

Saskia Miele

Synthese, Strukturierung
und Anwendung von Polymerbürsten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Organische Chemie

Synthese, Strukturierung und Anwendung von Polymerbürsten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Saskia Miele

aus Bielefeld

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Münster, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-090-9

Dekan: Prof. Dr. A. Hensel
Erster Gutachter: Prof. Dr. A. Studer
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. J. B. Ravoo

Tag der mündlichen Prüfung: 27.08.2009

Tag der Promotion: 16.10.2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-090-9

Simon und meiner Familie gewidmet.

Dank

Ich möchte mich bei den Personen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken. Allen voran danke ich Herr *Prof. Dr. Armido Studer* für die interessante und herausfordernde Themenstellung, die gute Betreuung, seine Hilfestellungen und seine motivierende Art. Auch die exzellenten Arbeitsbedingungen haben vieles im Laboralltag erleichtert. Bei Herrn *Prof. Dr. B. J. Ravoo* bedanke ich mich für das Erstellen des Zweitgutachtens und für seine interessante Nanotechnologievorlesung. Frau *Prof. Dr. L. Chi* und Herrn *Prof. H. Fuchs* danke ich für die gute inhaltliche Zusammenarbeit und Frau *Prof. Dr. L. Chi* nochmals explizit für die Übernahme des Amtes als dritte Prüferin. Besonders herzlich möchte ich mich bei *Dr. Michael Hirtz* für die sehr effektive, engagierte und freundschaftliche Kooperation und die vielen Messungen an AFM-, Fluoreszenz- und DPN-Geräten danken. Bei *Dr. Steven Lenhart* bedanke ich mich für das Bereitstellen des Multicantilever-AFM-Geräts und für die DPN-Messungen.

Dr. Ludger Tebben danke ich für das Korrekturlesen, die Hilfe mit *Imperia* und bei der Auswertung zweidimensionaler NMR-Spektren und für die kompetente Beantwortung vieler Fragen. Außerdem möchte ich mich für die Hilfe bei technischen Schwierigkeiten sowie bei den Kinetiksimulationen bedanken. Mein Dank gilt zudem *Dr. Heinrich Luftmann*, vor allem für die Auswertung und Diskussion der Polymer-Massenspektren. Den restlichen Angestellten der Massenspektrometrieabteilung möchte ich ebenfalls für die zügige Bearbeitung meiner Proben danken. *Dr. Klaus Bergander* gebührt ein großer Dank für die Kinetik- und die zweidimensionalen NMR-Messungen. *Dr. Andreas Schäfer* von der *nanoAnalytics GmbH* möchte ich einen Dank für die durchgeführten XPS-Messungen aussprechen. Bei *Susanne Causemann* möchte ich mich für die NMR- und DSC-Servicemessungen bedanken. Die Festangestellten des Organisch-Chemischen Instituts, vor allem *Rudi Plettendorf*, *Matell Karger* und *Heinz Hellenkamp* haben immer elektrische und technische Probleme schnell, kompetent und hilfsbereit bearbeitet sowie mit einem Witz hier und da den Alltag aufgefrischt. Den gesamten Werkstattmitarbeitern, insbesondere *Harry Mannefeld*, danke ich außerdem für die Umsetzung unserer *Promokete*.

Dem *Arbeitskreis Studer* möchte ich für die schöne Zeit danken. Es war immer schön, mit Euch zu arbeiten und die Abende im Kaffeeraum oder in der Stadt werde ich lange in Erinnerung behalten. Auch die Organisation des Betriebsfestes und des Ehemaligentreffens, die Grill- und Weinabende und die Tanznächte haben viel Spaß gemacht.

Insbesondere möchte ich *Anna Hormes* für die nette Labornachbarschaft, das Laborgeräte-Sharing, Ihr lautes Lachen und das Einarbeiten danken. Bei *Michael Möller*, *Hendrik Wagner* und *Dr. Birte Schulte* bedanke ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Den „Dinos“ *Anna Hormes*, *Caren Röben*, *Dr. Nadine Rosenberger*, *Dr. Birte Schulte*, *Inga Wienhöfer* und *Christine Wagner* möchte ich für die gemeinsame Zeit, das Austüfteln der Seminare und auch für die Fahrten nach Marburg, Lohr und Istanbul bzw. Litauen danken. *Achim Bruch*, *Julia Hederer*, *Marie-Celine Lamas*, *Jonny Lindner* und *Sylvia*

Kirchberg danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Praktikums-gesellschaft, Lindt-Pralinen und lustige T-Shirts. Unseren „Neuzugängen“ *Maïke Becker, Arne Dickschadt, Christian Müller, Hendrik Wagner* und *Sebastian Wertz* danke ich ganz herzlich für den neuen Wind, den sie in den AK gebracht haben. Den Ex-Arbeitskreismitgliedern *Dr. Michael Bartelt, Dr. Marion Brinks, Dr. Birgit Janza, Dr. Christoph Knoop, Kian Molawi, Dr. Kai Siegenthaler* und *Dr. Thomas Vogler* danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das Erklären der Geräte, die Hilfestellungen zu Beginn meiner Doktorarbeit und die fröhlichen Abende außerhalb der Chemie. Den indischen Kollegen *Indranil Chatterjee, Suman De Sarkar, Dr. Joyram Guin, Dr. Chandan Jana* und *Modhu Maji* danke ich für die alljährlichen Leckereien und für ihre fröhliche Art. Den ehemaligen Postdocs *Dr. M. Abid Rashid, Dr. Kazuhiro Uehara, Dr. Rui Umeda, Dr. Santiago Vaillard* und *Dr. Hui Yu* danke ich für die nette Zusammenarbeit. Meinen Forschungspraktikanten *Jörg Bohnemann, Yvonne Fricke, Philipp Isken* und *Katharina Weber* danke ich für die geleisteten Beiträge zu meiner Dissertation und ebenfalls für die angenehme Zusammenarbeit. Außerdem möchte ich mich bei der Vielzahl an *PraktikantInnen* und bei *Marion Rother* bedanken, die durch kleine Synthesesequenzen zum Fortgang dieser Arbeit beitrugen. *Heidi Berforth* und *Edeltraud Schröder* danke ich für die organisatorische Hilfe im Arbeitskreis. Bei *Uli Henneke* möchte ich mich für Tipps im Laboralltag und für seinen Einstandsabend bedanken.

Die *Studienstiftung des deutschen Volkes* hat mich finanziell und ideell gefördert und mir so die Möglichkeit gegeben, an vielseitigen Seminaren und Workshops teilzunehmen. Dieses hat mir viel Freude bereitet.

Meinen Studienkollegen *Carola Wilczek, Tobias Blömker, Birte Schulte* und *Alexander Willner* gebührt ein riesiger Dank. Die lustige, aber auch anstrengende Studienzeit wäre ohne Euch nur halb so schön gewesen. Die Fahrten an den Alfee, die Kuschelrockparties und das gegenseitige Unterstützen in guten und schlechten Zeiten der Doktorarbeit waren toll. Meinen Freunden aus Bielefeld und aus Münster sei ebenfalls herzlich gedankt. Vor allem *Anne Schulte* und *Anja Elgeti* danke ich für die Tatort-Abende, viele sportliche Aktivitäten und schöne Urlaube. Bei *Maren Beckebanze, Claudia Hallau* und *Ute Wendt*, bedanke ich mich für die langjährigen Freundschaften, das „Ablenken“ von der Promotion und die vielen Besuche.

Meiner Familie danke ich für ihr Vertrauen, ihre moralische Unterstützung und ihre Münsterbesuche. Meiner Nichte *Judith* danke ich einfach nur dafür, dass es sie gibt.

Mein größte Dank gilt *Simon Beuck*. Deine lebensfrohe und gelassene Art hat mir während dieser Promotion sehr geholfen. Du bereicherst mein Leben und machst mich glücklich.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„Structured Polymer Brushes by AFM-Lithography”

M. Hirtz, M. K. Brinks, S. Miele, A. Studer, H. Fuchs, L. Chi, *Small* **2009**, 5, 919.

„1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraalkyl-2-piperazinon-4-oxyls - Highly Efficient Nitroxides for Controlled Radical Polymerization”

S. Miele, P. Nesvadba, A. Studer, *Macromolecules* **2009**, 42, 2419.

Weitere Publikationen:

“*In Situ*-Analyse des Zell-Substrat-Kontaktes“

B. Reiß, V. Wiemann, C. Rommel, S. Miele, S. Michaelis, J. Wegener, *Bioforum* **2005**, 4, 28.

Vorträge

„Structuring Polymer Brushes by LB- and AFM-Lithography with Subsequent Site-Selective Immobilization of Functionalized Molecules”, 03. Juli 2009

CeNTech Day, Münster.

„Synthese und Anwendung von Polymerbürsten“, 16. April 2009

Organisch-Chemisches Kolloquium, WWU Münster.

„Immobilisierung von Farbstoffen in Polymerbürsten“, 12. April 2008

Doktorandenforum der Studienstiftung des deutschen Volkes, Borken-Gemen.

„Darstellung, Charakterisierung und Verwendung von Poly (*N*-isopropylacrylamid)-Bürsten“, 01. Dezember 2006

Doktorandenforum der Studienstiftung des deutschen Volkes, Köln.

Posterpräsentationen

“1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraalkyl-2-piperazinon-4-oxyls - Highly Efficient Nitroxides for Controlled Radical Polymerization”, 07. Juni 2009

Frontiers of Polymer Science, Mainz.

“Separation of Functionalized Molecules onto Nanostructured Surfaces”, 16. Februar 2009

Current Topics in Biomedical Sciences 2009, WWU Münster.

“Structured Polymer Brushes and Its Applications”, 12. Februar 2009

SFB 424 Abschluss Symposium, WWU Münster.

“AFM-Lithography on Polymer Brushes and Immobilization of Modified Dyes”,

02. September 2008

ORCHEM 2008, Weimar.

“Selective Immobilization of Dyes onto Structured Polymer Brushes”, 03. Juli 2008

Baltic Organic Syntheticum (BOS), Vilnius, Litauen.

“Immobilization of Modified Dyes onto Structured Polymer Brushes”, 01. April 2008

Workshop MESA+ - University of Münster, University of Twente, Enschede, Niederlande.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	1
SUMMARY	4
1 EINLEITUNG	7
1.1 Kontrollierte Polymerisationen	8
1.1.1 Mechanismus der nitroxidvermittelten Polymerisation	9
1.1.2 Effiziente Alkoxyamine	11
1.2 Oberflächenchemie	13
1.3 Polymerbürsten	14
1.3.1 Schaltbare Polymerbürsten	17
1.4 Strukturierung von Oberflächen	20
1.4.1 <i>Top down</i> -Strukturierungsmethoden	20
1.4.2 <i>Bottom up</i> -Strukturierungsmethoden	25
1.4.3 Anwendungen von strukturierten Oberflächen	27
1.4.4 Biomakromolekulare strukturierte Bürsten	28
1.5 Immobilisierung und Positionierung auf Oberflächen	30
1.5.1 Orthogonale Immobilisierungsstrategien	31
2 AUFGABENSTELLUNG	35
3 NMP IN LÖSUNG	37
3.1 Untersuchte Nitroxide in NMP	37
3.1.1 Synthese der Alkoxyamininitiatoren	37
3.2 Polymerisationsstudien	40
3.2.1 Styrolpolymerisationen	40
3.2.2 <i>n</i> -Butylacrylatpolymerisation	43
3.2.3 NIPAM-Polymerisation	47
3.2.4 Deutertes PNIPAM - NMR- und DSC-Studien	50
3.3 Kontrollierter und lebender Charakter	55
3.4 Kinetische Untersuchungen der <i>C-O</i> -Bindungshomolyse	58
3.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Bindungshomolyse	58

3.4.2	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K	61
3.4.3	Fragmentierung des alkoxyaminterminierten Polymers 30	63
3.5	Resümee der NMP in Lösung	64
4	AUFBAU UND STRUKTURIERUNG VON POLYMERBÜRSTEN	65
4.1	Oberflächeninitiatorsynthese	65
4.1.1	Polymerisationen an planaren Siliziumoxidoberflächen	67
4.1.2	Polymerisation an Siliziumdioxidpartikeln	73
4.2	Strukturierung der Oberflächen	76
4.2.1	Strukturierung mit einem <i>Multicantileverarray</i>	78
4.2.2	Resümee der Darstellung und Strukturierung von Oberflächen	79
5	IMMOBILISIERUNGSSTUDIEN	81
5.1	Immobilisierung in Polystyrolbürsten	81
5.1.1	LRB-Farbstoffe	81
5.1.2	Bodipyfarbstoffe	86
5.1.3	Zweifarbige Polymeroberflächen	87
5.1.4	Großflächige Immobilisierung	88
5.1.5	Phospholipid-Immobilisierung	88
5.1.6	Immobilisierung von Biotin und Streptavidin	89
5.1.7	Darstellung von Blockcopolymeren	90
5.1.8	Immobilisierung auf initiatorbeschichteten Wafern	91
5.2	Immobilisierung in <i>n</i> -Butylacrylat- und PNIPAM-Bürsten	92
5.3	Immobilisierung mittels <i>Dip Pen Nanolithography</i> (DPN)	92
5.3.1	Resümee der Immobilisierung	93
6	AUSBLICK	95
7	EXPERIMENTELLER TEIL	97
7.1	Verwendete Abkürzungen	97
7.2	Arbeitstechnik und Materialien	99
7.3	Analysemethoden	101

7.4	Initiatorsynthesen	105
7.5	Nitroxid vermittelte Polymerisation	120
7.5.1	NMP in Lösung	120
7.5.2	NMP an Oberflächen	121
7.6	Kinetische Studien der Alkoxyamine	123
7.7	Synthese und Immobilisierung von Farbstoffderivaten	124
8	LITERATUR	133
9	ANHANG	143
9.1	^1H - und ^{13}C -Spektren	143
9.2	Kinetische Studien mittels NMR-Spektroskopie	172
9.2.1	Analyse in <i>DMSO-d_6</i>	172
9.2.2	Analyse in <i>p</i> -Xylol- <i>d10</i>	176
9.3	Beweis des lebenden Charakters der Polymerketten	177
9.4	Zerfall des nitroxidterminierten Poly (<i>n</i> -butylacrylats) 30	180

ZUSAMMENFASSUNG

Die Alkoxyamine I-V wurden erstmals zu systematischen Studien als Initiatoren/Regulatoren der nitroxidvermittelten Polymerisation von Styrol, *n*-Butylacrylat und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) eingesetzt (Abb. 1). Im Detail wurde der Einfluss der Substituenten in α -Position zum Nitroxid-*N*-Atom untersucht. Hierbei erwiesen sich die tetraethylsubstituierten Alkoxyamine I und II als beste Initiatoren. Das Alkoxyamin II stellt aufgrund seiner deutlich verkürzten Synthese eine attraktive Alternative zu I dar. Der Austausch von zwei Ethyl- durch zwei *n*-Propylgruppen (\rightarrow IV) brachte keine Verbesserung der Polymerisationsergebnisse, jedoch führte der Austausch mit zwei Methylgruppen (\rightarrow III) bei Acrylat- und NIPAM-Monomeren zu einer erheblichen Verschlechterung des Polymerisationsprozesses. Alkoxyamin V war nur sehr schlecht in der Lage, Acrylate und NIPAM kontrolliert zu polymerisieren. Die Styrolpolymerisation reagierte im Gegensatz weniger empfindlich auf sterische Effekte der Nitroxideinheit des Initiators. Polare Effekte spielten bei den hier untersuchten Alkoxyaminen eine untergeordnete Rolle.

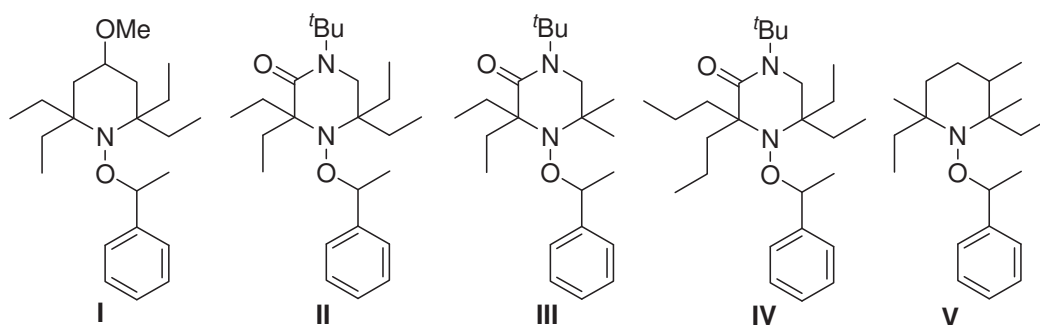
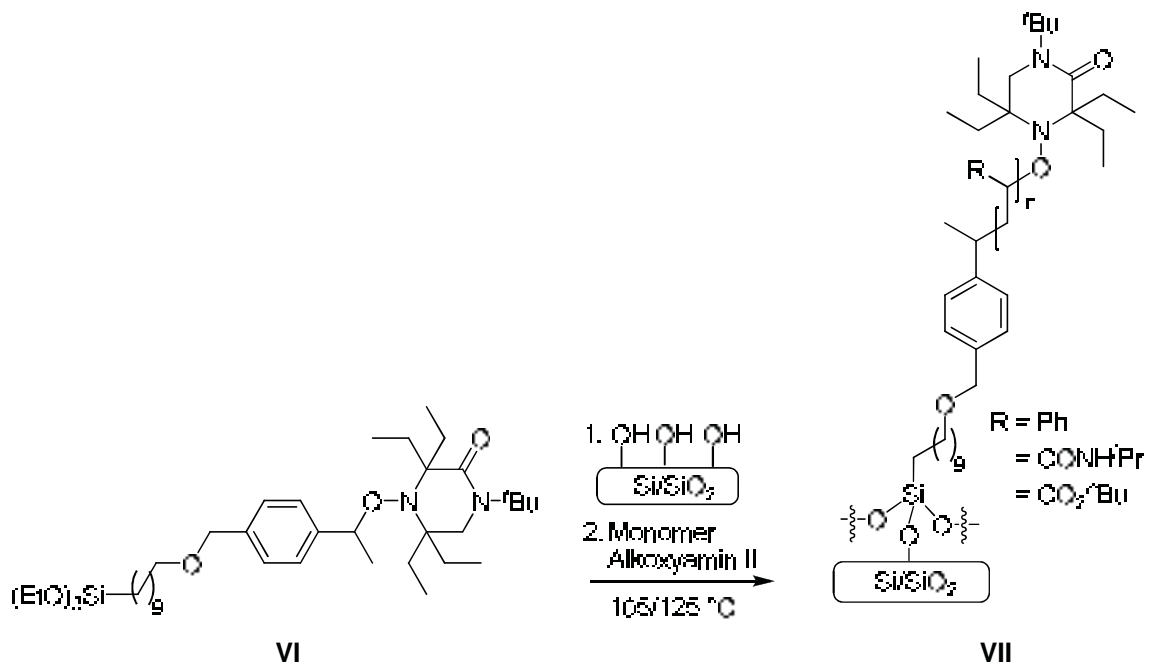


Abb. 1: Zur NMP von Styrol, *n*-Butylacrylat und NIPAM eingesetzte Alkoxyamine.

Die Ergebnisse wurden mit Daten aus kinetischen Experimenten untermauert. Dafür wurde eine NMR-Methode angewendet, in der die Geschwindigkeit der C-O-Bindungshomolyse gemessen wurde. Außerdem wurden die Gleichgewichtskonstanten *K* der II-vermittelten Styrol- und Acrylatpolymerisation bestimmt. Eine größere Gleichgewichtskonstante führt in den meisten Fällen zu einer effizienteren Polymerisation. Anhand der Daten lässt sich erkennen, dass die Acrylatpolymerisation langsamer verläuft als die Styrolpolymerisation. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den zuvor erhaltenen Daten für Alkoxyamin I.

Die nitroxidvermittelte Polymerisation sollte im Folgenden zum kontrollierten Aufbau von Polymerbürsten, die kovalent an eine Oberfläche gebunden sind, angewendet werden. Dazu wurde zunächst Oberflächeninitiator VI synthetisiert und auf einer oxidierten Siliziumoberfläche immobilisiert. Durch anschließende oberflächeninitiierte, nitroxidvermittelte Polymerisation wurden Polystyrol-, Poly(*n*-butylacrylat)-Bürsten mit Höhen bis zu

etwa 200 nm erhalten. Mittels dieser Methode ließen sich zum ersten Mal auch thermoresponsive PNIPAM-Bürsten in verschiedenen Höhen herstellen (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von Polymerbürsten auf Siliziumsubstraten.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation war die Strukturierung der synthetisierten Polymeroberflächen. In Zusammenarbeit mit Prof. Fuchs und Prof. Chi wurde ein *top down*-Ansatz gewählt, um die Polymerketten durch Kratzen mit einer AFM-Spitze vom Siliziumwafer zu entfernen. Dadurch wurden extrem scharfe Kanten erzeugt, welche im Vergleich zur Strukturierung nach einem *bottom up*-Verfahren erheblich definierter sind.

Zudem haben wir mit einem *Cantileverarray* großflächige Schachbrettmuster erzeugt. So konnte beispielsweise das Logo der Universität Münster präzise mehrfach auf die Substrate gekratzt werden (Abb. 2). Die Lithographie ist sehr gut reproduzierbar und hängt nicht von der exakten Kraft, mit der die AFM-Spitze über die teils unterschiedlich hohe Polymerschicht fährt, ab, solange ein bestimmter Grenzwert überschritten wird.

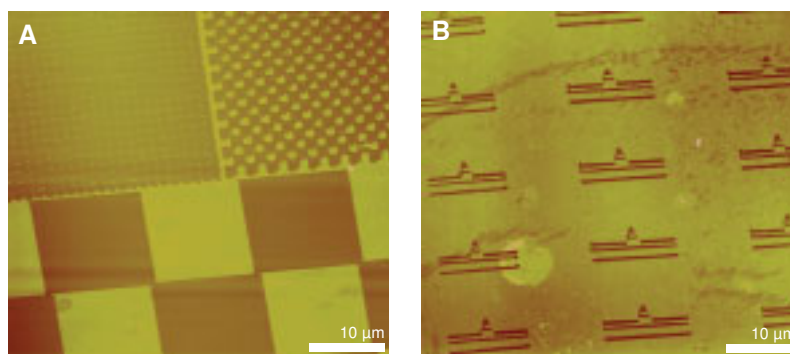


Abb. 2: Schachbrettmuster und Logo der Universität Münster im Nanometermaßstab auf Polystyrolbürsten.

Darüber hinaus lieferten die strukturierten Polymeroberflächen interessante Resultate hinsichtlich der Immobilisierung von funktionalisierten Lissamin Rhodamin B- (LRB-) und Bodipyfarbstoffen. Dabei wurde die unterschiedliche Hydrophilie der verschiedenen Moleküle ausgenutzt, um selektiv entweder die freigekratzten Stellen oder die polymerbeschichteten Bereiche im Nanometermaßstab zu adressieren. Abhängig von der Länge der Alkylkette am polaren LRB-Chromophor wechselwirkt der Farbstoff stärker mit den Polymerbürsten oder den freigekratzten Stellen. Hydrophobe Bodipyfarbstoffe adressieren selektiv die Bürstenbereiche. Durch die Kombination der beiden Farbstoffe konnten auch zweifarbige Oberflächen erhalten werden (*Abb. 3*). Weiterhin gelang die Funktionalisierung von Oberflächen mit biologisch relevanten Molekülen. So konnte beispielsweise die ortsspezifische Immobilisierung des Proteins Streptavidin über seine Bindungsstellen zu Biotin bewerkstelligt werden. Dieser Ansatz ist extrem vielversprechend für die Trennung von chemisch und biologisch relevanten Molekülen im Nanometermaßstab.

Außerdem ließen sich in einer weiteren Funktionalisierungsstrategie mittels *Dip Pen* Nanolithographie Phospholipide auf der Oberfläche ortsgenau positionieren.

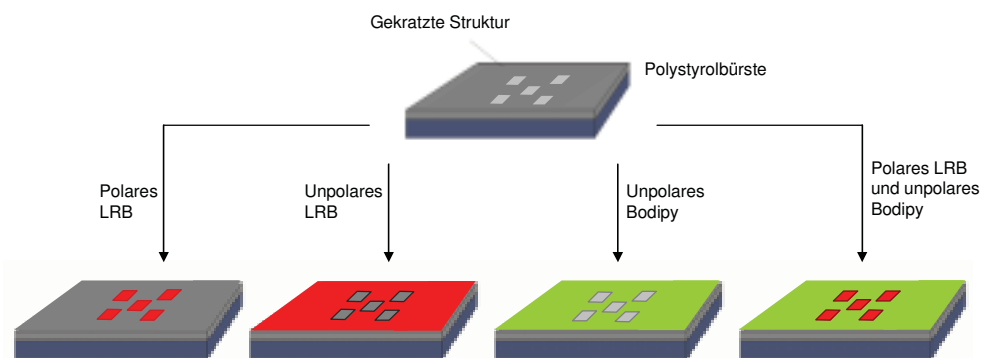
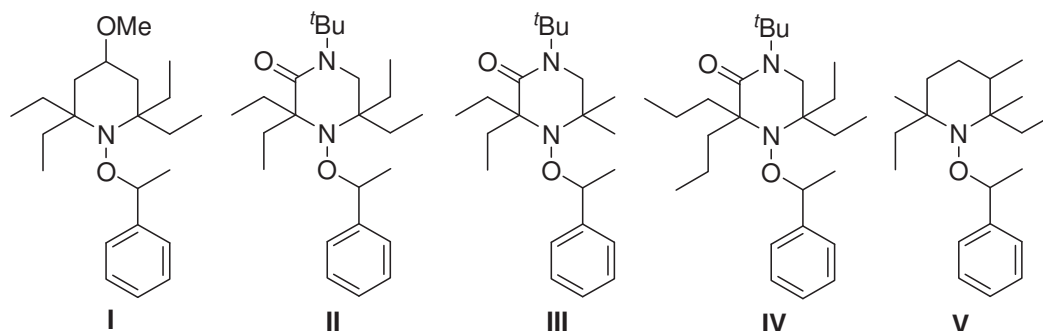


Abb. 3: Schematische Darstellung der Immobilisierung von funktionalisierten Farbstoffen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit wichtige interdisziplinäre Studien zur NMP geleistet werden konnten. Insbesondere im Bereich der Herstellung von Polymerbürsten gelangen vielseitige Beiträge. Wir erreichten zudem eine Strukturierung und die Positionierung zahlreicher interessanter Moleküle in diese Polymerbürsten.

SUMMARY

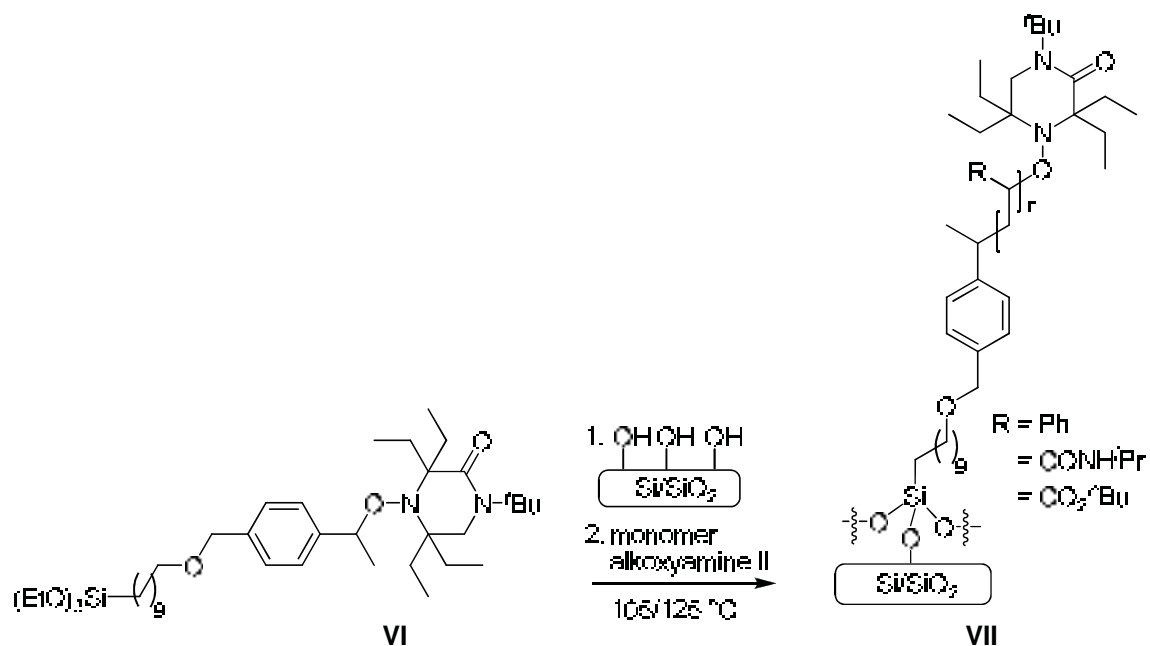
For the first time alkoxyamines **I-V** were studied systematically as initiators/regulators in the nitroxide-mediated polymerization (NMP) of styrene, *n*-butylacrylate and *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) (*Figure 1*). An emphasis was put on monitoring the influence of the substituents in α -position to the nitroxide-*N*-atom. Replacing two ethyl groups by *n*-propyl groups (\rightarrow **III**) did not influence the reaction outcome to a large extent. However, by substitution of two ethyl groups by methyl groups (\rightarrow **IV**) a significantly less effective polymerization process of acrylates and NIPAM was observed. Styrene polymerization was less sensitive toward steric effects exerted by the nitroxide moiety. Alkoxyamine **V** could hardly polymerize acrylate and NIPAM at all. Polar effects played a minor role in these nitroxides.



*Figure 1: Alkoxyamines applied for NMP of styrene, *n*-butylacrylate und NIPAM.*

The polymerization results were further supported by kinetic data. Rate constants for *C-O*-bond homolysis of alkoxyamines were determined by ^1H NMR experiments. An equilibrium constant *K* between nitroxide and alkoxyamine which is further on the side of the nitroxide in most of the cases led to a more efficient polymerization of styrene and acrylate. Acrylate polymerization proceeded slower compared to styrene polymerization. These results were in agreement with data previously obtained for alkoxyamine **I**. It is important to note that alkoxyamine **II** which delivered similar polymerization results as our most efficient alkoxyamine **I** was far easier and cheaper to prepare.

NMP was also used to prepare polymer brushes in a controlled manner. To this end, surface initiator **VI** was immobilized by transsilyletherification on an oxidized silicon surface. By surface initiated polymerization polystyrene and poly(*n*-butylacrylate) brushes with heights up to 200 nm were prepared. Even thermoresponsive PNIPAM brushes were fabricated with different heights for the first time applying NMP (*Scheme 1*).



Scheme 1: Preparation of polymer brushes on silicon substrates.

In addition, we developed a new approach for the preparation of structured polymer surfaces. In cooperation with *Prof. Fuchs* and *Prof. Chi* we chose a *top down*-approach to scratch off polymer chains from the silicon wafer by applying a mechanical force with an AFM tip. By this method very sharp and exact patterns and edges which are far better defined as compared to structures obtained by *bottom up* processes were formed. Furthermore, a chess pattern could be scratched into the polymer surface employing a parallel cantilever array. The logo of the University of Münster was also sited precisely on a polystyrene substrate (*Figure 2*). The lithography process which did not work for spin coated polymer films is highly reproducible and did not seem to depend crucially on the exact loading force or polymer film thickness as long as a certain threshold force was overcome.

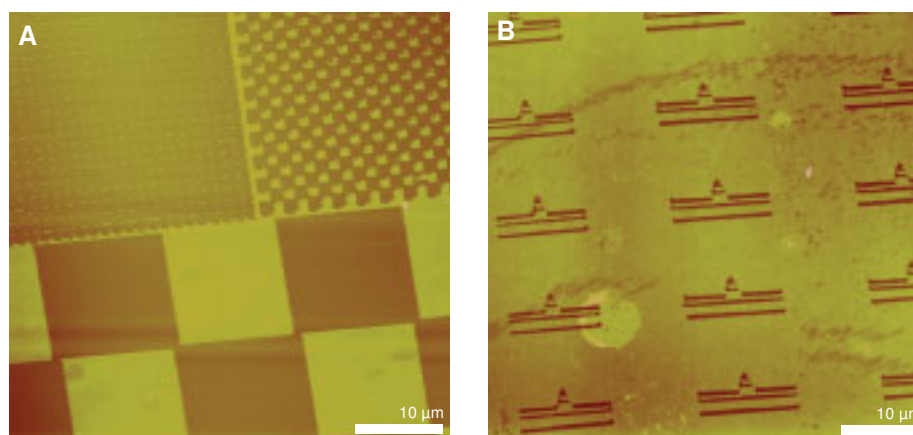


Figure 2: Chess pattern and logo of the University of Münster in nanometer scale on polystyrene brushes.

Furthermore, the stability against solvents led to applications for further chemical modifications of the structured wafers in solution. The two different regions of the functionalized wafers could be selectively addressed by tuning the chemical structure of a dye. As an example, the pink dye lissamine rhodamine B (LRB) and alkyl chain conjugated derivatives thereof were used to target the brush region or the scratched areas for selective deposition. Depending on the length of the alkyl chain attached to the polar LRB chromophore, the immobilization of the dye molecules either occurred at the brush polymer regime or in the scratched areas. The site specific dye immobilization is probably caused by intermolecular interactions of the alkyl chain of the dye with the polymer brushes or by hydrogen bonding of the *Si-OH* groups of the scratched areas with the polar moieties of the dye. Hydrophobic dyes addressed exclusively the brush area. Combining the two types of adsorption behaviours of the dyes we further achieved area selective deposition of two different dyes into the polymer brushes or the scratched areas on the same sample (Figure 3).

Furthermore, we managed to functionalize polymer surfaces with biologically relevant molecules. The site specific positioning of the protein streptavidine was achieved via its four binding sites for biotin. This approach can be regarded as highly promising for selective immobilization and positioning of chemical compounds and complex biologically relevant substrates like enzymes and cells onto specific areas of structured brushes.

By applying *dip pen nanolithography*, placing of phospholipids on the polymer surface in a nanometer scale was realized.

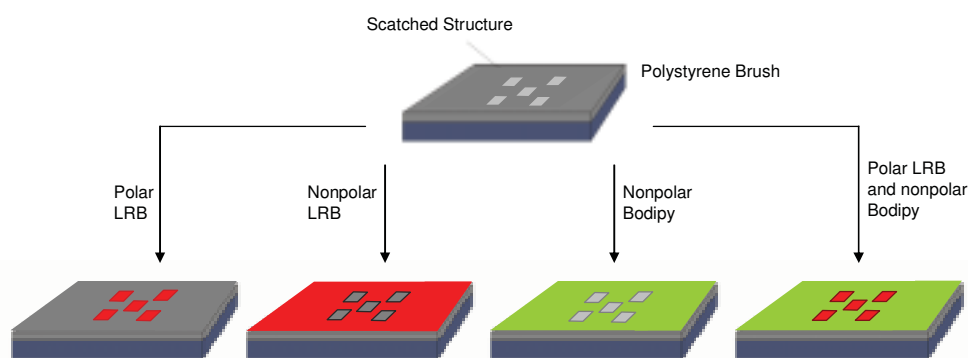


Figure 3: Schematic figure of the immobilization of functionalized dyes.

Overall, in this thesis we presented important contributions in interdisciplinary studies toward NMP in solution and on surfaces for preparation of polymer brushes. By structuring of polymer surfaces site-selective positioning of many interesting molecules on surfaces was achieved.

1 EINLEITUNG

Die Kombination aus Nanotechnologie und makromolekularer Chemie ist ein faszinierendes, interdisziplinäres Forschungsgebiet. Der Begriff Nanotechnologie wurde erstmals 1974 von *Tanigushi* eingeführt und beschreibt die präzise, supramolekulare Konstruktion im Submikrometermaßstab ($<10^{-6}$ m). Besonders getrieben durch das wachsende Verständnis biologischer Prozesse erfordert die Entwicklung hochqualitativer, neuartiger Werkstoffe mit spezifischem Eigenschaftsprofil die gezielte Konstruktion definierter Bausteine auf der Nanometerskala. Die Natur zeigt, wie eine Vielzahl von Aufbauprozessen und Reaktionsabläufen auf sehr komplexer Ebene mit hoher Effektivität abläuft. Die besondere Spezifikation natürlicher Vorgänge wird maßgeblich durch eine optimale Nutzung von molekularen Erkennungs- und Selbstorganisationsprozessen bestimmt. Dabei spielen reversible Bindungsprozesse auf Basis schwacher nichtkovalenter Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, *Van-der-Waals*-Kräfte sowie π - π - und elektrostatische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Die gezielte Nutzung aufeinander abgestimmter, schwacher Wechselwirkungen zwischen kleinen Molekülen erlaubt den maßgeschneiderten Aufbau großer, makromolekularer Aggregate und ausgehnter Raumstrukturen mit spezifischen katalytischen, photochemischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften.^[1,2]

Der Größenbereich der Elementarbausteine in Form von Atomen und Molekülen liegt überwiegend im Subnanometerbereich, während die daraus resultierenden, technisch relevanten Supramoleküle Größen von 1-100 nm aufweisen. Sie können daher im Hinblick auf die Größe mit natürlichen Supramolekülen wie Proteinen, Nukleinsäuren oder Enzymen verglichen werden.

Die supramolekulare Chemie, als dessen Mitbegründer *Lehn* für seine Forschung auf diesem Gebiet 1987 den Nobelpreis erhielt, ist heute eine der Säulen in der Entwicklung der Nanotechnologie. Die Vielfalt chemischer Strukturen der supramolekularen Chemie steht den natürlichen Beispielen in nichts nach, wobei hingegen momentan die Komplexität entsprechender künstlicher Systeme begrenzt ist (*Abb. 4*).

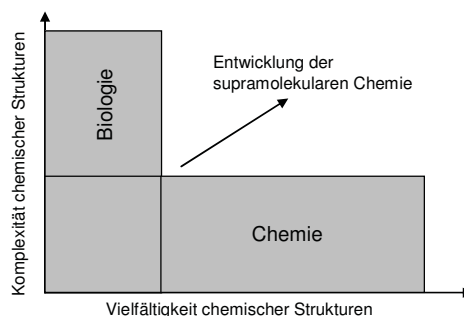


Abb. 4: Komplexität und Vielfalt chemischer Strukturen in Biologie und Chemie.^[3]

Im Folgenden wird eine Übersicht von Polymerisationsmethoden, und wie diese Anwendung in der Oberflächenchemie finden, gegeben. Es werden weiterhin Strukturierungsmethoden von funktionalisierten Oberflächen im Nanometermaßstab sowie mögliche Anwendungen durch Immobilisierung und Positionierung beschrieben.

1.1 Kontrollierte Polymerisationen

Synthetische Polymere als Hauptgegenstand der makromolekularen Chemie werden pro Jahr im Hundertmillionentonnenmaßstab produziert. Ihre Eigenschaften können flexibel den Erfordernissen der jeweiligen Anwendung angepasst werden und kombinieren häufig Vorteile mehrerer natürlicher Materialien. Polymere sind wirtschaftliche Werkstoffe, nicht zuletzt, weil die entsprechenden Ausgangsmaterialien kostengünstig sind. Die rheologischen Eigenschaften ermöglichen, dass Polymeren fast jede beliebige Passform gegeben werden kann. Sie können aus einer großen Vielfalt an chemischen Monomeren aufgebaut werden, woraus vielfältige makroskopische Eigenschaften resultieren. Die Anwendungsbereiche synthetischer Polymere sind seit Beginn ihrer industriellen Produktion in den 1920er Jahren ständig erweitert worden. Die chemische Struktur von Polymeren war lange Zeit unverstanden. Es wurde von einer Assoziation kleiner, durch „Partialkräfte“ zusammengehaltener, organischer Moleküle ausgegangen. *Staudinger* konnte den molekularen Aufbau von Polymeren durch kovalente Bindungen aufklären und führte den Begriff „Makromolekül“ ein.^[4] Für seine Arbeiten wurde er 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Bei Polymeren sind zahlreiche Strukturen möglich, die jeweils gezielt aufgebaut werden können (*Abb. 5*).

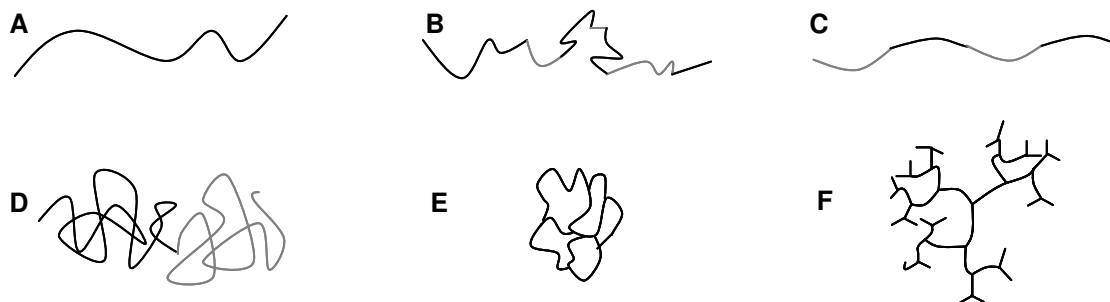


Abb. 5: A lineares Polymer, B Random-Polymer, C alternierendes Polymer, D Blockcopolymer, E verzweigtes Polymer, F dendritisches Polymer.

Bei der Herstellung von Polymeren spielt die radikalische Polymerisation von Olefinen eine besondere Rolle; so wird bei fast 50% der großtechnisch dargestellten Polymere dieses Verfahren angewendet. Die geringen Anforderungen an Reinheit und Trockenheit der Monomere und Lösungsmittel sind ein großer Vorteil dieser Methode, da es den apparativen Aufwand deutlich reduziert. Der größte Nachteil der freien radikalischen

Polymerisation ist jedoch ihre schlechte Kontrolle über Molekulargewicht, Polydispersität, Endkettenfunktionalisierung, Kettenarchitektur und -zusammensetzung. Diese Kontrolle konnte zunächst nur bei ionischen Polymerisationen erreicht werden. Ionische Polymerisationen benötigen jedoch häufig einen sehr hohen Reinheitsgrad der Monomere, sowie streng einzuhaltende Bedingungen (z.B. niedrige Temperaturen, Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff). Hinzu kommt eine hohe Unverträglichkeit gegenüber vielen funktionellen Gruppen und Monomerfamilien.^[5] Deshalb war es wichtig, Konzepte zu entwickeln, durch die eine große Anzahl an Monomeren kontrolliert radikalisch polymerisiert werden können.

Von *Szwarc* wurde der Begriff der „lebenden“ radikalischen Polymerisation erstmals definiert.^[6] Idealerweise ist hierbei der Umsatz proportional zur Reaktionszeit. Abbruch- und Übertragungsreaktionen treten nicht auf. Außerdem bestehen die Kettenenden aus einer definierten, funktionalisierten Endgruppe, so dass nach erneuter Zugabe von gleichem oder anderem Monomer die Polymerisation fortgeführt wird und einen Aufbau von Blockcopolymeren möglich ist.

Zu den kontrollierten, lebenden radikalischen Polymerisationen gehören die Atomtransferpolymerisation (ATRP),^[7] die reversible Additions-Fragmentierungs-Ketten-transferpolymerisation (RAFT),^[8] die I-Gruppen-Transferpolymerisation,^[9] Tellur-, Antimon- und Bismut-Gruppentransferpolymerisationen,^[10] die borinatvermittelte Polymerisation,^[11] die cobaltvermittelte Polymerisation^[12] und die nitroxidvermittelte Polymerisation (NMP).^[13] Durch diese Methoden können verschiedene Polymere mit definierten Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen unter dem theoretischen Limit^[14] eines Polydispersitätsindex* (PDI) von 1.5 synthetisiert werden.

