*, 163-181.
- 153 I. G. IVANOVA, D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, T. WOLFF, K.-F. ARNDT, *Des. Monom. Polym.* **2000**, *3*, 447-462.
- 154 J. R. L. WILLIAMS, S. Y. FARID, J. C. DOTY, R. C. DALY, D. P. SPECHT, R. SEARLE, D. G. BORDEN, H. J. CHANG, P. A. MARTIC, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 523.
- 155 M. M. COLEMAN, Y. HU, M. SOBKOWIAK, P. C. PAINTER, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1579-1590.
- 156 F. M. ANDREOPOULOS, E. J. BECKMAN, A. J. RUSSELL, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1466-1476.
- 157 A. LASCHEWSKY, E. D. REKAÏ, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1-4.
- 158 H. IHMELS, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8641-8642.
- 159 C. K. BRADSHER, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Oxford: Pergamon Press **1985**.
- 160 C. LEHNBERGER, D. SCHELLER, T. WOLFF, *Heterocycles* **1997**, *45*, 2033-2039.
- 161 D. KUCKLING, I. G. IVANOVA, H.-J. P. ADLER, T. WOLFF, *Polymer* **2002**, *43*, 1813-1820.
- 162 S. R. TRENOR, A. R. SHULTZ, B. J. LOVE, T. E. LONG, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059-3077.
- 163 Y. SHINDO, N. KATAGIRI, T. EBISUNO, M. HASEGAWA, M. MITSUDA, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *240*, 231-239.
-

- 164 D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, T. WOLFF, J. HOFFMANN, W.-J. FISCHER, *Macromol. Symp.* **1999**, *142*, 111-120.
- 165 H. ZWEIFEL, *Phot. Sci. Eng.* **1983**, *27*, 114-118.
- 166 J. FINTER, E. WIDMER, H. ZWEIFEL, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *128*, 71-97.
- 167 M. ROTH, B. MULLER, *Polym. Paint Colour J.* **1988**, *178*, 209-212.
- 168 C. D. VO, D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, M. SCHÖNHOF, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 400-409.
- 169 D. KUCKLING, H.-J. P. ADLER, L. LING, W. D. HABICHER, K.-F. ARNDT, *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 269-276.
- 170 K. FUJIMORI, G.B. BUTLER, *J. Macromol. Sci.- Chem. A7* **1973**, 415.
- 171 J. FINTER, Z. HANIOTIS, F. LOHSE, K. MEIER, H. ZWEIFEL, *Angew. Makromol. Chem.* **1985**, *133*, 147-170.
- 172 A. RICHTER, D. KUCKLING, S. HOWITZ, T. GEHRING, K.-F. ARNDT, *JMEMS* **2003**, *12*, 748-753.
- 173 F. C. DE SCHRYVER, N. BOENS, G. SMETS, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1972**, *10*, 1687-1699.
- 174 C. DECKER, C. BIANCHI, S. JÖNSSON, *Polymer* **2004**, *45*, 5803-5811.
- 175 J. CHEN, H. PARK, K. PARK, *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *44*, 53-62.
- 176 D. KUCKLING, A. RICHTER, K.-F. ARNDT, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 144-151.
- 177 J.-M. CHERN, W.-F. LEE, M.-Y. HSIEH, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3651-3658.
- 178 J. FALBE, M. REGITZ, „*RÖMPP Chemie Lexikon*“, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York **1989**.
- 179 R. M. A. AZZAM, N. M. BASHARA, „*Ellipsometry and polarized light*“, Elsevier Amsterdam **1987**.
- 180 E. F. AUST, S. ITO, M. SAWODNY, W. KNOLL, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 313-323.
- 181 B. LIEDBERG, C. NYLANDER, I. LUNDSTRÖM, *Biosensors & Bioelectronics* **1995**, *10*, i-ix.
- 182 J. HOMOLA, S. S. YEE, G. GAUGLITZ, *Sensors and Actuators B* **1999**, *54*, 3-15.
- 183 G. BUSCH, *Diplomarbeit* **2001**, TU Dresden.
- 184 A. LASCHEWSKY, O. OUARI, *Macromol. Symp.* **2001**, *164*, 323-340.
- 185 H. RAETHER, „*Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Graftings*“ aus der Reihe „*Springer Tracts in Modern Physics*“ (Vol. 11), Springer-Verlag Berlin **1988**.
- 186 F. S. DAMOS, R. C. S. LUZ, L. T. KUBOTA, *Langmuir* **2005**, *21*, 602-609.
- 187 M. E. HARMON, D. KUCKLING, P. PAREEK, C. W. FRANK, *Langmuir* **2003**, *19*, 10947-10956.
- 188 A. KUMAR, M. KAMIHIRA, I. Y. GALAEV, S. IJIMA, B. MATTIASSON, *Langmuir* **2003**, *19*, 865-871.
-

