

Oberflächenfunktionalisierung

von

Poly(dimethyl)siloxan

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

genehmigte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von Dipl.-Chem. Robert Ullmann

geboren am 26. Juni 1982 in Werdau

eingereicht am: 23. März 2012
Tag der Verteidigung: 21. Dezember 2012
Erstgutachter: Prof. Dr. W. A. Goedel
Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Magerle

Bibliographische Beschreibung und Referat

Ullmann, Robert

Oberflächenfunktionalisierung von Poly(dimethyl)siloxan

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2012, 163 Seiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Charakterisierung eines thermisch-kontrollierten und eines photochemisch-kontrollierten reversiblen Polymersystems vorgestellt. Weiterhin werden Poly(dimethyl)siloxan-Oberflächen mit Amino-, Isocyanat-, Furan-, Maleimid- und Cumarin-Gruppen funktionalisiert. Hierbei werden sowohl bekannte als auch neuartige Wege der Oberflächenmodifizierung vergleichend untersucht und bewertet.

Ausgehend von den hergestellten Cumarin-funktionalisierten Poly(dimethyl)siloxan-Oberflächen wird eine Anbindung des synthetisierten photochemisch-kontrollierten reversiblen Polymersystems an diese Oberflächen untersucht.

Des Weiteren wird die Anbindung des synthetisierten thermisch kontrollierten reversiblen Polymersystems sowohl an den hergestellten Maleimid- als auch an den Furan-funktionalisierten Poly(dimethyl)siloxan-Oberflächen analysiert.

Basierend auf den vorgestellten Cumarin-Funktionalisierungen werden photoaktive Oberflächen beschrieben und mittels ATR-IR-spektroskopischer und UV/Vis-spektroskopischer Methoden analysiert.

Stichworte:

Reversible Polymere, Poly(dimethyl)siloxan, Amino-Funktionalisierung, Isocyanat-Funktionalisierung, Cumarin-Funktionalisierung, Furan-Funktionalisierung, Maleimid-Funktionalisierung, Photoaktive Oberflächen, ATR-IR-Spektroskopie

Abstract

Ullmann, Robert

Surface Functionalization of Poly(dimethyl)siloxane

Chemnitz University of Technology, Faculty of Natural Science

Dissertation, 2012, 163 pages

In this thesis, synthesis and characterisation of a thermo-controlled and a photo-controlled reversible polymer system are introduced. Furthermore, poly(dimethyl)siloxane surfaces are functionalized with amino, isocyanate-, furan-, maleimide- and coumarin-groups. For this purpose known and novel ways of surface modification were comparatively analyzed and evaluated.

Based on the established coumarin-functionalized poly(dimethyl)siloxane surfaces the linkage of the synthesized photo-controlled reversible polymer system on these surfaces is investigated.

Furthermore the linkage of the synthesized thermo-controlled reversible polymer system is analysed at the established maleimide-functionalized as well as the furan-functionalized poly(dimethyl)siloxane surfaces.

Based on the introduced coumarin-functionalization, photo active surfaces are investigated and analysed via ATR-IR-spectroscopic and UV/Vis- spectroscopic methods.

Keywords:

reversible polymers, poly(dimethyl)siloxane, amino-functionalization, isocyanate-functionalization, coumarin-functionalization, furan-functionalization, maleimide-functionalization, photoactive surfaces, ATR-IR-spectroscopy

Zeitraum und Ort der Durchführung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2008 bis zum März 2011 unter Anleitung von Prof. Dr. Werner A. Goedel am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Werner A. Goedel

Danke ich für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, die anregenden Diskussionen und für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

*„Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen,
seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht“*

Wolfgang Pauli

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
Abkürzungsverzeichnis	10
Kapitel I Einleitung und Zielstellung	13
I.I Poly(dimethyl)siloxan	13
I.II Funktionalisierung von Oberflächen	15
I.III Reversible Polymere an Oberflächen	18
I.IV Photoaktive Oberflächen.....	20
Kapitel II Sauerstoffplasma-Modifizierung.....	21
II.I Vorbetrachtung	21
II.I. a) Plasmen – Definition und Charakterisierung	21
II.I. b) Technisch angewandte Plasmaprozesse	24
II.II Hintergrund und Motivation Sauerstoffplasma-modifizierter PDMS- Oberflächen	27
II.II. a) ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Sauerstoffplasma- modifizierten PDMS-Oberflächen	28
II.II. b) Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung von Sauerstoffplasma- modifizierten PDMS-Oberflächen	34
II.II. c) Untersuchungen zum Quellverhalten von PDMS.....	35
II.III Zusammenfassung.....	38
II.IV Experimenteller Teil	39
II.IV. a) Herstellung von Substraten aus Poly(dimethyl)siloxan	39
II.IV. b) Sauerstoffplasma-Modifikation von Poly(dimethyl)siloxan	39
Kapitel III Amino-funktionalisierte Oberflächen.....	40
III.I Hintergrund und Motivation Amino-funktionalisierter Oberflächen	40
III.I. a) Amino-Funktionalisierung mittels 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	41
III.I. b) Amino-Funktionalisierung nach Balachander & Sukenik	43
III.I. c) Amino-Funktionalisierung mittels Phenylendiisocyanat (PDI).....	45
III.II Kontaktwinkelanalyse von unterschiedlichen Amino-Beschichtungen	48
III.III Zusammenfassung.....	49
III.IV Experimenteller Teil	50
III.IV. a) Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels AP TES	50

III.IV. b)	Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten nach Balachander & Sukenik..	50
III.IV. c)	Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels PDI	51
Kapitel IV	Maleimid-funktionalisierte Oberflächen.....	52
IV.I	Hintergrund und Motivation Maleimid-funktionalisierter Oberflächen.....	52
IV.II	Synthese Maleimid-funktionalisierter PDMS-Oberflächen.....	53
IV.II. a)	Syntheseroute via Maleinsäureanhydrid (MSA-Route)	53
IV.II. b)	Trichlorosilyl-funktionalisierte Maleimid-Derivate	56
IV.III	Experimenteller Teil	59
IV.III. a)	Synthese eines furangeschützten Maleimids.....	59
IV.III. b)	Synthese eines furangeschützten Undec-10-enyl-1-maleimids (13)	59
IV.III. c)	Synthese eines furangeschützten 11-Trichlorosilyl-undecyl-1-maleimids (14)	60
IV.III. d)	Maleimid-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels MSA	61
IV.III. e)	Maleimid-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels trichlorosilyl-funktionalisierter Maleimid-Derivate.....	62
Kapitel V	Furan-funktionalisierte Oberflächen.....	63
V.I	Hintergrund und Motivation Furan-funktionalisierter Oberflächen.....	63
V.II	Herstellung Furan-funktionalisierter PDMS-Oberflächen.....	65
V.II. a)	Trichlorosilyl-funktionalisierte Furan-Derivate an Hydroxyl-Oberflächen.....	65
V.II. b)	Furfural an Amino-Oberflächen	67
V.II. c)	Furfurylalkohol an Isocyanat-Oberflächen.....	69
V.III	Zusammenfassung.....	71
V.IV	Experimenteller Teil	72
V.IV. a)	Synthese von Undec-10-enyl-furan-2-carboxylat (15) ^{vgl.}	72
V.IV. b)	Synthese von 11-(Trichlorosilyl)undecyl- furan-2-carboxylat (16) ^{vgl.}	72
V.IV. c)	Furan-Funktionalisierung mittels 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (16)	73
V.IV. d)	Furan-Funktionalisierung mittels Furfural ^{nach}	74
V.IV. e)	Furan-Funktionalisierung mittels Furfurylalkohol ^{vgl.}	74
Kapitel VI	Reversible Polymere.....	75
VI.I	Hintergrund und Motivation reversibler Polymere	75
VI.II	Thermisch-kontrollierte reversible Polymerisation (DIELS-ALDER-Reaktion).....	77
VI.II. a)	Hintergrund thermisch-kontrollierter reversibler Polymerisationen	77
VI.II. b)	DIELS-ALDER-AB-Monomer mit flexiblem Spacer	80

VI.II. c)	Charakterisierung der thermisch-kontrollierten Polymerisation.....	83
VI.III	Zusammenfassung.....	96
VI.IV	Photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisation	97
VI.IV. a)	Hintergrund photochemisch-kontrollierter reversibler Polymerisationen.....	97
VI.IV. b)	Synthese geeigneter Biscumarine	101
VI.V	Experimenteller Teil	108
VI.V. a)	Thermisch-kontrollierte reversible Polymerisationen	108
VI.V. b)	Photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisationen	114
Kapitel VII	Reversible Polymere an Oberflächen	117
VII.I	Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Maleimid- und Furan- Oberflächen	117
VII.I. a)	ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung	119
VII.II	Zusammenfassung.....	121
VII.III	Anbinden von Biscumarinen an Cumarin-Oberflächen.....	122
VII.III. a)	ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung	123
VII.IV	Zusammenfassung.....	125
VII.V	Experimenteller Teil	126
VII.V. a)	Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Maleimid-Oberflächen.....	126
VII.V. b)	Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Furan-Oberflächen.....	126
VII.V. c)	Anbinden von Biscumarin an Cumarin-Oberflächen.....	126
Kapitel VIII	Photoaktive Oberflächen.....	127
VIII.I	Hintergrund und Motivation Cumarin-funktionalisierter Oberflächen	127
VIII.II	Synthese Cumarin-funktionalisierter PDMS-Oberflächen	129
VIII.II. a)	Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen mit Cumarin-Gruppen.....	129
VIII.II. b)	Allgemeine Bemerkung zur Wahl des Lösungsmittels	130
VIII.II. c)	Photochemie von Cumarin-funktionalisierten PDMS-Oberflächen.....	131
VIII.II. d)	ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung photoaktiver Cumarin- Beschichtungen	132
VIII.III	UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung photoaktiver Cumarin- Beschichtungen	137
VIII.III. a)	Belichtung mit UVA-Strahlung.....	137
VIII.III. b)	Belichtung mit UVC-Strahlung.....	140
VIII.IV	Zusammenfassung.....	142

VIII.V	Experimenteller Teil	144
VIII.V. a)	Funktionalisierung von PDMS-Substraten mit Isocyanat.....	144
VIII.V. b)	Funktionalisierung von PDMS-Substraten mit Cumarin	144
VIII.V. c)	Photochemisch-kontrollierte Modifikation von PDMS-Substraten mit Cumarin- Beschichtung	144
Kapitel IX	Zusammenfassung und Ausblick	145
Kapitel X	Anhang.....	150
X.I	Messmethoden.....	150
X.I. a)	ATR-IR-Spektroskopie	150
X.I. b)	UV/Vis-Spektroskopie.....	150
X.I. c)	Kontaktwinkelanalyse.....	151
X.I. d)	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	151
X.I. e)	NMR-Spektroskopie.....	152
X.I. f)	Größenausschluss-Chromatographie (SEC).....	152
X.I. g)	Thermoanalyse (TA)	152
X.I. h)	Thermogravimetrie (TGA)	153
X.I. i)	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	153
X.II	Trocknen von Lösungsmitteln '	153
Kapitel XI	Literatur.....	154
	Selbstständigkeitserklärung	161
	Lebenslauf	162
	Danksagung	163

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition)
DA-Reakton	<i>DIELS-ALDER</i> -Reaktion
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
Et	Ethyl
Gl.	Gleichung
h	Stunde
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
L	Länge
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
MLD	Moleküllagenabscheidung (engl. Molecular Layer Deposition)
mM	millimolar (0,001 mol pro Liter)
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)

R	organischer Rest
RDA-Reaktion	RETRO-DIELS-ALDER-Reaktion
s	Sekunde
S	Quellungsratio ($S = L_{\text{trocken}} / L_{\text{gequollen}}$)
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. Size Exclusion Chromatography)
Tab.	Tabelle
TA	Thermoanalyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
UVA	UV-Strahlung mit $\lambda = 380$ bis 315 nm
UVB	UV-Strahlung mit $\lambda = 315$ bis 280 nm
UVC	UV-Strahlung mit $\lambda = 280$ bis 200 nm
V	Volt

Kernspinresonanz-Spektroskopie

^1H -NMR	Protonen-Kernspinresonanz
^{13}C -NMR	Kohlenstoff-Kernspinresonanz
δ	Chemische Verschiebung
ppm	parts per million
d	Dublett
m	Multiplett
s	Singulett
t	Triplett

Infrarot-Spektroskopie

IR	Infrarot-Spektroskopie
ATR	Abgeschwächte Total-Reflexion
cm ⁻¹	Wellenzahl
v	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung

Chemikalien und Substanzen

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
BU	11-Brom-1-undecen
BUTS	11-Bromundecyltrichlorosilan
DCC	N,N`-Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
HDI	Hexamethylendiisocyanat
MSA	Maleinsäureanhydrid
PDI	Phenylendiisocyanat
PDMS	Poly(dimethyl)siloxan
THF	Tetrahydrofuran

Kapitel I Einleitung und Zielstellung

I.1 Poly(dimethyl)siloxan

Seit ihrer Entdeckung Mitte des 20. Jahrhunderts erfuhren Poly(organo)siloxane, allgemein als Silikone bekannt, eine ungeahnte Erfolgsgeschichte. Silikone bestehen aus Monomereinheiten mit der allgemeinen Struktur $-\text{Si}(\text{R})_2\text{O}-$, wobei R für beliebige organische Reste stehen kann.¹

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit sind Silikone in nahezu jedem Bereich des täglichen Lebens anzutreffen. So dienen Silikone als universell eingesetzte Dicht- bzw. Isoliermittel.² Auch in der Medizin nehmen Silikone eine herausragende Rolle ein. Silikonimplantate dienen vor allem in der rekonstruktiven und kosmetischen Chirurgie als wichtiges Hilfsmittel und als Ersatz für zerstörte Körperteile oder der postoperativen Narbenmodellierung.³

Neben medizinischen Anwendungen werden Silikone in der Technik verbreitet eingesetzt. Silikonüberzüge werden zur Isolierung und zum Schutz gegen Korrosion und „Fouling“ im Außenbereich eingesetzt.^{4,5} Lithographische Stempel aus Silikon werden verwendet um Oberflächen gezielt zu strukturieren.⁶

Die Ursachen für die breite Anwendung von Silikonen sind in deren Eigenschaften begründet. So weisen Poly(organo)siloxane sehr geringe Oberflächen- und Bulk-Leitfähigkeiten auf, sie sind über einen sehr weiten Temperaturbereich thermisch stabil, hoch hydrophob, schwer zu kontaminieren, korrosionsbeständig, sowie biokompatibel und nichttoxisch.⁷ Des Weiteren sind Silikone heutzutage sehr preiswert in ihrer Herstellung. Über die Müller-Rochow-Synthese werden kontinuierlich im großtechnischen Maßstab Organochlorsilane hergestellt,² welche durch fraktionierte Destillation aufgetrennt und anschließend zu Organosilanolen hydrolysiert werden. Diese Organosilanole werden schließlich zu den gewünschten Endprodukten polymerisiert.⁸

Durch die aufgezählten Eigenschaften bieten Silikone sehr gute Voraussetzungen als Funktionsmaterialien in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen.

Als eines der chemisch simpelsten und daher weitverbreitetsten Poly(organo)siloxane nimmt Poly(dimethyl)siloxan (PDMS) eine Schlüsselposition ein. Dieses Elastomer besteht aus linearen Polymerketten mit kleinsten Wiederholungseinheiten der Gestalt $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$. Durch Zugabe von geringen Anteilen einer multifunktionellen Vernetzerkomponente wird ein dreidimensionales Polymernetzwerk ausgebildet.⁹

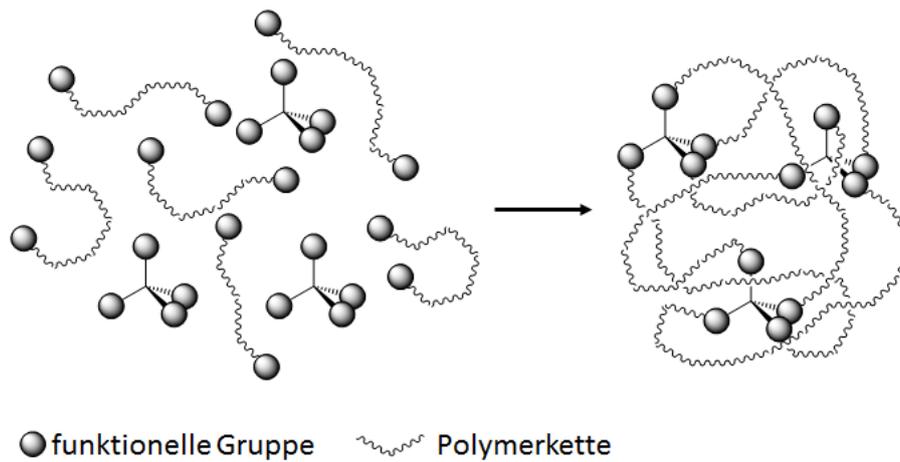


Abb. 1 Schema der Polymerisation von PDMS mittels multifunktionellem Vernetzer^{nach 9}

I.II Funktionalisierung von Oberflächen

In den vergangenen Jahren erlangen Techniken zur Oberflächenmodifikation zunehmend an Bedeutung. Hierzu können beispielsweise Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD)¹⁰ oder Moleküllagenabscheidung (Molecular Layer Deposition, MLD) genutzt werden.¹¹ Chemische Gasphasen Abscheidung (CVD),¹² Plasmaabscheidung¹³ oder Mischprozesse wie die plasmaunterstützte CVD¹⁴ können zur Oberflächenmodifikation ebenfalls zum Einsatz kommen. Des Weiteren kann ein Aufbringen von Molekülschichten durch Langmuir-Blodgett-Transfer,¹⁵ Chemisorption oder Physisorption erfolgen.¹⁶

Einen Spezialfall der Chemisorption stellen sogenannte selbstorganisierte Schichten dar (Self Assembled Monolayers, SAMs).^{17,18} Hierbei werden durch Kombination von kovalenter chemischer Anbindung und kooperativer physikalischer Aggregatbildung (zweidimensionale Kristallisation) wohlgeordnete Schichten an der Substratoberfläche ausgebildet. Zur Ausbildung solcher Schichten werden im Allgemeinen amphiphile Moleküle verwendet, welche aus einer oberflächenreaktiven hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Schwanzgruppe bestehen.¹⁹ Diese Schwanzgruppen (Spacer) stellen meist Alkylketten dar. Die eingesetzten Moleküle können ebenso endständig funktionelle Gruppen enthalten, wodurch die gebildeten Schichten mit diesen funktionellen Gruppen terminiert werden und somit weitere Modifizierungen erlauben. (siehe Abb. 2)²⁰

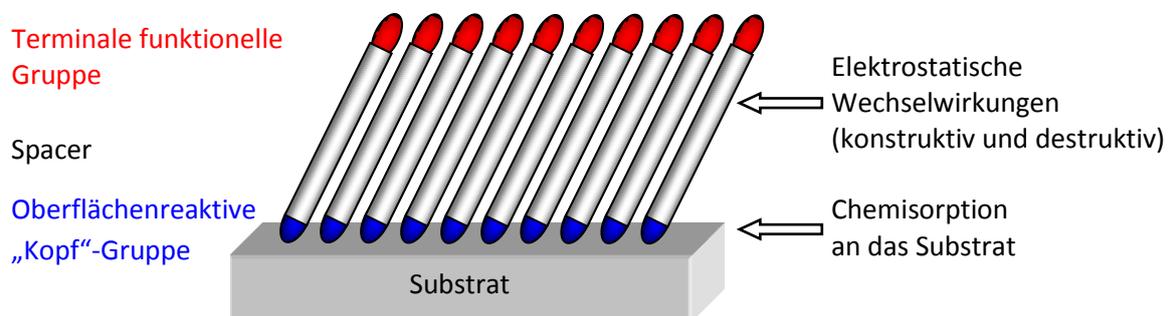


Abb. 2 Schematische Darstellung einer selbstorganisierten Monolage (SAM) auf einem Substrat, sowie wirkende Kräfte (siehe Pfeile)^{nach 20}

Bei der Ausbildung von SAMs stellt die Anlagerung der Moleküle mit der Kopfgruppe an die Oberfläche des Substrates den Initialschritt dar, dem gefolgt ist eine langsame Organisation der langen Spacer-Gruppen. ²¹ In Abb. 3 sind schematisch verschiedene Szenarien der Ausbildung von selbstorganisierenden Monolagen an Oberflächen dargestellt.

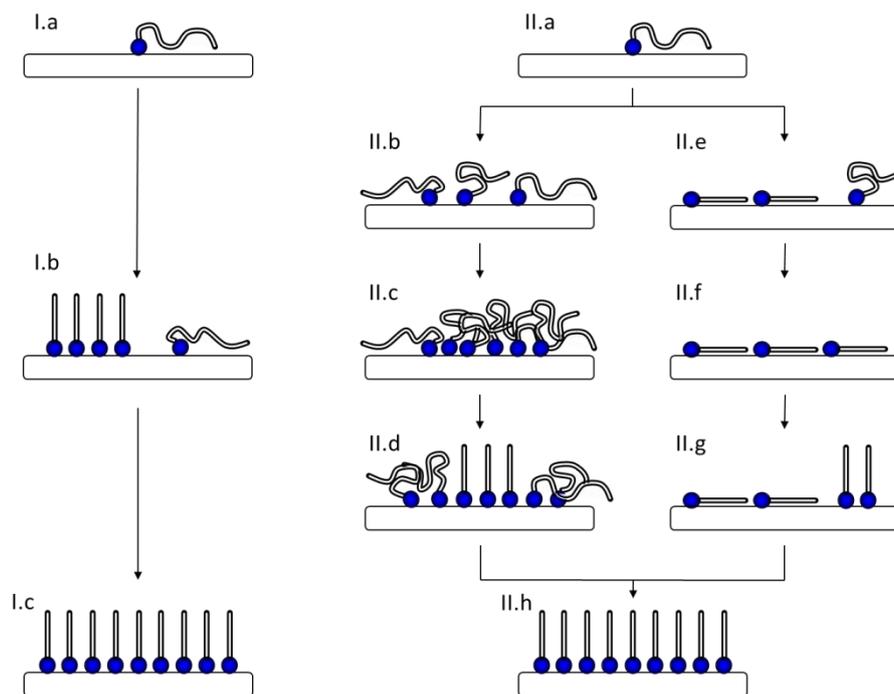


Abb. 3 Schemata der Ausbildung von SAMs an Oberflächen (I.a - I.c Wachstum über eine gas/fest-koexistente Phase; II.a - I.h Wachstum über Phasen geringerer Dichte; II.b - II.d ungeordnete Zwischenphase „liquid-like“; II.e - II.g über liegende Zwischenphase „lying-down“) ^{nach 21}

In den vergangenen Jahren sind eine Vielzahl an Systemen entwickelt worden, um selbstorganisierende Monolagen auf unterschiedlichsten Substraten zu realisieren. Hierfür ist es je nach Substrattyp erforderlich, geeignete oberflächensensitive Kopfgruppen einzusetzen, um die Moleküle an den Substratflächen kovalent anzubinden. ²² In Tab. 1 ist eine Auswahl an möglichen Kopfgruppen/Substrat-Kombinationen aufgeführt.

Kopfgruppe	Substrat
R-OH R-COO-/R-COOH R-COO-OOC-R En-diol	Fe _x O _y Si-H Si α-Al ₂ O ₃ Fe _x O _y Ni Ti/TiO ₂ Si(111):H Si(100):H Fe ₂ O ₃
R-NH ₂ R-CN R-N ₂ ⁺ (BF ₄ ⁻)	FeS ₂ Mica Edelstahl 316L YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} CdSe Ag Au GaAs(100) Pd Si(111):H
R-SH RSAc	Ag Ag ₉₀ Ni ₁₀ AgS Au AuAg AuCu Au _x Pd _{1-x} CdTe CdSe CdS Cu FePt GaAs Ge Hg HgTe InP Ir Ni PbS Pd PdAg Pt Ru Edelstahl 316L YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Zn ZnSe ZnS Au
R-SS-R' RCSSH RS ₂ O ₃ ⁻ Na ⁺	Ag Au Cd Au CdSe Au Cu
RSeH RSeSeR'	Ag Au CdS CdSe Au
R ₃ P R ₃ PO RPO ₃ ²⁻ /RP(O)(OH) ₂ RPO ₄ ²⁻	Ag FeS ₂ CdS CdSe CdTe Co CdS CdSe CdTe Al Al-OH Ca ₁₀ (PO ₄ CO ₃) ₆ (OH) ₂ GaAs GaN Mica TiO ₂ ZrO ₂ CdSe Al ₂ O ₃ Nb ₂ O ₃ Ta ₂ O ₃ TiO ₂
R-NC R-CHCH ₂ R-CCH	Pt Si Si(111):H
R-SiX ₃ X=H,Cl, OCH ₂ CH ₃	HfO ₂ PtO TiO ₂ ZrO ₂

Tab. 1 Auswahl an Kopfgruppen/Substrat-Kombinationen zur SAM-Ausbildung an Metallen, Oxiden und Halbleitern ^{nach 22}

Aufgrund der Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten von Oberflächenfunktionalisierungen werden in der vorliegenden Arbeit Wege zur Funktionalisierung von Oberflächen mit Amino-, Furan-, sowie Maleimid-Gruppen untersucht. Hierbei werden neuartige Syntheserouten entwickelt und mit konventionellen Beschichtungsmethoden vergleichend untersucht.

I.III Reversible Polymere an Oberflächen

Um Reibungskräfte und Verschleiß zwischen zwei sich gegeneinander bewegende Fläche zu minimieren, werden von je her Schmierstoffe eingesetzt. Im Alltag begegnen uns für eine Schmierung von metallischen Kontaktflächen beispielsweise Öle oder Graphit. Ein solches System von zwei Körpern, welche durch einen Schmierstoff voneinander getrennt sind, wird als tribologisches System bezeichnet (siehe Abb. 4).²³

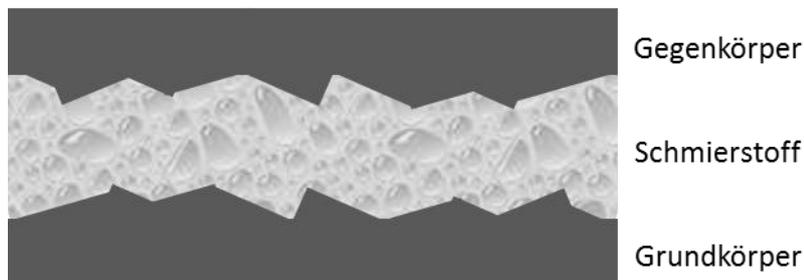


Abb. 4 Tribologisches System nach 23

Da in der Regel derartige Systeme nicht als abgeschlossene Systeme realisiert sind, tritt stets ein Austrag, und somit ein Verlust, des Schmierstoffes ein. Somit ist ein regelmäßiges Nachfüllen des Schmierstoffes nötig, um eine gleichbleibende schmierende Wirkung sicher zu stellen.

Um den Austrag des schmierenden Mediums zu unterbinden, können die beanspruchten Flächen mit Polymerketten beschichtet werden, sogenannten „Polymerbürsten“. ^{24,25} Werden derartige Polymerbeschichtungen gequollen, so bewirkt dies, analog einem nicht angebondenen Schmierstoff das Gleiten beider Flächen aufeinander. Derartige mit Polymerketten beschichtete Oberflächen weisen sehr geringe Reibwerte auf. ²⁶ Nachteilig ist jedoch, dass bei zu starker Beanspruchung (z.B. zu hohe Scherkräfte zwischen den Oberflächen) eine Degradation der Polymerketten eintreten kann. Da durch die Anbindung der Polymerketten auch zerstörte Ketten an den Oberflächen verbleiben, tritt eine zunehmend verminderte Schmierwirkung ein.

Um eine Alterung der Polymerbeschichtungen zu reduzieren wird in dieser Arbeit ein neuartiger Ansatz verfolgt. So soll einer dauerhaften Kettendegradation durch einen

gezielten Abbau der Ketten mit anschließendem erneutem Kettenaufbau entgegengewirkt werden. Hierdurch können zerstörte Kettenfragmente entfernt werden und die Polymerketten aus intakten Fragmenten neu gebildet werden. Grundlage einer erneuten Kettenbildung bilden sogenannte reversible Polymere.²⁷ Derartige Polymere wurden bereits in flüssiger Phase sowohl von Sijbesma und Meijer auf Grundlage von reversiblen multi-Wasserstoffbrückenbindungen untersucht^{28,29} als auch von Lehn mittels multi-Wasserstoffbrückenbindungen und reversiblen kovalenten Bindungen.^{30,31,32} Auch die Anbindung von reversiblen Polymersystemen an Oberflächen wurde auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen von Craig et al. mittels eines DNA-basierten Polymersystems gezeigt³³ sowie von Vansco et al. über ein System mit 4-Wasserstoffbrückenbindungen.³⁴

Durch eine Anbindung derartiger Polymere an Oberflächen ist zu erwarten, dass mittels kontrolliertem Spalten und Binden von reversiblen Bindungsstellen aus intakten Fragmenten erneut Polymerketten an den Oberflächen ausgebildet werden (siehe Abb. 5). Ein Ziel dieser Arbeit stellt daher die Synthese und Charakterisierung geeigneter reversibler Polymersysteme dar.

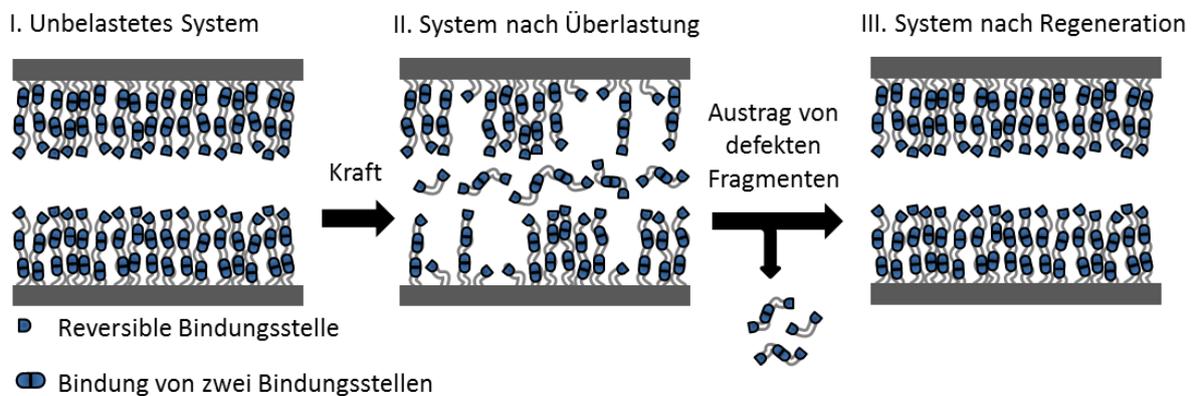


Abb. 5 Tribologisches System basierend auf einer Oberflächenbeschichtung mit reversiblen Polymerketten

Weiterhin werden in dieser Arbeit Oberflächen mit geeigneten Funktionalitäten ausgestattet und eine Anbindung der entsprechenden reversiblen Polymersysteme an diese Oberflächen untersucht. Hierdurch soll aufgrund des reversiblen Polymerisationsvorgangs die oben erwähnte Alterung von Oberflächenbeschichtungen verringert werden und eine längere Gleitwirkung an diesen Oberflächen realisiert werden.

I.IV Photoaktive Oberflächen

Durch eine gezielte Funktionalisierung von Oberflächen mit Chromophoren ist es möglich, photoaktive Oberflächen zu synthetisieren.^{35,36} Derartige photoaktive Oberflächen sind von generellem Interesse, da sie die Möglichkeit bieten wiederbeschreibbare Bauteile („write and erase devices“) herzustellen.^{37,38,39} Aufgrund dieser Eigenschaften sind photoaktive Oberflächen gefragt bei Anwendungen wie „lab-on-a-chip“, d.h. Systeme, welche die gesamte Funktionalität eines Labors auf wenigen Quadratzentimetern ermöglichen.⁴⁰ Ferner bieten photoaktive Oberflächen die Möglichkeit lokal kontrolliert zwischen hydrophob und hydrophil zu schalten.⁴¹

Aufgrund dieser vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist es ein Ziel dieser Arbeit, basierend auf einer neuartigen Syntheseroute kommerziell erhältliche Chromophore an Oberflächen zu binden. Somit soll eine unkomplizierte Herstellung von photoaktiven Oberflächen zugänglich werden, welche ein Schalten der gewünschten Oberflächeneigenschaften durch Bestrahlung möglich macht.

Kapitel II Sauerstoffplasma-Modifizierung

II.1 Vorbetrachtung

II.1. a) Plasmen – Definition und Charakterisierung

Ein Plasma kann allgemein als ein ionisiertes Gas verstanden werden. Eine Ionisierung erfolgt hierbei durch Stöße zwischen im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen mit den Molekülen des Gases. Als Folge dieser primären Stoßprozesse und einer Vielzahl an Sekundärprozessen werden neben Ionen weitere Spezies erzeugt, wie elektronisch angeregte Moleküle und Fragmente als auch ultraviolette Strahlung.⁴² Eine derartige Mischung an elektrisch neutralen Atomen und Molekülen, elektrisch geladene Partikel (Kationen, Anionen, Elektronen) und ultravioletter Strahlung wurde bereits im Jahre 1928 von Irving Langmuir als „Plasma“ definiert.⁴³ Dieser Zustand wird oft als „vierter Aggregatzustand“ der Materie bezeichnet.

Zur Klassifizierung von Plasmen werden üblicherweise Kenngrößen wie Temperatur und Elektronendichte herangezogen. In Abb. 6 ist exemplarisch eine Auswahl an natürlichen und in der Technik relevanten Plasmen zusammengestellt.

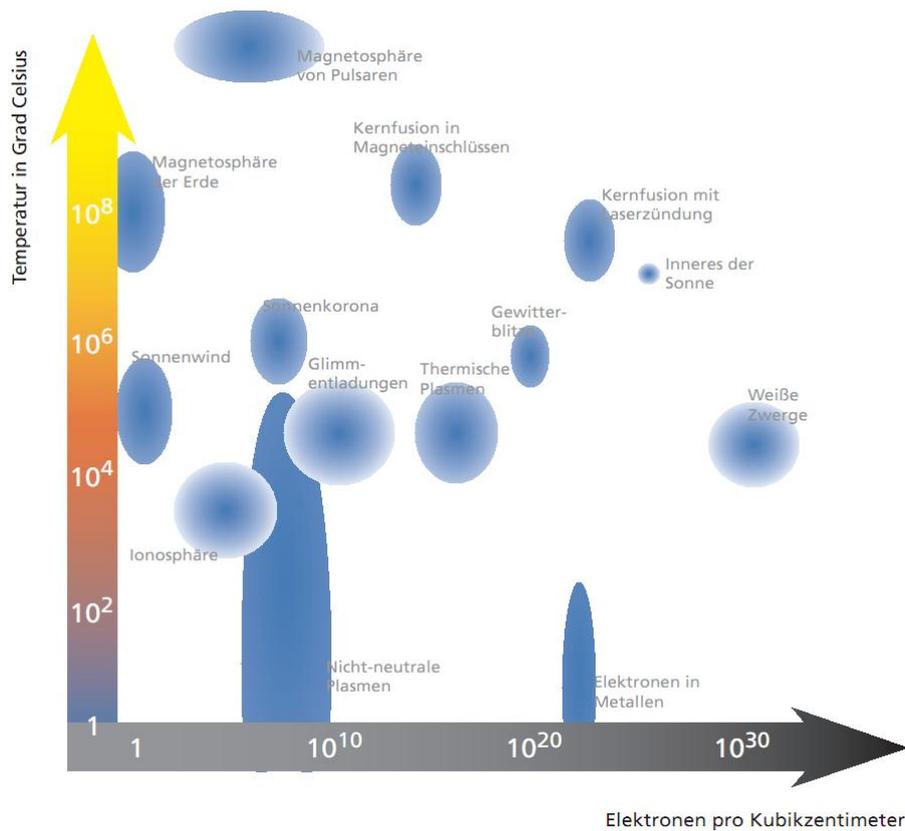


Abb. 6 Elektronendichte und Elektronentemperatur für verschiedene Plasmen ⁴⁴

Plasmen können in zwei verschiedene Kategorien unterteilt werden. ⁴⁵ Sogenannte Gleichgewichtsplasmen (auch „heiße Plasmen“) zeichnen sich durch sehr hohe Temperaturen aller Teilchen aus. Dies bedeutet, sowohl leichte Elektronen als auch schwere Teilchen, wie Ionen und Neutralteilchen, befinden sich im thermischen Gleichgewicht und besitzen die gleiche Temperatur. Im klaren Gegensatz hierzu stehen Plasmen im Nichtgleichgewichtszustand. Innerhalb derartiger „kalten Plasmen“ werden simultan zwei unterschiedliche Temperaturen verzeichnet da die mittlere freie Weglänge zu groß ist für eine signifikante Energieübertragung zwischen den einzelnen Teilchen. So weisen schwere Teilchen eine sehr viel geringere Temperatur auf, oft nahe Raumtemperatur, wohingegen leichte Elektronen durch eine selektive Anregung auf Temperaturen von mehreren 10.000 K erhitzt werden.

Basierend auf der meist hohen Reaktivität der einzelnen Komponenten stehen alle Bestandteile des Plasmas in permanenter Wechselwirkung untereinander. Wird ein Plasma innerhalb einer Probenkammer erzeugt, so treten zusätzlich Interaktionen mit der

Oberfläche dieser Umgebung auf. So bewirken die sehr hohen Temperaturen der leichten, freien Elektronen und die hierdurch resultierende sehr hohe kinetische Energie von einigen Elektronenvolt vielfältige Wechselwirkungen mit gebundenen Elektronen im Oberflächenmaterial und es werden durch elastische Stöße der leichten Teilchen Elektronen aus den molekularen Verbänden herausgelöst, sowie in energetisch höhere Niveaus angeregt. Zusätzlich liegt auch der Energieinhalt der entstehenden UV-Strahlung im Bereich von einigen Elektronenvolt und liegt somit ebenfalls im Bereich der Bindungs- und Ionisierungsenergien von organischen Verbindungen.⁴² Hierdurch bewirken die Komponenten eines Plasmas vielfältigste Veränderungen der molekularen bzw. atomaren Beschaffenheit einer Oberfläche. Durch diese Effekte werden Brüche von kovalenten Bindungen und Umwandlungen von Neutralteilchen in geladene Ionen forciert – sowohl innerhalb des Plasmas als auch an den ausgesetzten Oberflächen. Da die UV-Strahlung bzw. reaktiven Plasmakomponenten jedoch nicht in dichte Materialien eindringen können, finden sämtliche Modifizierungen im oberflächennahen Bereich von wenigen Nanometern Tiefe des Materials statt.

Bei Einsatz von „kalten Plasmen“ kann somit eine starke thermische Beanspruchung des Materials vermieden werden. Da die Temperatur der schweren Teilchen die Umgebungstemperatur kaum überschreitet, gibt es nur eine geringe Wärmeübertragung aus dem Plasma zu den behandelten Oberflächen.

II.1. b) *Technisch angewandte Plasmaprozesse*

Eine der verbreitetsten Methoden zur Erzeugung von kalten Plasmen stellen Niederdruckverfahren mit Anregung durch elektromagnetische Strahlung dar. Anregung und Aufrechterhalten eines Niederdruckplasmas erfolgt hierbei über den Energietransfer mittels Gleich- oder Wechselspannung, niederfrequenter (kHz), hochfrequenter (MHz) oder Anregung im Mikrowellenbereich (GHz) auf die Gasteilchen. Zusätzlich kann das Plasma induktiv oder kapazitiv eingekoppelt werden.^{42, 45}

In Abb. 7 ist das Funktionsprinzip einer niederfrequenten bzw. hochfrequenten Plasmaanlage bei kapazitiver Plasmaeinkopplung wiedergegeben.

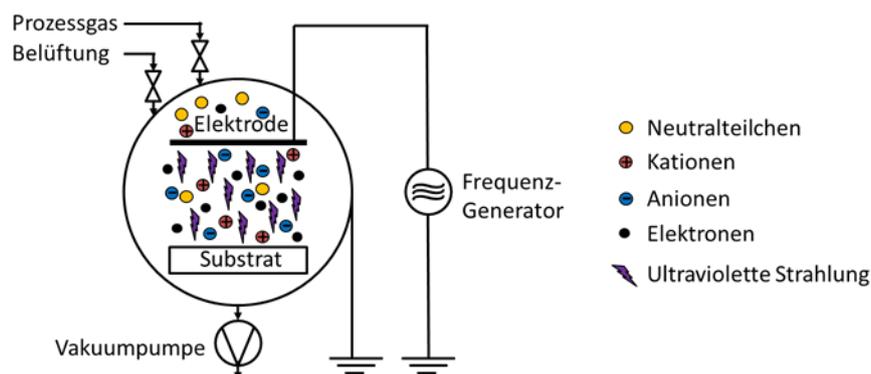


Abb. 7 Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise von kHz- und MHz-Plasmaanlagen (kapazitive Plasmaeinkopplung)

Begründet durch die hohe Reaktivität von Plasmen können diese auf vielfältige Weise zur Modifizierung von Oberflächen eingesetzt werden. Anders als im Bereich der klassischen Plasmachemie, wo Reaktionen ausschließlich in der Gasphase erfolgen, werden hierbei sowohl die gasförmige als auch die feste Phasen an den Reaktionen beteiligt.^{42,46} Häufig werden dem Plasma ausgesetzte Flächen in ihrer chemischen Struktur verändert um Benetzung und Adhäsion dieser Oberflächen zu verbessern (Konditionierung bzw. Aktivierung). Vielfältig werden Plasmen zur Reinigung von Oberflächen eingesetzt, indem kontrolliert Material, meist organische Verunreinigungen, von Oberflächen durch Plasmaätzen abgetragen wird. Drittens können mittels Plasmaprozessen neue

Beschichtungen auf Substrate aufgebracht werden. In Tab. 2 sind verschiedene Plasmaprozesse systematisch gezeigt.

Prozess	Mechanismus	Tiefenskala	Zeitskala
Aktivierung bzw. Funktionalisierung	Verändern der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche	< 10 nm	0,1 ... 60 s
Ätzen bzw. Reinigen	Materialabtrag von der Oberfläche	10 ... 1000 nm	10 ... 1000 s
Beschichten	Aufbau einer neuen, substratfremden Schicht (Dünnschichttechnologie)	10 ... 1000 nm	10 ... 1000 s

Tab. 2 Systematische Zusammenstellung von Plasmaprozessen ^{nach 42}

Bei einer Aktivierung bzw. Funktionalisierung von Oberflächen mittels Plasmen werden reaktive Prozessgase, wie O_2 , NH_3 , SO_2 o. ä. mit einer Oberfläche zur Reaktion gebracht, sodass diese Verbindungen direkt in die obersten Lagen des Substrates eingebaut werden (siehe Abb. 8). Ist eine Abtragung von obersten Lagen eines Substrates notwendig, werden Edelgasplasmen zum Ätzen und Reinigen eingesetzt. Technisch wird dies oft vereinfachend als „Sputtern“ oder „Mikrosandstrahlen“ bezeichnet. ⁴² Liegt das Entfernen organischer Beschichtungen im Vordergrund wird oft dem Sputtergas O_2 als Reaktivgas beigemischt um durch Oxidation das Zerstören und Entfernen der organischen Beschichtung zu verstärken (siehe Abb. 8). Plasmaprozesse können neben dem Funktionalisieren und Reinigen ebenfalls zum Aufbau neuer Beschichtungen auf ein Substrat dienen. Hierbei werden anstelle von Reaktiv- oder Sputtergasen polymerisierbare Gase, z.B. Ethylen oder Hexamethyldisiloxan, mit der Oberfläche zur Reaktion gebracht. Als Folge dessen wird an der Oberfläche eine neue Schicht durch das Polymerisieren dieser Precursor-Verbindungen aufgebaut (Abb. 8).

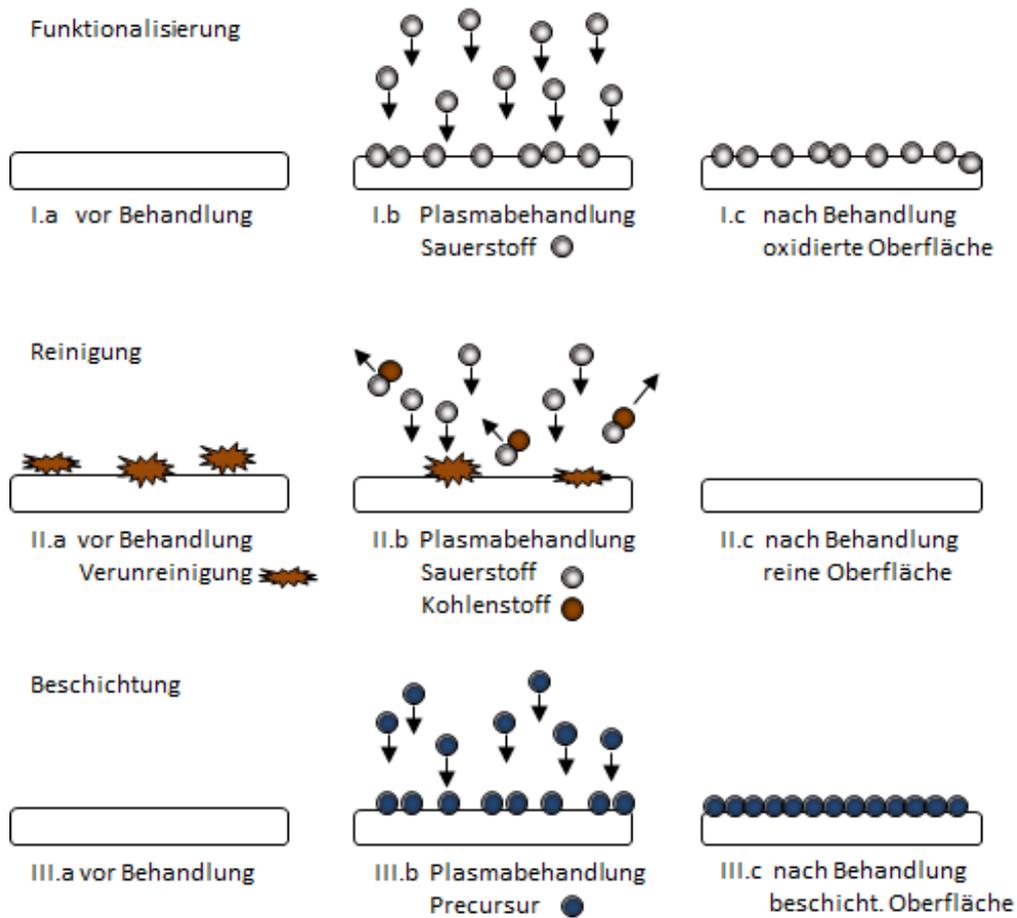


Abb. 8 Schematische Übersicht über Plasmaprozesse an Oberflächen (I.a-I.c Oberflächenfunktionalisierung mittels Sauerstoffplasma; II.a-II.c Reinigung von Oberflächen mittels Sauerstoffplasma; III.a-III.c Oberflächenbeschicht.)^{nach 47}

Bei realen Plasmabehandlungen kommt jedoch nie ausschließlich ein einzelner der in Abb. 8 aufgeführten Prozesse zum Tragen. Es werden stets neben dem gewünschten Effekt weitere Prozesse eintreten, welche jedoch meist in der Betrachtung vernachlässigt werden.

II.11 Hintergrund und Motivation Sauerstoffplasma-modifizierter PDMS-Oberflächen

Die in dieser Arbeit eingesetzten PDMS-Substrate werden mittels des kommerziell verfügbaren Zweikomponentensystems Sylgard[®] 184 ($M \approx 25000$) der Firma Dow Corning hergestellt. Dieses System besteht aus einem vinylterminiertem Poly(dimethyl)siloxan als Basiskomponente, welchem der Katalysator Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (3 - 3,5 %) beigemischt ist, sowie einem silanterminierten Poly(dimethyl)siloxan mit geringem Verzweigungsgrad als Vernetzerkomponente.^{48,49,50} Beide Komponenten sind klare, viskose Flüssigkeiten, welche durch intensives Vermischen miteinander zur Reaktion gebracht werden. In Abb. 9 ist der Verlauf dieser Hydrosilylierungsreaktion schematisch dargestellt.