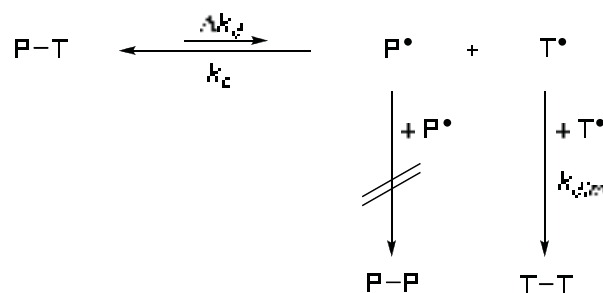
Von *Solomon et al.* wurde erstmals mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxy Radikal (TEMPO) ein persistentes Radikal als „Schutzgruppe“ eingeführt und damit der Grundstein für die NMP gelegt.^[15,16] Ein großer Vorteil der NMP gegenüber den anderen oben aufgeführten kontrollierten Polymerisationen besteht darin, dass keine Metalle zugesetzt werden müssen und dass farblose Polymere erhalten werden. Daher ist die NMP gut für die industrielle Anwendung geeignet, wo hingegen die vergleichsweise aufwendige Synthese der Nitroxide im großtechnischen Maßstab problematisch sein kann.

1.1.1 Mechanismus der nitroxidvermittelten Polymerisation

Die Grundlage der nitroxidvermittelten, radikalischen Polymerisation stellt der *Persistent Radical Effect* (PRE) dar. Dieser Effekt wurde von *Fischer* hinsichtlich des Mechanismus untersucht^[17] und durch *Finke* als generelles Konzept eingeführt (*Schema 2*).^[18] Darunter wird ein Prinzip verstanden, das die selektive Bildung des Kreuzkupplungs-

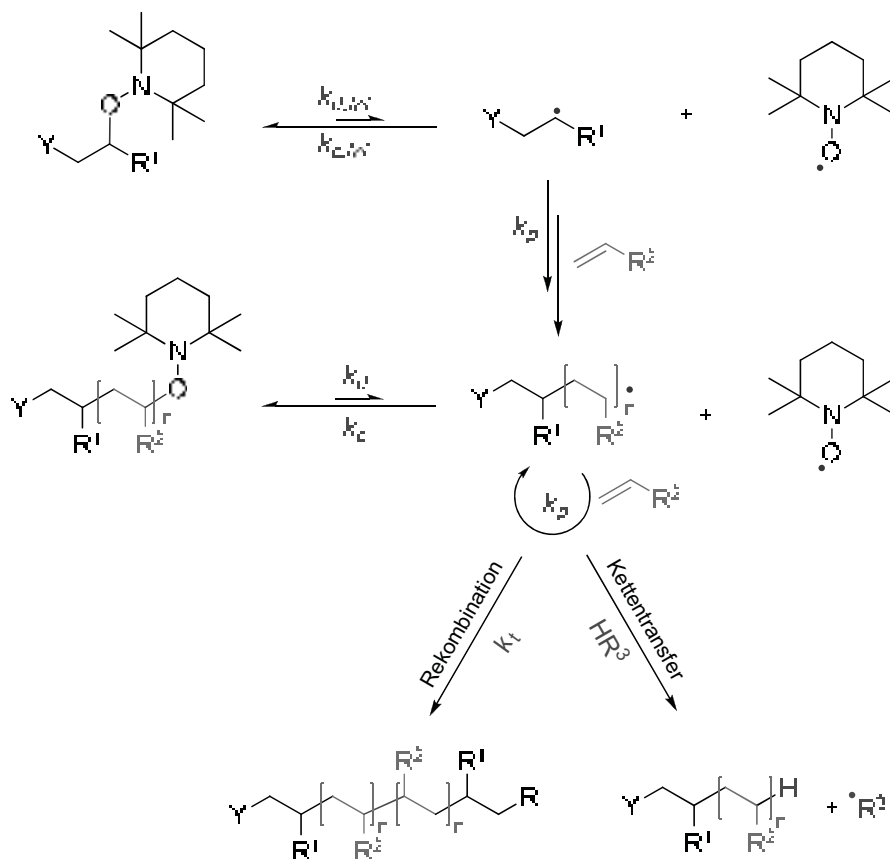
* Der Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß für die Breite einer Molekulargewichtsverteilung und ist definiert durch den Quotienten aus dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n des Molekulargewichtes.

produktes zwischen einem langlebigen (persistenten) und einem kurzlebigen (transienten) Radikal beschreibt. Voraussetzung hierfür ist, dass beide Radikale gleichzeitig und in gleichen Mengen gebildet werden. Durch Rekombination und Disproportionierung der transienten Radikale zu Beginn der Reaktion wird deren relative Konzentration gesenkt. Durch den Überschuss an persistenten Radikalen kommt es selektiv zum Kreuzkupplungsprodukt.



Schema 2: Reversible Bindungshomolyse unter PRE-Bedingungen,
(T = transientes Radikal, P = persistentes Radikal).

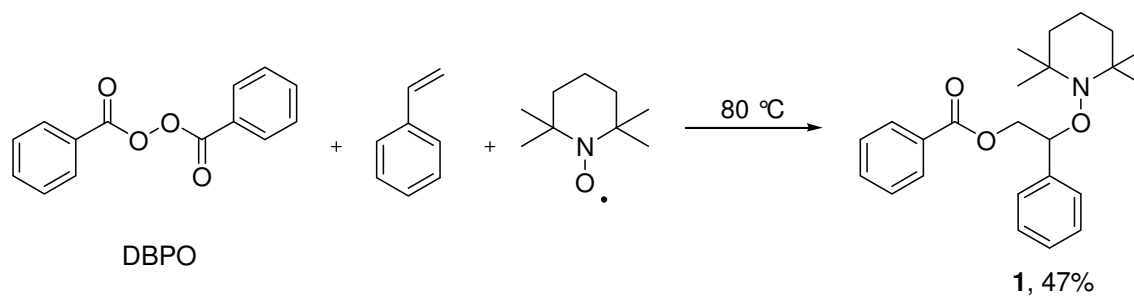
Die Initiierung der Polymerisation erfolgt thermisch durch homolytische Spaltung der C-O-Bindung des Alkoxyamins unter Bildung eines transienten, C-zentrierten Radikals und des persistenten Nitroxidradikals. Diese Reaktion ist reversibel und erfolgt mit der Homolyserate $k_{d,mi}$ und der Rekombinationsrate $k_{c,mi}$. Das propagierende Radikal addiert mit der Polymerisationsrate k_p an das Monomer, bevor es reversibel durch das Nitroxid abgefangen wird (k_c). Es kommt zur Reinitiierung (k_d) der schlafenden Alkoxyaminspezies zum entsprechenden Nitroxid (Schema 3). Mit Fortschreiten der Polymerisation und der damit einhergehenden Abnahme der Monomerkonzentration nehmen jedoch auch die Abbruch- und Transferreaktionen zu.



Schema 3: Mechanismus der nitroxidvermittelten Polymerisation.

1.1.2 Effiziente Alkoxyamine

In Arbeiten von *Georges*^[19] und *Hawker*^[20] aus den 90er Jahren wurden konventionelle Initiatoren wie Dibenzoylperoxid (DBPO) für die Polymerisation von Styrol verwendet. Hierbei wurden jedoch die transienten und die persistenten Radikale nicht in gleichem Maße gebildet und dadurch eine unkontrollierte Polymerisation erhalten. Um die Kontrolle zu verbessern, wurde bei Polymerisationen mit diesen Initiatoren freies Nitroxid zugegeben. Durch die Verwendung aktivierter, benzylicher Alkoxyamine, die aus Styrol, DBPO und TEMPO synthetisiert wurden (\rightarrow **1**), ist eine Polymerisation ohne Zugabe von zusätzlichem Nitroxid möglich (Schema 4).^[21]



Schema 4: Synthese der ersten Alkoxyamininitiatoren.

Seitdem wurden diverse Alkoxyamine synthetisiert und in der NMP getestet. Dabei wurde herausgefunden, dass die Struktur des Nitroxids den Verlauf der Polymerisation stark beeinflusst.^[22] Die Polymerisation läuft besonders kontrolliert ab, wenn das Gleichgewicht der C-O-Bindungshomolyse weit auf der Seite des Alkoxyamins liegt. Daraus resultieren sehr geringe Konzentrationen an Radikalen, so dass Abbruchreaktionen unterdrückt werden.^[17b]

Anfangs wurden offenkettige Strukturen, später auch zyklische, von TEMPO abgeleitete Systeme, hinsichtlich ihrer Reaktionseigenschaften getestet. Die Arbeitsgruppe *Studer* hat gezeigt, dass bei zyklischen Nitroxiden die Einführung von sperrigen Substituenten in α -Position zum Nitroxid N-Atom einen sterischen Druck auf die C-O-Bindung ausübt. Je größer die Substituenten sind, desto höher ist der sterische Druck und desto niedriger sind die Homolysetemperaturen. Ferner steigt der sterische Druck mit zunehmender Ringgröße an. Bei zu hohem sterischen Anspruch (siehe Nitroxid **4**) wird jedoch die Rekombination zum Alkoxyamin stark verlangsamt und es kommt bei Nutzung von **5** als Regulator zu einer unkontrollierten Polymerisation. Optimale Parameter werden beispielsweise für Alkoxyamine **2**^[23] und **3**^[24] gefunden (*Abb. 6*).

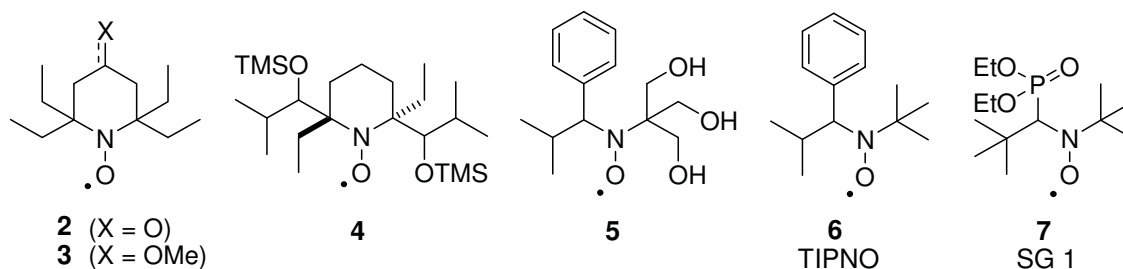


Abb. 6: Effiziente Regulatoren für die NMP.

Auch polare Effekte und Wasserstoffbrückenbindungen wurden hinsichtlich ihres Effektes auf die NMP untersucht. So konnte *Dr. Christoph Knoop* in seiner Dissertation durch kinetische Untersuchungen zeigen, dass Wasserstoffbrückendonoren in dem zu Nitroxid **5** korrespondierenden Alkoxyamin zwar zu einer Beschleunigung der Homolyserate führten, aber im Gegenzug die Stabilität des Nitroxids abnahm und damit die Kontrolle über die Polymerisation, vor allem bei langen Reaktionszeiten und niedrigen Regulatorkonzentrationen, sank.^[25]

Weitere Beispiele sind das von *Hawker et al.* vorgestellte Nitroxid **6** namens TIPNO^[26] mit einer Phenylgruppe in der α -Position oder die β -phosphonylierte Verbindung **7**,^[27] welche nach *Tordo et al.* als *SG 1* bezeichnet wird.

Verglichen mit den zyklischen Nitroxiden, sind die nichtzyklischen Nitroxide generell instabiler, da sie β -Eliminierungen eingehen. Diese führt zu Nitrosoverbindungen, welche den Lösungsmittelkäfig verlassen und meist nicht zum entsprechenden Nitroxid zurückreagieren. In zyklischen Systemen ist diese β -Eliminierungen reversibel.

1.2 Oberflächenchemie

Oberflächenchemie bezeichnet das Gebiet, welches sich mit der Bildung, der chemischen Struktur, den chemischen Veränderungen und dem physikochemischen Verhalten von Oberflächen beschäftigt. Die moderne Oberflächenchemie bildete sich in den 60er Jahren als Wissenschaftszweig heraus, insbesondere dank der in der Halbleiterindustrie entwickelten Techniken. *Ertl* hat viel zum Verständnis von chemischen Prozessen auf festen Oberflächen beigetragen und wurde dafür 2007 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Oberflächeneigenschaften beruhen auf quantenphysikalischen Phänomenen, die bei sehr kleinen Systemen dominieren.^[28]

Die Herstellung maßgeschneiderter Oberflächen gilt seit einigen Jahren als Schwerpunkt materialwissenschaftlicher Forschung. Es lassen sich beispielsweise durch dünne Polymerfilme an der Oberfläche neue Grenzflächenfunktionalitäten erzeugen, welche die Gebrauchseigenschaften entscheidend beeinflussen können. Hierbei spielt häufig nur eine nanoskopisch dünne Oberflächenschicht eine Rolle, in der die Struktur, Ordnung und Konformation von Polymeren interessante Gestaltungsmöglichkeiten bieten. Es können Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit, Leitfähigkeit, Oberflächenrauheit und Biokompatibilität genau eingestellt werden.^[29] Eine bekannte Eigenschaft von maßgeschneiderten Oberflächen ist die Ultrahydrophobie in Verbindung mit der Selbstreinigung von Materialien. Diese kann durch eine Kombination von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche mit geeigneten Polymeren synthetisch erzeugt werden. Das Vorbild aus der Natur ist die Lotuspflanze (*Abb. 7*). Durch hydrophobe Materialien, begleitet von der Maximierung der Grenzfläche, kann eben diese Materialeigenschaft realisiert werden.



Abb. 7: A und B wasserabweisender Effekt der Lotuspflanze, C bioinspirierte Oberfläche.

1.3 Polymerbürsten

Eines der Hauptforschungsfelder der Oberflächenchemie beschäftigt sich mit Polymerbürsten. Durch diese werden Oberflächen zu chemischen Funktionsträgern. Polymerbürsten bestehen aus einer dichten Anordnung von flexiblen, langkettigen Makromolekülen, die an einem Ende physikalisch oder chemisch an eine Oberfläche gebunden sind. Durch enges Aneinanderstehen verändern sie ihren Gyrationradius (bzw. Rotationsradius), um ungünstige Wechselwirkungen zu minimieren (Abb. 8). Ein in der Literatur oft verwendeter Parameter, um den Charakter einer Polymerbürste zu quantifizieren, ist die *reduced tethered density* (Σ).

$$\Sigma = \pi \times \delta \times R_g^2 \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit R_g : Gyrationradius, δ : Graftingdichte.

Die Graftingdichte ist definiert als

$$\delta = \frac{h \times \rho \times N_A}{M_n} \quad \text{oder alternativ als} \quad \delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit h : Bürstenhöhe, ρ : Hauptdichte der Bürstenkomposition, N_A : Avogadro-Konstante, D : Abstand der Graftingpunkte.

Brittain hat in einem Vorschlag zum Gebrauch des Begriffs Polymerbürste empfohlen, die Bürstenformation in drei Regime zu unterteilen: Erstens, die „Pilzregion“ (oder *random coil region*) mit $\Sigma < 1$; Zweitens, das Übergangssystem (oder die halbverdünnte Bürste) ($\Sigma \approx 1$) und Drittens, das langgestreckte System (oder die konzentrierte Bürste, $\Sigma > 1$). Tatsächlich verlaufen die Übergänge zwischen den Regimen fließend und hängen beispielsweise auch vom PDI der Polymere und von Fluktuationen des durchschnittlichen Abstands der Graftingpunkte ab. Daher wird erst ab einem Σ -Parameter von $\Sigma = 6$ von einer richtigen Polymerbürste gesprochen. Dieses entspricht etwa 0.065 Ketten je nm^2 .^[30] *Tsujii et al.* definieren eine etwas höhere Grenze für den Übergang zur „wahren“ Bürsten.^[31]

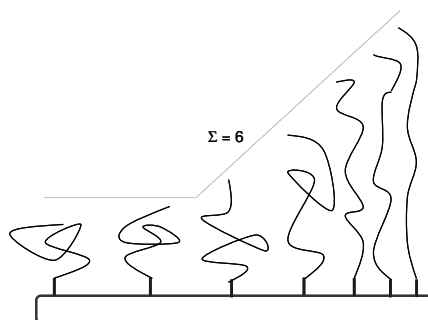


Abb. 8: Polymergrafting auf Oberflächen. Übergang von der Pilzformation zur „wahren“ Polymerbürste.

Polymerbürsten haben bereits in den 1950er Jahren erstes Interesse hervorgerufen, als beobachtet wurde, dass durch diese das Ausfällen von kolloidalen Partikeln verhindert werden kann. Wegen mangelnder Charakterisierungsmethoden für dünne Polymerschichten konnten damals aber keine genauen Studien an den Polymeroberflächen durchgeführt werden.^[32]

Heute wird die Herstellung von Polymerbürsten grundsätzlich in zwei verschiedene Verfahren eingeteilt: beim *grafting to*-Verfahren werden vorgefertigte, funktionalisierte Polymerketten mit einer reaktiven Ankergruppe durch eine chemische Reaktion auf eine aktivierte Oberfläche gebracht. Der Vorteil ist eine technisch einfache Synthese und eine genaue Analysemöglichkeit des Polymers. Der Nachteil ist, dass sich die schon angebrundenen Polymerketten auf der Oberfläche verknäulen und somit die Diffusion neuer Verankerungseinheiten zur Oberfläche verhindern. Daraus resultiert eine geringere Dichte der Polymerketten auf der Oberfläche.^[33,34] Das *grafting to*-Verfahren wurde erstmals von *Hawker* 1997 zur Herstellung von Polymerbürsten angewendet.^[35]

Höhere Dichten der Polymerketten können durch das *grafting from*-Verfahren erhalten werden. Dabei ordnen sich zunächst Initiator-moleküle mit reaktiven Ankergruppen als selbstorganisierte Monolage (*self assembled monolayer*, SAM) auf einer durch elektrische Entladung (Corona, Plasma), UV-Strahlung oder auf durch Oxidationsmitteln aktivierte Substratoberfläche an. Häufig untersuchte Monolagensysteme stellen Thiole auf Gold (III)-Substraten oder Silane auf Siliziumdioxidoberflächen dar. Durch oberflächeninitiierte Polymerisation (*surface-initiated polymerization*, SIP) können die Bürsten in einem *grafting from*-Prozess am Oberflächensubstrat aufgebaut werden. Da die Initiator-moleküle sich durch ihre im Vergleich zu Polymeren geringe Größe in deutlich höheren Dichten am Substrat binden lassen, resultiert beim *grafting from*-Verfahren eine höhere Polymerbürstendichte (*Abb. 9*).

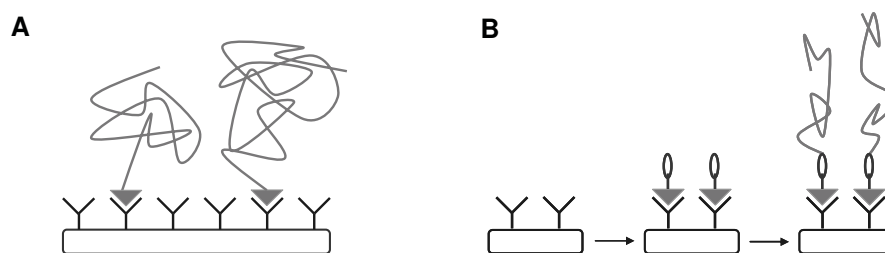
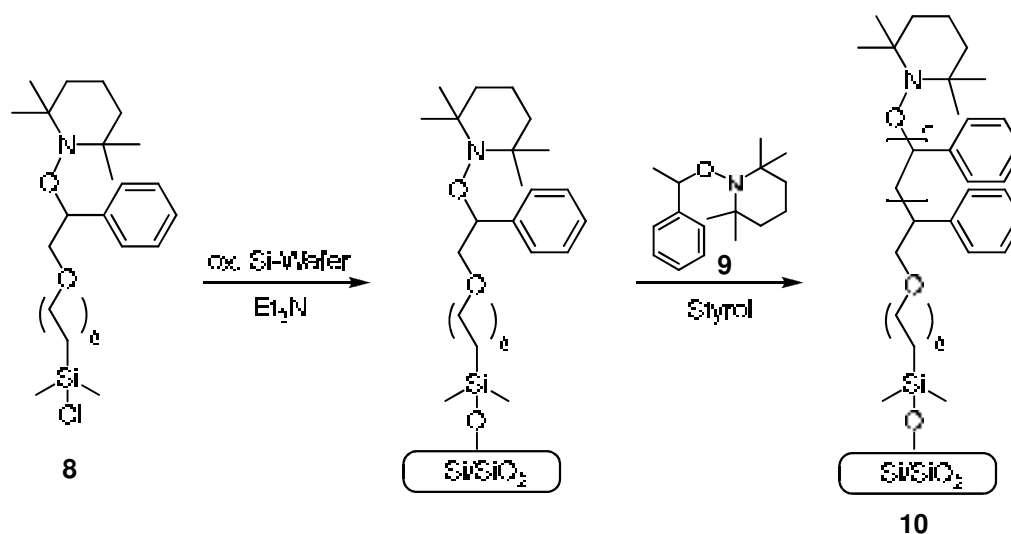


Abb. 9: A Grafting to- und B grafting from-Verfahren zur Herstellung von Polymerbürsten.

Durch die hohe lokale Konzentration der Initiatoren innerhalb der Monolage spielen Nebenreaktionen eine größere Rolle als bei Polymerisationen in freier Lösung. Trotzdem ist die Kontrolle bei diesem Verfahren über das Molekulargewicht der Polymerbürsten, den PDI und die Bürstenhöhe, sowie der Aufbau von Blockcopolymeren möglich.^[33,46,36]

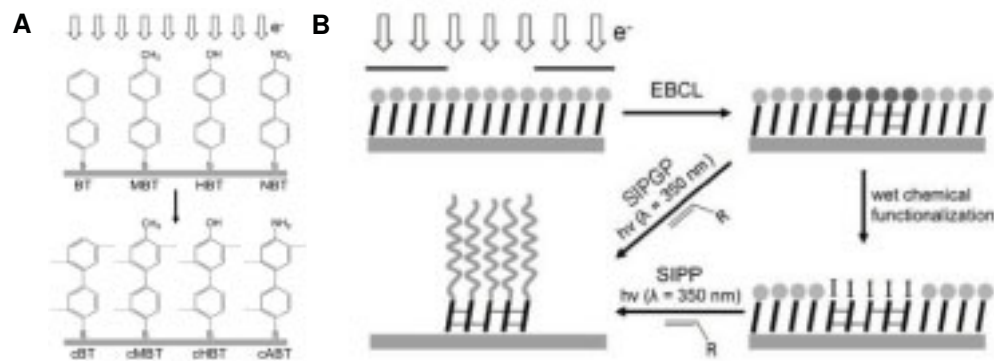
Inzwischen wurden Polymernanostrukturen nach fast allen bekannten Verfahren, die auch in Lösung angewendet werden, hergestellt. Dazu gehören die anionische,^[37] die

kationische^[38] sowie die plasmainduzierte Polymerisation^[39] und die Polykondensation^[40]. Ebenso wurden photochemisch,^[41] elektrochemisch,^[42] mittels ROMP,^[43] ATRP,^[44] RAFT^[36,45] und NMP^[36,13a] Polymerbürsten synthetisiert. Besonders geprägt wurde die Herstellung von Polymerbürsten durch *Hawker*, der 1997 die NMP-Synthese von Polymerbürsten **10** mittels eines *grafting from*-Prozesses vorstellte. Er setzte dabei einen Chlorsilylsubstituierten Alkoxyamininitiator **8** ein, der auf einem oxidierten Siliziumwafer zunächst immobilisiert wurde. Dabei zeigte sich, dass für die Kontrolle der Oberflächenpolymerisation die Zugabe von zusätzlichem Alkoxyamin **9** essentiell, da ansonsten aufgrund der niedrigen Nitroxidkonzentration in der Polymerisationsmischung keine kontrollierte Polymerisation stattfinden kann (*Schema 5*).^[46]



Schema 5: Von Hawker mittels des grafting from-Prozesses durch NMP hergestellte Polystyrolbürsten.

Es haben sich bei der NMP an Oberflächen zwei verschiedene Verfahren etabliert.^[13a] Entweder wird die Polymerisation unimolekular initiiert, indem ein Alkoxyamininitiator kovalent an Oberflächen gebunden wird.^[46] Bei der bimolekularen Initiierung befindet sich ein System auf der Oberfläche, das in einem homolytischen Zerfall durch Temperaturanstieg oberflächengebundene, transiente Radikale erzeugt. Diese addieren anschließend an Monomere und werden von den persistenten Nitroxidradikalen aus der Monomerlösung zum Alkoxyamin abgefangen.^[47] *Grunze* und *Jordan* haben kürzlich gezeigt, dass zur Herstellung von Polymerbürsten nicht notwendigerweise eine Präimmobilisierung eines Initiators auf dem Substrat nötig ist. Die Arbeitsgruppe hat Polymerbürsten aus Styrol und Acrylat an ω -Biphenylthiol funktionalisierten SAMs auf Goldwafern mittels *self-initiated photografting* (SIPG) und oberflächeninduzierte Photopolymerisation (SIPP) hergestellt (*Schema 6*).^[48]



Schema 6: **A** Elektronenstrahl-Lithographie (EBL oder EBCL) an SAMs führt zu verzweigten SAMs, **B** Mittels SIPGP oder SIPP können dann strukturierte Polymerbürsten erhalten werden.

Häufig werden auch Silikapartikel mit Polymerbürsten versehen und als Hybrid-Kern-Schale-Partikel verwendet. Ein Vorteil von kleinen Partikeln ist ihre viel größere Oberfläche im Vergleich zu planaren Substraten. Im Jahre 1999 wurden von *Sogah*^[49] und *Hawker*^[46] erstmals Arbeiten zur oberflächeninitiierten Polymerisation an Partikeln *via* NMP veröffentlicht. Für eine detaillierte Diskussion über NMP-hergestellte Polymerbürsten auf planaren und sphärischen Substraten sei hier auf einen kürzlich von *Studer et al.* verfassten Übersichtsartikel verwiesen.^[50]

1.3.1 Schaltbare Polymerbürsten

Polymerbürsten können Phasenübergänge mit messbaren strukturellen und morphologischen Veränderungen durchlaufen, wenn externe Stimuli wie Temperatur, Ionenkonzentration, pH-Wert, ein elektrisches Feld oder Licht angewendet werden. Diese Oberflächen gehören zu den sogenannten *smart organic devices*. Schaltbare Oberflächen, die die Möglichkeit reversibler biologischer Wechselwirkungen bieten, sind von großer Bedeutung für die Trennung biologischer Spezies, die Kontrolle biologischer Aktivität und für Biosensoren.

1.3.1.1 PNIPAM - Ein thermoresponsives Polymer

Das thermoresponsive Poly (*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) und verwandte Polyacrylamide sind ausgiebig im Hinblick auf die Herstellung bioaktiver schaltbarer Oberflächen untersucht worden. PNIPAM weist eine untere kritische Entmischungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST) in Wasser von 32 °C auf und ist die am häufigsten untersuchte Substanz, die ihre Löslichkeitseigenschaften beim Wechsel von Raumtemperatur zu physiologisch relevanter Temperatur verändert. Aufgrund dieses Effektes ist PNIPAM als „intelligentes“ Polymer von sehr großem wissenschaftlichen Interesse. Unterhalb der LCST liegt PNIPAM aufgrund intermolekularer *H*-Brücken hydratisiert vor und ist wasserlöslich.

Oberhalb der LCST bilden sich intramolekulare *H*-Brücken, die zu einer Konformationsänderung und zur Unlöslichkeit in Wasser führen. Als Triebkraft wird der Entropiegewinn durch freiwerdendes Wasser vermutet. PNIPAM ist jedoch nicht bioinert, denn es enthält sekundäre Amidfunktionen, die kooperative *H*-Brücken mit anderen amidhaltigen Polymeren, besonders Proteine, bilden können. Es konnten zahlreiche Anwendungen im biologischen Bereich gezeigt werden, beispielsweise, dass Zellen, die auf PNIPAM beschichteten Oberflächen wachsen, durch Temperaturveränderung abgelöst werden können. Dieses ist ein Fortschritt, da so der sonst übliche Einsatz von nebenwirkungsreichen Trypsin ersetzt werden kann.^[51]

Für PNIPAM-Bürsten mit einem niedrigen Molekulargewicht findet der Konformationswechsel des Polymers nur über einen breiten Temperaturabschnitt oder teilweise auch gar nicht statt.^[52] Dies ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen der Molekularfeldtheorie.^{*[53,54]} Zur Abhängigkeit des PNIPAM-Bürstenkollapses von der Graftingdichte gibt es unterschiedliche Berichte in der Literatur.^[55,56,57,58]

Thermoresponsive PNIPAM-Silber-Kern-Schale-Partikel wurden von *Ballauf* als Träger, beziehungsweise Nanoreaktoren für Silbernanopartikel untersucht.^[59] Die Partikel wurden bei Raumtemperatur in Wasser suspendiert, was zur Quellung der thermosensitiven Schale des Kernpartikels führte. In diesem Zustand konnten alle Reaktionspartner frei durch das Polymernetzwerk diffundieren. Bei Temperaturen über der LCST schrumpfte das Netzwerk hingegen, und die katalytische Aktivität war deutlich reduziert (*Abb. 10*).

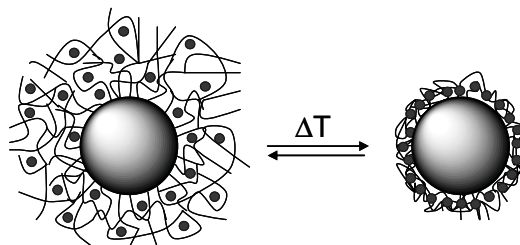


Abb. 10: PNIPAM-Silber-Kern-Schale Partikel.

Li et al. konnten 3.5 nm kleine Goldpartikel reversibel in eine PNIPAM-Hülle auf Goldpartikeln von etwa 20 nm Durchmesser einschließen.^[60] Dies belegt das große Potential von PNIPAM Partikeln als schaltbare Träger in homogenen Katalysatorsystemen.

Mit Polyethylenglykol (PEG) beschichtete Oberflächen werden oft verwendet, wenn eine Bioadhäsion verhindert werden soll.^[61] Der abweisende Effekt ist im Wesentlichen auf die sterische Abstoßung zwischen dem neutralen, hydratisierten PEG und den positiv geladenen Proteinen zurückzuführen. Thermoresponsive, oligo(ethylenglycol)-basierte Oberflächen ermöglichten eine effizientere Steuerung der Zelladhäsion.^[61]

* Mittels der Molekularfeldtheorie, englisch *mean field theory*, können näherungsweise Wechselwirkungen aus vielen Teilchen betrachtet werden.

pH-Responsive Polymernanostrukturen aus Poly (2-succinyloxyethylmethacrylat) (PSEMA, < 40 nm) wurden durch ATRP in einer SIP auf passivierten Siliziumsubstraten synthetisiert. Durch Änderung des pH-Wertes konnten die Schwelleigenschaften eingestellt werden.^[62] Es wurden von *Li et al.* auch doppelt responsive Blockcopolymerbürsten (PSEMA-block-PNIPAM) auf Siliziumsubstraten hergestellt.^[63] Diese ließen sich mittels Temperatur und pH-Wert schalten (*Abb. 11*).

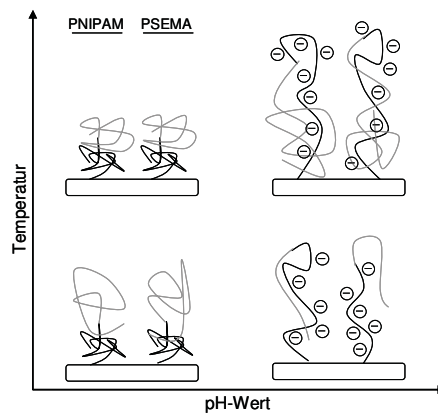


Abb. 11: Doppelt schaltbare Blockcopolymerbürsten aus PSEMA und PNIPAM.

Ein weiteres, intelligentes Polymer, welches einen reversiblen Wechsel zwischen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften bei einer LCST aufweist, ist das Polypeptid ELP (*elastin-like polypeptid*).^[64]

1.4 Strukturierung von Oberflächen

Polymerstrukturen auf Oberflächen herzustellen und deren Architekturen und Eigenschaften auf der Nanometerskala zu kontrollieren, ist für viele Anwendungen von der Elektronik bis hin zu bioaktiven Grenzflächen, wie zum Beispiel Biosensoren,^[65] proteomischen Chips^[66] und Fluidelementen^[67] von Bedeutung. An strukturierten Oberflächen wurden bereits Studien zur Zelladhäsion^[68] und Zellanordnung^[69] durchgeführt. Außerdem werden Oberflächenstrukturierungen genutzt, um Benetzungseigenschaften zu verändern und zu kontrollieren.^[70] Dies ist ein aktives Forschungsfeld der Oberflächenchemie und -physik und bietet die Möglichkeit, Phänomene im Nanometerbereich zu ergründen.

Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Lithographiemethoden, die grundsätzlich auf zwei verschiedenen Ansätzen beruhen, erläutert. Zunächst werden die *top down*-Ansätze vorgestellt. Dazu gehören alle Techniken gehören, bei denen äußere Kraft die bereits funktionalisierten Oberflächen strukturiert. Folgend werden die *bottom up*-Strategien erläutert, bei welchen ein Polymerisationsinitiator ortsspezifisch installiert oder der Polymerisationsprozess ortsgenau initiiert wird.

1.4.1 *Top down*-Strukturierungsmethoden

1.4.1.1 *Photolithographie*

Die Photolithographie ist eine einfache, seit drei Jahrzehnten angewandte und weit verbreitete Methode, um Mikro- und Nanostrukturen auf festen Substraten herzustellen. Die Strukturen werden generiert, indem die mit einem Monomer, Oligomer oder Polymer beschichteten Oberflächen einer Photobestrahlung ausgesetzt werden. Die Methode ist kosteneffektiv, da große Flächen schnell strukturiert werden können. Eine noch zu lösende Herausforderung der Photolithographie ist das Strukturieren von photosensitiven Polymeren und UV-sensitiven bioaktiven Spezies, ohne ihre Eigenschaften zu beeinflussen (Zersetzung durch Photooxidation, Photoquervernetzung, etc.). Ortsspezifische Belichtung wird durch Auflegen einer Maske oder durch optische Interferenz-/holographische Lithographie (IL) erreicht. Die größtmögliche Auflösung ist dabei das *abbe diffraction limit*,^[71] ein *far-field*-Effekt, welcher die Strukturierungsmöglichkeiten auf etwa die Hälfte der Wellenlänge des verwendeten Lichtes limitiert. Höher aufgelöste Strukturen können durch neue Polymere und weiterentwickelte optische Lithographietechniken erzielt werden. Beispielsweise hat die Verwendung von *deep-UV*-Strahlung zu Strukturen mit einer Auflösung von 200 nm geführt.^[72] In der technisch aufwendigen *scanning near-field optical lithography* (SNOL) wird Nahfeldlicht (10-15 nm) zunächst durch eine Blende und anschließend auf die Probe geleitet. Daraus resultiert nichtgebeugtes, gebündeltes Licht. *Ducker* und *Leggett* haben so eine Auflösung von $\lambda / 30 = 9$ nm in Gold erreicht.^[73]

Durch Bestrahlung mit UV-Licht entlang verschiedener Raumachsen können auch komplexe dreidimensionale Strukturen generiert werden. Eine Kombination aus Röntgenlicht und Rotation der Oberfläche hat Polymethylmethacrylat (PMMA)-Oberflächen mit verschiedenen verzweigten Strukturen erzeugt (Abb. 12).

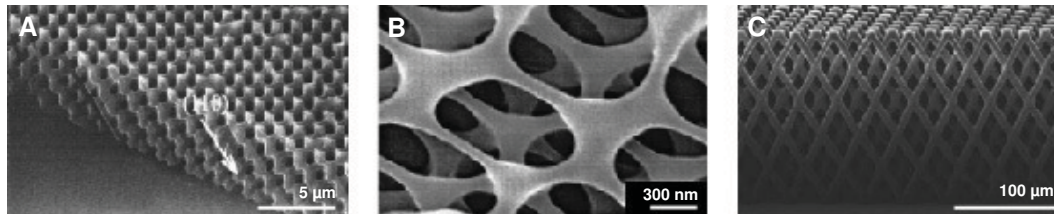


Abb. 12: Rasterelektronenmikroskop- (SEM-) Aufnahmen von durch optische IL hergestellte 3D-Strukturen.

Prucker *et al.* waren die Ersten, die das Potential der Photolithographie erkannt und damit Polymeroberflächen strukturiert haben.^[74] Erste binäre Polymerbürsten wurden aus Poly (2-Hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA) und PMMA durch eine Zweischnittprozedur mit SI-ATRP und Photolithographie mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) von *Zho et al.* dargestellt.^[75]

1.4.1.2 Elektronenstrahl-Lithographie

Die Elektronenstrahl-Lithographie (EBL)^[76] hat eine weitreichende Tradition in der Halbleiterindustrie.^[77] Hierbei wird ein fokussierter Strahl von Elektronen genutzt, um Oberflächen routinemäßig im Maßstab von weniger als 100 nm zu strukturieren. Es konnten sogar Auflösungen von bis zu 10 nm erhalten werden. Da die *de Broglie*-Wellenlänge von Elektronen sehr viel kleiner als die von UV- oder sichtbarem Licht ist, können kleinere Strukturen im Vergleich zu photolithographischen Techniken erzeugt werden. Für die EBL werden jedoch ein aufwendiger Geräteaufbau und ein Ultrahochvakuum benötigt, was diese Lithographiemethode kostenintensiv macht. *Ahn et al.* haben die EBL eingesetzt, um Goldnanoinselfn zu erzeugen, an denen dann mittels oberflächeninduzierter ATRP das thermoresponsive NIPAM polymerisiert wurde.^[78] In der EBL werden auch ferner energiegeladene Ionen, wie Ga^+ oder He^+ verwendet, die Photolacke in gut definierter Weise tief durchdringen.

1.4.1.3 Soft Lithography

Soft lithography ist ein Begriff, der für eine Reihe an Strukturierungs-Replizierungsmethoden mit elastischen Polymerstempeln steht und im Vergleich zur Photolithographie keine destruktive Methoden beschreibt.^[79] Die in den frühen 90er Jahren von *Whitesides* und *Kumar* entwickelten Methoden werden auch als Drucktechniken

bezeichnet. Der Stempel wird mit einer „Tinte“ aus Molekülen versehen und diese dann über physikalischen Kontakt auf das Substrat transferiert. Mit dieser preisgünstigen Technik können Bereiche von bis zu 100 cm^2 strukturiert werden. Dazu gehören unter anderem die *Nanoimprint Lithographie* (NIL)^[80] und der Mikrokontaktdruck (μCP).^[81] Der Nanokontaktdruck (nCP)^[82,83] wurde durch Verkleinerung des Polydimethylsiloxan- (PDMS-) Stempels, durch verbessertes Aufbringen der „Tinte“ und durch neue Polymermaterialien als Stempel, beispielsweise Polyolefinplastomere, realisiert.^[84] So konnten bisher Strukturierungen bis zu einer Auflösung von 150 nm erhalten werden. Eine einfache und robuste Methode, welche die Aspekte der *nanoimprint lithography* und der μCP kombiniert ist die *capillary force lithography* (CFL). Hierbei wird auch ein elastischer Stempel eingesetzt; um das gewünschte Muster zu übertragen werden jedoch keine Drücke angewendet. Der Polymerfilm wird über seine Glasübergangstemperatur erhitzt und das weiche Polymer wird durch die Kapillarkräfte in die offenen Stellen zwischen den elastischen Mulden transferiert.^[85]

1.4.1.4 Dip Pen Nanolithography

Dip pen nanolithography (DPN) ist eine direkte molekulare Depositionstechnik, bei der physisorbierte Moleküle von einer AFM-Spitze über Kapillarkräfte auf die Oberfläche gebracht werden. Mit dieser Methode schrieb *Mirkin* 1997 die Abkürzung NU (*Northwestern University*) auf *Mica*-Schichtsilikat mit atmosphärischem Wasser.^[86,87] Das Muster verschwand jedoch nach einem Tag. Um stabilere Strukturen zu erhalten, hat *Mirkin* mit Octadecanthiol auf Gold geschrieben und konnte so lang anhaltende Muster bis zu 30 nm erhalten. Ein Nachteil ist der relativ geringe Durchsatz. Um auch komplizierte Strukturen schreiben zu können, wurden kürzlich parallele *cantileverarrays* mit bis zu 55000 Spitzen entwickelt.^[88,89]

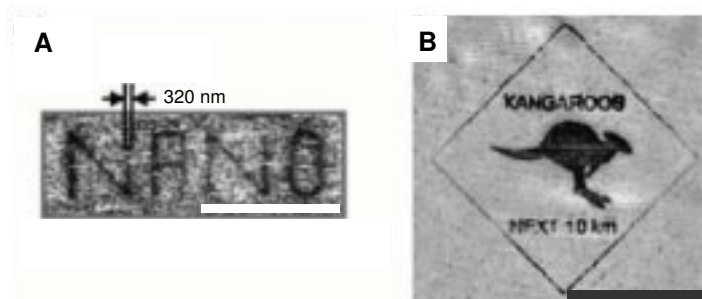
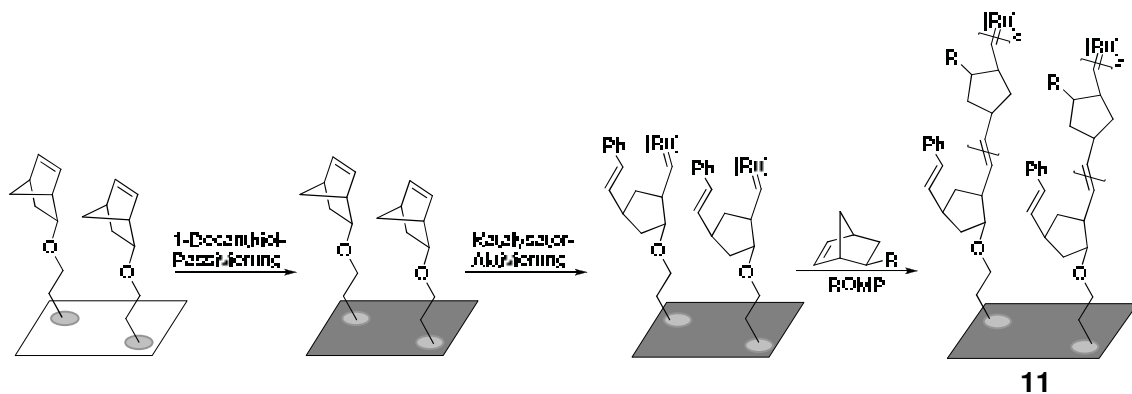


Abb. 13: Beispiele von zwei DPN-Prozessen, **A** Sulfonierte Polyanilin-Buchstaben geschrieben auf Siliziumwafer, **B** Ein mit ω -Mercaptohexansäure auf Gold gemaltes Känguru (Skala = $8\ \mu\text{m}$).

Liu et al. haben DPN und ROMP (*ring opening metathesis polymerization*) kombiniert, um Polymerbürstenarrays auf der Nanometerskala mit guter Kontrolle der Größe, Periodizität und Form zu konstruieren. Dafür wurden Norbornylenthiole auf das Goldsubstrat strukturiert aufgebracht. Das restliche Gold wurde mit 1-Decanthiol passiviert.

Anschließend wurde der *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation zugegeben und es konnten Polynorbornenbürsten **11** mit 78 nm Abstand zueinander erhalten werden (*Schema 7*).



Schema 7: Oberflächeninduzierte ROMP mittels DPN.