- <sup>189</sup> B. S. HEINZ, A. LASCHEWSKY, E. D. REKAI, E. WISCHERHOFF, T. ZACHER, „*Stimuli-responsive water-soluble and amphiphilic polymers*”, ACS Symposium Series No. 780, **2000**.
- <sup>190</sup> D. SARKAR, P. SOMASUNDARAN, *Langmuir* **2004**, *20*, 4657-4664.
- <sup>191</sup> T. WILKOP, Z. WANG, Q. CHENG, *Langmuir* **2004**, *20*, 11141-11148.
- <sup>192</sup> E. A. SMITH; M. G. ERICKSON, A. T. ULIJASZ, B. WEISBLUM, R. M. CORN, *Langmuir* **2003**, *19*, 1486-1492.
- <sup>193</sup> S. SZUNERITS, N. KNORR, R. CALEMCZUK, T. LIVACHE, *Langmuir* **2004**, *20*, 9236-9241.
- <sup>194</sup> A. LASCHEWSKY, E. D. REKAĪ, E. WISCHERHOFF, *Polymer Prepr.-Polym. Chem. Div.* **1999**, *40*, 189-190.
- <sup>195</sup> S. BALAMURUGAN, S. MENDEZ, S. S. BALAMURUGAN, M. J. O'BRIEN II, G. P. LOPEZ, *Langmuir* **2003**, *19*, 2545-2549.
- <sup>196</sup> E. WISCHERHOFF, T. ZACHER, A. LASCHEWSKY, E.D. REKAĪ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4602-4604.
- <sup>197</sup> M. E. HARMON, T. A. M. JACOB, W. KNOLL, C. W. FRANK, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5999-6004.
- <sup>198</sup> M. E. HARMON, D. KUCKLING, C. W. FRANK, *Macromolecules* **2003**, *36*, 162-172.
- <sup>199</sup> D.J. BEEBE, J. S. MOORE, J. M. BAUER, Q. YU, R. H. LIU, C. DEVADOSS, B.-H. JO, *Nature* **2000**, *404*, 588-590.
- <sup>200</sup> B. TASDELEN, N. KAYAMAN-APOHAN, O. GÜVEN, B. M. BAYSAL, *Polym. Adv. Techn.* **2004**, *15*, 528-532.
- <sup>201</sup> F. EECKMAN, A. J. MOËS, K. AMIGHI, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 873-881.
- <sup>202</sup> C. NI, X.-X. ZHU, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1075-1080.
- <sup>203</sup> K.-F. ARNDT, T. SCHMIDT, A. RICHTER, D. KUCKLING, *Macromol. Symp.* **2004**, *207*, 257-268.
- <sup>204</sup> N. YAMADA, T. OKANO, H. SAKAI, F. KARIKUSA, Y. SAWASAKI, Y. SAKURAI, *Macromol. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 571-576.
- <sup>205</sup> D. E. BERGBREITER, B. L. CASE, Y.-S. LIU, J. W. CARAWAY, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6053-6062.
- <sup>206</sup> H. G. O. BECKER, R. BECKERT, G. DOMSCHKE, E. FANGHÄNEL, „*Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*“, 21. Auflage, Wiley-VCH, **2001**.
- <sup>207</sup> T. A. VON WERNE, D. S. GERMACK, E. C. HAGBERG, V. V. SHEARES, C. J. HAWKER, K. R. CARTER, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3831-3838.
- <sup>208</sup> S. GUPTA, *Master Thesis*, TU Dresden **2004**.
-

- 
- 209 D. KUCKLING, J. HOFFMANN, M. PLÖTNER, D. FERSE, K. KRETSCHMER, H.-J. P. ADLER, K.-F. ARNDT, R. REICHEL, *Polymer* **2003**, *44*, 4455-4462.
- 210 T. KRAUSE, W. D. HABICHER, M. MESSERSCHMIDT, B. I. VOIT, *Des. Monom. Polym.* **2004**, *7*, 391-397.
- 211 Y. YOKOYAMA, A. B. PADIAS, E. A. BRATOEFF, H. K. HALL, JR., *Macromolecules* **1982**, *15*, 11-17.
- 212 S. LIU, J. V. M. WEAVER, Y. TANG, N. C. BILLINGHAM, S. P. ARMES, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6121-6131.
- 213 Y. NAKAGAWA, P. J. MILLER, K. MATYJASZEWSKI, *Macromolecules* **1998**, *21*, 5163-5170.
- 214 C. CORTEN, *Diplomarbeit*, TU Dresden **2005**.
- 215 M. BAUMANN, G. SCHMIDT-NAAKE, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2727-2731.
- 216 P. PAREEK, *Dissertation*, TU Dresden **2005**.
- 217 S. HIROTSU, I. YAMAMOTO, A. MATSUO, T. OKAJIMA, H. FURUKAWA, T. YAMAMOTO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 2898-2907.
- 218 A. BRITZE, *Diplomarbeit*, TU Dresden **2005**.
- 219 A. STUDER, „Nitroxide und funktionalisierte Cyclohexadiene in der organischen Synthese“ in „Organisch-chemisches Kolloquium“ **2005**, TU Dresden.
- 220 J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, “*Polymer Handbook*”, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley&Sons, **1989**.
- 221 D. KUCKLING, K. KRETSCHMER, C. D. VO, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, *90*, 358-359.
- 222 P. LI, K.-Y. QIU, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8906-8908.
- 223 M. GEISSLER Y. XIA, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1249-1269.
- 224 H. G. SCHILD, D. A. TIRRELL, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4352-4356.
- 225 Y. PEI, J. CHEN, L. YANG, L. SHI, Q. TAO, B. HUI, J. LI, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2004**, *15*, 585-594.
- 226 X. QU, A. WIRSEN, A.-C. ALBERTSON, *Polymer* **2000**, *41*, 4589-4598.
- 227 A FOMENKO, H. POSPISIL, Z. SEDLAKOVA, J. PLESTIL, M. ILAVSKY, *Phys. Chem. – Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4360-4367.
-