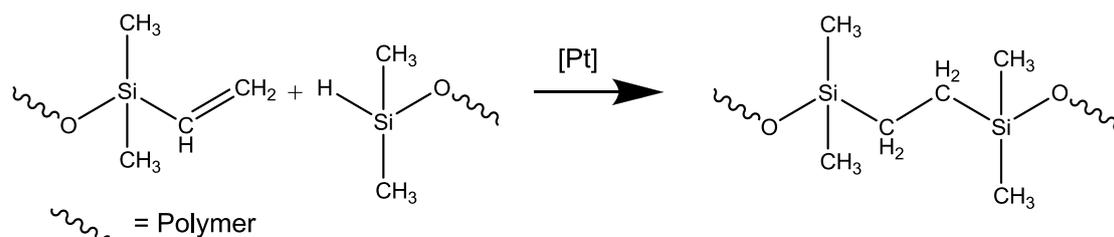


Abb. 9 Hydrosilylierungsreaktion zwischen vinylterminierter und silanterminierter PDMS-Komponente mittels eines Platinkatalysators [Pt]^{nach 51}

Wird Sauerstoffgas durch energetische Anregung in den Plasmazustand gebracht, existieren neben zweiatomigen O_2 -Molekülen hochreaktive Spezies wie O_2^+ , O^- , O , O^+ , e^- .⁵² Diese reaktiven Teilchen greifen ihnen ausgesetzte Oberflächen an, d.h. sie verändern die chemische Struktur der obersten Materialschichten. Im Falle von Polymeroberflächen tritt vor allem Oxidation ein mit der Folge, dass Bindungen des Polymers aufgebrochen, chemische Gruppen verändert werden und Sauerstoff in das Polymernetzwerk eingebaut wird. Dies geschieht über hochreaktive Zwischenstufen, welche schnell in thermodynamisch stabilere Gruppen umgewandelt werden.

Wird das Polymernetzwerk Poly(dimethyl)siloxan mit Sauerstoffplasma behandelt, bewirkt dies vor allem den Abbau der organischen Komponenten. Das anorganische Polymergerüst aus Si-O-Wiederholungseinheiten ist chemisch widerstandsfähiger gegenüber reaktiven

Plasmakomponenten und wird somit weniger beeinträchtigt. Durch den Abbau der organischen Gruppen an der plasmabehandelten Oberfläche werden neue sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen generiert, welche direkt an den Si-Atomen der Polymerketten lokalisiert sind.^{53,54} In Abb. 10 sind schematisch durch Sauerstoffplasma generierte hochreaktive Oberflächenfunktionalisierungen dargestellt.

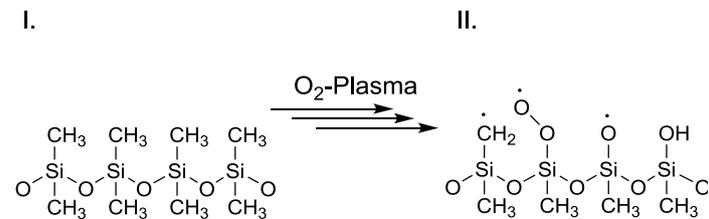


Abb. 10 Schematische Einwirkung von Sauerstoffplasma auf PDMS-Oberflächen (I.) und dadurch generierte reaktive Oberflächenfunktionalitäten (II.) nach 53,54

II.II. a) ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Sauerstoffplasma-modifizierten PDMS-Oberflächen

Vorbetrachtungen zur ATR-IR-spektroskopischen Untersuchung von PDMS-Substraten

Um genaue Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate zu erhalten, ist die Infrarotspektroskopie eine gut geeignete Methode da diese Aussagen über funktionelle Gruppen ermöglicht.⁵⁵ Werden in Transmission dünne Proben von IR-Strahlung durchdrungen, kann aufgrund spezifischer Wechselwirkungen des Materials mit der Strahlung aus dem detektieren Signal auf den molekularen Aufbau der Probe zurückgeschlossen werden. Bei derartigen Transmissionsmessungen sind aufgrund der Messanordnung nur sehr dünne Proben analysierbar. Weiterhin sind die erhaltenen Informationen aus der Summe der Wechselwirkung von Festkörper und Oberflächen zusammengesetzt. Um Informationen speziell zu Oberflächen zu erhalten bietet sich die ATR-Methode als Spezialfall der IR-Spektroskopie an.^{56,57} Diese oberflächensensitive Analytikmethode beruht auf der abgeschwächten Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien, welche sich in ihren Brechungsindices deutlich unterscheiden.

Hierbei stellt die Reflexionseinheit in der Regel das optisch dichtere Medium (n_1) und die zu untersuchende Probe das optisch dünnere Medium (n_2) dar. Die unter dem Einfallswinkel (θ) in die Reflexionseinheit eindringende Strahlung wird an der Grenzfläche der Medien totalreflektiert. Diese sogenannte Totalreflexion ist jedoch nicht vollständig, da ein Teil der Strahlung in das optisch dünnere Medium eindringt (d_p) und mit diesem interagiert (siehe Gl. 1⁵⁸). Das Fehlen dieser von der Probe absorbierten Strahlungsanteile wird schließlich am Detektor registriert und kann Schwingungen spezifischer funktioneller Gruppen zugeordnet werden.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2(\theta) - n_2^2}} \quad \text{Gl. 1}^{58}$$

Die Eindringtiefe der ATR-IR-Strahlung beträgt basierend auf Gl. 1 üblicherweise etwa 0,1 bis 1 μm wodurch anders als bei Transmissionsmessungen Wechselwirkungen der obersten Lagen der Probe betrachtet werden. Der Zusammenhang von Eindringtiefe (d_p) und Wellenlänge nach Gl. 1 hat starke Auswirkung auf die Signalintensität der Banden in ATR-IR-Spektren. So bewirkt die verringernde Eindringtiefe bei zunehmend kleinen Wellenlängen im Spektrum in Richtung großer Wellenzahlen eine starke Verringerung der Bandenintensitäten. Banden im Bereich kleiner Wellenzahlen unterliegen analog einer Erhöhung der Bandenintensität. Dieser Trend der Signalintensitäten ist allen ATR-IR-Spektren gemein und kann in dem, in Abb. 11 dargestellten ATR-IR-Spektrum einer PDMS-Probe gefunden werden.

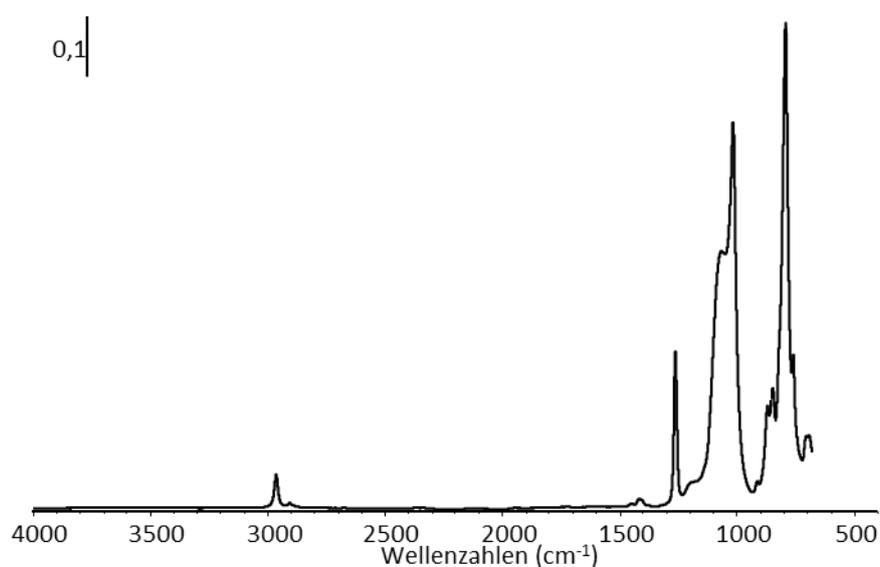


Abb. 11 ATR-IR-Spektrum von Poly(dimethyl)siloxan (PDMS)

Das in Abb. 11 abgebildete Infrarotspektrum weist typische Banden für PDMS auf. Charakteristisch sind bei 2929 cm^{-1} und 2866 cm^{-1} die symmetrische bzw. asymmetrische CH-Valenzschwingung der Methylgruppe. Auch CH-Deformationsschwingungen bei 1412 cm^{-1} und 1258 cm^{-1} sind im Spektrum zu finden. Ebenso sind die beiden intensiven Banden bei 1031 cm^{-1} und 1012 cm^{-1} klar als SiO-Valenzschwingungen der Si-O-Ketten identifizierbar. 789 cm^{-1} und 689 cm^{-1} stellen die SiC-Valenzschwingungen der Bindung von Methylgruppen an die SiO-Ketten dar.⁵⁹ In Tab. 3 ist eine Übersicht über die im ATR-IR-Spektrum für PDMS auffindbaren Bandenlagen und deren zugehörige Schwingungsarten und Strukturinkremente aufgeführt.

Schwingungsart	Struktur- inkrement	Wellenzahl / cm^{-1} gefunden	Wellenzahl / cm^{-1} Referenz ^{60,59}
CH-Valenzschwingung asymmetrisch		2929	2962
CH-Valenzschwingung symmetrisch		2866	2904
CH-Pendeldeformations- schwingung („rocking“)		1412	1413
CH-Spreizdeformations- schwingung („bending“)		1258	1261
SiO-Valenzschwingung asymmetrisch		1031	1091
SiO-Valenzschwingung asymmetrisch		1012	1020
CH-Kippschwingung („wagging“)		864	864
CH-Torsionsschwingung („twist“)		844	843
SiC-Valenzschwingung asymmetrisch		789	799
SiC-Valenzschwingung asymmetrisch		689	687

Tab. 3 Zusammenfassung aller Banden eines ATR-IR-Spektrums für PDMS sowie dazugehörige Schwingungsarten und Strukturinkremente

Mittels der ATR-IR-Spektroskopie dringt die infrarote Strahlung methodenbedingt mit einer Eindringtiefe von einigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern in die Probe (vgl. Gl. 1), werden neben den zu analysierenden Oberflächen auch Informationen des unterliegenden Materials aufgenommen.

Da die Schichtdicke von Monolagen mit wenigen Nanometern im Vergleich zum Untergrund sehr gering ist, sind durch eine dünne Oberflächenbeschichtung hervorgerufene Unterschiede der Spektren oft nicht erkennbar.

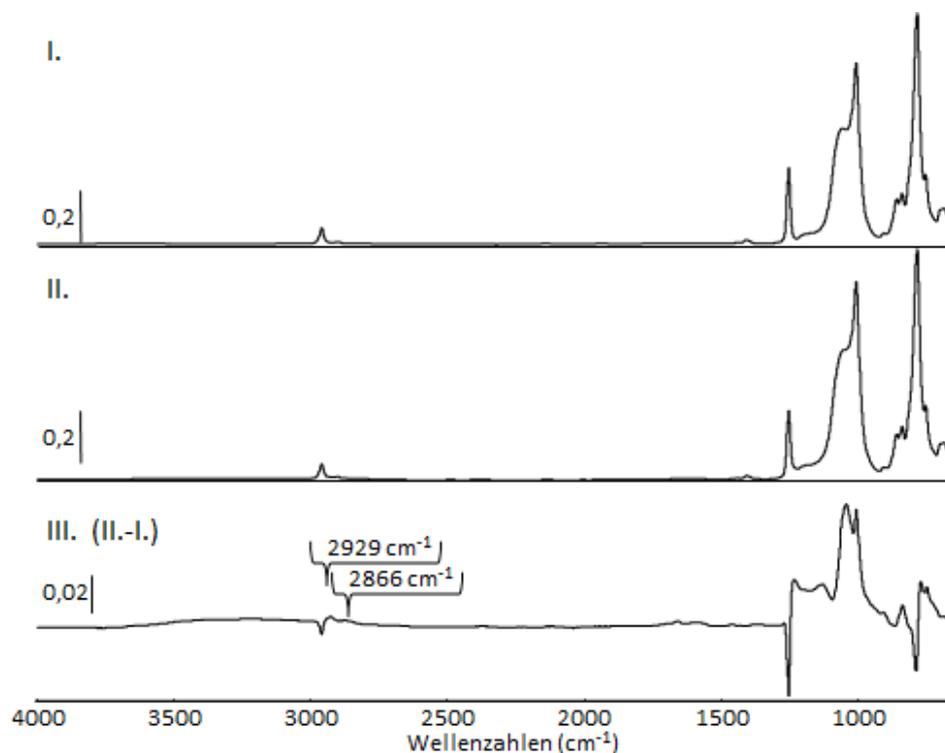


Abb. 12 Absorptionsspektren von unbehandeltem PDMS (I.), Absorptionsspektren von Aminoalkyl-beschichtetem PDMS (II.) und Differenzspektrum (III.)

In Abb. 12 sind exemplarisch Absorptionsspektren von unbehandeltem PDMS (I.) und Aminoalkyl-beschichtetem PDMS (II.) dargestellt (vgl. Kapitel III). Beide Spektren zeigen die in Tab. 3 beschriebenen charakteristischen IR-Banden für PDMS. Für die Aminoalkyl-Beschichtung sind keine der erwarteten Banden erkennbar, da die Schichtdicke sehr gering ist und so die Signale der Beschichtung überdeckt werden. Daher ist es sinnvoll anstelle der

Absorptionsspektren sogenannte Differenzspektren zur Auswertung heranzuziehen (Abb. 12 III.).

Der Vorteil solcher Differenzspektren gegenüber den Absorptionsspektren liegt in der Tatsache, dass hierbei vom Probenspektrum (II.) ein Spektrum des Untergrunds (I.) abgezogen wird (II.-I.). Als Folge dessen sind Signale im Differenzspektrum (II.-I. = III.) besser erkennbar und geben Informationen über Veränderungen der chemischen Oberflächenstruktur im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche wieder. Im Differenzspektrum sind neugeschaffene Banden durch ein positives Signal erkennbar, entfernte Banden erscheinen durch negative Signale (siehe Abb. 12 III.).

Bei der Subtraktion des Untergrundspektrums vom Absorptionsspektrum der Probe ist es notwendig mögliche Unterschiede in den entsprechenden Intensitäten zu berücksichtigen um eine Fehlinterpretation der resultierenden Differenzspektren durch methodenbedingten Messartefakte zu vermeiden. Daher konnte keine automatische Subtraktion erfolgen, sondern es wurde in jedem Einzelfall ein entsprechender Korrekturfaktor gefunden. Bei der Auswahl dieser Korrekturfaktoren wurde jedoch darauf geachtet, dass diese nur gering vom Idealwert 1 variieren um deren Einfluss gering zu halten.

Bei der Analyse aller ATR-IR-Spektren wurde des Weiteren der Schwerpunkt auf eine qualitative Auswertung gelegt, da aufgrund der dünnen Beschichtungen der Anteil der Signalintensität sehr gering ist. Hierdurch war die Aufnahme der Spektren stets minimalen methodenbedingten und apparativen Intensitätsschwankungen der IR-Strahlung unterworfen, welche eine quantitative Auswertung sehr fehleranfällig machte. Dies verhinderte eine aussagekräftige Kalibrierung der ermittelten Signalintensitäten mit Referenzwerten, wodurch eine angestrebte quantitative Bestimmung der ATR-IR-Banden in dieser Arbeit nicht realisiert werden konnte.

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Sauerstoffplasma-modifizierten PDMS-Oberflächen

Der Abbau der organischen Gruppen des PDMS durch die Oxidation mit Sauerstoffplasma ist aufgrund der im vorausgegangenen Abschnitt erläuterten Gründe im ATR-IR-Spektrum gut nachvollziehbar. Mit steigender Expositionsdauer der PDMS-Oberfläche im Sauerstoffplasma ist eine Zunahme der negativen Bande bei 2962 cm^{-1} zu verzeichnen (siehe Abb. 13).

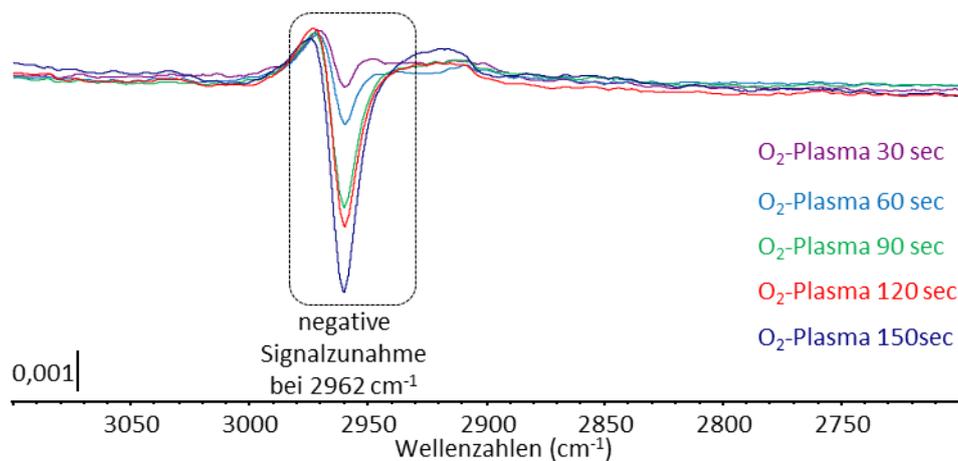


Abb. 13 Negative Signalzunahme der CH₃-charakteristischen Schwingungsbande bei 2962 cm^{-1} mit steigender Exposition im Sauerstoffplasma

Diese Bande bei 2962 cm^{-1} stellt eine CH₃-charakteristische Schwingungsbande dar.⁶¹ Ihre negative Zunahme mit zunehmender Einwirkzeit des Sauerstoffplasmas weist auf den fortschreitenden Abbau der Methylgruppen an der Polymeroberfläche hin. Ursache dieses Abbaus kann in der fortschreitenden Oxidation der Oberfläche durch das Sauerstoffplasma gesehen werden, wodurch eine Siliziumoxid-Schicht (SiO_x) ausgebildet wird. Diese Interpretation stützt sich auf die von Bodas und Khan-Malek gefundenen Ergebnisse, welche ebenfalls bei einer Plasmabehandlung von PDMS mit Sauerstoff analoge IR-Banden ermittelten.⁶² Auch bei einer plasmaunabhängigen Oxidation von PDMS-Oberflächen mittels UV/Ozon wiesen Berdichevsky et al. Banden im gleichen Infrarotbereich nach und führen diese ebenfalls auf die Ausbildung einer SiO_x-Schicht an der Oberfläche zurück.⁶³

II.II. b) Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung von Sauerstoffplasma-modifizierten PDMS-Oberflächen

Um Informationen über die Topographie von Oberflächen zu erhalten ist die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) eine geeignete Methode.⁶⁴ Bei dieser oberflächensensitiven Analytikmethode wird eine Oberfläche mechanisch abgetastet und liefert so unter anderem ein Höhenprofil der untersuchten Oberfläche.

Um den prinzipiellen Einfluss einer Oxidation durch Sauerstoffplasma auf die Beschaffenheit von PDMS-Oberflächen untersuchen zu können, wurden PDMS-Substrate einem Sauerstoffplasma mit unterschiedlichen Expositionszeiten ausgesetzt. Anschließend wurden die Oberflächenbereiche von 100x100 µm dieser behandelten PDMS-Substrate mittels Rasterkraftmikroskopie im Intermittent Contact Mode vermessen um Informationen über die Oberflächentopologie zu erhalten (Abb. 14).^{vgl.65} Auf höher aufgelöste AFM-Messungen wurde verzichtet da das Hauptaugenmerk auf eine generelle Änderung der Oberflächentopologie gelegt wurde.

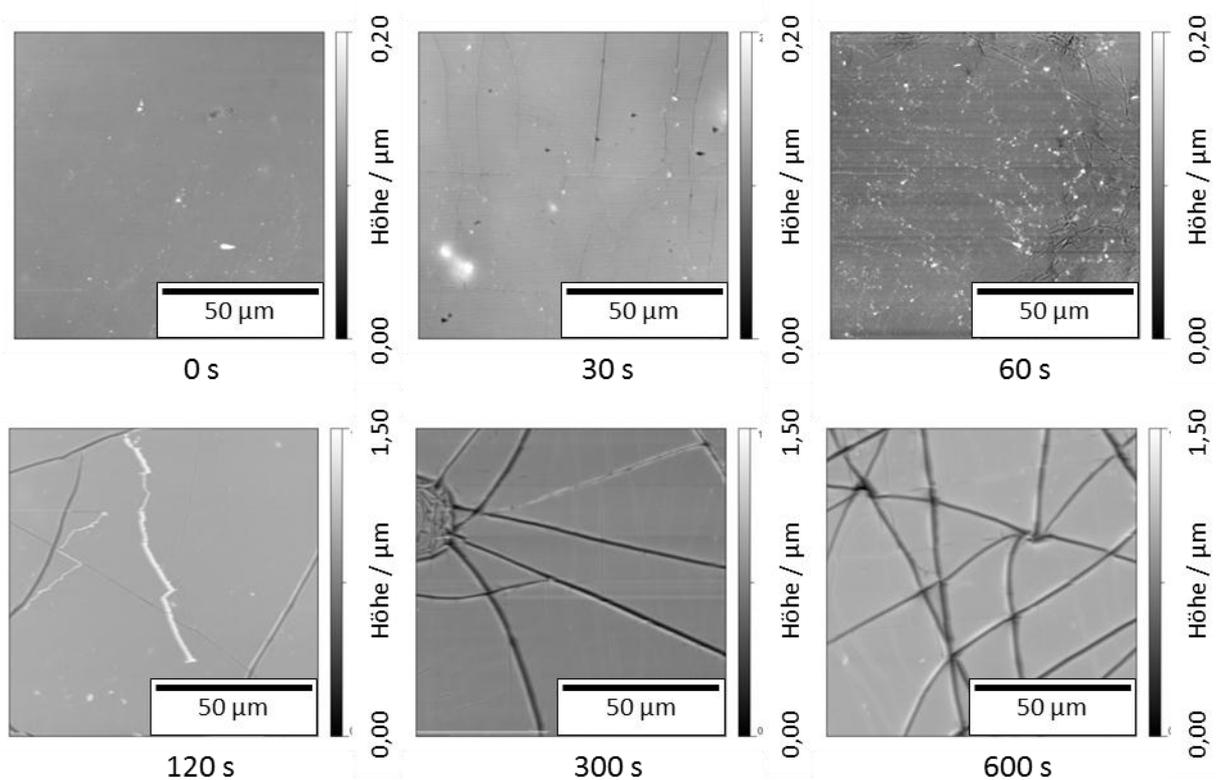


Abb. 14 AFM-Höhenbilder von PDMS-Oberflächen bei unterschiedlichen Expositionszeiten im Sauerstoffplasma (AFM-Mode: Intermittent Contact)

Aus den in Abb. 14 gezeigten AFM-Höhenbildern geht hervor, dass durch die Behandlung mit Sauerstoffplasma die Topologie der Oberflächen zunehmend verändert wird. Während nach 30 Sekunden Einwirkzeit die vermessene Oberfläche nahezu keine Veränderung im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche aufweist, tritt bereits bei 60 Sekunden im Sauerstoffplasma eine Abnahme der Oberflächenhomogenität ein. Dieser Prozess verstärkt sich deutlich bei einer Verlängerung der Expositionszeit bis hin zu einer extrem zerklüfteten Topologie nach 600 Sekunden (siehe Abb. 14).

Ursache dieser Oberflächenzerklüftung ist eine zunehmende Oxidation der organischen Polymeranteile und die Ausbildung einer Siliziummischoxidschicht (SiO_x) an der behandelten Oberfläche. Im Vergleich zur ursprünglichen darunterliegenden polymeren Struktur weist diese SiO_x -Schicht im Vergleich zum ursprünglichen PDMS einen höheren Elastizitätsmodul auf.⁶⁶ Als Folge dessen treten mit zunehmender Oxidation und somit zunehmender Schichtdicke vermehrt Spannungen in der SiO_x -Schicht auf. Dies zeigt sich in einer steigenden Anzahl an Defekten innerhalb der Schicht (siehe Abb. 14). So sind beim längsten untersuchten Expositionszeitraum als Extremfall derartiger Defekte ausgeprägte Risse und Gräben innerhalb der SiO_x -Schicht, deutlich erkennbar.

II.II. c) Untersuchungen zum Quellverhalten von PDMS

Erfolgen Beschichtungen über Flüssigphasenreaktionen ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels als Reaktionsmedium erforderlich. Anders als bei homogenen Reaktionen (alle Reaktionskomponenten sind im Lösungsmittel vollständig oder teilweise gelöst) oder heterogenen Reaktionen (mindestens ein Reaktionspartner ist nicht im Lösungsmittel gelöst) sind bei Polymernetzwerken als Reaktionskomponente Quellungsprozesse im Lösungsmittel zu beachten (siehe Abb. 15).

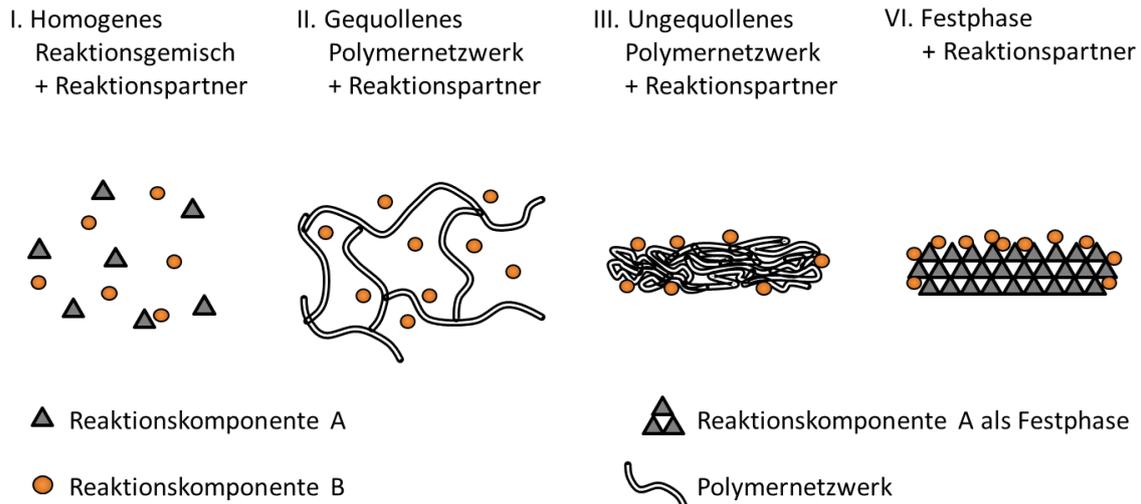


Abb. 15 Schematische Einteilung von Reaktionsgemischen

In guten Lösungsmitteln ähneln gequollene Polymernetzwerke einem homogenen Reaktionsgemisch, d.h. aufgrund der Quellung kann die Reaktionskomponente B ungehindert das Polymernetzwerk durchdringen. Im Gegensatz zu gequollenen Polymeren sind ungequollene Polymere eher als heterogenes Reaktionsgemisch anzusehen, denn durch das Fehlen großer, mit Lösungsmittel gefüllter Zwischenräume ist ein Eindringen der Reaktionskomponente B in das Polymernetzwerk stark eingeschränkt. Reaktionen finden, ähnlich heterogenen Reaktionen, an den Grenzflächen der ungequollenen Polymere statt.

Um Beschichtungen selektiv nur an der Probenoberfläche, d.h. an der Grenzfläche des Polymers, zu realisieren ist es notwendig starkes Quellen zu vermeiden. So wird ein Penetrieren der reaktiven Komponenten in das Polymernetzwerk vermindert und die Beschichtung an der Oberfläche forciert.

Hierfür wurden PDMS-Substrate auf ihre Quellungsrate S in verschiedenen gängigen Lösungsmitteln untersucht indem PDMS-Substrate ($10 \times 10 \times 1$ mm) für drei Wochen im entsprechenden Lösungsmittel gelagert werden. Aus dem Vergleich der Seitenlänge nach erfolgter Lagerung im Lösungsmittel ($L_{\text{gequollen}}$) mit der ursprünglichen Seitenlänge (L_{trocken}) ergibt sich der Quellungsrate S nach $S = L_{\text{gequollen}} / L_{\text{trocken}}$.⁶⁷ Um zu ermitteln, ob eine mögliche Ausdehnung der Substrate auf Quellungsprozessen beruht und andere Ursachen auszuschließen, werden die PDMS-Substrate nach der Ermittlung der Seitenlängen ($L_{\text{gequollen}}$) in Vakuum erneut getrocknet. Da alle Substrate nach der Trocknung die ursprünglichen

Abmaße aufweisen, können Längenunterschiede auf Quellungsprozesse zurückgeführt werden.

Lösungsmittel	S (exp.)	S (Ref.) ⁶⁷
Toluol	1,3	1,31
Chloroform	1,4	1,39
Diethylether	1,4	1,38
Tetrahydrofuran	1,4	1,38
Methanol	1,0	1,02
Wasser	1,0	1,00
Aceton	1,0	1,06
Dimethylformamid	1,0	1,02
Dimethylsulfoxid	1,0	1,00

Tab. 4 Quellungsratio S für PDMS in verschiedenen Lösungsmitteln und Referenz⁶⁷

Wie in Tab. 4 ersichtlich weisen Lösungsmittel mit geringer Polarität ein großes Quellverhältnis für PDMS auf (vgl. ⁶⁷). Als Ursache hierfür ist die geringe Polarität des PDMS zu sehen und der dadurch sich ähnelnden Wechselwirkungen von unpolarem Polymer und unpolaren Lösungsmittelteilchen. Da die Quellung des Polymers sich jedoch nachteilig auf eine gezielte Oberflächenmodifikation auswirkt, stellen polare Lösungsmittel geeignetere Medien dar. Aufgrund des hohen Dampfdruckes, seiner Ungiftigkeit und der guten Löseeigenschaften der anzubindenden Verbindungen, bei gleichzeitiger unterdrückter Quellung, wird Aceton als ein gut geeignetes Lösungsmittel für weitere Beschichtungen eingesetzt. Andere Lösungsmittel werden in wenigen Fällen eingesetzt, wenn die Löslichkeit in Aceton nicht ausreicht oder eine Reaktion mit Aceton dieses als Lösungsmittel ausschließt.

II.III Zusammenfassung

Das unpolare Polymer Poly(dimethyl)siloxan kann durch den Einsatz des Niederdruckplasmaverfahrens mit Sauerstoff oberflächensensitiv oxidiert werden. Sowohl ATR-IR-spektroskopische als auch rasterkraftmikroskopische Messungen zeigen einen direkten Einfluss von der Expositionszeit im Sauerstoffplasma und der Topologie der Substratoberflächen auf. Mit steigender Plasmaeinwirkzeit nimmt die strukturelle und chemische Modifizierung der Oberflächen zu. Da eine Änderung der strukturellen Eigenschaften der Polymeroberflächen unerwünscht ist, muss ein Kompromiss zwischen chemischer Modifizierung und Beibehaltung der ursprünglichen Oberflächentopologie gefunden werden.

Bei einer Gegenüberstellung der gewonnenen ATR-IR-spektroskopischen Daten mit den Resultaten der durchgeführten AFM-Messungen zeigt sich, dass bei einer Expositionszeit von 30 Sekunden der Substrate im Sauerstoffplasma eine ausreichende Oxidation der Oberfläche bei gleichzeitiger Beibehaltung der Oberflächentopologie erreicht werden kann.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für alle durchgeführten Beschichtungen die PDMS-Oberflächen einer Oxidation im Sauerstoffplasma für je 30 Sekunden unterzogen. Unmittelbar nach dieser Initialaktivierung wurden die jeweiligen nasschemischen Beschichtungen durchgeführt.

Weiterhin erweist sich die Verwendung eines nichtquellenden Lösungsmittels für Oberflächenmodifizierungen als erforderlich. Ein Vergleich von Quellungsverhältnissen unterschiedlicher Lösungsmittel zeigt, dass Aceton die Anforderungen für ein gut geeignetes Lösungsmittel aufweist. Aufgrund dieser Tatsache, sowie des hohen Dampfdruckes, der Ungiftigkeit und des guten Lösevermögens gegenüber vielen Verbindungen wird Aceton für nachfolgende nasschemische Modifizierungen eingesetzt.

II.IV Experimenteller Teil

II.IV. a) Herstellung von Substraten aus Poly(dimethyl)siloxan

Substrate aus PDMS wurden mittels Sylgard[®] 184 Silicone Elastomer Kit der Firma Dow Corning (Wiesbaden) hergestellt. Das Grundpolymer (Komponente A) enthält vinylterminiertes Poly(dimethyl)siloxan sowie den katalytischen Pt(0)-Komplex Platin(0)-1,3-divinyl-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan. Der Vernetzer (Komponente B) enthält ein silanterminiertes Poly(dimethyl)siloxan.

In einer PTFE-Gussform (4 × 8 × 3 cm) werden die beiden PDMS-Vorverbindungen 10:1 (v/v) (Komponente A 2,0 ml, Komponente B 0,2 ml) intensiv miteinander vermischt. Anschließend wird die gefüllte Gussform unter Vakuum bei Raumtemperatur für 1 h gelagert um gebildete Blasen aus der Lösung zu entfernen. Nach 12 h bei 50 °C werden die polymerisierten Substrate aus der Gussform entfernt. Diese PDMS-Substrate besitzen eine durchschnittliche Dicke von 1 mm und werden mittels eines Skalpells zu Proben geschnitten (10 × 25 × 1 mm) sowie mittels einer Lochstanze markiert. Die so präparierten Proben werden mit Toluol und anschließend mit Chloroform mehrstündig refluxiert um verbliebene nichtreagierte niedermolekulare Verbindungen aus dem Polymernetzwerk zu entfernen. Nach Vakuumtrocknung werden die Proben bis zum weiteren Gebrauch verschlossen aufbewahrt.

II.IV. b) Sauerstoffplasma-Modifikation von Poly(dimethyl)siloxan

Vor einer Plasmabehandlung werden die Proben unter Ultraschall je 10 min in einer Lösung von handelsüblichem Spülmittel, Wasser sowie Aceton von möglichen Verunreinigungen befreit und vakuumgetrocknet.

Anschließend werden die Proben mittels Pinzette in der Plasmakammer unter der Elektrode positioniert. Nach dem Evakuieren der Kammer auf $2,5 \times 10^{-3}$ bar werden die Proben dem Sauerstoffplasma (100 W, 40 kHz) den gewünschten Zeitraum ausgesetzt. Für sämtliche Plasma-Behandlungen wird eine Niederdruckplasmaanlage mit kHz-Generator verwendet (Typ Femto, Firma Diener electronic GmbH).

Kapitel III Amino-funktionalisierte Oberflächen

III.1 Hintergrund und Motivation Amino-funktionalisierter Oberflächen

Amino-funktionalisierte Oberflächen wecken zunehmend das Interesse der Biomaterialforschung.⁶⁸ So zeigen Oberflächen mit derartigen Beschichtungen hervorragende Eigenschaften wie gute Resorption oder Bioaktivität. Diese Eigenschaften ermöglichen es beispielsweise an medizinischen Implantaten das Knochenwachstum positiv zu beeinflussen.⁶⁹ In der biochemischen Forschung dienen positiv geladene Amino-funktionalisierte Oberflächen zur Immobilisierung negativ geladener DNA- bzw. RNA-Fragmente.⁷⁰

Zur Amino-Funktionalisierung von PDMS ist es notwendig, diese zu „aktivieren“. Eine geeignete Aktivierungsvariante stellt die Behandlung mit Sauerstoffplasma dar (siehe Kapitel II).⁶² Durch eine solche Behandlung wird die chemische Struktur der obersten Polymerlagen durch den Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen verändert. Die so an den Oberflächen generierten Gruppen stellen zumeist Hydroxylgruppen oder Radikale dar, welche die Oberfläche des Polymers kurzzeitig stark hydrophilieren (siehe Abb. 16).

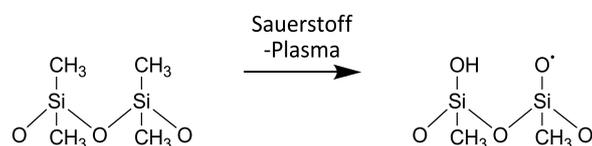


Abb. 16 Schema der Aktivierung von PDMS mit Sauerstoffplasma

Derartig aktivierte hydrophile Oberflächen können unmittelbar nach der Plasmaaktivierung für anschließende Funktionalisierungen verwendet werden.⁴²

III.1. a) **Amino-Funktionalisierung mittels 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)**

Eine weitverbreitete Methode Substrate mit Amino-Funktionalitäten zu modifizieren stellt die Verwendung von Amino-funktionalisierten Silanen dar.⁶⁸ Derartige Silane enthalten Aminogruppen, welche durch das Anbinden der Silangruppe an Hydroxyl-Oberflächen direkt an Substrate angebracht werden. Als eines der strukturell einfachsten Aminosilane findet 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) die weitverbreitetste Anwendung.⁷¹ Diese Verbindung enthält eine Aminogruppe, welche über einen Propyl-Spacer mit der Ankergruppe Triethoxysilan verbunden ist (Abb. 17).

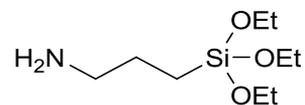


Abb. 17 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)

Aufgrund dieses kurzen Propylenspacers bildet APTES keine wohlgeordneten Monolagen an Oberflächen, da anders als bei langkettigen Alkylspacern die Wechselwirkungen zwischen den Ketten nicht zum Anordnen der Moleküle führen. Als Folge dessen werden anstelle von Amino-terminierten Monolagen dreidimensionale Amino-haltige Netzwerkstrukturen an den Oberflächen ausgebildet (Abb. 18).⁷²

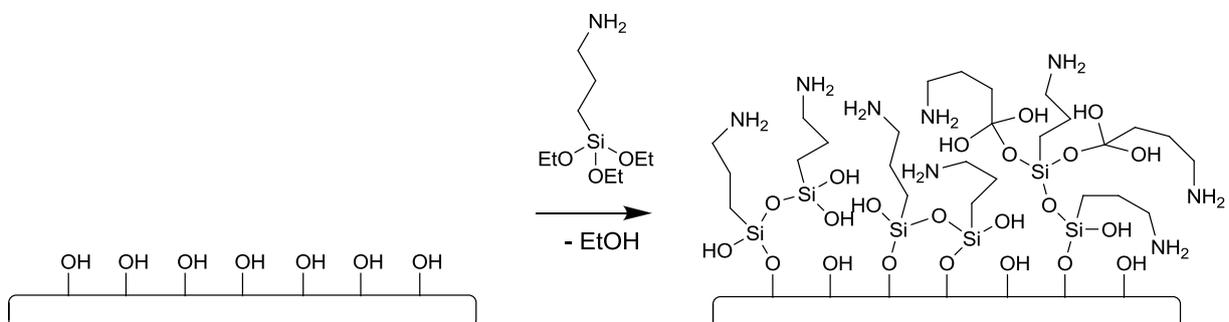


Abb. 18 Schematische Darstellung der Beschichtung einer Hydroxyl-Oberfläche mit APTES und das daraus resultierende Amino-haltige 3D-Netzwerk⁷²

Die Beschichtung mit APTES ist eine einfache und kostengünstige Methode um Amino-Gruppen an Substrate anzubringen. Jedoch ist die Anzahl der Amino-Gruppen an der Oberfläche gering da eine Vielzahl dieser Gruppen innerhalb des Netzwerkes eingeschlossen ist. Auch ist die Gestalt des generierten Netzwerkes von einer Vielzahl unterschiedlichster Faktoren abhängig (APTES-Konzentration, Hydroxyl-Konzentration am Substrat, Wassergehalt, Temperatur, Druck usw.). Es ist daher nur begrenzt möglich, definierte Beschichtungen mit definierter Aminogruppen-Konzentration an der Oberfläche herzustellen.⁷²

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Amino-Beschichtungen über APTES

Eine Funktionalisierung von polymeren Substraten kann durch ATR-IR-Spektroskopie verfolgt werden. In Abb. 19 sind im Spektrum charakteristische Banden wiederzufinden, sowohl für Amino-Gruppen bei 3368 cm^{-1} (N-H assoziiert) und 1662 cm^{-1} (NH-Deformation) als auch für den Alkylspacer bei 2928 cm^{-1} und 2872 cm^{-1} (CH-Valenzschwingungen) und 1451 cm^{-1} (CH-Deformationsschwingung).^{61,73} Die negative Bande bei 2962 cm^{-1} wird durch die vorausgegangene Sauerstoffplasma-Aktivierung des PDMS-Substrates verursacht und ist bei allen folgenden Differenzspektren zu finden.

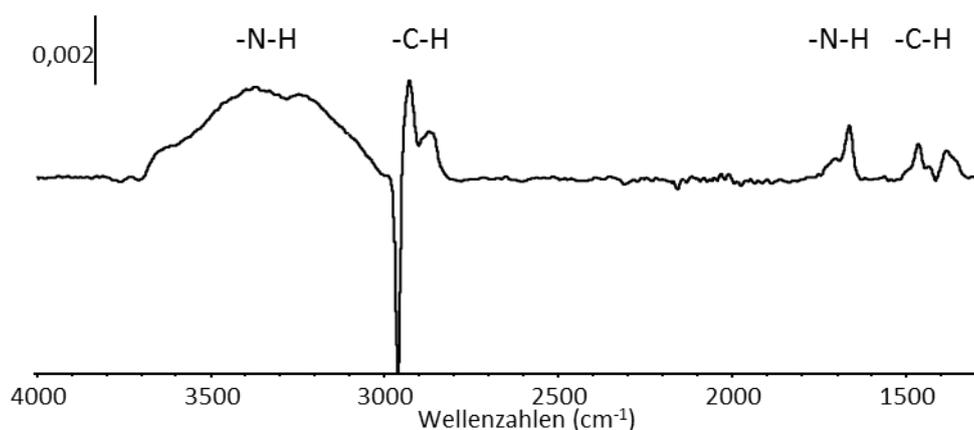


Abb. 19 ATR-IR-Differenzspektrum der Amino-Modifikation von PDMS mit APTES

III.I. b) Amino-Funktionalisierung nach Balachander & Sukenik ⁷⁴

Werden Silane mit langkettigen Spacern eingesetzt tritt bei der Anbindung der Silane an Hydroxyoberflächen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den langkettigen Alkyl-Spacern eine Anordnung der Moleküle ein (siehe Kapitel I.II). ^{17,18}

Um eine schnelle Anbindung der Silane an die Oberflächen zu gewährleisten, ist es vorteilhaft anstelle von Triethoxysilanen reaktivere Trichlorosilane einzusetzen. Dieser erhöhten Reaktivität ist es jedoch geschuldet, dass keine direkten Aminotrichlorosilan-Verbindungen zur Verfügung stehen, da eine sofortige Reaktion der Trichlorosilane mit Aminen eintreten würde. Somit ist es notwendig die erwünschte Amino-Funktionalität nach erfolgter Anbindung der Silanbeschichtung einzuführen. Eine geeignete Möglichkeit zur Verwendung von Trichlorosilanen und nachträglicher Einführung von Aminen bietet die von Balachander und Sukenik untersuchte Syntheseroute (siehe Abb. 20). ⁷⁴

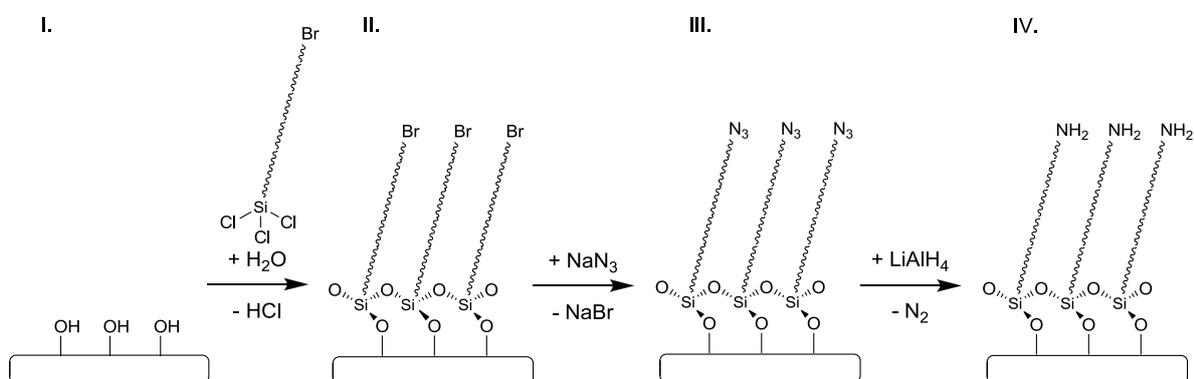


Abb. 20 Schematische Darstellung der Beschichtung nach Balachander und Sukenik (I. hydroxylterminierte Oberfläche; II. bromterminierte SAM; III. azidterminierte SAM; IV. aminotermine SAM) ^{nach 75}

Hierbei wird im ersten Schritt auf eine hydroxylterminierte Oberfläche mittels langkettiger Bromotrichlorosilane eine selbstorganisierende Monolage (SAM) aufgebracht (Abb. 20 II.). Brom ist geeignet, da es sowohl eine gut substituierbare Gruppe darstellt, als auch durch seinen, einer Methylgruppe ähnlichen, sterischen Anspruch die Ausbildung von SAMs nicht hindert. Anschließend wird das Brom mittels Natriumazid substituiert. Dies führt zur

Ausbildung azidterminierter SAMs (Abb. 20 III.). Durch den Einsatz starker Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminiumhydrid, ist es möglich die Azidfunktion in eine Aminogruppe zu überführen (Abb. 20 IV.). Da sämtliche Schritte der Syntheseroute nahezu quantitativ umsetzbar sind ist die Anzahl der oberflächennahen Aminogruppen nicht durch Gruppen innerhalb der Beschichtung gemindert. Somit ist eine hohe Aminogruppenkonzentration an der Oberfläche erreichbar.

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Amino-Beschichtungen nach Balachander & Sukenik⁷⁴

Die literaturbeschriebene Syntheseroute nach Balachander und Sukenik beschränkt sich stets auf Silizium bzw. Siliziumoxidsubstrate. In der hier vorliegenden Arbeit wurde dieses Prinzip der Oberflächenmodifikation mit Aminogruppen erstmals auf eine polymere Substratoberfläche übertragen. Als bromterminiertes Trichlorsilan wurde 11-Bromundecyltrichlorosilan (BUTS) verwendet. Über ATR-IR-spektroskopische Messungen ist es möglich alle Modifikationsschritte der Syntheseroute direkt an der polymeren Oberfläche zu verfolgen (siehe Abb. 21). Es ist aus den Spektren ersichtlich, dass ein Anbringen von Alkyl-Beschichtungen durch die Existenz der CH-Valenzbanden (2928 cm^{-1} und 2857 cm^{-1}) bestätigt wird. Eine Substitution der IR-inaktiven Bromfunktionalität gegen eine IR-aktive N_3 -Gruppe zeigt sich durch das Erscheinen einer charakteristischen Bande für die $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 2158 cm^{-1} . Die Reduktion dieser Gruppe zur Amino-Funktion führt zum Verschwinden der $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Bande und zum Erscheinen charakteristischer Banden für N-H-Gruppen bei 3326 cm^{-1} (N-H assoziiert) und 1651 cm^{-1} (NH-Deformation).^{Vgl.61,80}

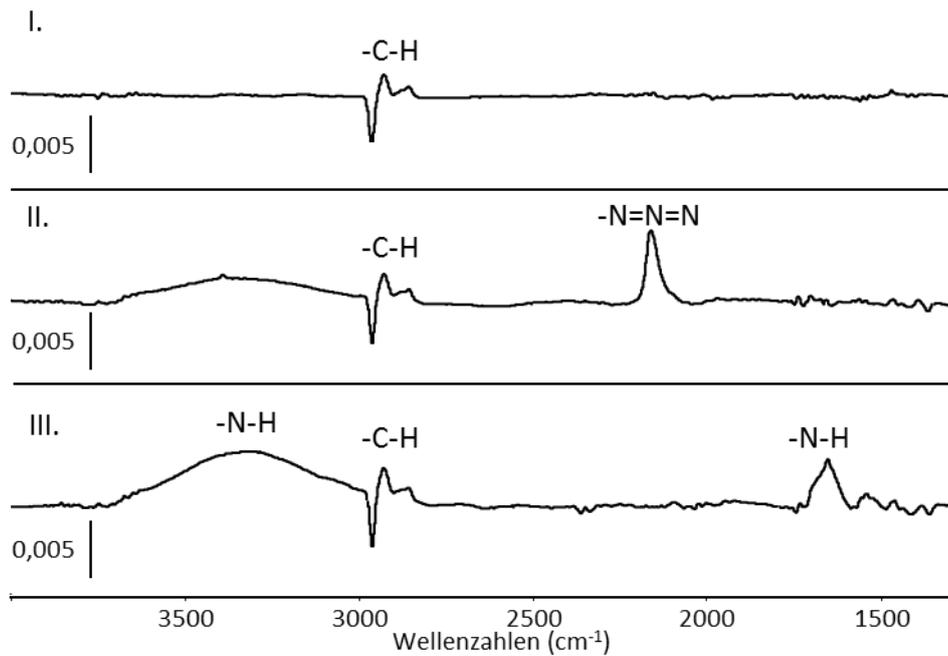


Abb. 21 ATR-IR-Differenzspektren der Syntheseroute nach Balachander und Sukenik (I. PDMS-Alkyl-Br; II. PDMS-Alkyl-N₃; III. PDMS-Alkyl-NH₂)

Es ist somit möglich Poly(dimethyl)siloxan mit brom-, azid- und vor allem aminoterminierten Monolagen zu beschichten. Diese Oberflächenmodifikationen sind mittels der ATR-IR-Spektroskopie nachweisbar.