Eine Weiterentwicklung, die redoxaktive DPN (RA-DPN), wurde 2009 ebenfalls von *Mirkin et al.* eingeführt und ermöglichte sogar Strukturen im Größenbereich von bis zu 165 nm.^[90] Dabei wurde ein immobilisiertes Hydrochinon (HQ) mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) ortsspezifisch und reversibel zum Benzochinon (**12**, BQ) oxidiert. Benzochinon konnte folgend nukleophil in einer 1,4-Addition angegriffen werden (\rightarrow **13**, *Abb. 14*). Das Hydrochinon agierte dabei als eine passivierte Oberfläche. Diese neue Technik kann auf fast allen Oberflächen durchgeführt werden, auch mit vielen biorelevanten Strukturen wie Proteinen und Oligonukleotiden.

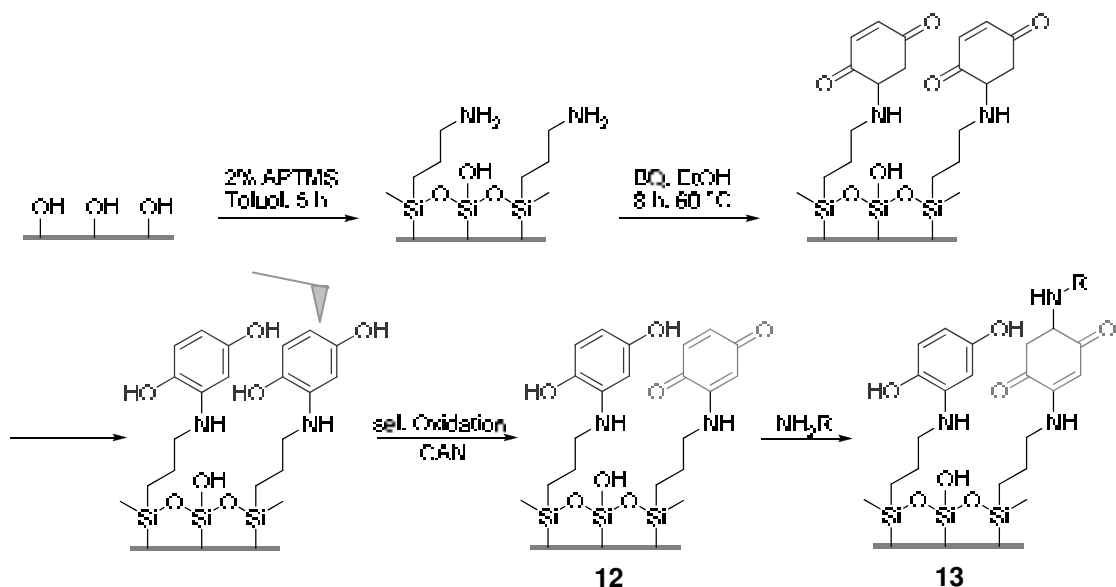


Abb. 14: HQ wurde mit CAN mittels RA-DPN ortsspezifisch zum BQ oxidiert und anschließend einer 1,4-Addition unterworfen.

1.4.1.5 Scanning Probe Lithography

Bei der *scanning probe lithography* (SPL) werden Rastertunnelmikroskop- (*scanning tunneling microscopy*, STM-) oder Rasterkraftmikroskop- (*atomic force microscopy*, AFM-) Spitzen zur Strukturierung verwendet. Der große Vorteil gegenüber photolithographischen und EBL-Methoden besteht darin, dass sie weniger aufwendig und preisgünstiger ist. Es gibt viele Ansätze der SPL, die auf verschiedenen chemischen, physikalischen und elektrischen Modifikationen der Oberflächen beruhen. Zum Beispiel können damit durch mechanisches Kratzen, elektrochemische Anodisierung von Siliziumoberflächen, Zersetzung von SAMs und von elektrischen Feldern induzierte chemische Reaktionen realisiert werden.^[91] Sogar erhitzte AFM-Spitzen wurden für den lithographischen Prozess an Polymerfilmen verwendet und ermöglichen so weitere Oberflächenreaktionen.^[92] Beim „Nanokratzen“ wird die AFM-Spitze in unmittelbare Nähe der Oberfläche gebracht, kontrolliert abgesenkt und darüber gezogen. Anschließend wird die Spitze zu einer anderen Stelle gefahren und dort der Kratzprozess wiederholt.^[93] Das *nanoshaving* ist eine Weiterentwicklung des Nanokratzens von *Wendel et al.*,^[94] wobei das „herausgekratzt“ Material direkt entfernt wird. So konnten Löcher und kleine Streifen in PMMA- und Goldfilmen mit der AFM-Spitze „rasiert“ werden, um Strukturen mit einer Miniaturisierung von 10 nm Breite zu erhalten.

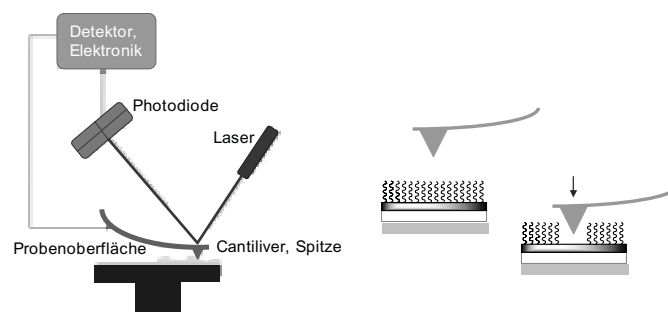


Abb. 15: Nanokratzen mit einer AFM-Spitze.

1.4.1.6 Nanomanipulation

Die Nanomanipulation, bei der einzelne Atome auf gewünschte Positionen einer Oberfläche platziert werden, repräsentiert das absolute Limit der technischen Möglichkeiten. Dabei wird das Atom zunächst auf die Oberfläche gebracht und anschließend mit dem AFM- oder STM-Gerät entsprechend positioniert. Dies ist eine aufwendige, langsame Technik. Beispiele sind das von *Eigler* und *Schweizer* 1990 auf einer Nickeloberfläche mit Xenonatomen geschriebene IBM Logo^[95] und eine Arbeit von *Crommte et al.*, die Eisenatomen auf einer Kupferoberfläche als *quantum corrals** angeordnet haben.^[96]

* *Quantum corrals* sind Ringe von Atomen in beliebiger Form auf einem Substrat.

1.4.2 *Bottom up*-Strukturierungsmethoden

1.4.2.1 *Langmuir-Blodgett-Prozess*

Zu den *bottom up*-Methoden der Strukturierung gehört beispielsweise die *Langmuir-Blodgett-Lithographie* (LB).^[97] Monomolekulare Schichten verschiedener amphiphiler Moleküle werden bei dieser Technik aus einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit auf eine Wasseroberfläche aufgetragen. Verdampft anschließend das Lösungsmittel, breiten sich die Amphiphile unter Bildung eines *Langmuir*-Films in Blöcken unter Ausnutzung des Effekts der Phasenseparation auf der Wasseroberfläche aus. Durch Herausziehen eines hydrophilen Substrats aus der Wasserlösung, beziehungsweise durch Eintauchen eines hydrophoben Substrats in die Lösung, adsorbiert ein monomolekularer Film der organischen Moleküle an das feste Substrat. Dieses kann weiter modifiziert werden, beispielsweise können durch Polymerisation strukturierte Polymerbürsten erhalten werden.

1.4.2.2 *Nanografting*

Das *nanografting* ist eine Erweiterung zum *nanoshaving*. Die durch *nanoshaving* freigekratzten Stellen können mit einer anderen SAM, die eine höhere Affinität zur Oberfläche hat, wiederbefüllt werden. Da die Selbstorganisation schnell erfolgen muss, werden meist Thiole auf Gold verwendet. Die entstehenden SAM-Strukturen können für eine folgende SIP verwendet werden. So wurden extrem kleine Strukturen von bis zu 8 nm² erzeugt.^[98]

1.4.2.3 *Elektrooxidative Nanolithographie*

Schubert et al. haben die lokale, spitzeninduzierte Oxidation von selbstorganisierten Monolagen angewendet und so funktionalisierte Nanostrukturen mit der *bottom up*-Methode erzeugt.^[99] Beispielsweise konnten vinylfunktionalisierte Nonadecenyltrichlorosilanmoleküle durch eine photochemische Reaktion ihrer Vinylgruppen zu Amino- oder Thiol-terminierten Molekülen überführt werden. Diese funktionellen Gruppen konnten nachfolgend verwendet werden, um Au₅₅-Nanocluster^[100] oder Goldkolloide^[101] anzubinden (*Abb. 16*).

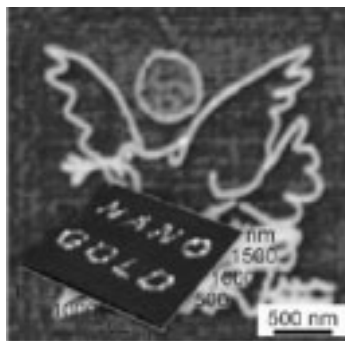


Abb. 16: AFM-Aufnahme negativ geladener Au_{55} -Cluster auf Carbonsäureschablonen, angebunden über lokal variiierende Monoschichten.

Jegasdesan *et al.* verwendeten AFM-Spitzen, um leitfähige Nanostrukturen aus Carbazolen spitzeninduziert zu erzeugen. Dafür wurde die elektrochemische Polymerisation eines dünnen Poly (vinylcarbazol)- und Carbazazolmonomerfilms genutzt.^[99]

1.4.2.4 Katalytische Stempellithographie

Die katalytische Stempellithographie wurde vor kurzem von der Arbeitsgruppe um Buriak eingeführt. Sie haben einen katalytisch wirkenden, mit Palladium versehenen Stempel mit einer verdünnten Lösung von Alkenen und Alkinen benetzt und anschließend auf planare, *H*-terminierte Siliziumwafer gepresst. Die Alkyl- und Alkenyl-Gruppen wurden dadurch kovalent an die Siliziumoberfläche gebunden und der Stempel konnte wiederverwendet werden. An den Monolagen konnten anschließend weitere, nasschemische Reaktionen durchgeführt werden, woraus replizierbare, nur 20 nm große, funktionalisierte Strukturen auf einer Fläche von über einem Quadratmeter in weniger als 30 Minuten entstanden.^[102]

1.4.2.5 Instabilitätsinduzierte Strukturierung

Wenn dünne, flüssige Filme vertikalen Temperatur- oder elektrischen Feldgradienten ausgesetzt werden, wird eine Modulation in der Oberflächenspannung oder Ladungsdichte erzeugt. Über dem Grenzwert der Instabilität kommt es zu Mustern von hoch geordneten Strukturen wie Ringen, Spiralen und Quadraten. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Flüssigkeiten, bei denen die Strukturen verschwinden, wenn das externe Feld abgeschaltet wird, werden die Strukturen in flüssigen Polymeren oder Monomeren konserviert. Dadurch können großflächige, periodische, chemische oder topographische Strukturen erhalten werden.^[72]

1.4.2.6 Blockcopolymer-Lithographie

Blockcopolymere sind große, komplexe Makromoleküle, bestehend aus zwei oder mehr verschiedenen, chemisch kovalent verbundenen Polymerketten. Die Phasentrennung in Blockcopolymerfilmen stellt einen effizienten Ansatz zur geordneten, chemischen Oberflächenstrukturierung von weniger als einem Nanometer dar.^[72]

Im Allgemeinen sind selbstorganisationsbasierte Methoden kostengünstiger, da keine Maske aufwendig produziert werden muss. Eine Kombination verschiedener Strukturierungsverfahren bzw. *top down*- und *bottom up*-Ansätzen wäre ideal, um maßgeschneiderte Nanostrukturen mit hoher Präzision und Reproduzierbarkeit zu erzeugen.

1.4.3 Anwendungen von strukturierten Oberflächen

Eine erfolgreiche Verwendung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften hängt davon ab, wie sie in komplexe Systeme eingebunden werden können. Die Anwendungsmöglichkeiten von komplexen polymerstrukturierten Oberflächen sind sehr weitreichend. Ein großes Interesse besteht beispielsweise in der Herstellung von miniaturisierten Biosensoren mit verbesserter Sensitivität und höherem Durchsatz, die in den präzisen und minimal invasiven Pharmakotherapien vermehrt Anwendung finden sollen. Die Abgabe des Pharmazeutikums durch die Haut des Patienten wird dabei als ein sehr viel versprechendes, zukunftssträchtiges Verfahren angesehen. Dabei findet die transdermale Abgabe über ein Mikroarray mit Nadeln von einer Länge zwischen 150 und 200 μm statt.

Biomimetische Oberflächen sind für einige faszinierende Natureffekte verantwortlich, die Nachahmung in der synthetischen Welt suchen. Die Strukturoberfläche der Corona des Auges von Nachtfaltern, das im Subwellenlängenbereich liegt, ist ein effektives anti-reflektierendes Medium, angepasst an die Nachttarnung. Die strukturierte Haifischhaut sorgt für extrem geringen Wasserwiderstand. Insekten- und Geckofüße sind häufig mit mikro- und nanometergroßen Haaren bedeckt, wodurch die Tiere senkrecht Wände hochlaufen können. Einige Versuche, diese adhäsiven Oberflächen nachzuahmen wurden bereits unternommen, jedoch konnte bisher weder die Komplexität noch die Effizienz annähernd erreicht werden. Die Oberflächen von Schiffen und Untersee-Pipelines könnten so optimaler beschichtet werden, dass die Anlagerung von Algen verhindert würde.^[103] Auch optische Komponenten wie photonische Kristalle^[104], die Fabrikation von LEDs (*light emitting diodes*) und halbleitender Mikroelektronik^[105] sind maßgeblich auf die Entwicklung strukturierter Oberflächen angewiesen. Es ist deutlich erkennbar, dass nach wie vor großes Entwicklungspotential in der Oberflächenchemie und -physik vorhanden ist.

1.4.4 Biomakromolekulare strukturierte Bürsten

Die kontrollierte Synthese von dicht gepackten, biomakromolekularen Nanostrukturen ist zur Zeit noch nicht weit entwickelt, jedoch wird auf diesem Gebiet mit großem Aufwand Forschung betrieben.^[106] Es gibt einige Strukturierungs- und Graftingmethoden für Biomoleküle wie Peptide, DNA und Proteine. Bisher wurden diese jedoch fast nur mit dem *grafting to*-Ansatz verwirklicht, der die erwähnten Nachteile mit sich bringt. Derzeit stellt sich die Integration mehrerer unterschiedlicher Biomoleküle in einem lithographischen Prozess, um heterogene Nanostrukturen zu generieren, noch schwierig dar.^[107] Selbstorganisierte Nanopartikel, Copolymere and Oligonukleotide wurden als Vorlage verwendet, um eine Anordnung von biomolekularen Nanostrukturen zu erreichen, jedoch gelang die Herstellung solcher großflächiger Bionanostrukturen bisher nicht. *Chilkoti et al.* haben als erste demonstriert, wie Einzelstrang DNA in einem SIP-Ansatz auf Goldoberflächen synthetisiert werden kann.^[108] Dafür wurden thiolsubstituierte Oligonukleotidinitiatoren auf Goldinseln immobilisiert. Durch enzymatische SIP mit Mononukleotiden unter Verwendung von TDTase (*terminal deoxynucleotidyl transferase*) wurden Nukleotid-Bürsten mit Höhen von 100 nm erhalten.

Bei der von *Chen et al.* 2009 eingeführten Magnetisch-Elektrischen Lithographie (MEL) erfolgte eine Selbstorganisation von magnetischen, mit verschiedenen Biomolekülen bedeckten Nanopartikel und bildeten heterogene, biomolekulare Nanostrukturen mit einer Auflösung von bis zu 10 nm.^[109] Die Nanostrukturen konnten ohne Verlust von dem Templat auf ein biokompatibles Polymersubstrat für generelle biomedizinische Anwendungen transferiert werden (*Abb. 17*).

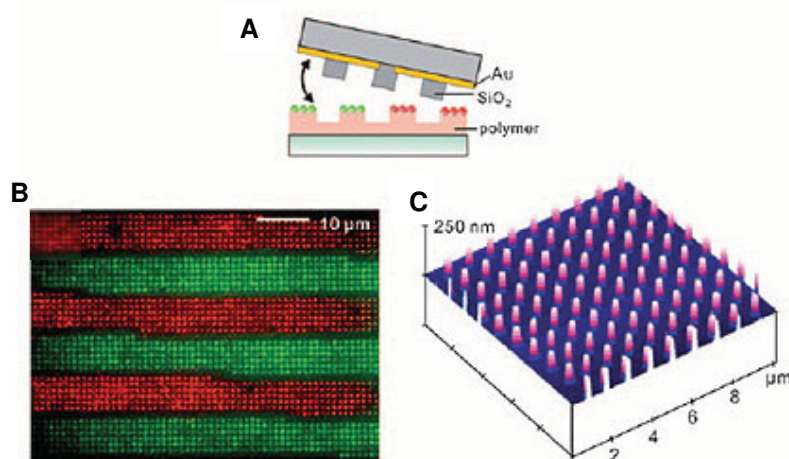


Abb. 17: A MEL-Templat und Prozess, um heterogene biomolekulare Nanostrukturen über große Flächen herzustellen, B und C Nanoarray von Streptavidin-bedeckten Phagozyten mit rot und grün markierten Fluorophoren auf einem PEG-Polymersubstrat.

μ CP wird oft verwendet, um Mikrostrukturen von Biomolekülen über große Bereiche auf die Oberfläche zu bringen. Es wurden beispielsweise der Antikörper IgG und das *green fluorescent protein* (GFP) in Form von 100 nm breiten Linien auf Glassubstraten verwirklicht.^[83] Mit neuen Polyolefinstempeln konnten Fibrinogen-Nanostrukturen mit nur 70 nm Abstand auf Glasoberflächen erhalten werden.^[110] Die Größenordnung von möglichen Strukturierungen auf Oberflächen sind dabei vom Substrat und der Strukturierungsmethode abhängig (Abb. 18).

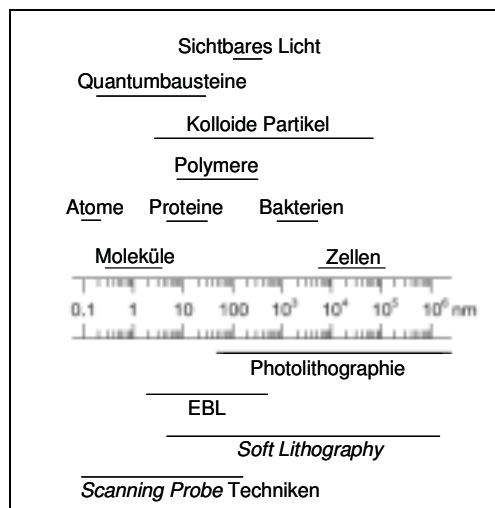


Abb. 18: Größenbereiche der Strukturierungsmöglichkeiten.

1.5 Immobilisierung und Positionierung auf Oberflächen

Unter Immobilisierung wird allgemein physikalische Fixierung verstanden. Es gibt verschiedene Verfahren, um Immobilisierung zu erreichen, beispielsweise durch Anbindung an die Oberfläche eines Trägers, durch Quervernetzung oder mittels Einschlussimmobilisierung. Immobilisierungen auf Oberflächen werden entweder mittels nichtkovalenten Wechselwirkungen oder durch kovalente Bindung realisiert. Der Vorteil der nichtkovalenten Methoden ist ihre Reversibilität. Die verschiedenen Wechselwirkungen leisten dabei unterschiedlich hohe Energiebeiträge (Abb. 19).

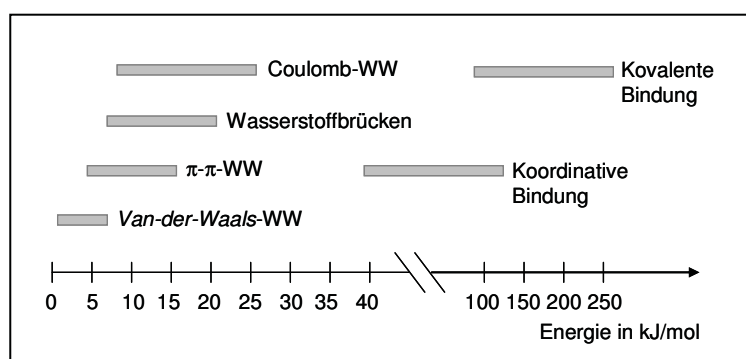


Abb. 19: Molekulare Wechselwirkungen und ihre Energiebeiträge. WW = molekulare Wechselwirkung.

Einige starke, jedoch nichtkovalente Bindungen sind in der Biochemie gut bekannt. Dazu gehören (Strept)avidin-Biotin-, Nitrilsäure (NTA)-Histidin- und DNA-DNA-Wechselwirkungen. Kovalente Immobilisierung basiert oft auf einer Reaktion zwischen einer aktiven Gruppe wie *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) oder Maleinsäureimid und einer Zieleinheit wie Aminen oder Sulfhydrilen.^[111]

In „rasierten“ Strukturen wurden Biomoleküle indirekt eingelagert.^[112] Die Nanostrukturen wurden als Template für die Selbstorganisation von Proteinen auf Goldsubstraten benutzt. Durch Nanografting wurden nanometergroße Proteinstrukturen auf Goldoberflächen realisiert, indem die Affinität der Biomoleküle zu verschiedenen SAMs ausgenutzt wurde. Durch indirektes Nanografting wurden beispielsweise über Amidbindungen zwischen nanopositionierten, säureterminierten Regionen und den primären Amingruppen im Antikörper IgG mittels eines Kupplungsreagenzes stabile Proteinstrukturen erhalten.^[113] Über direktes Nanografting wurden DNA Moleküle, Proteine und Phospholipide auf Goldoberflächen in sehr kleinem Maßstab (<10 nm breite Linien) gebracht.^[114]

Azfali *et al.* konnten zeigen, dass sich *single walled carbon nanotubes* (SWCNTs) mittels *drop casting* auf strukturierte Monoschichten selektiv anordnen.^[115] Dafür wurde das hydrophobe, mit einer langen Alkylkette angebundene Phosphonsäurederivat **14** so aufgebaut, dass es an Metalloxide bindet, was zu gleichmäßigen SAMs führte. Das Molekül ist photo-

reaktiv und konnte bei Belichtung mit UV-Strahlen gespalten werden. Die Monolage, welche nicht belichtet wurde, ist sehr hydrophob. Eine wässrige SWCNT Lösung wurde mit 2% Natriumcholat als Tensid versehen und anschließend von den hydrophoben Regionen der Monolage abgestoßen, während es von den belichteten, hydrophilen Regionen angezogen wurde (Abb. 20).

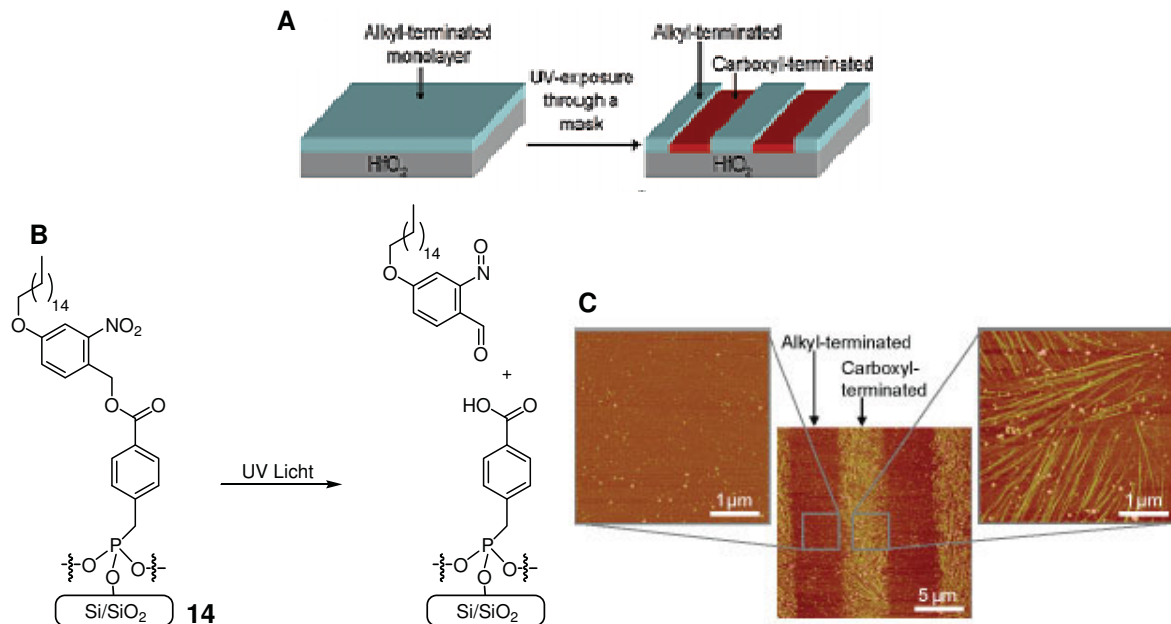


Abb. 20: **A** Illustration der Herstellung eines photostrukturierten Monolayers, **B** UV-induzierte Reaktion, **C** AFM-Aufnahme des photostrukturierten Monolayers nach drop-casting von SWCNTs.

1.5.1 Orthogonale Immobilisierungsstrategien

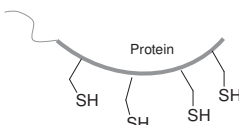
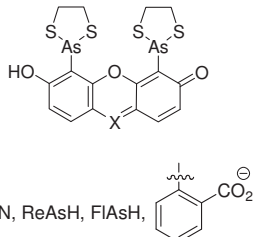
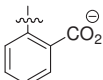
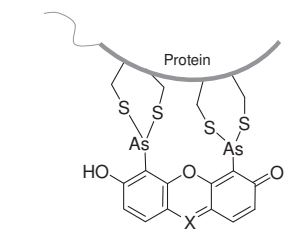
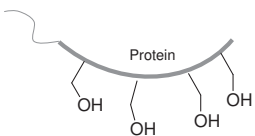
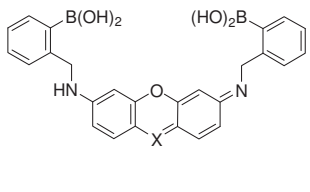
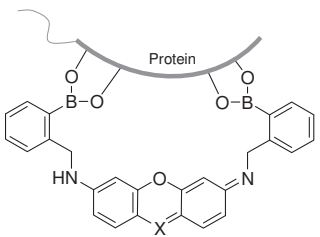
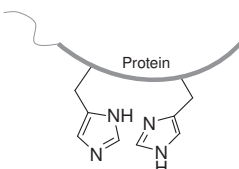
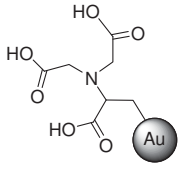
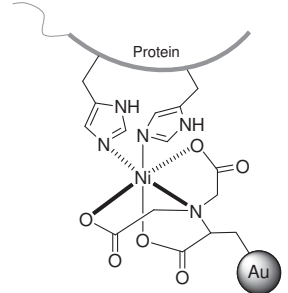
Für die praktische Anwendung ist die nanoskopisch genaue Positionierung der Moleküle auf elektrischen Kontakten noch ein großes Problem. Die Möglichkeit, orts- und zeitspezifisch das Anbinden und Herauslösen von Molekülen und Zellen auf festem Untergrund zu kontrollieren, ist wichtig für verschiedene Forschungsgebiete, von der Zellbiologie bis hin zur heterogenen Katalyse.^[116]

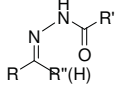
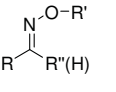
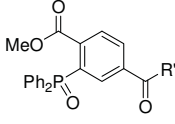
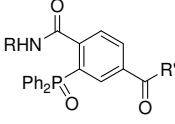


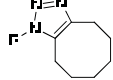

In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, um Biomoleküle sichtbar zu machen, ohne fluoreszierende Proteine zu verwenden.^[117] Eine weit verbreitete Klasse solcher Reagenzien sind die „profluoreszierenden“, biarsenikalen Farbstoffe wie FlAsH, ReAsH, CrAsH und Cy3As. Diese zellpermeablen Moleküle markieren selektiv mittels Thiol-Arsen-Austauschreaktionen rekombinante Proteine, die lineare oder geteilte Tetracysteinmotive enthalten. Dadurch wird die nichtfluoreszierende 1,2-Ethandithiol-(EDT-) gebundene Form der Farbstoffe in stark fluoreszierende, proteingebundene Komplexe

umgewandelt.^[118] Ein Nachteil ist jedoch ihre Cytotoxizität und ihre hohe Hintergrundfluoreszenz. *Tsien*, der mit *Shimomura* und *Chalfie* 2008 den Nobelpreis für seine Forschung an dem GFP bekommen hat, ist auch auf diesem Gebiet einer der Vorreiter.^[120] Eine nichttoxische Variante haben *Schepartz et al.* eingeführt, indem sie ein Tetraserinmotiv mit einer zellpermeablen profluoreszierender Bisboronsäure markierten.^[118] Außerdem wurde eine gerichtete Proteinorientierung auf einer Oberfläche mittels Koordination von Nickel an den Polyhistidinschwanz (*His-Tag*) eines Proteins und eine NTA- (Nitrilotriacetat-)Verbindung erzielt.^[119]

Weitere neue Ansätze, bei dem chemische Reporter bioorthogonal wie im lebenden System reagieren, sind beispielsweise Zelloberflächenelektrophile wie Ketone und Aldehyde, die mit Hydrazinen und Aminoxyderivaten von Proteinen und Glykanen markiert werden können. Azide können selektiv mit Phosphenen oder mit aktivierten Alkinen modifiziert werden. Beispielsweise wurde eine ringspannungsinduzierte Cycloaddition an Cyclooctin durchgeführt. Auch terminale Alkine können mit Aziden aus Proteinen in einer kupferkatalysierten *Huisgen*-[3+2]-Cycloaddition („Click“-Reaktion) umgesetzt werden (*Tabelle 1*).^[120]

Tabelle 1: Zusammenfassung von orthogonalen Immobilisierungsstrategien.

Chemischer Reporter	Reaktiver Partner	Ligationsprodukt	Zielobjekt
 <p>Tetracysteinmotiv</p>	 <p>X = N, ReAsH, FIAsH, </p>		Protein*
 <p>Tetraserinmotiv</p>			Protein*
 <p>Histidin-Tag</p>			Protein*

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''(\text{H})$ Keton/Aldehyd	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$		Protein* Glykan*
	$\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{R}'$		
$\text{R}-\text{N}_3$ Azid			Protein* Glykan* Lipid*
	$\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}, \text{Cu(I), Ligand}$		
			
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}$ Terminales Alkin	$\text{R}'-\text{N}_3, \text{Cu(I), Ligand}$		Protein*

* nur Literaturbeispiele aufgelistet. Andere Biomoleküle könnten potentiell in einer ähnlichen Weise markiert werden.

2 AUFGABENSTELLUNG

Die Arbeitsgruppe Studer beschäftigt sich intensiv mit der nitroxidvermittelten Polymerisation (NMP). Für diese kontrollierte radikalische Polymerisationsvariante werden sterisch anspruchsvolle Alkoxyamine benötigt. Die C-O-Bindungshomolysegeschwindigkeit und die Rate der Rückreaktion sind wichtige Parameter zur Abschätzung der Effizienz eines Alkoxyamininitiators in der NMP. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Alkoxyamine hergestellt, um die Polymerisation von reaktionsträgen Monomeren bei niedrigen Temperaturen und mit niedriger Molekulargewichtsverteilung zu ermöglichen. Dabei galten die tetraethylsubstituierten Piperidinderivate **15** und **16** als die bisher effizientesten Polymerisationsinitiatoren (Abb. 21).

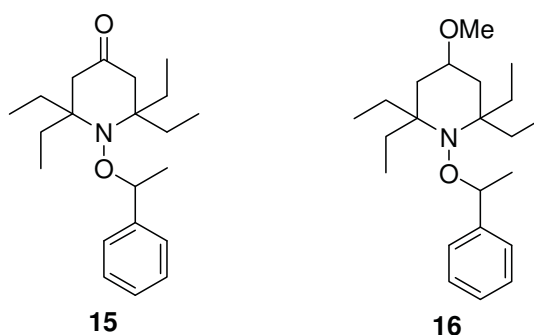


Abb. 21: Sterisch anspruchsvolle, von Studer et al. entwickelte Nitroxide.

Eine Aufgabe der vorliegenden Dissertation bestand darin die Alkoxyamine **17**, **18**, **19** und **20** in der NMP von Styrol, *n*-Butylacrylat und dem thermoresponsiven NIPAM systematisch bei verschiedenen Bedingungen einzusetzen und die erhaltenen Polymerisationsergebnisse vergleichend zu analysieren (Abb. 22).

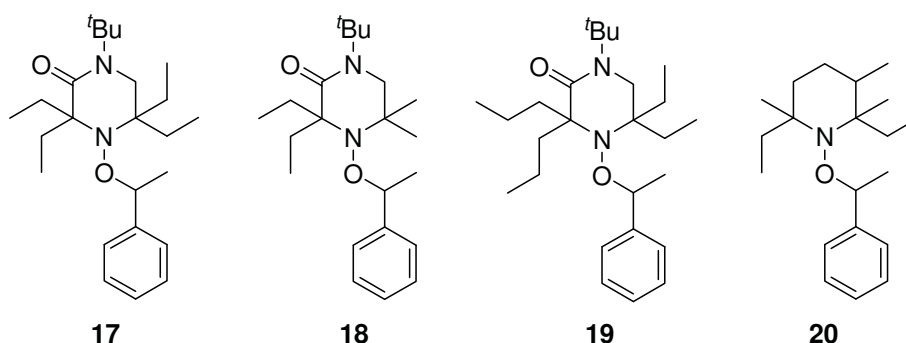
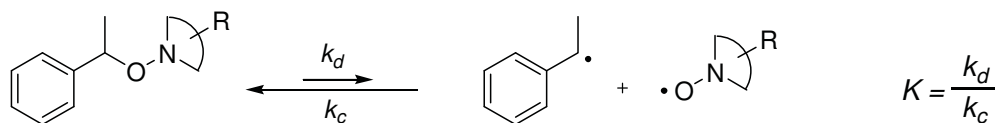


Abb. 22: In Polymerisationsstudien eingesetzte Nitroxide.

Darüber hinaus sollten kinetische Studien zur Bestimmung der Geschwindigkeits- (k_d und k_c) und Gleichgewichtskonstanten (K) für die Acrylat- und Styrolpolymerisation

durchgeführt werden (Schema 8). Von ^2H -Festkörper-NMR-Untersuchungen an deuteriertem PNIPAM bei Temperaturen von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $110\text{ }^\circ\text{C}$ versprochen wir uns Aufschluss über den Phasenübergang bei der LCST zu erhalten.



Schema 8: Kinetik der C-O-Bindungshomolyse von Alkoxyaminen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, an Siliziumoberflächen zu polymerisieren. Es sollte zunächst ein Oberflächeninitiator synthetisiert werden (Abb. 23). Das amphiphile Alkoxyamin **21** wurde dabei als Oberflächeninitiator gewählt, da es einerseits über seine Triethoxysilanfunktion an die Siliziumoberfläche immobilisiert werden kann. Andererseits dient die hydrophobe Alkylkette als Spacer, um eine Bildung von selbstorganisierten Monolagen zu erreichen und um die Alkoxyamineinheit weit genug von der Oberfläche zu entfernen. Ausgehend von den immobilisierten Alkoxyaminen sollten schließlich Polymerbürsten aus Styrol, *n*-Butylacrylat und erstmals auch aus NIPAM oberflächeninitiiert nach dem *grafting from*-Verfahren dargestellt werden. Durch den Aufbau von Polymerbürsten können Oberflächeneigenschaften gezielt eingestellt werden.

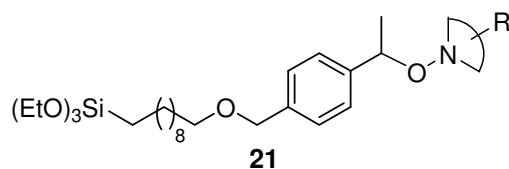


Abb. 23: Oberflächeninitiator zum Aufbringen auf eine Siliziumoberfläche.

Eine systematische Variation der Polymerisationsdauer und der externen Initiatorkonzentration sollte unterschiedliche Schichtdicken der Polymerbürsten hervorbringen. Mittels eines AFM-Geräts sollten die synthetisierten Polymerbürsten anschließend durch Kratzen vom Substrat entfernt werden, um komplexe, gezielte Strukturen und Muster zu erhalten. Mit mehreren *Cantilevern* gleichzeitig sollte zudem eine großflächige Strukturierung möglich sein.

Ein weiteres Projekt war die möglichst reversible Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen und Biomolekülen in die, im Falle von PNIPAM, schaltbare Polymerschicht zu studieren. Die Immobilisierung und das Positionieren von Materialien auf der Nanometerskala sind von großem Interesse für die Materialwissenschaft und die Biotechnologie.

3 NMP IN LÖSUNG

3.1 Untersuchte Nitroxide in NMP

In der vorliegenden Dissertation wurden fünf Alkoxyamine in Polymerisationsstudien verglichen, um den Einfluss verschieden langer Alkylgruppen in α -Position zum Nitroxid-N-Atom zu erforschen (Abb. 24). Alkoxyamin **16** wurde dabei von *Studer et al.* eingeführt und die Alkoxyamine **17-20** von *Nesvadba et al.* bei der Firma *CIBA* entwickelt.^[121] Diese wurden von *CIBA* zunächst als Photostabilisatoren verwendet und nicht systematisch bei niedrigen Temperaturen in Polymerisationen eingesetzt. Außerdem wurden auch noch keine Studien zur NIPAM-Polymerisation durchgeführt, welche aufgrund der einzigartigen Eigenschaften des resultierenden Polymers (PNIPAM) sehr vielversprechend sind.

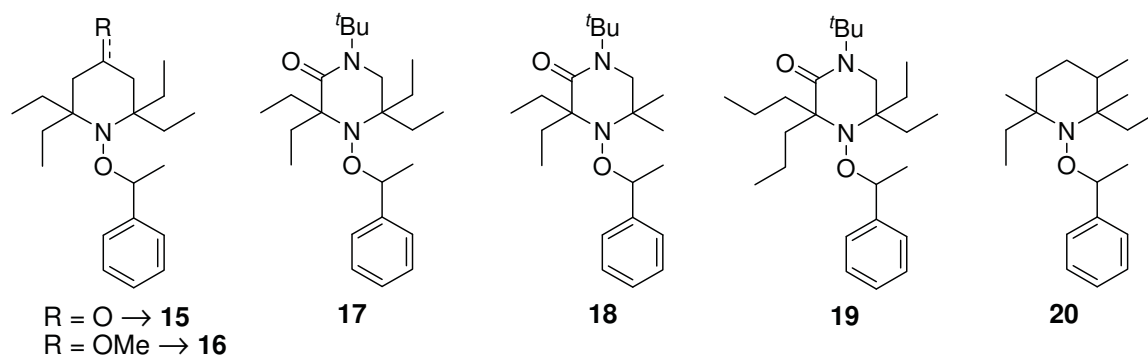
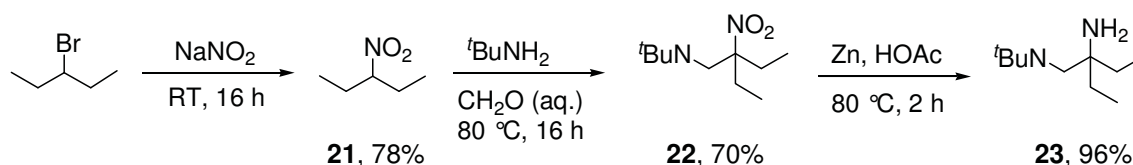


Abb. 24: In Polymerisationen untersuchte Alkoxyamine.

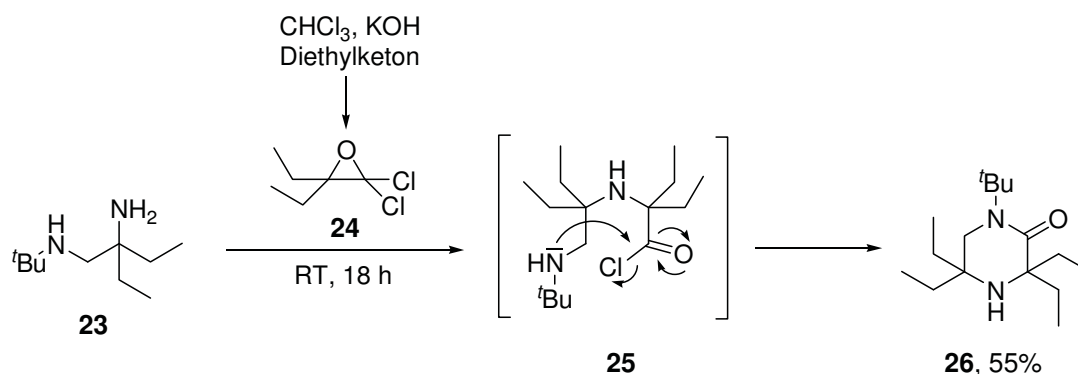
3.1.1 Synthese der Alkoxyamininitiatoren

Der Aufbau der vom Piperazinon abgeleiteten Alkoxyamine wird beispielhaft an der Synthese von Alkoxyamin **17** beschrieben. 3-Nitropentan (**21**) wurde aus 3-Brompentan und Natriumnitrit in 78% Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt wurde mit *tert*-Butylamin in Anwesenheit von wässriger Formaldehydlösung zum Nitro-Mannich-Produkt **22** in 70%iger Ausbeute umgesetzt. Die Nitrofunktionalität ließ sich mit Zink in Essigsäure zur Aminfunktionalität (\rightarrow **23**) in sehr guter Ausbeute reduzieren (Schema 9).



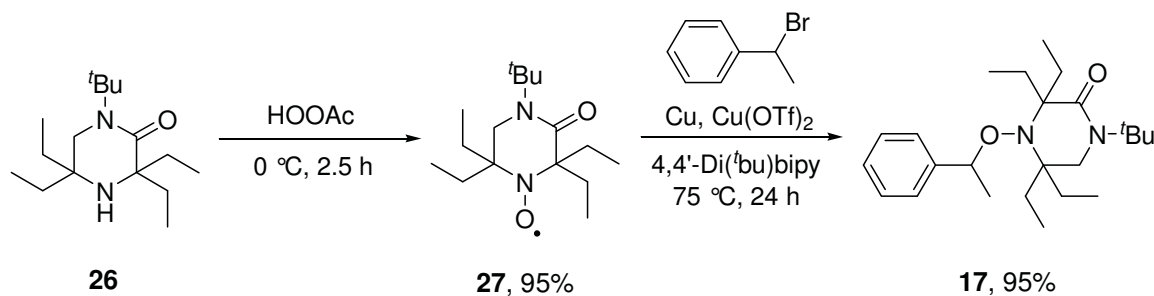
Schema 9: Umsetzung von 3-Brompentan zu Diamin **23**.

Im Schlüsselschritt wurde der Piperazinonring in einer *Bargellini*-Reaktion^[122] nach dem von *Lai*^[123] entwickelten Protokoll aufgebaut. Dabei erfolgt zunächst eine Deprotonierung von Chloroform durch KOH, wodurch das entsprechende Carbenoid entsteht. Dieses greift das Diethylketon nukleophil an und reagiert zum Dichloroepoxid **24**. Das freie Elektronenpaar desamins greift anschließend regioselektiv das Epoxid an und ein Chloridion wird eliminiert. Die Zwischenstufe **25** zyklisiert schließlich durch den Aufbau einer zweiten *N-C*-Bindung zum 1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-2-piperazinon (**26**, *Schema 10*).



Schema 10: Aufbau des Piperazinons **26** in einer *Bargellini*-Reaktion.

Eine Oxidation mit Peressigsäure führte anschließend zum sterisch anspruchsvollen Nitroxid **27** (95%), welches schließlich durch eine Atomtransferreaktion nach *Matyjaszewski*^[124] zum entsprechenden Alkoxyamin **17** in 95%iger Ausbeute umgesetzt wurde (*Schema 11*). Die Gesamtausbeute der Synthese betrug 25% über sechs Stufen.



Schema 11: Darstellung des Alkoxyamins **17**.

Die Synthesen von **18** und **19** verliefen analog: Zur Herstellung von Alkoxyamin **18** wurde das extrem preisgünstige 2-Nitropropan als Ausgangsmaterial eingesetzt. Um Alkoxyamin **19** zu erhalten, verwendeten wir anstelle von Diethylketon im dritten Syntheseschritt Dipropylketon.

Der Aufbau von Alkoxyaminen **15** und **16** wurde bereits von *Studer et al.* beschrieben.^[23,24] Insgesamt wurden jedoch für die Synthesen von **15** und **16** sieben, beziehungsweise neun Stufen mit einer relativ geringen Gesamtausbeute von 7% (für **16**) benötigt. Der Einsatz von 2-Ethylbuten in der ersten Stufe macht die Synthesen von **15** und **16** ferner sehr kostspielig. Weitere Nachteile dieser Synthese ist die Notwendigkeit, eine Reaktion in einem Autoklaven durchzuführen, welches unter Laborbedingungen einen deutlichen Mehraufwand bedeutet. Für die Synthese von Alkoxyamin **20** muss ebenfalls eine aufwendige Autoklavenreaktion durchgeführt werden, jedoch wird das Produkt in einer Gesamtausbeute von 55% erhalten.^[125]

Studer et al. stellten weiterhin das Siebenring-Alkoxyamin **29**^[126] als Initiator durch eine *Beckmann*-Ringerweiterungsreaktion mittels einer Vorschrift von *Nesvadba et al.* her.^[121,127] Die Ergebnisse sind, soweit vorhanden, zum Vergleich aufgelistet (*Abb. 25*).

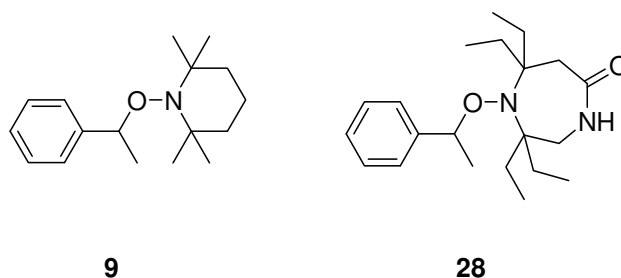


Abb. 25: Zum Vergleich gezeigtes Styryl-TEMPO 9, und ringerweitertes Alkoxyamin 28.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese der zuvor in der Literatur vorgestellten Alkoxyamine **15**, **16** und **20** lange und aufwendige Teilschritte aufweisen und somit Alkoxyamine **17**, **18** und **19** in Polymerisationsstudien getestet wurden, um herauszufinden, ob sie als einfach und kostengünstig zu synthetisierende Alternativen betrachtet werden können.

3.2 Polymerisationsstudien

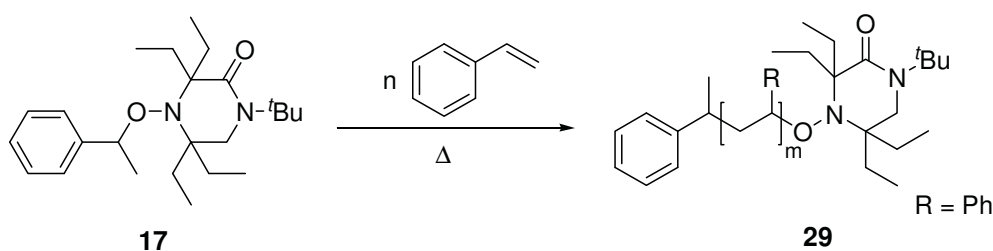
Die wichtigsten Monomerklassen für die NMP sind Styrol, bzw. Styrolerivate, sowie Acrylsäureester. Die vorgestellten Alkoxyamine **16-20** wurden in dieser Dissertation als Initiatoren in Polymerisationsstudien von Styrol, *n*-Butylacrylat und NIPAM jeweils bei verschiedenen Reaktionszeiten, Temperaturen und Initiatorkonzentrationen verglichen. Dabei muss kein zusätzliches Nitroxid zur Reaktionsmischung gegeben werden, um kontrollierte Prozesse zu erhalten.^[23] Der Umsatz jedes Polymerisationsexperiments wurde gravimetrisch bestimmt und eine Berechnung des theoretisch zu erwartenden Molekulargewichts sowie die Analyse des isolierten Polymers wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt.

3.2.1 Styrolpolymerisationen

Für die Styrolpolymerisationen wurden die Initiatoren **16-20** typischerweise in verschlossenen *Schlenk*-Rohren in Styrol ohne Lösungsmittel bei 105 °C während 6 bzw. 24 h erhitzt (*Schema 12*). Dabei variierten wir die Alkoxyaminkonzentration systematisch. Nicht umgesetztes Monomer ließ sich leicht im Vakuumofen bei 60 °C entfernen. Die Autoinitiiierung von Styrol generiert eine kleine Zahl von kohlenstoffzentrierten Radikalen, die effektiv den PRE-bedingten Überschuss an Nitroxid abfangen.^[128] Daher stellt eine Inhibierung durch einen Überschuss an Nitroxid kein Problem in der NMP von Styrol dar. Die Umsätze der Polymerisation, die theoretischen und experimentellen Molekulargewichte ($M_{n,exp}$, $M_{n,th}$) und der PDI der Polymerisationen sind in *Tabelle 2* zusammengestellt. Wünschenswert sind niedrige PDIs, denn dann verläuft die Polymerisation in hohem Maße kontrolliert und aufgrund des Alkoxyaminterminus der Polymerketten zudem lebend. Umsätze wurden nach *Gleichung 3*, theoretische Molekulargewichte nach *Gleichung 4* berechnet.

$$\text{Umsatz} = \frac{m(\text{Polymer})}{m_0(\text{Monomer})} \times 100 \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$M_{n,th} = \frac{n_0(\text{Monomer})}{n_0(\text{Initiator})} \times M(\text{Monomer}) \times \frac{\text{Umsatz}}{100} = \frac{m(\text{Polymer})}{n_0(\text{Initiator})} \quad (\text{Gleichung 4})$$



Schema 12: Styrolpolymerisation, hier beispielhaft mit Alkoxyamin 17 als Initiator.

Polymerisationen mit **17** bei 105 °C verliefen effizient und gut kontrollierbar (Eintrag 1). Nach 24 h wurde ein Umsatz von 77% erhalten und das Polystyrol wies einen niedrigen PDI (1.07) auf. Polystyrol mit größeren Molekulargewichten bis zu 65500 g/mol wurde durch systematische Verringerung der Alkoxyaminkonzentration von 0.5 bis 0.063 mol% erhalten (Einträge 2-5). Bei sehr niedriger Initiatorbeladung verringerte sich der Umsatz geringfügig (50-67%). Trotzdem blieben die Polymerisationen gut kontrolliert (PDI < 1.20). Dies zeigt deutlich, dass Nitroxid **17** einen sehr effizienten Regulator darstellt. Wir testeten als nächstes, ob ein Austausch von zwei Ethylgruppen in Alkoxyamin **17** durch zwei *n*-Propylgruppen (Alkoxyamin **19**) zu einer weiteren Erhöhung der Effizienz führt. Es wurde eine analoge Serie an Experimenten wie mit Initiator **17** unter entsprechenden Bedingungen mit Initiator **19** durchgeführt. Wir fanden nur geringfügige Unterschiede in den Polymerisationsergebnissen für beide Systeme (vgl. Einträge 1-5 mit 6-10). Daraus wird deutlich, dass der Austausch von zwei Ethyl- durch zwei lineare Propylgruppen die Geschwindigkeit und Kontrolliertheit der Polymerisation nicht verbessert. In einer weiteren Versuchsreihe untersuchten wir das sterisch weniger anspruchsvolle, homologe Dimethylalkoxyamin **18**, bei dem zwei Ethylgruppen des Alkoxyamins **17** durch zwei Methylgruppen ausgetauscht wurden. Auch **18** besaß erwartungsgemäß die Eigenschaft, die Styrolpolymerisation gut zu kontrollieren (Einträge 11-15).

Um den Einfluss der Amideinheit im Ring zu untersuchen, wurde die Styrolpolymerisation ebenfalls mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Alkoxyamin **16** durchgeführt.^[20] Wiederum erhielten wir ähnliche Polymerisationsergebnisse (Einträge 16-20). Die beiden sp²-hybridisierten Atome des Lactams beeinflussten die Polymerisation daher nicht. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den zuvor von *Studer et al.* gezeigten Styrolpolymerisationsergebnissen von Alkoxyamin **15**, welches eine Ketogruppe im Ring trägt (Eintrag 21).^[121] Bei einer hohen Initiatorbeladung sind die experimentellen Molekulargewichte meist größer als die theoretisch berechneten, weil durch Zersetzungsprozesse die tatsächliche Initiatorkonzentration im Reaktionsverlauf sinkt. Bei niedrigen Initiatorkonzentrationen ist das Verhältnis zwischen theoretischem und experimentellem Molekulargewicht umgekehrt, da dann die Autoinitiiierung eine größere Rolle spielt und die effektive Radikalkonzentration verringert wird. Dabei sind die Ergebnisse mit 0.063 mol% Initiatorbeladung unter Vorbehalt zu betrachten, da bei einer solch geringen Konzentration kein kontrollierter Prozess mehr angenommen werden kann und experimentelle Fehler zu groß werden. Mit Alkoxyamin **20** wurden etwas niedrigere Molekulargewichte als mit den zuvor untersuchten Initiatoren erhalten (Eintrag 22). Die Polymerisationsergebnisse sind vergleichbar denen, die von Styryl-TEMPO **9** erzielt werden, jedoch findet eine kontrollierte Reaktionsführung schon bei 105 °C statt (Eintrag 23).^[24b] Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass wie bereits von *Studer et al.* postuliert, die sterischen Einflüsse in α -Position zum Nitroxid-Stickstoff den entscheidenden Faktor bei der Polymerisation spielen. Andere Faktoren wie Polarität oder Funktionalität im Alkoxyamin spielen eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 2: NMP von Styrol während 24 h Polymerisationszeit bei 105 °C.

Eintrag	Alkoxyamin	Konzentration [mol%]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	17	1.000	77	8000	10400	1.07
2	17	0.500	72	15000	15100	1.09
3	17	0.250	57	23600	26800	1.15
4	17	0.125	50	45000	31200	1.19
5	17	0.063	59	98800	65500	1.16
6	19	1.000	98	10200	13900	1.20
7	19	0.500	81	17600	22900	1.09
8	19	0.250	59	25500	31600	1.15
9	19	0.125	59	57600	61800	1.18
10	19	0.063	58	127300	84400	1.51
11	18	1.000	66	6900	10900	1.11
12	18	0.500	79	16900	14500	1.14
13	18	0.250	88	37800	32600	1.17
14	18	0.125	67	58000	46500	1.22
15	18	0.063	54	92500	79900	1.29
16 ^a	16	1.000	81	8800	8500	1.13
17	16	0.500	75	16300	17900	1.10
18	16	0.250	61	25200	26000	1.20
19	16	0.125	53	44300	46100	1.26
20	16	0.063	61	101000	107000	1.25
21 ^b	15	1.000	69	7200	9400	1.09
22	20	1.000	51	5400	5000	1.11
23 ^a	9	1.000	35	3600	3300	1.31

^a Ref. 24b, ^b Ref. 24a

Alle Experimente wurden mit 6 h Polymerisationszeit wiederholt, um die Umsatzentwicklung genauer zu verfolgen (Tabelle 3). Wie erwartet, verliefen die Polymerisationen gut kontrolliert mit Umsätzen von 30-40%. Die PDIs waren nach der kurzen Polymerisationszeit für Initiatorbeladungen bis zu 0.125 mol% sehr niedrig. Polymerisationen mit 0.063 mol% Initiatorbeladung lieferten zwar höhere Molekulargewichte, jedoch erwartungsgemäß höhere PDIs, da die Untergrundreaktionen bei so geringen Konzentrationen wichtiger werden. Bei dieser Konzentration war also eine kontrollierte Reaktionsführung nicht gewährleistet. Für die **15** und **16**-vermittelte Styrolpolymerisationen wurden bei den sechsständigen Experimenten leicht höhere Umsätze erzielt. Da jedoch keine ausreichende Anzahl an Experimenten durchgeführt wurde, um einen Mittelwert zu bilden, ist dieses Ergebnis nicht signifikant (Einträge 16-21). Alkoxyamin **20** führte zu etwas niedrigen Molekulargewichten (Eintrag 22). Das zum Vergleich aufgelistete Ergebnis mit Styryl-TEMPO **9** lieferte überraschenderweise höhere Molekulargewichte als **20**, jedoch stieg auch der PDI (Eintrag 23). Das Siebenring-Alkoxyamin **28** lieferte im Vergleich zu den zuvor beschriebenen, sterisch anspruchsvollen Initiatoren die längsten Styrolpolymere mit einer

Initiatorbeladung von 1 mol% (Eintrag 24). Es wurde schon zuvor von einem positiven Einfluss des vergrößerten *CNC*-Winkels in der Nitroxideinheit berichtet, welches im Einklang mit theoretischen Berechnungen steht.^[129]

Tabelle 3: NMP von Styrol während 6 h Polymerisationszeit bei 105 °C.

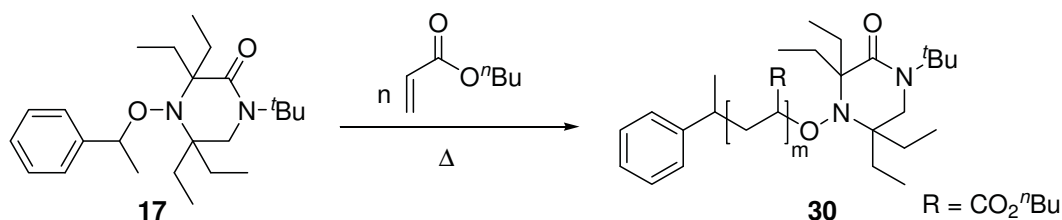
Eintrag	Alkoxy-amin	Konzentration [mol%]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	17	1.000	37	3900	4500	1.11
2	17	0.500	33	6900	7400	1.11
3	17	0.250	30	12500	12800	1.11
4	17	0.125	29	24500	20700	1.12
5	17	0.063	24	39700	29300	1.20
6	19	1.000	33	3000	4000	1.15
7	19	0.500	24	4400	9200	1.13
8	19	0.250	25	9200	19000	1.14
9	19	0.125	25	18900	28900	1.17
10	19	0.063	25	36900	44600	1.21
11	18	1.000	25	2600	2600	1.18
12	18	0.500	21	4300	5100	1.25
13	18	0.250	19	7700	8200	1.31
14	18	0.125	22	18000	14200	1.29
15	18	0.063	23	38100	25500	1.31
16	16	1.000	47	5000	5300	1.10
17	16	0.500	49	10300	12200	1.09
18	16	0.250	47	19600	13700	1.18
19	16	0.125	40	33500	20700	1.23
20	16	0.063	40	66000	39900	1.30
21 ^a	15	1.000	69	7200	9400	1.09
22	20	1.000	23	2900	3100	1.15
23 ^b	9	1.000	43	4500	4500	1.21
24 ^c	28	1.000	65	6800	6400	1.13

^a Ref. 24a, ^b Ref 24b, ^c Ref. 126, Polymerisationszeit betrug 5 h

3.2.2 *n*-Butylacrylatpolymerisation

Auch bei der *n*-Butylacrylatpolymerisation sollte der Einfluss der verschieden großen Gruppen in α -Position zum *N*-Atom studiert werden. Dafür wurden Acrylatpolymerisationen unter analogen Bedingungen zu den Styrolpolymerisationen durchgeführt und analysiert (Polymer **31**, *Schema 13*). Acrylatpolymerisationen können nicht oder nur sehr schlecht mit TEMPO oder ähnlichen Nitroxiden reguliert werden, da bei diesen die Bindungshomolyse

des Polymeralkoxyamins langsamer verläuft und keine Autopolymerisation der Monomere auftritt.^[13] Zudem neigen TEMPO-abgeleitete polymere Alkoxyamine zur Zersetzung. Bei verschiedenen Initiatorbeladungen von **15-20** (jeweils 1, 0.5, 0.25, 0.125 und 0.063 mol%) wurden die Polymerisationsergebnisse während 24 h bei 125 °C und bei 105 °C verglichen (Tabelle 4).



Schema 13: Acrylatpolymerisation, hier exemplarisch mit Initiator **17**.

Bei 125 °C verliefen alle durch Alkoxyamin **17** vermittelte Polymerisationen mit einem hohen Umsatz von bis zu 96% (Einträge 1-5). Der Prozess war jedoch bei niedrigen Initiatorkonzentrationen nicht kontrolliert und es resultierten hohe PDIs (> 2, Eintrag 4 und 5). Im Folgenden wurden die Polymerisationen bei tieferer Temperatur (105 °C) wiederholt. Dabei wurden ebenfalls gute, jedoch nicht ganz so hohe Umsätze nach 24 h Reaktionszeit erzielt und auch bei kleinen Initiator Mengen waren niedrige PDIs zu beobachten (Einträge 6-10). Die mittlere Molmasse des längsten mittels **17** erhaltenen Acrylatpolymers betrug 148000 g/mol. Um den Effekt des Austausches von zwei Ethyl- mit zwei *n*-Propylgruppen im Alkoxyamin **17** zu untersuchen, wurden die Experimente mit Alkoxyamin **19** wiederholt (Einträge 11-20). Hierbei wurden jedoch keine verbesserten Polymerisationsergebnisse erhalten. Anschließend wurde der Effekt von zwei Methylgruppen auf die *n*-Butylacrylatpolymerisation studiert. Das kleinere Alkoxyamin **18** kann die Acrylatpolymerisation weder bei 125 °C noch bei 105 °C kontrollieren (Einträge 21, 22). Bessere Ergebnisse wurden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 145 °C erzielt (siehe Tabelle 5, Eintrag 11, 12). Diese Resultate sind nicht unerwartet, da bekanntermaßen die Acrylatpolymerisation wesentlich schwieriger zu kontrollieren ist als die Styrolpolymerisation.^[24b] Tatsächlich konnte eine kontrollierte Polymerisation mit dem Tetraethylpiperidinderivat **16** realisiert werden (Einträge 23-32). Die Ergebnisse der von **16** vermittelten Acrylatpolymerisation entsprachen erwartungsgemäß denen von **17**. Zuvor wurde von *Studer et al.* berichtet, dass auch Alkoxyamin **15** *n*-Butylacrylat in kontrollierter Weise polymerisieren kann (Eintrag 33).^[24b] Mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkoxyaminen **20** und **9** konnte die Polymerisation von Acrylat bei 105 °C nicht realisiert werden (Einträge 34-37). Für eine effiziente NMP von *n*-Butylacrylat in Abwesenheit von freiem Nitroxid ist also ein Alkoxyamin auf Basis eines sterisch stark anspruchsvollen Nitroxids nötig.

Tabelle 4: NMP von *n*-Butylacrylat während 24 h Polymerisationszeit.

Eintrag	Alkoxy-amin	Konzentration [mol%]	Temp. [°C]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	17	1.000	125	96	12300	15000	1.20
2	17	0.500	125	91	23300	27700	1.36
3	17	0.250	125	89	45700	51200	1.34
4	17	0.125	125	87	71200	81300	2.32
5	17	0.063	125	71	144800	111000	3.12
6	17	1.000	105	68	8700	9700	1.11
7	17	0.500	105	70	18000	17200	1.14
8	17	0.250	105	71	36500	33900	1.20
9	17	0.125	105	74	75900	72100	1.53
10	17	0.063	105	75	153500	148000	1.48
11	19	1.000	125	90	11600	9700	1.21
12	19	0.500	125	90	23100	26100	1.51
13	19	0.250	125	85	34700	39600	1.42
14	19	0.125	125	82	83300	78700	2.15
15	19	0.063	125	82	166700	109500	3.52
16	19	1.000	105	59	7600	12300	1.15
17	19	0.500	105	57	14600	19800	1.19
18	19	0.250	105	54	27800	44500	1.28
19	19	0.125	105	62	63500	64900	1.29
20	19	0.063	105	54	110900	108000	1.36
21	18	1.000	125	96	12300	12200	2.40
22	18	1.000	105	17	2200	4600	5.07
23	16	1.000	125	96	12300	12100	1.24
24	16	0.500	125	90	23200	27700	1.47
25	16	0.250	125	84	42600	41200	1.62
26	16	0.125	125	89	91300	83600	1.89
27	16	0.063	125	65	147300	114700	2.49
28	16	1.000	105	48	6100	8900	1.14
29	16	0.500	105	49	12700	18200	1.09
30	16	0.250	105	47	23900	27100	1.28
31	16	0.125	105	49	49800	48000	1.36
32	16	0.063	105	45	103000	85100	1.26
33 ^a	15	1.000	105	83	10600	18600	1.12
34	20	1.000	145	83	10700	8900	1.34
35	20	1.000	125	-	-	-	-
36	20	1.000	105	-	-	-	-
37	9	1.000	105	-	-	-	-

^a Ref.24b, Polymerisationszeit betrug 32 h

Die Serie von *Tabelle 4* wurde bei 105 °C während 6 h wiederholt, um die Umsatzentwicklung genauer zu untersuchen (*Tabelle 5*). Bei einer Initiatorbeladung von 1 mol%

wurden mit den effizienten Alkoxyaminen **16**, **17**, **19** und **28** hohe Umsätze erzielt (bis zu 62%, Einträge 1, 6, 13, 19). Jedoch führte eine Absenkung der Initiatorbeladung tendenziell zu einer Verringerung der Umsätze und somit zu einem Anstieg der PDIs. Auch bei kurzen Reaktionszeiten und Initiatorbeladungen von bis zu 0.125 mol% konnte eine gute Übereinstimmung von theoretisch berechnetem und experimentell bestimmtem Molekulargewicht beobachtet werden. Bei 0.063 mol% Initiatorbeladung traten höhere PDI-Werte auf.

Mit Alkoxyamin **18** erzielten wir bei 105 und 125 °C keine zufriedenstellenden Polymerisationsergebnisse. Eine Erhöhung der Temperatur auf 145 °C führte zu guten Umsätzen, aber hohen PDIs (Einträge 11, 12). Der Einsatz von Alkoxyamin **20** in der Acrylatpolymerisation führte nur zu sehr kleinen Molekulargewichten und Umsätzen (Eintrag 18). Das ringerweiterte Alkoxyamin **28** führte zu einem ähnlich guten Ergebnis wie die Polymerisation mit sterisch anspruchsvollen Initiatoren **16**, **17** und **19** (Eintrag 20).

Tabelle 5: NMP von *n*-Butylacrylat während 6 h Reaktionszeit.

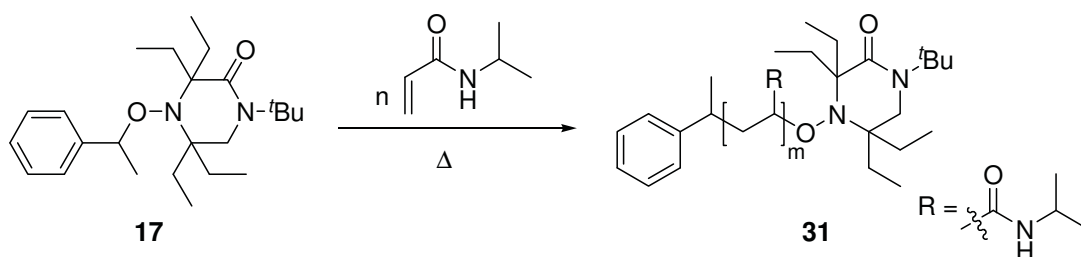
Eintrag	Alkoxy-amin	Konzentration [mol%]	Temp. [°C]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	17	1.000	105	54	6900	5000	1.29
2	17	0.500	105	31	8000	9800	1.29
3	17	0.250	105	26	13300	17800	1.26
4	17	0.125	105	20	20100	22900	1.25
5	17	0.063	105	15	34400	35500	1.39
6	19	1.000	105	42	5400	8300	1.30
7	19	0.500	105	24	6200	11800	1.36
8	19	0.250	105	28	14100	18300	1.30
9	19	0.125	105	22	22800	38900	1.45
10	19	0.063	105	15	34400	55000	1.47
11	18	1.000	145	65	8300	15800	1.50
12	18	0.500	145	80	20500	23800	1.59
13	16	1.000	105	29	3700	5300	1.22
14	16	0.500	105	26	6700	9300	1.17
15	16	0.250	105	22	11300	15500	1.18
16	16	0.125	105	23	23900	24100	1.28
17	16	0.063	105	16	32700	30100	1.19
18	20	1.000	105	5	690	1500	1.41
19	9	1.000	105	-	-	-	-
20 ^a	28	1.000	105	62	8300	9000	1.24

^a Ref. 126, Polymerisationszeit betrug 5 h

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das sechsgliedrige Piperazinonderivat **17** die *n*-Butylacrylatpolymerisation gut kontrollieren konnte. Ein Austausch von zwei Ethylresten durch zwei größere *n*-Alkylgruppen beeinflusste die Polymerisation nicht. Jedoch kam es zu einer unkontrollierten Acrylatpolymerisation, wenn zwei Methylgruppen in α -Position zum Stickstoffatom des Alkoxyamins eingeführt wurden. Polare Effekte durch die Funktionalitäten in der Nitroxideinheit beeinflussten auch die Acrylatpolymerisationsergebnisse kaum.

3.2.3 NIPAM-Polymerisation

PNIPAM ist ein thermoresponsives Polymer, welches in Wasser eine LCST im physiologisch wichtigen Bereich zwischen Raumtemperatur und 37 °C aufweist. Aufgrund dieser speziellen Eigenschaft kam es seit den 90er Jahren zu einem enormen Anstieg an Publikationen zu PNIPAM. Da es sich bei dem Monomer NIPAM um einen farblosen Feststoff handelt, mussten die Polymerisationen in Lösung durchgeführt werden. NIPAM ist in polaren Lösungsmitteln wie DMF gut löslich, bildet darin jedoch irreversible Aggregate. In unpolaren Lösungsmitteln wie THF oder Benzol wird keine Aggregation beobachtet. Es wurde daher Benzol-*d*6 als Lösungsmittel gewählt, da es einen relativ hohen Siedepunkt besitzt, inert gegenüber Radikalen ist und eine Umsatzbestimmung mittels ¹H-Spektroskopie potentiell ermöglicht. Wir wählten schlussendlich jedoch die gravimetrische Umsatzbestimmung auf Grund überlagerter Signale in den NMR-Spektren sowie besserer Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. In Anlehnung an Arbeiten von *Gilbert* über RAFT-Polymerisationen von NIPAM wurde eine Monomerkonzentration von 1.78M gewählt.^[13a] Es wurden analog zu den Styrol- und *n*-Butylacrylatpolymerisationen die gleichen Initiatoren verwendet (*Schema 14*). Die Reaktionsmischungen mussten auf mindestens 125 °C erwärmt werden, damit eine NIPAM-Polymerisation erfolgte. Nach Ablauf der entsprechenden Polymerisationszeit wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die meist feste Masse wurde mit etwas Aceton in Lösung gebracht und mit einem großen Überschuss an Diethylether ausgefällt. Das farblose Polymer **31** wurde an Luft getrocknet.



Schema 14: NIPAM-Polymerisation, hier exemplarisch mit Initiator 17.

Die Analyse der Polymere erwies sich als schwierig. Es wurde in der Literatur berichtet, dass die Präparation der Probe, sowie die Wahl der mobilen Phase und die Flussrate bei der GPC eine große Rolle spielen.^[130] Wir konnten jedoch keine Unterschiede feststellen, wenn PNIPAM zunächst in Wasser gelöst wurde, dieses dann verdampft und das Polymer in THF aufgenommen wurde oder ob die Polymere direkt im entsprechenden Lösungsmittel gelöst wurden. Daher entschieden wir uns für letztere Methode und lösten 1 mg PNIPAM in einer Menge von 1 mL einer 0.1 mM Lösung aus Lithiumbromid in DMF und ermittelten bei 40 °C mittels GPC den PDI und das experimentelle Molekulargewicht. Diese Methode lieferte jedoch nur für NIPAM-Polymere ab ca. 8000 g/mol zuverlässige Werte. Zur Analyse kleinerer Polymere wurde die von *Luftmann et al.*^[134] entwickelte massenspektrometrische Analysemethode herangezogen. Hierbei wurden mittels der Simulationssoftware *PolyCalc* Homopolymer-Charakteristika bestimmt. ESI ist eine sehr viel weichere Ionisierungsmethode als MALDI (*matrix assisted laser-desorption/ionization*). Durch eine rekursive Wiederholungsschleife mittels *PolyCalc* konnten die Molekulargewichte und PDIs bestimmt werden.

Die beste Methode, um Polymere wie PNIPAM zu charakterisieren, ist jedoch die statische Lichtstreuung (*multiple angle laser light scattering*, MALLS), da das Verfahren unabhängig von einem Referenzpolymer ist und alle Polymergrößen genau berechnet werden können. Leider konnten mit unserem MALLS-System keine sinnvollen und reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

Da die NIPAM-Polymerisationen deutlich langsamer verliefen als die Acrylatpolymerisationen wurden ausschließlich Reaktionszeiten von 24 h gewählt (*Tabelle 6*). Mit einer Initiatorbeladung von 0.125 mol% konnten mit **16** und **17** Molekulargewichte von 26000-28000 g/mol erhalten werden (Einträge 4, 18); mit **19** wurden 38000 g/mol gemessen (Eintrag 11). Wir fanden nur kleine Unterschiede in den Polymerisationsergebnissen für die Systeme **17** und **19** (vgl. Einträge 1-7 mit 8-12). Mit Alkoxyamin **19** wurden etwas kleinere PDIs erhalten, jedoch ist dieses nicht statistisch belegt. Ein Austausch von zwei Ethyl- durch zwei *n*-Propylgruppen führt also auch zu keiner Verbesserung der NIPAM-Polymerisation. Die größten, gemessenen Polymere (70700 g/mol) wurden durch eine Polymerisationsdauer von 48 h und einer Initiatorbeladung von 0.063 mol% synthetisiert. Jedoch erhöhte sich unter diesen Reaktionsbedingungen auch der PDI (Einträge 6, 12). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h führte zu keiner weiteren Verlängerung des Polymers (Eintrag 7). Alkoxyamin **18** konnte entweder während 67 h bei 125 °C oder während 24 h bei 145 °C die NIPAM Polymerisation initiieren und regulieren (Einträge 13, 14). Mit Alkoxyamin **20** lässt sich auch mit Styryl-TEMPO **9** die Polymerisation von NIPAM nicht realisieren. Der Vollständigkeit halber wurde ein Polymerisationsergebnis mit Piperidinderivat **15** aufgelistet (Eintrag 21). Dieses verhält sich, wie auch bei den zuvor erläuterten Styrol- und *n*-Butylacrylatpolymerisationen beobachtet, sehr ähnlich wie die Piperidinderivate **16**, **17** und **19**. Styryl-TEMPO kann erwartungsgemäß NIPAM nicht polymerisieren.

Dr. Tobias Schulte vermutete in seiner Dissertation zudem eine Autopolymerisation von NIPAM. Er erhitzte das Monomer in Lösung unter Argon und es bildete sich schon nach

5 h bei 125 °C eine hochviskose Masse, die nach GPC-Analyse einem Molekulargewicht von 28200 g/mol entsprach und einen PDI von 1.63 aufwies (67% Umsatz). Eine Autopolymerisation von NIPAM ist in der Literatur nicht beschrieben, doch auch die vorliegenden Studien deuteten vor allem bei hohen Temperaturen auf eine Autopolymerisation hin, da die experimentellen Molekulargewichte teilweise sehr viel höher als die theoretischen Werte sind (Eintrag 14, 22).

Tabelle 6: NMP von NIPAM bei 125 °C.

Eintrag	Alkoxy-amin	Konzentration [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	17	1.000	24	76	8700	9000	1.59
2	17	0.500	24	67	15200	16200	1.51
3	17	0.250	24	43	19700	18700	1.81
4	17	0.125	24	27	24300	26200	1.27
5	17	0.063	24	32	58100	31700	1.81
6	17	0.063	48	32	59000	70700	2.44
7	17	0.063	72	33	60800	70300	2.03
8	19	1.000	24	79	9000	11200	1.36
9	19	0.500	24	65	14900	17900	1.36
10	19	0.250	24	52	23800	29900	1.37
11	19	0.125	48	42	38400	38300	1.28
12	19	0.063	48	33	60360	57400	1.45
13	18	1.000	67	39	4400	5700 ^a	1.10 ^a
14	18	1.000	24 ^b	34	3900	6400 ^a	1.36 ^a
15	16	1.000	24	59	6800	3300 ^a	1.14 ^a
16	16	0.500	24	43	9800	11600	1.21
17	16	0.250	24	29	18800	23800	2.75
18	16	0.125	24	29	26700	28400	1.25
19	16	0.063	24	21	39200	31900	1.60
20	20	1.000	67	-	-	-	-
21 ^c	15	1.000	20	74	8400 ^d	7700 ^e	1.17 ^e
22	20	1.000	24 ^b	63	7100	10900	1.54
23	9	1.000	67	-	-	-	-

^a mittels ESI bestimmt, ^b Reaktionstemperatur 145 °C, ^c Ref. 24a, ^d mittels NMR bestimmt, ^e mittels MALDI-MS bestimmt

Für die NIPAM-Polymerisation wurde ferner das Siebenring-Alkoxyamin **28** als Initiator während unterschiedlicher Polymerisationszeiten untersucht (Tabelle 7). Aus den Ergebnissen wurde deutlich, dass auch die **28**-vermittelte Polymerisation lebend ist, denn eine Auftragung des Monomerverbrauchs gegen die Zeit lieferte eine beinahe ideale, lineare Abhängigkeit (siehe Anhang 9.3 und Kapitel 3.3). Der Initiator ist also ähnlich effizient wie

16 oder **17**, jedoch konnten wir bei der NIPAM-Polymerisation keine Verbesserung des Reaktionsverlaufes, wie es bei der Styrolpolymerisation beobachtet werden konnte, realisieren. Das Molekulargewicht und der PDI wurden bei den Einträgen 1-5 mittels ESI und bei Eintrag 6 mittels GPC bestimmt. Die abweichenden Ergebnisse lassen sich hierdurch erklären. Die ESI-Methode führt allgemein zu niedrigen PDIs, da die Randbereiche der Molekulargewichtsverteilung nicht in die Berechnung mit einbezogen werden.

Tabelle 7: NMP von NIPAM mit 1 mol% **28** bei 125 °C.

Eintrag	Zeit [h]	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI
1	4	10	1200	3000	1.28
2	6	23	2600	4300	1.25
3	11	34	3900	6300	1.28
4	12	38	4400	7000	1.21
5	14	51	5800	7900	1.02
6	24	72	8100	16500 ^a	1.36 ^a

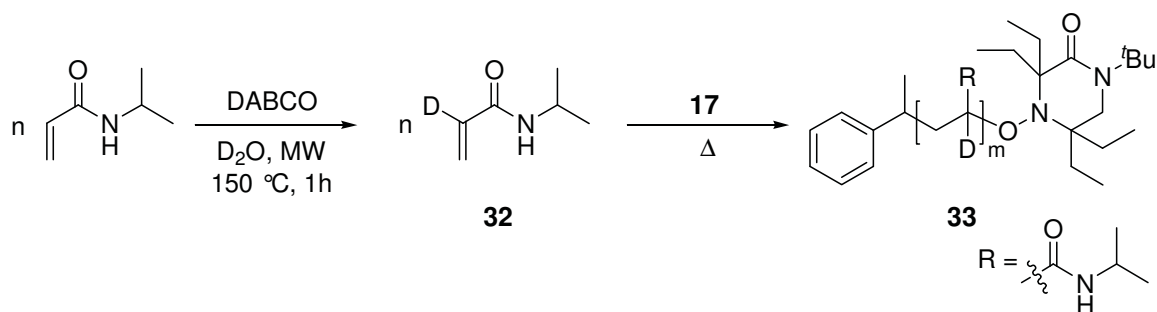
^a mittels GPC bestimmt

Es wurden außerdem Versuche unternommen, Isopren und *N*-Vinylphthalimid mittels NMP mit Alkoxyamin **17** als Initiator zu polymerisieren. Die Polymerisation von Isopren lieferte jedoch nur Oligomere, *N*-Vinylphthalimid ließ sich nicht polymerisieren.

3.2.4 Deutiertes PNIPAM - NMR- und DSC-Studien

Eine NMR-Studie von *Shikata et al.* hat gezeigt, dass elf Wassermoleküle pro NIPAM Monomer unterhalb von 30 °C an das Polymer koordinieren, wobei nur zwei bis drei Wassermoleküle direkt am Rückgrat des Polymergerüsts und die restlichen an den Seitenketten lokalisiert sind.^[131] Weiterhin wurde berichtet, dass die Phasenumwandlung durch Polymerkettenaggregation und eine kollabierende Polymerstruktur verursacht wird.^[130]

Deuterierungen sind besonders geeignet, um Polymerdynamiken zu untersuchen.^[132] Um weitere kinetische Studien durchzuführen und speziell die Beweglichkeit des Rückgrates in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten, wurde das NIPAM selektiv deuteriert. Dieses wurde mikrowellenunterstützt in einer *Baylis-Hillmann*-Reaktion mit DABCO in deuteriertem Wasser realisiert. Ein Vorteil dieser Methode ist die sehr kurze Reaktionszeit von einer Stunde. Für die nicht-mikrowellenunterstützte Umsetzung musste eine Reaktionszeit von mindestens sieben Tagen gewählt werden. Wie an hochaufgelösten Massenspektren im Vergleich zu simulierten Spektren gezeigt, wurde ein Deuterierungsanteil von 96% erreicht.^[133] Das deuterierte NIPAM Monomer **32** wurde anschließend in einer NMP zum deuterierten PNIPAM **33** umgesetzt (M_n = 28700 g/mol, PDI = 1.25, *Schema 15*).



Schema 15: Deuterierung von NIPAM und anschließender Polymerisation.

An dem deuterierten Polymer wurden ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen in deuteriertem Wasser durchgeführt. Gezeigt ist hier die Auftragung der Signalintensität der Isopropylgruppe $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bei 3.78 ppm gegen die Temperatur (Abb. 26). Das Polymer verändert, wie erwartet, in einem Bereich von 31-37 °C seine Löslichkeitseigenschaften. Im Flüssig-NMR wird das Signal so breit, dass es unter den NMR-Bedingungen nicht mehr messbar ist. Der Prozess war reversibel, denn bei Erniedrigung der Temperatur wurden die entsprechenden Signale wieder messbar.

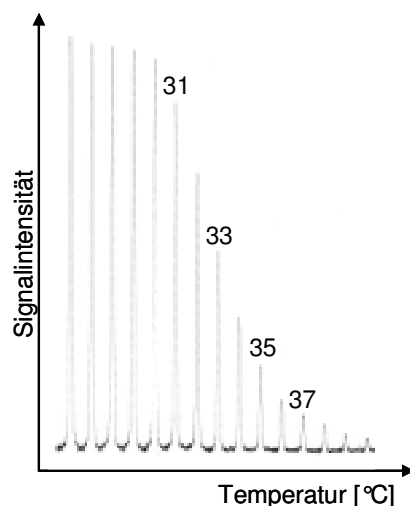


Abb. 26: ^1H -NMR Spektroskopieuntersuchung von deuteriertem PNIPAM in D_2O .

Das deuterierte PNIPAM wurde getrocknet, in einem NMR-Rohr unter Argon versiegelt, und anschließend wurden statische Festkörper- ^2H -Spektren (Pulssequenz *solid echo*: $90^\circ\text{-t}_1\text{-}90^\circ\text{-t}_1\text{-acq.}$) aufgenommen. An den Spektren ließen sich ein Zweisprung (mittlerer Peak) und ein *pake pattern* (äußere beiden Peaks) erkennen. Der Zweisprung zeigt den Sprung eines Deuteriums zwischen zwei Plätzen. Dieser repräsentiert daher die Beweglichkeit des PNIPAM-Rückgrats. Das *pake pattern* ist das „normale“ Festkörper-Deuterium-NMR Spektrum. Deuterium besitzt einen Kernspin von eins und spaltet daher in drei verschiedene Energieniveaus auf (-1, 0, +1). Daraus resultieren Quadrupolwechselwirkungen,

die zu zwei möglichen Spinübergängen und somit zu einem symmetrischen *Dublett*-Pattern führen (Abb. 27).

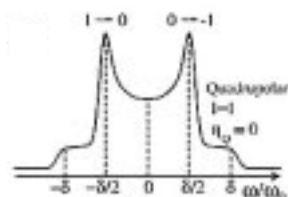


Abb. 27: Typische Form einer ^2H -Resonanz im Festkörper-Pake-Pattern.

Wie sich anhand der ^2H -NMR Spektren feststellen ließ, fand bei 32 °C kein sprunghafter Wechsel der Konformation des deuterierten PNIPAMs statt, der zu weniger Beweglichkeit geführt hätte. Mit steigender Temperatur hingegen ließ sich eine zunehmende Beweglichkeit feststellen, da der mittlere Peak eine Zunahme der Intensität zeigte (Abb. 28). Anscheinend findet der Phasenübergang nur bei gelöstem PNIPAM in Wasser statt. Möglicherweise wirkt er sich nur weniger stark auf das Rückgrat aus oder es muss höhermolekulares PNIPAM verwendet werden, um eine Phasenumwandlung im Festkörper beobachten zu können.

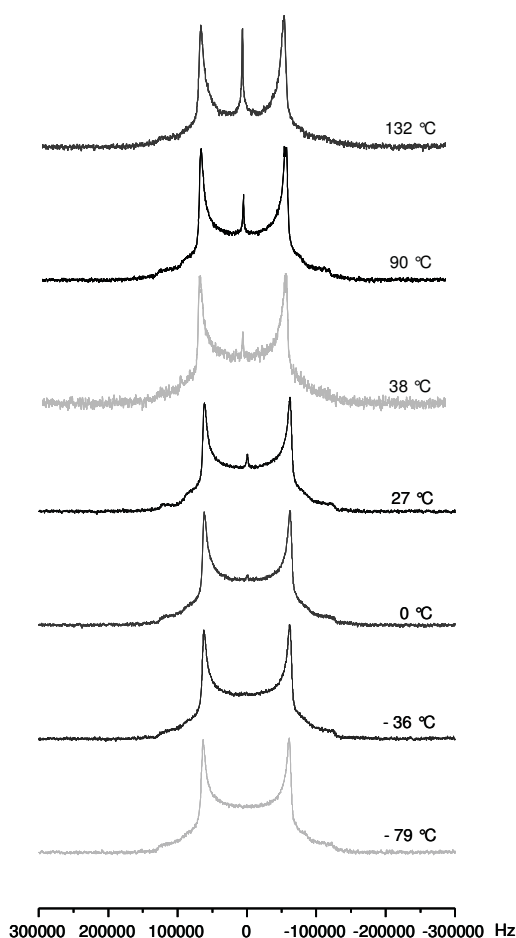


Abb. 28: ^2H -Festkörper-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Um eine abschließende Aussage zu treffen, ob ein Phasenübergang bei der LCST im Festkörper vorliegt, müsste die Seitenkette deuteriert werden und ebenfalls mittels der oben aufgezeigten NMR-Methode analysiert werden.

Das Polymer wurde ferner mittels *magic angle spinning*- (MAS-) ^1H -NMR untersucht, denn anisotrope Wechselwirkungen werden in Festkörpern nicht, wie in Lösung, durch Molekularbewegungen ausgeglichen. Alle anisotropen Wechselwirkungen (dipolare, Elektronenspin-, und Quadrupolwechselwirkungen) bewirken eine Linienverbreiterung, die sich durch MAS bei 54.74° bezüglich der externen Magnetfeldachse verringern lässt. Zu erkennen sind relativ breite Banden, an denen jedoch keine temperaturbedingte Konformationsänderung beobachtet wurde, da die MAS-NMR-Spektren sich zwischen -73°C und 57°C nicht verändern (Abb. 29).