III.1. c) Amino-Funktionalisierung mittels Phenylendiisocyanat (PDI)

Neben Beschichtungen mit APTES oder nach Balachander und Sukenik stellt die Beschichtung mit Phenylendiisocyanat (PDI) und anschließende Hydrolyse eine weitere Methode dar, um Amino-terminierte Oberflächen zu generieren.

Grundlage dieser neuartigen Strategie ist der molekulare Aufbau des PDI-Moleküles. Dieses besteht aus einem Phenylring, welcher para-ständig zwei Isocyanat-Gruppen trägt. (siehe Abb. 22) Aufgrund des starren aromatischen Ringes sind beide Gruppen in

entgegengesetzter Richtung orientiert. In Arbeiten von Caseri et al. wurde gezeigt, dass die Anbindung von PDI an Hydroxyl-terminierte Substratoberflächen über eine Reaktion einer NCO-Gruppe mit einer Hydroxyl-Gruppe erfolgt. Die zweite NCO-Gruppe des PDI-Moleküls ist aufgrund ihrer räumlichen Orientierung von der neu gebildeten Bindung weg orientiert.⁷⁶ D.h. reagiert PDI über eine Isocyanat-Gruppe mit einer oberflächengebundenen Hydroxyl-Gruppe, so verbleibt stets eine NCO-Gruppe, welche von der Oberfläche weg ausgerichtet ist (siehe Abb. 22 II.).

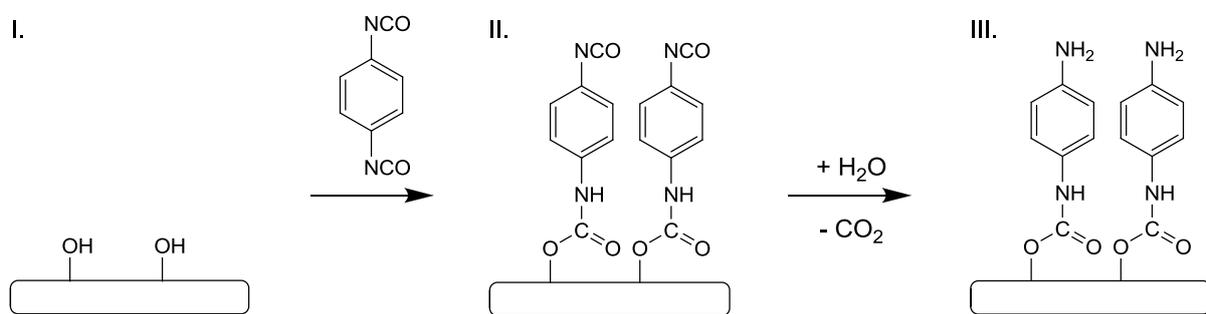


Abb. 22 Schematische Darstellung der Beschichtung einer Hydroxyl-Oberfläche (I.) mit Isocyanat-Gruppen (II.) und anschließender Hydrolyse zur Amino-terminierten Monolage (III.)

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber vielen organischen Verbindungen können Isocyanat-funktionalisierte Oberflächen einerseits für weitere Funktionalisierungen eingesetzt werden (siehe auch Kapitel VIII). Andererseits kann die Reaktivität der NCO-Gruppe dahingehend ausgenutzt werden, dass durch Hydrolyse die Isocyanat-Funktion abgebaut wird (siehe Abb. 22 III.).⁷⁷

Somit werden durch Hydrolyse von Isocyanat-funktionalisierten Oberflächen Aminofunktionen an diesen Oberflächen generiert.

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Amino-Beschichtungen über PDI

Die Synthesefolge von PDI-Beschichtung und anschließender Hydrolyse kann zur Beschichtung von Polymeroberflächen herangezogen werden und mittels ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt werden. In Abb. 23 I. ist bei der Beschichtung einer PDMS-Oberfläche mit PDI das Erscheinen der charakteristischen Banden für die asymmetrische N=C=O-Streckschwingung (2263 cm^{-1}) und für die C=O-Valenzschwingung (1712 cm^{-1}) zu verzeichnen. Dies zeigt eine kovalente Anbindung des PDI an die Oberfläche und somit eine Funktionalisierung mit N=C=O-Gruppen. Diese werden durch eine anschließende Hydrolyse in Aminogruppen überführt. Im entsprechenden Spektrum (Abb. 23 II.) ist eine Zuordnung von charakteristischen Banden der neugebildeten Amino-Funktionalitäten möglich. (3302 cm^{-1} , N-H assoziiert; 1563 cm^{-1} ; NH-Deformation). ^{Vgl.76}

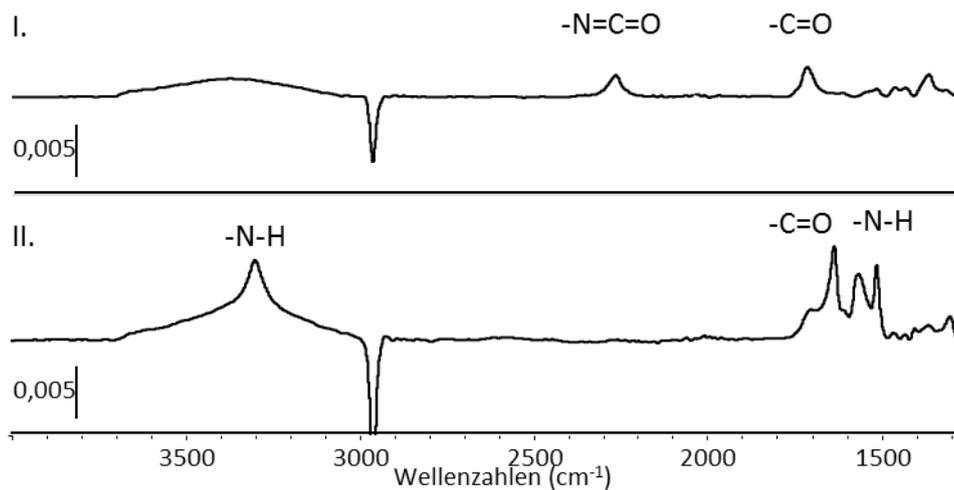


Abb. 23 ATR-IR-Differenzspektren der Modifikation von PDMS mit verschiedenen Monolagen (I. PDMS-Phenyl-NCO; II. PDMS-Phenyl-NH₂)

Durch diese einfache und schnelle Reaktion mit Wasser werden aus Isocyanat-Gruppen durch Hydrolyse quantitativ Aminogruppen an der Oberfläche erzeugt.

III.II **Kontaktwinkelanalyse von unterschiedlichen Amino-Beschichtungen**

Um Informationen zur Homogenität der Beschichtungen zu erhalten wurden die behandelten Substrate an mindestens drei unterschiedlichen Positionen vermessen. Da hierbei stets vergleichbare Werte erhalten wurden kann von einer homogenen Verteilung der Beschichtung an den PDMS-Oberflächen ausgegangen werden.

Eine Analyse der experimentell bestimmten Wasser-Kontaktwinkel zeigt für PDMS-Amino-Beschichtungen eine Reduzierung der Kontaktwinkel im Vergleich mit entsprechenden unbehandelten Oberflächen (siehe Tab. 5). Zwar zeigen oxidierte PDMS-Oberflächen direkt nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma geringe Kontaktwinkel, jedoch steigen diese bereits nach wenigen Minuten stark an.⁷⁸

Ein Vergleich der Amino-Beschichtungen untereinander verdeutlicht, dass abhängig von der Syntheseroute die ermittelten Kontaktwinkel stark voneinander abweichen (siehe Tab. 5). Hierbei weisen Amino-Beschichtungen über die Syntheseroute mit PDI und anschließender Hydrolyse die geringsten Kontaktwinkel auf. Beschichtungsverfahren mittels APTES führen zu moderaten Kontaktwinkeln. Wird die Syntheseroute nach Balachander & Sukenik angewendet führt dies zu den höchsten ermittelten Winkeln aller Amino-Beschichtungen. Diese Kontaktwinkel liegen trotz dessen unter den Winkeln für unbehandelte Oberflächen.

Substrat- beschichtung	Kontaktwinkel statisch / °	Kontaktwinkel fortschreitend / °	Kontaktwinkel rückschreitend / °	Kontaktwinkel- Hysterese / °
NH ₂ (PDI)	78 ± 3	77 ± 2	23 ± 5	54 ± 4
NH ₂ (APTES)	85 ± 2	84 ± 6	48 ± 6	36 ± 3
NH ₂ (B. & Sukenik)	105 ± 3	98 ± 4	75 ± 3	23 ± 3
PDMS (oxidiert)	43 ± 3	43 ± 6	14 ± 2	28 ± 6
PDMS pur	120 ± 3	107 ± 3	80 ± 10	27 ± 13

Tab. 5 Experimentell bestimmte Wasser-Kontaktwinkel und Hysterese von unterschiedlichen Amino-beschichteten PDMS-Substraten im Vergleich mit unbehandeltem und oxidiertem PDMS

Amino-Beschichtungen via PDI-Syntheseroute weisen ferner eine stark ausgeprägte Hysterese zwischen fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkel auf. Als Ursache kann die relative Beweglichkeit der Carbamat-Gruppe als Oberflächenverankerung gesehen werden. Anders als in vernetzten Amino-Beschichtungen via APTES und der kristallinen Anordnung der Amino-Beschichtung bei der Verwendung langer Spacer wird durch flexible Gruppen der rückschreitenden Flüssigkeit eine Kraft entgegengesetzt.

Die anfänglich sehr geringen Kontaktwinkelwerte der oxidierten PDMS-Substrate steigen bereits nach einigen Minuten stark an, sodass nur durch eine Oxidation keine ausreichend hydrophile Oberflächen erzeugt werden kann. Daher kann eine Amino-Beschichtung über die PDI-Syntheseroute als die geeignetste Methode zur Erzeugung von langzeitstabilen hydrophilen Oberflächen angesehen werden.

III.III Zusammenfassung

Es werden drei unterschiedliche Syntheserouten zur Erzeugung von Amino-funktionalisierten PDMS-Oberflächen untersucht. In allen drei Fällen werden qualitativ ATR-IR-spektroskopisch charakteristische Banden für Amino-Beschichtungen nachgewiesen. Aufgrund der bereits in Kapitel II.II. a) beschriebenen methodenbedingten und apparativen Limitierungen durch die sehr dünnen untersuchten Beschichtungen wurde eine quantitative Analyse nicht verfolgt.

Der Vergleich aller experimentell ermittelten Wasserkontaktwinkel zeigt, dass jede der untersuchten Syntheserouten eine Reduzierung der Kontaktwinkelwerte an den Amino-beschichteten PDMS-Oberflächen bewirkt. Im Vergleich aller durchgeführten Beschichtungen führt die Beschichtung mit PDI und anschließender Hydrolyse zur weitreichendsten Absenkung der Werte.

Durch die hier vorgestellte neuartige Beschichtung mit Aminogruppen über PDI ist es möglich, die stark hydrophobe Oberfläche von PDMS hydrophil zu modifizieren. Da durch eine Abnahme der Kontaktwinkel die Benetzbarkeit der Oberflächen mit Wasser begünstigt wird und somit auch die Benetzung von PDMS-Oberflächen mit wässrigen Medien verbessert.

III.IV Experimenteller Teil

III.IV. a) Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels APTES

Ein PDMS-Substrat ($10 \times 25 \times 1$ mm) wird unmittelbar nach erfolgter Aktivierung im Sauerstoffplasma (siehe KAPITEL II) in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von APTES in trockenem Toluol gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 96 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Toluol und zwei Mal in Aceton gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3265 (ν_{as} ; N-H breit), 2922 (ν_{as} ; C-H), 2850 (ν_{s} ; C-H), 1655 (δ_{s} ; N-H), 1451 (δ_{s} ; C-H), 1278 (ν_{s} ; N-H).

III.IV. b) Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten nach Balachander & Sukenik

Brom-Funktionalisierung

Ein PDMS-Substrat ($10 \times 25 \times 1$ mm) wird unmittelbar nach erfolgter Aktivierung im Sauerstoffplasma (siehe Kapitel II) in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von BUTS in trockenem Toluol gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 16 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Toluol und zwei Mal in Aceton gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2927 (ν_{as} ; C-H), 2856 (ν_{s} ; C-H), 1460 (δ_{s} ; C-H).

Azid-Funktionalisierung

Ein Brom-funktionalisiertes PDMS-Substrat ($10 \times 25 \times 1$ mm) wird in ein Probengefäß mit einer 100 mM Lösung von Natriumazid in trockenem und frisch destilliertem DMF gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 96 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat zwei Mal in Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2927 (ν_{as} ; C-H), 2855 (ν_{s} ; C-H), 2159 (ν ; N=N=N); 1463 (δ_{s} ; C-H).

Amino-Funktionalisierung

Ein Azid-funktionalisiertes PDMS-Substrat ($10 \times 25 \times 1$ mm) wird in ein Probengefäß mit einer gesättigten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diether gegeben. Nach 15 min wird das Substrat aus der Suspension genommen und zwei Mal in Aceton gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3327 (ν_{as} ; N-H breit), 2927 (ν_{as} ; C-H), 2856 (ν_{s} ; C-H), 1650 (δ_{s} ; N-H), 1460 (δ_{s} ; C-H), 1272 (ν_{s} ; N-H).

III.IV. c) Amino-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels PDI

Ein Isocyanat-funktionalisiertes PDMS-Substrat ($10 \times 25 \times 1$ mm) wird in ein Probengefäß mit destilliertem Wasser gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 1 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von Wasser benetzt ist. Anschließend wird das Substrat im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3301 (ν_{as} ; N-H breit), 1637 (ν ; C=O "Amid I"), 1558 (ν ; C-N "Amid II"), 1511 (ν ; C_{ar} - C_{ar}), 1405 (δ_{s} ; N-H), 1330 (δ ; C-N), 1308 (δ ; C-N).

Kapitel IV Maleimid-funktionalisierte Oberflächen

IV.1 Hintergrund und Motivation Maleimid-funktionalisierter Oberflächen

Seit langem sind Maleimid-funktionalisierte Oberflächen das Augenmerk unterschiedlichster Forschungsbereiche. So wird versucht zwischen Maleimid-Oberflächen und Oberflächen mit entsprechenden reaktiven Beschichtungen eine kovalente Bindung herbeizuführen.⁷⁹ Neben materialwissenschaftlichen Anwendungen stellen Maleimid-Funktionalitäten chemisch hoch reaktive Gruppen dar, welche in einer Vielzahl an unterschiedlichsten Reaktionen mit Reaktionspartnern reagieren können. So können Maleimid-Gruppen mit Nucleophilen zur Reaktion gebracht werden (siehe Abb. 24).⁸⁰

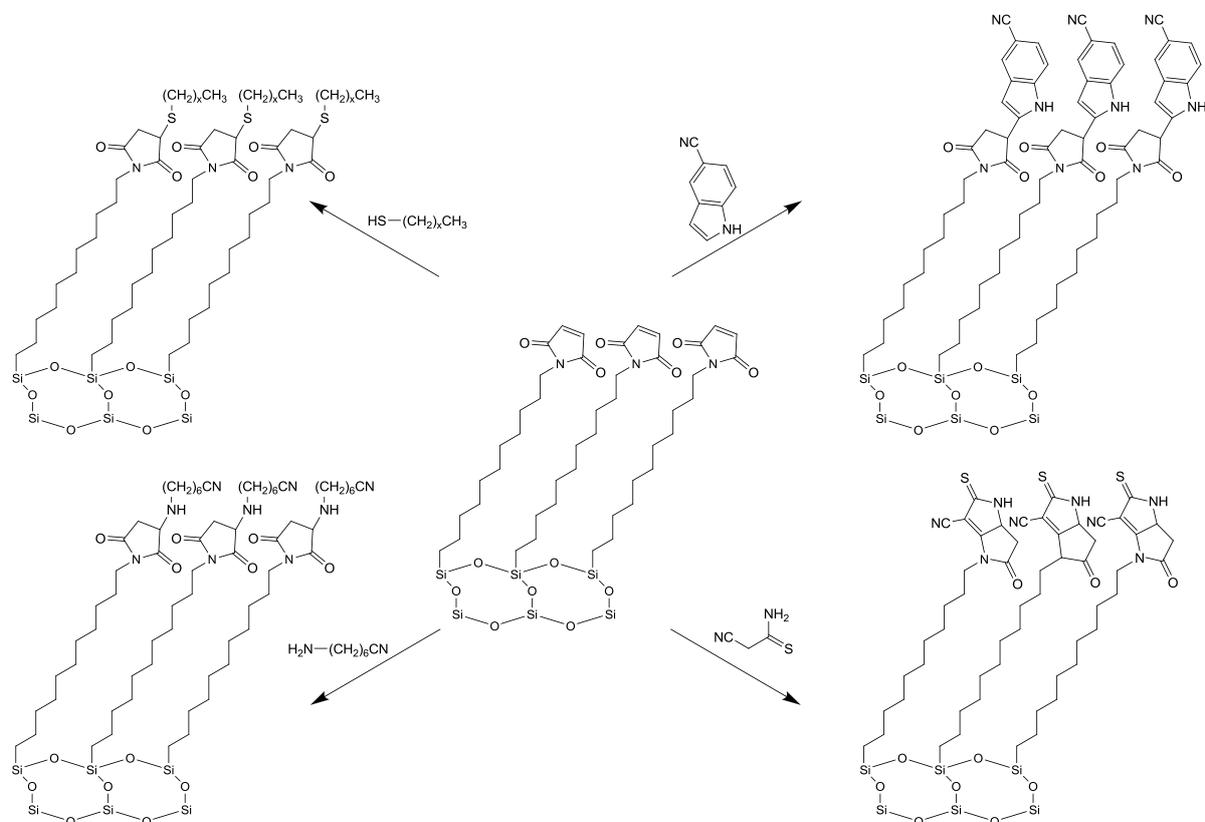


Abb. 24 Skizze von Reaktionen zwischen Maleimid-Beschichtungen mit verschiedenen Nucleophilen ^{nach 80}

Die hohe Reaktivität von Maleimid mit Nucleophilen ist in der Verteilung von Ladungen in der Verbindung begründet. Aufgrund der zwei Carbonylgruppen in Nachbarschaft zur C,C-Doppelbindung wird ein Großteil der Elektronendichte aus der C,C-Doppelbindung hin zu den stark elektronegativen Sauerstoffatomen verlagert.⁸¹ Veranschaulichen lässt sich dies durch die Betrachtung der möglichen Resonanzformen für ein Maleimid (siehe Abb. 25).

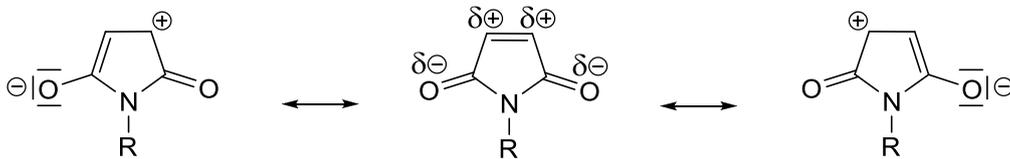


Abb. 25 Mesomere Resonanzformen von Maleimid (R = organischer Rest)

Durch diese Umverteilung der Elektronendichte ist die C,C-Doppelbindung extrem elektronenarm und somit gut geeignet für nucleophile Reaktionen.⁸¹

IV.II Synthese Maleimid-funktionalisierter PDMS-Oberflächen

IV.II. a) Syntheseroute via Maleinsäureanhydrid (MSA-Route)

Eine klassische Synthese von Maleimid stellt eine Addition von Maleinsäureanhydrid an Amingruppen mit anschließender Kondensation dar. Diese Kondensation kann thermisch,⁸² säurekatalysiert⁸³ oder mittels Aktivesterkatalysatoren durchgeführt werden.⁸⁴

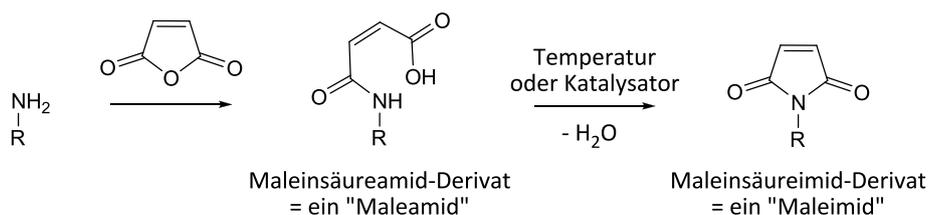


Abb. 26 Synthese von Maleimid über Maleiamid (R = organischer Rest)

Ausgehend von der in Abb. 26 dargestellten Synthesefolge sind Maleimid-terminierte Oberflächen zugänglich. Hierbei wird an oberflächengebundene Aminogruppen (Abb. 27 I.) Maleinsäureanhydrid addiert (Abb. 27 II.). Im Folgenden kann auf die Arbeiten von Steglich et al.⁸⁴ zurückgegriffen werden und es erfolgt analog der Reaktion in Lösung mittels N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) die Ausbildung eines Aktivesters (Abb. 27 III.). Aus diesem Aktivester erfolgt unter Abspaltung eines Harnstoffderivates eine intramolekulare Kondensation, welche einen Ringschluss verursacht. Diese führt zu Maleimid-terminierten PDMS-Oberflächen (Abb. 27 IV.).

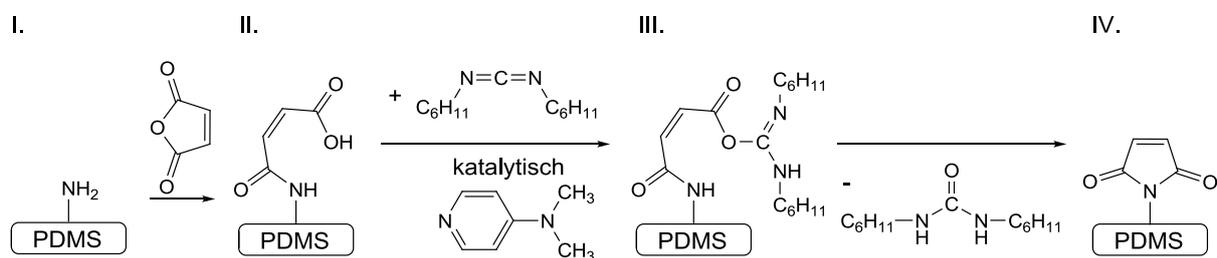


Abb. 27 Aktivesterkatalysierte Synthese von Maleimid-terminierten PDMS-Oberflächen (I. Amino-funktionalisierte Oberfläche; II. Maleamid-Funktion über MSA-Addition; III. Aktivesterverbindung über DCC / kat. DMAP; IV. Maleimid-funktionalisierte Oberfläche über Harnstoffderivat-Abspaltung)

In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Synthese von Maleimid-terminierten PDMS-Oberflächen von verschiedenen Amino-terminierten Oberflächen (siehe Kapitel III) ausgegangen. So wurden Amino-Oberflächen eingesetzt, welche sowohl über 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) als auch über eine Synthesefolge nach Balachander und Sukenik eingeführt werden.

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Maleimid-Beschichtungen (MSA-Route)

Bei der Syntheseroute zur Ausbildung von Maleimid-Funktionalitäten an PDMS-Oberflächen mittels MSA werden zwei wesentliche Reaktionsstufen durchlaufen. Diese Stufen können unter Zuhilfenahme der ATR-IR-Spektroskopie verfolgt werden (siehe Abb. 28). Ausgehend von Amino-terminierten Oberflächen (Abb. 28 I.) wird Maleinsäureanhydrid (MSA) unter Ausbildung einer Maleamid-Funktion addiert, erkennbar am Erscheinen einer Bande bei 1658 cm^{-1} (Abb. 28 II.). Des Weiteren liegt in der addierten Maleamidsäure eine freie Carbonsäure-Funktion vor, welche durch eine starke Bande bei 1716 cm^{-1} im IR-Spektrum wiederzufinden ist (Abb. 28 II.). Durch eine anschließende intramolekulare Kondensationsreaktion wird die oberflächengebundene Maleamidsäure unter Ringbildung zu einem Maleimid umgewandelt. Diese Maleimid-Funktionalität ist im entsprechenden Spektrum (Abb. 28 II.) durch eine Bande bei 1662 cm^{-1} sichtbar. ^{Vgl. 61}

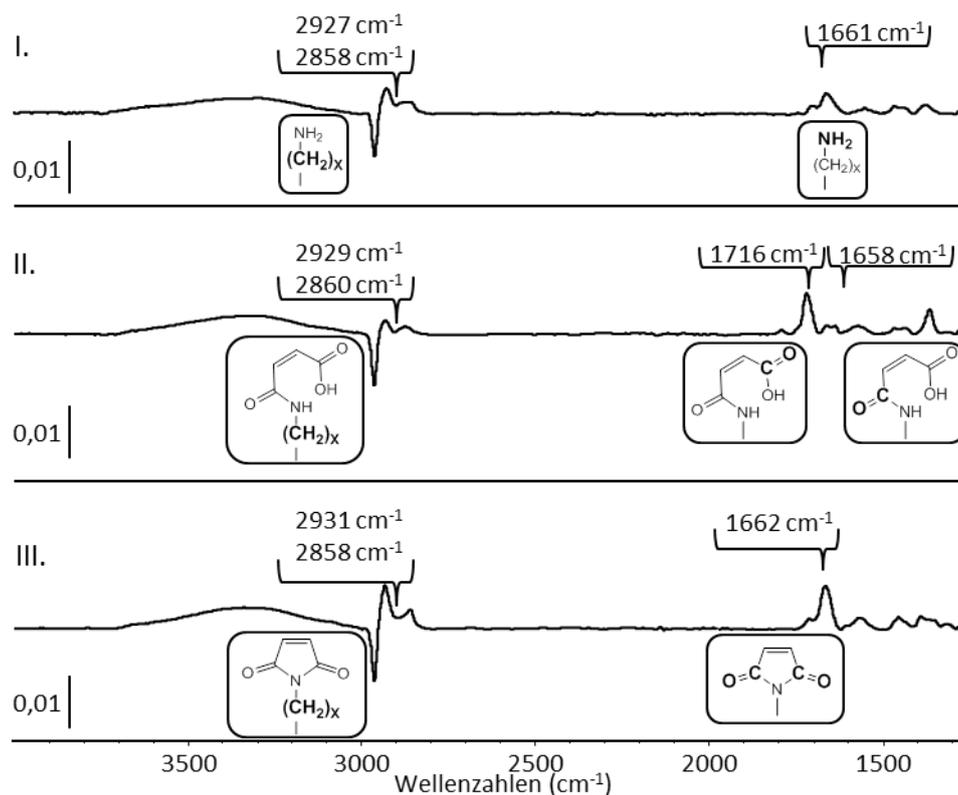


Abb. 28 ATR-IR-Differenzspektren von verschiedenen PDMS-Beschichtungen (I. Beschichtung mit Amin; II. Beschichtung mit Maleamid; III. Beschichtung mit Maleimid)

IV.II. b) Trichlorosilyl-funktionalisierte Maleimid-Derivate

Neben der Syntheseroute über die Addition von MSA und anschließender Kondensation sind Maleimid-terminierte Oberflächen über Trichlorosilyl-funktionalisierte Maleimid-Derivate zugänglich.⁸⁰ Hierbei wird die Ankergruppe Trichlorosilyl genutzt um Maleimid-Derivate direkt an hydroxylterminierte Oberflächen kovalent anzubinden.

Derartige Maleimid-Derivate können über eine mehrstufige Syntheseroute hergestellt werden (siehe Abb. 29).

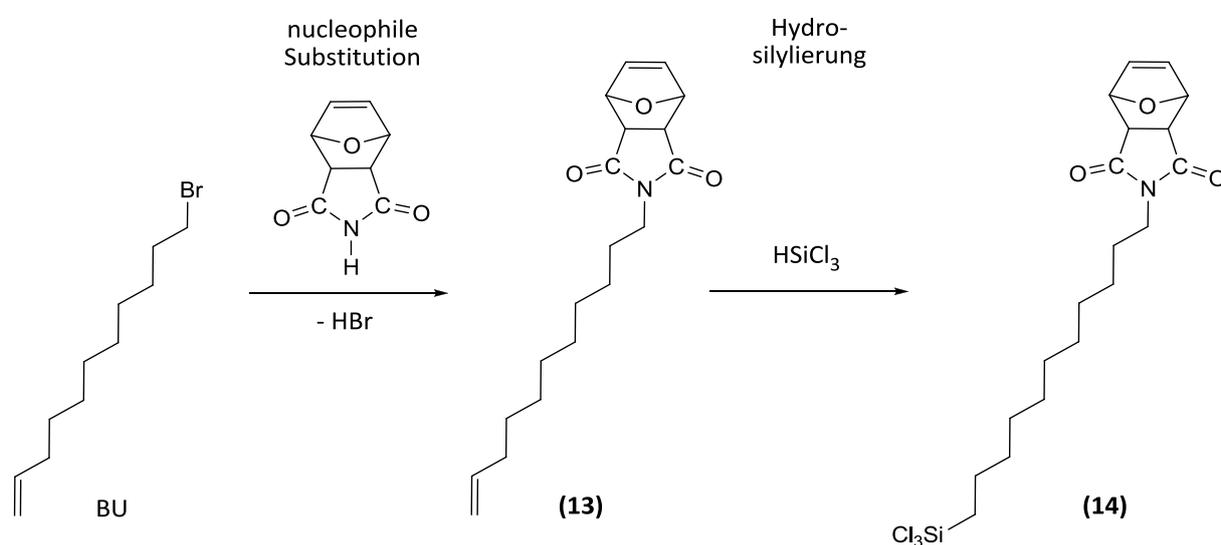


Abb. 29 Schema der Syntheseroute eines Trichlorosilyl-terminierten furangeschützten Maleimid-Derivats; a) nucleophile Substitution von Brom gegen furangeschütztes Maleimid, b) Hydrosilylierung der C,C-Doppelbindung

Hierbei wird von 11-Bromo-1-undecen (BU) ausgegangen. An dieser Alkylspacer-Vorstufe wird im ersten Schritt über eine nucleophile Substitutionsreaktion die Bromfunktion gegen eine geschützte Maleimid-Funktion ausgetauscht (**13**). Der Schutz des Maleimids erfolgt durch die Addition eines Furans an die reaktive C,C-Doppelbindung des Maleimids und ist notwendig um während der Syntheseroute unerwünschte Nebenreaktionen der C,C-Doppelbindung zu vermeiden. Anschließend wird durch eine Hydrosilylierungsreaktion Trichlorsilan an der C,C-Doppelbindung addiert. Hierdurch wird ein geschütztes

Maleimid-Derivat erzeugt, welches über einen C₁₁-Alkylspacer mit der Trichlorsilyl-Ankergruppe funktionalisiert ist (**14**). Derartige Maleimid-Derivate reagieren mit Hydroxyl-terminierten Oberflächen unter Ausbildung kovalenter Bindungen, was zur Ausbildung einer Monolage mit furangeschützten Maleimid führt (siehe Abb. 30).

Werden *DIELS-ALDER*-Addukte von Furan und Maleimide in Lösung einer Temperatur höher 125 °C ausgesetzt tritt eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion ein. Diese bewirkt eine Spaltung der Addukte in das korrespondierende Dien und Dienophil.^{88,85} Ein analoges Verhalten wird bei furangeschützten Maleimid-Oberflächen beobachtet. Werden diese einer Temperatur von 130 °C ausgesetzt, tritt eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion ein. Diese Reaktion führt zu einer Abspaltung der Furanschutzgruppen von den Maleimid-Gruppen und es werden durch diese thermische Entschützung an den behandelten Oberflächen Maleimid-Gruppen erzeugt (siehe Abb. 30).

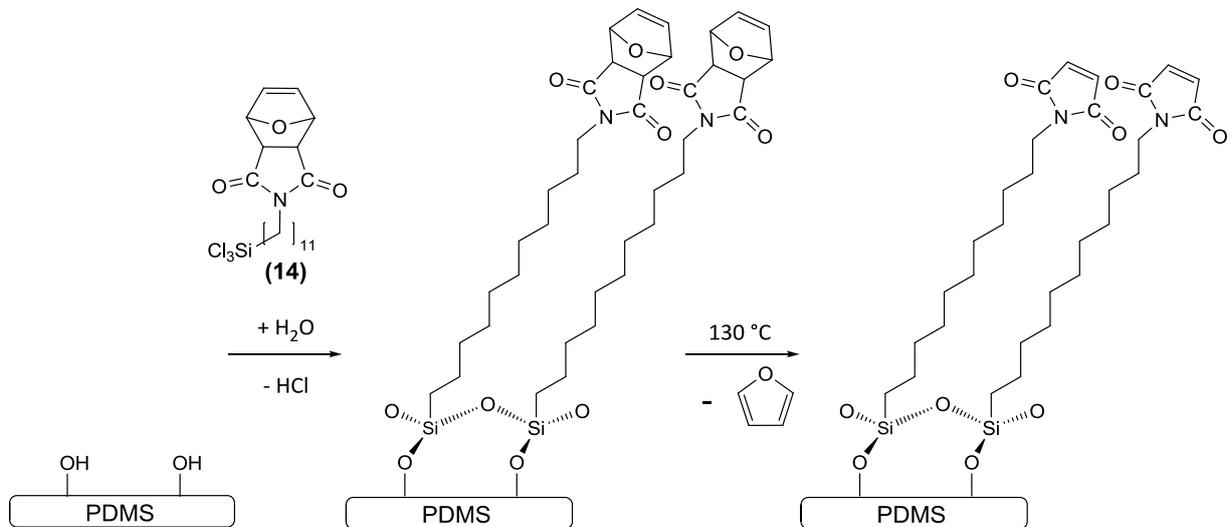


Abb. 30 Schema der Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen mit furangeschützten Maleimid-Gruppen, sowie thermisch entschützte Maleimid-Gruppen

ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung von Maleimid-Beschichtungen mittels Trichlorosilyl-funktionalisierter Maleimid-Derivaten

Eine Behandlung mit Trichlorosilyl-terminierten Maleimid-Derivaten und eine daraus resultierende Beschichtung der Oberflächen können mittels der ATR-IR-Spektroskopie verfolgt werden. Sowohl für furangeschützte als auch freie Maleimid-Gruppen können in den Spektren typische Banden ausfindig gemacht werden (siehe Abb. 31). So wird nach einer thermischen Behandlung bei 130 °C eine Verschiebung der Carbonyl-charakteristischen Schwingungsbande registriert. Diese Verschiebung von 1697 cm⁻¹ zu 1707 cm⁻¹ deutet auf eine strukturelle Änderung hin, welche mit der Abspaltung der Furan-Einheit begründet werden kann. Ebenso wird das Verschwinden der Bande bei 3013 cm⁻¹ beobachtet. Diese IR-Bande stellt eine typische Bande der C,C-Doppelbindung in Nachbarschaft einer Ether-Funktion dar. Das Fehlen dieser Bande im Spektrum II. weist auf das Fehlen einer solchen Ether-Funktion hin und kann analog der Verschiebung der Carbonyl-Bande als Nachweis für das Abspalten des Furans angesehen werden.

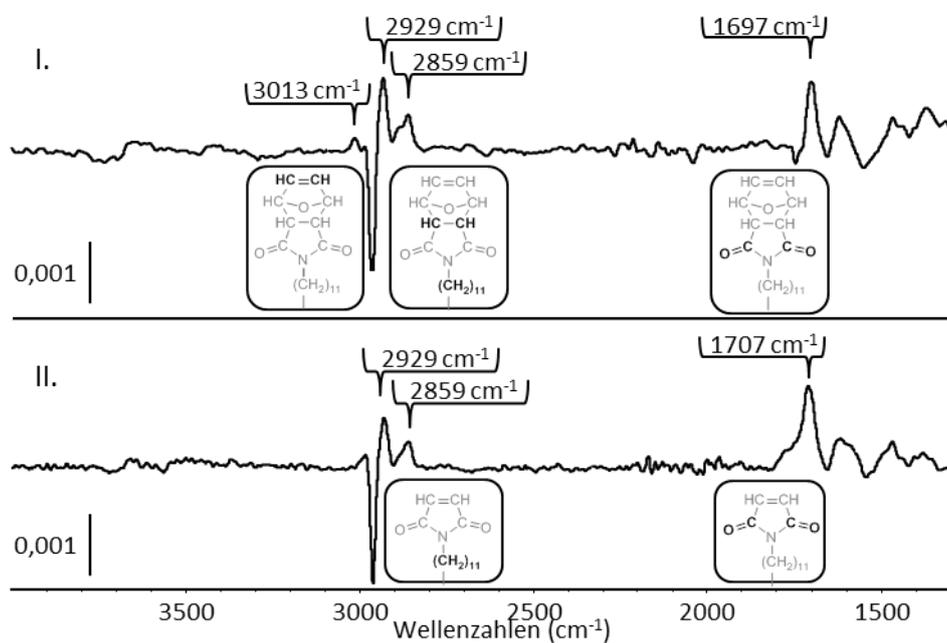


Abb. 31 ATR-IR-Differenzspektren von PDMS-Beschichtungen (I. Beschichtung mit furangeschütztem Maleimid; II. Beschichtung mit Maleimid)

IV.III Experimenteller Teil

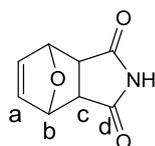
IV.III. a) *Synthese eines furangeschützten Maleimids*⁸⁶

4-Oxo-1-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion

2,918 g (0,030 mol) Maleimid werden in 20 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 3,26 ml (3,064 g; 0,045 mol) Furan bei 80 °C innerhalb 1 h langsam hinzugegeben. Nach 12 h unter Rühren bei Raumtemperatur wird über eine Fritte abgesaugt und mit wenig kaltem Toluol nachgewaschen. Es werden 3,878 g des Produktes erhalten (78 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 2,87 (s, 2H, H_c), 5,31 (m, 2H, H_b), 6,52 (d, 2H, H_a);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz, ppm): δ = 47,9 (s, C_c), 81,5 (s, C_b), 135,3 (s, C_a), 175,2 (s, C_d).



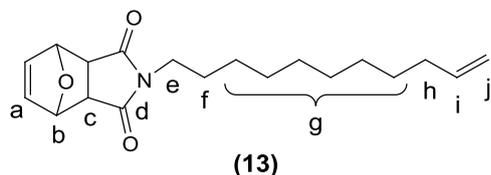
IV.III. b) *Synthese eines furangeschützten Undec-10-enyl-1-maleimids (13)*⁸⁷

1-(Undec-10-enyl)-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion

1,652 g (0,010 mol) furangeschütztes Maleimid werden mit 4,837 g (0,035 mol) Kaliumkarbonat in 80 ml trockenem DMF gelöst. Anschließend werden 2,332 g (0,010 mol) 11-Bromo-1-undecen zugegeben und unter Schutzgasatmosphäre bei 55 °C für 4 h Rühren gelassen. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und mit je 100 ml Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Chloroform). Es werden 3,150 g reines Produkt als viskoses Öl erhalten (99 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 1,31$ (m, 12H, H_g), 1,98 (dt, 2H, H_h), 2,78 (s, 2H, H_c), 3,40 (t, 2H, H_e), 4,91 (m, 2H, H_j), 5,20 (s, 2H, H_b), 5,76 (m, 1H, H_i), 6,46 (s, 2H, H_a);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 26,6 - 28,9$ (m, C_g), 33,8 (s, C_h), 47,4 (s, C_c), 80,9 (s, C_b), 114,1 (s, C_j), 136,5 (s, C_a), 139,1 (s, C_i), 176,2 (s, C_d).

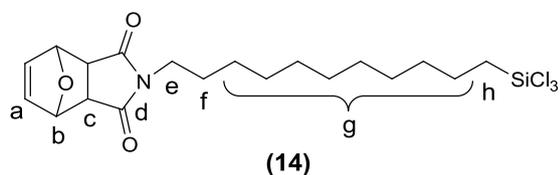


IV.III. c) *Synthese eines furangeschützten 11-Trichlorosilyl-undecyl-1-maleimids (14)*⁸⁷

1-(11-(Trichlorosilyl)undecyl)-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion

0,786 g (2,48 mmol) **(13)** werden unter Schutzgasatmosphäre mit 25 ml trockenem THF und 3 Tropfen Speiers Katalysator versetzt. Anschließend werden 0,5 ml (0,670 g; 2,48 mmol) Trichlorsilan langsam zugetropft. Es wird 1 h Rühren gelassen und anschließend das Lösungsmittel und verbliebenes Trichlorsilan im Vakuum entfernt. Mittels Kugelrohrdestillation (0,06 mbar; 260 - 280 °C) werden 0,281 g **(14)** erhalten (25 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 1,24$ (m, 2H, H_h), 1,33 - 1,45 (m, 16H, H_g), 1,55 (m, 2H, H_f), 2,82 (m, 2H, H_c), 3,34 (m, 2H, H_e), 5,25 (s, 2H, H_b), 6,50 (s, 2H, H_a);



IV.III. d) Maleimid-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels MSA

Maleamid-Funktionalisierung

Ein Amino-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) (siehe Kapitel III) wird in ein Probengefäß mit einer 200 mM Lösung von MSA in trockenem DMF gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler bei 50 °C für 96 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Methanol gewaschen, mit Methanol im Ultraschallbad gereinigt sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2929 (ν_{as} ; C-H), 2860 (ν_{s} ; C-H), 1716 (ν ; C=O, Säure), 1658 (ν ; C=O, Imid), 1572 (ν , C-N, "Amid II") .

Maleimid-Funktionalisierung

Ein Maleamid-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird in ein Probengefäß mit einer 150 mM Lösung von DCC in trockenem THF gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge DMAP wird das verschlossene Probengefäß in einem Schüttler bei 50 °C für 16 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in THF gewaschen, mit THF drei Mal im Ultraschallbad gereinigt und im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2931 (ν_{as} ; C-H), 2858 (ν_{s} ; C-H), 1662 (ν ; C=O, Imid), 1564 (ν , C-N, "Amid II").

IV.III. e) Maleimid-Funktionalisierung von PDMS-Substraten mittels trichlorosilyl-funktionalisierter Maleimid-Derivate

Furangeschützte Maleimid-Funktionalisierung

Ein PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird unmittelbar nach erfolgter Aktivierung im Sauerstoffplasma (siehe Kapitel II) in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von **(14)** in trockenem Toluol gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 16 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Toluol und zwei Mal Aceton gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3013 (ν_s ; C-H, Vinyl), 2929 (ν_{as} ; C-H), 2859 (ν_s ; C-H), 1697 (ν ; C=O), 1612 (ν , C-N, "Amid II").

Maleimid-Funktionalisierung

Ein PDMS-Substrat mit furangeschützter Maleimid-Funktionalisierung wird für 3 h bei 130 °C temperiert, um die Furanschutzgruppe abzuspalten.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2927 (ν_{as} ; C-H), 2859 (ν_s ; C-H), 1707 (ν ; C=O), 1609 (ν , C-N, "Amid II").

Kapitel V Furan-funktionalisierte Oberflächen

V.1 Hintergrund und Motivation Furan-funktionalisierter Oberflächen

Bereits 1928 stellten Otto Paul Hermann Diels und Kurt Alder eine Reaktion zur Bildung von substituierten Cyclohexenen aus konjugierten Dienen und substituierten Alkenen vor.⁸⁸ In den kommenden Jahren erfuhr diese [4+2]-Cycloadditionsreaktion einen beispiellosen Erfolg, sodass die Arbeiten von Otto P. H. Diels und Kurt Alder im Jahre 1950 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt wurden.⁸⁹ Die *DIELS-ALDER*-Reaktion ermöglicht den präparativen Zugang unzähliger Verbindungen in der organischen und Naturstoffchemie und stellt bis heute eine der wichtigsten Reaktionen der präparativen Chemie dar.⁹⁰

Grundlage einer *DIELS-ALDER*-Reaktion bilden eine Dienkomponente und ein Dienophil, meist substituierte Alkene oder Alkine (siehe Abb. 32). Diese beiden Komponenten reagieren über eine Übergangsstufe zum cyclischen *DIELS-ALDER*-Addukt.⁹¹

Die *DIELS-ALDER*-Reaktion (*DA*-Reaktion) stellt eine in der Regel reversible Reaktion dar. Daher ist es möglich bei geeigneten Reaktionsparametern eine Rückreaktion einzuleiten. Durch die Zufuhr von Wärme wird eine sogenannte *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion (*RDA*-Reaktion) eingeleitet, welche zu den freien Dienen und Dienophilen führt (siehe Abb. 32).

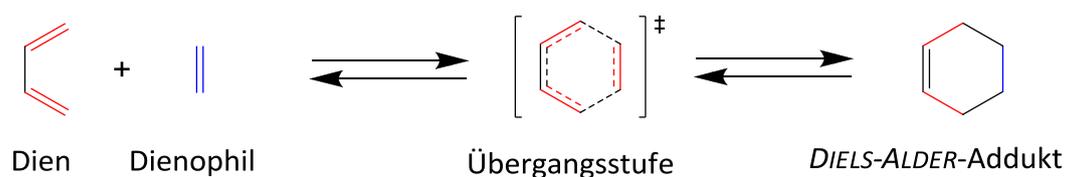


Abb. 32 Generelles Schema einer *DIELS-ALDER*- und *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion ^{nach 91}

Durch die Verwendung von elektronenreichen Dienen und elektronenarmen Dienophilen wird zusätzlich die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsgeschwindigkeit der *DIELS-ALDER*-Reaktion beschleunigt und damit die Bildung des Adduktes begünstigt.

Aufgrund dieser Tatsache haben sich Furan als ausgesprochen elektronenreiches Dien und Maleimid als elektronenarmes Dienophil als Paradebeispiele für die *DIELS-ALDER*-Reaktion entwickelt (siehe Abb. 33).⁹²

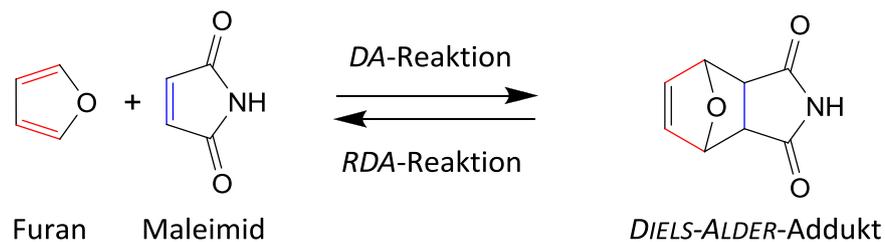


Abb. 33 Schema der *DIELS-ALDER*- und *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion zwischen Furan und Maleimid

Die *DIELS-ALDER*-Reaktion zwischen Furan und Maleimid tritt bereits bei moderaten Reaktionsparametern ein. So kann diese Bindung von Furan an Maleimid bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden. Bei erhöhter Temperatur wird hingegen eine Rückreaktion zu den freien Furan- und Maleimid-Komponenten beobachtet.