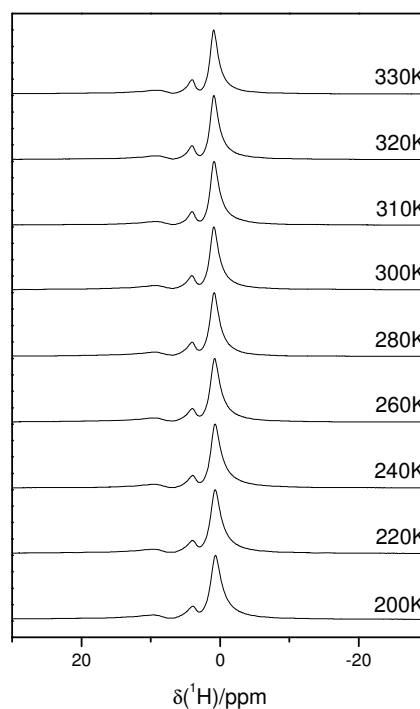


Abb. 29: ^1H -MAS-NMR-Spektroskopieuntersuchung von deuteriertem PNIPAM.

Der deuterierte Festkörper wurde zusätzlich mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) untersucht.* Dies ist ein Verfahren zur Messung des Verhältnisses von abgegebener und aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei einer konstanten Heizrate. Es werden also Informationen zu den Enthalpien der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen. Auch dabei konnte keine kinetische Veränderung, also kein Phasenübergang zwischen -100 und $+100^\circ\text{C}$ beobachtet werden

* Die NMR- und DSC-Messungen an deuteriertem PNIPAM wurden von *Susanne Causemann* am Physikalisch-Chemischen Institut der WWU Münster aufgenommen. Ihr sei an dieser Stelle dafür herzlich gedankt.

(Abb. 30). Bei 120 °C zersetzte sich das Polymer. Der Peak bei circa -70 °C rührt von einem Ruckeln am Gerät her.

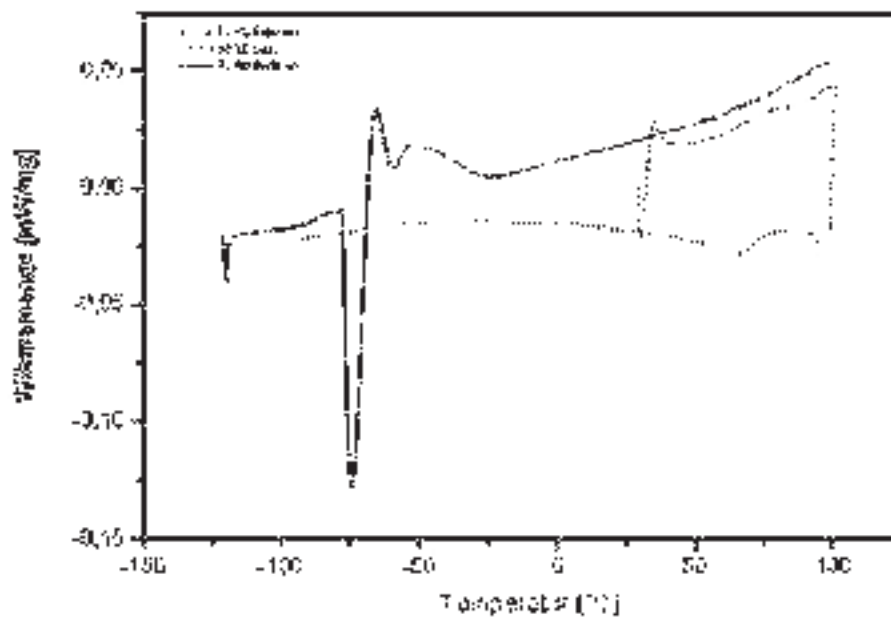


Abb. 30: DSC-Messung von deuteriertem PNIPAM.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die wichtige Phasenumwandlung von PNIPAM im Festkörper nicht auftritt. Hierzu ist Wasser zur Solvatisierung des Polymers erforderlich. In Lösung erfolgt der Phasenübergang auf Grund der entropisch bedingten Freisetzung von Wasser bei circa 32 °C.

3.3 Kontrollierter und lebender Charakter

Der kontrollierte Charakter der Polymerisationen sollte bewiesen werden, wobei jeweils der Umsatz als Funktion der Zeit und das Molekulargewicht als Funktion des Monomerumsatzes analysiert wurde. Bei der von **17**-vermittelten Styrolpolymerisation zeigen die Ergebnisse der beiden Graphen das typische Verhalten für einen kontrollierten Prozess (Abb. 31).

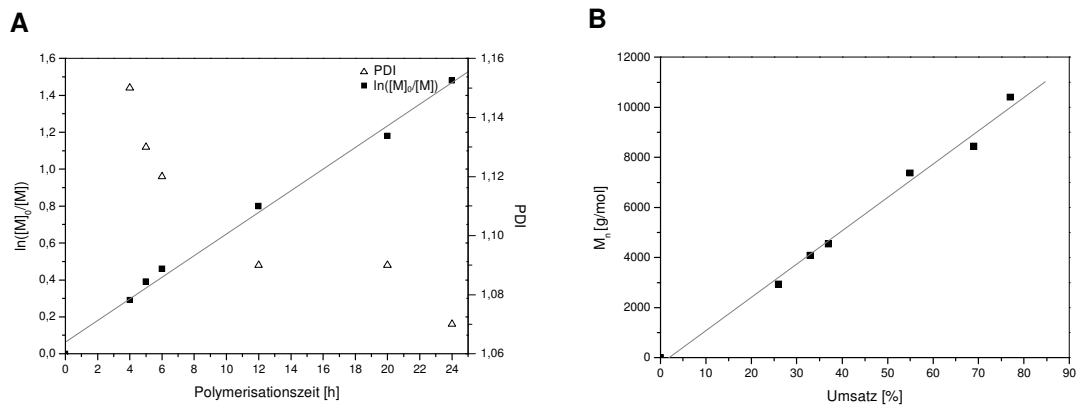


Abb. 31: **A** Monomerumsatz bzw. PDI-Verlauf im Verhältnis zur Polymerisationszeit von Styrol, **B** Molekulargewicht in Abhängigkeit des Umsatzes.

Der kontrollierte Charakter der **17**-vermittelten Acrylatpolymerisation wurde ebenfalls durch die Bestimmung des Umsatzes als Funktion der Zeit und durch die Analyse des Molekulargewichts als Funktion des Monomerverbrauchs belegt (Abb. 32A und B). Dafür wurde reines *n*-Butylacrylat bei 105 °C mit 1 mol% **17** während 4, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 20 und 24 h polymerisiert und eine Ausgleichsgerade durch die Messwerte gelegt.

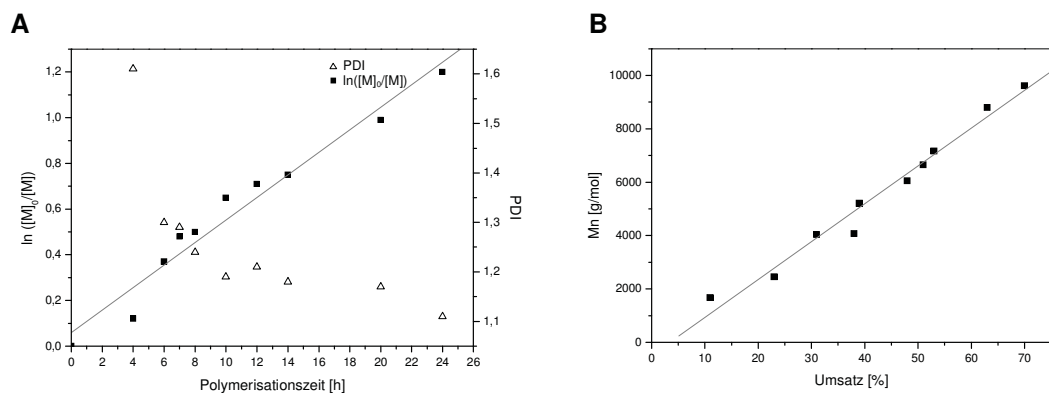


Abb. 32: **A** Monomerumsatz bzw. PDI-Verlauf im Verhältnis zur Polymerisationszeit von *n*-Butylacrylat, **B** Molekulargewicht in Abhängigkeit des Umsatzes.

Um weiterhin den lebenden Charakter der **19**-vermittelten *n*-Butylacrylatpolymerisation zu belegen, wurde der Prozess mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert.^[24a] Die Polymerisationen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt und bei geringem Umsatz nach 2.5 h gestoppt. Das Rohprodukt wurde mittels Massenspektrometrie analysiert. Analog zu der Beschreibung in *Kapitel 3.2.3* wurde als Analysemethode ESI in Kombination mit der Simulationssoftware *PolyCalc*^[134] gewählt, um photolytische Reaktionen, die bei Anwendung einer MALDI-Methode durch die hohe Laserenergie auftreten können, zu vermeiden. Eine charakteristische Peakgruppe des hochaufgelösten ESI-TOF-Massenspektrums (*Abb. 33A* oberer Teil) und das entsprechende simulierte Isotopenmuster für ein nitroxidterminiertes Oligomer korrelierten sehr gut (*Abb. 33A*, unterer Teil). Alle Ketten waren mit der Nitroxideinheit endfunktionalisiert. Ein Vergleich des gemessenen Spektrums (*Abb. 33B*, oberer Teil) mit dem simulierten Spektrum (*Abb. 33B*, unterer Teil) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Innerhalb der Fehlergrenzen konnten keine olefinterminierten oder *H*-terminierten Ketten, die durch Disproportionierung oder Hydroxylamineliminierung entstehen, durch diese Methoden identifiziert werden.^[23] Mittels *PolyCalc* konnte ein Molekulargewicht von $M_n = 1500$ g/mol und ein PDI von 1.19 bestimmt werden. Die Werte waren in guter Übereinstimmung mit denen der GPC-Experimente ($M_n = 1600$, PDI = 1.38).

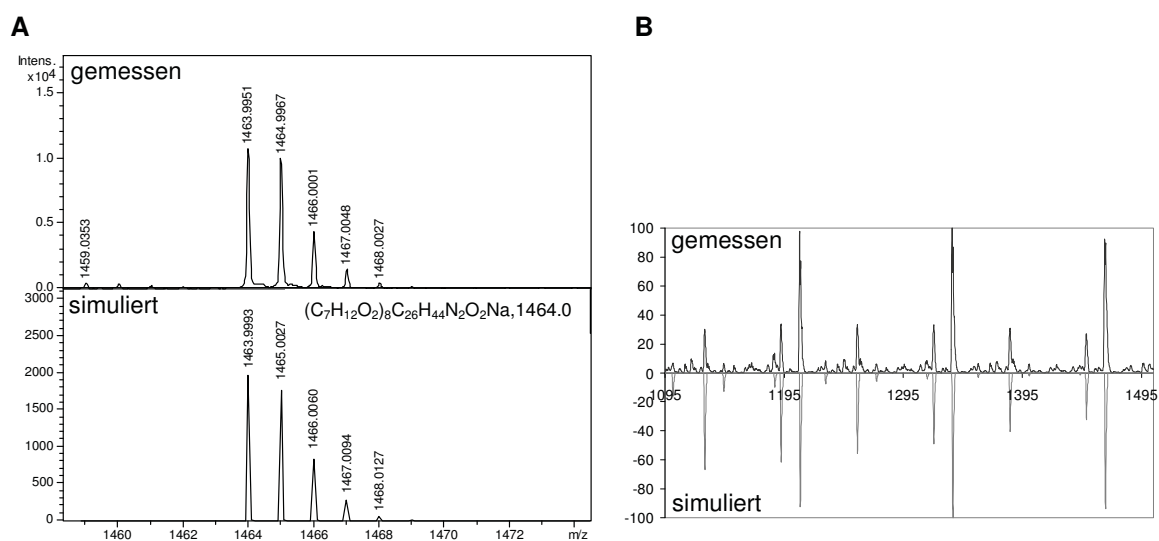


Abb. 33: A hochaufgelöste Region eines ESI-TOF Massenspektrums, simuliertes Spektrums nach 2.5 h *n*-Butylacrylatpolymerisation, *B* Vergleich des gemessenen und des simulierten Spektrums.

Um den lebenden Charakter mit weiteren Methoden zu bestätigen, wurde das alkoxyaminterminierte Polymer als Makroinitiator (1 mol %) zur Reinitiiierung der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (2.5 h) eingesetzt (*Abb. 34*). Die anschließende Massenspektrometrieanalyse zeigte eindeutig, dass die Reinitiiierung erfolgreich war und dass das verlängerte Poly (*n*-butylacrylat) noch immer die Nitroxideinheit am Kettenende trug (*Abb. 35*).

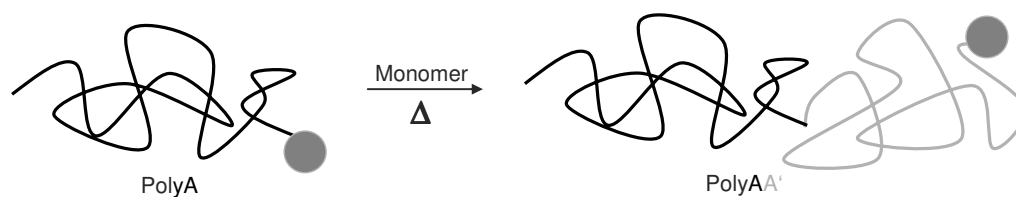


Abb. 34: Reinitiiierung eines Makroinitiators durch Zugabe von Monomer und Erhitzen.

Das Molekulargewicht M_n und der PDI wurden wiederum mittels *PolyCalc* bestimmt ($M_n = 2900$, PDI = 1.24). Die Werte lagen auch hier in guter Übereinstimmung zu den aus den GPC-Messungen erhaltenen Werten ($M_n = 2600$, PDI = 1.35). Der leicht erhöhte PDI weist auf einen Verlust an Kontrolle während der reinitiierten Polymerisation hin.

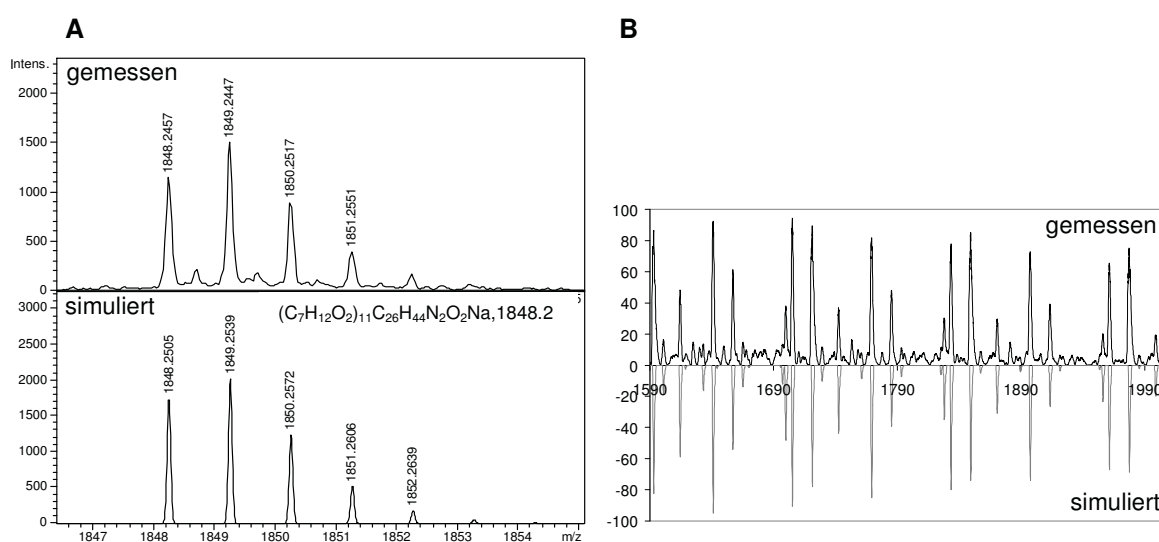


Abb. 35: Spektren nach Reinitiiierung des Makromoleküls und weiterer Polymerisation für 2.5 h.

Die Daten zum Beweis für eine lebende Reaktionsführung mittels Alkoxyamin **17** sind im Anhang unter *Kapitel 9.3* dargestellt.

3.4 Kinetische Untersuchungen der C-O-Bindungshomolyse

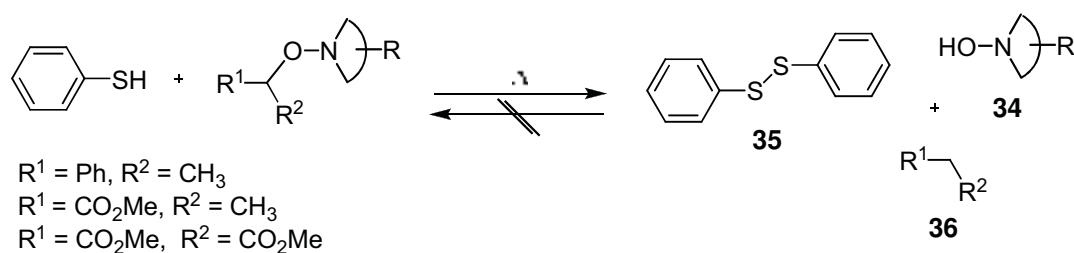
Die erhaltenen Polymerisationsergebnisse sollten zusätzlich von kinetischen Daten der Alkoxyamine unterstützt werden. Dafür wurde die Geschwindigkeitskonstante k_d der C-O-Bindungshomolyse und die Gleichgewichtskonstante K bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante k_c der Rückreaktion lässt sich anhand dieser Daten berechnen (Gleichung 5).

$$K = \frac{k_d}{k_c} \quad (\text{Gleichung 5})$$

3.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Bindungshomolyse

Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien der C-O-Bindungshomolyse E_a von **16-19** wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach einem kürzlich veröffentlichten Verfahren bestimmt.^[135] Das jeweilige Alkoxyamin wurde in perdeuteriertem Dimethylsulfoxid oder perdeuteriertem *para*-Xylol in Anwesenheit eines zehnfachen Überschusses an Thiophenol auf 80-100 °C im NMR-Röhrchen erhitzt. Das durch die C-O-Bindungshomolyse erzeugte C-zentrierte Radikal wird von Thiophenol zum Alkan und das gebildete Nitroxid zum Hydroxylamin **34** in quantitativer Ausbeute abgefangen. Die gleichzeitig gebildeten Thiylradikale dimerisieren schließlich zum Disulfid **35**.

Das sekundäre Benzyl-, Propionsäureester-, bzw. Dimalonsäureesterradikal wurde dabei zur entsprechenden Verbindung **36** umgewandelt. Die Rekombination zum Alkoxyamin wurde somit vollständig unterdrückt (Schema 16).



Schema 16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der C-O-Bindungshomolyse.

Die Reaktionen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, indem die Intensitätsabnahme einer bestimmten *H*-Resonanz als Funktion der Zeit analysiert wurde; hier gezeigt für die CHCH_3 -Gruppe von Alkoxyamin **17** (Abb. 36).^{*} Die experimentellen C-O-Dissoziationskonstanten wurden mit Hilfe von Gleichung 6 berechnet.

^{*} Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopiemessungen wurden von Dr. Klaus Bergander am Organisch-Chemischen Institut an der WWU Münster durchgeführt. Ihm sei dafür an dieser Stelle herzlich gedankt.

$$\ln \frac{[\text{Alkoxyamin}]_t}{[\text{Alkoxyamin}]_0} = k_d \times t \quad (\text{Gleichung 6})$$

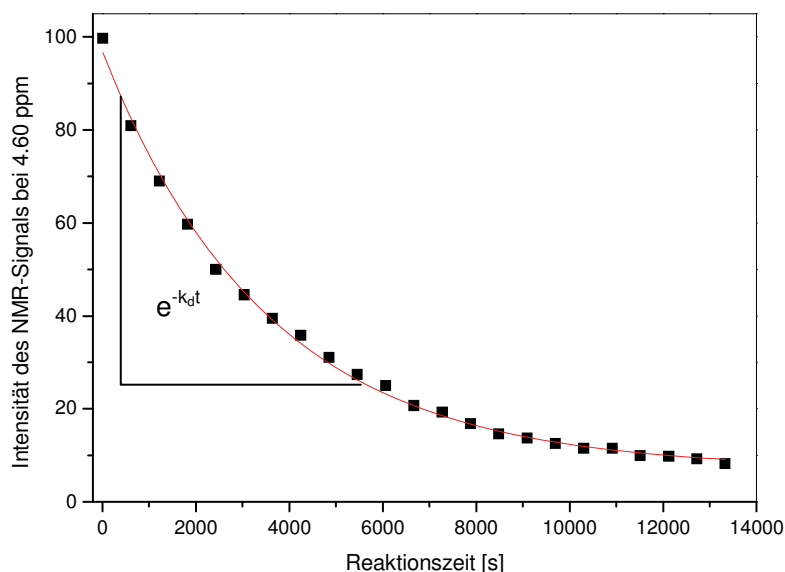


Abb. 36: Abnahme einer ^1H -NMR-Resonanz in Abhängigkeit der Zeit bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in *p*-Xylol-*d*10.

In Übereinstimmung mit den Polymerisationsergebnissen, die in *Kapitel 3.2.1* und *3.2.2* diskutiert wurden, zeigten die Alkoxyamine mit vier Ethyl bzw. zwei Ethyl und zwei *n*-Propylgruppen in α -Stellung zum Nitroxid-*N*-Atom ähnliche NMP-Aktivierungsenergien von etwa 122 kJ/mol . Die geringsten Aktivierungsenergien wurden erwartungsgemäß für **15**, **16**, **17** und **19** gemessen (Einträge 1, 3, 5, 6). Polare Effekte der Nitroxideinheit beeinflussen also kaum die *C-O*-Homolyse.^[17,18,139,141,136] Sterische Effekte waren auch hier wichtiger, wie auch die um etwa 4 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie der *C-O*-Bindungshomolyse für Alkoxyamin **18** zeigt. Für Alkoxyamin **17** wurde die Homolyse auch in perdeuteriertem *para*-Xylol untersucht, um Lösungsmittelleffekte zu ermitteln. Ein ähnlicher Wert im Rahmen des experimentellen Fehlers wurde aus der Messung erhalten (Eintrag 2). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Lösungsmittelleffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen.^[23] Die durch NMR erhaltenen Ergebnisse entsprechen in etwa denen von EPR-Studien, wie *Tabelle 8* dokumentiert. Die für die Bestimmung der Homolysegeschwindigkeitskonstante verwendete NMR-Methode^[135] stellt also eine wertvolle Alternative zu der stärker etablierten EPR-Methode dar und zudem sind NMR-Geräte häufig einfacher zugänglich. Zum besseren Vergleich wurden auch die entsprechenden Werte für **15** und für das *Hawker*-Alkoxyamin aufgenommen (**6**, Eintrag 7 und 8).

Es wurden ebenfalls die Bindungshomolysekonstanten der beiden nichtbenzyli-schen Alkoxyamine **37** und **38**^[137] bestimmt (*Abb. 37*). Diese können als Modellsysteme für die Acrylatpolymerisation angesehen werden, da sie Intermediate der Acrylatpolymerisation

repräsentieren. Die Aktivierungsenergie E_A wurde jeweils aus der Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung 7 berechnet, wobei für den Arrhenius-Faktor A ein Wert von $2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ angenommen wurde.^[22h,138]

$$E_A = - \ln (k_d \times t) \quad (\text{Gleichung 7})$$

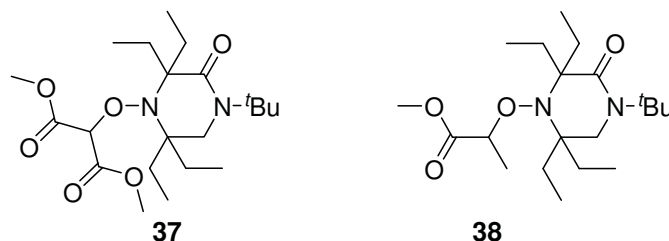


Abb. 37: Alkoxyamine 37 und 38 - Modellsysteme für die Acrylatpolymerisation.

Diese Parameter, welche die Acrylatpolymerisation widerspiegeln, zeigen, dass eine höhere Aktivierungsenergie zur Bindungshomolyse benötigt wird (Einträge 9, 10). Die elektronenziehenden Effekte der Carbonylgruppen können möglicherweise das transiente Radikal weniger gut stabilisieren als α -ständige aromatische Systeme. Ferner kommt es zu einer Wechselwirkung des Radikals mit dem π^* -Orbital der C-O-Bindung und dieses führt zu einer langsameren Acrylatpolymerisation.

Tabelle 8: Kinetische Daten der C-O-Bindungshomolyse.

Eintrag	Alkoxyamin	E_A^b (NMR) [kJ \times mol $^{-1}$]	k_d (NMR) [s $^{-1}$] (°C)	E_A^b (EPR) [kJ \times mol $^{-1}$]	k_d (EPR) [s $^{-1}$] (°C)
1	17	122.6	1.8×10^{-4} (80)	123.9	8.1×10^{-3} (120) ^d
2	17	121.2 ^c	2.8×10^{-4} (80) ^c	-	-
3	19	122.5	1.8×10^{-4} (80)	-	-
4	18	126.3	5.0×10^{-4} (100)	129.2	1.6×10^{-3} (120) ^d
5	15	-	-	123.7	2.2×10^{-2} (130) ^e
6	16	122.0	3.9×10^{-4} (85)	-	-
7	6 ^a	-	-	127.1	8.2×10^{-3} (130) ^f
8	28	-	-	118.7	9.4×10^{-3} (105)
9	37	128.8	2.2×10^{-4} (100)	-	-
10	38	126.7	4.4×10^{-4} (100)	-	-

^a an Ethylbenzol gekuppeltes Nitroxid 6, ^b statistischer Fehler zwischen 2 und 3 kJ/mol, ^c n pXyloI-d10, ^d Ref. 124, ^e Ref. 24b, ^f Ref. 5

3.4.2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K

Für Alkoxyamin **17** wurde die Gleichgewichtskonstante K zwischen der schlafenden Alkoxyaminspezies, dem Makroradikal und dem entsprechenden Nitroxid für die Styrol- und die *n*-Butylacrylatpolymerisation bestimmt. Größere K -Werte führen zu höheren Konzentrationen von Polymerradikalen und damit zu schnelleren Polymerisationen. Durch Einsatz sterisch anspruchsvoller Nitroxide wird das Gleichgewicht stärker auf die Seite der freien Radikalspezies verlagert.

Bei der Bestimmung von K für die Styrolpolymerisation wurden die Umsätze von Polymerisationen bei 125 °C nach verschiedenen Polymerisationszeiten mit 0.2 mol% von **17** als Initiator/Regulator in reinem Styrol berechnet. Die Rekombinationskonstante k_c wurde durch Anlegen einer Ausgleichsgerade an die experimentellen Daten bestimmt. ($k_d = 1.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei 125 °C $A = 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $E_A = 122.6 \text{ kJ/mol}$).^[24b,139,140] Es wurden Simulationen für $k_c = 1.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ durchgeführt (Abb. 38). Interessanterweise änderte sich der Umsatz als Funktion der Zeit nur geringfügig für k_c -Werte zwischen 5×10^7 und $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Es konnte aus diesen Simulationen leider kein exakter k_c -Wert für die **17**-vermittelte Styrolpolymerisation bei 125 °C bestimmt werden, sondern nur eine Spannweite für K zwischen 3.8×10^{-10} und $1.9 \times 10^{-10} \text{ M}$ liegt. Der Bereich für den K -Wert stimmt mit dem experimentell für kleine Molekulargewichte mit Alkoxyamin Initiator **16** bestimmten K -Wert ($K = 1.4 \times 10^{-10} \text{ M}$ bei 120 °C) gut überein.^[121a,141] Wie für das hocheffiziente Alkoxyamin **17** erwartet wurde, ist die Gleichgewichtskonstante K ähnlich denen anderer sterisch stark gehinderter Systeme (K für **15** = $2.5 \times 10^{-10} \text{ M}$ bei 105 °C).^[121] Es lässt sich schlussfolgern, dass die Effizienz eines Alkoxyamins, welches als Initiator/Regulator in der Polymerisation fungiert, sehr gut mit den Gleichgewichtskonstanten der Alkoxyamine, der Styrolradikale und des Nitroxids korreliert.

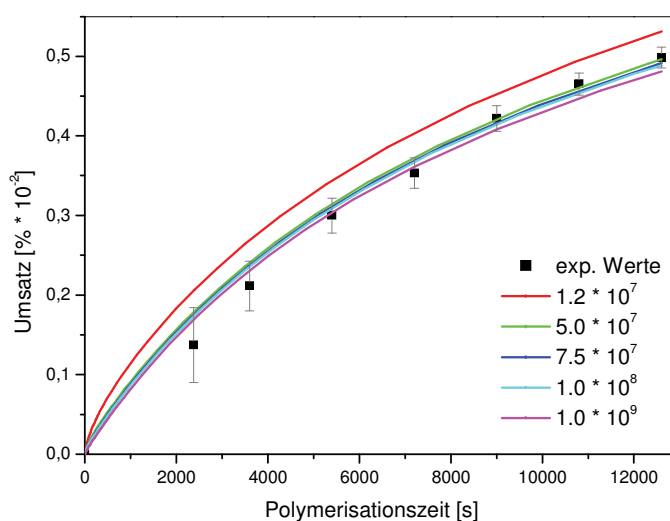


Abb. 38: Bestimmung von k_c für die **17**-vermittelte Styrolpolymerisation.

Für die *n*-Butylacrylatpolymerisation wurde die Gleichgewichtskonstante K durch eine von *Lacroix-Demazes*^[142] eingeführte Methode bestimmt. Die Methode basiert auf Forschungsergebnissen von *Fukuda*^[143] und *Fischer*^[144], die zeigen konnten, dass in Anwesenheit großer Mengen zusätzlichen freien Nitroxids der Umsatz der Polymerisation mit *Gleichung 8* berechnet werden kann:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \times K \times \frac{[I]_0}{[Y]_0} \times t \quad (\text{Gleichung 8})$$

mit $[I]_0$ = Alkoxyaminkonzentration zu Beginn der Polymerisation
 $[Y]_0$ = Konzentration von zugesetztem freien Nitroxid

Um die Gleichgewichtskonstante K zu bestimmen, wurden *n*-Butylacrylatpolymerisationen während verschieden langer Reaktionszeiten durchgeführt. Dafür wurde 1 mol% des Alkoxyamins **17** in Anwesenheit von 0.5 mol% des entsprechenden freien Nitroxids in reinem *n*-Butylacrylat für 8, 12, 14, 16, 20, 22 oder 24 h auf 105 °C erhitzt. Die Umsätze wurden gravimetrisch bestimmt und in Relation zur Reaktionszeit gesetzt (*Abb. 39*).^[145,139] Durch Anwendung von *Gleichung 8* auf die erhaltenen Ausgleichsgeraden konnte K für die durch Alkoxyamin **17** kontrollierte *n*-Butylacrylatpolymerisation bestimmt werden ($K = 3.4 \times 10^{-12} \text{M}$ bei 105 °C). Der Wert stimmte gut mit dem zuvor für **15** gemessenen Wert von $K = 4.1 \times 10^{-12} \text{M}$ für die *n*-Butylacrylatpolymerisation bei 105 °C überein.^[121] Das Alkoxyamin **17** initiiert also die *n*-Butylacrylatpolymerisation nur wenig langsamer als das bekannte Alkoxyamin **15**.

Es kann zusammengefasst werden, dass in zyklischen Systemen die Einführung von elektronenziehenden Gruppen in der Nähe der Nitroxidfunktionalität im Allgemeinen zu einem Anstieg der C-O-Bindungsdissoziationsenergie des entsprechenden Alkoxyamins führte. Im Hinblick auf die Gleichgewichtskonstante K für die *n*-Butylacrylatpolymerisation hatten im Sechsringspiperazinon und -piperidinsystemen polare Effekte jedoch keinen signifikanten Effekt.

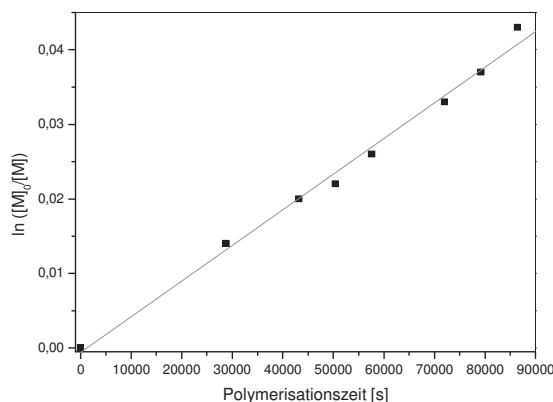


Abb. 39: Monomerverbrauch als Funktion der Zeit zur Bestimmung von K .

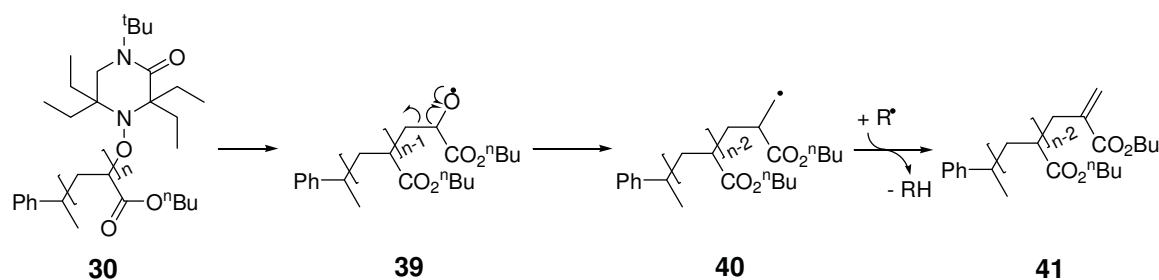
Für PNIPAM konnte leider keine Bestimmung der kinetischen Daten durchgeführt werden, da die Polymerisation in Anwesenheit von freiem Nitroxid nicht ablief.

3.4.3 Fragmentierung des alkoxyaminterminierten Polymers **30**

Die Fragmentierung des alkoxyaminterminierten Acrylatpolymers **30** wurde mittels MALDI-TOF gemessen. Durch die hohe Laserenergie, die zur Desorption von Polymeren im MALDI-Experiment benötigt wird, kommt es zu einer homolytischen *N-O*-Bindungsspaltung. Das entstehende Radikal **39** fragmentiert unter Abspaltung einer Monomereinheit zu **40**. Schließlich entsteht eine Polymerkette mit einer endständigen Doppelbindung (\rightarrow **41**, *Schema 17*, Tabelle 9, *Anhang 9.4*). Das Experiment zeigt ebenfalls, dass endständig die Nitroxid-funktionalität am Polymer vorhanden und somit die Polymerisation lebend ist.

Tabelle 9: Gemessene und berechnete Massenzahlen aus MALDI-TOF Messungen.

# der Monomere + zerfallene Endgruppe	m/z experimentell [g/mol]	m/z theoretisch [g/mol]
21	2831.04	2830.83
19	2574.93	2574.66
18	2447.74	2446.58
17	2319.68	2318.49
16	2191.60	2190.41
15	2062.65	2062.32
13	1806.52	1806.16



Schema 17: Zerfall des alkoxyaminterminierten Acrylatpolymers **30**.

3.5 Resümee der NMP in Lösung

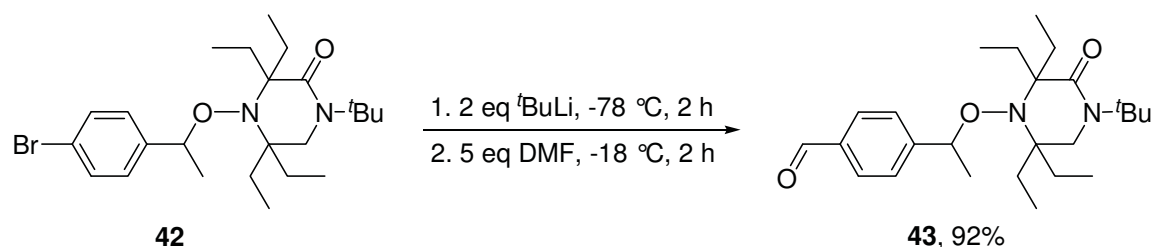
In der vorliegenden Dissertation wurden experimentelle Daten zur Styrol-, Acrylat- und NIPAM-Polymerisation unter Verwendung von zyklischen Alkoxyaminen präsentiert. Wenn diese Moleküle in α -Position zum Nitroxid-*N*-Atom vier Ethylgruppen aufweisen, stellen sie hoch effiziente Regulatoren für die NMP dar. Wenn zwei Ethylgruppen durch zwei *n*-Propylgruppen ausgetauscht werden, verändert sich das Polymerisationsergebnis nicht signifikant. Eine Substitution von zwei Ethylgruppen durch zwei Methylgruppen führt jedoch zu einem Nitroxid, das keine effektive Polymerisation von *n*-Butylacrylat vermitteln kann. Styrolpolymerisationen waren weniger sensitiv gegenüber sterischen Effekten der Nitroxidkomponente. Polare Effekte durch zusätzliche Heteroatome in zyklischen Nitroxiden, die vier Ethylsubstituenten in α -Position tragen, sind weniger bedeutend. Daher führen die von Piperazinonen, Piperidinonen und Piperidinen abgeleiteten $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraethylnitroxide zu ähnlichen Polymerisationsergebnissen. Ein Vorteil der untersuchten Piperazinone im Vergleich zu den Piperidononen und Piperidinen ist ihre preisgünstigere und weniger aufwendige Synthese. Der Nachteil der Piperazinone ist jedoch ihre in dieser Form nicht weiter funktionalisierbare *N-tert*-Butylgruppe in γ -Stellung zur Nitroxideinheit. Die Polymerisationsergebnisse wurden zusätzlich durch kinetische Daten verifiziert. Es war möglich, über eine kürzlich publizierte, allgemein anwendbare Methode die bis dato unbekanntenen *K*-Werte für die Alkoxyamine **16**, **19**, **37** und **38** zu bestimmen.

4 AUFBAU UND STRUKTURIERUNG VON POLYMERBÜRSTEN

Im Folgenden wurde die NMP zum Aufbau von Polymerbürsten ausgenutzt. Dafür wählten wir einen *grafting from*-Ansatz und polymerisierten an oxidierten Siliziumoberflächen mit Styrol, *n*-Butylacrylat und NIPAM. Anschließend wurden die Oberflächen mittels eines AFM-Geräts strukturiert.

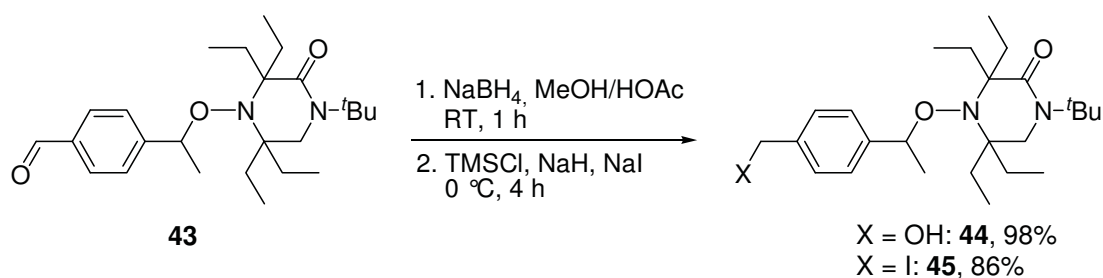
4.1 Oberflächeninitiatorsynthese

Für die Herstellung von kovalent angeknüpften Polymerbürsten musste zunächst ein geeigneter Oberflächeninitiator synthetisiert werden. Dieser sollte eine reaktive Ankereinheit zur Anknüpfung an die Siliziumoberfläche, eine hydrophobe Alkylkette zur Monolagenbildung und eine Alkoxyamineinheit als Initiatorsystem enthalten. Um Zielmolekül **48** zu erhalten, wurde zunächst unter Atomtransferbedingungen nach *Matyjaszewski*^[124] Bromid **42** in 63%iger Ausbeute aus Nitroxid **17** und 1-(4-Bromphenyl)-1-Bromethan dargestellt. Dieses wurde durch einen Brom-Lithium-Austausch mit anschließender Formylierung in 92%iger Ausbeute zu Aldehyd **43** umgesetzt (*Schema 18*).



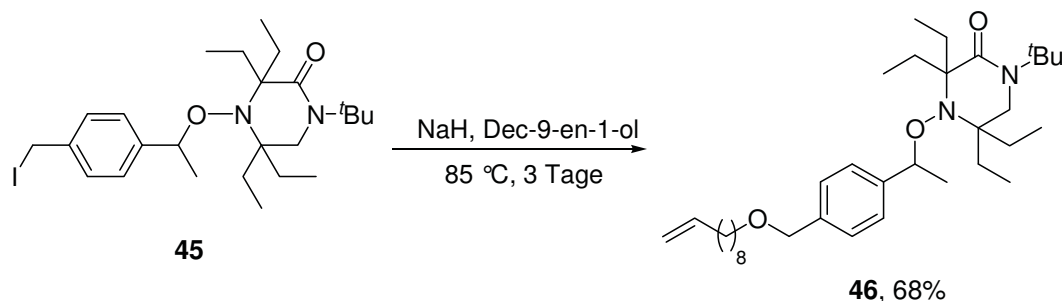
*Schema 18: Brom-Lithium-Austausch mit anschließender Formylierung zu Aldehyd **42**.*

Eine Reduktion des Aldehyds **43** zum Alkohol **44** wurde mit Natriumborhydrid in Essigsäure/Methanol realisiert. (*Schema 19*).^[146]



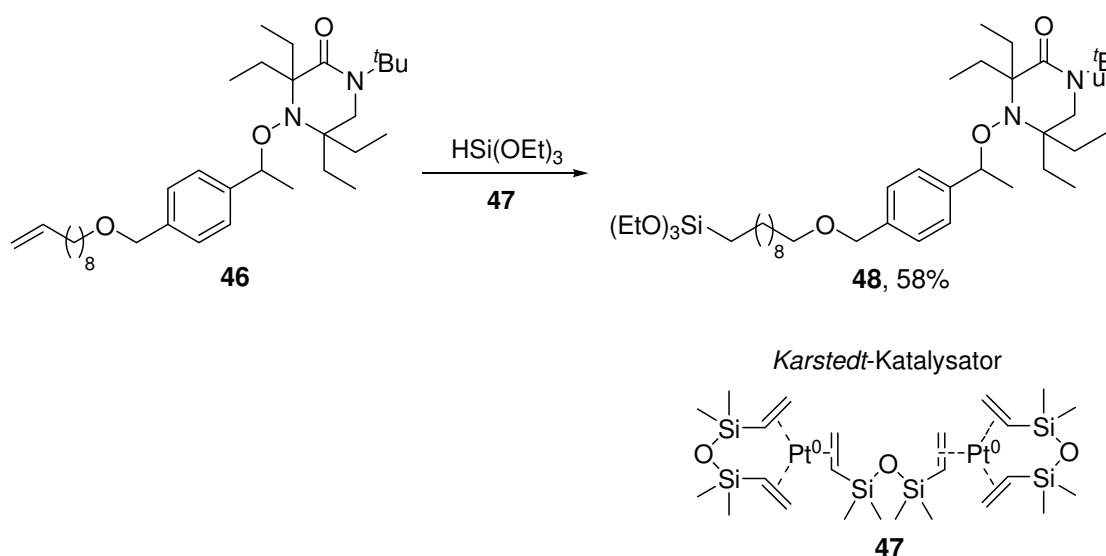
*Schema 19: Reduktion von Aldehyd **43** zum Alkohol **44** mit anschließender Iodierung.*

Anschließend erfolgte die Umsetzung des Alkohols zum Iodid **45** in einer von *Day et al.* beschriebenen Reaktion. Das Iodid wurde mit Dec-9-en-1-ol in einer *Williamson*-Ethersynthese schließlich zu Alkoxyamin **46** umgesetzt (*Schema 20*).