Die *DIELS-ALDER*-Reaktion stellt eine in Lösung weit verbreitete und gut untersuchte Methode dar um zwei Komponenten kovalent zu verbinden.⁹³ Diese Eigenschaft der *DIELS-ALDER*-Reaktion bietet daher eine gute Möglichkeit zur reversiblen Anbindung von Verbindungen an Oberflächen.^{94,95} Eine derartige Anbindung kann beispielsweise ausgenutzt werden, um Wirkstoffe an Oberflächen zu immobilisieren oder Marker anzubinden. Ferner können durch gezielte Anlagerungen die Eigenschaften der behandelten Oberfläche reversibel modifiziert werden.⁹⁶

Dadurch ist eine Modifikation von Oberflächen mit Furan-Gruppen als Ankergruppen von grundlegendem Interesse.

V.II Herstellung Furan-funktionalisierter PDMS-Oberflächen

V.II. a) Trichlorosilyl-funktionalisierte Furan-Derivate an Hydroxyl-Oberflächen

Eine Variante zur Anbringung von Furan-Gruppen an Oberflächen stellt die Verwendung von Trichlorosilyl-funktionalisierten Furan-Derivaten dar. Diese Derivate können direkt an Hydroxyl-terminierte Oberflächen kovalent angebunden werden, indem die Trichlorosilyl-Gruppen mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche unter Ausbildung von Si-O-Netzwerken reagieren (siehe Abb. 34).

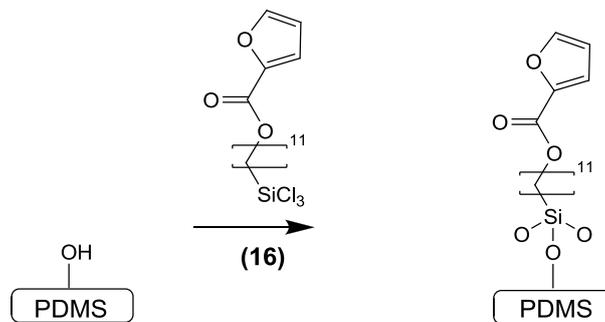


Abb. 34 Anbindung von Trichlorosilyl-funktionalisierten Furan-Derivaten (16)

Zwar stellt dieser Weg zur Anbindung von Furan eine geeignete Methode dar, einschränkend wirkt sich jedoch eine mehrstufige Synthese der benötigten Trichlorosilyl-funktionalisierten Furan-Derivate aus (siehe Abb. 35).

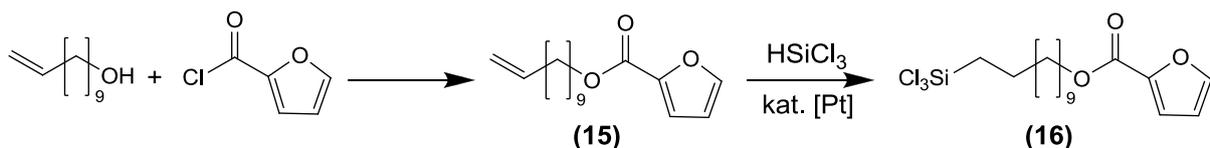


Abb. 35 Syntheseroute zum Aufbau von Trichlorosilyl-funktionalisierten Furan-Derivaten (16)

Im ersten Schritt ist hierfür eine Kondensation von 10-Undecen-1-ol und Furan-2-carbonsäurechlorid zu Undec-10-enyl-furan-2-carboxylat (**15**) erforderlich. Diesem wird eine Hydrosilylierung der C,C-Doppelbindung mittels Trichlorsilan angeschlossen, welche zu 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat als Zielverbindung (**16**) führt.

ATR-IR-spektroskopische Untersuchung

Wird ein Hydroxyl-terminiertes Substrat mit einer Lösung von 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (**16**) behandelt, erfolgt eine kovalente Anbindung und Ausbildung einer Furan-terminierten Beschichtung. Dies kann mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht werden (siehe Abb. 36).

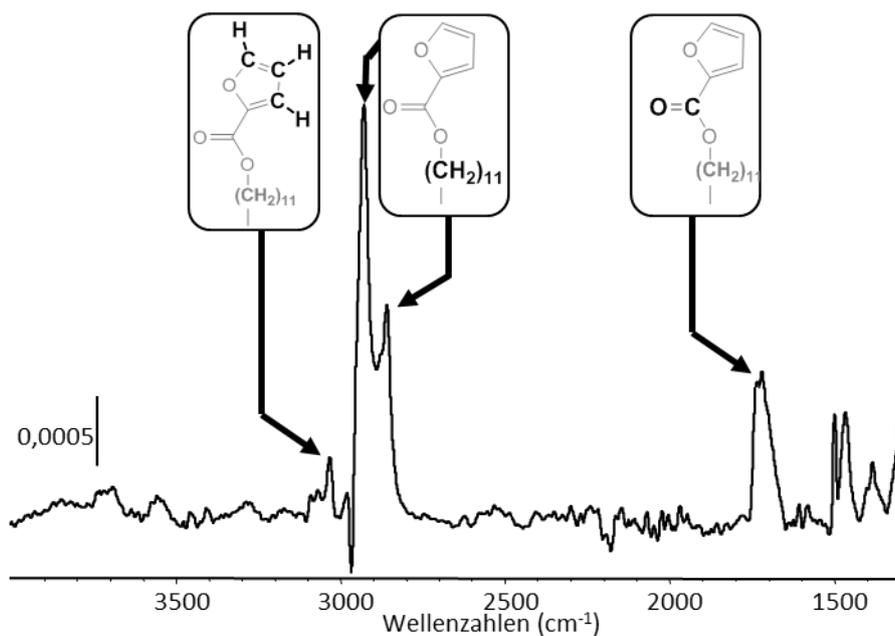


Abb. 36 ATR-IR-Differenzspektrum einer Beschichtung von PDMS mit 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (16**)**

In Abb. 36 ist das ATR-IR-Spektrum eines PDMS-Substrates nach erfolgter Umsetzung mit 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (**16**) abgebildet. Im Spektrum sind Banden zu erkennen, welche gut mit den erwarteten Banden sowohl für die Alkylgruppen (2924 cm⁻¹, 2857 cm⁻¹) als auch für Furan- (3020 cm⁻¹), und Ester-Gruppen (1717 cm⁻¹) korrelieren. ^{Vgl.⁹⁴}

Durch das Finden derartiger Banden bei der ATR-IR-Untersuchung der behandelten Oberfläche kann von einer Anbindung der Furan-Derivate an die Oberfläche ausgegangen werden. Somit ist die Beschichtungsmethode basierend auf 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (**16**) erfolgreich.

V.II. b) *Furfural an Amino-Oberflächen*

Eine weitere Variante zur Anbringung von Furan-Gruppen an Oberflächen basiert auf der Bildung einer sogenannten Schiff'schen Base durch eine Kondensation von Aldehyden mit primären Aminen (siehe Abb. 37).⁹⁷

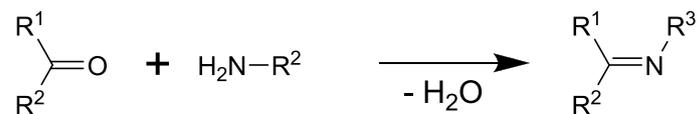


Abb. 37 Kondensation eines Ketons bzw. Aldehyds mit einem primären Amin unter Ausbildung einer Schiff'schen Base ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{organische Reste}$)⁹⁷

Die Ausbildung einer Schiff'schen Base kann zur Anbindung von Furan-Gruppen an Oberflächen ausgenutzt werden indem Amino-terminierte Oberflächen (siehe Kapitel III) mit Furfural umgesetzt werden (siehe Abb. 38).⁷⁹

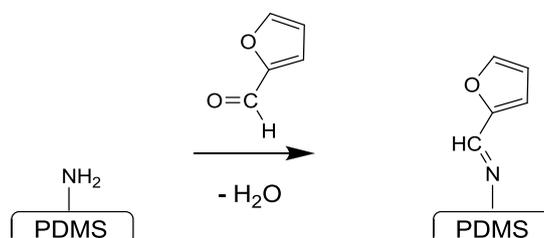


Abb. 38 Kondensation von Furfural an eine Amino-terminierte Oberfläche^{nach 79}

ATR-IR-spektroskopische Untersuchung

Wird ein Amino-terminiertes Substrat mit einer Furfural/Ethanol-Lösung versetzt, wird die Furan-Gruppe durch die Ausbildung der Schiff'schen Base an das Substrat angebunden. Dies kann ATR-IR-spektroskopisch verfolgt werden (siehe Abb. 39).

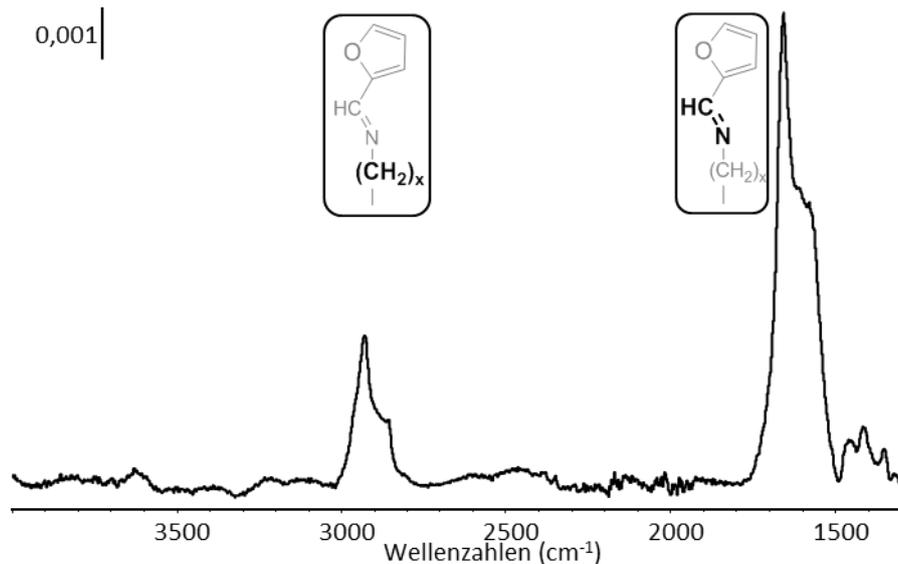


Abb. 39 ATR-IR-Differenzspektrum einer Beschichtung von Amino-terminierten Substrates mit Furfural

Im ATR-IR-Spektrum eines derartig behandelten Substrates sind Banden bei 2926 cm⁻¹ und 2856 cm⁻¹ sichtbar. Diese sind den CH₂-Gruppen des Spacers zuzuordnen. Auch die intensive Bande bei 1653 cm⁻¹ kann eindeutig der N=CH-Gruppe zugeordnet werden.⁹⁸ Das Vorhandensein derartiger Banden im Spektrum zeigt somit die Ausbildung einer Schiff'schen Base und folglich eine Anbindung von Furan-Gruppen durch eine Kondensation an Amino-terminierte Oberflächen an.

V.II. c) Furfurylalkohol an Isocyanat-Oberflächen

Isocyanat-terminierten Oberflächen können eingesetzt werden um Alkohole und Aminogruppen anzubinden (siehe Kapitel III). Diese Tatsache kann daher zur Anbindung von Furan-Gruppen genutzt werden, indem als anzubindendes Furan-Derivat Furfuralalkohol eingesetzt wird (siehe Abb. 40). ^{Vgl.99}

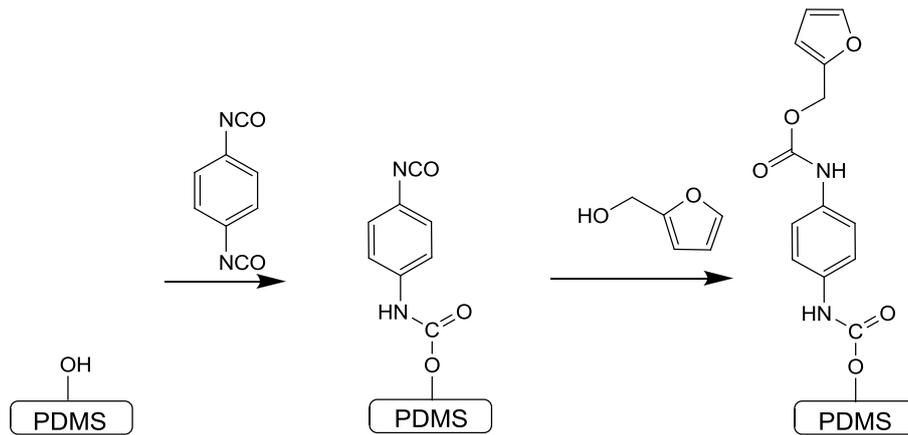


Abb. 40 Addition von Furfurylalkohol an eine Isocyanat-terminierte Oberfläche

ATR-IR-spektroskopische Untersuchung

Ein Vergleich von Isocyanat-terminierten PDMS-Substraten vor und nach der Behandlung mit Furfurylalkohol (Abb. 41), zeigt das Verschwinden der für die Isocyanat-Gruppe charakteristischen Banden bei 2264 cm^{-1} und bei 1510 cm^{-1} . Gleichzeitig können bei beiden Spektren die Banden um 3350 cm^{-1} der NH-Gruppe und 1704 cm^{-1} der C=O-Gruppe zugeordnet werden. ^{Vgl.98}

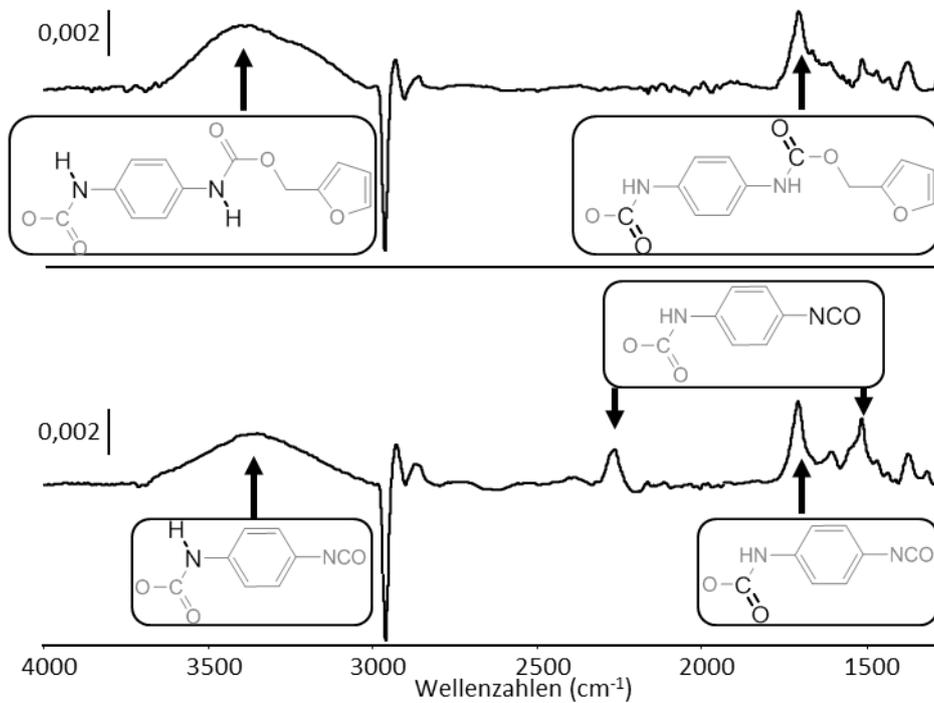


Abb. 41 ATR-IR-Differenzspektren zur Addition von Furfurylalkohol an ein Isocyanat-terminiertes PDMS-Substrat (oben: Furan-funktionalisiertes Substrat; unten: Isocyanat-funktionalisiertes Substrat)

Ein Vergleich der ATR-IR-Spektren zeigt das Verschwinden der ursprünglichen Isocyanat-typischen Bande bei 2264 cm^{-1} und folglich eine Addition von Furfurylalkohol an Isocyanat-Oberflächen an. Somit stellt diese Methode eine geeignete Möglichkeit zur Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen mit Furan-Gruppen dar, welche als Basis weiterer Oberflächenreaktionen genutzt werden kann.

V.III Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden drei verschiedene Methoden zur Herstellung Furan-funktionalisierter Oberflächen vorgestellt.

Es werden Hydroxyl-terminierte Oberflächen mit Trichlorosilyl-funktionalisierten Furan-Derivaten beschichtet (Abb. 42 I.).

Weiterhin stellt eine Kondensation von Furfural an Amino-terminierte Oberflächen eine geeignete Methode zur Anbindung von Furan-Gruppen an Oberflächen dar (Abb. 42 II.).

Furfurylalkohol wird an Isocyanat-funktionalisierte Oberflächen erfolgreich addiert (Abb. 42 III.). Dies führt zur Anbindung von Furan an PDMS-Oberflächen.

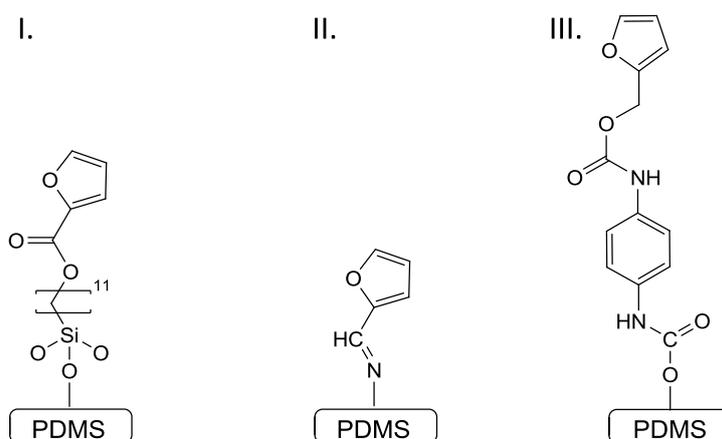


Abb. 42 Synthese von Furan-funktionalisierten PDMS-Oberflächen

(I. Route über Trichlorosilyl-funktionalisierte Furan-Derivate; II. Kondensation von Furfural an Amino-Oberflächen; III. Addition von Furfurylalkohol an Isocyanat-Oberflächen)

Bei allen durchgeführten Syntheserouten wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie qualitativ das Vorhandensein von Furan-Gruppen nachgewiesen. Dies kann als Indiz für eine erfolgreiche Funktionalisierung der PDMS-Oberflächen angesehen werden.

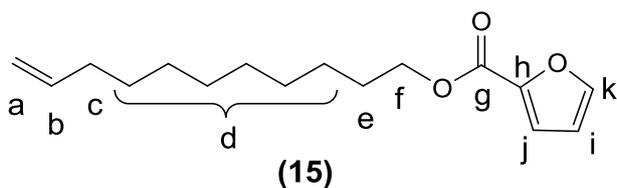
V.IV Experimenteller Teil

V.IV. a) Synthese von Undec-10-enyl-furan-2-carboxylat (**15**) ^{vgl. 100}

Es werden 2,00 ml (1,700 g; 0,010 mol) 10-Undecen-1-ol mit 60 ml trockenem Pyridin versetzt. Unter Eiskühlung und Schutzgasatmosphäre werden tropfenweise 1,96 ml (2,606 g; 0,020 mol) Furan-2-carbonsäurechlorid zugegeben. Nachdem zweistündigem Rühren bei 0 °C wird die Lösung in Eiswasser gegossen. Nach vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure wird im Scheidetrichter mehrfach mit insgesamt 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Bicarbonatlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer entfernt wurde, erfolgt die weitere Aufreinigung mittels einer Kugelrohrdestillation (0,06 mbar; 170 - 180 °C). Es werden 2,638 g des Reinproduktes (**1**) als klare farblose Flüssigkeit erhalten (100 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 1,20 – 1,45 (m, 12H, H_d), 1,75 (dd, 2H, H_e), 2,05 (dd, 2H, H_c), 4,30 (t, 2H, H_f), 4,90 – 5,00 (dd, 2H, H_a), 5,70 (m, 1H, H_b), 6,50 (s, 1H, H_i), 7,15 (s, 1H, H_j); 7,55 (s, 1H, H_k).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz, ppm): δ = 25,0 (s, C_e), 28,8 – 29,5 (m, C_d), 33,9 (s, C_c), 65,2 (s, C_f), 111,9 (s, C_i), 114,2 (s, C_a), 117,8 (s, C_j), 139,3 (s, C_b), 145,0 (s, C_h), 146,3 (s, C_k), 159,0 (s, C_g).



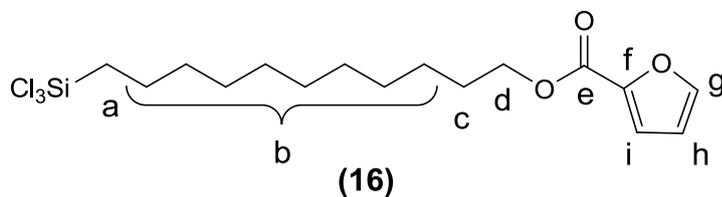
V.IV. b) Synthese von 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (**16**) ^{vgl. 87}

Ein 3-Halskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird mit 30 ml trockenem THF, 3 Tropfen Speiers Katalysator und 2,638 g (0,010 mol) (**15**) gefüllt. Unter Schutzgasatmosphäre wird

1 ml (1,34 g; 0,010 mol) Trichlorsilan langsam zugetropft. Es wird 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel und verbliebenes Trichlorsilan im Vakuum entfernt. Mittels Kugelrohrdestillation (0,06 mbar; 260 - 280 °C) werden 0,757 g **(16)** erhalten (19,1 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 1,20 - 1,45$ (m, 16H, H_b), 1,55 (m, 2 H, H_a), 1,75 (m, 2H, H_c), 4,30 (t, 2H, H_d), 6,50 (s, 1H, H_h), 7,15 (d, 1H, H_i); 7,57 (s, 1H, H_g).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 22,2$ (s, C_c), 24,3 (s, C_a), 25,9 - 29,4 (m, C_b), 31,8 (s, C_c), 65,1 (s, C_d), 111,8 (s, C_h), 117,7 (s, C_i), 144,9 (s, C_f), 146,1 (s, C_g), 158,8 (s, C_e).



V.IV. c) *Furan-Funktionalisierung mittels 11-(Trichlorosilyl)undecyl-furan-2-carboxylat (16)*

Ein Substrat wird unmittelbar nach erfolgter Aktivierung im Sauerstoffplasma (siehe Kapitel II) in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von **(16)** in trockenem Toluol gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 16 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Toluol und zweimal Aceton gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2924 (ν_{as} ; C-H), 2857 (ν_{s} ; C-H), 1717 (ν ; C=O), 1496 (δ_{s} ; C-H), 1297 (ν ; C-O-C an Aromat).

V.IV. d) Furan-Funktionalisierung mittels Furfural ^{nach 79}

Ein Amino-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) (siehe Kapitel III) wird in ein Probengefäß mit einer 100 mM Lösung von Furfural in trockenem Ethanol gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 72 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Methanol gewaschen, zwei Mal mit Methanol im Ultraschallbad gereinigt sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 2924 (ν_{as} ; C-H), 2855 (ν_{s} ; C-H), 1653 (ν ; C=N).

V.IV. e) Furan-Funktionalisierung mittels Furfurylalkohol ^{vgl. 101}

Ein Isocyanat-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) (siehe Kapitel VIII) wird in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von Furfurylalkohol in trockenem Aceton gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 24 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Aceton gewaschen, mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt sowie im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3350 (ν_{as} ; N-H breit), 2924 (ν_{as} ; C-H), 2855 (ν_{s} ; C-H), 1704 (ν ; C=O).

Kapitel VI Reversible Polymere

VI.1 Hintergrund und Motivation reversibler Polymere

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl an unterschiedlichsten Materialien untersucht, welche auf sich verändernde Umgebungsbedingungen reagieren.²⁷ Derartige Materialien werden häufig unter der Sammelbezeichnung „Intelligente Werkstoffe“ bzw. „Smart Materials“ geführt und versprechen deutliche Vorteile in der modernen Materialwissenschaft und im Alltag.¹⁰² Ein Feld der „Smart Materials“ stellen selbstreparierende Polymere dar. Zugänglich sind derartige Polymere über reversible Polymerisation. Das Prinzip der reversiblen Polymere ist bereits vielfältig untersucht worden.

So können reversible Polymere auf vielfältige Weise synthetisiert werden, wie kovalent gebundene Systeme (thiolbasiert,¹⁰³ alkoxybasiert,¹⁰⁴ über Photodimerisation,^{105,106} acylhydrazonbasiert,¹⁰⁷ *DIELS-ALDER*-basiert¹⁰⁸) oder auch nicht-kovalente Systeme (Wasserstoffbrücken-basiert,^{109,110} über Metallkoordination,^{111,112} Wirt-Gast-Systeme,¹¹³ oder bioinspiriert³³).

Das Verhalten nicht-kovalenter reversibler Polymersysteme an Oberflächen wurde von Vancso et al. über ein System mit vier Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben.³⁴ Auch Graig et al. zeige mittels eines DNA-basierten reversiblen Polymersystems, dass die Eigenschaften des Systems stark von Faktoren wie Oberflächenkonzentration der Ankergruppen, Monomerkonzentration und Monomerkonformation sowie der thermodynamischen Eigenschaften im System beeinflusst werden.³³

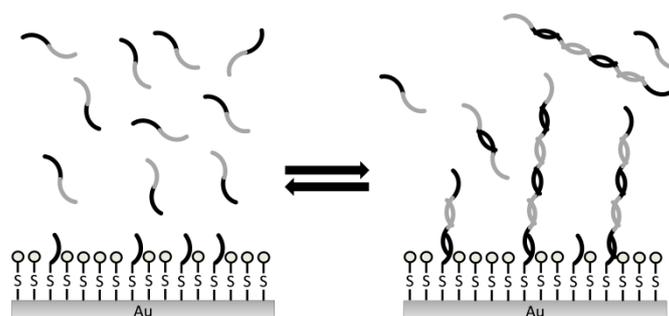


Abb. 43 Schema eines DNA-basierten nicht-kovalenten reversiblen Polymersystems^{nach 33}

Bereits in Arbeiten von Lehn sowie Meijer und Sijbesma wird das Polymerisationsverhalten von bi- und trifunktionalen Monomereinheiten mit reversiblen Bindungsstellen betrachtet.^{114,110} Werden als Monomere verzweigte Einheiten polymerisiert führt dies zu hochverzweigten Polymernetzwerken (siehe Abb. 44).

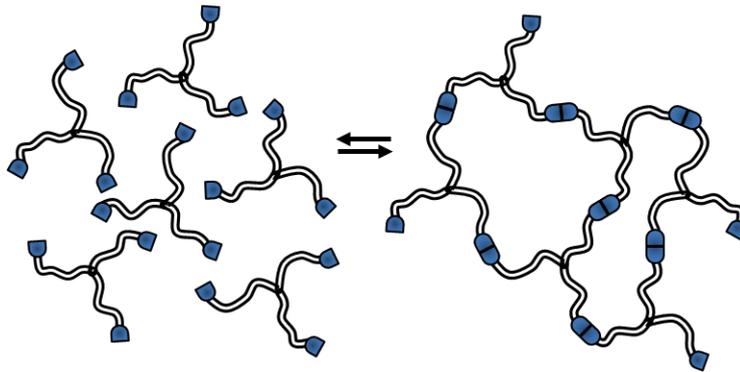


Abb. 44 Schema einer reversiblen Polymerisation mit dreifachverzweigten Monomeren (reversible Bindungsstellen blau dargestellt)

Lineare Polymerketten werden durch die Verwendung von linearen unverzweigten Monomeren erhalten (siehe Abb. 45).

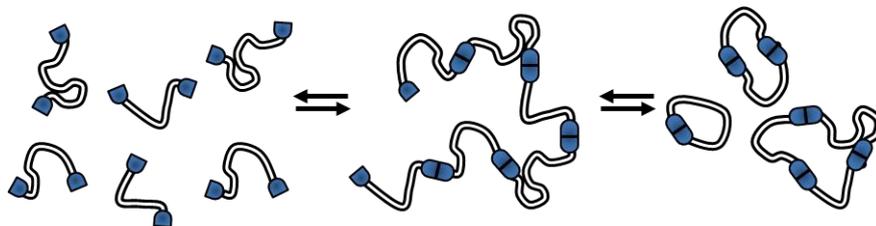


Abb. 45 Schema einer reversiblen Polymerisation mit unverzweigten Monomeren (reversible Bindungsstellen blau dargestellt)

In dieser Arbeit werden zwei Polymersysteme vorgestellt, welche linear photosensitiv bzw. thermisch reversibel polymerisieren.

VI.II Thermisch-kontrollierte reversible Polymerisation (DIELS-ALDER-Reaktion)

VI.II. a) Hintergrund thermisch-kontrollierter reversibler Polymerisationen

Eine Einsatzmöglichkeit der *DIELS-ALDER*-Reaktion (siehe Kapitel V.I) stellt die Verknüpfung von Furan- bzw. Maleimid-funktionalisierten polymeren Strukturen dar.^{108,115}

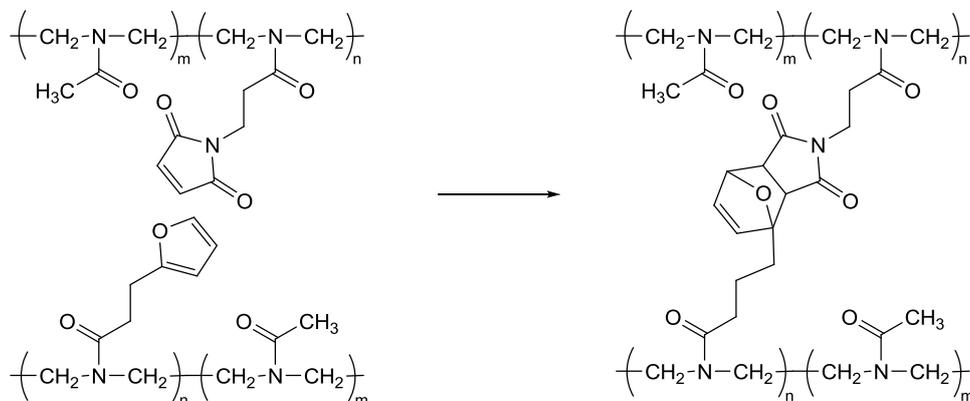


Abb. 46 Schema der *DIELS-ALDER*-Verknüpfung von Furan- bzw. Maleimid-funktionalisierten Polymerketten^{nach 115}

Neben der Verknüpfung über Seitenketten (Abb. 46) kann die *DIELS-ALDER*-Reaktion von Furan und Maleimid auch ausgenutzt werden um direkt das Polymergerüst zu generieren.

So können beispielsweise in Furan- und Maleimid-Gruppen zum Aufbau von hochgeordneten dendrimeren Strukturen eingesetzt werden (Abb. 47).¹¹⁶

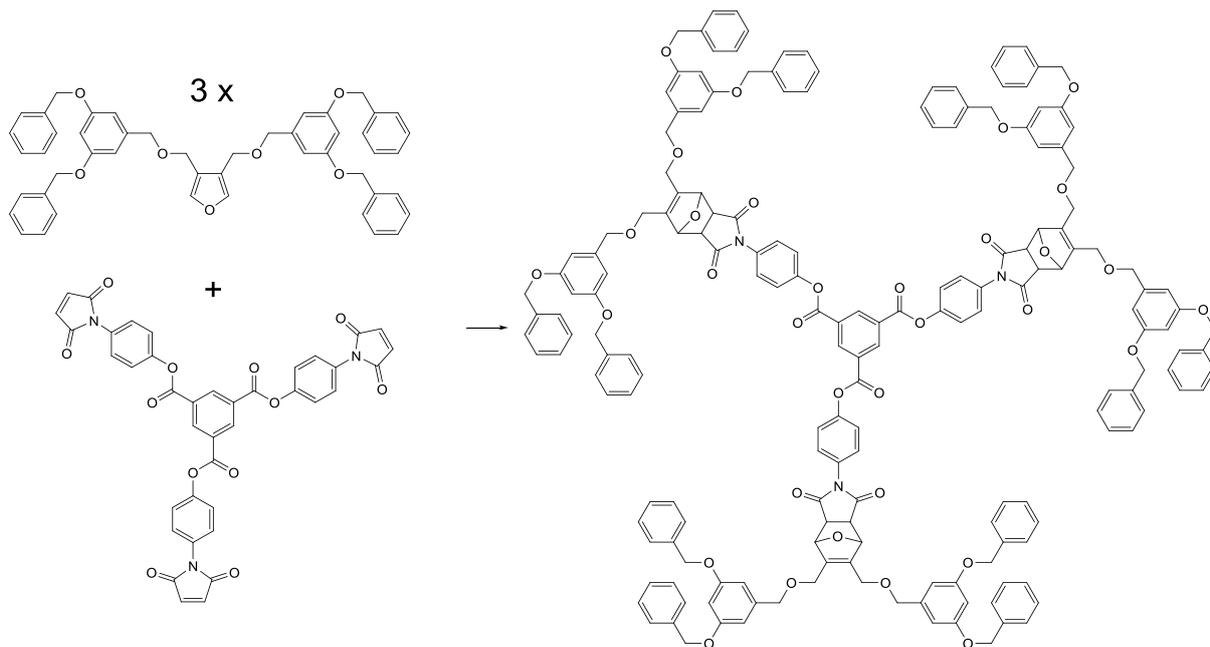


Abb. 47 Ein über *DIELS-ALDER*-Reaktion aufgebautes Dendrimer ^{nach 116}

Neben sphärischen Systemen, wie Dendrimeren, sind auch lineare Polymere zugänglich (Abb. 48). Die meist publizierten Varianten einer linearen Polymerisation basieren auf Bismaleimiden und Bisfuranen. ^{92,117,118}

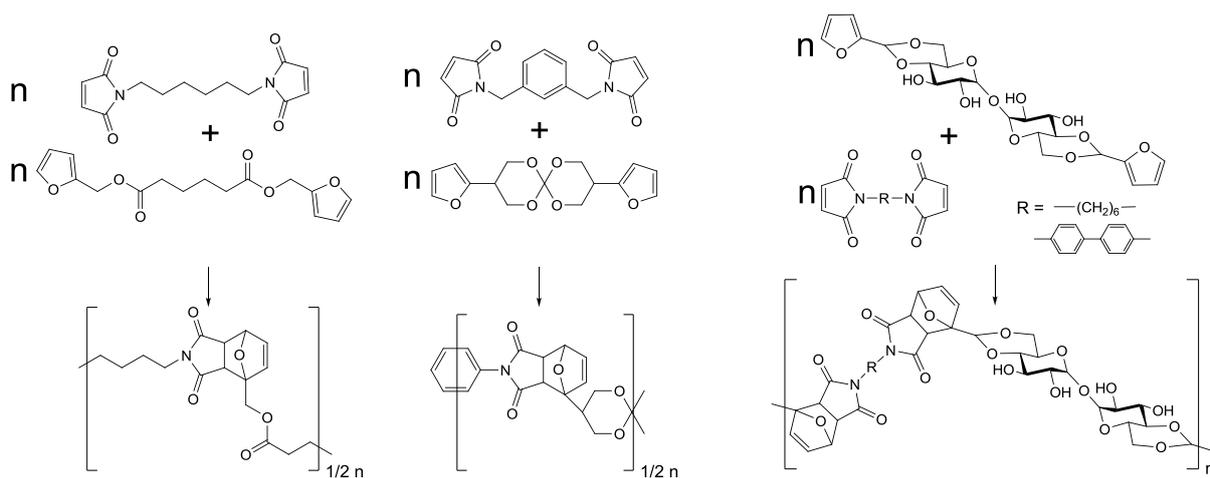


Abb. 48 Beispiele für *DIELS-ALDER*-Polymerisationen mittels Bisfurane und Bismaleimide (links ^{nach 118}, Mitte ^{nach 92}, rechts ^{nach 117})

Hierbei polymerisieren derartige symmetrisch funktionalisierte Monomere (AA) mit den jeweiligen komplementären, symmetrisch funktionalisierten Einheiten (BB) zu alternierenden AA, BB-Copolymeren (Abb. 49). Um bei einer derartigen Copolymerisation zu hohen Molekulargewichten zu gelangen, ist es unumgänglich beide Komponenten exakt in äquivalenten Verhältnissen einzusetzen, bzw. die Polymerisation der Gestalt durchzuführen, dass durch Austauschreaktionen unter Erhöhung der Kettenlänge überschüssiges Monomer abgespalten und entfernt wird.



Abb. 49 Schema einer reversiblen AA, BB-Copolymerisation

Als einziges literaturbekanntes Monomer wurde von Gandini ein Monomer vorgestellt, welches mit Furan und Maleimid beide komplementären Gruppen in einem AB-Monomer vereint (Abb. 50).¹¹⁹

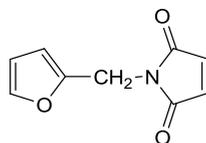


Abb. 50 *DIELS-ALDER*-Monomer nach Gandini¹¹⁹

Dieses AB-Monomer kann über eine intermolekulare *DIELS-ALDER*-Reaktion lineare AB-Homopolymere ausbilden (Abb. 51). Prinzipiell kann eine derartige Homopolymerisation bis zum vollständigen Einbau der Monomere in eine Polymerkette verlaufen da bei ausreichender Reinheit stets ein äquivalentes Verhältnis an komplementären Gruppen vorhanden ist.



Abb. 51 Schema einer AB-Homopolymerisation

Limitierend auf dieses vorgestellte System wirkt sich dessen starke Hydrolyseempfindlichkeit und schwere Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln aus.¹¹⁹ Auch werden keine Polymere mit hohen Molekulargewichten erhalten, sondern stets niedermolekulare Oligomere. Die schwere Löslichkeit und der geringe Polymerisationsgrad mögen darauf zurückzuführen sein, dass in diesem Monomer beide reaktive Gruppen quasi ohne Spacer miteinander verbunden sind, und man somit in dem resultierenden Polymer nur wenige Freiheitsgrade der Bewegung erzeugt. Es ist daher von Interesse, die intermolekulare Beweglichkeit durch das Einführen eines flexiblen Spacers zwischen den Funktionalitäten zu erhöhen.

VI.II. b) *DIELS-ALDER-AB-Monomer mit flexiblem Spacer*

Im von Gandini vorgestellten Monomer sind die komplementären Gruppen Furan und Maleimid durch einen sehr kurzen Methylen-Spacer miteinander verbunden. In diesem chemischen Aufbau des Monomers kann die Ursache der negativen Auswirkungen, wie geringe Löslichkeit und starke Hydrolyseempfindlichkeit, begründet liegen. Über die sehr kurze Spacergruppe liegen beide Gruppen nah beieinander, was zur gegenseitigen Beeinflussung der elektronenreichen Furan-Gruppe und der elektronenarmen Maleimid-Gruppe führt.

Daher wurde in dieser Arbeit eine neuartige Syntheseroute entwickelt mit dem Ziel, ein AB-Monomer aus Furan, Maleimid und einer längeren Spacer-Komponente herzustellen.

Synthese des Maleimid-Furan-Monomer mit flexiblem Spacer

Ausgehend von einem furangeschützten Maleinsäureanhydrid (**1**) erfolgt durch Addition von 2-Aminoethanol zum entsprechenden Maleinsäureamid und anschließender Kondensation die Ausbildung von furangeschützten 2-Maleimid-1-ethanol (**2**). Durch eine Veresterung der

Hydroxylgruppe mittels Furfurylchlorid wird eine Furan-Gruppe am Molekül angebracht (**3**) (Abb. 52).

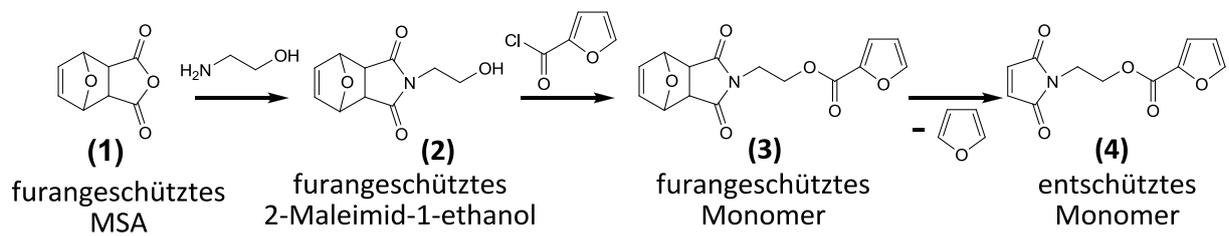


Abb. 52 Syntheseroute für ein Maleimid-Furan-Monomer mit flexiblem Spacer

Diese Verbindung stellt ein furangeschütztes Maleimid-Furan-Monomer (**3**) dar, welches eine Ethylestergruppe als Spacer enthält. Durch thermische Einwirkung wird über eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion das entschützte Maleimid-Furan-Monomer (**4**) erhalten. Da das Gleichgewicht von *RDA*- und *DA*-Reaktion bei Raumbedingung auf Seite der *DIELS-ALDER*-Addukte liegt, sollte ein Abkühlen zur erneuten *DIELS-ALDER*-Reaktion und damit zur Bindung von Furan- mit Maleimid-Gruppen führen (Abb. 53).

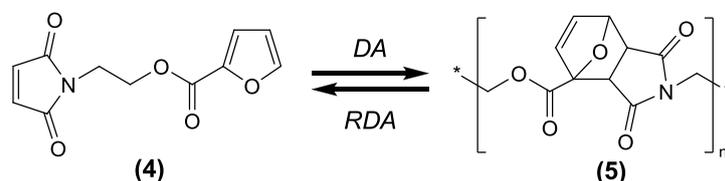


Abb. 53 *DIELS-ALDER*-Reaktion (*DA*) zum Polymer und *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion (*RDA*) zu freien Monomeren

Dieses Gleichgewicht zwischen freien Monomeren (**4**) und dem entsprechenden Polymer (**5**) sollte reversibel in beide Richtungen durchlaufen werden. Als Folge dessen kann dieses *DIELS-ALDER*-System thermisch-kontrolliert polymerisiert bzw. depolymerisiert werden.

Ausgehend vom oben gezeigtem Syntheseweg wurden weiterhin *DIELS-ALDER*-Monomere synthetisiert, welche sich in der Spacer-Gruppe unterscheiden. Hierbei wurde ausgehend

von 4-Hydroxyanilin ein Maleimid-Furan-Monomer mit einem Phenylester als Spacer hergestellt (Abb. 54).

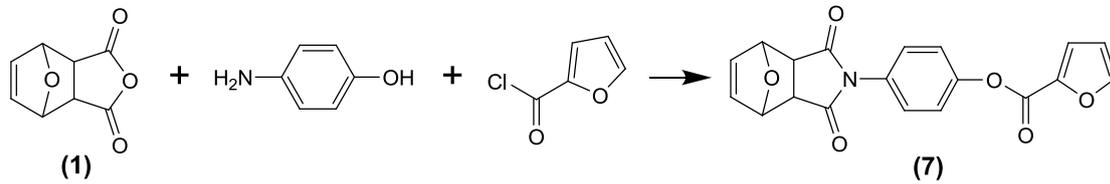


Abb. 54 Synthese eines *DIELS-ALDER*-Monomers mit Phenylester-Spacer (7)

Analog wurde ein Maleimid-Furan-Monomer synthetisiert, welches anstelle des Ethylesters einen längeren Pentylester als Spacer-Gruppe enthält (Abb. 55).

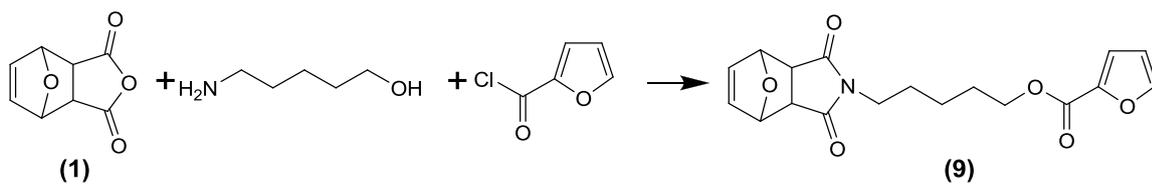


Abb. 55 Synthese eines *DIELS-ALDER*-Monomers mit Pentylester-Spacer (9)

Da das *DIELS-ALDER*-Monomer mit Phenylester-Spacer eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist, das *DIELS-ALDER*-Monomer mit Pentylester-Spacer sich durch eine aufwendige und daher verlustanfällige Reinigung auszeichnet, wurden diese nicht weiter verfolgt.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass das synthetisierte und untersuchte Maleimid-Furan-Monomer mit einem Ethylester-Spacer eine geeignete Möglichkeit darstellt um durch eine *DIELS-ALDER*-Reaktion der Endgruppen thermisch-kontrolliert eine reversible Polymerisation zu steuern.

VI.II. c) *Charakterisierung der thermisch-kontrollierten Polymerisation*

Protonen- und Kohlenstoffkernspinresonanz-Spektroskopie

Für eine Analyse der thermisch-kontrollierten Polymerisation des *DIELS-ALDER*-AB-Monomers **(4)** kann die Kernspinresonanzspektroskopie herangezogen werden. Mithilfe der Protonenkernspinresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) wird die chemische Umgebung der entsprechenden Protonen der Verbindungen betrachtet.^{120,121} Die Lage der chemischen Verschiebung kann herangezogen werden um Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung zu erhalten.

Zwar weisen sowohl das furangeschützte Monomer, das entschützte Monomer als auch das entsprechende *DIELS-ALDER*-Polymer sehr einander ähnelnde Strukturen auf, doch mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie können die jeweiligen Strukturen unterschieden werden. In Abb. 56 sind die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für das furangeschützte Monomer, für das thermisch entschützte Monomer sowie für das Polymer dargestellt.

In den gezeigten Spektren können alle Signale entsprechenden Strukturinkrementen zugeordnet werden. Eine detaillierte Signalzuordnung kann unter VII.V. a) nachvollzogen werden. Für die Verfolgung der thermisch kontrollierten Polymerisation ist es jedoch hilfreich sich auf die Betrachtung wesentlicher Signale zu beschränken. Diese sind in den folgenden Spektren farblich gekennzeichnet (siehe Abb. 56). Für eine genauere Vergleichbarkeit der Spektren untereinander werden die Peaks der Ester-nahen CH_2 -Protonen als Referenz allen Spektren zugrunde gelegt (Abb. 56 schwarz, R).

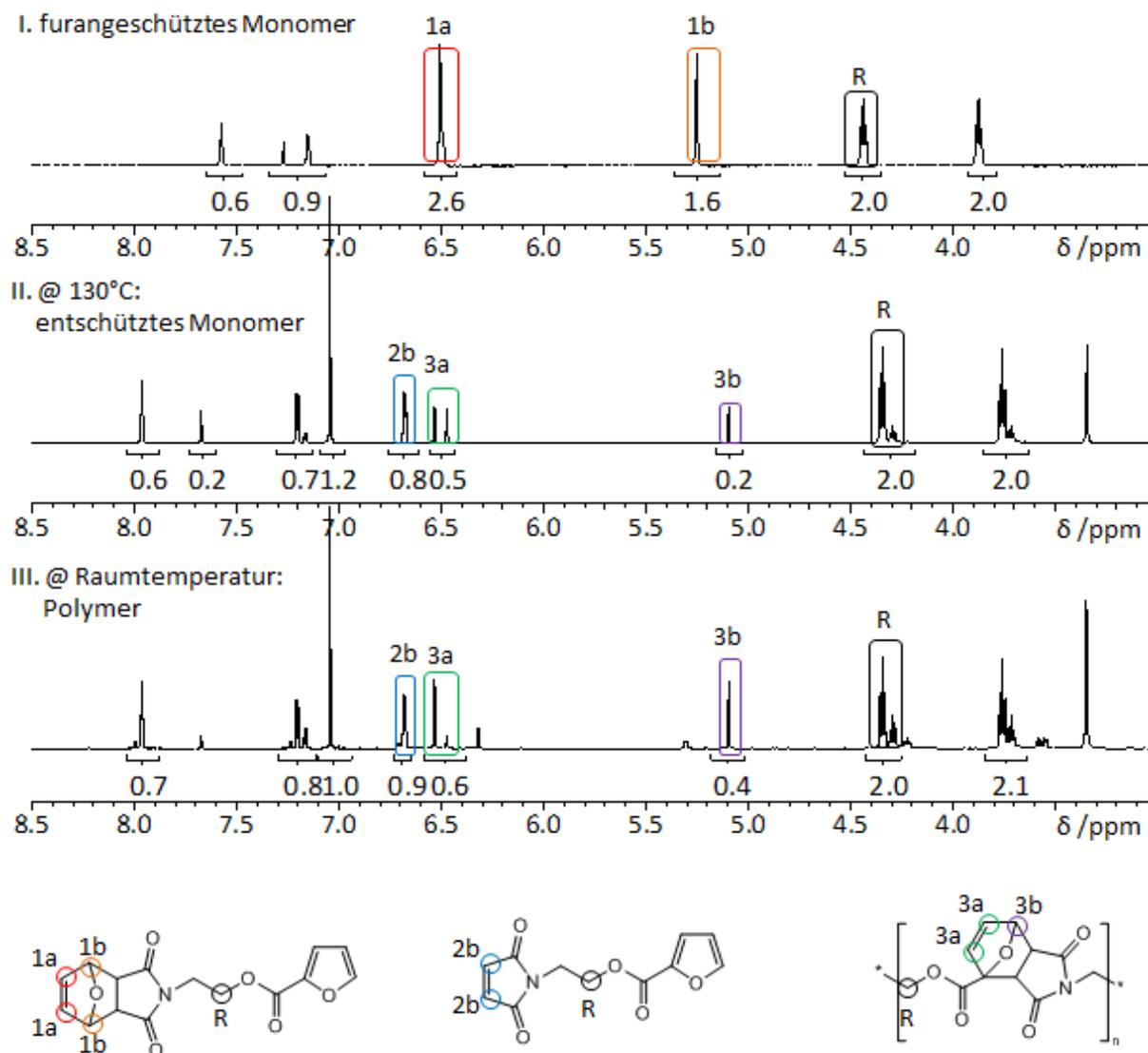


Abb. 56 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für eine thermisch-kontrollierte reversible Polymerisation (I. furangeschütztes *DIELS-ALDER*-Monomer; II. thermisch entschütztes Monomer; III. *DIELS-ALDER*-Polymer) sowie Signelzuordnungen für ausgewählte Strukturinkremente

So können im Spektrum des geschützten Monomers zwei Signale um 6,5 ppm (rot, 1a) und 5,2 ppm (braun, 1b) dem angebondenen Furan als Schutzgruppe zugeordnet werden. Nach anschließendem Erhitzen auf 130 °C ist eine starke Abnahme beider Signale zu verzeichnen. Dies entspricht dem Abspalten der Schutzgruppe durch eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion und dem Vorliegen des entschützten Monomers. Dies wird durch das Erscheinen eines neuen Signals bei 6,7 ppm unterstützt (blau, 2b), welche der C,C-Doppelbindung des Maleimids im entschützten Monomer entspricht. Wird auf Raumtemperatur abgekühlt, erfolgt eine erneute Zunahme der Signale um 6,5 ppm (grün, 3a) und 5,2 ppm (violett, 3b). Dies kann

durch eine *DIELS-ALDER*-Reaktion zwischen Furan-Gruppen und Maleimid-Gruppen begründet werden, da diese eine der vormals angebondenen Schutzgruppe ähnliche chemische Struktur erzeugt. Dass das Spektrum der polymerisierten Monomere bei 6,5 ppm (grün, 3a) zwei Signale aufweist ist der leicht unterschiedlichen chemischen Umgebung der entsprechenden zwei olefinischen Protonen geschuldet. Die gefundenen Signale sowohl für die polymere Struktur als auch für die freien Maleimid- und Furangruppen werden auch in der Arbeit von Jegat und Mignard gefunden.¹²²

Neben den beschriebenen Signalen sind im Spektrum des entschützten Monomers bereits Signale bei 6,5 ppm zu erkennen. Dies legt den Schluss nahe, dass bereits eine Reaktion zwischen einigen Furan- und Maleimid-Gruppen eingetreten ist. Auch im Spektrum des Polymers sind Signale der freien Maleimid-Gruppen erkennbar. Der Grund hierfür kann in einem geringen Polymerisationsgrad liegen, sodass gebildete Polymere bzw. Oligomere stets terminal mit einer Maleimid-Gruppe funktionalisiert sind. Daher wird zusätzlich zur Protonenkernspinresonanz-Spektroskopie die Kohlenstoffkernspinresonanz-Spektroskopie (¹³C-NMR) verwendet.

Analog der ¹H-NMR-Spektroskopie bietet die ¹³C-NMR-Spektroskopie die Möglichkeit Rückschlüsse auf die chemische Umgebung von Kohlenstoffatomen in den Verbindungen zu ziehen. Daher kann diese Methode ebenfalls zur Verfolgung der thermisch-kontrollierten Polymerisation eingesetzt werden (Abb. 57). In den gezeigten Spektren können alle Signale entsprechenden Strukturinkrementen zugeordnet werden und können im Kapitel VII.V. a) nachvollzogen werden. Zur besseren Übersicht wird in den Spektren auf die wesentlichen Signale eingegangen. Diese sind gleich den ¹H-Signalen farblich gekennzeichnet (siehe Abb. 57).

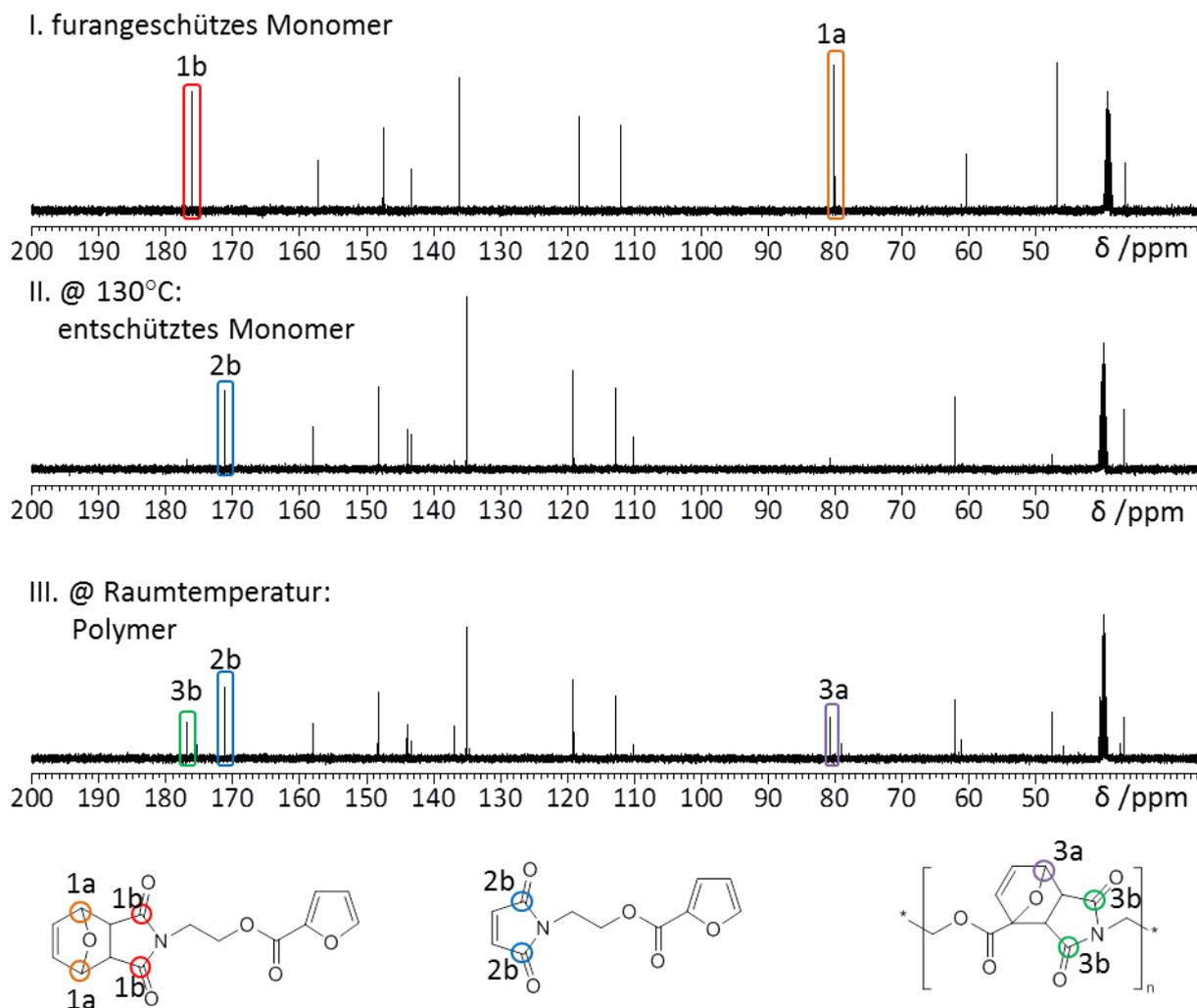


Abb. 57 ^{13}C -NMR- Spektren für eine thermisch-kontrollierte reversible Polymerisation (I. furangeschütztes *DIELS-ALDER*-Monomer; II. thermisch entschütztes Monomer; III. *DIELS-ALDER*-Polymer) sowie Signalzuordnungen für ausgewählte Strukturinkremente

Wie in ^1H -NMR-Spektren können im ^{13}C -Spektrum des furangeschützten Monomers ein charakteristisches Signal bei 81 ppm (Abb.57 braun, 1a) für die angebundene Furanschutzgruppe gefunden werden, sowie ein Signal bei 176 ppm (rot, 1b) für die Carbonylkohlenstoffe im geschützten Maleimid. Nach Erhitzen auf 130 °C verschwindet das Signal bei 81 ppm. Dies wird durch das Abspalten der Schutzgruppe verursacht. Das Signal bei 176 ppm hingegen wird zu 171 ppm (blau, 2b) verschoben. Grund hierfür stellt ebenfalls das Abspalten der Schutzgruppe dar, da die freie C,C-Doppelbindung eine neue chemische Umgebung der Carbonylkohlenstoffe verursacht. Durch anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur erscheint erneut ein Signal bei 176 ppm (violett, 3a), da durch eine

DIELS-ALDER-Reaktion der Furan-Gruppen mit Maleimid-Gruppen wieder ein *DIELS-ALDER*-Addukt gebildet wird, welches der angebondenen Schutzgruppe ähnlich ist. Auch bei 81 ppm (grün, 3b) erscheint erneut ein Signal, welches durch das neugebildete *DIELS-ALDER*-Addukt verursacht wird.

Bei der Betrachtung des Polymer-Spektrums ist neben dem Signal für das *DIELS-ALDER*-Addukt ebenfalls ein Signal des freien Maleimids bei 171 ppm erkennbar. Ursache dafür können freie Maleimid-Gruppen sein, welche terminal an gebildeten kurzkettigen Polymeren bzw. Oligomeren verbleiben.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermöglichen eine Untersuchung der thermisch-kontrollierten Polymerisation. Es kann sowohl das Entschützen der Monomere als auch deren Polymerisation nachvollzogen werden. Das Vorhandensein von freien Maleimid-Gruppen im Polymer deutet auf die Bildung von niedermolekularen Polymeren bzw. Oligomeren hin.

Das Gleichgewicht zwischen Polymer und freien Monomereinheiten kann gezielt thermisch kontrolliert werden indem bei 130 °C das Polymer über eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion in freie Monomereinheiten depolymerisiert. Durch Abkühlen tritt eine *DIELS-ALDER*-Reaktion ein, welche die Furan- und Maleimid-Gruppen der Monomere verbindet und so eine Polymerisation der Monomere zu höhermolekularen Einheiten bewirkt.

ATR-IR-Spektroskopische Untersuchung

Sowohl das furangeschützte Monomer als auch das thermisch erzeugte *DIELS-ALDER*-Polymer können mittels ATR-IR-Spektroskopie analysiert werden. Beide in Abb. 58 dargestellten ATR-IR-Spektren des Monomers und des Polymers ähneln sich stark. Dies liegt in der chemischen Struktur beider Verbindungen begründet.

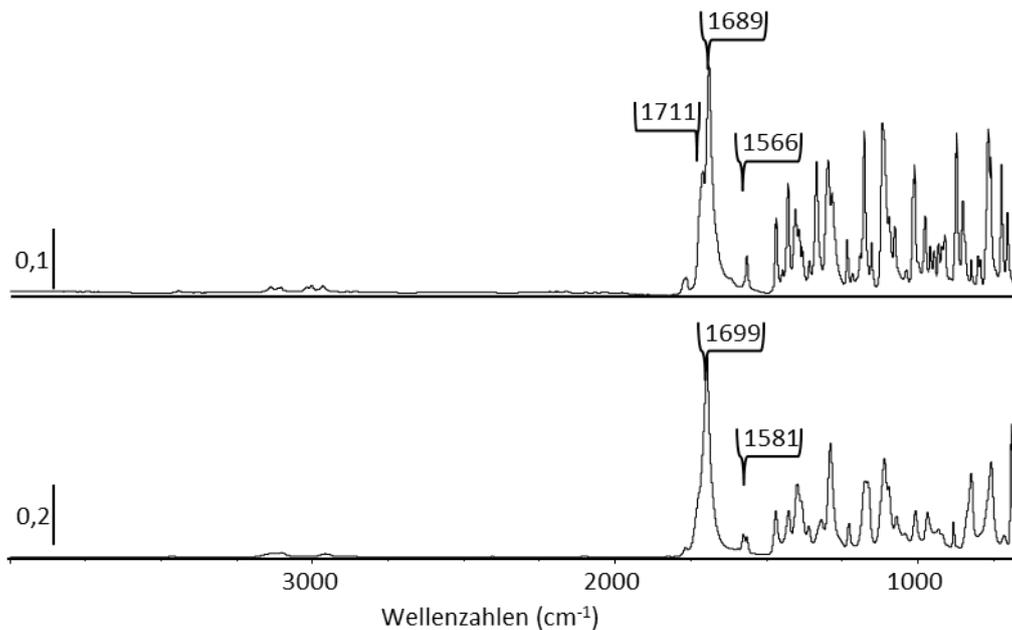


Abb. 58 ATR-IR-Absorptionsspektren des furangeschützten Monomers (3) (oben) und des thermisch erzeugten *DIELS-ALDER*-Polymers (5) (unten)

Während das Monomer eine freie Furangruppe und eine furangeschützte Maleimid-Funktion enthält, sind im Polymer Furan und Maleimid miteinander verbunden. Diese Verknüpfungsstelle besitzt eine nahezu identische Struktur wie die furangeschützte Maleimid-Gruppe des Monomers, wodurch sich beide im IR-Spektrum kaum unterscheiden lassen. So sind in beiden gezeigten Spektren eine starke Bande um 1689 cm^{-1} sichtbar. Diese Bande entspricht der Valenzschwingung der Maleimid-Carbonylgruppe. Da diese Gruppe sowohl im furangeschützten Monomer als auch im Polymer vorhanden sind kann diese Bande nicht zur Unterscheidung herangezogen werden. Die Banden bei 1711 cm^{-1} und um 1566 cm^{-1} können analysiert werden. So wird die Bande bei 1711 cm^{-1} durch die Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe des Furansäureesters verursacht. Diese Carbonyl-

Gruppe ist beim Monomer an einem aromatischen Furan-Ring positioniert, beim Polymer jedoch an einem gebundenen Furan, welches keinen aromatischen Charakter aufweist. Aufgrund dieses Unterschieds verschiebt sich die Anregungsfrequenz der Carbonyl-Gruppe, und somit die Wellenzahl im Spektrum. Im freien Monomer wird diese Carbonyl-Bande bei 1711 cm^{-1} gefunden, wohingegen die Bande im Polymer mit den Carbonyl-Banden des Maleimids bei 1699 cm^{-1} einhergeht. Im Monomer wird eine weitere Bande bei 1566 cm^{-1} gefunden, welche im Polymer zu 1581 cm^{-1} verschoben ist. Diese Bande kann als Gerüstschwingung des Furansäureesters zugeordnet werden. Da sich diese im Monomer und im Polymer unterscheiden kann die gefundene Verschiebung hierdurch begründet werden.

In beiden betrachteten ATR-IR-Spektren sind im Bereich kleiner 1550 cm^{-1} eine Vielzahl an weiteren Banden sichtbar. Diese stellen hauptsächlich Gerüstschwingungen der Verbindungen dar und sind für den Vergleich nur von verschwindender Relevanz. Daher wird nicht weiter auf diese eingegangen.

Sowohl Monomer als auch Polymer besitzen annähernd eine gleiche Struktur. Daher erweist sich diese Art der Schwingungsspektroskopie als nur begrenzt aussagekräftig und wird daher nicht weiter verfolgt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC ist eine weitverbreitete Methode zur Bestimmung thermodynamischer Daten von chemischen Substanzen. So lassen sich Wärmeumsätze bei physikalischen Umwandlungen oder bei chemischen Reaktionen bestimmen.

Aufgrund dessen stellt die DSC eine geeignete Analysemethode dar, um thermisch-kontrollierte Polymerisationen zu verfolgen. In Abb. 59 sind die DSC-Daten der reversiblen Polymerisation des furangeschützten Monomers (**3**) dargestellt. Hierfür wird das Monomer bei einer konstanten Heizrate erwärmt. Im Initialzyklus ist zwischen 120 °C und 180 °C ein stark endothermer Peak zu verzeichnen (Abb. 59 Bereich a). Dieser entspricht der

Abspaltung der Furanschutzgruppe. Während des anschließenden Abkühlprozesses tritt die *DIELS-ALDER*-Polymerisation ein. In allen Folgezyklen wird beim Aufheizprozess jeweils im Temperaturbereich zwischen 110 °C und 160 °C ein leicht endothermer Peak beobachtet (Abb. 59 Bereich b). Dies ist auf eine *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion zurückzuführen, welche einer Depolymerisation des Polymers **(5)** in freie Monomereinheiten **(4)** entspricht.

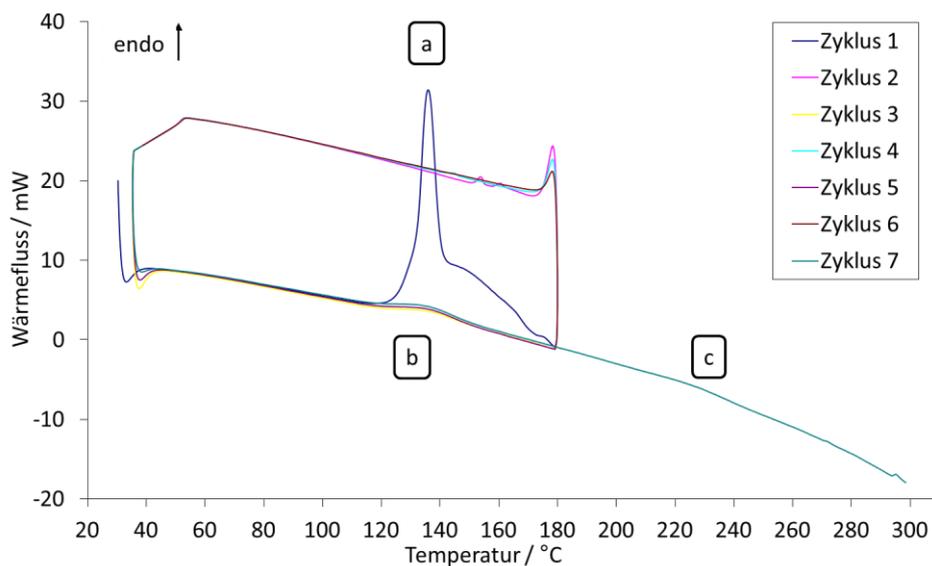


Abb. 59 DSC-Messungen zur reversiblen Polymerisation furangeschützter Monomere (a = endotherme Schutzgruppenabspaltung im ersten Zyklus; b = endotherme Depolymerisation in Folgezyklen; c = Endzyklus zum Test der thermischen Stabilität (Heizrate 20 K/min))

In den entsprechenden Abkühlprozessen ist jedoch kein sichtbarer exothermer Peak zu beobachten. Da der endotherme Peak stets wiederkehrt ist davon auszugehen, dass die exotherme Reaktion sehr langsam stattfindet, sodass der entsprechende Peak bis zur Unkenntlichkeit verschmiert ist. Als Grund hierfür kann die Tatsache herangezogen werden, dass bei einer Depolymerisation nur Bindungen gebrochen werden, während bei einer Polymerisation die beteiligten Moleküle, unter Umständen diffusionskontrolliert, erst zueinander finden müssen.

Thermoanalyse (TA)

Bei der Untersuchung am Schmelzpunktmessgerät wird das furangeschützten Monomer (**3**) bei einer konstanter Heizrate (10 K/min) kontrolliert erhitzt und an einem Mikroskop optisch auf Veränderungen untersucht.

Hierbei wird in einem Bereich von etwa 130 °C bis 140 °C ein Aufschmelzen der Kristalle beobachtet, mit dem eine Gasentwicklung einhergeht. Bei anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur tritt eine Erstarrung der Flüssigkeit ein. Dieser Aufheiz- und Abkühlvorgang kann beliebig oft wiederholt werden und führt stets ab 130 °C zur flüssigen Phase. Eine erneute Gasentwicklung wird nicht beobachtet, was durch das Fehlen der Furanschutzgruppen zu erklären ist.

Der Vergleich der Ausgangsmasse mit der Masse nach dem Aufschmelzprozess und der Gasentwicklung zeigt einen Masseverlust von etwa 25 %. Dies entspricht dem prozentualen Anteil der Furanschutzgruppe im geschützten Monomer. Eine Masseabnahme um diesen Betrag, das Aufschmelzen der kristallinen Struktur sowie die beobachtbare Gasentwicklung legen den Schluss nahe, dass bei 130 °C eine Abspaltung der Furanschutzgruppe vom Monomer eintritt. Durch die zugrundeliegende *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion werden ungeschützte Monomere generiert, welche bei 130 °C eine viskose Flüssigkeit bilden.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Eine klassische Methode zur Untersuchung chemischer Reaktionen stellt die Gravimetrie dar. Hierbei wird die Masse eines Stoffes nach der Einwirkung externer Einflussfaktoren betrachtet und in Relation zur Ausgangsmasse gesetzt. Diese Massedifferenz erlaubt Rückschlüsse auf Veränderungen innerhalb der Verbindung.

Bei der am weitesten verbreiteten Variante, der thermogravimetrischen Analyse (TGA), wird der betrachtete Stoff kontrolliert erhitzt. Die erhaltenen Masseveränderungen ermöglichen Rückschlüsse auf Veränderungen des Stoffes bei thermischer Behandlung.

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung wird das furangeschützten Monomer **(3)** bei einer konstanten Heizrate (20 K/min) kontrolliert erhitzt. Der auftretende Masseverlust wird hierbei computergestützt aufgezeichnet und über der Temperatur graphisch aufgetragen (siehe Abb. 60).

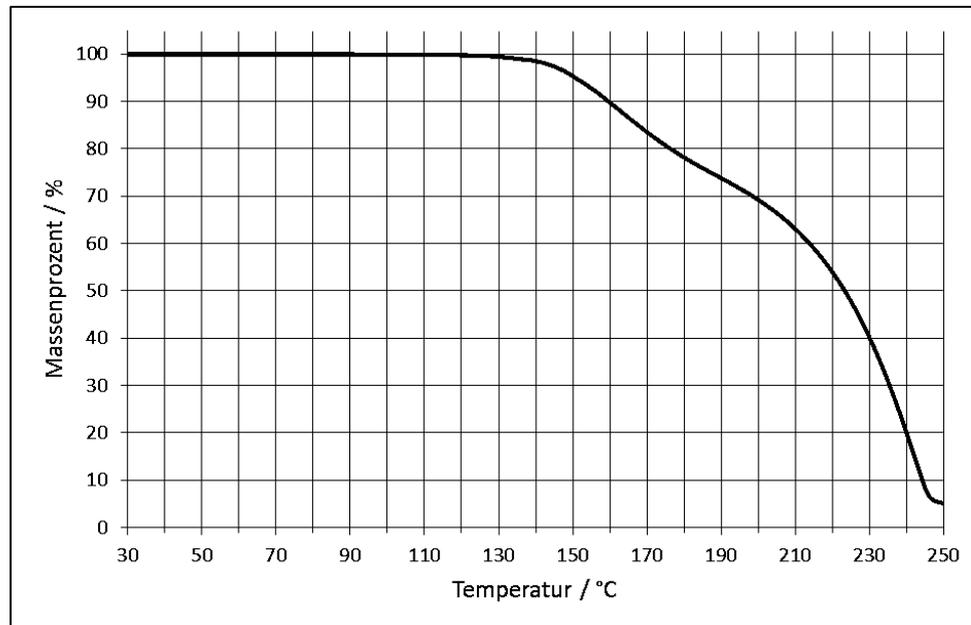


Abb. 60 TGA-Messung von furangeschützten Monomer (3) (unter Schutzgas, Heizrate 20 K/min)

Bei der Betrachtung der Masse mit steigender Temperatur ist ab 130 °C ein Masseverlust feststellbar. Diese Abnahme flacht im Temperaturbereich zwischen 175 °C und 190 °C etwas ab. Dies entspricht einem Masseverlust auf etwa 75 % der Initialmasse. Eine solche Abnahme um ca. 25 % kann mit der Abspaltung der Schutzgruppe durch eine *DIELS-ALDER*-Reaktion erklärt werden (theoretischer Masseverlust um 22 %). Bei weiterer Temperaturerhöhung wird zunehmender und rascherer Masseverlust verzeichnet. Diesem liegt sowohl eine vermehrte thermische Degradation der organischen Substanz zugrunde als auch Sublimation der Monomereinheiten.

Größenausschlusschromatographie (SEC)

Eine chromatographische Trennungsmethode von Verbindungen bietet die Größenausschlusschromatographie (engl. Size Exclusion Chromatography SEC). Grundlage der SEC ist die Auftrennung von Stoffgemischen über unterschiedliche hydrodynamische Volumina. SEC-Trennsäulen sind mit porösem hochvernetztem Material gefüllt (stationäre Phase). Die in einem Lösungsmittel eluierten Moleküle (mobile Phase) der Probe werden durch die SEC-Säule geleitet, wobei kleinere Moleküle in die Poren der stationären Phase diffundieren und dort bis zum erneuten Herausdiffundieren verbleiben. Größeren Molekülen steht in der stationären Phase weniger Porenvolumen zur Verfügung. Daher wandern diese großen Teilchen schneller durch diese Phase als die diffusionsgehinderten kleinen Teilchen. Aufgrund dieser simplen Tatsache werden bei dieser Trennmethode stets im zeitlichen Verlauf zuerst Moleküle mit dem höchsten Molekulargewicht erhalten. Diesen folgen weitere Moleküle mit abnehmendem Molekulargewicht (siehe Abb. 61).

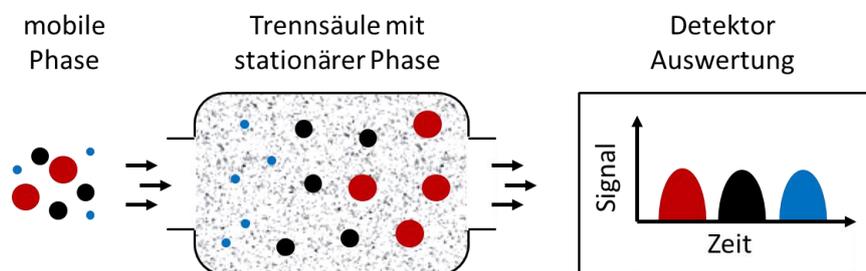


Abb. 61 Schematische Darstellung einer SEC-Trennung und Analytik

Durch die Auftrennung von Substanzgemischen nach den entsprechenden Molekulargewichten stellt die SEC-Technik eine geeignete Methode zur Polymeranalytik dar. Konventionell erfolgt eine Kalibrierung durch Polymerstandards mit unterschiedlichen Molekulargewichten bei niedrigen Polydispersitäten. Zwar sind anschließend gewonnene Daten strenggenommen nur für Proben identisch dem Standard aussagekräftig, jedoch kann eine derartige Kalibrierung auch für Aussagen über Molekulargewichte anderer Verbindungen herangezogen werden. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass gewonnene

Werte lediglich Richtwerte und keine exakten Werte für die Molekulargewichte der vermessenen Proben darstellen.

Auch für die hier vorgestellten reversiblen Polymere kann die SEC für die Ermittlung von Molekulargewichten herangezogen werden. Hierfür werden die furangeschützten Monomere **(3)** in Perchlorethylen als einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird zum Entschützen der Monomere die Lösung auf 120°C erhitzt und nachfolgend durch Abkühlen polymerisiert. Für eine Auftrennung nach unterschiedlichen Molekulargewichten wurden die Probelösungen mittels Chloroform über zwei Mixed-Bed-Säulen gegeben und mittels UV- und RI-Detektor verfolgt (siehe X.I. f). Die ermittelten Daten zeigen jedoch nicht die zu erwartenden höheren Molekulargewichte an sondern deuten auf geringe Molekulargewichte hin (siehe Abb. 62).

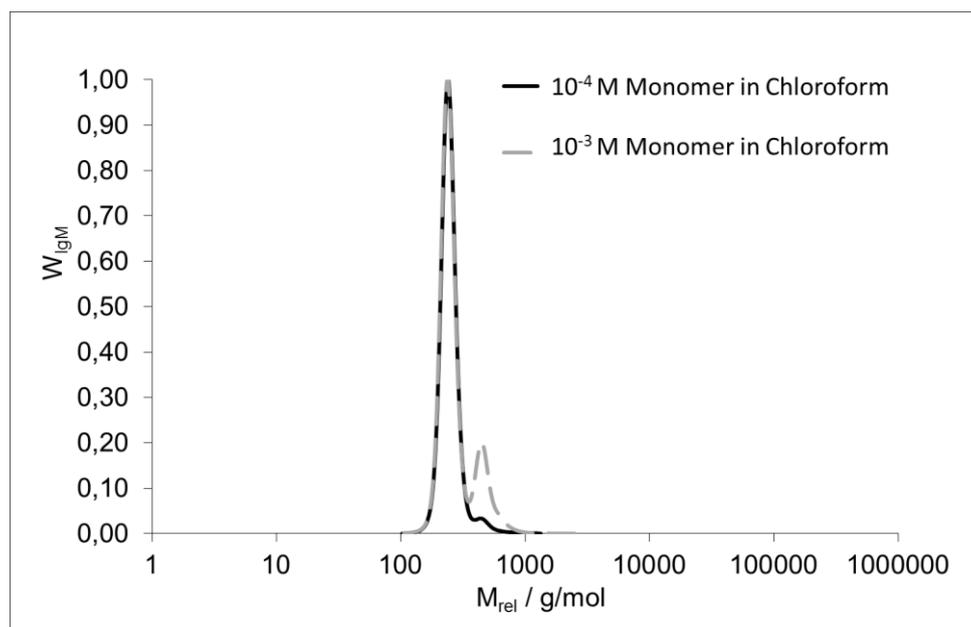


Abb. 62 SEC-Daten von reagierten AB-Monomereinheiten in Chloroform

Der Vergleich von zwei unterschiedlichen Konzentrationen (Abb. 62) zeigt bei sehr geringen Konzentrationen ein einzelnes relatives Molmassensignal um $M_{rel} = 236$ g/mol. Mit Erhöhung der Konzentration wird ein zweites Signal um $M_{rel} = 448$ g/mol beobachtet.

Ursache des ersten Signals bei einer Molekularmasse von $M_{\text{rel}} = 236 \text{ g/mol}$ stellen einzelne Monomereinheiten dar (theoret. $248,12 \text{ g/mol}$), was durch eine sehr geringe Konzentration verursacht wird. Diese verhindert die Ausbildung von Oligomeren bzw. von langkettigen Polymeren indem die *DIELS-ALDER*-Reaktion nicht intermolekular zwischen Monomeren eintritt, sondern intramolekular beide Endgruppen jeweils eines Monomers verknüpft. Mit Erhöhung der Konzentration wird zunehmend die räumliche Nähe der Einheiten erhöht und die Monomere werden zunehmend über die *DIELS-ALDER*-Reaktion intermolekular miteinander verbunden. Somit werden als nächstgrößere Verbindung zwei Monomere verknüpft. Dies spiegelt sich in einem Signal um $M_{\text{rel}} = 448 \text{ g/mol}$ wieder, welches zwei verbundenen Einheiten entspricht (theoret. $496,24 \text{ g/mol}$).

Eine weitere Konzentrationserhöhung der Monomereinheiten ist in dem verwendeten Lösungsmittel Perchlorethylen aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Somit ist es nicht möglich eine Erhöhung der Molmassen mit steigender Monomerkonzentration zu überprüfen.

Trotz dessen kann die Signalzunahme um $M_{\text{rel}} = 448 \text{ g/mol}$ bei einer Erhöhung der Konzentration als Hinweis darauf gesehen werden, dass hierdurch die Ausbildung von größeren Molekülen durch zunehmende intermolekulare Addition der Monomereinheiten verursacht wird.

Aufgrund der geringen Aussagefähigkeit der gewonnenen Daten wurde die Größenausschlusschromatographie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

VI.III Zusammenfassung

Es wurde in dieser Arbeit ein *DIELS-ALDER-AB*-Monomer basierend auf einem Ethylester-Spacer und terminalen Furan- und furangeschützten Maleimid-Gruppen synthetisiert **(3)**. Dieser so aufgebaute Monomertypus weist anders als die literaturbekannte Verbindung, von Gouss und Gandini ¹¹⁹ eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf und ist resistent gegenüber Hydrolyse.

Dieses *DIELS-ALDER-AB*-Monomer kann thermisch via *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion bei 130 °C entschützt werden, sodass freie Monomereinheiten vorliegen **(4)**. Diese entschützten Monomere können anschließend durch Abkühlen auf Raumtemperatur im Rahmen einer *DIELS-ALDER*-Reaktion zur Polymerisation gebracht werden. Das so erzeugte Polymer **(5)** kann erneut depolymerisiert werden, indem bei 130 °C erneut durch *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion entschützte Monomereinheiten freigesetzt werden. Dieser Depolymerisations- bzw. Polymerisationsprozess kann beliebig oft durchlaufen werden und stellt somit eine thermisch-kontrollierte Polymerisation dar.

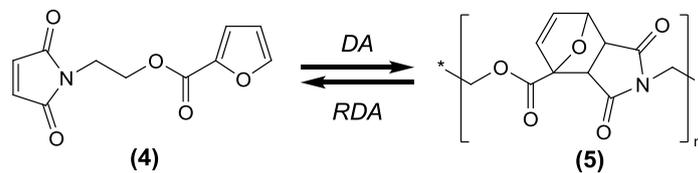


Abb. 63 *DIELS-ALDER*-Reaktion (*DA*) zum Polymer und *RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion (*RDA*) zu freien Monomeren (Abb. gleich Abb. 53)

VI.IV Photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisation

VI.IV. a) Hintergrund photochemisch-kontrollierter reversibler Polymerisationen

Neben der oben angeführten thermischen Kontrolle bieten photochemisch-kontrollierte Reaktionen eine elegante Möglichkeit der Bindungsknüpfung bzw. Bindungsspaltung.¹²³

Bei einer photochemischen Bindungsknüpfung wird unter Einwirkung von Licht eine Dimerisierung von photoreaktiven Gruppen bewirkt. Meist werden hierbei Gruppen eingesetzt, welche unter einer pericyclischen Cycloaddition kovalent miteinander verbunden werden. Ist diese Reaktion umkehrbar, und es werden durch Belichtung erneut die ursprünglichen Gruppen freigesetzt, so stellt dieser Prozess eine photochemisch-kontrollierte reversible Reaktion dar.

Als photoreaktive Gruppen können unter anderem Anthracen-Einheiten verwendet werden.¹⁰⁶ Unter Einwirkung von UVA-Strahlung werden zwei Anthracen-Einheiten in 1- und 8-Position unter [4+4]-Cycloaddition miteinander verknüpft. Unter UVC-Bestrahlung wird das Dimer wieder in zwei separate Anthracene gespalten (siehe Abb. 64).

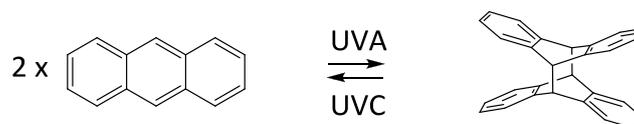


Abb. 64 Photochemisch-kontrollierte Dimerisierung von Anthracen und Dimerspaltung^{nach 124}

Die photochemische Dimerisierung und Dimerspaltung von Anthracen unterliegt jedoch starken Einschränkungen. So wird Anthracen bereits bei Spuren von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff unter UV-Einwirkung oxidiert (siehe Abb. 65).¹²⁵

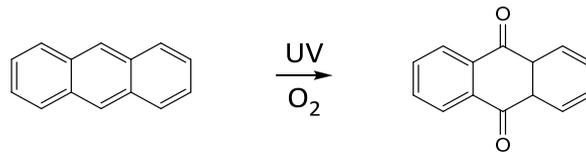


Abb. 65 Photochemische Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon ^{nach 125}

Da die Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon ohne den Einsatz drastischer Reduktionsmittel irreversibel verläuft, werden zunehmend mehr Anthraceneinheiten durch Spuren von Restsauerstoff oxidiert und stehen einer Dimerisierung nicht weiter zur Verfügung.

Eine weitere Möglichkeit zur photochemischen Dimerisierung und Dimerspaltung stellen Cumarine dar. Bereits im Jahre 1902 zeigten Ciamician und Silber in ihren Arbeiten, dass zwei Cumarin-Moleküle unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung reversibel dimerisieren.¹²⁶ Hierbei stellt die Kontaktstelle der Moleküle ein Cyclobutanring dar (siehe Abb. 66), welcher durch eine [2+2]-Cycloaddition ausgebildet wird.

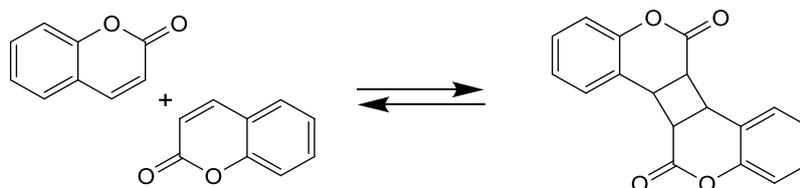


Abb. 66 Allgemeines Schema der Dimerisierung zweier Cumarin-Moleküle ^{nach 105}

Seit diesen ersten Arbeiten wurde die Photodimerisierung von Cumarin intensiv untersucht. So zeigte sich, dass bei Strahlung einer Wellenlänge größer 300 nm Dimerisierung zu beobachten ist. Hierbei können vier verschiedene Isomere gebildet werden, syn bzw. anti „Kopf-zu-Kopf“ oder syn bzw. anti „Kopf-zu Schwanz“ (siehe Abb. 67). Bei Bestrahlung der Dimere mit Strahlung kleiner als 300 nm tritt eine Spaltung ein und die Rückreaktion zu zwei separierten Cumarin-Molekülen wird beobachtet.⁴⁰

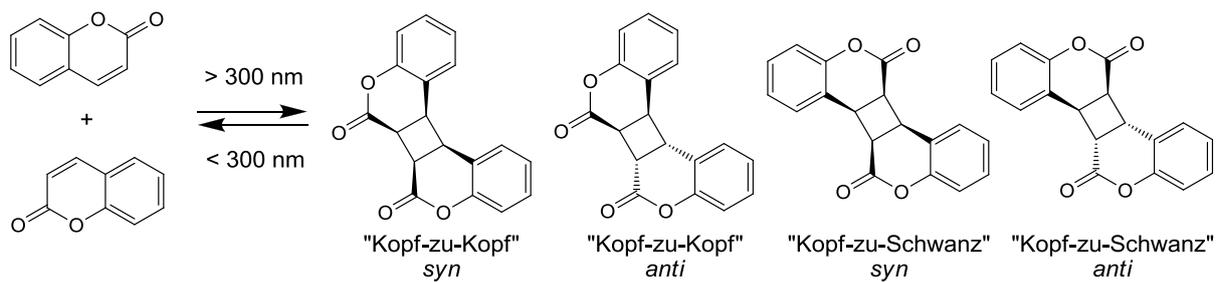


Abb. 67 Mögliche Isomere einer Photodimerisierung von Cumarin ^{nach 40}

Werden Cumarin-Dimere einer Strahlung im UVC-Bereich ausgesetzt tritt eine Spaltung der Dimere ein. Bei dieser Rückreaktion werden die Dimere gespalten, wodurch erneut freie Cumarin-Einheiten unter Umwandlung des Cyclobutanringes in zwei C,C-Doppelbindungen erzeugt werden.

Anders als Anthracen ist Cumarin kaum anfällig für lichtinduzierte Oxidationsprozesse. Dies ermöglicht eine photoinduzierte Dimerisierung sowie Dimerspaltung ohne das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. Aufgrund dieser günstigen Eigenschaften bilden Cumarin-Gruppen geeignete Funktionalitäten innerhalb einer Matrix um photo-kontrolliert zwischen Bindungsbildung und Bindungsspaltung reversibel schalten zu können.

Hierbei können Cumarin-Gruppen in Seitenkettenposition als Vernetzungskomponente der Polymernetzwerke eingesetzt werden (Abb. 68). ^{127,128}

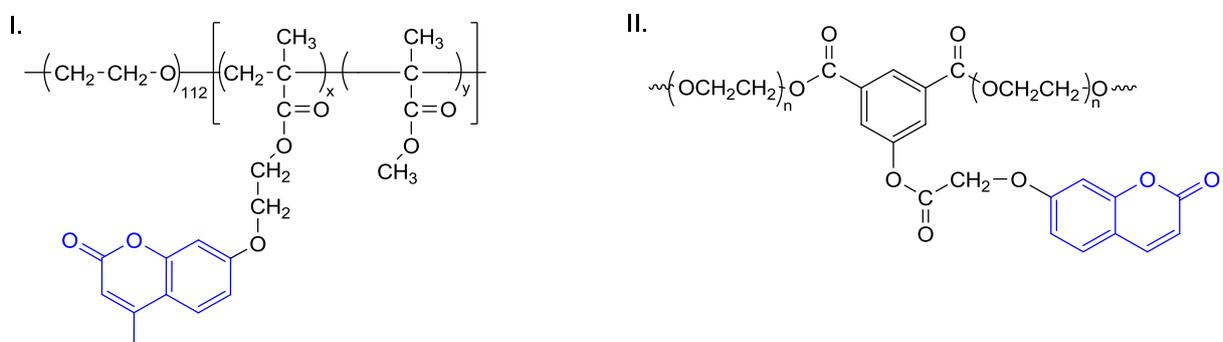


Abb. 68 Beispiele für Cumarin-Gruppen als Polymerseitenketten (I. ^{nach 127}; II. ^{nach 128})

Cumarin-Gruppen können auch direkt zum Aufbau bzw. Abbau des polymeren Grundgerüsts verwendet werden indem Monomere endständig mit zwei Cumarin-Gruppen ausgestattet werden.^{105,129,130}

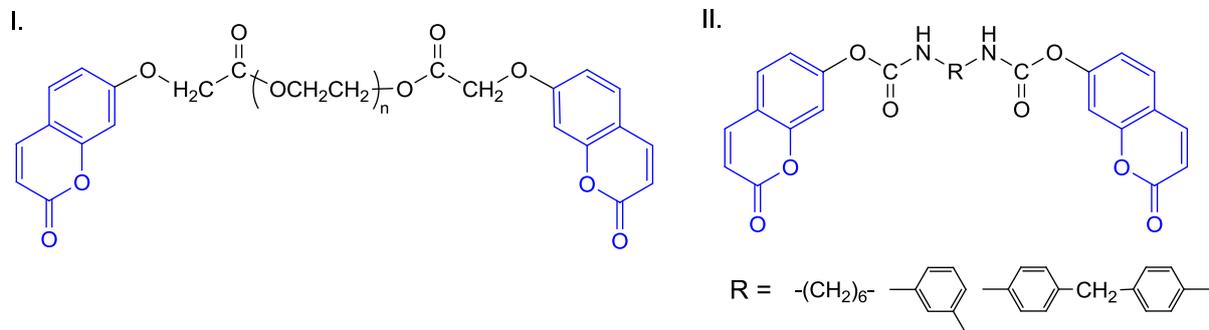


Abb. 69 Beispiele für Biscumarine (I. ^{nach 105}, II. ^{nach 130})

Biscumarin-Verbindungen wie in Abb. 69 dargestellt stellen lineare YY-Monomere dar und können bei Einwirkung von UVA-Strahlung dimerisieren. Hierbei kann einerseits eine Dimerbildung intramolekular durch Cycloaddition beider terminaler Cumarin-Gruppen eines Moleküls eintreten (siehe Abb. 70 rechts). Andererseits wird durch Cycloaddition von Cumarin-Gruppen unterschiedlicher Monomere intermolekulare Dimerisierung bewirkt und lineare Ketten werden aufgebaut (siehe Abb. 70 links).

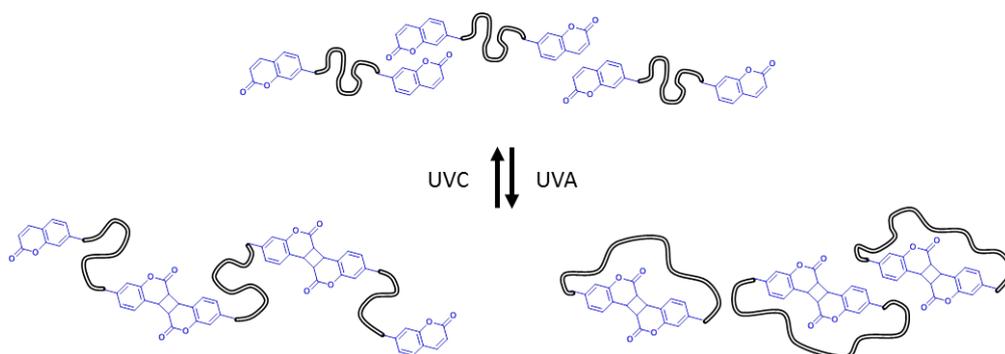


Abb. 70 Schematische Dimerisierung von Biscumarinen bei Bestrahlung mit UVA (links: intermolekulare Dimerisierung, rechts: intramolekulare Dimerisierung) und Rückreaktion bei Belichtung mit UVC

VI.IV. b) Synthese geeigneter Biscumarine

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Biscumarine über drei unterschiedliche Wege hergestellt und auf ihre Eignung hinsichtlich einer photo-kontrollierten reversiblen Polymerisation untersucht.

Biscumarin mit Phenylendicarbamat-Spacer (10) ^{nach 129}

Basierend auf den Arbeiten von Chen ¹²⁹ wurde Phenylendiisocyanat (PDI) mit zwei Äquivalenten 7-Hydroxycumarin umgesetzt. Durch Addition der Hydroxylgruppen an die Isocyanat-Funktionen des PDI wird ein Biscumarin erhalten, welches einen Phenylendicarbamat-Spacer enthält (siehe Abb. 71).