Schema 20: Umsetzung des Iodids zum Olefin 46.

Häufig finden hochreaktive Chlorsilane Einsatz als reaktive Ankergruppen, da sie sehr schnell und effizient Monolagen auf geeigneten Oberflächen ausbilden. Ein Nachteil ist jedoch ihre extrem starke Hydrolyseempfindlichkeit. Daher führten wir eine Triethoxysilanfunktion in das Molekül ein, die zwar weniger reaktiv, dafür aber auch unempfindlicher gegenüber Hydrolyse und in hoher Reinheit synthetisierbar ist. *Dr. Marion Brinks* berichtete in ihrer Dissertation, dass der *Speier*-Katalysator (Hexachloroplatinsäure) an einem ähnlichen Initiatorsystem stets zur Reduktion der Doppelbindung führte.^[150] Sie fand jedoch heraus, dass der *Karstedt*-Katalysator **47** (Bis-(divinyltetramethyl-disiloxo)-Platin) die entsprechende Umsetzung realisierte. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde im letzten Syntheseschritt Katalysator **47** verwendet und der Oberflächeninitiator **48** mit 58% Ausbeute erhalten (*Schema 21*).



Schema 21: Hydrosilylierung des Olefins zum Triethoxysilan 48.

Analog wurden die Initiatoren **49** und **50** hergestellt, jedoch wurde anstatt Natriumborhydrid Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel verwendet, da kein Amid in der Nitroxidfunktion von **49** und **50** vorhanden ist (Abb. 40). Versuche, das Nitroxid möglichst spät in der Synthese, beispielsweise mit Hilfe des *Jacobsen*-Katalysators an eine benzyliche Doppelbindung einzuführen, waren nicht erfolgreich^[147].

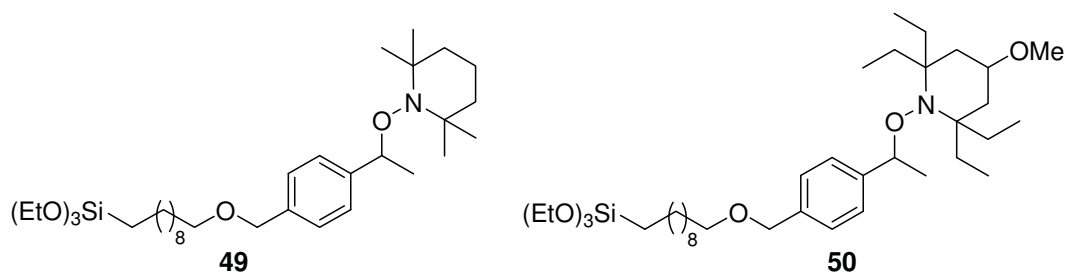
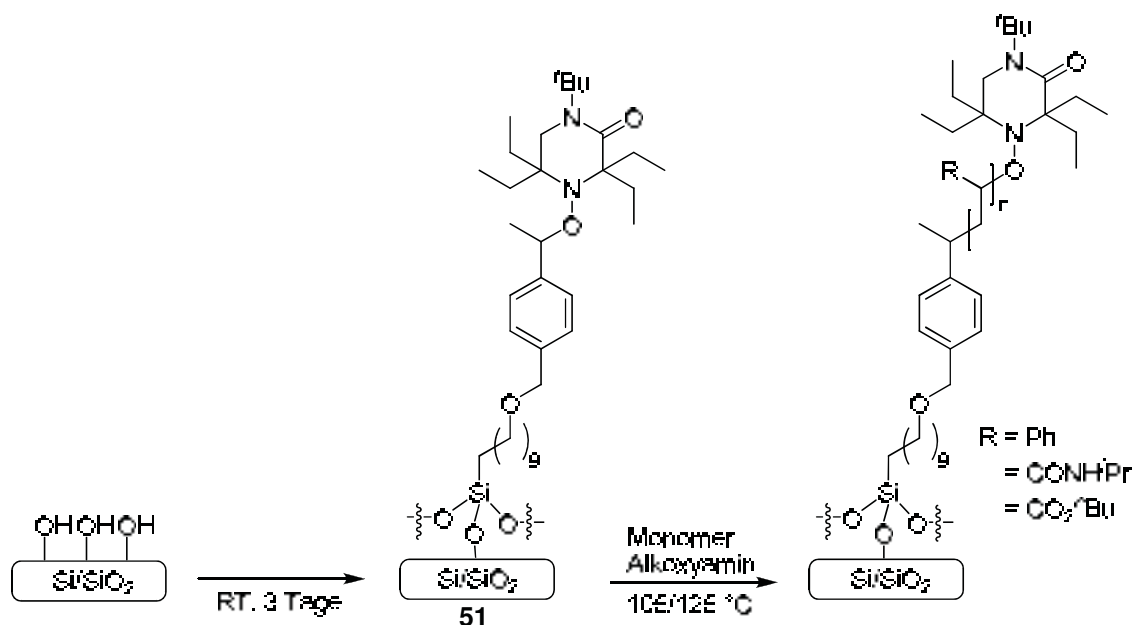


Abb. 40: Analog zu **48** synthetisierte Oberflächeninitiatoren **49** und **50**.

4.1.1 Polymerisationen an planaren Siliziumoxidoberflächen

Die Siliziumwafer, an welche der Oberflächeninitiator gebunden werden sollte, wurden zunächst im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Piranha-Lösung (Schwefelsäure:Wasserstoffperoxid, 7:3) oxidiert. Eine Immobilisierung der Polymerisationsinitiatoren **48-50** verwirklichten wir auf einem oxidierten Siliziumwafer (\rightarrow **51**). Der initiatorbeschichtete Wafer wurde ohne Lösungsmittel mit Styrol (125 °C) oder *n*-Butylacrylat (105 °C) in Anwesenheit von zusätzlichem freiem Alkoxyamin **16** oder **17** umgesetzt und die oberflächeninitiierte Polymerisation durchgeführt (Schema 22).



Schema 22: Oberflächeninitiierte NMP zur Herstellung von Polymerbürsten.

Das jeweilige zugegebene externe Alkoxyamin war für eine ausreichende Konzentration an Radikalen verantwortlich und ermöglichte die Herstellung von ungebundenem Polymer neben den oberflächengebundenen Polymerketten.

PNIPAM-Bürsten wurden mittels oberflächeninduzierten Polymerisation in einer Lösung aus NIPAM in C_6D_6 bei 125 °C erhalten. So gelang es, zum ersten Mal mittels NMP kontrolliert PNIPAM-Bürsten aufzubauen. Zuvor war in der Literatur von dieser Reaktion nur in der Gasphase berichtet worden.^[148] Durch die höhere thermische Energie der Monomere und effizienter verlaufender Oberflächenpolymerisation erhielten *Chang et al.* so bis zu 200 nm hohe PNIPAM-Bürsten. Der Nachteil ist jedoch die aufwendigere Versuchsdurchführung. Eine gründliche Reinigung der Polymerbürsten mit Dichlormethan im Ultraschallbad war notwendig, um physisorbierte Polymerketten vom Substrat zu entfernen. Für Vergleichsexperimente wurden die Polymere aus der überstehenden Lösung in einem *grafting to*-Prozess mittels *spin coating* auf die Oberfläche gebracht. Die Polymere für den *spin coating*-Prozess hatten so in etwa die gleichen Molekulargewichte wie die kovalent an die Oberfläche gebundene Polymere.^[146]

Eine Möglichkeit der Oberflächenanalytik ist die statische, beziehungsweise dynamische Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde die dynamische Variante angewendet. Dabei erfolgte während der Messung eine kontinuierliche Vergrößerung des Wassertropfens auf der Siliziumdioxidoberfläche. So bestimmten wir bei Raumtemperatur den Fortschreitwinkel θ_{adv} , der das Benetzungsverhalten der trockenen Oberfläche widerspiegelt. Während ein oxidiertes Siliziumwafer sehr hydrophil ist und attraktive Wechselwirkungen mit einem Wassertropfen eingeht ($\theta_{adv} = 48^\circ$), veränderte sich der Fortschreitwinkel der Oberfläche nach Reaktion mit **48** auf $\theta_{adv} = 94^\circ$. Die Hydrophilie der Oberfläche nahm durch die Styrolpolymerisation leicht ab und es resultierte ein Fortschreitwinkel von 100° . PNIPAM-Bürsten ergaben einen Fortschreitwinkel von 70° und mit Poly (*n*-butylacrylat) wurde ein größerer Fortschreitwinkel von $\theta_{adv} = 110^\circ$ gemessen (*Abb. 41*). PNIPAM kann über die Amid-NH-Einheiten besser Wasserstoffbrücken ausbilden als das Polyacrylat. Erstaunlich ist, dass sich die Polyacrylatoberfläche hydrophober als die Polystyroloberfläche verhält. Leider konnte aufgrund des Versuchsaufbaus kein Kontaktwinkel von PNIPAM oberhalb der LCST bestimmt werden. In der Literatur wird für PNIPAM-Oberflächen, die durch einen ATRP-Prozess erhalten wurden, ein Winkelunterschied von 30° bei einer Erwärmung über die LCST von 32 °C berichtet.^[149]

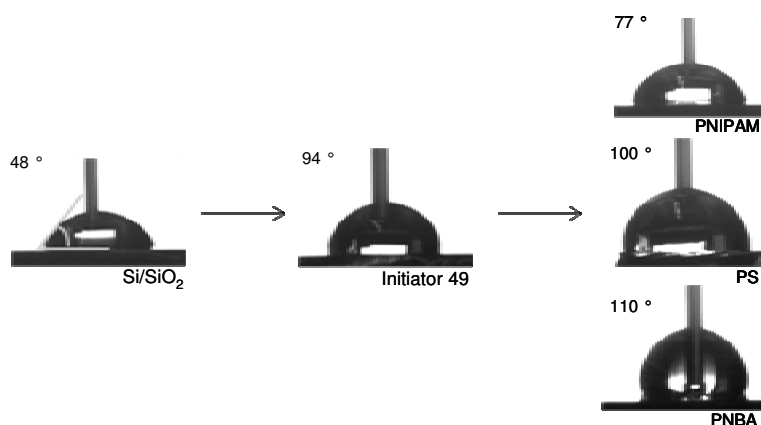


Abb. 41: Kontaktwinkelmessung an einem oxidiertem Siliziumwafer, einer Monolage des Initiators **49** und den verschiedenen Polymerbürsten.

Durch systematische Variation der Polymerisationsbedingungen resultierten unterschiedliche Schichtdicken der Bürsten. Wie in *Kapitel 1.3* beschrieben, ließ sich die Polymerbürstendichte auf der Oberfläche ausrechnen. Die Höhen der Polymerbürsten wurden durch AFM-Messungen ermittelt, nachdem mit einer feinen Pinzettenspitze über die Polymerbürsten bis auf die Siliziumdioxidschicht gekratzt wurde.

4.1.1.1 Styrolpolymerisationen auf Siliziumwafern

Die Polymerisation von Styrol mit Initiator **9** (1 mol%) führte während 24 h Reaktionszeit zu einem Molekulargewicht von 7900 g/mol und einer Polymerbürstenhöhe von 5 nm. Dabei wurden Wafer, die mit Oberflächeninitiator **49** beschichtet waren, eingesetzt. Insgesamt stimmten theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Molekulargewichte gut überein und es resultierten meistens Bürstendichten von 0.4-0.6 Ketten/nm². Durch Verlängerung der Reaktionszeit sowie einer Erniedrigung der Konzentration des Polymerisationsmediators **9** stieg die Polystyrolbürstenhöhe an (*Tabelle 10*). Es wurde beobachtet, dass die Höhen nicht perfekt einstellbar sind (vgl. Eintrag 6 und 7). Aufgrund der Komplexität der Ausbildung der Monolagen wurden stets leicht unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Faktoren wie der Wassergehalt, die Umgebungstemperatur und die Konzentration der Si-OH-Gruppen an der Oberfläche beeinflussten die Reproduzierbarkeit. Das Kettenwachstum auf der Oberfläche ist aber ein lebender Prozess, da zuvor berichtet wurde, dass ein nahezu linearer Anstieg bei einem initiatorbeschichteten Wafer, der für mehrere Polymerisationen eingesetzt wurde, zu sehen ist.^[150] Mit 0.031 mol% Initiatorbeladung wurden Höhen bis zu 200 nm ± 10 % (Fehler der Höhenmessung) erhalten, womit die in dieser Arbeit hergestellten Polymerbürsten zu den höchsten bisher mittels NMP aufgebauten Polystyrolbürsten zählen.

Ein Nitroxidaustausch auf der Oberfläche des sterisch weniger anspruchsvollen TEMPO-terminierten Initiators **49** mit 0.032 mol% des sterisch anspruchsvollen Alkoxyamin

17 führte zu keiner Verbesserung der Polymerergebnisse. Geringere Konzentrationen wurden nicht getestet, da die Grenze des kontrollierten Prozesses sowie der experimentellen Möglichkeiten erreicht war.

Bei Styrolpolymerisationen gelang die Bürstenbildung erwartungsgemäß genauso gut, wenn der Oberflächeninitiator **48** und das externe Alkoxyamin **17** zur Initiierung eingesetzt wurden. Dabei reichten Reaktionstemperaturen von 105 °C aus, um eine kontrollierte Polymerisation zu gewährleisten. Die Synthese von **48** ist jedoch aufwendiger als die von **49**.

Tabelle 10: Repräsentative Polystyrolbürstenhöhen und -dichten auf Siliziumwafern, 125 °C.

Eintrag	Oberflächen-Initiator	Externer Initiator	Konzentration [g/ml]	Zeit [h]	Umsatz [%]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_{n,exp}$ [g/mol]	PDI	Höhe [nm]	Dichte [Ketten/nm ²]
1	49	9	1.000	10	37	3900	4500	1.70	3	0.42
2	49	9	1.000	24	71	7100	7900	1.50	5	0.40
3	49	9	0.500	14	68	6800	7300	1.34	5	0.43
4	49	9	0.250	12	31	16200	16200	1.31	10	0.39
5	49	9	0.200	10	35	18200	17700	1.25	15	0.53
6	49	9	0.200	20	60	31500	27300	1.29	20	0.46
7	49	9	0.200	20	66	34100	33900	1.22	25	0.47
8	49	9	0.125	20	48	39700	47100	1.10	30	0.40
9	48^a	17	0.125	24	79	66000	74500	1.22	154	1.30
10	48^a	17	0.063	24	71	117600	125000	2.00	177	0.89
11	48^a	17	0.032	24	54	180100	210000	1.63	200	0.60
12	49	17	0.032	24	52	172100	259000	1.91	200	0.49

^a 105 °C

4.1.1.2 Oberflächenpolymerisation von *n*-Butylacrylat auf Siliziumwafern

Bei der oberflächeninitiierten *n*-Butylacrylatpolymerisation wurde ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit der externen Initiatorkonzentration von der resultierenden Bürstehöhe festgestellt (Abb. 42, Tabelle 11). Die Acrylatbürsten standen mit durchschnittlich 0.6-0.8 Ketten/nm² etwas dichter zusammen als die Styrolbürsten. Mit einer Initiatorbeladung von 0.032 mol% und 24 h Polymerisationszeit konnten auch Poly (*n*-butylacrylatbürsten) mit Höhen von > 100 nm erhalten werden (Eintrag 5).

Tabelle 11: Bürstehöhen und -dichten von Poly (*n*-butylacrylat)-Oberflächen (Oberflächeninitiator **48**, externer Initiator **17**).

Eintrag	Konzentration	Umsatz [%]	M _{n,th} [g/mol]	M _{n,exp} [g/mol]	PDI	Höhe [nm]	Dichte [Ketten/nm ²]
1	1.000	34	4400	11700	1.98	14	0.79
2	0.500	39	9900	18300	1.49	18	0.65
3	0.250	78	39800	54000	2.44	45	0.55
4 ^a	0.250	69	35400	48300	1.48	43	0.58
5	0.125	77	79100	45600	1.47	85	1.22
6	0.063	81	166100	129000	2.32	109	0.56

^a Mit Oberflächeninitiator **49**

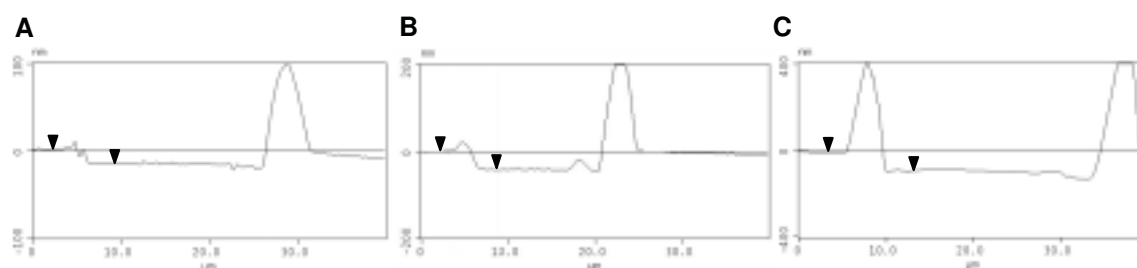
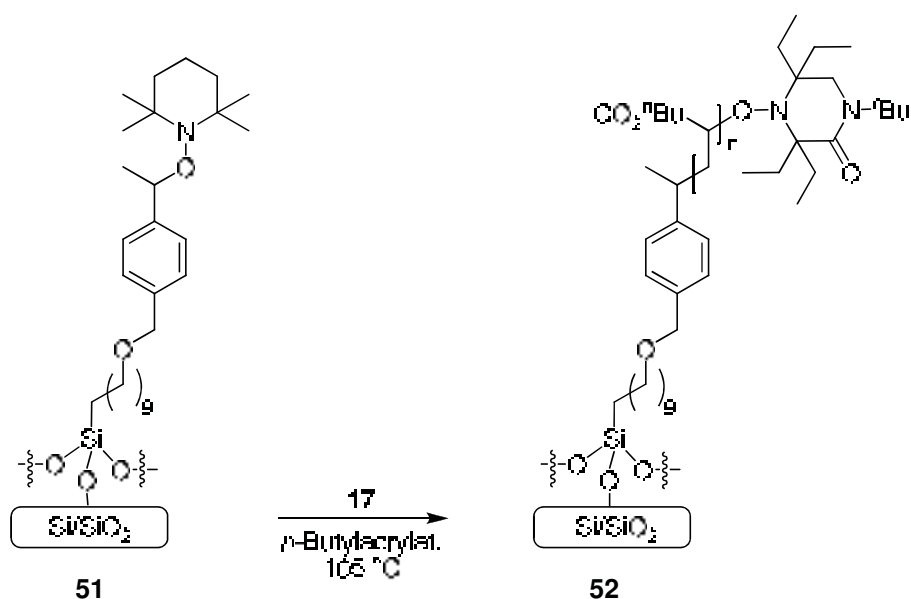


Abb. 42: Höhenprofile der AFM-Messung nach dem Kratzprozess, korrespondierend zu **A** Eintrag 3, **B** Eintrag 5, **C** Eintrag 6.

Die Oberflächenpolymerisation von *n*-Butylacrylat konnte ebenfalls durchgeführt werden, wenn TEMPO-Initiator **49** auf der Oberfläche immobilisiert war (→ **51**) und ein sterisch anspruchsvolles Alkoxyamin extern zugegeben wurde. In diesem Fall erfolgte zunächst *in situ* ein Nitroxidaustausch, gesteuert durch den großen Überschuss an externem Nitroxid, und anschließend erfolgte die oberflächeninitiierte Polymerisation (→ **52**, Schema 23). Anhand der resultierenden Höhen konnte mit den beiden verschiedenen externen Alkoxyaminen kein Unterschied gefunden werden. Der Vorteil der Nitroxidaustauschvariante ist jedoch die weniger aufwendige Synthese des TEMPO-Initiators, da TEMPO käuflich erwerblich ist.

Dr. Marion Brinks hat in ihrer Dissertation jedoch von einer Verbesserung der Oberflächenpolymerisation berichtet, wenn zunächst das sterisch weniger anspruchsvolle TEMPO als Initiator an der Oberfläche gebunden ist.^[150] Sie vermutete, dass sich die resultierende geringe Konzentration an Radikalen vorteilig auf den Prozess auswirkt, da weniger Dimerisierungsreaktionen an der Monolagengrenzfläche eingegangen werden können. Falls das bei den sterisch anspruchsvollen Initiatorsystemen der Fall wäre, würde sich die Dichte der aktiven Alkoxyamininitiatoren an der Oberfläche verringern, wodurch sich eine niedrigere Polymerschicht erklären ließe. Diese Vermutung konnte in der vorliegenden Dissertation jedoch nicht bestätigt werden.



Schema 23: Nitroxidaustausch und anschließende oberflächeninitiierte *n*-Butylacrylatpolymerisation.

4.1.1.3 NIPAM-Oberflächenpolymerisation auf Siliziumwafern

Obwohl die Polymerisation von NIPAM auf der Oberfläche anspruchsvoller ist, gelang es auch hier, die Bürstehöhe relativ genau einzustellen. Es resultierten jedoch geringere Umsätze und auch niedrigere Höhen als bei den zuvor beschriebenen oberflächeninitiierten Styrol oder *n*-Butylacrylatpolymerisationen (Tabelle 12). Hierbei musste eine Initiatorbeladung von 0.063 mol% mit einer Polymerisationszeit von 72 h gewählt werden, um eine PNIPAM-Bürstehöhe von 68 nm zu erzielen. Dabei stieg der PDI jedoch auch auf über zwei (Eintrag 8). Die Kettendichten auf der Oberfläche variierten, waren aber durchgehend im Bereich von „echten“ Bürsten.

Tabelle 12: Bürstenhöhen und -dichten von PNIPAM-Oberflächen.

Eintrag	Oberflächen-Initiator	Externer Initiator	Konzentration [g/mol]	Zeit [h]	Umsatz [%]	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_{n,exp}$ [g/mol]	PDI	Höhe [nm]	Dichte [Ketten/nm ²]
1	48	16	1.000	24	59	6800	3300 ^a	1.14 ^a	14	2.90
2	48	17	1.000	24	76	8700	9000	1.59	5	0.37
3	50	16	0.500	14	35	7900	10700 ^a	1.33 ^a	10	0.74
4	50	16	0.500	24	43	9800	11600	1.21	18	1.03
5	48	17	0.500	24	67	15200	16200	1.51	14	0.57
6	48	17	0.250	24	43	19700	18700	1.81	17	0.60
7	50	16	0.250	24	41	18800	23800	2.75 ^b	29	0.81
8	48	16	0.125	24	30	27600	24000	1.99	33	0.91
9	50	16	0.125	24	29	26700	28400	1.25	30	0.70
10	50	16	0.125	48	34	31200	28600	1.41	45	1.04
11	48	17	0.063	24	21	39200	31900	1.60	47	0.98
12	48	16	0.063	72	33	60800	70300	2.03	68	0.64

^a mittels ESI bestimmt, ^b 2.75 ist ein mangelhafter Wert; die Polymerisation sollte wiederholt werden

4.1.2 Polymerisation an Siliziumdioxidpartikeln

An porösen Siliziumdioxidpartikeln wurde ein ähnliches Verfahren der SIP angewendet wie an den zuvor beschriebenen planaren Substraten (Abb. 43). Dazu wurden kommerziell erwerbliche, poröse Siliziumdioxidperlen mit einer Größe von 10-16 μm verwendet. Die Oberfläche der Partikel wurde zunächst mit Piranhalösung frisch oxidiert und nach gründlichem Waschen mittels mehrfacher Zentrifugation wurden die Partikel in eine Lösung des Oberflächeninitiators **49** für 3 Tage gegeben. Nach erneuter Reinigung und gravimetrischer Überprüfung der überschüssigen Lösung hinsichtlich nichtgebundenen Initiators, erfolgte die Styrolpolymerisation. Es wurde für 24 h bei 125 °C mit Zugabe des externen Styryl-TEMPO **9** als Initiator polymerisiert. Die NIPAM-Polymerisation wurde während 24 h bei 125°C mit externem Initiator **16** durchgeführt. Nach der Polymerisation wurde die Reinigung mittels Zentrifugation wiederholt, bis kein freies Polymer in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden konnte.

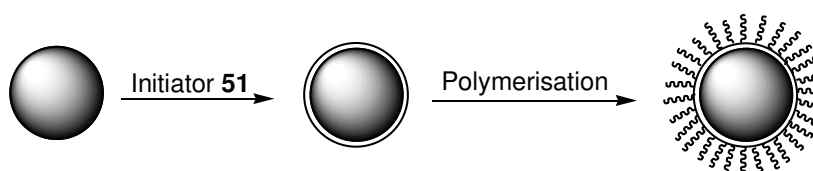


Abb. 43: Schematische Darstellung der SIP an Siliziumpartikeln.

Leider sind die Möglichkeiten zur chemischen Charakterisierung von sphärischen Nanostrukturen noch stärker begrenzt als bei planaren Substraten. Die verwendeten Partikel waren leider nicht homogen, so dass TEM-Aufnahmen eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit hinsichtlich der Initiatorbeschichtung nicht bestätigen konnten. Daher wurden an den Partikeln zum einen IR-Messungen und zum anderen XPS-Messungen durchgeführt (Abb. 44 und Abb. 45).^{*} Mittels der IR-Spektren ließen sich der Initiator und das PNIPAM nachweisen. Bei der Initiatorbeschichtung war die Intensität der CH₂-Bande (symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen) aufgrund der geringen Konzentration der Monolage im Verhältnis zum Partikel sehr gering. Mit angeknüpften PNIPAM hingegen waren die Absorptionsbanden der NH-, der CH₂- und auch der C=O-Bindungen deutlich zu erkennen.

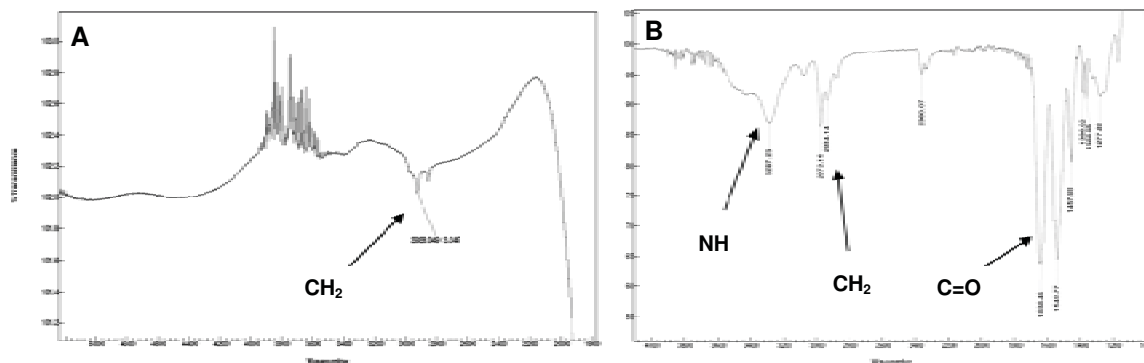


Abb. 44: IR-Spektroskopieaufnahmen an SiO₂-Partikeln mit angebundenem Initiator (A), PNIPAM (B).

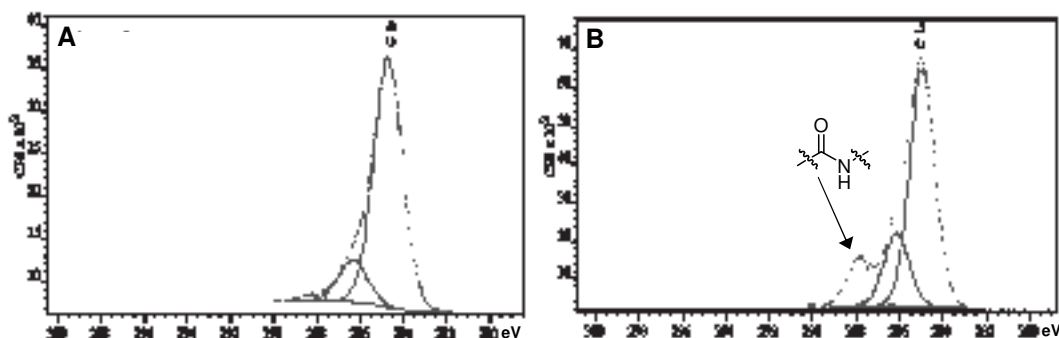


Abb. 45: Hochaufgelöstes Kohlenstoffsignal der XPS-Messungen an SiO₂-Partikeln mit angebundenem Initiator (A), PNIPAM (B).

^{*} Die XPS-Messungen wurden von Dr. Andreas Schäfer (nanoAnalytics GmbH, Münster) durchgeführt. Ihm sei dafür an dieser Stelle herzlich gedankt.

In der XPS-Analyse konnten im Falle des immobilisierten Initiators auf den Partikeln die C-O- und die C-N-Bindungen in hochaufgelöstem Kohlenstoffsignal ermittelt werden. Auf den mit PNIPAM beschichteten Partikeln war zusätzlich die erwartete Amidbindung der repetierenden Einheit deutlich zu erkennen. Mittels XPS konnte auch die prozentuale Oberflächenzusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Zum Vergleich und zur Untersuchung des Wasserstoffanteils führten wir eine Elementaranalyse durch. Die Partikel wurden verbrannt und der C-, H- und N-Anteil erhalten (Tabelle 13). Die unterschiedlichen Methoden lieferten verschiedene Werte, denn mittels XPS kann nur die Oberfläche der Kugeln durch Röntgenstrahlung, und dadurch inelastisch gestreute Elektronen, analysiert werden. Oberflächennahe Elektronen haben eine größere, mittlere freie Weglänge und damit verbundene größere kinetische Energie, so dass grenzflächennahe Atome stärker ins Gewicht fallen. Es resultieren somit Werte für die Zusammensetzung der obersten 5-10 nm der Probenoberfläche. Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass der N- und der C-Anteil von nichtbeschichteten über initiatorbeschichtete hin zu PNIPAM-beschichteten Partikeln zunahm. Der Silizium- und der Sauerstoffanteil nahmen ab, was auf die höhere Schichtdicke des Polymers hinweist.

Tabelle 13: Vergleich der XPS- mit der CHN Analyse der verschiedenen beschichteten Siliziumpartikel.

	SiO ₂ -Partikel					Mit Initiator 50 beschichtete SiO ₂ -Partikel					Mit PNIPAM-beschichtete SiO ₂ -Partikel				
	C	H	N	Si	O	C	H	N	Si	O	C	H	N	Si	O
XPS	11.6	-	0	32.0	56.4	17.0	-	0.8	28.5	53.3	69.4	-	9.4	4.6	16.7
CHN	0.2	1.2	0	-	-	1.0	0.5	0.1	-	-	44.6	7.4	8.5	-	-

Aufgrund der vergrößerten Oberfläche im Vergleich zu planaren Substraten und somit auch der größeren Oberflächeninitiatorbeladung sollte weiterhin getestet werden, ob eine Oberflächenpolymerisation ohne Zugabe von externem Initiator stattfindet. Nach diesem Experiment konnte zwar Polymer auf der Oberfläche nachgewiesen werden, jedoch mit sehr geringer Initiatorbeladung und nur etwa 2 nm Schichtdicke.

4.2 Strukturierung der Oberflächen

Bei den AFM-Höhenmessungen an Pinzettenkratzern wurde festgestellt, dass die Polymerbürsten eine aufrechte Orientierung beibehielten und nicht in die freige kratzten Bereiche kollabieren. Dieses Phänomen sollte ausgenutzt werden, um im Folgenden die Polymeroberflächen im Nanometermaßstab zu strukturieren.

Durch Aufsetzen einer AFM-Spitze mit einer hohen Auflagekraft konnte das Polymermaterial durch Bewegung der Spitze von der Oberfläche sehr präzise entfernt werden (siehe Kapitel 1.4.1.5). Die AFM-Lithographieexperimente wurden im *contact mode*, bei dem Spitze und Substrat die gesamte Zeit in Kontakt stehen, durchgeführt. Dazu entwickelte Dr. Michael Hirtz im Arbeitskreis *Chi*, ein Programm, das das vorgegebene Muster in die Lithoskriptsprache des AFM-Geräts übersetzt. Vorteile gegenüber anderen Strukturierungsmethoden sind hierbei vor allem die Präzision der Strukturbildung und dass weder Masken noch Ätzwgänge benötigt werden (siehe Kapitel 1.4.1.1). Die resultierende Musterung der Polymerbürste entsprach dem Verlauf der AFM-Spitze auf der Oberfläche. Es musste eine Kraftschwelle von $7.9 \mu\text{N}$ überschritten werden, damit ein Durchschreiben der einzelnen Linien bis auf das Substrat immer gewährleistet werden konnte. Das lithographische Muster bestand aus sechs einzelnen Linien und einem Quadrat. Nach der AFM-Lithographie wurden die strukturierten Wafer mit Chloroform gewaschen und im Ultraschallbad für 20 Sekunden gereinigt, um das ausgekratzte, überschüssige Polymer zu entfernen. Eine kovalente Bindung der Polymerkette zum Substrat wurde bei dem Prozess gebrochen, so dass die AFM-Spitze freigelegte Bereiche hinterließ. Zu diesem Zeitpunkt lässt sich nur vermuten, welche genaue Zusammensetzung die verbleibende Oberfläche hat (siehe Kapitel 5.1.1.9). Der Vergleich der Lithographie von PNIPAM-Filmen, die aus einem *spin coating*-Prozess resultieren, mit PNIPAM-Bürsten ist in Abb. 46A-C gezeigt. Die Höhen wurden mit dem AFM-Mikroskop im *tapping mode* gemessen (Abb. 46D).

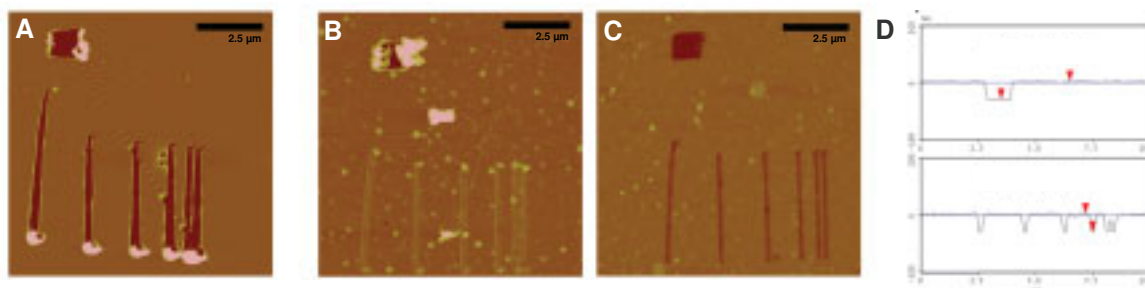


Abb. 46: Vergleich von PNIPAM-Bürsten nach Lithographie von **A** einem *spin coated* Film, **B** einer Polymerbürstenschicht vor bzw. **C** nach Reinigung im Ultraschallbad, **D** anschließende Höhenmessung.

Das PNIPAM war wie das Polystyrol^[150] kristallin und die beiden Polymeroberflächen zeigten ein ähnliches Verhalten in der Lithographie. Der Vergleich der Lithographie auf *spin coated* PNIPAM-Filmen und PNIPAM-Bürsten offenbarte offensichtliche Qualitätsunterschiede. Die einzelnen Linien verbreiterten sich stark beim Kratzen auf den

spin coated Wafern (von 100 nm auf 450 nm), da das überschüssige Polymer mit der AFM-Spitze mitgezogen wurde. Das herausgekratzte Material war an den Seiten der Täler zu erkennen und die Grenzen der Lithographie waren schlecht definiert, da sich viel Material an den Rändern der Gräben anlagerte (Abb. 46A).

Keine Verbreiterung der Scanlinien fand hingegen auf kovalent angeknüpften Polystyrol- und PNIPAM-Bürsten statt, obwohl auch hierbei das herausgekratzte Material deutlich an den Enden und zu einem kleineren Anteil an den Kanten der Kratzer zu erkennen war. Daraus ließ sich schlussfolgern, dass bei *spin coated* Filmen die Adhäsionskraft zum Substrat kleiner ist als die Kohäsionskraft zum Polymerfilm, so dass mehr Material durch die sich bewegende Spitze mitgezogen wurde. Im Fall der kovalent angebondenen Polymerbürsten überstieg die Kohäsionskraft die Anbindung der Bürsten an das Substrat nicht, so dass die Umgebung der gekratzten Flächen intakt blieb (Abb. 46B).

Ein weiterer großer Vorteil der Polymerbürsten war die Möglichkeit, die Oberflächen durch Ultraschallbadbehandlung zu reinigen. *Spin coated* Polymerfilme wurden vollständig abgewaschen, bei kovalent angeknüpften Polymerbürsten wurden hingegen nur das überschüssige, herausgekratzte Material entfernt (Abb. 46C). Die Linien konnten bei diesem Verfahren in einem Abstand von nur 200 nm geschrieben werden. Die Limitierung war dabei die Größe der AFM-Spitze. Diese wurde beim Schreiben abgenutzt, und es mussten im Folgenden stärkere Kräfte aufgewendet werden (Abb. 47).

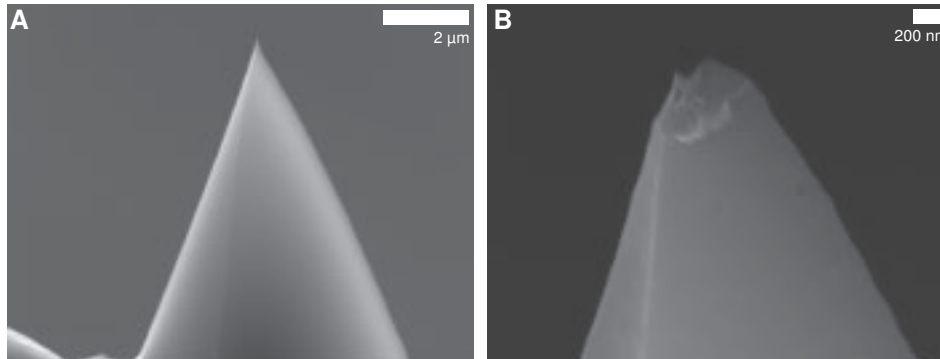


Abb. 47: TEM-Aufnahmen der AFM-Spitze **A** vor und **B** nach dem Kratzprozess.

Von Dr. Marion Brinks wurden diese Versuche an Poly (*n*-butylacrylat)- und Polystyrolbürsten und -filmen durchgeführt. Dabei erhielt sie für Polystyrol analoge Ergebnisse zu den hier gezeigten PNIPAM-Studien. Ein über den *spin coating*-Prozess hergestellter Film aus Poly (*n*-butylacrylat) ließ sich nicht strukturieren, Bürsten aus diesem Material jedoch schon. Der Strukturierungsprozess, der zu einer parallel angeordneten Streifenstruktur führte, konnte nach 90° Drehung des Substrats wiederholt werden, wie an von Dr. Marion Brinks hergestellten Wafern gezeigt werden konnte. So entstanden höchstgeordnete, äußerst stabile Säulen, die jeweils nur etwa 200 × 200 nm groß waren (Abb. 48).^[150]

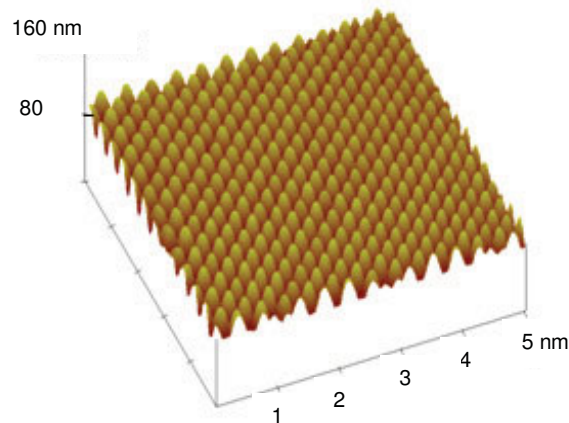


Abb. 48: Zweifache Strukturierung von Polystyrolwafern.^[150]

4.2.1 Strukturierung mit einem *Multicantileverarray*

Am Institut für Nanotechnologie in Karlsruhe konnte von *Dr. Michael Hirtz* und *Dr. Steven Lenhart* eine Strukturierung der Polymerbürsten mit einem *multicantileverarray* erreicht werden. Das verwendete AFM-Gerät hatte eine präzisere Ansteuerung der *cantilever* als das in Münster eingesetzte Gerät. Das Logo der Universität Münster wurde mit einer Spitze im Nanometermaßstab mehrfach hintereinander mit exakter Positionierung gekratzt (*Abb. 49A*). Ein Nachteil der Strukturierung mit diesem AFM-Mikroskop war jedoch, dass die Kraft, mit der die Spitze auf die Oberfläche traf, nicht exakt kontrolliert werden konnte. So wurden beim Aufsetzen an den linken Rändern des Logos der Universität Münster verbreiterte Bereiche erhalten (*Abb. 49B*).

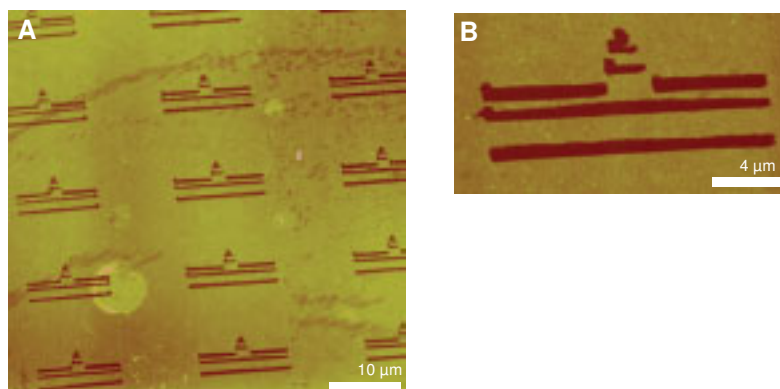


Abb. 49: AFM-Aufnahme nach Kratzen des Logos der Universität Münster mit exakter Positionierung.

Durch die Verwendung des *multicantileverarrays* konnten erstmals viele Schachbrettmuster nebeneinander in verschiedenen Größen erhalten werden (*Abb. 50*). Es ist so auch möglich, komplexere Strukturen zu erhalten, was beispielsweise großes Potential für

miniaturisierte Schaltkreise besitzt. Sofern es möglich wird, Strukturierungen über etwa einen Quadratzentimeter mit den *arrays* zu realisieren, sollte auch die anzunehmende resultierende Hydrophobizität der resultierenden Oberfläche mittels Kontaktwinkelmessung bestimmt werden.

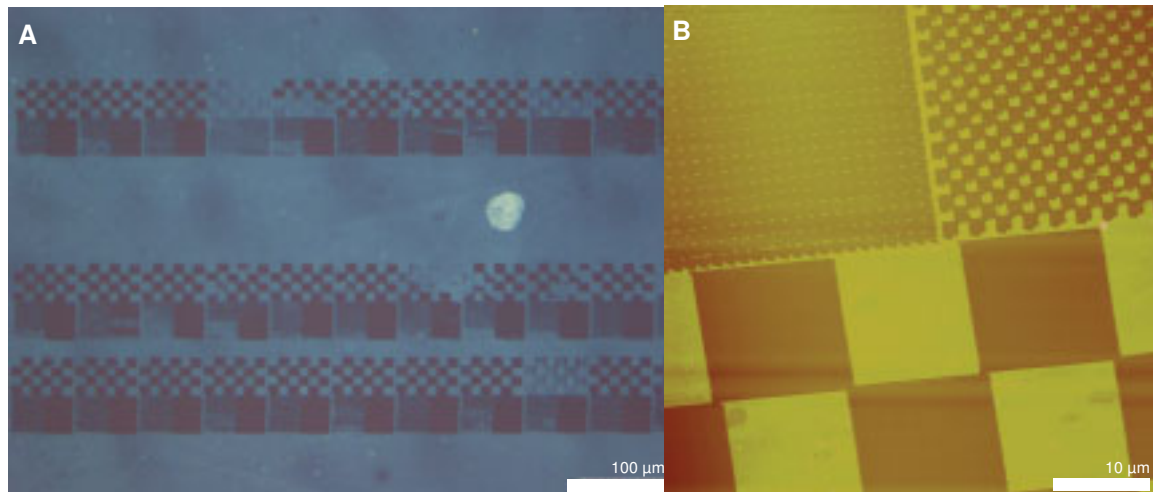


Abb. 50: **A** Weißlichtaufnahme des Cantileverarrays und des resultierenden Schachbrettmusters auf Polystyrolbürsten, **B** AFM-Aufnahme eines Bildausschnittes.