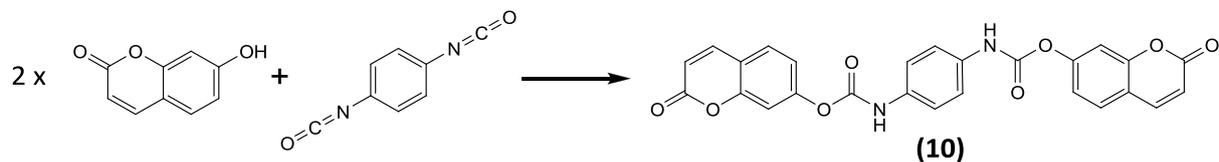


Abb. 71 Synthese eines Biscumarins mit Phenylendicarbamat-Spacer (10)

Dieses Biscumarin mit Phenylendicarbamat-Spacer (10) weist jedoch eine sehr eingeschränkte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, welche schon von Chen beobachtet wurde. ¹²⁹ Durch diese Limitierung ist Verwendung dieser Biscumarin-Monomere stark eingeschränkt und wurde nicht weiter verfolgt.

Biscumarin mit Hexamethylendicarbamat-Spacer (11) ^{nach 129}

Aufgrund der Limitierung des Biscumarins mit Phenylendicarbamat-Spacer wurde im Anschluss ein Biscumarin synthetisiert, welches einen flexibleren Alkyldicarbamat-Spacer anstelle des Phenylendicarbamat-Spacers aufweist **(11)** (siehe Abb. 72). Ausgegangen wird hierbei ebenfalls von 7-Hydroxycumarin und Hexamethyldiisocyanat (HDI).

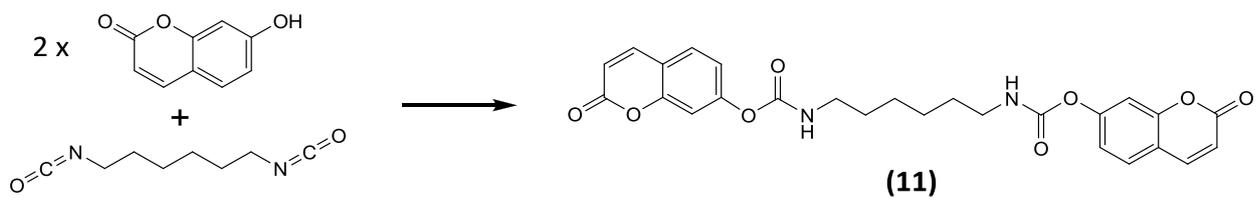


Abb. 72 Synthese eines Biscumarins mit Hexamethylendicarbamat-Spacer **(11)** ^{nach 129}

Dieser Biscumarintyp **(11)** zeigt eine mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und stellt damit eine Verbesserung gegenüber dem Biscumarin mit Phenylendicarbamat-Spacer dar. Da die Löslichkeit dieses Biscumarins jedoch ebenfalls eingeschränkt ist erweist sich dieser Monomertyp ebenfalls als ungeeignet.

Biscumarin mit Hexamethyldiether-Spacer (12) ^{nach 130}

Um die Löslichkeit in Vergleich zu den Biscumarin-Typen mit Dicarbamat-Spacern deutlich zu erhöhen wurde ein Biscumarin hergestellt, welches beide Coumarin-Gruppen über Ether-Funktionen mit einem Alkyl-Spacer verbindet. Hierbei wurden zwei Äquivalente an 7-Hydroxycumarin mit 1,6-Dibromhexan unter Kondensation umgesetzt (siehe Abb. 73).

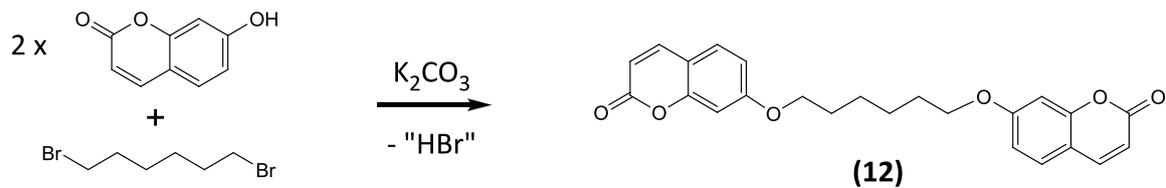


Abb. 73 Synthese eines Biscumarins mit Hexamethylen-diether-Spacer (12) ^{nach} 130

Das so erhaltene Biscumarin mit Hexamethylen-diether-Spacer (12) zeigt eine ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Methylenechlorid, Chloroform oder Aceton. Daher werden alle Untersuchungen zur photochemisch-kontrollierten Polymerisation an diesem Biscumarin-Derivat (10) durchgeführt.

Wie oben beschrieben ist bei diesem Biscumarin mit Hexamethylen-diether-Spacer eine Polymerisation unter UVA-Bestrahlung und Depolymerisation unter UVC-Einwirkung zu erwarten.

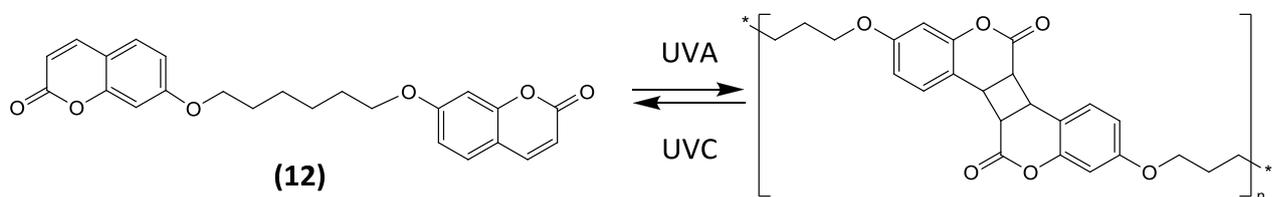


Abb. 74 Photo-kontrollierte Polymerisation von Biscumarin mit Hexamethylen-diether-Spacer (12) bei UVA-Strahlung und Rückreaktion unter UVC-Einwirkung

Protonen-Kernspinresonanz-Spektroskopie ($^1\text{H-NMR}$)

Bei der photochemisch initiierten Dimerisierung von Cumarin-Derivaten werden durch eine [2+2]-Cycloadditionsreaktion zwei C,C-Doppelbindungen in vier neue C,C-Einfachbindungen überführt.⁴⁰ Es wird somit ein Cyclobutanring erzeugt, welcher sich in einer Verschiebung der Signale der beteiligten Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum widerspiegelt. Mögliche gebildete Cumarin-Dimere sind in Abb. 75 abgebildet und stellen zueinander Stereoisomere dar. Sie unterscheiden sich in der Position aller Substituenten am Cyclobutanring, was mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gut nachvollziehbar ist.

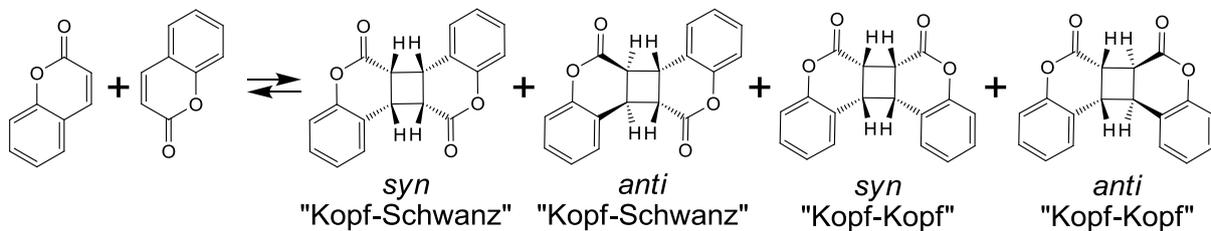


Abb. 75 Gebildete diastereomere Cumarin-Dimere ^{nach 40}

Um den Einfluss von UV-Strahlung auf das untersuchte Biscumarin-System zu analysieren können die entsprechenden Protonenresonanzspektren herangezogen werden. In Abb. 76 sind die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dargestellt, vor einer Bestrahlung, nach UVA- sowie nach UVC-Einwirkung. Zur besseren Übersicht sind in den Spektren die diskutierten Signale farblich gekennzeichnet. Eine genaue Zuordnung aller Signale erfolgt im Kapitel VI.V. b) .

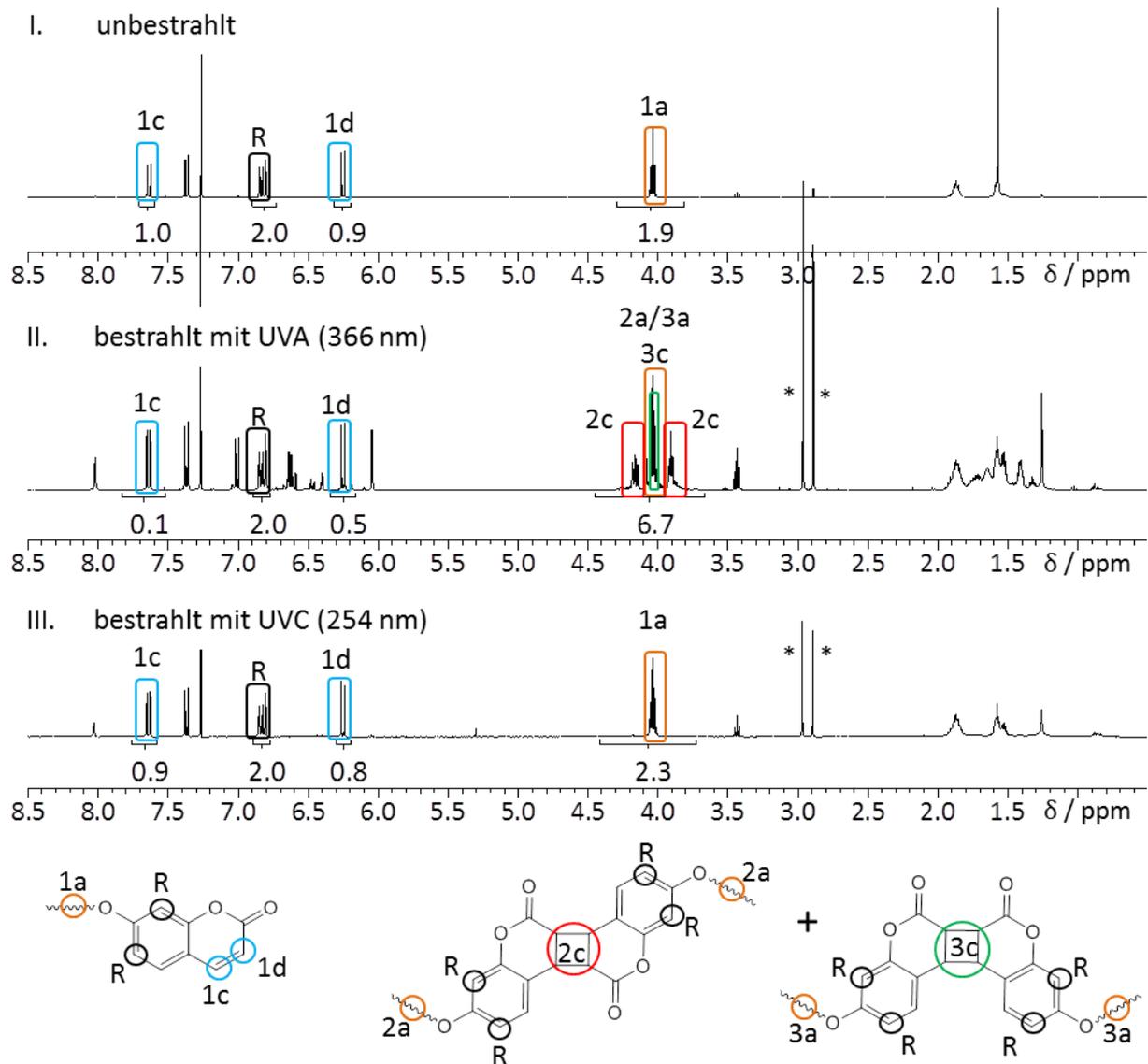


Abb. 76 Auswirkung von UVA- und UVC-Strahlung auf ein Biscumarin (Protonenzuordnung farblich gekennzeichnet in den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, * Signale für Nebenprodukt)

Für den Einfluss der unterschiedlichen UV-Bereiche wird allen Spektren das Signal bei 6,85 ppm (Abb. 76; schwarz, R) als Referenzwert zugrunde gelegt um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomers sind die Signale der vorliegenden olefinischen Protonen bei 7,60 ppm (Abb. 76 I.; blau, 1c) und 6,25 ppm (Abb. 76 I.; blau, 1d) anzufinden. Werden anschließend diese Biscumarine einer UVA-Strahlung von $\lambda = 366$ nm ausgesetzt ist eine Abnahme der olefinischen Protonensignale zu verzeichnen. Im Bereich von 3,70 bis 4,30 ppm erscheinen nach UVA-Belichtung zusätzliche Signale (Abb. 76 II.; rot, 2c; grün, 3c). Diese können als cycloaliphatische Protonensignale erklärt werden. Ursache für

diese Signale bilden via [2+2]-Cycloaddition generierte Cyclobutanringe. Dieser Signalsatz kann ferner in zwei unterschiedliche Dimertypen aufgegliedert werden. So können die Peaks bei 3,90 ppm und 4,15 ppm „Kopf-Schwanz“-verbundenen Dimeren zugeordnet werden (Abb. 76 II.; rot, 2c). Für „Schwanz-Schwanz“-verknüpfte Dimere wird ein Signalsatz bei 4,05 ppm gefunden (Abb. 76 II.; grün, 3c) welcher zum Teil von Protonensignalen der Spacerkette (Abb. 76; braun, 2a/3a) überdeckt ist. Das Vorhandensein von Ringstrukturen bei gleichzeitiger Abnahme der ursprünglichen olefinischen Protonen zeigt eine Ausbildung von Cumarin-Dimeren auf, und somit eine photochemisch initiierte Polymerisation. ^{Vgl. 35}

Werden derartig vernetzte Polymere einer UVC-Strahlung von $\lambda = 254$ nm ausgesetzt ist eine erneute Zunahme der Signale für die olefinischen Protonen bei 6,25 ppm und 7,60 ppm zu erkennen (Abb. 76 III.; blau, 1c & 1d). Dem gegenüber steht das Verschwinden der Signale für cycloaliphatische Protonen um 3,70 bis 4,30 ppm. Ursache hierfür stellt die photochemische Spaltung der Dimere dar. Im Zuge dieser Rückreaktion werden sowohl „Kopf-Schwanz“- als auch „Schwanz-Schwanz“-verknüpfte Cumarin-Dimere in einzelne Cumarin-Einheiten gespalten. Diese Dimerspaltung durch UVC-Strahlung stellt eine photochemisch eingeleitete Rückreaktion zu freien Monomereinheiten dar. ^{Vgl. 35}

Neben dieser photochemischen Dimerbildung und Dimerspaltung ist zusätzlich das Erscheinen von Peaks bei 2,90 ppm zu beobachten (Abb. 76). Als wahrscheinlichste Ursache dieser Signale wird eine Nebenreaktion der photoinduzierten Dimerspaltung vermutet (siehe Abb. 77). Eine derartig unvollständige Dimerspaltung würde eine C,C-Einfachbindung als Verknüpfung der Cumaringruppen im Folgeprodukt hinterlassen, welche identisch dem ¹H-Signalsatz 2c bzw. 3c in Abb. 76 sind. Neben derartigen Signalen sind weitere Peaks für Protonen an gesättigten C,C-Bindungen zu erwarten (in Abb. 77 mit * gekennzeichnet). Protonen in einer derartigen chemischen Umgebung lassen Peaks bei einer chemischen Verschiebung von 2,7 - 3 ppm erwarten. ^{Vgl. 131} Die gefundenen Peaks um 2,9 ppm liegen im Bereich der erwarteten Signale und können somit als Nachweis für die unvollständige Dimerspaltung herangezogen werden.

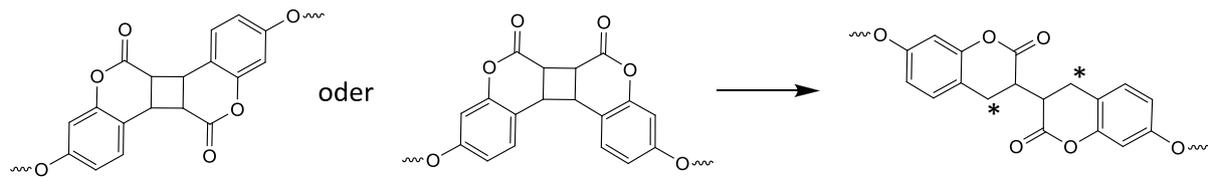


Abb. 77 Unvollständige Spaltung des Cyclobutanringes der Coumarin-Dimere

Derartige Dimere mit einer einzigen C,C-Einfachbindung können nicht auf photochemischem Wege gespalten werden, wodurch sie die Anzahl an schaltbaren Coumarin-Gruppen einschränken.

Trotz dieser Limitation durch die Nebenreaktion zu unvollständig gespaltenen Dimeren stellt das untersuchte Biscoumarin mit Hexamethylen-diether-Spacer (**12**) ein geeignetes Monomer für eine photo-kontrollierte Polymerisation dar. Biscoumarine mit Hexamethylen-diether-Spacer werden durch Einwirkung von UVA-Strahlung unter Dimerbildung der Coumarin-Gruppen polymerisiert. Bestrahlung derartiger Polymere mit UVC-Strahlung führt zu einer Rückreaktion, wodurch durch die Spaltung der Coumarin-Dimere erneut Biscoumarin-Monomere erzeugt werden.

Die Polymerisation bzw. Depolymerisation dieses auf Biscoumarinen mit Hexamethylen-diether-Spacer basierenden Systems stellt somit eine photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisation dar.

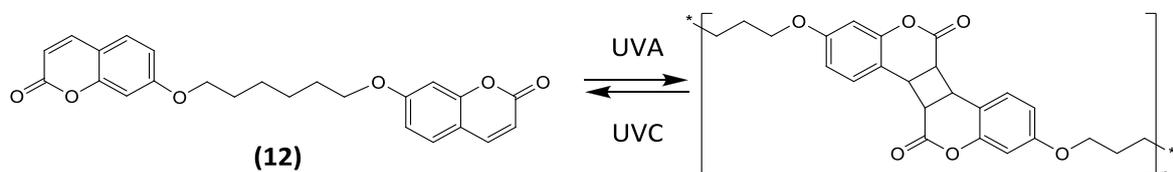


Abb. 78 Photo-kontrollierte Polymerisation von Biscoumarin mit Hexamethylen-diether-Spacer (12) bei UVA-Strahlung und Rückreaktion unter UVC-Einwirkung (Abb. gleich Abb. 74)

VI.V Experimenteller Teil

VI.V. a) Thermisch-kontrollierte reversible Polymerisationen

Synthese eines DIELS-ALDER-Monomers mit Ethylester-Spacer

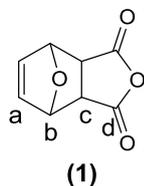
Synthese eines furangeschützten Maleinsäureanhydrids **(1)** ^{nach 86}

(4,1-Dioxotricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion)

2,942 g (0,030 mol) Maleinsäureanhydrid werden in 20 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 3,26 ml (3,064 g; 0,045 mol) Furan bei 80 °C innerhalb 1 h langsam hinzugegeben. Nach 12 h unter Rühren bei Raumtemperatur wird über eine Fritte abgesaugt und mit wenig kaltem Toluol nachgewaschen. Es werden 3,703 g des Produktes erhalten (74 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 3,18 (s, 2H, H_c), 5,47 (t, 2H, H_b), 6,58 (t, 2H, H_a);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz, ppm): δ = 48,6 (s, C_c), 80,9 (s, C_b), 136,5 (s, C_a), 176,1 (s, C_d).



Synthese eines furangeschützten N-(2-Hydroxyethyl)-maleinsäureimids **(2)** ^{nach 86}

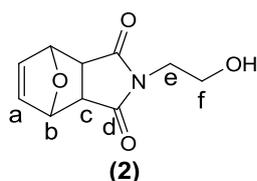
(4-(2-Hydroxyethyl)-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion)

Es werden 2,000 g (0,012 mol) **(1)** in 50 ml Methanol suspendiert. Bei 0 °C wird tropfenweise eine Lösung aus 0,72 ml (0,012 mol) 2-Aminoethanol in 20 ml Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 40 ml Wasser aufgenommen. Im Scheidetrichter wird mehrfach mit insgesamt 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird

vorsichtig mit wenig Ethylacetat gewaschen. Es werden 1,211 g des Produktes **(2)** als weißer Feststoff erhalten (48 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 2,88$ (t, 2H, H_c), 3,69 (m, 2H, H_e), 3,75 (m, 2H, H_f), 5,27 (t, 2H, H_b), 6,40 (t, 2H, H_a);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 41,8$ (s, C_e), 60,3 (s, C_f), 47,5 (s, C_c), 80,9 (s, C_b), 136,5 (s, C_a), 176,8 (s, C_d).



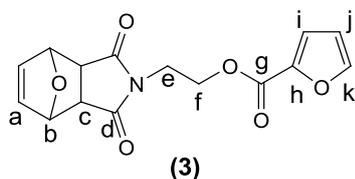
Anbringen der Furan-Funktionalität **(3)**

(2-(3,5-Dioxo-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0.(2,6)]dec-8-en-4-yl)ethyl-furan-2-carboxylat)

2,423 g (12,7 mmol) **(2)** werden in 100 ml trockenem Pyridin gelöst. Bei 0 °C und unter Schutzgas werden langsam 2,3 ml (3,053 g; 23,4 mmol) Furan-2-carbonsäurechlorid zugetropft. Es wird 15 min bei 0 °C, dann 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2,589 g des Reinproduktes **(3)** erhalten (65 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 2,88$ (t, 2H, H_c), 3,69 (m, 2H, H_e), 4,44 (m, 2H, H_f), 5,25 (t, 2H, H_b), 6,50 (dd, 1H, H_j), 6,51 (t, 2H, H_a), 7,15 (dd, 1H, H_i), 7,57 (m, 1H, H_k);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 41,7$ (s, C_e), 60,3 (s, C_f), 47,4 (s, C_c), 80,9 (s, C_b), 111,92 (s, C_j), 118,9 (s, C_i), 136,5 (s, C_a), 144,2 (s, C_h), 146,6 (s, C_k), 176,8 (s, C_d), 158,2 (s, C_g).

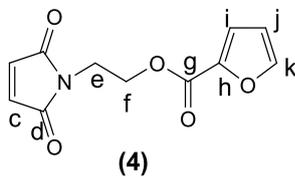


Entschützen der Maleinsäureimid-Funktionalität (4)**(2-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl-furan-2-carboxylat)**

2,589 g (10,4 mmol) **(3)** werden in 50 ml Toluol gelöst und unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Mittels einer Kühlfalle wird freigesetztes Furan kondensiert und steht für weitere Reaktionen zur Verfügung.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 400MHz, ppm): δ = 3,74 (m, 2H, H_e), 4,33 (m, 2H, H_f), 6,68 (dd, 1H, H_j), 7,04 (s, 2H, H_c), 7,19 (d, 1H, H_i), 7,95 (d, 1H, H_k).

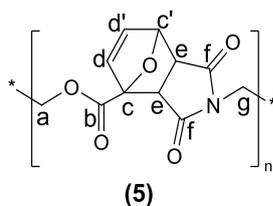
¹³C-NMR (d₆-DMSO, 100MHz, ppm): δ = 36,4 (s, C_e), 61,6 (s, C_f), 112,3 (s, C_j), 118,6 (s, C_i), 134,6 (s, C_c), 144,2 (s, C_h), 158,20 (s, C_g), 170,7 (s, C_d).

**Thermische Polymerisation (5)**

Eine Lösung von **(4)** in Toluol wird auf Raumtemperatur abkühlt. Anschließend wird bis zur Trockne im Vakuum eingeeengt.

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 2,88 (m, 2H, H_e), 3,91 (m, 2H, H_a), 4,91 (m, 2H, H_g), 5,25 (m, 1H, H_{c'}), 7,15 (dd, 1H, H_{d'}), 7,57 (d, 1H, H_d);

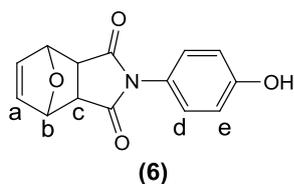
¹³C-NMR (d₆-DMSO, 100MHz, ppm): δ = 36,8 (s, C_g), 47,4 (s, C_e), 61,9 (s, C_a), 80,8 (s, C_{c'}), 88,1 (s, C_c), 134,2 (s, C_{d'}), 136,5 (s, C_d), 158,2 (s, C_b), 175,9,20 (s, C_f).



Synthese eines DIELS-ALDER-Monomers mit Phenylester-Spacer (7)**Synthese eines furangeschützten *N*-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimids (6)***(4-(4-Hydroxyphenyl)-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion)*

Es werden 2,840 g (0,017 mol) eines furangeschützten Maleinsäureanhydrids (**1**) in 50 ml trockenem Methanol suspendiert. Bei 0 °C wird tropfenweise eine Lösung aus 0,866 g (0,017 mol) 4-Aminophenol in 40 ml Ethanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 0 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende ölige, grünbraune Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (Silicagel, Ethylacetat). Es werden 2,322 g des Produktes als hellbrauner Feststoff erhalten (53 % Ausbeute).

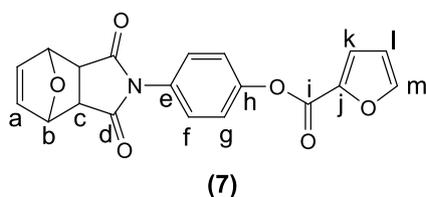
¹H-NMR (d₆-DMSO, 400MHz, ppm): δ = 1,61 (br s, 1H, OH), 3,01 (s, 2H_c), 5,39 (s, 2H_b), 6,57 (s, 2H_a), 6,90 (d, 2H_d), 7,14 (d, 2H_e).

**Anbringen der Furan-Funktionalität (7)***(4-(3,5-Dioxo-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-4-yl)phenyl-furan-2-carboxylat)*

2,322 g (9 mmol) furangeschütztes *N*-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimid (**6**) werden in 50 ml trockenem Pyridin gelöst. Bei 0 °C und unter Schutzgas werden langsam 2,08 ml (2,349 g; 18 mmol) Furan-2-carbonsäurechlorid zugetropft. Es wird 15 min bei 0 °C, dann 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 1,943 g des Reinproduktes erhalten (61 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 3,03$ (s, 2H_c), $5,40$ (s, 2H_b), $6,58$ (s, 2H , H_a), $6,61$ (dd, 1H , H_i), $7,32$ (s, 1H , H_k), $7,30 - 7,40$ (m, 4H , H_f & H_g), $7,69$ (s, 2H , H_m);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 47,5$ (s, C_c), $81,5$ (s, C_b), $112,3$ (s, C_i), $119,8$ (s, C_k), $122,3$ (s, C_g), $127,7$ (s, C_f), $129,3$ (s, C_e), $136,7$ (s, C_a), $143,7$ (s, C_j), $147,3$ (s, C_m), $150,0$ (s, C_h), $156,4$ (s, C_l), $175,2$ (s, C_d).



Synthese eines DIELS-ALDER-Monomers mit Pentylester-Spacer (9)

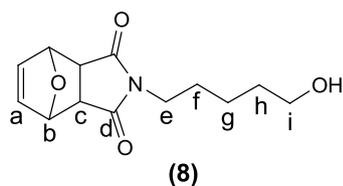
Synthese eines furangeschützten *N*-(5-Hydroxypentyl)-maleinsäureimids (8)

(4-(5-Hydroxypentyl)-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en-3,5-dion)

Es werden 2,000 g (0,012 mol) eines furangeschützten Maleinsäureanhydrids (**1**) in 50 ml trockenem Methanol suspendiert. Bei 0 °C wird tropfenweise eine Lösung aus 0,32 ml (1,238g; 0,017 mol) 5-Aminopentanol in 20 ml Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auftauen gelassen und anschließend 6 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das verbleibende gelbe Öl wird in 40 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird mehrfach mit insgesamt 200 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuumrotationsverdampfer werden 0,850 g des Produktes als gelbes viskoses Öl erhalten (28 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): $\delta = 1,28 - 1,38$ (m, 2H_g), $1,52 - 1,65$ (m, 4H , H_f & H_h), $2,83$ (dd, 2H , H_c), $3,37$ (t, 2H , H_e), $3,60$ (t, 2H , H_i), $5,27$ (dd, 2H , H_b), $6,48$ (d, 2H , H_a);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz, ppm): $\delta = 22,7$ (s, C_g), $27,2$ (s, C_h), $32,0$ (s, C_f), $38,8$ (s, C_e), $47,0$ (s, C_c), $62,5$ (s, C_i), $80,7$ (s, C_b), $136,5$ (s, C_a).



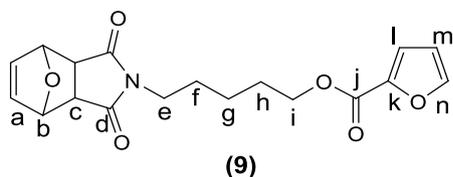
Anbringen der Furan-Funktionalität **(9)**

(5-(3,5-Dioxo-10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0.(2,6)]dec-8-en-4-yl)pentyl-furan-2-carboxylat)

0,850 g (3,4 mmol) furangeschütztes *N*-(5-Hydroxypentyl)-maleinsäureimid **(8)** werden in 40 ml trockenem Pyridin gelöst. Bei 0 °C und unter Schutzgas werden langsam 0,80 ml (0,883 g; 6,8 mmol) Furan-2-carbonsäurechlorid zugetropft. Es wird 1,5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in wenig Eiswasser gegossen und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es wird mit 250 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit 50 ml Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Chloroforms am Vakuumrotationsverdampfer wird das erhaltene Rohprodukt mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 0,140 g des reinen Produktes erhalten (12 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 1,41 (m, 2H_g), 1,63 (m, 2H_f), 1,76 (m, 2H, H_h), 2,84 (s, 2H, H_c), 3,50 (t, 2H, H_e), 4,28 (t, 2H, H_i), 5,26 (s, 2H, H_b), 6,50 (m, 3H, H_a & H_m), 7,18 (d, 1H, H_l), 7,57 (s, 2H, H_n);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz, ppm): δ = 23,1 (s, C_g), 27,2 (s, C_h), 28,2 (s, C_f), 38,68 (s, C_e), 47,4 (s, C_c), 64,7 (s, C_i), 80,9 (s, C_b), 111,8 (s, C_m), 117,8 (s, C_l), 136,5 (s, C_a), 144,7 (s, C_k), 146,2 (s, C_n), 158,8 (s, C_j), 176,3 (s, C_d).



VI.V. b) Photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisationen

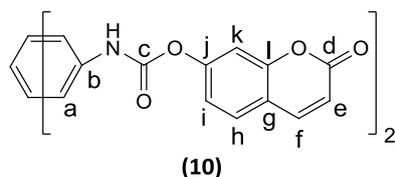
Synthese eines Biscumarins mit Phenylendicarbamat-Spacer (10) ^{nach 129}

(Bis(2-oxo-2H-chromen-7-yl)-1,4-phenylendicarbamat)

Es werden 0,584 g (3,6 mmol) 7-Hydroxycumarin und 0,288 g (1,8 mmol) Phenylendiisocyanat (PDI) in 10 ml trockenem DMF gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Aus der erhaltenen Suspension wird ein hellbrauner Feststoff abfiltriert, welcher mehrfach mit Wasser gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wird das Produkt als weißes bis hellbraunes Pulver erhalten (93 % Ausbeute).

¹H-NMR (d₆-DMSO, 400MHz, ppm): δ = 6,20 (d, 1H, H_e), 6,71 (s, 1H, H_k), 6,78 (d, 1H, H_i), 7,52 (m, 2H, H_a), 7,52 (d, 1H, H_h), 7,93 (d, 1H, H_f), 10,57 (br s, 1H, NH);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz, ppm): δ = 111,3 (s, C_g), 111,4 (s, C_i), 113,1 (m, C_e, C_k), 129,7 (s, C_h), 144,5 (s, C_f), 146,6 (s, C_a), 148,5 (s, C_b), 155,5 (s, C_l), 158,8 (s, C_c), 160,5 (s, C_j), 161,3 (s, C_d).

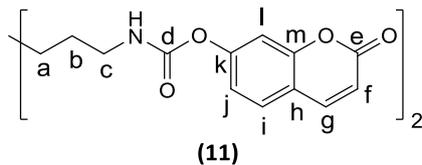


Synthese eines Biscumarins mit Hexamethyldicarbamat-Spacer (11) ^{nach 129}

(Bis(2-oxo-2H-chromen-7-yl)-hexan-1,6-diyldicarbamat)

Es werden 1,836 g (11,3 mmol) 7-Hydroxycumarin in 60 ml trockenem DMF gelöst. Die Lösung wird mit 1,00 ml (0,952 g; 5,7 mmol) Hexamethyldiisocyanat (HDI) versetzt. Mit aufgesetztem Trockenrohr wird 3 h bei 40 °C intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird von der erhaltenen Suspension über eine Fritte ein hellgelber Feststoff abgetrennt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol wird ein weißer Feststoff als reines Produkt erhalten (69 % Ausbeute).

¹H-NMR (d₆-DMSO, 400MHz, ppm): δ = 1,34 (m, 2H, H_a), 1,50 (m, 2H, H_b), 3,085 (dt, 2H, H_c), 6,44 (d, 1H, H_f), 7,13 (d, 1H, H_j), 7,21 (s, 1H, H_i), 7,72 (d, 1H, H_i), 8,06 (d, 1H, H_g).



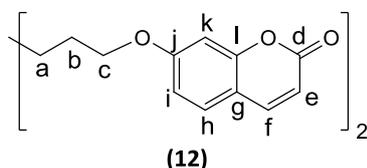
Synthese eines Biscumarins mit Hexamethylen-diether-Spacer (12)

(7,7'-(Hexan-1,6-diylbis(oxy))bis(2H-chromen-2-on))

Es werden 5,000 g (30,8 mmol) 7-Hydroxycumarin in 70 ml trockenem Aceton gelöst. Anschließend werden 8,524 g (61,7 mmol) K_2CO_3 zugegeben und intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension werden bei 50 °C 2,33 ml (3,757 g; 15,4 mmol) 1,6-Dibromhexan in 30 ml trockenem Aceton via Tropftrichter langsam zugetropft und im Anschluss unter intensivem Rühren 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird überschüssiges K_2CO_3 abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene zitronengelbe pulverige Rohprodukt wird mehrfach aus Ethanol umkristallisiert bis das reine Produkt als weißes kristallines Pulver verbleibt (35 % Ausbeute).

1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz, ppm): δ = 1,57 (m, 2H, H_a), 1,87 (tt, 2H, H_b), 4,04 (t, 2H, H_c), 6,24 (d, 1H, H_e), 6,80 (d, 1H, H_k), 6,85 (d, 1H, H_i), 7,36 (d, 1H, H_h), 7,63 (d, 1H, H_f);

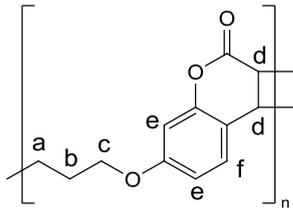
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz, ppm): δ = 25,7 (s, C_a), 28,9 (s, C_b), 68,4 (s, C_c), 101,3 (s, C_k), 112,4 (s, C_i), 113,0 (s, C_g), 115,0 (s, C_e), 128,7 (s, C_h), 143,5 (s, C_f), 159,3 (s, C_l), 161,3 (s, C_j), 162,3 (s, C_d).



Photochemisch-kontrollierte reversible Polymerisationen des Biscumarins (12)

Ein Quarzglasgefäß wird mit einer 10 mM Lösung des Biscumarins (**12**) in Chloroform gefüllt. Das verschlossene Quarzglasgefäß wird unter Rühren für die jeweilig angegebene Zeit mit UVA-Strahlung (366 nm) bzw. UVC-Strahlung (254 nm) mittels einer UV-Handlampe (Firma Benda, Typ NU-6 KL) bestrahlt. Nach vollzogener Behandlung wird das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer entfernt.

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ = 1,55 (m, 2H, H_a), 1,85 (m, 2H, H_b), 3,90 (m, 1H, H_d „Kopf-Schwanz“), 4,05 (m, 4H, H_c + H_d „Kopf-Kopf“), 4,15 (m, 1H, H_d „Kopf-Schwanz“), 6,85 (m, 2H, H_e), 7,35 (d, 1H, H_f).



Kapitel VII Reversible Polymere an Oberflächen

Bereits in Kapitel VI.I werden literaturbekannte reversible Polymersysteme vorgestellt. Diese von Vansco et al. 34 und Graig et al. 33 beschriebenen Polymersysteme stellen auf Wasserstoffbrückenbindungen basierende nichtkovalent-gebundene Systeme dar.

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Synthese von Polymeren beschrieben, welche anders als die Systeme von Vansco und Graig durch die Bildung von kovalenten Bindungen der Monomere aufgebaut werden. Anschließend werden die synthetisierten Polymersysteme auf reversibles Verhalten untersucht.

VII.I Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Maleimid- und Furan-Oberflächen

Eine Anbindung von Molekülen an Oberflächen unter Verwendung einer *DIELS-ALDER*-Reaktion ist bereits in der Literatur bekannt. So nutzten Dirlam et al. Furan-funktionalisierte Oberflächen um eine perfluorierte Verbindung abzubinden und so den hydrophilen Charakter der Oberfläche in hydrophil zu wechseln.⁹⁶ Zhang et al. nutzten eine *DIELS-ALDER*-Reaktion zwischen Furan- und Maleimid-funktionalisierten Glassubstraten um diese zu verbinden.⁷⁹

In dieser Arbeit werden erstmals Maleimid- sowie Furan-funktionalisierte Oberflächen genutzt um eine Anbindung eines *DIELS-ALDER*-Polymers zu erreichen, welches aus Maleimid-Furan-Wiederholungseinheiten aufgebaut ist. Bereits unter Kapitel VI wurde ein derartiges *DIELS-ALDER*-Polymer vorgestellt. Analog zur *DIELS-ALDER*-Reaktion von Furan- und Maleimid-Gruppen zwischen einzelnen Monomeren kann eine *DIELS-ALDER*-Reaktion von Furan-Gruppen der Monomere (bzw. Polymere) mit Maleimid- bzw. Furan-Gruppen (Abb. 79, Abb. 80) an einer entsprechenden Oberfläche eintreten.

Zum Anbinden des *DIELS-ALDER*-Polymers nach dem Schema in Abb. 79 werden Maleimid-funktionalisierte PDMS-Substrate (siehe Kapitel IV) mit dem furangeschützten Monomeren bei 130 °C temperiert. Nach anschließendem Abkühlen und Reinigen sollten Polymere an den Maleimid-Gruppen durch einer „Grafting-from“-Polymerisation an die Oberfläche gebunden sein.

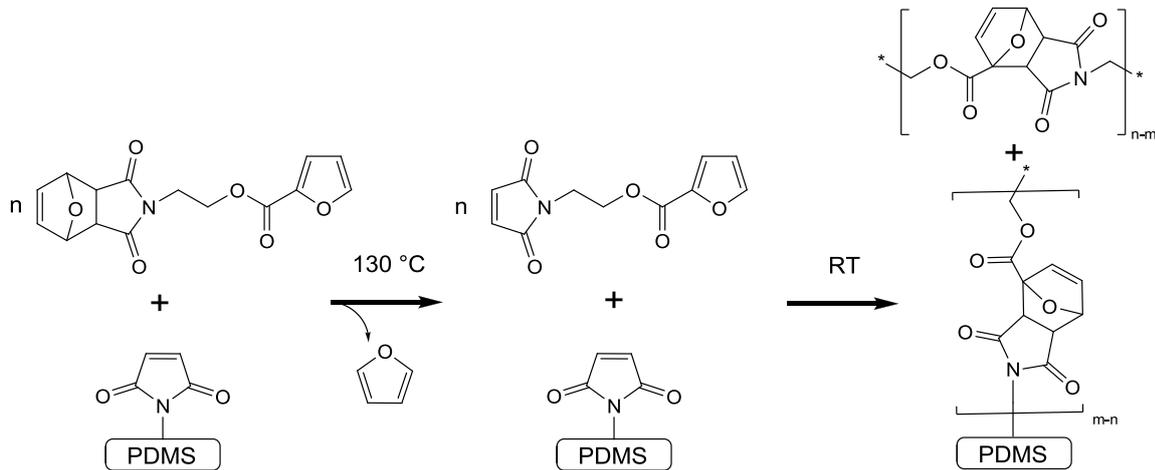


Abb. 79 Schema der thermisch-kontrollierten Polymerisation eines *DIELS-ALDER*-Polymers an Maleimid-funktionalisierten Oberflächen

Analog dem Anbinden eines *DIELS-ALDER*-Polymers an Maleimid-Oberflächen wird ein Anbinden des Polymersystems an Furan-funktionalisierte Oberflächen untersucht (siehe Abb. 80).

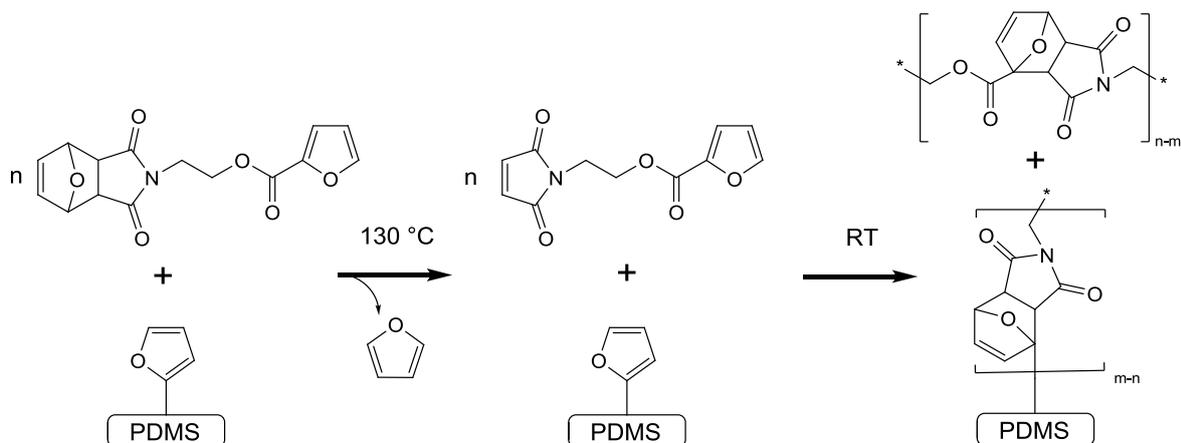


Abb. 80 Schema der thermisch-kontrollierten Polymerisation eines *DIELS-ALDER*-Polymers an Furan-funktionalisierten Oberflächen

Das Anbinden des *DIELS-ALDER*-Polymers wird hierfür an unterschiedliche Furan-funktionalisierte Oberflächen (siehe Kapitel V) untersucht. Zur Anbindung des reversiblen Polymersystems werden analog zur Anbindung an Maleimid-Oberflächen die entsprechenden Furan-Oberflächen mit furangeschützten Monomereinheiten bei 130 °C temperiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe Abb. 80).

VII.1. a) ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung

Aufgrund der Oberflächensensitivität der ATR-IR-Spektroskopie kann diese Methode verwendet werden um eine Anlagerung des reversiblen Polymersystems via *DIELS-ALDER*-Reaktion an Maleimid- bzw. Furan-funktionalisierte Substrate zu untersuchen. Eine Anlagerung des Polymersystems an die jeweilige Oberfläche führt dazu, dass zusätzlich zu den vorhandenen Gruppen weitere Maleimid- und Furan-Gruppen an der Oberfläche lokalisiert werden. Hierdurch ist eine deutliche Signalzunahme der zugehörigen ATR-IR-Banden im Bereich 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} zu erwarten.

In Abb. 81 sind die aufgenommenen ATR-IR-Spektren für Furan-beschichtete Oberflächen vor und nach einer Behandlung mit dem reversiblen Polymersystem dargestellt.

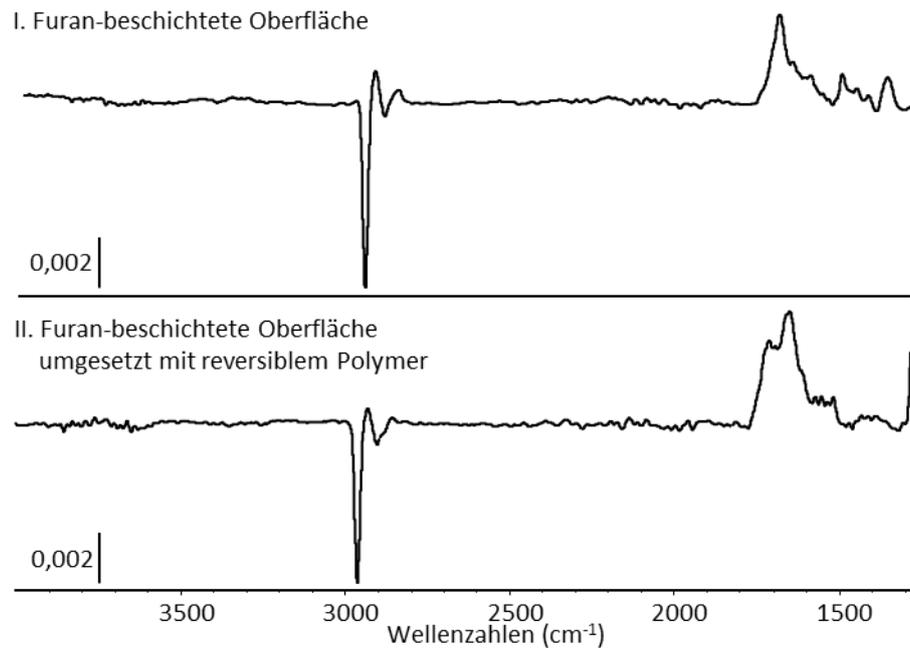


Abb. 81 Vergleich der ATR-IR-Differenzspektren einer Furan-beschichteten Oberfläche vor (oben; I.) und nach (unten; II.) Umsetzung mit dem reversiblen *DIELS-ALDER*-Polymersystem

Ein Vergleich der Spektren in Abb. 81 für Furan-Oberflächen zeigt nach der Behandlung eine Änderung der Banden. So ist neben der für die Carbonylgruppe charakteristischen Bande bei 1711 cm⁻¹ eine neue Bande bei kleinerer Wellenzahl sichtbar. Diese könnte als Indiz für eine Anlagerung gesehen werden. Jedoch wird eine generelle Intensitätszunahme im relevanten Bereich von 1800 cm⁻¹ bis 1400 cm⁻¹ nicht beobachtet. Daher kann eine erfolgreiche Anlagerung des reversiblen Polymersystems an Furan-funktionalisierte Oberflächen nicht nachgewiesen werden.

In Abb. 82 sind die ATR-IR-Spektren für Maleimid-funktionalisierte Oberflächen, sowie nach einer Behandlung mit dem reversiblen Polymersystem dargestellt.

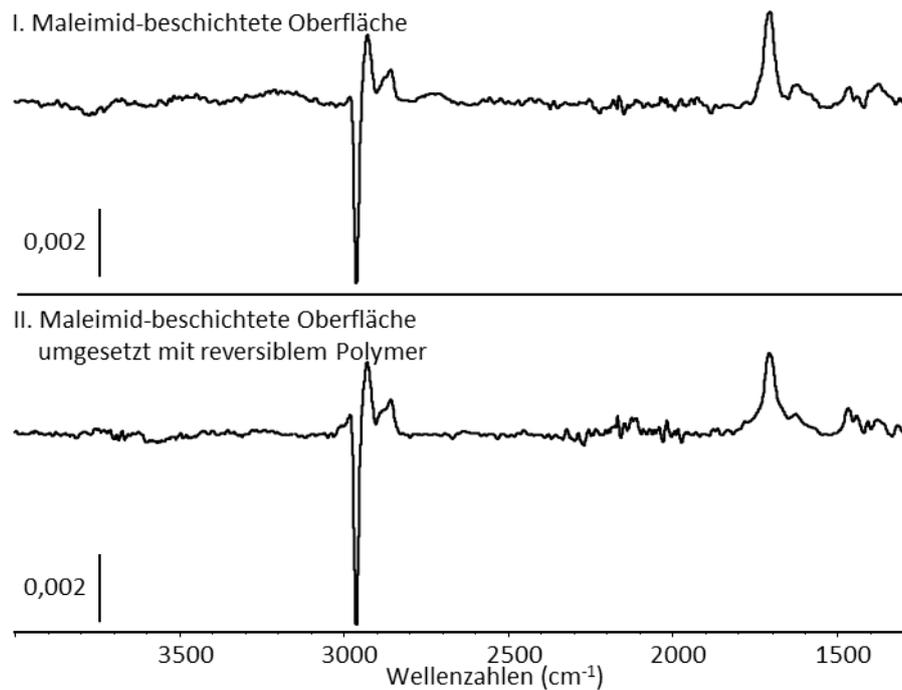


Abb. 82 Vergleich der ATR-IR-Differenzspektren einer Maleimid-beschichteten Oberfläche vor (oben; I.) und nach (unten; II.) Umsetzung mit dem reversiblen *DIELS-ALDER*-Polymersystem

Ein Vergleich der Spektren vor bzw. nach der Behandlung zeigt keine augenfälligen Unterschiede auf. Eine erwartete Intensitätszunahme der Signale zwischen 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} wird nicht beobachtet. Daher kann analog der Furan-funktionalisierten Oberflächen eine Anbindung des reversiblen Polymersystems an die untersuchten Maleimid-Oberflächen nicht erfolgreich nachgewiesen werden.

VII.II Zusammenfassung

Es wurden Furan- sowie Maleimid-funktionalisierte Oberflächen mit einem reversiblen Polymersystem behandelt um erstmals derartig funktionalisierte Oberflächen auf ihre Eignung zur Anbindung eines Polymersystems via *DIELS-ALDER*-Reaktion zu testen.

Hierfür wurden die Substrate mit dem Monomer auf 130 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur gelagert. Nach einer derartigen Behandlung zeigt sich nicht die erwartete Intensitätszunahme im Bereich von zwischen 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} in den ATR-IR-Spektren. Daher kann eine Anbindung des Polymersystems via *DIELS-ALDER*-Reaktion weder von Furan- noch für Maleimid-funktionalisierte Oberflächen erfolgreich nachgewiesen werden.

Als Grund hierfür kann eine Polymerisation der *DIELS-ALDER*-Monomere in der Volumenphase zum entsprechenden *DIELS-ALDER*-Polymer oder eine Cyclisierung zu niedermolekularen Produkten herangezogen werden, da diese einer erfolgreichen Anlagerung der Monomere an die Oberflächen entgegenwirken.

VII.III *Anbinden von Biscumarinen an Cumarin-Oberflächen*

In der Literatur sind unterschiedlichste Untersuchungen bekannt welche an Cumarin-funktionalisierte Substrate durchgeführt wurden. So können Substrate über Cumarin-Gruppen photovernetzt werden,^{132,133} oder Gastmoleküle aus mesoporösem Silica photokontrolliert freigesetzt werden.¹³⁴

In dieser Arbeit werden erstmals Cumarin-funktionalisierte Oberflächen auf ihre Eignung zur Anbindung von Biscumarin-basierten Polymeren untersucht.

Eine derartige Anbindung von Biscumarinen an Cumarin-Oberflächen kann analog einer Polymerisation der Monomere zum Polymer mittels UV-Bestrahlung kontrolliert werden (siehe Abb. 83).

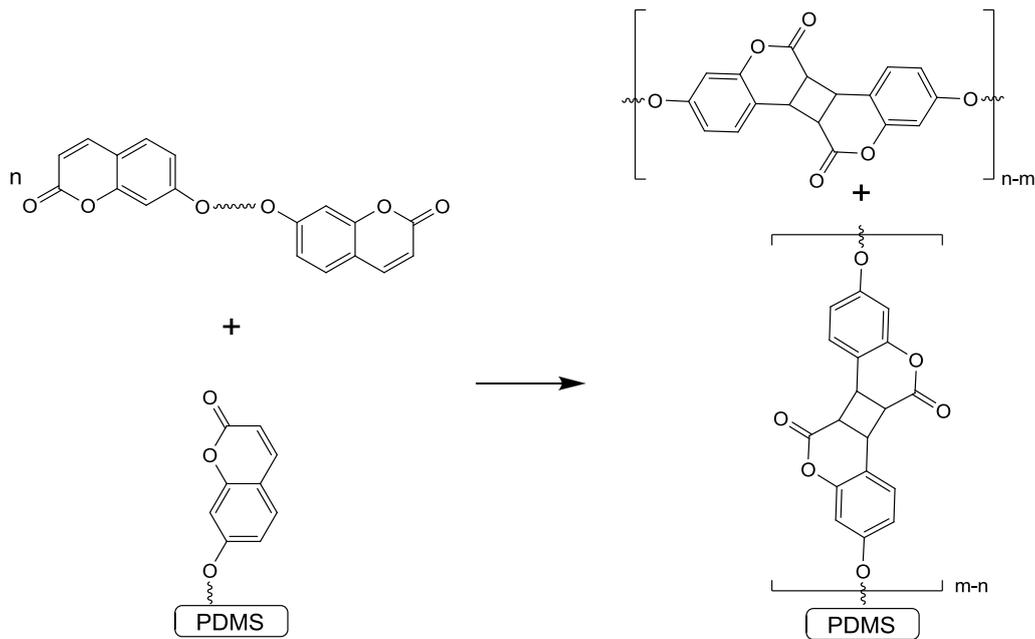


Abb. 83 Schema der photochemisch-kontrollierten Polymerisation von Biscumarinen an Cumarin-funktionalisierte Oberflächen

Für die Untersuchung einer derartigen Anbindung werden Cumarin-funktionalisierte Oberflächen hergestellt (siehe Kapitel VIII). Anschließend werden diese Substrate mit einer Lösung von Biscumarin-Monomer in Aceton (siehe Kapitel VI.IV97) behandelt. Zur Polymerisation werden Substrat und Lösung gleichermaßen einer UV-Strahlungsquelle ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ausgesetzt.

VII.III. a) ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung

Eine erfolgte Anlagerung des polymeren Systems an eine Cumarin-funktionalisierte Oberfläche führt zu einer Zunahme an Cumarin-Gruppen an dieser Oberfläche. Es wird erwartet, dass sich diese Tatsache im resultierenden ATR-IR-Spektrum in einer Zunahme der entsprechenden Signalintensität im Bereich 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} widerspiegelt. Weiter wird durch eine Dimerisierung von Cumarin-Gruppen der Monomere mit denen der Oberfläche cyclobutanartige Strukturen erzeugt. Diese sollten im ATR-IR-Spektrum charakteristische Banden im Bereich zwischen 2950 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} verursachen.

In Abb. 84 sind die entsprechenden ATR-IR-Spektren einer Cumarin-beschichteten Oberfläche vor (Abb. 84 I.) sowie nach der Behandlung mit Biscumarin bei Bestrahlung mit $\lambda = 366 \text{ nm}$ (Abb. 84 II.) dargestellt.

Ein Vergleich der Spektren zeigt das Erscheinen von Banden bei um 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} . Dies ist ein Indiz für eine erfolgte Dimerisierung von Cumarin-Gruppen. Im Bereich 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} wird eine Zunahme der Signalintensität nicht beobachtet. Anstelle dessen ist eine Veränderung der Banden erkennbar.

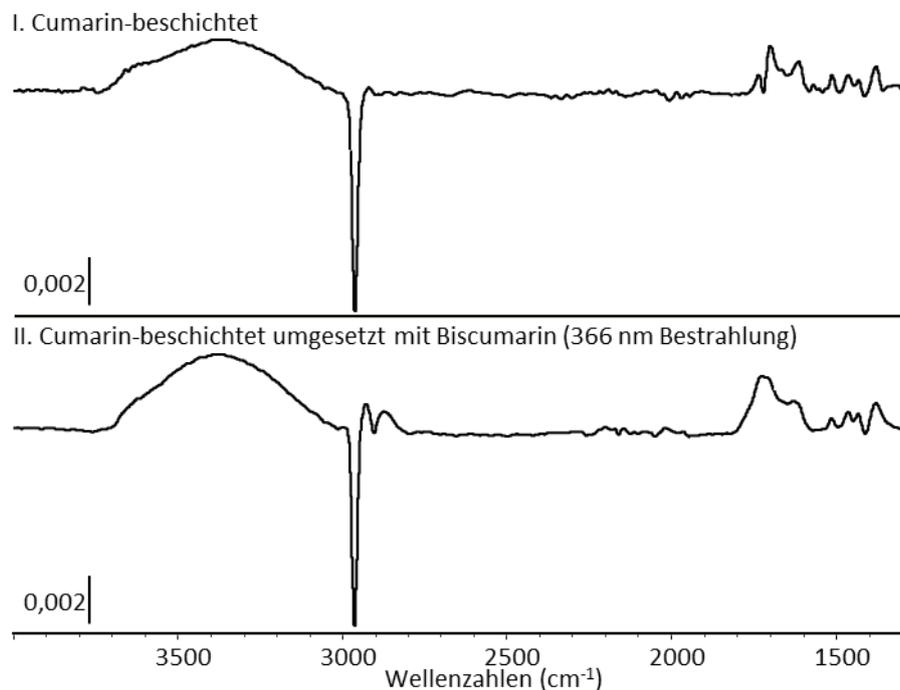


Abb. 84 Vergleich der ATR-IR-Differenzspektren einer Cumarin-beschichteten Oberfläche vor (oben; I.) und nach (unten; II.) Umsetzung mit Biscumarin bei gleichzeitiger UVA-Bestrahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

Das Ausbleiben einer Signalzunahme zwischen 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} kann als Indiz einer nicht erfolgten Anbindung des Polymersystems an die Oberflächen gedeutet werden. Gleichzeitig weisen das Erscheinen der charakteristischen Banden 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} für aliphatische Strukturen und die Änderung der Banden zwischen 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} auf Cumarindimerisierungen an den Oberflächen hin.

Eine wahrscheinliche Erklärung dieser gefundenen Ergebnisse stellt die Dimerisierung der Cumarin-Gruppen an den Oberflächen untereinander dar. Eine derartige Dimerisierung wird durch die relative Nähe der oberflächengebundenen Cumarin-Gruppen begünstigt. Da diese Reaktion jedoch als Konkurrenzreaktion zur Dimerisierung zwischen Oberflächen- und Monomer-Cumaringruppen wirkt, wird die gewünschte Anbindung der Monomere an die Oberfläche unterdrückt.

VII.IV Zusammenfassung

Ein Vergleich von unbehandelten Cumarin-Oberflächen mit Cumarin-Oberflächen, welche unter UVA-Strahlung mit Biscumarin-Lösungen behandelt wurden, zeigt nicht die erwartete Signalzunahme der relevanten Banden im Bereich zwischen 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} . Daher kann eine Anbindung des polymeren Systems an die Oberflächen nicht nachgewiesen werden.

Als Grund hierfür kann eine Polymerisation der Biscumarine in Lösung bei gleichzeitiger Dimerisierung der oberflächengebundenen Cumarin-Gruppen angesehen werden. Da beide Reaktionen als Konkurrenzreaktionen zur gewünschten Reaktion zwischen oberflächengebundenen und Monomer-Cumaringruppen fungieren, wird die Anbindung der Biscumarine an Cumarin-funktionalisierte Oberflächen unterdrückt.

VII.V Experimenteller Teil

VII.V. a) Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Maleimid-Oberflächen

Ein Maleimid-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von Monomer **(3)** in DMSO gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird für 24 h bei 130 °C temperiert und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird das Substrat mit DMSO gewaschen, zwei Mal mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt sowie unter Vakuum getrocknet.

VII.V. b) Anbinden von DIELS-ALDER-AB-Polymeren an Furan-Oberflächen

Ein Furan-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von Monomer **(3)** in DMSO gegeben. Das verschlossene Probengefäß für 24 h bei 130 °C temperiert und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird das Substrat mit DMSO gewaschen, zwei Mal mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt sowie unter Vakuum getrocknet.

VII.V. c) Anbinden von Biscumarin an Cumarin-Oberflächen

Ein Cumarin-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird in ein Quarzglasgefäß mit einer 10 mM Lösung von Biscumarin **(10)** in Chloroform gegeben. Das verschlossene Quarzglasgefäß für die jeweilig angegebene Zeit mit einer UV-Handlampe (Firma Benda, Typ NU-6 KL) bestrahlt. Anschließend wird das Substrat mit Chloroform gewaschen, mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt sowie unter Vakuum getrocknet.

Kapitel VIII Photoaktive Oberflächen

VIII.1 Hintergrund und Motivation Cumarin-funktionalisierter Oberflächen

Bereits in Kapitel VI.IV wurde gezeigt, dass zwei Cumarin-Moleküle unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung reversibel dimerisieren. Hierbei stellt die Kontaktstelle der Moleküle ein Cyclobutanring dar (siehe Abb. 85), welcher durch eine [2+2]-Cycloaddition ausgebildet wird. Es wurde eine Vielzahl an Arbeiten in homogener Lösung publiziert,^{132,135} aber auch in Polymermatrices und dünnen Polymerfilmen.^{128,129,130,136}

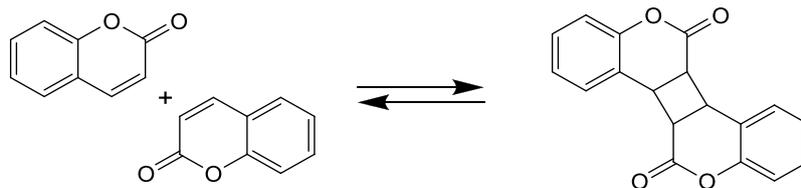


Abb. 85 Allgemeines Schema der Dimerisierung zweier Cumarin-Moleküle^{nach 105}

Mit einem thiofunktionalisiertem Cumarin-Derivat berichteten Fox et al. im Jahre 1997 zum ersten Mal über die Möglichkeit Cumarin als Monolagen auf Goldoberflächen aufzubringen.³⁵ Da dieses thiolbasierte Cumarin-Derivat auf Gold beschränkt ist wurde das Prinzip auf weitere Systeme übertragen, wobei funktionalisierte Alkylsilan-Beschichtungen auf verschiedenen Siliziumoxid-Oberflächen am meisten untersucht wurden.^{40,137} In Abb. 86 ist schematisch die Beschichtung eines Siliziumoxidsubstrates wiedergegeben.

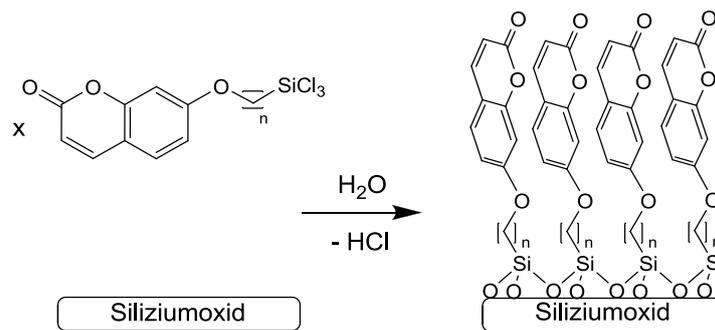


Abb. 86 Beschichtung eines Siliziumsubstrates mit einer Cumarin-funktionalisierten Monolage

Derartige Cumarin-beschichtete Oberflächen stellen photoaktive Oberflächen dar. Durch Belichtung mit spezifischen Wellenlängen (> 300 nm bzw. < 300 nm) werden sowohl Dimerisierung als auch Rückreaktion forciert. Es kann somit kontrolliert zwischen „freien“ Cumarin-Gruppen und deren Dimeren geschaltet werden (siehe Abb. 87).

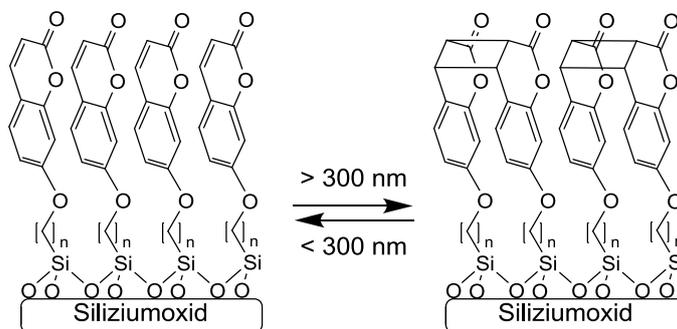


Abb. 87 Reversibles Schalten einer Cumarin-beschichteten Oberfläche durch Bestrahlung ^{nach 40}

Alle beschriebenen Systeme verwenden zur Funktionalisierung der Oberflächen stets Cumarin-Derivate, welche über langkettige Alkyl-Spacer mit oberflächensensitiven Gruppen ausgestattet sind. Diese Verbindungen erfordern mehrstufige Synthesen und sind daher aufwendig herzustellen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Oberflächenfunktionalisierung mit Cumarin-Gruppen verfolgt daher einen anderen Ansatz. Erstmals werden Isocyanat-funktionalisierte

Oberflächen zur Anbindung der Cumarin-Gruppen untersucht. Derartig kovalent angebundene Cumarin-Gruppen werden anschließend ultraviolettem Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ausgesetzt und hinsichtlich einer Dimerisierung der Cumarine analysiert.

VIII.II *Synthese Cumarin-funktionalisierter PDMS-Oberflächen*

VIII.II. a) *Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen mit Cumarin-Gruppen*

Wie bereits in Kapitel III.I. c) ausführlich diskutiert, können hydrophile Oberflächen unmittelbar nach einer Sauerstoffplasma-Aktivierung mit Phenylendiisocyanat (PDI) behandelt werden. Hierbei wird eine der beiden Isocyanat-Gruppen des PDI an die Oberfläche angebunden (Abb. 88). Aufgrund des starren aromatischen Ringes im PDI verbleibt stets eine Isocyanat-Funktion, welche ungebunden für weitere Reaktionen zur Verfügung steht.⁷⁶

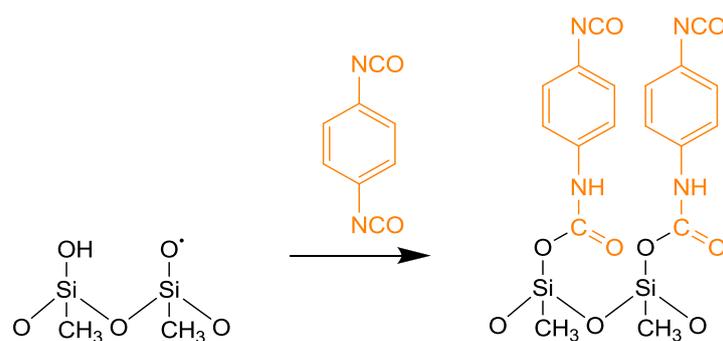


Abb. 88 Schema der Funktionalisierung von PDMS mit Isocyanat-Gruppen

Durch ihre Reaktivität können Isocyanat-Funktionen zur kovalenten Anbindung verschiedenster Amino- bzw. Hydroxyl-terminierter Verbindungen genutzt werden. In Abb. 89 ist schematisch eine kovalente Anbindung von Hydroxyl- bzw. Amino-terminierten Cumarin-Derivaten wiedergegeben.

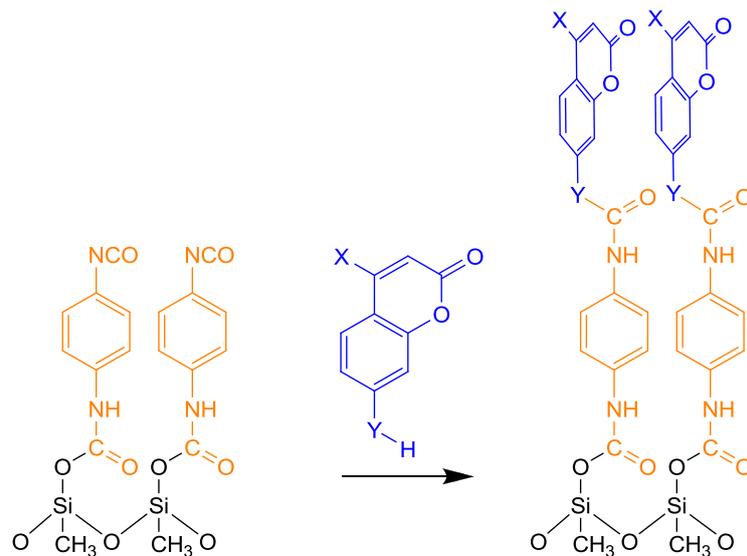


Abb. 89 Schema der Funktionalisierung von PDMS mit Hydroxyl- bzw. Amino-terminierten Cumarin-Derivaten ($X = \text{H}, \text{CH}_3$; $Y = \text{O}, \text{NH}$)

Es ist somit möglich unterschiedliche Cumarin-Derivate an Oberflächen anzubinden. In Tab. 6 sind mögliche Cumarin-Derivate aufgeführt.

Cumarin-Derivat	Synonym	λ_{max}
7-Amino-4-methylcumarin	Cumarin-4	372 nm
7-Hydroxy-4-methylcumarin	Cumarin-120	354 nm
7-Hydroxycumarin	Umbelliferone	322 nm

Tab. 6 Aufstellung häufig verwendeter Cumarin-Derivate und zugehörige Absorptionsmaxima^{138,139,133}

VIII.II. b) Allgemeine Bemerkung zur Wahl des Lösungsmittels

Wie bereits in Kapitel II.II. c) ausführlich diskutiert, ist es für die Beschichtung von PDMS-Oberflächen erforderlich nichtquellende Lösungsmittel einzusetzen um das Eindringen der Beschichtungsreagenzien in das Polymernetzwerk zu vermindern. Gleichzeitig muss beim

verwendeten Lösungsmittel gewährleistet sein, dass die verwendeten Beschichtungsreagenzien mit dem Lösungsmittel als homogene Lösung vorliegen sowie dass die reaktiven Komponenten nicht negativ beeinflusst werden.

Wasserfreies Aceton erweist sich als ein geeignetes Lösungsmittel, da PDMS nicht gequollen wird, jedoch die eingesetzten Cumarin-Derivate homogen löst. Nach einer erfolgten Behandlung des Substrates mit der Lösung und Reinigungsschritten kann das Aceton im Vakuum schnell entfernt werden. Ferner stellt Aceton ein Lösungsmittel mit mäßigem Gesundheitsgefährdungspotential dar, wodurch bei sämtlichen Durchführungen das Gefährdungspotential gering ist.

VIII.II. c) Photochemie von Cumarin-funktionalisierten PDMS-Oberflächen

Seit langem ist bekannt, dass mittels ultravioletten Lichts eine Dimerisierung zwischen zwei Cumarin-Molekülen hervorgerufen wird.¹²⁶ Dieser Prozess ist nicht auf homogene Lösungen^{132,135} beschränkt. Eine Dimerisierung kann ebenfalls innerhalb einer Matrix, z.B. in einem polymeren Netzwerk, oder an Grenzflächen erfolgen.^{128,129,130,136}

Für die Dimerisierung zweier Cumarin-Moleküle ist stets Grundvoraussetzung, dass sich diese in enger räumlicher Nähe zueinander befinden.⁴⁰ Weiterhin ist für die eingesetzte Strahlung eine Wellenlänge oberhalb 300 nm notwendig.¹⁰⁵ Sind beide Bedingungen erfüllt erfolgt eine [2+2]-Cycloaddition der C,C-Doppelbindungen der Cumarin-Moleküle. Diese führt zur Ausbildung eines neuen Cyclobutanringes, welcher die Bindungsstelle beider Moleküle darstellt (Abb. 90)

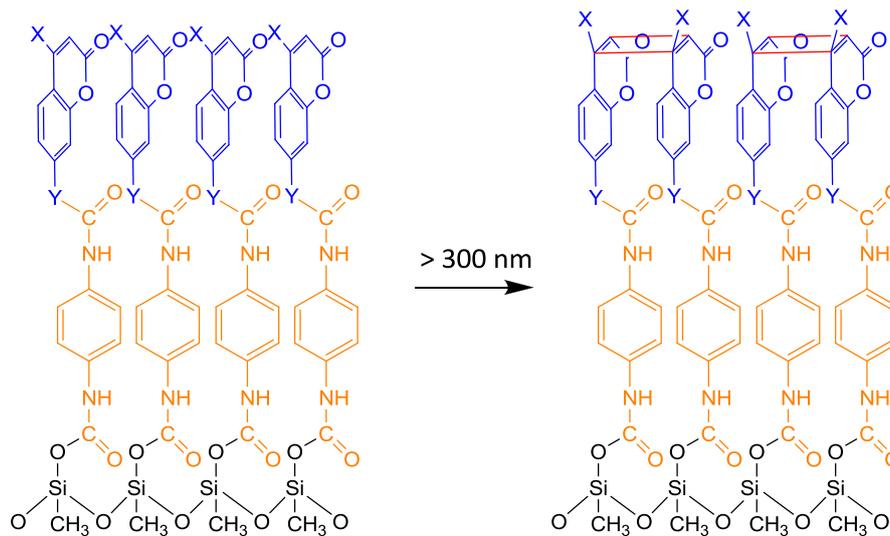


Abb. 90 Schema der Dimerisierung zweier oberflächengebundener Cumarin-Derivate, der neugebildete Cyclobutanring ist rot dargestellt (X = H, CH₃; Y = O, NH)

VIII.II. d) ATR-IR-spektroskopische Charakterisierung photoaktiver Cumarin-Beschichtungen

Bildung von oberflächengebundenen Cumarin-Dimeren

Infolge der Dimerisierung zweier Cumarin-Gruppen wird eine cyclobutanartige Struktur im Dimer generiert. Derartige Strukturen rufen im ATR-IR-Spektrum charakteristische Banden im Bereich zwischen 2950 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} hervor. Diese Banden können daher als Marker für die Bildung von Cumarin-Dimeren herangezogen werden (vgl. Kapitel VII.III. a) .

In Abb. 91 sind die ATR-IR-Spektren des oberflächengebundenen Cumarinderivats Cumarin-120 dargestellt (I.). Anschließend wird das Substrat 1 h bzw. 20 h UVA-Strahlung ($\lambda = 366\text{ nm}$) ausgesetzt und die entsprechenden ATR-IR-Spektren aufgenommen (II. und III.). Ein Vergleich dieser Spektren zeigt auf, dass mit zunehmender Belichtungszeit Banden bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} erscheinen. Da diese Banden charakteristisch für aliphatische Strukturen sind und als Marker für die cyclobutanartige Struktur innerhalb der Cumarin-Dimere angesehen werden, kann aus deren Erscheinen eine Bildung der Cyclobutanstruktur geschlussfolgert werden. Somit kann dies auch als Zeichen für eine erfolgreiche Dimerisierung von oberflächengebundenen Cumarin-Gruppen angesehen werden.

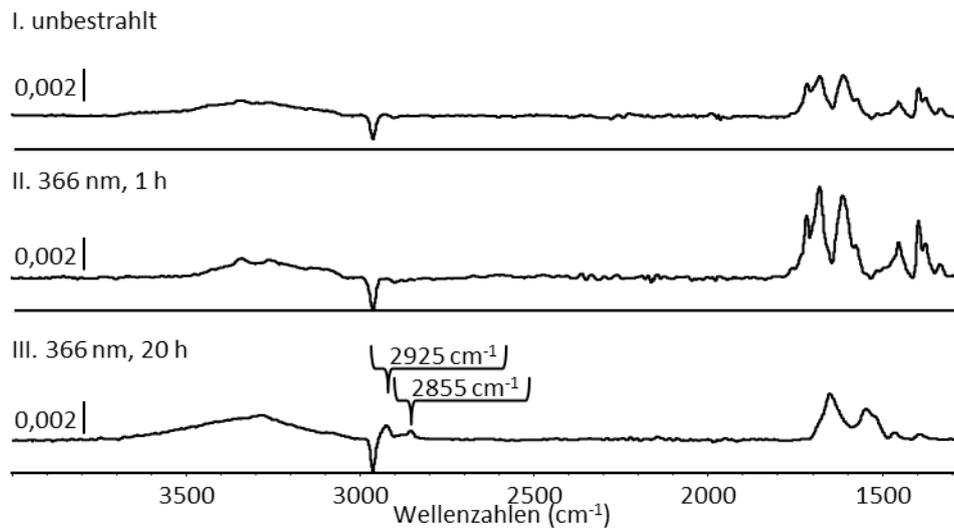


Abb. 91 ATR-IR-Differenzspektren zur Auswirkung von UV-Strahlung auf mit Cumarin-120 modifizierte PDMS-Oberflächen (I. unbestrahlt; II. bestrahlt mit 366 nm 1 h; III. bestrahlt mit 366 nm 20 h)

Analog der Untersuchung an oberflächengebundenen Cumarin-120 wird eine Untersuchung an dem oberflächengebundenen Cumarinderivat Cumarin-4 durchgeführt. Hierfür wird das beschichtete Substrat jeweils 1 h bzw. 20 h UVA-Strahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ausgesetzt. Ein Vergleich der entsprechenden ATR-IR-Spektren in Abb. 92 zeigt, dass mit zunehmender Belichtungszeit Banden bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} erscheinen. Analog der oben geführten Diskussion für Cumarin-120 kann das Erscheinen dieser charakteristischen Banden als Zeichen für die Ausbildung einer cyclobutanartigen Struktur gesehen werden. Diese kann erneut als Indiz für eine erfolgreiche Dimerisierung von oberflächengebundenen Cumarin-Gruppen angesehen werden.

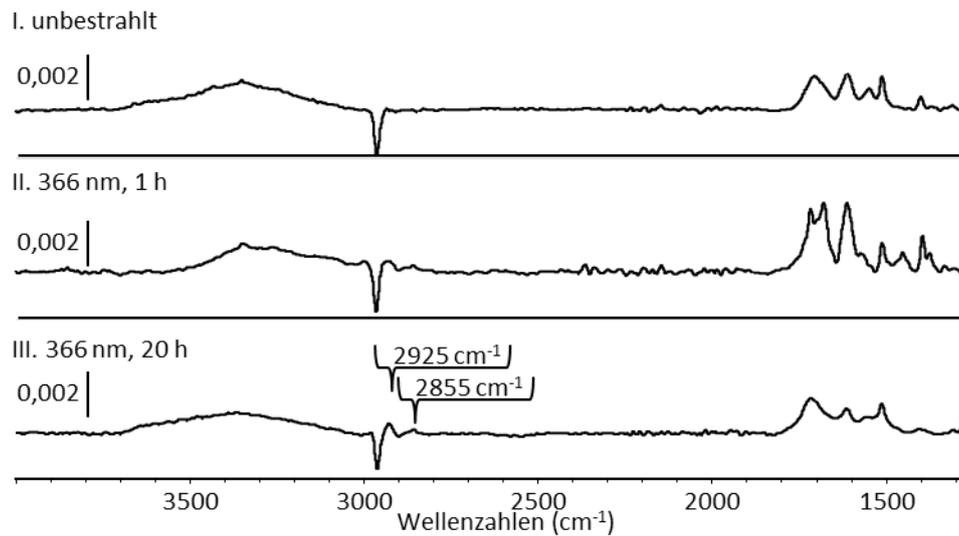


Abb. 92 ATR-IR-Differenzspektren zur Auswirkung von UV-Strahlung auf mit Cumarin-4 modifizierte PDMS-Oberflächen (I. unbestrahlt; II. bestrahlt mit 366 nm 1 h; III. bestrahlt mit 366 nm 20 h)

Spaltung von oberflächengebundenen Cumarin-Dimeren

Während eine Bestrahlung mit Licht des UVA-Bereiches zu einer Dimerisierung von Cumarin-Gruppen führt ist eine Dimerspaltung bei der Belichtung mit UVC literaturbekannt.⁴⁰

Da bei einer Spaltung der Dimere in je zwei Cumarin-Gruppen die cyclobutanartige Struktur zerstört wird kann gleich der Argumentation für den Dimer-Nachweis über das Erscheinen von charakteristischen ATR-IR-Banden deren Verschwinden als Indiz für eine Dimerspaltung herangezogen werden. Auch steht zu erwarten, dass bei einer vollständigen Spaltung aller Dimere das entsprechende ATR-IR-Spektrum dem Spektrum der unbestrahlten Oberfläche mit freien Cumarin-Gruppen ähnelt.

Zur Untersuchung einer UVC-induzierten Spaltung von oberflächengebundenen Cumarin-Dimeren wurde entsprechende Dimer-funktionalisierte Oberfläche 5 h einer Strahlung von $\lambda = 254 \text{ nm}$ ausgesetzt und anschließend das ATR-IR-Spektrum aufgenommen.

In Abb. 93 ist neben dem initialen ATR-IR-Spektrum der unbestrahlten Oberfläche mit Cumarin-120 (I.) und den bereits oben diskutierten Spektren nach erfolgter UVA-Bestrahlung (II. und III.) das Spektrum nach erfolgter UVC-Bestrahlung (IV.) abgebildet. Eine Betrachtung

der Spektren zeigt, dass die charakteristischen Banden bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} nach erfolgter UVC-Bestrahlung verschwinden (Abb. 93 IV.). Dies zeigt ein Verschwinden der Cyclobutanstruktur an der Oberfläche an. Jedoch ist im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} eine drastische Veränderung der Banden erkennbar. Anders als die Spektren der unbestrahlten Oberfläche und die der UVA-bestrahlten Oberflächen ist nach erfolgter UVC-Bestrahlung eine einzelne Bande bei 1717 cm^{-1} zu erkennen.

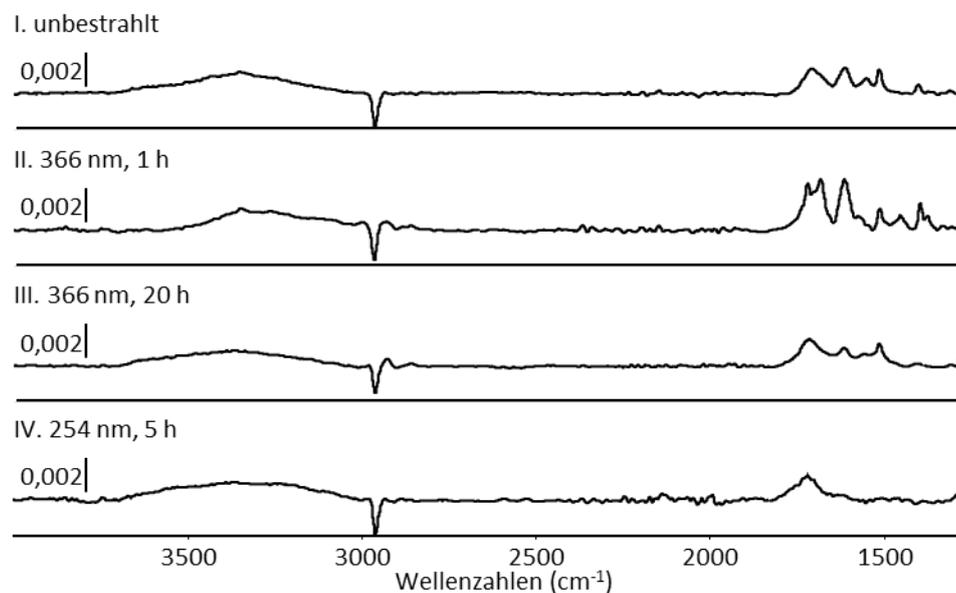


Abb. 93 ATR-IR-Differenzspektren zur Auswirkung von UV-Strahlung auf mit Cumarin-120 modifizierte PDMS-Oberflächen (I. unbestrahlt; II. bestrahlt mit 366 nm 1 h; III. bestrahlt mit 366 nm 20 h; IV. bestrahlt mit 254 nm 5 h)

Analog der mit Cumarin-120 beschichteten Oberflächen wird zur weiteren Untersuchung einer UVC-induzierten Dimerspaltung eine Dimer-funktionalisierte Oberfläche basierend auf Cumarin-4 einer Strahlung von $\lambda = 254\text{ nm}$ ausgesetzt und anschließend das zugehörige ATR-IR-Spektrum aufgenommen

In Abb. 94 sind das initiale Spektrum der unbestrahlten Oberfläche mit Cumarin-4 (I.) und den bereits oben diskutierten Spektren nach erfolgter UVA-Bestrahlung (II. und III.) das Spektrum nach erfolgter UVC-Bestrahlung (IV.) abgebildet. Ein Vergleich dieser Spektren zeigt gleich der Diskussion oben nach erfolgter UVC-Bestrahlung ein Verschwinden der charakteristischen Banden bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} . Weiterhin wird gleich der

Untersuchung an der Cumarin-120-funktionalisierten Oberfläche eine Änderung im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} festgestellt. Auch im Falle der Cumarin-4-funktionalisierten Oberfläche wird nach der UVC-Bestrahlung eine verbliebene Bande bei 1717 cm^{-1} beobachtet.

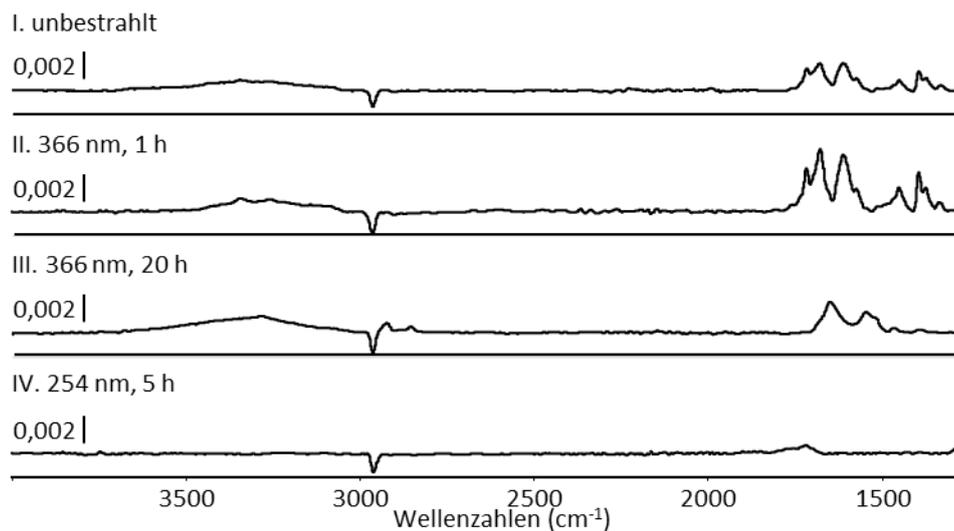


Abb. 94 ATR-IR-Differenzspektren zur Auswirkung von UV-Strahlung auf mit Cumarin-4 modifizierte PDMS-Oberflächen (I. unbestrahlt; II. bestrahlt mit 366 nm 1 h; III. bestrahlt mit 366 nm 20 h; IV. bestrahlt mit 254 nm 5 h)

Das vollständige Verschwinden aller charakteristischen Schwingungsbanden lässt den Schluss zu, dass sämtliche Cumarin-Gruppen von der Oberfläche entfernt sind. Als Ursache hierfür kann die Tatsache herangezogen werden, dass neben der erwünschten Spaltung der Dimere durch die UV-Strahlung auch unerwünschte Spaltungsprozesse am PDMS-Polymernetzwerk eintreten. Diese Spaltungs- und Abbaureaktionen des Substrates treten durch die Belichtung mit kurzweiliger Strahlung weitaus schneller ein als die langsame Dimerspaltung. Trotz fehlender Reversibilität können durch eine Belichtung mit einer Wellenlänge $\lambda > 300\text{ nm}$ Cumarin-Beschichtungen dimerisiert werden. Dieses Verhalten von photoaktiven Beschichtungen kann mittels der ATR-IR-Spektroskopie gut verfolgt werden.

VIII.III UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung photoaktiver Cumarin-Beschichtungen

Neben der ATR-IR-spektroskopischen Verfolgung kann die UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung der Dimerisierung von Cumarin herangezogen werden.¹⁴⁰ Ausgenutzt wird hierfür die Tatsache, dass Cumarine aufgrund ihres konjugierten aromatischen Systems Chromophore darstellen. Eine Änderung des konjugierten Systems, wie eine Verlängerung bzw. Verkürzung oder beeinflussende Substituenten wirken sich direkt auf die chromophoren Eigenschaften einer Verbindung aus.¹⁴¹

VIII.III. a) Belichtung mit UVA-Strahlung

Werden Cumarinderivate mittels langwelliger UV-Strahlung dimerisiert, erfolgt die Bindung beider Moleküle durch eine [2+2]-Cycloaddition der C,C-Doppelbindungen der Cumarin-Moleküle. Durch das Fehlen der C,C-Doppelbindungen wird die Konjugation innerhalb des Moleküls erheblich eingeschränkt. Dies bewirkt eine Abnahme des Absorptionsmaximums. Somit kann mittels der UV/Vis-Spektroskopie durch eine Verfolgung der Absorption der charakteristischen Wellenlänge für das Absorptionsmaximum die Ausbildung von Dimeren untersucht werden.

In Abb. 95 und Abb. 96 sind die UV/Vis-Spektren für zwei Oberflächenbeschichtungen mit verschiedenem Cumarin-Derivaten abgebildet. In beiden Spektren ist bei einer Bestrahlung mit UVA-Strahlung eine Abnahme der jeweiligen Absorptionsbande deutlich zu erkennen. Dies deutet auf eine Abnahme des konjugierten Systems durch die Dimerisierung der Cumarin-Gruppen hin. Mit fortschreitender UVA-Belichtung wird ferner eine Extinktionszunahme im Bereich 250 nm bis 300 nm beobachtet.

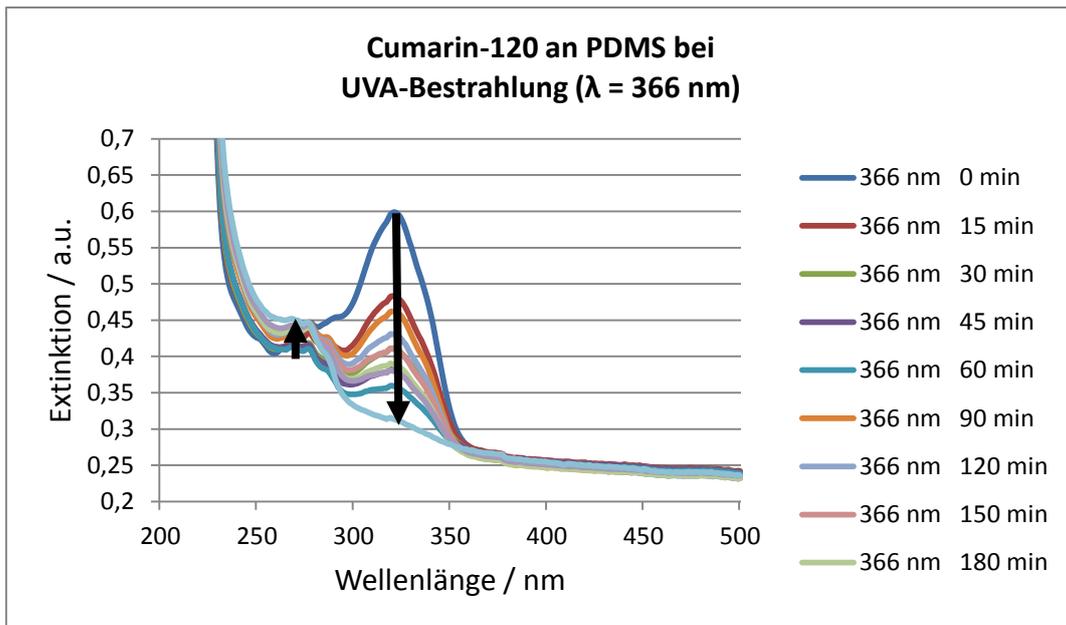


Abb. 95 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung von Cumarin-120-funktionalisiertem PDMS bei Bestrahlung mit UVA ($\lambda = 366$ nm)

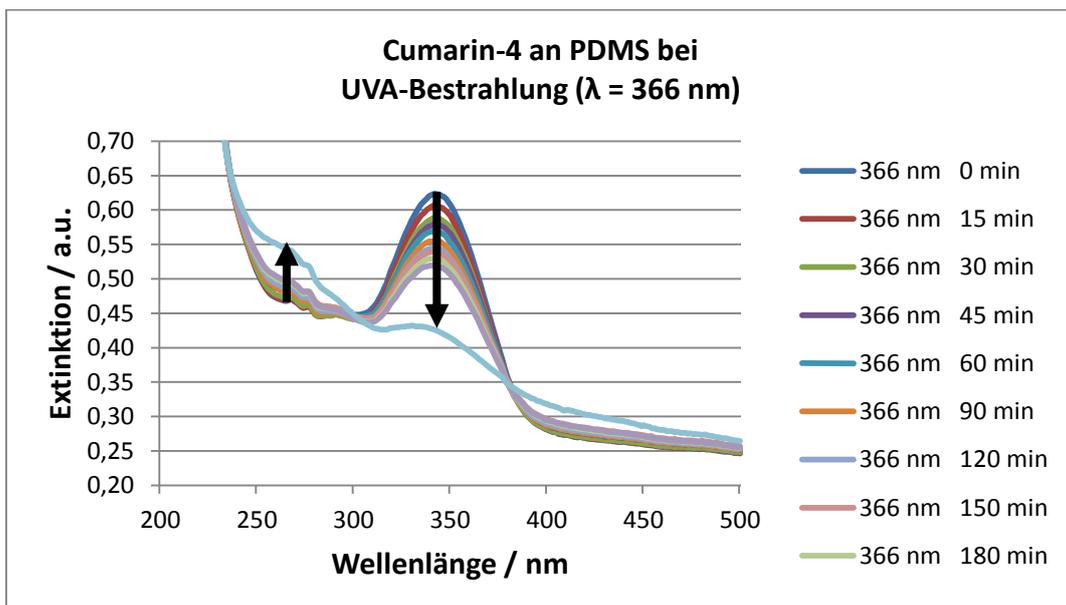


Abb. 96 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung von Cumarin-4-funktionalisiertem PDMS bei Bestrahlung mit UVA ($\lambda = 366$ nm)

Ein Vergleich mit einer unbehandelten PDMS-Referenz (Abb. 97) zeigt auf, dass diese Absorptionsbande bei niedrigen Wellenlängen unabhängig einer Beschichtung bei der UVA-Belichtung eintritt. Als Grund dieser zunehmenden Absorption kann eine Verringerung der

Transparenz der PDMS-Substrate angenommen werden, welche durch den photochemischen Abbau des PDMS verursacht wird.

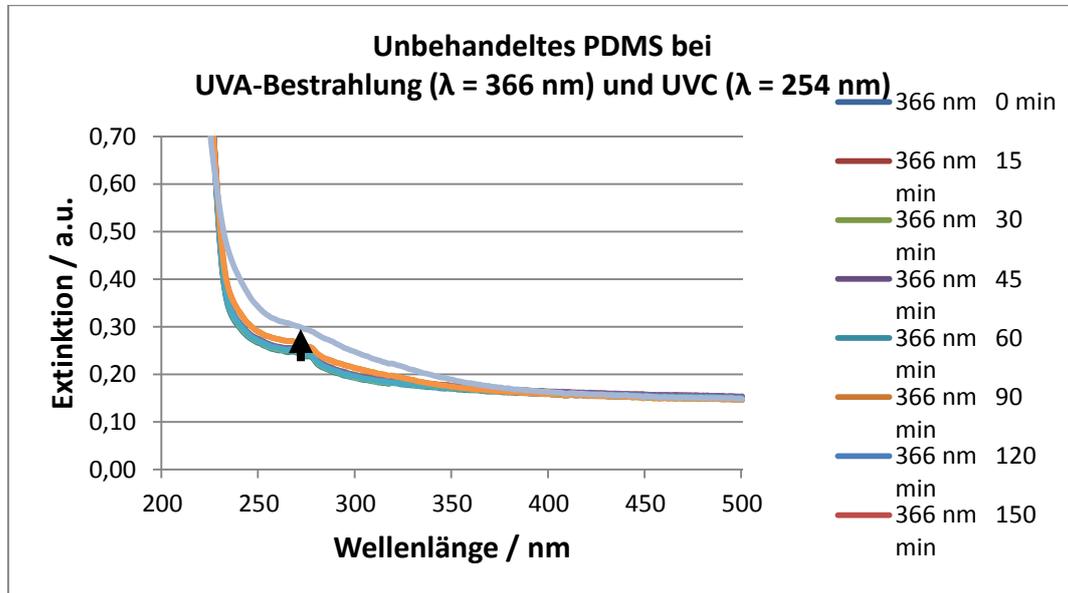


Abb. 97 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung einer unbehandelten PDMS-Referenz bei Bestrahlung mit UVC ($\lambda = 366 \text{ nm}$) und UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Die in beiden Untersuchungen gefundenen Daten stehen im Einklang mit den von Shi et al. publizierten Ergebnissen¹³⁶ und Kehrlösser et al.⁴⁰ Beide konnten durch den Einsatz von UVA-Strahlung eine Verminderung der Absorptionsbande via UV/Vis-Spektroskopie nachweisen. Als Interpretation der gefundenen Ergebnisse gehen sowohl Shi als auch Kehrlösser davon aus, dass eine Spaltung der Cumarin-Dimere die Ursache der Absorptionsbandenverkleinerung darstellt. Diese Interpretation der Daten steht im Einklang mit der hier geführten Diskussion.