4.2.2 Resümee der Darstellung und Strukturierung von Oberflächen

Polymerbürsten mit einer Dicke von 20-30 nm konnten reproduzierbar mittels „Nanokratzen“ strukturiert und bis zur Siliziumdioxidoberfläche des Wafers, sogar mit einzelnen Scanlinien und ohne „Mitschleifen“ des überschüssigen Materials in die Nachbarbereiche entfernt werden. Linien in regelmäßigen Abständen mit einer Auflösung von 200 nm konnten mit diesem einfachen Lithographieprozess produziert werden. Es bestanden substantielle Unterschiede zwischen *spin coated* und kovalent angeknüpften Polymeren in der Strukturierung mittels AFM-Lithographie. Die Möglichkeit, Substrate zu reinigen, ohne dass nichtstrukturierte Bereiche beschädigt wurden, ermöglichte es, strukturierte Oberflächen zu erhalten. Paralleles Schreiben mit einem *Cantileverarray* war ebenfalls möglich und führte zu einer stabilen, großflächigen Strukturierung der Polymeroberflächen in kürzerer Zeit. Dadurch konnten Schachbrettmuster und das Logo der Universität Münster im Nanometermaßstab „graviert“ werden. Potentielle Anwendungen sind beispielsweise in der Mikrochipelektronik vorstellbar.

5 IMMOBILISIERUNGSSTUDIEN

Die Stabilität der Polymerbürsten gegenüber Lösungsmitteln ist ein großer Vorteil gegenüber *spin coated* Polymeroberflächen, denn sie ermöglicht die weitere Funktionalisierung der Oberflächen. Die Immobilisierung ist sehr wichtig, weil somit Aufnahme- und Abgabeprozesse vereinfacht werden könnten.

Um die Immobilisierung sichtbar zu machen, wurden Fluoreszenzfarbstoffe verwendet. Organische Lumiphore wurden lange nur in biologischen Markierungsverfahren oder analytischen Nachweisen angewendet, doch in jüngster Zeit wurden auch neuartige organische, elektronische Materialien sowie Farbstoffe für die aufstrebende Nanotechnologie entwickelt. Für die folgenden Immobilisierungsprozesse wurde jeweils ein etwa $7 \times 7 \mu\text{m}$ großes Muster auf maximal 25 nm hohen Polymerbürsten gekratzt (Abb. 51). Höhere Polymerbürsten wurden nicht verwendet, da sonst nicht garantiert werden konnte, dass die AFM-Spitze mit einer Scanlinie bis zum Substrat durchschreiben konnte. Zusätzlich wurde mit einer Pinzette über die Polymeroberfläche gekratzt, um auch die Immobilisierung in einer größeren Fläche zu studieren.

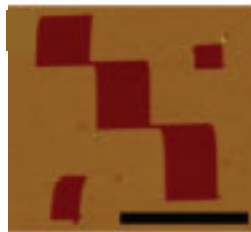


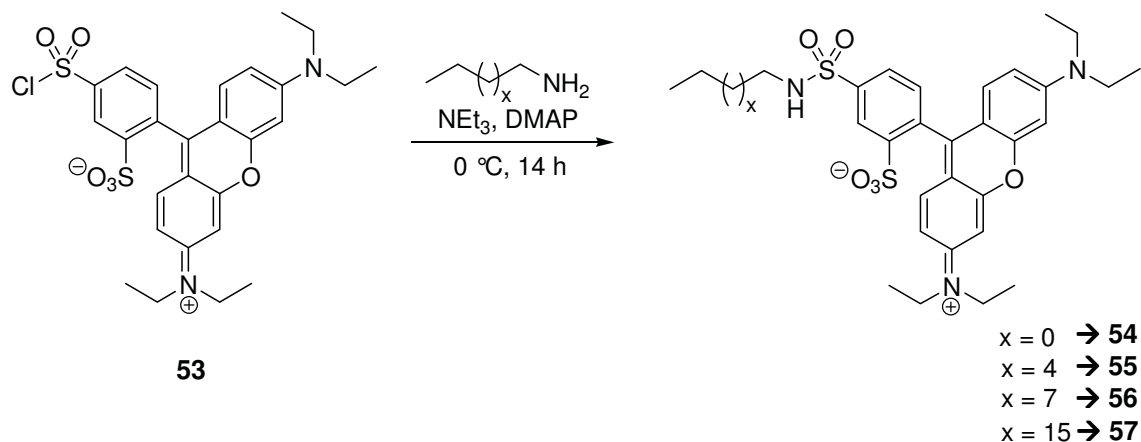
Abb. 51: Strukturierungsmuster (Balken = $2.5 \mu\text{m}$).

5.1 Immobilisierung in Polystyrolbürsten

5.1.1 LRB-Farbstoffe

Der pink fluoreszierende Farbstoff Lissamin Rhodamin B sulfonylchlorid (LRB, oft auch LRSC) ist ein Xanthenderivat, das als Zwitterion vorliegt. LRB ist ein Fluorochrom, mit dem auch Proteine mittels Sulfonamidkondensation markiert werden können. Die Vorteile des Farbstoffes sind seine hohe Lichtabsorptionsstärke, sein nur schwaches Ausbleichen und seine Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.^[151] LRB **53** wurde mit verschiedenen langen

Alkylketten funktionalisiert und hinsichtlich seiner Immobilisierungseigenschaften in Polymerbürsten untersucht (Schema 24).



Schema 24: Derivatisierung von LRB mit verschieden langen Alkylketten.

Die Farbstoffimmobilisierung wurde durchgeführt, indem ein oben gezeigter, strukturierter Wafer für drei Tage mit einer Dichlormethanolösung mit einem Farbstoff behandelt wurde (Abb. 52). Anschließend wurde der Wafer gründlich mit Dichlormethan und ultrareinem Wasser durch mehrfache Ultraschallbadbehandlung gesäubert und mittels eines Fluoreszenzmikroskops untersucht.*

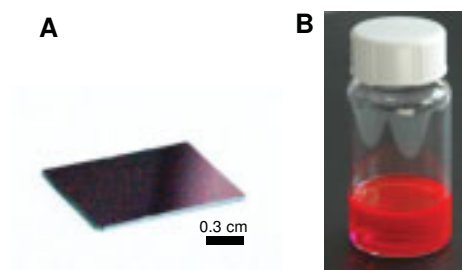


Abb. 52: Photos von **A** einem funktionalisierten Wafer, **B** der Immobilisierung eines LRB-Farbstoffes auf einem Polystyrolwafer.

Die Derivate **53-57** konnten selektiv die Polymerbereiche, beziehungsweise die freigekehrten Stellen adressieren. Eine schematische Darstellung der resultierenden Farbstoffverteilung auf den strukturierten Polystyrolbürsten ist in *Abbildung 53* gezeigt.

* Die Fluoreszenzaufnahmen wurden von *Dr. Michael Hirtz* in der Firma *nanoAnalytics GmbH* (Münster) durchgeführt. Ihm und *nanoAnalytics* sei dafür an dieser Stelle herzlich gedankt.

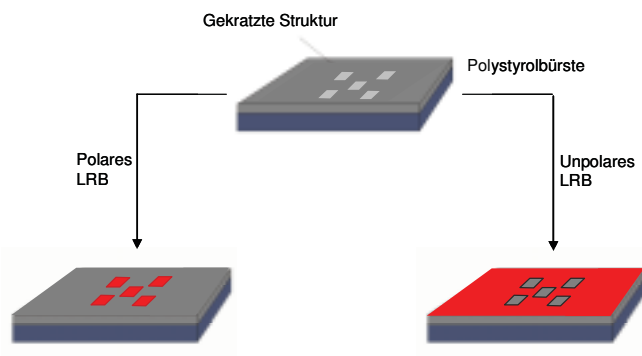


Abb. 53: Schematische Darstellung der LRB-Immobilisierung.

Interessanterweise war der polare LRB-Farbstoff **53** nur in den freige kratzten Stellen zu sehen (Abb. 54A).^{*} Wenn jedoch eine Butylaminrest kovalent an den Farbstoff angebunden war (\rightarrow **54**), wurde die Wechselwirkung des Farbstoffes mit den Polymerbürsten stärker, jedoch adsorbierte **54** immer noch stärker in die freige kratzten Stellen (Abb. 54B). Die Anbin dung eines Heptylaminrestes (\rightarrow **55**) verlagerte die Verteilung weiter zu der Bürstenregion, jedoch war in den freige kratzten Stellen noch immer Farbstoff zu sehen (Abb. 54C). Wenn an den LRB-Farbstoff eine Kette mit 10-20 C-Atomen angeknüpft wurde (\rightarrow **56** oder **57**) adsorbierte der Farbstoff selektiv nur an die polymerbeschichteten Regionen (Abb. 54D). Längere Kohlenstoffketten wurden nicht untersucht, da die langkettigen LRB-Derivate extrem schlecht löslich waren. Farbstoff **57** wurde bereits wegen seiner geringen Löslichkeit in DMSO statt in Dichlormethan gelöst.

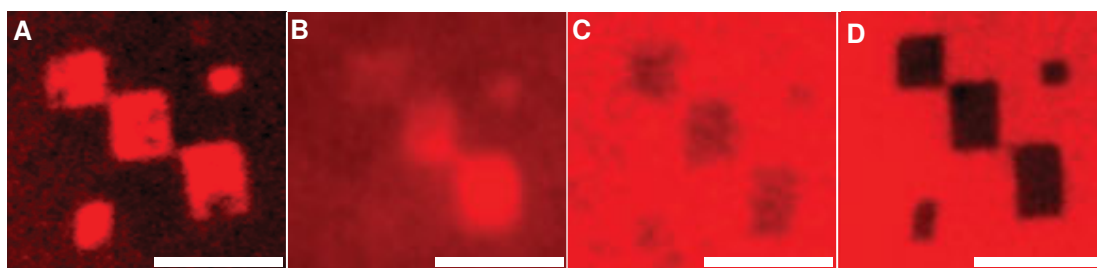


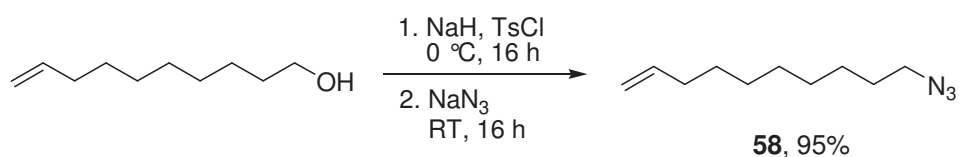
Abb. 54: Fluoreszenzaufnahmen von LRB-Farbstoffen, substituiert mit verschiedenen langen Alkylketten. **A** mit **53**, **B** mit **54**, **C** mit **55**, **D** mit **56** (Balken = 2.5 μm).

Abhängig von der Länge der Alkylkette, welche an dem polaren Chromophor angebunden war, konnte also kontrolliert eingestellt werden, ob das Farbstoffmolekül entweder in die Bürstenregion oder an den freige kratzten Stellen adsorbiert wurde. Die ortsspezifische Farbstoffimmobilisierung wurde wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindungen der *Si-OH* Gruppen der freige kratzten Bereiche mit **53**, beziehungsweise durch intermolekulare Wechselwirkungen (*Van-der-Waals*-Wechselwirkungen) der Alkylketten des Farbstoffs mit den Polymerbürsten (für **56** und **57**) bewirkt. In Polymerketten, die weniger

^{*} Die Kontraste der Fluoreszenzaufnahmen sind nachbearbeitet, um in der gedruckten Version ein ähnliches Bild wie im Mikroskop zu erzielen.

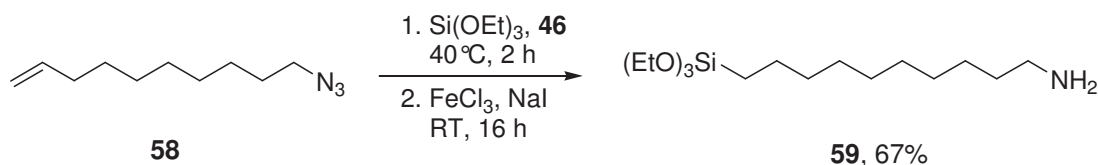
dicht gebunden waren und vermutlich in Form von Pilzstrukturen vorlagen, funktionierte das Verfahren nicht. Es mussten also „echte“ Bürsten verwendet werden, um derart starke hydrophobe Wechselwirkungen zu erzielen, dass sie die Adsorption von Alkylketten ermöglichten.

Es sollte anschließend der Effekt der Anbindung einer reaktiven Triethoxysilaneinheit am Ende der Kohlenstoffkette des LRB-Farbstoffs untersucht werden. Hiermit wurde geprüft, ob entweder die Anbindung des Triethoxysilans an freie *Si-OH*-Gruppen in den Kratzern oder die hydrophoben Wechselwirkungen der CH_2 -Kette mit den Polystyrolbürsten stärker war. Dafür wurde Dec-9-en-1-ol zunächst tosyliert und anschließend in das Azid **58** überführt (*Schema 25*).



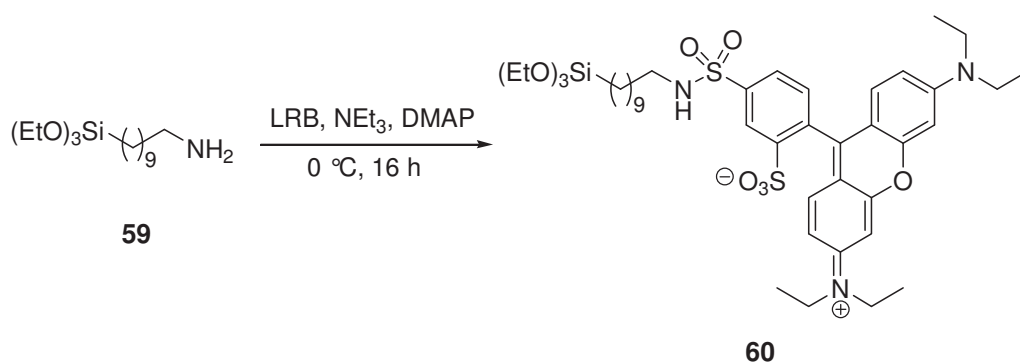
Schema 25: Umsetzung von Dec-9-en-1-ol in 10-Azidodec-1-en 58.

Dieses wurde dann hydrosilyliert und die Azideinheit im letzten Schritt zum Amin reduziert (*Schema 26*).



Schema 26: Hydrosilylierung und Reduktion von Decenazid.

Anschließend konnte **59**, analog zu den Alkylaminen mit LRB, zum funktionalisierten Farbstoff **60** umgesetzt werden (*Schema 27*).



Schema 27: Umsetzung von 59 zum funktionalisierten LRB-Farbstoff 60.

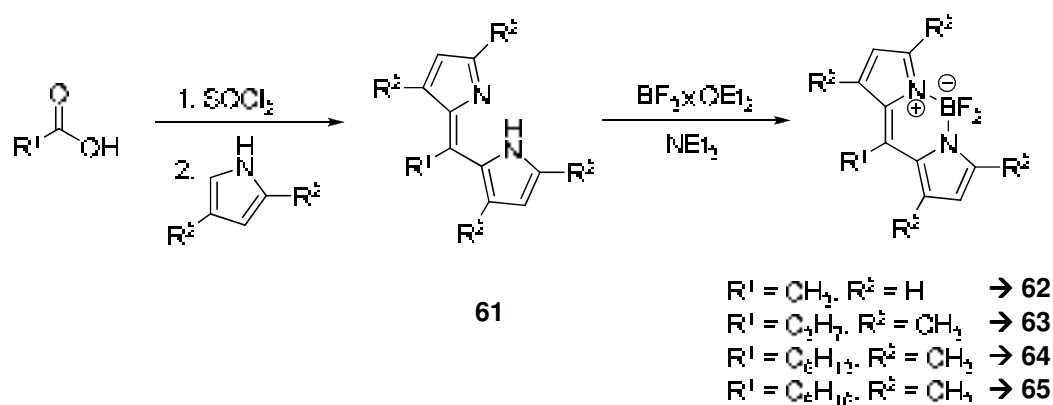
Trotz reaktiver Einheit dominierte der hydrophobe Effekt der Kohlenstoffkette und der Farbstoff war ausschließlich in den Bürsten zu sehen. Jedoch kann der Grund dafür auch sein, dass möglicherweise keine freien *Si-OH*-Funktionen in den Kratzern vorhanden waren (siehe *Kapitel 5.1.1.9*).

Kipatrick et al. studierten die Adsorption von Asphaltanen auf SAMs aus gemischten aromatischen und aliphatischen Trichlorsilanen. Nicht die Benetzbarkeit des Substrats schien bei ihren Studien der wichtigste Faktor für Adsorption der Asphaltane zu sein, sondern die Schichtdicke der Monolagen. SAMs fungierten als Pufferschicht und regulierten die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Asphaltanmolekülen und dem unterliegenden polaren Substrat.^[152] Für unser System konnte dieser Effekt jedoch ausgeschlossen werden, da ebenfalls nur 5 nm hohe Polymerbürsten hinsichtlich der Farbstoffimmobilisierung untersucht wurden und die gleichen Resultate wie mit höheren Polymerbürsten erzielt wurden.

5.1.2 Bodipyfarbstoffe

Bodipyfarbstoffe, die zunächst als Lumineszenzmarker und Laserfarbstoffe entwickelt wurden, sind besonders geeignet als photostabiler Ersatz des Fluoreszeins, denn sie besitzen einen hohen Absorptionskoeffizienten und geringe Empfindlichkeiten gegenüber Änderungen in Polarität und pH-Wert.

Eine stark elektrophile Carbonylverbindung, hier ein Säurechlorid, diente zur Bildung der Methylenbrücke zwischen zwei Dimethylpyrroleinheiten (\rightarrow **61**). Nach Komplexierung von Bortrifluoridetherat in Gegenwart von Triethylamin führte eine Pyrrolkondensation zum symmetrischen Bodipyfarbstoff **62**, beziehungsweise **63-65** (Schema 28). So ließen sich unmittelbar am Bodipyfluorophor ausgewählte Gruppen anknüpfen, ohne dessen optische Eigenschaften entscheidend zu verändern. Die Bodipyderivate fluoreszierten grün.



Schema 28: Herstellung der Bodipyfarbstoffe.

Alle synthetisierten Derivate adsorbierten an die Polymerbürsten (Abb. 55). Für diese hydrophoben Farbstoffe waren im Gegensatz zu LRB keine langen Alkylketten zur selektiven Immobilisierung in die Polymerbürstenregion notwendig. Ein Nachteil dieses Systems war jedoch, dass mit den Bodipygerüsten nicht selektiv gesteuert werden konnte, wo sich der funktionalisierte Farbstoff anlagerte.

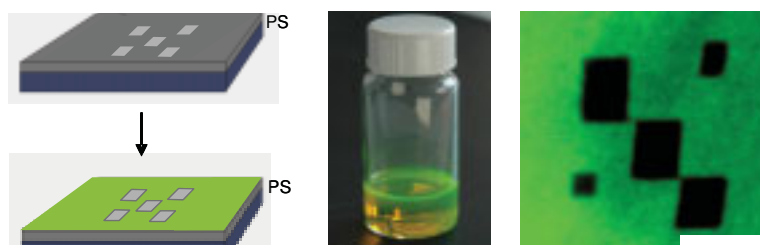


Abb. 55: Immobilisierung von Bodipyfarbstoffen in die Polystyrolbürsten (Balken = 2.5 μm).

5.1.3 Zweifarbige Polymeroberflächen

Durch Kombination des Adsorptionsverhaltens des Bodipy- und des LRB-Farbstoffes (**53** und **65**) wurde eine selektive Anlagerung der Moleküle nebeneinander auf einer Oberfläche im Nanometermaßstab realisiert. Dafür wurde ein Wafer einer Lösung beider Farbstoffe in Dichlormethan ausgesetzt. Auch eine schrittweise Immobilisierung funktionierte gut. Der hydrophobe Bodipyfarbstoff **65** adsorbierte, wie erwartet, in die Bürstenregion und der polare LRB-Farbstoff **53** selektiv in die gekratzten Stellen (*Abb. 56*).

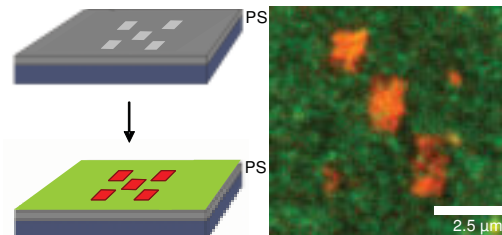


Abb. 56: Gleichzeitige Immobilisierung von 53 und 65.

Wir glauben, dass dieser Ansatz großes Potential bei der selektiven Immobilisierung von chemischen Materialien in spezifische Bereiche im Nanometermaßstab hat. Die Zelladhäsion von Biomaterialien ist ein sehr wichtiges Forschungsfeld im *tissue engineering* (Gewebezüchtung). *De la Fuente et al.* haben beispielsweise gezeigt, dass Zellen auf Fluoreszein und Rhodamin reagierten und sich auf diesen aromatischen Strukturen besser anlagerten als auf Vergleichsflächen.^[153] Jedoch ist noch unklar, ob die Zellen selbst stärker auf die aromatischen Bereiche ansprechen oder ob die von den Zellen produzierten Extrazellulären Matrix- (ECM-) Moleküle für die ortsselektive Anlagerung der Zellen verantwortlich waren. Vermutlich findet die Interaktion zwischen aromatischen Aminosäuren der ECM-Proteine wie Phenylalanin und Tyrosin und den aromatischen Ringen der Farbstoffe aufgrund von π -stacking statt. Möglich wäre hier auch eine Anlagerung von adhäsiven Proteinen aus dem Kulturmedium auf den strukturierten Flächen und ein daraus resultierendes Adsorptionsverhalten der Zellen.

5.1.4 Großflächige Immobilisierung

Wie erwartet, gelang ferner die Immobilisierung des Bodipyfarbstoffes in die großflächig strukturierten Wafer. So resultierten Schachbrettmuster und Logos der Universität Münster, bei denen die Polystyrolbereiche eingefärbt wurden (Abb. 57).

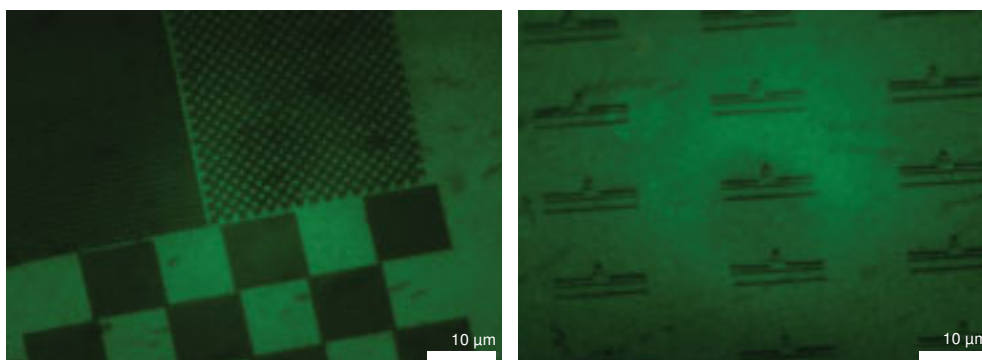


Abb. 57: Einfärbung der großflächig strukturierten Muster mit dem Bodipyfarbstoff.

5.1.5 Phospholipid-Immobilisierung

Die Immobilisierung der Farbstoffe sollte auf biologisch relevante Moleküle ausgeweitet werden. Hierfür wurden die LRB- und Bodipyvarianten **69** und **70** verwendet. LRB-Phospholipid **69** war in seinem Adsorptionsverhalten sehr viel unselektiver als die zuvor untersuchten Alkylderivate (**65**, Abb. 58). Es wurden Belichtungszeiten von 5 Sekunden benötigt, um einen Unterschied zwischen gekratzten und nicht gekratzten Strukturen zu beobachten. Sicherlich war die polare Phosphoresterseinheit für die polareren Eigenschaften verantwortlich. Als Beweis der Hypothese müssten zwei lange Alkylketten an LRB geknüpft und die Immobilisierung erneut geprüft werden.

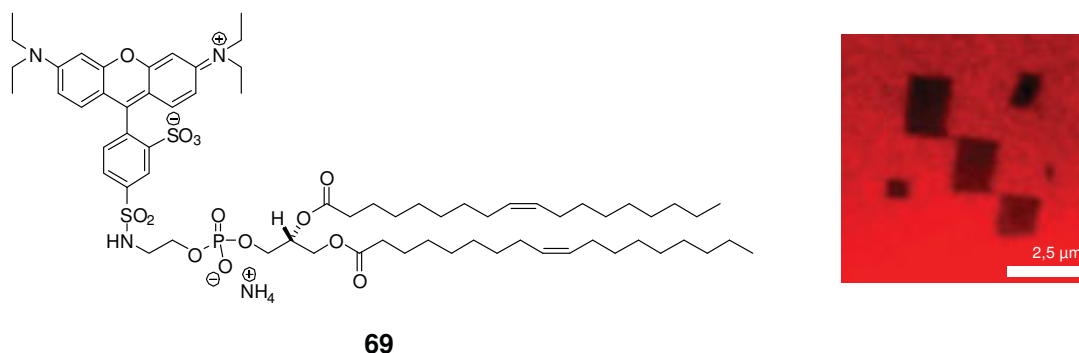


Abb. 58: Immobilisierung des LRB-Phospholipids **69** auf strukturierte Polystyrobürsten.

Beim Bodipyphospholipid **70** konnte die selektive Immobilisierung hervorragend realisiert werden (*Abb. 59*). Aufgrund der Hydrophobie des Bodipygrundgerüsts scheint bei diesem Beispiel die polare Phosphorestereinheit keinen Einfluss zu haben. Bei der Immobilisierung des NBD-Phospholipids war wiederum nur ein sehr schwacher Kontrast sichtbar.

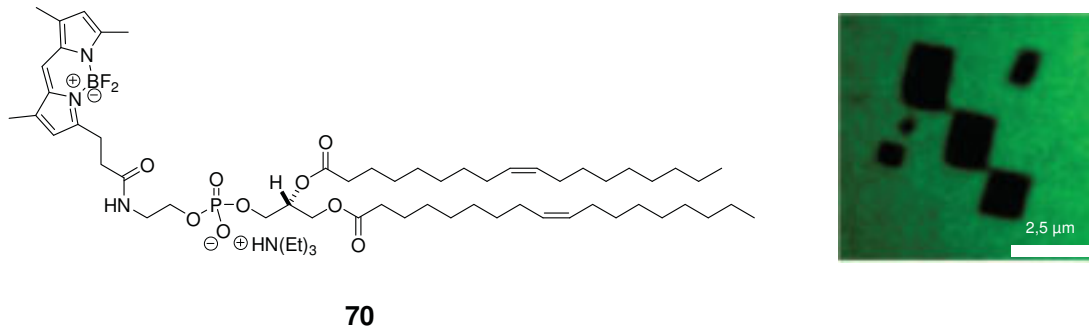


Abb. 59: Immobilisierung des Bodipyphospholipids 70 auf strukturierte Polystyrolbürsten.

5.1.6 Immobilisierung von Biotin und Streptavidin

Auch die Immobilisierung von einem Protein konnte ortsselektiv realisiert werden. Dafür wurde Biotin auf die Oberfläche einwirken gelassen und anschließend der Wafer gründlich mittels Ultraschallbadbehandlung gereinigt. Die nachfolgende Zugabe des fluoreszenzmarkierten Proteins Streptavidin auf die Oberfläche, welches vier Bindungsstellen für Biotin besitzt, führte zu einer ortsgenauen Positionierung in die freige kratzten, polaren Bereiche. Streptavidin ist ein nichtglykosyliertes 55 kDa schweres Protein, welches aus vier fast identischen Untereinheiten besteht. Streptavidin ist neutral bei einem pH-Wert von 7. Die Polarität eines Biotinmoleküls wurde durch Amidkupplung mit einer C10-Alkylkette modifiziert. Jedoch war die Polarität nicht gering genug, so dass das alkylverlängerte Biotin **72** auch in die Kratzer adsorbierte (*Abb. 60*). In einem Negativexperiment, bei dem nur das fluoreszenzmarkierte Streptavidin auf eine strukturierte Oberfläche gegeben wurde, konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Daher schließen wir aus, dass der Effekt in dieser Versuchsreihe von dem Streptavidin selbst herrührt.

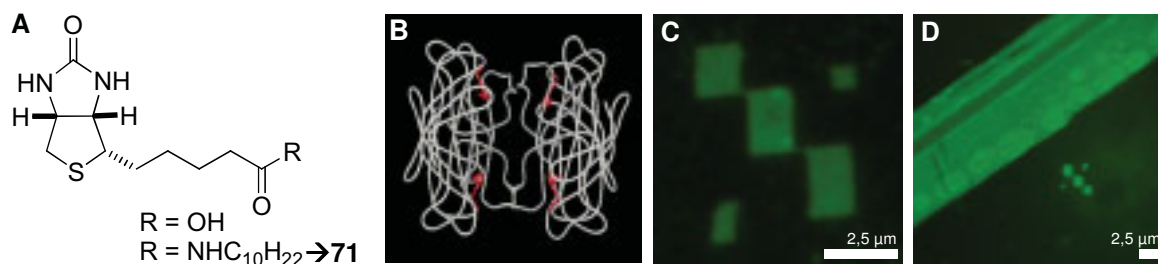
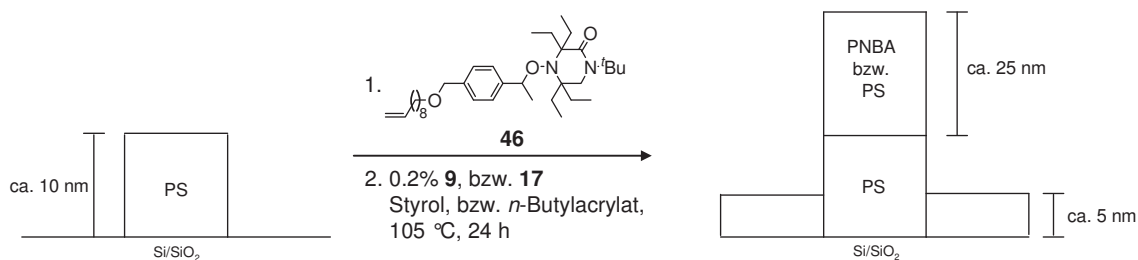


Abb. 60: A Derivatisiertes Biotin, B das Protein Streptavidin, C Immobilisierung mit Biotin und fluoreszenzmarkiertem Streptavidin, D Immobilisierung mit 71 und fluoreszenzmarkiertem Streptavidin.

5.1.7 Darstellung von Blockcopolymeren

Der Effekt der Immobilisierung sollte auf ein alkylsubstituiertes Alkoxyamin angewendet und so die Möglichkeit zur verbesserten Bildung von Blockcopolymeren an der Oberfläche gegeben werden. Die Bildung von Blockcopolymeren mittels „normaler“ lebender Polymerisation ist, wie in Lösung gezeigt, schwer auf Oberflächen zu bewerkstelligen. Wir haben Initiator **46** drei Tage auf die groß strukturierte Oberfläche einwirken gelassen, nicht immobilisierte Reste abgewaschen und anschließend eine oberflächeninitiierte Polymerisation mit **9** (für Styrol) und **17** (für *n*-Butylacrylat) durchgeführt (*Schema 29*). Das gleiche Experiment wurde ohne die Zugabe von **46** durchgeführt.



Schema 29: Schematische Darstellungweise von der Bildung von Blockcopolymeren
PS = Polystyrol, PNBA = Poly (*n*-butylacrylat).

Überraschend war, dass es zu ähnlichen Resultaten führte, unabhängig davon, ob Initiator **46** zugegeben wurde oder nicht. Die Polymerbürsten wurden jeweils um durchschnittlich 15 nm höher. Noch stärker erstaunte uns, dass sich auch in fast allen Fällen in den zuvor freigekratzten Bereichen eine Polymerschicht von circa 5 nm bildete. Eine mögliche Erklärung ist, dass die bei der lebenden Polymerisation resultierenden Oberflächeninitiatoren beim Kratzprozess nicht vollständig entfernt wurden. Eine Polymerisation ist dann an diesen immer noch möglich. Eine andere, denkbare Möglichkeit ist, dass der Kratzprozess aktive Bereiche erzeugt, an denen ein Nitroxidaustausch stattfinden konnte oder an denen sich Initiator **46** anlagerte und so die Polymerisation erfolgte. Um dieses Phänomen weiter zu erforschen, könnten beispielsweise ortsaufgelöste XPS-Messungen oder TOF-SIMS der freigekratzten Bereiche durchgeführt werden.

In *Abb. 61* ist ein AFM-Bild der Höhenmessung nach dem Aufpolymerisieren gezeigt. Die dunkleren Bereiche waren die zuvor freigekratzten Stellen. Es ließen sich nun deutlich hellere Striche, die dem Kratzverlauf der AFM-Spitze zuzuordnen sind, in den zuvor gekratzten Bereichen ausmachen. Hellere Striche bedeuten eine höhere Struktur. Für eine genaue Erklärung hierzu müssten weitere Experimente durchgeführt werden. Beispielsweise könnte mit der AFM-Spitze über einen initiatorbeschichteten Wafer gekratzt und der Wafer einer oberflächeninitiierten Polymerisation unterworfen werden. Eine anschließende Analyse hinsichtlich der möglicherweise unterschiedlichen Höhen der resultierenden Polymerbürstenbereiche könnte Aufschluss über den Kratzprozess, beziehungsweise die Identität des Rückstandes auf der Oberfläche liefern.

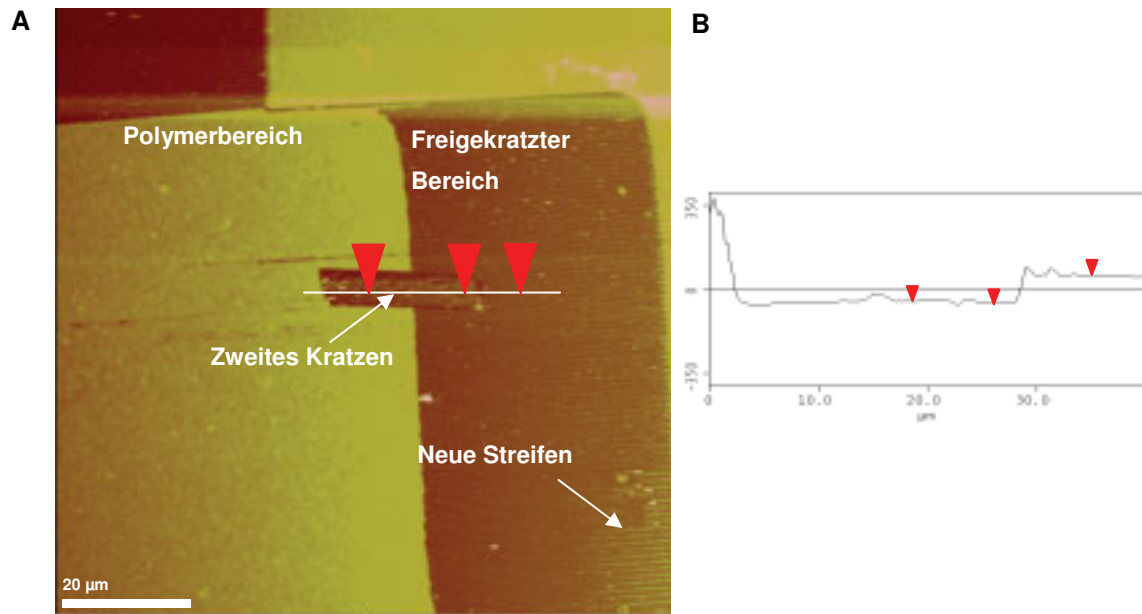


Abb. 61: Kratzen nach erneutem Polymerisieren mit großen Strukturen.
A AFM-Aufnahme, **B** Höhenmessung.

5.1.8 Immobilisierung auf initiatorbeschichteten Wafern

Der polare, nichtsubstituierte LRB-Farbstoff **53** adsorbierte auf reinen Siliziumdioxidoberflächen nicht stark genug, dass er nach dem Waschen unter dem Fluoreszenzmikroskop sichtbar wurde. Dieses ist erstaunlich, da er auf den freige kratzten Bereichen (AFM, Pinzette), wie zuvor gezeigt, stark adsorbierte. Wenn jedoch beispielsweise Farbstoff **53** auf einen mit Oberflächeninitiator **50** beschichteten Siliziumwafer einwirken gelassen und anschließend gründlich gewaschen wurde, war eine geringe Fluoreszenz vorhanden (Abb. 62).



Abb. 62: LRB-Farbstoff **53** auf mit Initiator **50** beschichteter Siliziumdioxidoberfläche.

Daraus konnte, wie auch in Kapitel 5.1.8 der Schluss gezogen werden, dass nach dem Kratzprozess ein unbekannter Rest auf der Oberfläche zurück geblieben sein muss. Diese Rückstände konnten bisher noch nicht analysiert werden. Es lässt sich nur vermuten, dass es

sich um Reste des Initiatormoleküls handelt; das heißt also, dass beim Kratzen nicht die unterste Bindung gespalten oder beim Polymerisieren nicht alle Initiatoren „verbraucht“ wurden.

5.2 Immobilisierung in *n*-Butylacrylat- und PNIPAM-Bürsten

In Poly (*n*-butylacrylat)-bürsten waren die Unterschiede der Immobilisierung von LRB- und Bodipyderivaten schwächer als in Polystyrolbürsten. Vermutlich ist der Grund die höhere Polarität der Bürsten. In PNIPAM-Bürsten waren noch geringere Unterschiede des Immobilisierungsverhaltens der verschiedenen Farbstoffmoleküle zu erkennen. Alle untersuchten Farbstoffe lagerten sich selektiv in die Bürsten ein. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen verstärkten hierbei wahrscheinlich das Einbinden der Moleküle in die Polymerstruktur. Leider fand auch keine Änderung des Immobilisierungsverhaltens statt, wenn die Temperatur der Farbstofflösung über die kritische Entmischungstemperatur von PNIPAM (32 °C) angehoben wurde.

5.3 Immobilisierung mittels *Dip Pen Nanolithography* (DPN)

DPN ähnelt dem Schreiben von Feder mit Tusche und ist in *Kapitel 1.4.1.4* genauer beschrieben. Am *Institut für Nanotechnologie* in Karlsruhe wurde von *Dr. Steven Lenhart* die DPN an den von uns synthetisierten Polystyrolbürsten durchgeführt (*Abb. 63*).^[154] Dafür wurde Phospholipid **69** mit DOPC (Dipalmitoylphosphatidylcholin) in verschiedenen Verhältnissen gemischt (100-3% **69**) und die parallelen AFM-Spitzen in jeweils eine Lösung getaucht. Anschließend wurde damit parallel auf das Substrat geschrieben. Die Prozedur funktionierte ab einer Beladung von 50% Farbstoff nur noch schlecht. Die DOPC-Trägermoleküle spielen anscheinend eine entscheidende Rolle im „Schreib“- und Immobilisierungsprozess. Nach Ultraschallbehandlung in Chloroform ging die Struktur jedoch verloren und der gesamte Wafer fluoreszierte. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Farbstoffmoleküle nur an der Oberfläche der Polymerbürsten immobilisierten, herausgewaschen wurden und anschließend auf der gesamten Fläche reabsorbierten. Um der Ursache nachzugehen, soll die Spitze mit den Farbstoffmolekülen länger auf die Polymeroberfläche in Kontakt gebracht werden, so dass der Farbstoff tiefer in die Bürsten eindringen kann. Folgend soll die Oberfläche gereinigt und die Fluoreszenz gemessen werden, um zu beobachten, ob die geschriebene Struktur so stabiler ist.

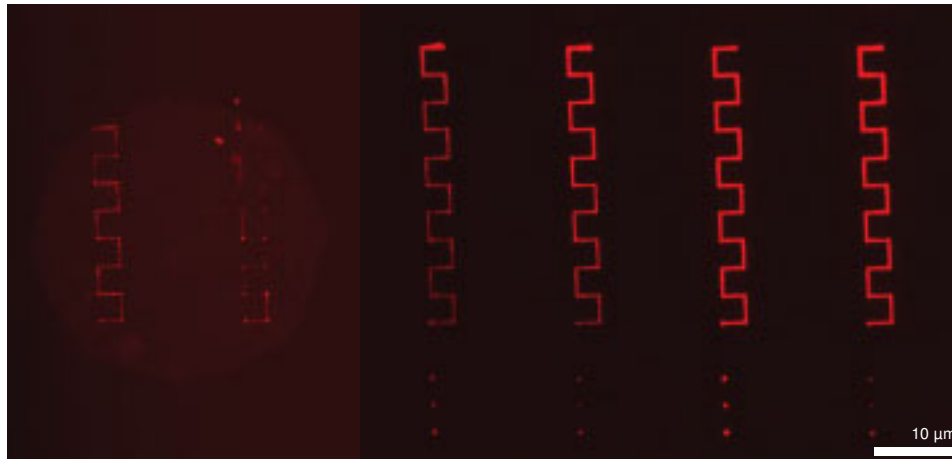


Abb. 63: DPN mit 100, 50, 25, 12.5, 6.3, 3.2 Gew.% Phospholipid **70** in DOPC auf Polystyrolbürsten.

Mit LRB-Farbstoff **53** (2 Gew.% in DOPC) wurde der Prozess wiederholt. Jedoch wurde aus Zeitmangel hier nur ein Tropfen abgebildet. Mit **53** funktionierte die DPN weniger gut, da eine längere und hellere Belichtung zum Sichtbarmachen der Struktur benötigt wurde (Abb. 64). Ferner sollen in Zukunft die Styroloberflächen mittels DPN mit verschiedenen Biomolekülen nebeneinander im Nanometermaßstab funktionalisiert werden.

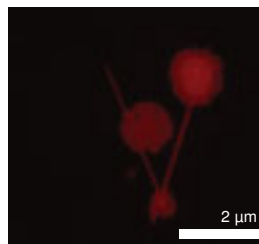


Abb. 64: DPN mit Farbstoff **53** auf Polystyrolbürsten.

5.3.1 Resümee der Immobilisierung

Da die strukturierten Oberflächen stabil gegenüber Lösungsmitteln waren, konnten die polymerfunktionalisierten Wafer gezielt weiter verarbeitet werden. Es wurden Farbstoffmoleküle ortsspezifisch entweder in die Polystyrolregionen oder in die freigeätzten Stellen des Wafers immobilisiert. Die zwei verschiedenen Bereiche des Wafers konnten selektiv durch Veränderung der chemischen Struktur der entsprechenden Farbstoffe adressiert werden. Vermutlich ist dies ein Effekt von schwachen Wechselwirkungen (*Van-der-Waals*- und Wasserstoffbrückenbindungen).

Durch Verwendung geeigneter Paare von modifizierten Farbstoffen, konnten zwei verschiedene Substrate gleichzeitig in separate Gebiete eines Wafers (beispielsweise das eine

Substrat selektiv in die Polymerbürsten und parallel das andere spezifisch in die freige kratzten Bereiche) gebracht werden. Auch eine großflächige Immobilisierung in die Schachbrettmuster und das Logo der Universität Münster konnte mit eindrucksvoller Effektivität realisiert werden.