VIII.III. b) Belichtung mit UVC-Strahlung

Werden Cumarin-Dimere mit kurzwelliger UVC-Strahlung belichtet wird eine Spaltung der Dimere in freie Cumarin-Gruppen erwartet. Dies sollte sich in einer Zunahme der Absorption im UV/Vis-Spektrum widerspiegeln da eine Bildung von Cumarin-Gruppen eine Vergrößerung des konjugierten Systems zur Folge hat. In Abb. 98 und Abb. 99 sind die UV/Vis-Spektren der jeweiligen Cumarin-beschichteten PDMS-Substrate abgebildet.

Es sind für beide Cumarinderivat-Funktionalisierungen eine leichte Erhöhung der entsprechenden Absorptionsbanden im Bereich der freien Cumarin-Gruppen zu beobachten. Weiter ist in beiden Spektren eine Zunahme der Absorption zwischen 250 und 300 nm sichtbar. Diese starke Zunahme im kurzwelligeren Bereich und die schwache Bandenzunahme im langwelligeren Bereich lassen die Deutung zu, dass zwar die erwartete Spaltung der Cumarin-Dimere eintritt, dieser Prozess jedoch zunehmend durch den photolytischen Abbau des PDMS-Substrates überlagert wird.

Trotz dieser Einschränkung der Reaktion zu freien Cumarin-Gruppen kann mittels der UV/Vis-Spektroskopie eine Dimerisierung von Cumarin-Gruppen an den PDMS-Oberflächen nachvollzogen werden.

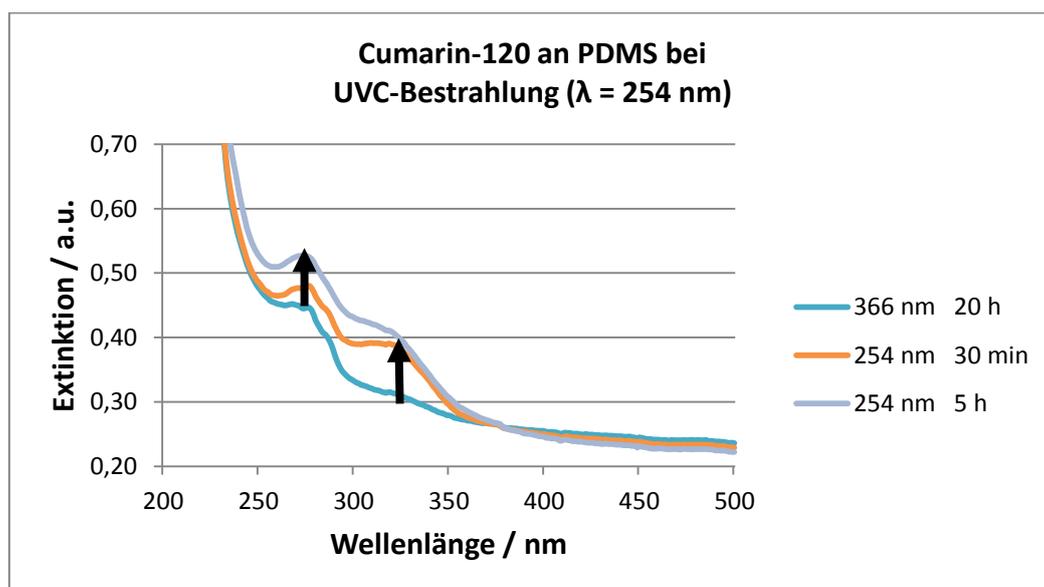


Abb. 98 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung von Cumarin-120-funktionalisiertem PDMS bei Bestrahlung mit UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

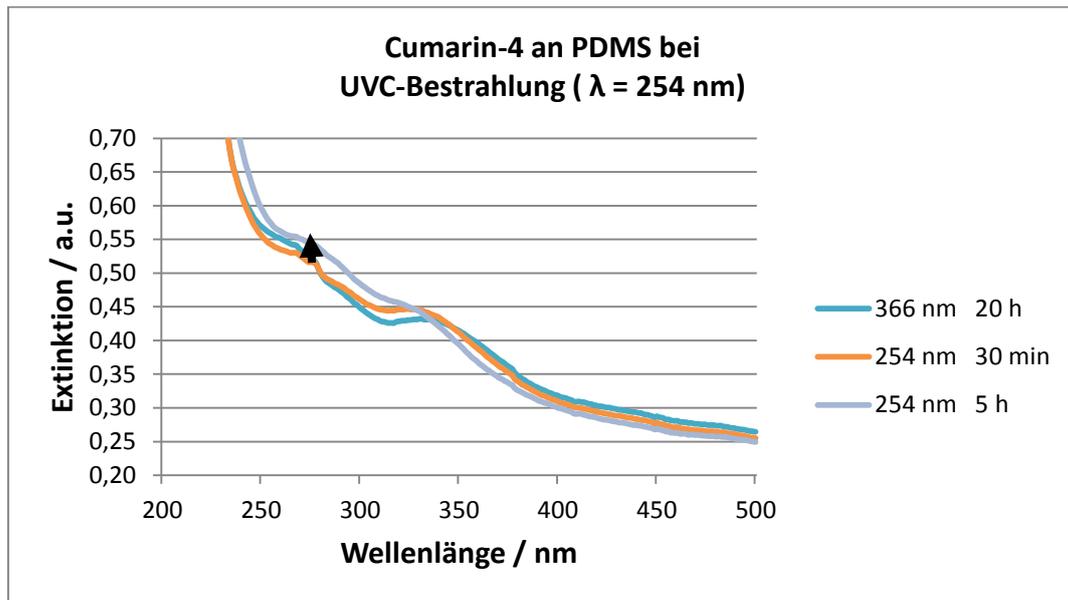


Abb. 99 UV/Vis-spektroskopische von Cumarin-4-funktionalisiertem PDMS bei Bestrahlung mit UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Ogleich der eingeschränkten Reversibilität können über die hier vorgestellte neuartige Syntheseroute mit geringem synthetischen Aufwand Oberflächen mit Cumarin funktionalisiert werden. Es ist somit möglich auf das weitverbreitete Polymer Poly(dimethyl)siloxan auf konventionellem Weg schwerzugängliche photoaktive Beschichtungen nun einfach und effizient aufzubringen

VIII.IV Zusammenfassung

Es wird in dieser Arbeit eine neuartige Methode zur Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen vorgestellt (siehe Abb. 100). An via Sauerstoffplasma aktivierten PDMS-Oberflächen erfolgt eine Addition von Phenylendiisocyanat (PDI). Infolge dieser Anbindung von PDI sind die modifizierten PDMS-Oberflächen mit Isocyanat-Gruppen funktionalisiert und bilden eine geeignete Grundlage für eine Vielzahl möglicher Folgereaktionen.

So kann über eine Addition Amino- und Hydroxyl-terminierte-Derivate an Isocyanat-funktionalisierte PDMS-Oberflächen Cumarin an die Oberflächen erfolgreich angebunden werden.

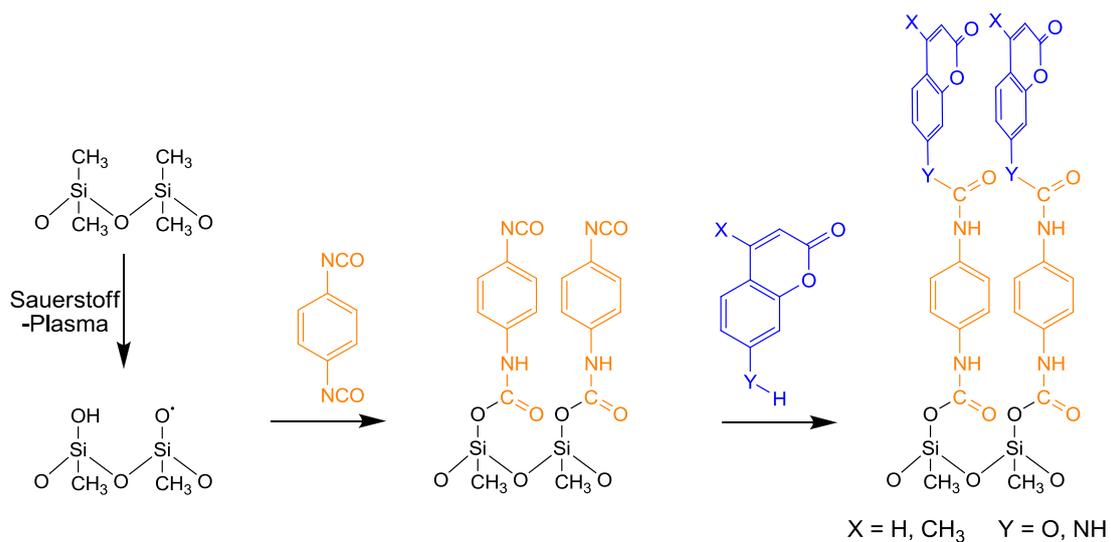


Abb. 100 Schema der Aktivierung und Funktionalisierung von PDMS mit Isocyanat-Gruppen sowie mit Cumarin-Derivaten

Nach der in Abb. 100 wiedergegebenen Syntheseroute können ausgehend von kommerziell erhältlichen Chemikalien Poly(dimethyl)siloxan-Oberflächen mit verschiedensten gewünschten Eigenschaften ausgestattet werden.

Durch die Anbindung von Cumarinen als photosensitive Verbindungen werden photoaktive Oberflächen erzeugt. Durch das Belichten derartiger Cumarin-funktionalisierter Oberflächen

mit UVA-Strahlung werden frei vorliegende Cumarin-Gruppen via [2+2]-Cycloaddition photochemisch dimerisiert (Abb. 101).

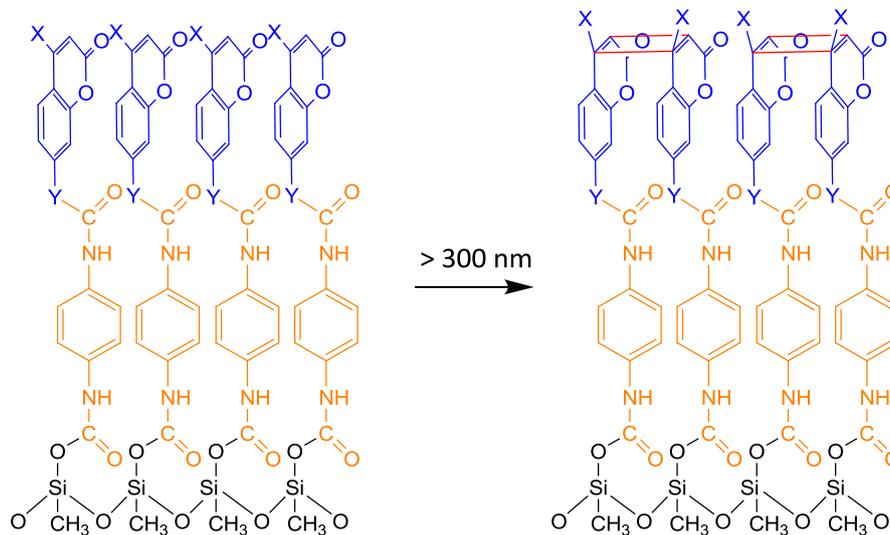


Abb. 101 Schema der Dimerisierung zweier oberflächengebundener Cumarin-Derivate, der neugebildete Cyclobutanring ist rot dargestellt (X = H, CH₃; Y = O, NH) (Abb. gleich Abb. 90)

Als Methoden zur Untersuchung dieser photo-kontrollierten Dimerisierung der Oberflächen mittels UVA-Strahlung von freien Cumarin-Gruppen zu Cumarin-Dimeren erweisen sich sowohl die UV/Vis-Spektroskopie als auch die ATR-IR-Spektroskopie als geeignete Analysemethoden.

VIII.V Experimenteller Teil

VIII.V. a) Funktionalisierung von PDMS-Substraten mit Isocyanat

Ein PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird unmittelbar nach erfolgter Aktivierung im Sauerstoffplasma (siehe Kapitel II) in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von PDI in trockenem DMF gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 24 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in trockenem DMF und trockenem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3298 (ν_{as} ; N-H breit), 2274 (ν_{as} ; N=C=O), 1632 (ν_{as} ; C=O), 1598 (ν ; $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1571 (ν ; N-C "Amid II"), 1512 (ν ; C-C), 1308 (δ ; N-C).

VIII.V. b) Funktionalisierung von PDMS-Substraten mit Cumarin

Ein Isocyanat-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird in ein Probengefäß mit einer 10 mM Lösung von Cumarin in trockenem Aceton gegeben. Das verschlossene Probengefäß wird in einem Schüttler für 24 h geschüttelt, sodass das Substrat stets unter Bewegung von der Lösung benetzt ist. Anschließend wird das Substrat in Aceton gewaschen, mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und im Vakuum getrocknet.

ATR-IR (Diamantelement, Einfachreflexion, cm^{-1}): 3387 (ν_{as} ; N-H breit), 1705 (ν ; C=O), 1613 (ν ; C=O "Amid I"), 1569 (ν ; C-N "Amid II"), 1510 (ν ; $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1460 (δ_{s} ; N-H), 1569 (ν_{s} ; C-N "Amid III").

VIII.V. c) Photochemisch-kontrollierte Modifikation von PDMS-Substraten mit Cumarin-Beschichtung

Ein Cumarin-funktionalisiertes PDMS-Substrat (10 × 25 × 1 mm) wird für die jeweilig angegebene Zeit mit UVA- bzw. UVC-Strahlung mittels einer UV-Handlampe (Firma Benda, Typ NU-6 KL) bestrahlt.

Kapitel IX Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Ausstattung von Poly(dimethyl)siloxan-Oberflächen (PDMS) mit verschiedenen funktionalen Gruppen um eine breite Anwendung dieses Materials für medizinische und werkstofftechnische Verwendung zugänglich zu machen. In dieser Arbeit wurden sowohl konventionelle als auch neuartige Wege zur Realisierung derartiger Beschichtungen untersucht. Die untersuchten Oberflächenfunktionalisierungen sind in Abb. 102 zusammenfassend dargestellt.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Funktionalisierung von PDMS-Oberflächen stellt eine Aktivierung derartiger Oberflächen dar. Als eine geeignete Aktivierungsmethode für PDMS wurde eine kontrollierte Oxidation mittels Sauerstoff als Prozessgas im Niederdruckplasma-Verfahren untersucht und geeignete Parameter gefunden. So wurde durch Untersuchungen zum Einfluss der Geräteleistung und der Expositionszeit auf dem Plasma ausgesetzte PDMS-Substrate eine optimale Behandlungsdauer von 30 Sekunden in der verwendeten Anlage ermittelt. Diese Behandlungsdauer stellt einen optimalen Kompromiss zwischen einer ausreichenden Oxidation bei gleichbleibender Oberflächentopologie dar, wodurch die verwendeten Substrate unter Beibehaltung der Oberflächenstruktur erfolgreich aktiviert werden.

Die Sauerstoffplasma-Modifizierung stellt eine Grundvoraussetzung für eine nachfolgende kovalente Anbindung von funktionellen Gruppen dar. Nach erfolgter Aktivierung wurden PDMS-Substrate mit Amino-Funktionalitäten ausgestattet. Hierbei wurden Syntheserouten über 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), Trichlorosilyl-funktionalisierten Derivaten (nach Balachander & Sukenik) untersucht, sowie eine neuartige Syntheseroute über Phenylendiisocyanat (PDI) entwickelt. Ein Vergleich der untersuchten Amino-Beschichtungen aller Syntheserouten zeigt auf, dass die neu entwickelte Route via PDI die geringsten Wasserkontaktwinkel aufweisen. Somit stellt die hier vorgestellte neuartige Syntheseroute eine geeignete Methode dar, um PDMS-Oberflächen mit hydrophilen Amino-Beschichtungen zu modifizieren.

Oberflächen generiert werden. Ferner wurden Maleimid-Gruppen über Trichlorosilyl-funktionalisierten Derivate an aktivierte Oberflächen angebunden. Weiter wurden PDMS-Substrate erfolgreich über verschiedene Routen mit Furan funktionalisiert. Hierbei wurde einerseits Furfural an Amino-beschichteten Oberflächen angebunden, an Isocyanat-funktionalisierte Substrate Furfurylalkohol addiert, sowie an aktivierte Substrate Trichlorosilyl-funktionalisierte Furan-Derivate angebracht.

Derartig hergestellte Furan- und Maleimid-Oberflächen wurden anschließend auf ihr Potential zur Anbindung eines thermisch-kontrollierten reversiblen Polymersystems untersucht. Für ein derartiges System wurde ein neuartiges Furan-Maleimid-Monomer synthetisiert, welches via *DIELS-ALDER-/RETRO-DIELS-ALDER*-Reaktion thermisch-kontrolliert reversibel polymerisiert werden kann (siehe Abb. 103). Nach der Umsetzung dieses reversiblen Polymersystems mit Maleimid- bzw. mit Furan-funktionalisierten PDMS-Oberflächen ist jedoch eine Anbindung des Polymers an die PDMS-Substrate nicht nachweisbar. Als Grund wird in der vorliegenden Arbeit eine Polymerisation der *DIELS-ALDER*-Monomere in der Volumenphase zum entsprechenden *DIELS-ALDER*-Polymer bzw. eine Cyclisierung zu niedermolekularen Produkten diskutiert.

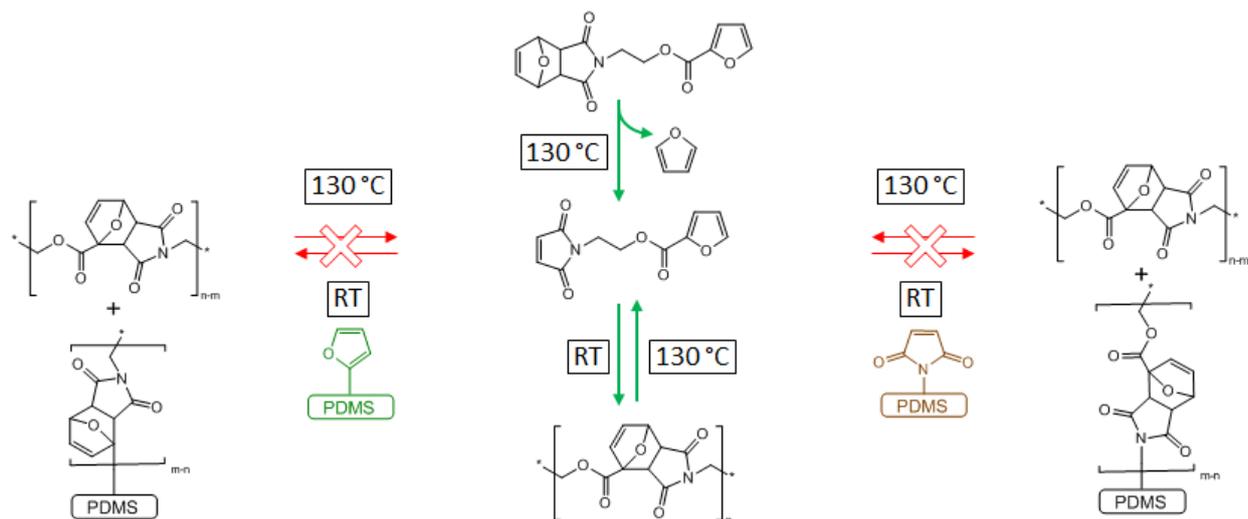


Abb. 103 Durchgeführte Untersuchungen und zur thermisch-kontrollierten Anbindung eines *DIELS-ALDER*-Monomers an Furan-Oberflächen (links, nicht erfolgreich) bzw. Maleimid-Oberflächen (rechts, nicht erfolgreich) und zur thermisch-kontrollierten reversiblen Polymerisation eines *DIELS-ALDER*-Monomers (Mitte)

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Herstellung photoaktiver Oberflächen. Diese konnten durch eine Anbindung von Cumarin an PDMS-Substrate realisiert werden, indem Cumarin-Derivate mit Hydroxyl- bzw. Amino-Gruppen an Isocyanat-funktionalisierte PDMS-Oberflächen addiert wurden. Derartig funktionalisierte Oberflächen konnten kontrolliert durch Belichtung mit UVA-Strahlung zur Dimerisierung der Cumarin-Funktionalitäten angeregt werden. Somit ist eine photo-kontrollierte Änderung der Oberflächenbeschichtung und deren Eigenschaften an PDMS-Substraten realisiert.

Die Cumarin-funktionalisierten PDMS-Oberflächen wurden weiterhin auf ihre Eignung zur Anbindung des photochemisch-kontrollierten Polymersystems untersucht. Hierfür wurde ein neuartiges photochemisch-kontrolliertes Polymersystem entwickelt, welches aus Biscumarin-Monomereinheiten unter reversibler Polymerisation durch UV-Bestrahlung erzeugt werden kann (siehe Abb. 104). Anschließend wurden Cumarin-funktionalisierte Oberflächen unter UVA-Strahlung dem reversiblen Polymersystem ausgesetzt. Eine Anbindung bzw. Polymerisation des Biscumarins an den Oberflächen war jedoch nicht nachweisbar. Als Gründe hierfür werden in der vorliegenden Arbeit eine Dimerisierung von oberflächengebundenen Cumarin-Gruppen untereinander und eine mögliche Oligomerisierung der Biscumarine in Lösung diskutiert.

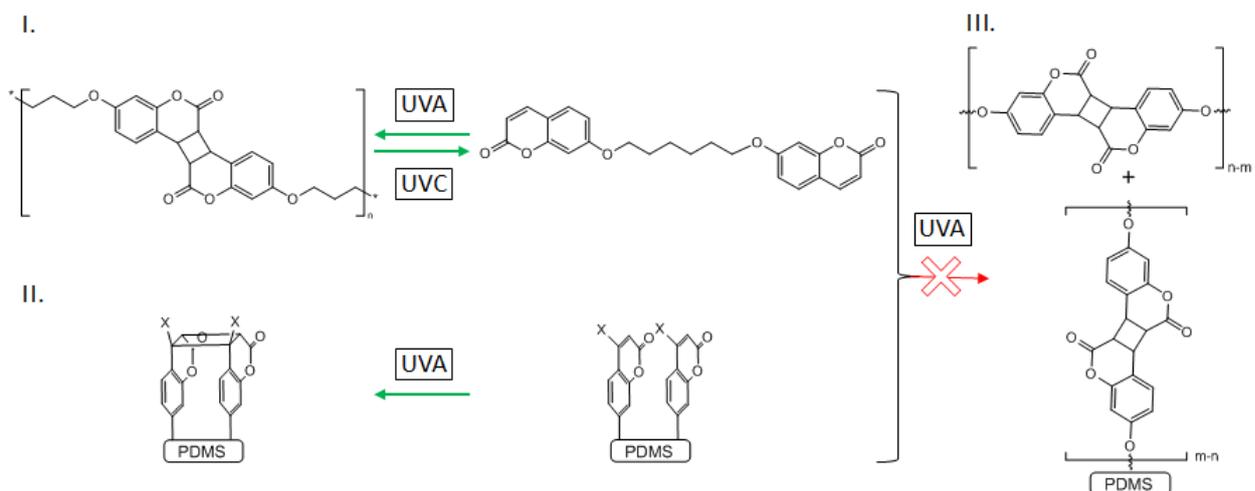


Abb. 104 Durchgeführte Untersuchungen zur photo-kontrollierten reversiblen Polymerisation eines Biscumarins (I.), zum photo-kontrollierten Schalten einer Cumarin-Beschichtung (II.) und zur photo-kontrollierten Anbindung von Biscumarin (III., nicht erfolgreich)

Ein Aspekt zukünftiger Arbeiten kann in einer erfolgreichen Anbindung reversibler Polymersysteme an PDMS-Substrate liegen, sowie in der Untersuchung dieser Oberflächenfunktionalisierungen hinsichtlich ihrer Eignung zur Reibungsverminderung z.B. um durch eine Vermeidung von fehlendem Schmierstoffen langlebigere Maschinenlager zu ermöglichen.

Eine weitere Möglichkeit für weiterführende Arbeiten besteht darin, die hergestellten Oberflächenfunktionalisierungen auf großflächige Maße zu überführen um eine Anwendung auf medizinischem bzw. materialwissenschaftlichem Gebiet zu ermöglichen und neue Anwendungsbereiche für derartige Oberflächen zu erschließen.

Interessante Aspekte zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften können mittels photoaktiven Oberflächen erzielt werden. Daher ist ein kontrolliertes Schalten von Hin- und Rückreaktion für nachfolgende Untersuchungen von großem Interesse. Denkbar ist für die Herstellung photoaktiver Oberflächen auch der Einsatz anderer, zur Photodimerisierung neigender Chromophore, wie substituierte Olefine oder Anthracen-Derivate.

Kapitel X Anhang

X.I Messmethoden

X.I. a) ATR-IR-Spektroskopie

Für die Aufnahme aller IR-Spektren wurde ein FT-IR-Gerät Modell Nicolet 6700 der Firma Thermo Scientific verwendet. Zur Aufnahme von Spektren im ATR-Modus (Abgeschwächte Totalreflexion) wurde in der Probenkammer eine ATR-Einheit Typ MIRacle-ATR der Firma PIKE Technologies installiert. Diese Einheit wird permanent mit trockener und CO₂-freier Luft gespült und besitzt ein Diamant-ATR-Element, an welchem in Einfachreflexion gemessen wird. Zur Aufnahme der Spektren wurden je 100 Scans bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ herangezogen. Die Auswertung der IR-Daten wurde die Software Omnic 7.4 verwendet und alle ATR-IR-Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen. Alle Spektren sind in Extinktion dargestellt.

Die Ermittlung der Differenzspektren erfolgte durch Subtraktion des Absorptionsspektrums des unbehandelten Substrates vom entsprechenden Absorptionsspektrum des untersuchten Substrates. Die Subtraktion erfolgte hierbei manuell unter Einbeziehung eines Korrekturfaktors nahe dem Idealwert 1 um den Einfluss von methodenbedingten Messartefakten zu minimieren und so Fehlinterpretation der resultierenden Differenzspektren entgegenzuwirken.

X.I. b) UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen wurden an einem UV/Vis/NIR-Gerät Typ Lambda 900 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Substrate aus Poly(dimethyl)siloxan (10 × 25 × 1 mm) wurden ohne Korrektur als Absorptionsspektren, gegen die leere Probenkammer als Referenz, aufgenommen.

X.I. c) Kontaktwinkelanalyse

Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte an einem Gerät Typ Krüss G2 der Firma Krüss. Als Flüssigkeit diente deionisiertes Wasser. Zur Ermittlung der Kontaktwinkel wurde die gerätetypische Software verwendet. Pro Messung wurden fünf Werte an unterschiedlichen Positionen aufgenommen und die erhaltenen Daten gemittelt.

X.I. d) Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden durch Dipl.-Chem. Lutz Reinhardt am Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Prof. Dr. W. A. Goedel, TU Chemnitz an einem Gerät Typ Nanowizard 2 der Firma JPK Instruments AG aufgenommen. Es wurde hierbei ein Cantilever Tap 300 der Firma Budget Sensors eingesetzt und im Intermittent Contact Mode gemessen. Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurde die Software Gwyddion 2.19 verwendet und alle Bilder wurden mit „Plane Level“, „Minimum als Nullpunkt“ und „Höhenmediankorrektur“ bearbeitet. In Tab. 7 sind die verwendeten Geräteeinstellungen wiedergegeben.

Line Rate	1,000 Hz
I Gain	30,0 Hz
P Gain	0,002 – 0,009
Set Point	0,400 – 1,570 V
Drive Amplitude	0,143 – 0,600 V

Tab. 7 Übersicht von verwendeten Geräteparameter für die AFM-Messungen

X.I. e) NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -Spektren erfolgte an einem NMR-Gerät Typ Unity Inova 400 der Firma Varin am Lehrstuhl für Organische Chemie, Prof. Dr. K. Banert, TU Chemnitz. Als Referenz wurde das jeweilige Lösungsmittel-Restsignal verwendet (siehe Tab. 8).

NMR-Lösungsmittel	^1H -NMR-Spektrum	^{13}C -NMR-Spektrum
CDCl_3	7,26 ppm	77,16 ppm
$\text{d}_6\text{-DMSO}$	2,50 ppm	39,52 ppm

Tab. 8 Referenzsignale der verwendeten NMR-Lösungsmittel¹⁴²

X.I. f) Größenausschluss-Chromatographie (SEC)

Alle SEC-Messungen wurden als Servicemessungen durch Dipl.-Ing. (FH) Mike Wendel am Lehrstuhl für Organische Chemie III der Universität Ulm durchgeführt. Es wurde eine SEC-Anlage bestehend aus einer HPLC-Pumpe Typ P580 der Firma Dionex, Vakuum-Degasser der Firma Knauer, einem Autosampler Typ 1050Ti von Hewlett-Packard, RID-10A RI-Detektor von Shimadzu und einem UV-Detektor 486 von Waters. Es wurden zwei hintereinandergeschaltete Mixed-Bed-Säulen (Typ SDV-LinearM, Firma PSS GmbH) mit einer Korngröße von $5\mu\text{m}$ eingesetzt, welche auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert waren. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet.

X.I. g) Thermoanalyse (TA)

Die thermoanalytischen Messungen wurden an einem Mikroskop Modell Axioskop 40 der Firma Zeiss durchgeführt. Während der Messungen wurden die Proben auf einem Heiztisch THMS 600 der Firma Likam temperiert.

X.I. h) Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem Gerät Typ TGA 7 (Thermogravimetric Analyser 7) der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Es wurde unter Heliumatmosphäre gearbeitet und zu Beginn jedes Experiments bis zur Massekonstanz mit Helium gespült.

X.I. i) Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Messungen zur dynamischen Differenzkalorimetrie wurden an einem Gerät Modell Pyris 1 der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

X.II Trocknen von Lösungsmitteln ^{143,144}

Trockenes Aceton

Die Trocknung von Aceton erfolgt statisch durch die Lagerung über ausgeheiztem Molekularsieb 3 Å.

Trockenes N,N'-Dimethylformamid (DMF)

Nach intensivem mehrtägigem Rühren über Phosphorpentoxid wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO)

Die Trocknung von DMSO erfolgte durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum. Anschließend wurde das getrocknete DMSO über ausgeheiztem Molekularsieb 4 Å in einer Braunglasflasche aufbewahrt.

Trockenes Toluol

Die Trocknung von Toluol erfolgte statisch durch die Lagerung über ausgeheiztem Molekularsieb 4 Å bzw. über Natrium.

Kapitel XI Literatur

- ¹ A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, Walther de Gruyter, Berlin, New York, 992.
- ² E. Riedel, *Anorganische Chemie* **2004**, 6. Auflage, Walther de Gruyter, Berlin, New York, 541.
- ³ L. W. Luria, *Operative Techniques in Plastic and Reconstructive Surgery* **2003**, 9, 67.
- ⁴ D. P. Dowling, C. E. Nwankire, M. Riihimäki, R. Keiski, U. Nylén, *Surface & Coatings Technology* **2010**, 205, 1544.
- ⁵ J. P. Marechal, C. Hellio, *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 4623.
- ⁶ C.-Y. Xue, S. Y. Chin, S. A. Khan, K.-L. Yang, *Langmuir* **2010**, 26, 3739.
- ⁷ K. Efimenko, W. A. Wallace, J. Genzer, *Journal Of Colloid And Interface Science* **2002**, 254, 306.
- ⁸ A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Auflage, Walther de Gruyter, Berlin, New York, 951.
- ⁹ C. Pop, *Dissertation* **2006**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 15.
- ¹⁰ H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)* **1999**, 2nd ed., Noyes Publications / W. A. Publishing, Norwich, New York, 25.
- ¹¹ S.-M. George, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 111.
- ¹² F. Moritz, *Dissertation* **1999**, Universität Hamburg, 5.
- ¹³ A. Anders, *Surface & Coatings Technology* **2005**, 200, 1893.
- ¹⁴ H. Fujiyama, Y. Maemura, T. Yamaguchi, *Thin Solid Films* **2001**, 390, 76.
- ¹⁵ C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie* **2001**, 1. Auflage, Teubner GmbH, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 252.
- ¹⁶ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* **1996**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 930.
- ¹⁷ B. Bhushan, *Springer Handbook Of Nanotechnology* **2004**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 831.
- ¹⁸ H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Langmuir* **1997**, 13, 723.
- ¹⁹ R. M. Pashley, M. E. Karaman, *Applied Colloid and Surface Chemistry* **2004**, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, 62.

-
- ²⁰ B. Bhushan, *Springer Handbook Of Nanotechnology* **2004**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 839.
- ²¹ D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107.
- ²² J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem.Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- ²³ W. Steinhilper, B. Sauer, *Konstruktionselemente des Maschinenbaus 2* **2006**, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5.
- ²⁴ B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677.
- ²⁵ S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905.
- ²⁶ J. Klein, E. Kumacheva, D. Mahalu, D. Perahia, L. J. Fetters, *Nature* **1994**, *370*, 634.
- ²⁷ S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41.
- ²⁸ R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *178*, 1601.
- ²⁹ R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **1999**, *4*, 24.
- ³⁰ C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- ³¹ V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1227.
- ³² T. Ono, T. Nobori, J.-M. Lehn, *Chem. Comm.* **2005**, 1522.
- ³³ J. Kim, Y. Liu, S. J. Ahn, S. Zauscher, J. M. Karty, Y. Yamanaka, S. L. Craig, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1749.
- ³⁴ S. Zou, H. Schönherr, G.J. Vansco, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11230.
- ³⁵ W. Li, V. Lynch, H. Thompson, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7211.
- ³⁶ F. Nakamura, K. Mitsui, M. Hara, S. Kraemer, S. Mittler, W. Knoll, *Langmuir* **2003**, *19*, 5823.
- ³⁷ S. Sortino, S. Petralia, G. G. Condorelli, S. Conoci, G. Condorelli, *Langmuir* **2003**, *19*, 536.
- ³⁸ S. Park, M. N. Yousaf, *Langmuir* **2008**, *24*, 6201.
- ³⁹ G. Günther, B. Bernd, W. Markus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2462.
- ⁴⁰ D. Kehrlösser, J. Träger, H.-C. Kim, N. Hampp, *Langmuir* **2010**, *26*, 3878.
- ⁴¹ S. Wang, Y. Song, L. Jiang, *J. of Photochem. Photobiol. C* **2007**, *8*, 18.
- ⁴² St. Kröpke, A. Holländer, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, *32*, 781.
- ⁴³ I. Langmuir, *Proceedings Of The National Academy Of Sciene* **1928**, *14*, 627.
- ⁴⁴ BMBF, *Plasmatechnik, Prozess + Nachhaltigkeit* **2000**, online:
<http://www.bmbf.de/pub/Plasmatechnik.pdf>, Stand 19.03.2012.
- ⁴⁵ F. S. Denes, S. Manolache, *Prog. Polym. Sci* **2004**, *29*, 815.

-
- ⁴⁶ R. Inatani, *Plasmas and Ions* **1998**, 1, 37.
- ⁴⁷ Diener electronic GmbH + Co. KG, *Plasma techn* **2007**, online:
www.plasmasurfacetechnology.eu/media/Plasmatechnik_de_web.pdf, Stand 19.03.2012.
- ⁴⁸ Dow Corning, Sicherheitsdatenblatt Vers. 1.5, *Sylgard 184 Base*, Stand 21.01.2008.
- ⁴⁹ M. M. Harwardt, *Dissertation* **2007**, RWTH Aachen, 209.
- ⁵⁰ Dow Corning, Sicherheitsdatenblatt Vers. 1.8, *Sylgard 184 Curing Agent*, Stand 05.12.2007.
- ⁵¹ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* **1990**, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 119.
- ⁵² S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, *Vacuum* **2010**, 85, 439.
- ⁵³ D. C. Duffy, J. C. McDonald, J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4974.
- ⁵⁴ A. S. Hoffman, *Chin. J. of Polym. Sci* **1995**, 13, 196.
- ⁵⁵ E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **2001**, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 479.
- ⁵⁶ G. Gilberg, *J. Adhesion* 1987, 21, 129.
- ⁵⁷ M. Stamm, *Polymer Surfaces and Interfaces* **2008**, 1. Auflage, Springer-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 52.
- ⁵⁸ Z. Xu, X. Huang, L. Wan, *Surface Engineering of Polymer Membranes* **2009**, Hangzhou & Springer Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 10.
- ⁵⁹ D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H. M. Heise, *Journal of Molecular Structure* **2010**, 976, 274.
- ⁶⁰ T. Mundry, Dissertation 1999, Humboldt-Universität zu Berlin, 184.
- ⁶¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2000**, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 46.
- ⁶² D. Bodas, C. Khan-Malek, *Microelectronic Engineering* **2006**, 83, 1277.
- ⁶³ Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman, Y.-H. Lo, *Sensors and Actuators B* **2004**, 97, 402.
- ⁶⁴ G. J. Vancso, H. Hillborg, H. Schönberg, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 182, 56.
- ⁶⁵ S. J. Hwang, D. J. Oh, P. G. Jung, S. M. Lee, J. S. Go, J.-H. Kim, K.-Y. Hwang, J. S. Ko, *J. Micromech. Microeng.* **2009**, 19, 095010.
- ⁶⁶ (1) H. Makamba, J.H. Kim, K. Lim, N. Park, J.H. Hahn, *Electrophoresis* **2003**, 24, 3607.
- ⁶⁷ J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6544.
- ⁶⁸ X. Chen, C. Guo, N. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 466.
- ⁶⁹ M. Wang, *IFMBE Proceedings* **2006**, 15, 22.

-
- ⁷⁰ Y. L. Lyubchenko, *Micron* **2011**, *42*, 196.
- ⁷¹ A. A. Golub, A. I. Zubenko, B. V. Zhmud, *J. Coll. Interf. Sci* **1996**, *179*, 482.
- ⁷² S.-H. Choi, B. Z. Newby, *Surf. Sci* **2006**, *600*, 1391.
- ⁷³ M. Lazghab, K. Saleh, P. Guigon, *Chem. Eng. Research and Design* **2010**, *88*, 686.
- ⁷⁴ N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, *6*, 1621.
- ⁷⁵ Y. Wang, *Dissertation* **2005**, Universität Ulm, 26.
- ⁷⁶ H. H. J. Persson, W. R. Casseri, U. W. Suter, *Langmuir* **2001**, *17*, 3643.
- ⁷⁷ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 505.
- ⁷⁸ D. T. Eddington, J. P. Puccinelli, D. J. Beebe, *Sensor Actuator B* **2006**, *114*, 170.
- ⁷⁹ M. Zhang, J. Zhao, L. Gao, *Sensors And Actuators A* **2008**, *141*, 213.
- ⁸⁰ Y. Wang, *Dissertation* **2005**, Universität Ulm, 30.
- ⁸¹ E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **2001**, *4. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 288.
- ⁸² vgl. a) Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 494; b) E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **2001**, *4. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 286.
- ⁸³ P. Y. Reddy, S. Kondo, T. Turu, Y. Ueno, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2652.
- ⁸⁴ B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522.
- ⁸⁵ H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 415.
- ⁸⁶ G. Mantovani, F. Lecolley, L. Tao, D. Haddleton, J. Clerx, J. Cornelissen, K. Velonia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2966.
- ⁸⁷ Y. Wang, *Dissertation* **2005**, Universität Ulm, 94.
- ⁸⁸ O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *1*, 98.
- ⁸⁹ Offizielle Webpage des Nobel-Komitees, online:
www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/, Stand 19.03.2012.
- ⁹⁰ R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie* **1980**, *2. Auflage*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1025.
- ⁹¹ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 148.
- ⁹² A. Gandini, *Polimeros Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 95.

-
- ⁹³ J. K. Stille, L. Plummer, *J. Org. Chem.* **1961**, *2*, 4026.
- ⁹⁴ C. Tarducci, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *Chem. Commun.* **2005**, 406.
- ⁹⁵ V. Roucoules, C. A. Fail, W. C. E. Schofield, D. O. H. Teare, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2005**, *21*, 1412.
- ⁹⁶ P. T. Dirlam, G. A. Strange, J. A. Orlicki, E. D. Wetzel, P. J. Costanzo, *Langmuir* **2009**, *26*, 3942.
- ⁹⁷ E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **001**, *4. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 321.
- ⁹⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2000**, *6. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 54.
- ⁹⁹ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 505.
- ¹⁰⁰ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 480.
- ¹⁰¹ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 505.
- ¹⁰² J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 978.
- ¹⁰³ R. P. Szajewski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2011.
- ¹⁰⁴ W. Zhang, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1429.
- ¹⁰⁵ S. R. Trenor, T. E. Long, B. J. Love, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 715.
- ¹⁰⁶ J. Matsui, Y. Ochi, K. Tamaki, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 80.
- ¹⁰⁷ T. Ono, T. Nobori, J.-M. Lehn, *Chem. Comm.* **2008**, *42*, 4360.
- ¹⁰⁸ Y.-L. Liu, Y.-W. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 224.
- ¹⁰⁹ V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1227.
- ¹¹⁰ R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.
- ¹¹¹ C.-F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5007.
- ¹¹² R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4981.
- ¹¹³ A. Harada, *J. Polym. Sci. Part. A* **2006**, *44*, 5113.
- ¹¹⁴ J.M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- ¹¹⁵ Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2636.
- ¹¹⁶ J. R. McElhanon, D. R. Wheeler, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2681.

-
- ¹¹⁷ N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, *Carbohydrate Polymers* **2006**, *64*, 78.
- ¹¹⁸ A. Gandini, D. Coelho, A. J. D. Silvestre, *Eur. Poly. J.* **2008**, *44*, 4029.
- ¹¹⁹ C. Goussé, A. Gandini, *Polymer Bulletin* **1998**, *40*, 389.
- ¹²⁰ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 98.
- ¹²¹ E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **2001**, *4. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 73.
- ¹²² C. Jegat, N. Mignard, *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 799.
- ¹²³ C. Mengel, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1138.
- ¹²⁴ R. Heger, *Dissertation* **1996**, Universität Potsdam, 72.
- ¹²⁵ R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie* **1980**, *2. Auflage*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1068.
- ¹²⁶ G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 4128.
- ¹²⁷ J. Jiang, B. Qi, M. Lepage, Y. Zhao, *Macromolucules* **2007**, *40*, 790.
- ¹²⁸ M. Nagata, Y. Yamamoto, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 915.
- ¹²⁹ Y. Chen, K.-H. Chen, *J. Poly. Sci. Part A* **1997**, *35*, 613.
- ¹³⁰ Y. Chen, C.-S. Jean, *J. Poly. Sci. Part A* **1996**, *64*, 1749.
- ¹³¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2000**, *6. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 102.
- ¹³² H. Wondraczek, A. Pfeifer, T. Heinze, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1688.
- ¹³³ L. Zhao, D. A. Loy, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14250.
- ¹³⁴ N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350.
- ¹³⁵ H.-C. Kim, S. Kreiling, A. Greiner, N. Hampp, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 899.
- ¹³⁶ Q. Fu, L. Cheng, Y. Zhang, W. Shi, *Polymer* **2008**, *49*, 4981.
- ¹³⁷ J. Fang, C. Whitaker, B. Weslowski, M.-S. Chen, J. Naciria, R. Shashidhar, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2992.
- ¹³⁸ Exiton, Datenblatt, *Coumarin 440*, Stand 20.02.2012.
- ¹³⁹ Exiton, Datenblatt, *Coumarin 456*, Stand 20.02.2012.
- ¹⁴⁰ T. Buckup, J. Dorn, J. Hauer, S. Härtner, N. Hampp, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 308.
- ¹⁴¹ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 9.

¹⁴² H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

¹⁴³ Autorenkollektiv, *Organikum* **2000**, *21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GbmH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 26.

¹⁴⁴ S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie* **2006**, Lehmanns Verlag, Berlin, 246.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich die vorliegende Arbeit selbstständig durchgeführt zu haben, und dass keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt wurden.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Robert' followed by a stylized monogram.

Chemnitz, den 23. März 2012

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Robert Ullmann
Geburtsdatum	26. Juni 1982 (in Werdau)
Familienstand	ledig
Staatszugehörigkeit	deutsch

Berufliche Stationen

04/2012 – heute	Entwicklung kristalline Solarzellen BOSCH Solar Energy AG, Arnstadt
04/2011 – 03/2012	Entwicklung Prozesstransfer BOSCH Solar Energy AG, Arnstadt

Hochschul-Stationen

01/2008 – 03/2011	Promotionsstudium „Oberflächenfunktionalisierung von Poly(dimethyl)siloxan“ Lehrstuhl Physikalische Chemie Institut für Chemie, TU Chemnitz
11/2006 – 09/2007	Diplomarbeit (Note 1,8) „Oberflächenmodifikation durch reversible Polymere mit polaren Wiederholungseinheiten“ Lehrstuhl Physikalische Chemie Diplom-Studiengang Chemie Institut für Chemie, TU Chemnitz
10/2002 – 10/2006	Diplomstudiengang Chemie Schwerpunkttrichtung Synthesechemie Institut für Chemie, TU Chemnitz

Auslandspraktikum

02/2006 – 04/2006	Schwerpunktpraktikum Synthesechemie „New ligands, based on thiophosphate“ École National Supérieure d'Ingénieurs de Caen, France
-------------------	--

Schulausbildung

09/1993 – 07/2001	Abitur (Mathematisch-Naturwissenschaftliches Profil) G.-E.-Lessing-Gymnasium, Hohenstein-Ernstthal
-------------------	---

Danksagung

Da eine solche Arbeit nicht ohne die Mithilfe zahlreicher Personen zustande kommen kann, möchte ich die Gelegenheit nutzen, ihnen meinen Dank auszusprechen.

So gilt mein Dank zunächst meinem betreuenden Hochschullehrer Prof. Dr. Werner A. Goedel für die Möglichkeit zur selbstständigen Bearbeitung dieses Themas, insbesondere für die Möglichkeit zur Verwirklichung zahlreicher Ideen.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Klaus Banert und Dr. Manfred Hagedorn für die Möglichkeit am Lehrstuhl für Organische Chemie der TU Chemnitz NMR-Messungen durchführen zu können. Dr. Michael Jahr gilt Dank für seine sehr hilfreichen Synthese-Tipps und Anregungen.

PD Dr. Ulrich Ziener und Dipl.Ing. (FH) Mike Wendel am Lehrstuhl für Organische Chemie III der Universität Ulm danke ich für die Durchführung der SEC-Messungen und die hilfreichen Gespräche.

Dr. Harald Graaf und Thomas Baumgärtel danke ich für alle themenübergreifenden Gespräche und hilfreiche Tipps.

Prof. Dr. Robert Magerle danke ich für seine offene und vor allem konstruktive Kritik sowie seiner Bereitschaft als Zweitgutachter dieser Arbeit zu wirken.

Der gesamten Arbeitsgruppe Physikalische Chemie danke ich für zahlreichen (außer)wissenschaftlichen Diskussionen und Aktivitäten sowie für das offene und manchmal auch turbulente Arbeitsklima. Großer Dank gilt weiterhin allen Korrekturlesern dieser Arbeit für deren gründliche Fehlersuche und alle konstruktiven Verbesserungsvorschläge.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und vor allem Diana für die schöne Zeit während der gesamten Promotionsphase und einem Leben jenseits der Chemie.