Es wurden Blockcopolymeren aus Styrol und Acrylat synthetisiert. Der Mechanismus, mit dem die Polymere in den freige kratzten Bereichen wachsen, ist bislang noch ungeklärt. Jedoch hat diese Methode großes Potential für die weitere Funktionalisierung von Polymerbürsten. Abschließend konnte mittels DPN eine weitere Funktionalisierungsmethode der Polystyrolbürsten erzielt werden.

6 AUSBLICK

Eine sinnvolle, weiterführende Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsergebnisse wäre unter anderem, eine zu Nitroxid **17** analoge Synthese zu entwickeln, die eine weitere Anknüpfung an die γ -Stelle zum Nitroxid-*N*-Atom zulässt. Anstelle von *tert*-Butylamin könnte bei der Nitro-*Mannich*-Reaktion ein geschützter Aminoalkohol verwendet werden (Abb. 65).

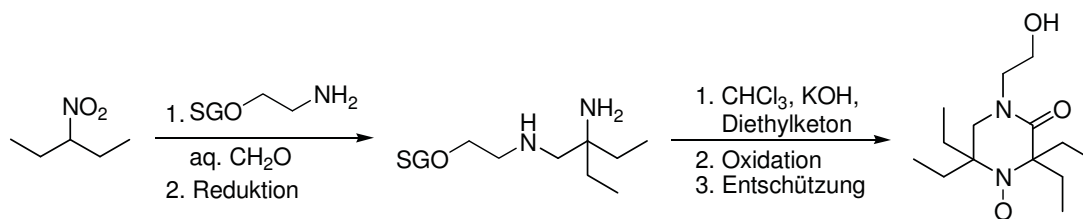


Abb. 65: Möglicher Syntheseweg zu einem weiter funktionalisierbaren Nitroxid.

Methylvinylketon und 2-Methylacrylsäuremethylester wurden in dieser Dissertation nicht in Polymerisationsstudien getestet. Derartige Versuche wären jedoch sehr vielversprechend, da bisher nur sehr wenige Methoden bekannt sind, diese Monomere kontrolliert und lebend zu polymerisieren. Ein großes Potential der entsprechenden Polymere ist auch hier die weitere Funktionalisierbarkeit, beispielsweise mittels Iminbildung oder reduktiver Aminierung.

Im Bereich der strukturierten Polymerbürsten ist eine weitere, interessante Fragestellung, welche Moleküle nach dem Kratzprozess auf der Oberfläche zurückbleiben. Dabei wären die ortsaufgelöste XPS-Messung oder eine oberflächenmassenspektrometrische Methode (TOF-SIMS) eine adäquate Möglichkeit, die Kratzer zu untersuchen. Um den Einfluss der Immobilisierung von Molekül **46** auf die Herstellung von Blockcopolymeren genauer zu untersuchen, müssten Polymerbürsten mittels ATRP in einem *grafting from*-Ansatz synthetisiert werden. Das entstehende, endständige Bromid könnte anschließend mittels Tributylzinnhydrid entfernt werden, um eine mögliche Nitroxidendfunktionalisierung der Bürsten zu unterbinden und inaktive Polymerbürsten zu erzeugen.^[155] In diesem Fall könnte das gleiche Verfahren, wie hier an den mittels NMP dargestellten Polymerbürsten beschrieben, zur Herstellung von Blockcopolymeren wiederholt werden.

Wir konnten zeigen, dass das Protein Streptavidin über seine Bindungsstellen zu Biotin selektiv in den Kratzern immobilisiert werden kann. Ein weiteres Ziel ist es, ein zweites Protein in die Bürsten zu positionieren. Hierfür wollen wir Nitroxid **72** über eine Nitroxidaustauschreaktion an die endfunktionalisierten Bürsten binden (Abb. 66). Anschließend soll über Nickelatome ein fluoreszierendes Protein mit einem His-Tag adressiert werden. So könnten zwei Proteine im Nanometermaßstab nebeneinander positioniert werden. Auch die Strukturierung mittels DPN sollte weiterverfolgt und somit

unterschiedliche Biomoleküle nebeneinander ortsselektiv auf den Polymeroberflächen „geschrieben“ werden.

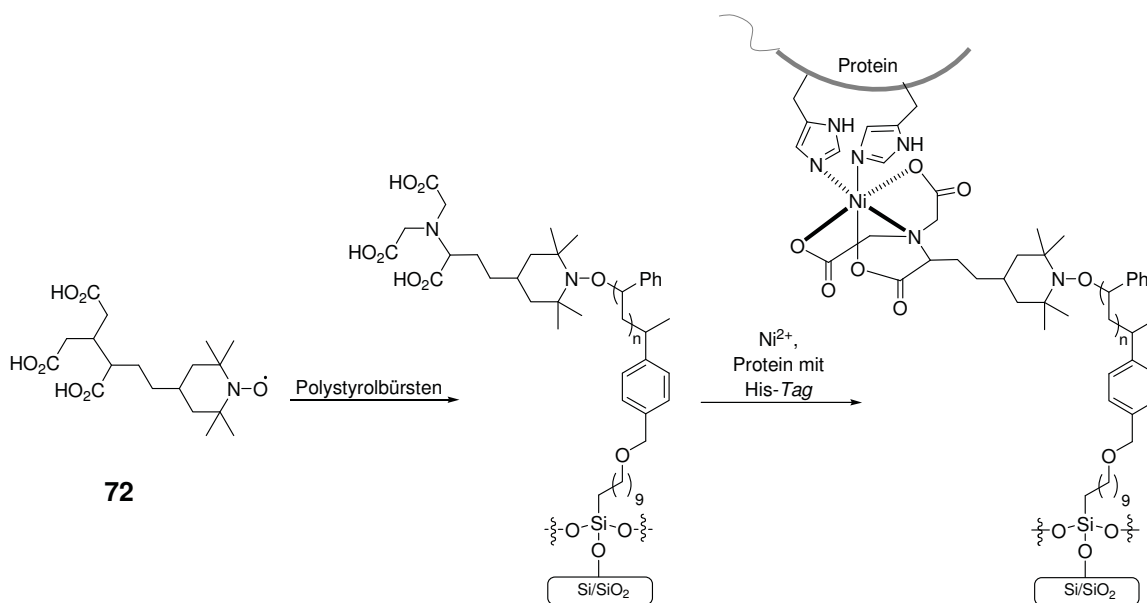
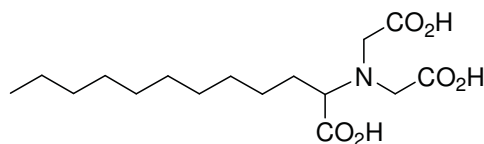


Abb. 66: Markierung der NTA-funktionalisierten Polymerbürsten mit einem Protein mit His-Tag über Ni²⁺.

Eine andere Möglichkeit der Funktionalisierung wäre, Nitriilotriacetatsäure (NTA) mit einer Kohlenstoffkette zu verlängern (\rightarrow 73) und über hydrophobe Wechselwirkungen in die Bürsten zu immobilisieren (Abb. 67). Auch mittels DPN sollen mehrere funktionalisierte Biomoleküle nebeneinander, in einem Schritt auf einer strukturierten Polystyroloberfläche positioniert werden.



73

Abb. 67: Alkylverlängerte NTA.

Eine vielversprechende Weiterentwicklung wäre die Beobachtung des Zellwachstums auf großflächig strukturierten Oberflächen. Auch die genauere Untersuchung der Steuerung der Zelladhäsion auf immobilisierten Farbstoffen soll in Zukunft erfolgen. Eine weitere Möglichkeit der Zellwachstumsmanipulation könnte über eine Immobilisierung der Peptidsequenz RGD (Arginin, Glycin, Asparaginsäure) erreicht werden, welche dann von den Integrinen auf den Zellmembranen erkannt werden sollte. Ein ferneres Ziel ist die Regulierung einzelner Gene in der Zelle durch Variationen von Oberflächenstrukturen.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Verwendete Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	h	Stunde(n)
Abb.	Abbildung	HOBt	1-Hydroxybenzotriazol Hydrat
Ac	Acetyl	HRMS	hier: exakte Masse
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Rasterkraftelektronenmikroskopie	HV	Hochvakuum
<i>aq.</i>	wässrig	IR	Infrarotspektroskopie
ber.	berechnet	<i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante
Bodipy	4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza- <i>s</i> -indacen	konz.	konzentriert
Bu	Butyl	LRB	Lissamin Rhodamin B
bzw.	beziehungsweise	Lsg.	Lösung
CA	<i>contact angle</i> , Kontaktwinkel	m/z	Verhältnis Masse/Ladung
DABCO	1,4-Diazobicyclo-[2.2.2]-octan	Me	Methyl
DC	Dünnschichtchromatographie	min	Minute(n)
DCM	Dichlormethan	M_n	zahlenmittlere Molmasse
dest.	destilliert	mp	Schmelzpunkt
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	MS	Massenspektrometrie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid	NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
DNA	<i>desoxyribonucleic acid</i>	NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i> , Nitroxid vermittelte Polymerisation
EDC	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernmagnetische Resonanz
eq	Äquivalente	PDI	Polydispersionsindex
ESI	MS: Elektrosprayionisation	PMMA	Polymethylmethacrylat
Et	Ethyl	ppm	<i>parts per million</i>
et al.	<i>et alii</i> (und andere)	PRE	<i>Persistent Radical Effect</i>
etc.	<i>et cetera</i>	PNBA	Poly (<i>n</i> -butylacrylat)
FC	Flashchromatographie	PS	Polystyrol
<i>g</i>	Erdschwerebeschleunigung	RT	Raumtemperatur
gef.	gefunden	RV	Rotationsverdampfer
GPC	Gelpermeationschromatographie	s	Sekunde(n)

SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i> , selbstorganisierte Monolage	TOF	<i>time of flight</i>
<i>sat.</i>	gesättigt	verd.	verdünnt
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1- oxyl Radikal	XPS	<i>X-Ray Photoelectronspectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
THF	Tetrahydrofuran	z. B.	zum Beispiel

7.2 Arbeitstechnik und Materialien

Reaktionen unter wasser- oder sauerstofffreier Atmosphäre wurden in ausgeheizten Kolben mit Mehrweghahntechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Reagenzien wurden durch Septumstopfen mittels Spritzen transferiert. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC verfolgt.

Für die **Dünnschichtchromatographie (DC)** wurden Fertigglasplatten Kieselgel 60 F254 der Firma *Merck* verwendet. Die Entwicklung der DC-Platten erfolgte neben der Detektion der Fluoreszenzlöschung bei $\lambda = 254$ nm durch Eintauchen der Platten in eine Tauchlösung und anschließende Wärmebehandlung mit einem Heißluftfön.

Kaliumpermanganat-Tauchlösung: NaHCO_3 (5.0 g), KMnO_4 (1.5 g), H_2O (400 mL).

Cer(IV)sulfat/Phosphormolybdänsäure-Tauchlösung: Phosphormolybdänsäure (25 g), Cersulfat-Monohydrat (10 g), konz. H_2SO_4 (60 mL), H_2O (940 mL).

Flashchromatographie (FC) wurde an Kieselgel 60 der Firma *Merck*, Korngröße 40-63 μm bei einem Argon-Überdruck von 0.3-0.5 bar durchgeführt. Für die FC wurden Lösungsmittel technischer Qualität verwendet, die vor der Benutzung destilliert wurden. Diethylether wurde über FeSO_4 und KOH, *tert*-Butylmethylether über KOH und Ethylacetat über CaO destilliert. Aceton, DCM und Pentan wurden ohne Trocknungsmittel destilliert.

Lösungsmittel: Die bei Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Edukten, Intermediaten oder Produkten verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt, bzw. vor Verwendung frisch vom Trocknungsmittel destilliert: Benzol (Na), DCM (P_4O_{10}), Et_2O (1. KOH, 2. K/Na-Legierung), THF (1. KOH, 2. Na, 3. K). DMF (99.8%, *AcroSeal*®, *Extra Dry over Molecular Sieve*), DMSO (99.7%, *AcroSeal*®, *Extra Dry over Molecular Sieve*), Methanol (99.8%, *AcroSeal*®, *Extra Dry over Molecular Sieve*) und Toluol (99.85%, *AcroSeal*®, *Extra Dry over Molecular Sieve*) wurden käuflich von *Acros Organics* erworben.

Ultrareines Wasser (18.2 M Ω) wurde mit einem *Elga Maxima* erzeugt.

Reagenzien wurden von den Firmen *ABCR, Aldrich, Acros Organics, Avanti Polar Lipids, Fluka, Invitrogen, Lancaster, Luminartis, Merck* und *VitraBio* bezogen und wie erhalten eingesetzt. NEt_3 wurde über CaH_2 destilliert und unter Argon aufbewahrt. Styrol und *n*-Butylacrylat wurden durch Destillation über CaH_2 von den Stabilisatoren befreit und bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon gelagert. NIPAM wurde in Pentan umkristallisiert und bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Kupferbromid, Lithiumbromid und Natriumiodid wurden vor Verwendung während 6 h bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet.

Der Gehalt **lithiumorganischer Reagenzien** in organischen Lösungsmitteln wurde mittels Titration bestimmt. Dazu wurde in einem mit Argon gefluteten Kolben eine Lösung von Phenanthrolin (Spatelspitze) in Pentan (5 mL) mit der Alkylolithiumverbindung (0.5 mL) versetzt. Dabei färbte sich die Lösung orange. Durch Zutropfen von *sec*-Butanol mittels einer Mikroliterspritze (100 μL) wurde bis zum Farbumschlag nach farblos titriert. Zur Fehlerminimierung wurde der Vorgang dreimal wiederholt und der Mittelwert gebildet.

Kinetische Simulationen wurden mit *Presto-Kinetics (Computing in Technology GmbH, Version 3.30.2a, 2006, www.cit-wulkow.de)* durchgeführt.

Siliziumwafer wurden von der Firma *Silicon Materials (Landsberg)* mit einer 300 nm dicken Oxidschicht (poliert, Typ P/Bor, Orientierung 1-0-0, Dicke $525\pm 25\text{ }\mu\text{m}$, spezifischer Widerstand 0.01-0.02 Ωcm) verwendet. Die Wafer wurden nacheinander während jeweils 5 min im Ultraschallbad mit Pentan, Dichlormethan, Aceton, Methanol und ultrareinem Wasser gereinigt. Die Oberfläche wurde während 45 min in Piranhalösung (konz. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ (30% *aq.*), 7:3) oxidiert. Nach erneutem Waschen mit ultrareinem Wasser wurden die Siliziumwafer getrocknet und anschließend sofort eingesetzt.

Mikrowellenunterstützte Reaktionen wurden in einem *MLS-Ethos 1600 Microwave System* durchgeführt. Die Reaktionsgemische befanden sich dabei in einem geschlossenen Druckglasgefäß (60 mL) mit Temperaturfühler.

Zentrifugationen wurden entweder mit Hilfe einer mikroprozessgesteuerten Kleincentrifuge *Labofuges* der Firma *Heraeos* (5 min bei 5300 U/min - Maximale Relative Zentrifugalbeschleunigung (RZB): 3030 g bezogen auf den maximalen Radius) oder einer *Beckmann GS-15R* Zentrifuge (5 min bei 4800 U/min - max. RZB: 3038 g) durchgeführt.

7.3 Analysemethoden

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines *SMP 100* der Firma *Stuart Scientific* bestimmt und sind unkorrigiert.

IR Spektren wurden auf einem *Digilab FTS 4000* oder einem *Varian 3100 FT-IR*, jeweils ausgestattet mit einem *Specac MKII Gold Gate Single Reflection ATR System*, aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) mit den folgenden Bezeichnungen für die Intensitäten angegeben: *vs* = very strong, *s* = strong, *m* = medium, *w* = weak.

$^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln mit einem *Varian 600 Unity Plus* (600 MHz), *Varian 500 INOVA* (500 MHz), einem *Bruker AV 400* (400 MHz), einem *Bruker AV 300* (300 MHz) oder einem *Bruker DPX 300* (300 MHz) mit voreingestellten Pulsprogrammen im NMR Spektroskopie Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in ppm sind relativ zum Resonanzsignal von Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) aufgenommen. Zur Kalibrierung der Spektren wurde das Restprotonenresonanzsignal des Lösungsmittels herangezogen (CDCl_3 : 7.24 ppm, C_6D_6 : 7.16 ppm, CD_3OD : 4.78 ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 2.50 ppm, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$: 2.05 ppm). Die Multiplizitäten der Resonanzsignale sind mit *s* (Singulett), *br s* (breites Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett) oder *m* (Multipllett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz angegeben.

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln mit einem *Varian 600 Unity Plus* (150 MHz), *Varian 500 INOVA* (125 MHz), einem *Bruker AV 400* (100 MHz), einem *Bruker AV 300* (75 MHz) oder einem *Bruker DPX 300* (75 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in ppm sind relativ zum Resonanzsignal von Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$ ppm) angegeben. Zur Kalibration der Spektren wurde das deuteriumgekoppelte Resonanzsignal des Lösungsmittels herangezogen (CDCl_3 : 77.2 ppm, CD_3OD : 49.2 ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 39.5 ppm, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$: 29.9 ppm). Als weitere Hilfsmittel zur Interpretation der NMR-Spektren wurden zum Teil H,H-COSY-(GCOSY) und CH-Korrelations-Experimente (GHSQC und GHMBC) sowie 90° DEPT- ^{13}C und 135° - ^{13}C -Spektren herangezogen.

Massenspektren wurden als Elektrosprayionisations-Spektren (ESI-Spektren) in der Abteilung für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster mit einem *Bruker Daltonics Micro Tof* (Schleifeneinlass) oder einem *Waters-Micromass Quattro LC-Z* (Nanospray) aufgenommen. Mit Erstem wurden auch die exakten Massenbestimmungen durchgeführt. MALDI-TOF-Spektren wurden auf einem *Bruker Daltonics Reflex IV* bzw. einem *Lazarus Inside III* aufgenommen. Es wurde ein N₂-Laser mit 337 nm Wellenlänge und 3 ns Pulsdauer verwendet. Als Matrix für die Messung von PNIPAM und Poly (*n*-butylacrylat) wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) und THF als Lösungsmittel verwendet. Das Verhältnis von Matrix zu Probe betrug 10/1. Als Natriumquelle wurde eine Lösung von Natriumtetrachloroborat in MeOH zugesetzt (10 µl pro 1 ml Probenlösung). Die detektierten Ionenmassen wurden in *m/z*, die relativen Intensitäten in Prozent bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

Elementaranalysen wurden im analytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster an einem *Vario EL III* der Firma *Elementaranalysensysteme GmbH*, Hanau, durchgeführt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) von Polystyrol und Poly-*n*-butylacrylat wurde in entgastem THF als Laufmittel bei einer Fließgeschwindigkeit von 1.0 mL/min bei RT an einem Messsystem, bestehend aus einer *L6200A Intelligent Pump* (*Merck Hitachi*) oder einer *HPLC Pump 64* (*Knauer*), einem Set von zwei *PLgel 5 µm MIXED-C* Säulen (300×7.5 mm, *Polymer Laboratories*) und einem *Knauer RI-Differential Refraktometer* durchgeführt. Die Daten wurden mit der *PSS WinGPC Compact V.7.20 Software* (*Polymer Standards Service*) ausgewertet. GPC-Messungen von PNIPAM wurden in einer Lösung von LiBr (0.01M) in DMF als Laufmittel bei einer Fließgeschwindigkeit von 1.0 mL/min bei 40 °C an einem Messsystem, bestehend aus einer *HPLC Pump 64* (*Knauer*), einem Set von zwei *Shodex GPC KF-8042* Säulen und einem *Knauer RI-Differential Refraktometer* durchgeführt. Die Daten wurden wie oben beschrieben analysiert. Zur Auswertung der Daten von Polystyrol und Poly-4-vinylpyridin wurden Kalibrierkurven mit Polystyrol-Standards aufgenommen (*Polymer Laboratories, Polystyrene Medium MW Calibration Kit S-M-10* zur Ermittlung des Molekulargewichts von Polystyrol). Die Signale der Polystyrol-Molekulargewichte reichten von 1660 bis 1000000 g/mol. Die Molekulargewichte von Poly-*n*-butylacrylat und PNIPAM wurden gegen Kalibrierkurven von PMMA-Standards bestimmt (*Polymer Laboratories, Polymethylmethacrylate Medium MW Calibration Kit M-M-10* zur Ermittlung des Molekulargewichts von PMMA). Die Signale der PMMA-Molekulargewichte reichten von 2220 bis 772000 g/mol.

Dynamische Kontaktwinkelmessungen wurden an einem *DAS 100* der Firma *Krüss* durchgeführt und mit der *DAS II Software (Krüss)* ausgewertet. Um den Fortschritt- und Rückzugswinkel eines Wassertropfens zu bestimmen, wurde ein Wassertropfen mit einer Geschwindigkeit von 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ auf der zu analysierenden Oberfläche bis zu einem Volumen von 10 μL kontinuierlich vergrößert und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit verkleinert. In kurzen Intervallen wurden Bilder des Tropfens aufgenommen und die Kontaktwinkel anhand dieser Aufnahmen mit der Tangenten-Methode 2 bestimmt. An jeder Oberfläche wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel an zwei verschiedenen Positionen bestimmt und zur Auswertung wurden die erhaltenen konstanten Wertebereiche gemittelt. Die an verschiedenen Wafern des gleichen Typs gemessenen Kontaktwinkel wurden, wenn nicht gesondert angegeben, zu einem Wert zusammengefasst. Die Fehlergrenzen wurden mit der Software *Origin 7G* berechnet und betragen bei den angegebenen Beispielen $\pm 2\%$.

Festkörper-NMR-Messungen wurden von *Susanne Causemann* an einem *Bruker dsx500*-Spektrometer mit einer Feldstärke von 11.74 T durchgeführt. Die ^2H -Messungen wurden mit der Pulssequenz *solid echo* ($90^\circ\text{-t}_1\text{-}90^\circ\text{-t}_1\text{-aq.}$) mit Pulslängen von 2.4-2.5 μs (Verweilzeit = 0.5 μs) und einer Relaxationszeit von 2-5 ms durchgeführt. Die Optimierungen der Messparameter wurden direkt an der Probe durchgeführt. Die **magic angle spinning-Messungen** wurden mit einem Ein-Puls mit Pulslängen von 1.9 μs (Verweilzeit = 2 μs , $\text{aq} = 65$ ms) und Relaxationszeiten von 20 s für 200-280 K und 10 s für 300-330 K durchgeführt.

Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC) wurden von *Susanne Causemann* an einem *Netzsch DSC 200* Kalorimeter durchgeführt. Es wurde eine Heizrate von 10 K/min gewählt und die Auswertung erfolgte mit dem Programm *Netzsch Ta* für T_g Werte *onset*.

AFM-Messungen wurden von *Dr. Michael Hirtz* (AK Prof. *Chi*, Physikalisches Institut der Universität Münster) an einem Rasterkraftmikroskop des Typs *Digital Instruments, Dimension 3000* mit einem *Nanoscope IIIa Controller* durchgeführt. Die Messungen erfolgten im intermittierenden Modus (*tapping mode*). Dafür wurde ein Silizium-Cantilever der Firma *Nanosensors* mit Eigenfrequenzen von 250-350 kHz verwendet. Die Bestimmung der Polymerbürstenhöhe erfolgte an einem Kratzer, der mit einer scharfkantigen Pinzette bis auf das Siliziumsubstrat gezogen wurde. Die angegebenen Werte variieren bei den homogenen Polymerbürsten im Bereich von $\pm 10\%$.

AFM-Lithographie wurde am selben Gerät wie die AFM-Messungen, aber im *contact mode*, von *Dr. Michael Hirtz* durchgeführt. Parallele AFM-Lithographie wurde von *Dr. Michael Hirtz* in Karlsruhe am *Institut für Nanotechnologie* am selben Gerät wie die DPN mit einem zweidimensionalen Spitzen-Array vom Typ M-2 durchgeführt.

Dip Pen Nanolithography (DPN) wurde ebenfalls in Karlsruhe am *Institut für Nanotechnologie* von *Dr. Michael Hirtz* und *Dr. Steven Lenhart* mit einem *Nscriptor* der Firma *Nanoink Inc* (USA) durchgeführt. Das Spitzen-Array war vom Typ D (A26) und die *inkwells* vom Typ W4 beziehungsweise vom Typ IWL-0021-01.

Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen wurden von *Dr. Michael Hirtz* an einem Epi-Fluoreszenzmikroskop *Olympus BX41* in der Firma *nanoAnalytics GmbH* (Münster) aufgenommen. Zur Fluoreszenzanregung diente eine Quecksilberdampflampe. Zur Detektion des gelb-leuchtenden Bodipyfarbstoffes wurde die Fluoreszenz mit einer Wellenlänge von 460-490 nm angeregt. Die rote Fluoreszenz des Rhodaminfarbstoffes wurde auf der Oberfläche der Siliziumwafer mit einer Wellenlänge von 510-550 nm angeregt. Die Kontraste der Fluoreszenzaufnahmen sind nachbearbeitet, um in der gedruckten Version ein ähnliches Bild wie im Mikroskop zu erzielen.

Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) wurden von *Dr. Andreas Schäfer*, Firma *nanoAnalytics GmbH* (Münster), mit einem *ESCALAB 250* der Firma *Thermo VG Scientific* aufgenommen. Als Primärstrahlung diente monochromatische Al K_α Röntgenstrahlung (15 kV, 150 W) mit einem Strahldurchmesser von ungefähr 500 μm . Die Transmissionsfunktion des Analysators wurde mit Hilfe eines Kupferstandards kalibriert. Falls notwendig wurde mittels einer *Flood-Gun* (e^- -Energie $\sim 6 \text{ eV}/0.05 \text{ mA}$ Strom) Ladungskompensation durchgeführt. Die Energielage wurde für die Auswertung so eingestellt, dass die Kohlenstoff-Hauptlinie bei 285 eV liegt. Übersichtsspektren wurden mit einer *pass energy* von 80 eV und hochaufgelöste Spektren mit 30 eV gemessen. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde eine magnetische Linse verwendet. Quantitative Angaben über die Oberflächenzusammensetzung wurden mittels *Scofield*-Faktoren an Übersichtsmessungen berechnet. Der Fehler (statistisch + systematisch) kann hierbei mit etwa 10% abgeschätzt werden.

7.4 Initiatorsynthesen

Darstellung der Piperazinone (AAV 1)

Das jeweilige Diamin (1.00 eq) wurde in CHCl_3 (1.50 eq) gelöst und das entsprechende Keton (12.3 eq) wurde zugegeben. Gepulvertes KOH (5.00 eq) wurde über einen Zeitraum von 10 min bei ca. 10 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde während 18 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt mittels FC gereinigt.

Darstellung der Nitroxide (AAV 2)

Peroxyessigsäure (39% in AcOH, 1.5 eq) wurde tropfenweise während 20 min zu einer Lösung des entsprechenden Piperazinons (1.0 eq) in EtOAc (2.5 mL/mmol Piperazinon) bei 0 °C gegeben. Nach 2.5 h Rühren wurde Wasser zur Reaktion zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO_3 (*aq. sat.*) neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wurden die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels FC gereinigt.

Darstellung der Alkoxyamine (AAV 3)

Nach einer Vorschrift von *Matyjaszewski*^[124] wurden in einem Reaktionsgefäß mit Teflonschraubverschluss $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (1 mol%) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (4 mol%) vorgelegt. Benzol (1.25 mL/mmol Nitroxid) und Nitroxid (1.0-1.5 eq) wurden in das Reaktionsgefäß gegeben. Dem Gemisch wurde Kupferpulver (1.05 eq) sowie Bromid (1.00 eq) zugesetzt und während mindestens 16 h im verschlossenen Reaktionsgefäß unter Argon auf 70-75 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde die Lösung direkt mittels FC gereinigt.

Darstellung der Ether (AAV 4)

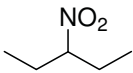
Eine Lösung von Dec-9-en-1-ol (4 eq) in THF (30 mL/mmol Alkohol) wurde bei RT mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 4 eq) versetzt und während 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das entsprechende benzyliche Bromid (1 eq) in THF (100 mL/mmol Benzylbromid) sowie Tetrabutylammoniumiodid (0.5 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde während 30 min bei RT gerührt und anschließend während 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde mit NH_4Cl (*aq. sat.*) hydrolysiert und mit Salzsäure (1M) auf pH 4 angesäuert. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

MgSO₄ getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am RV entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels FC.

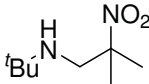
Darstellung der Silyletherprodukte (AAV 5)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Behr et al.*^[156] wurde das entsprechende Olefin (1 eq) und HSi(OEt)₃ (0.9 eq) zusammengegeben und auf 40 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in zwei Chargen (10 min Pause) mit *Karstedt*-Katalysator (Pt(0)-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex; 2.0-2.4% Pt, 1 mol%) versetzt und weitere 2 h bei 40 °C gerührt. Cyclohexan (0.88 mL/mmol Olefin) und Propylencarbonat (0.88 mL/mmol Olefin) wurden zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase direkt mittels FC gereinigt.

3-Nitropentan (21)

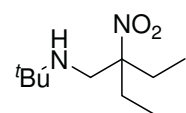
 3-Bromopentan (95%, 244 g, 1.54 mol, 1.00 eq) wurde zu einer Suspension aus Natriumnitrit (134 g, 1.94 mmol, 1.26 eq) in DMSO (1.2 L) gegeben und für 21 h bei 33-35 °C gerührt. Nach Zugabe von Eiswasser (1.5 L) wurde die Mischung mit Pentan (3×200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2×50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Pentan *in vacuo* entfernt und eine leicht gelbe Flüssigkeit, bestehend aus 80% 3-Nitropentan und 20% 3-Pentylnitrit (141 g, 1.20 mol, 78%) erhalten. Das Produkt **21** wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[121a]
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.40-4.27 (*m*, 1H, CH), 2.01-1.81 (*m*, 2H, CH₂), 1.81-1.63 (*m*, 2H, CH₂), 0.89 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 6H, 2×CH₃).

N-*tert*-Butyl-(2-methyl-2-nitropropyl)-amin (74)

 *tert*-Butylamin (5.8 ml, 0.56 mol, 1.0 eq) wurde zu 2-Nitropropan (5.1 mL, 56 mmol, 1.00 eq) gegeben. Formaldehyd (37% *aq.*, 42 mL, 0.56 mol, 1.0 eq) wurde über einen Zeitraum von 10 min zugegeben und dabei die Temperatur bei 20-30 °C gehalten. Die Reaktionslösung wurde während 18 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde Pentan (20 mL) hinzugegeben, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser (2×30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Trocknungsmittels wurde abfiltriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Destillation (49-51 °C, 0.1 mbar) gereinigt. Amin **74** wurde als farbloser Feststoff (6.57 g, 37.7 mmol, 68%) erhalten. Mp: 33 °C. IR (Film): 2966*m*, 1534*vs*, 1498*w*, 1437*w*, 1373*m*, 1344*m*, 1291*w*, 1232*m*, 1208*w*, 1109*m*, 771*m*, 753*m*, 718*w*. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.90 (*s*, 2H, CH₂), 1.54 (*s*, 6H, 2×CH₃), 1.03 (*s*, 9H, 3×CH₃).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 89.1$ (C), 51.3 (CH_2), 50.3 (C), 29.2 (CH_3), 24.4 (CH_3). ESI-MS: 175 $[\text{M}+\text{H}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$: 175.1441; gef.: 175.1445. Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: C 55.15, H 10.62, N 16.08; gef.: C 55.08, H 10.62, N 15.91.

N-*tert*-Butyl-(2-ethyl-2-nitrobutyl)-amin (**22**)

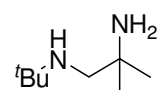


tert-Butylamin (127 mL, 1.20 mol, 1.00 eq) wurde zu 3-Nitropentan (**21**, 176 g, Gemisch aus 80% 3-Nitropentan und 20% 3-Pentylnitrit, 1.20 mol, 1.00 eq) gegeben. Formaldehyd (37% *aq.*, 90 ml, 1.2 mol, 1.0 eq) wurde über einen Zeitraum von 10 min zugegeben und dabei die Temperatur bei 20-30 °C gehalten. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C während 18 h gerührt. Es wurde Pentan (200 mL) zu der erkalteten Lösung gegeben, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser (2×50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wurde das Pentan *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Destillation (63-66 °C, 0.1 mbar) gereinigt. Amin **22** wurde als farbloses Öl (169.5 g, 833.5 mmol, 70%) erhalten. IR (Film): 2970 m , 1530 vs , 1462 m , 1384 w , 1362 m , 1231 w , 1210 w , 1112 w , 828 w , 786 m , 769 m , 739 w .

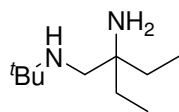
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 2.91$ (*s*, 2H, CH_2), 1.94 (*q*, $J = 7.5$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 1.03 (*s*, 9H, $3\times\text{CH}_3$), 0.83 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 6H, $2\times\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 96.1$ (C), 50.5 (C), 45.9 (CH_2), 29.3 (CH_3), 26.5 (CH_2), 8.2 (CH_3).

ESI-MS: 203 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 225 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 427 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$: 203.1754; gef.: 203.1752. Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$: C 59.37, H 10.96, N 13.85; gef.: C 59.33, H 11.10, N 13.85.

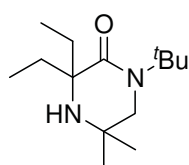
N-*tert*-Butyl-(2-methylpropan)-1,2-diamin (**75**)



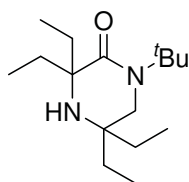
Die Nitroverbindung **74** (1.70 g, 9.76 mmol, 1.00 eq) wurde in einer Mischung aus AcOH und H_2O (1:1.5, 35 mL) gelöst. Zinkpulver (5.12 g, 78.3 mmol, 8.00 eq) wurde zugegeben und die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, über 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde am RV zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser (20 mL) aufgenommen, mit NH_3 (25%, *aq.*, 2 mL \rightarrow pH 9) versetzt und mit Et_2O (3×40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K_2CO_3 getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am RV entfernt. Das Diamin **75** wurde nach FC ($\text{DCM}:\text{MeOH}$, 10:1) als farbloses Öl (1.35 g, 9.34 mmol, 96%) erhalten. IR (Film): 2968 w , 1608 s , 1578 s , 1207 w , 1065 m , 1014 m , 988 m , 925 w , 672 vs . ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 4.21$ (*br s*, 1H, NH), 2.50 (*s*, 2H, CH_2), 1.20 (*s*, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 1.11 (*s*, 9H, $3\times\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 52.7$ (CH_2), 51.7 (C), 51.4 (C), 28.9 (CH_3), 27.2 (CH_3). ESI-MS: 145 $[\text{M}+\text{H}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$: 145.1669; gef.: 145.1694.

***N*-tert-Butyl-(2-ethyl-butan-1,2-diamin (23)**

Nitroverbindung **22** (20.0 g, 92.5 mmol, 1.00 eq) wurde in einer Mischung aus AcOH und H₂O (1:1.5, 370 mL) gelöst. Zinkpulver (88.9 g, 741 mmol, 8.00 eq) wurde zugegeben und die Suspension wurde bei 80 °C während 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde am RV zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Wasser (200 mL) aufgenommen, mit NH₃ (25%, *aq.*, 5 mL → pH 9) versetzt und mit Et₂O (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation (85 °C, 4 mbar) gereinigt und Diamin **23** wurde als farbloses Öl (15.8 g, 91.6 mmol, 99%) erhalten. IR (Film): 2968_w, 1579_{vs}, 1462_w, 1377_{vs}, 1324_s, 1207_w, 1065_m, 1014_m, 988_m, 925_w, 672_{vs}, 617_m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.25 (*s*, 2H, CH₂), 1.35-1.08 (*m*, 4H, 2×CH₂), 0.96 (*s*, 9H, 3×CH₃), 0.72 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 6H, 2×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 53.5 (C), 50.0 (C), 49.6 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.3 (CH₃), 7.9 (CH₃). ESI-MS: 173 [M+H]⁺, 195 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 173.2012; gef.: 173.2017.

***1*-tert-Butyl-3,3-diethyl-5,5-methyl-2-piperazinon (76)**

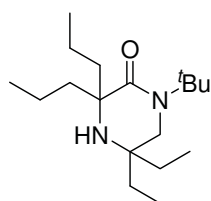
Gemäß AAV **1** wurde Diamin **75** (220 mg, 1.53 mmol, 1.00 eq) in CHCl₃ (186 μL, 2.30 mmol, 1.50 eq) gelöst und 3-Pentanon (1.96 mL, 18.5 mmol, 12.3 eq) sowie gepulvertes KOH (428 mg, 7.65 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Die Reinigung erfolgte mittels FC (Pentan:Et₂O, 10:1). Das Piperazinon **76** wurde als farbloses Öl (0.21 g, 0.86 mmol, 56%) erhalten. IR (Film): 2968_w, 1650_m, 1635_s, 1462_w, 1380_w, 1363_w, 1306_s, 1216_s, 1192_m, 1143_w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.13 (*s*, 2H, CH₂), 1.72-1.46 (*m*, 4H, 2×CH₂), 1.39 (*s*, 9H, 3×CH₃), 1.12 (*s*, 6H, 2×CH₃), 0.84 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 6H, 2×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 174.3 (C), 62.7 (C), 57.3 (CH₂), 55.1 (C), 49.3 (C), 32.8 (CH₂), 28.5 (CH₃), 8.4 (CH₃). ESI-MS: 241 [M+H]⁺, 263 [M+Na]⁺, 503 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 241.2274; gef.: 241.2268.

***1*-tert-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-2-piperazinon (26)**

Gemäß AAV **1** wurde Diamin **23** (21.5 g, 0.125 mol, 1.00 eq) in CHCl₃ (15.1 mL, 0.187 mol, 1.50 eq) gelöst und 3-Pentanon (163 mL, 1.54 mol, 12.3 eq) sowie gepulvertes KOH (35.0 g, 625 mmol, 5.00 eq) zugegeben. FC (Pentan:Et₂O, 10:1) lieferte Piperazinon **26** als gelbes Öl (18.5 g, 68.8 mmol, 55%). IR (Film): 2965_w, 2937_w, 1647_s, 1458_w, 1362_w, 1309_w, 1206_m, 1327_s, 1206_m, 986_w, 702_w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.12 (*s*, 2H, CH₂), 1.55 (*q*, *J* = 7.5 Hz, 4H, 2×CH₂), 1.44-1.29 (*m*, 4H, 2×CH₂), 1.38 (*s*, 9H, 3×CH₃),

0.83 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 6H, 2×CH₃), 0.80 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 6H, 2×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 174.7 (C), 62.1 (C), 57.3 (C), 53.6 (C), 51.2 (CH₂), 32.5 (CH₂), 29.0 (CH₃), 28.5 (CH₃), 8.3 (CH₃), 8.0 (CH₃) ESI-MS: 269 [M+H]⁺, 291 [M+Na]⁺, 559 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 269.2587; gef.: 269.2590.

1-*tert*-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-diethyl-2-piperazinon (77)

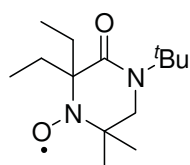


Gemäß **AAV 1** wurde Diamin **75** (0.50 g, 2.9 mmol, 1.0 eq) in CHCl₃ (0.35 mL, 4.4 mmol, 1.5 eq) gelöst und 4-Heptanon (5.0 mL, 36 mmol, 12 eq) sowie gepulvertes KOH (812 mg, 14.5 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:Et₂O, 10:1) gereinigt. Das Piperazinon **77** wurde als gelbes Öl (430 mg, 1.45 mmol, 50%) erhalten.

IR (Film): 2962_m, 2933_w, 1639_m, 1461_w, 1314_w, 1203_w, 906_{vs}, 727_{vs}, 646_s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.10 (*s*, 2H, CH₂), 1.53-1.18 (*m*, 12H, 6×CH₂), 1.36 (*s*, 9H, 3×CH₃), 0.83 (*t*, *J* = 7.3 Hz 6H, 2×CH₃), 0.80 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 6H, 2×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 174.3 (C), 61.9 (C), 57.2 (C), 53.7 (C), 51.2 (CH₂), 43.0 (CH₂), 29.0 (CH₃), 28.5 (CH₃), 28.5 (CH₂), 17.1 (CH₂), 14.8 (CH₂), 7.9 (CH₃).

ESI-MS: 297 [M+H]⁺, 319 [M+Na]⁺, 616 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 297.2900; gef.: 297.2901.

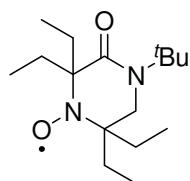
1-*tert*-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-2-piperazinon-4-oxyl Radikal(78)



Gemäß **AAV 2** wurde Peressigsäure (39% in AcOH, 240 μL, 1.25 mmol, 1.50 eq) zu einer Lösung aus Piperazinon **76** (0.20 g, 0.83 mmol, 1.0 eq) in EtOAc (3 mL) gegeben. Das Nitroxid **78** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 5:1) als roter Feststoff (195 mg, 763 μmol, 92%) erhalten. Mp: 49-50 °C.

IR (Film): 2968_m, 2937_m, 2880_w, 1460_m, 1380_m, 1343_m. ESI-MS: 256 [M+H]⁺, 278 [M+Na]⁺, 533 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 278.1965; gef.: 278.1963. Anal. ber. für C₁₄H₂₇N₂O₂: C 65.84, H 10.66, N 10.97; gef.: C 65.83, H 10.69, N 10.91.

1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-2-piperazinon-4-oxyl Radikal (27)

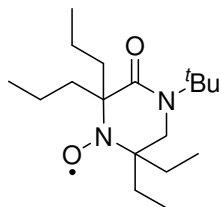


Gemäß **AAV 2** wurde Peressigsäure (39% in AcOH, 5.45 mL, 26.3 mmol, 1.50 eq) zu einer Lösung von Piperazinon **26** (4.64 g, 17.3 mmol, 1.00 eq) in EtOAc (40 mL) getropft. Das Nitroxid **27** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 5:1) als roter Feststoff (4.34 g, 15.3 mmol, 89%) erhalten. Mp: 33-37 °C.

IR (Film): 2970_w, 2938_w, 1653_m, 1632_m, 1579_m, 1459_m, 1381_s, 1327_s, 1205_m, 1123_m, 1065_w, 989_w, 673_m. ESI-MS: 306 [M+Na]⁺, 589 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺:

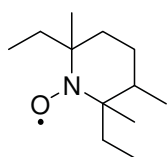
306.2278; gef.: 306.2277. Anal. ber. für C₁₆H₃₁N₂O₂: C 67.80, H 11.02, N 9.88; gef.: C 67.76, H 11.04, N 9.81.

1-*tert*-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-diethyl-2-piperazinon-4-oxyl (79)



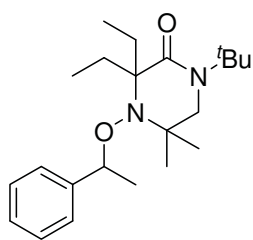
Gemäß **AAV 2** wurde Peressigsäure (39% in AcOH, 388 μ L, 2.02 mmol, 1.50 eq) zu einer Lösung aus Piperazinon **26** (400 mg, 1.35 mmol, 1.00 eq) in EtOAc (5 mL) getropft. Das Nitroxid **79** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 5:1) als roter Feststoff (380 mg, 1.22 mmol, 90%) erhalten. Mp: 64-66 °C. IR (Film): 2962_w, 2931_w, 2875_w, 1650_s, 1456_m, 1421_w, 1361_w, 1202_m, 1139_m, 751_w. ESI-MS: 312 [M+H]⁺, 334 [M+Na]⁺, 646 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 334.2591; gef.: 334.2590. Anal. ber. für C₁₈H₃₅N₂O₂: C 69.41, H 11.33, N 8.99; gef.: C 69.43, H 11.36, N 8.99.

2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl Radikal (80)

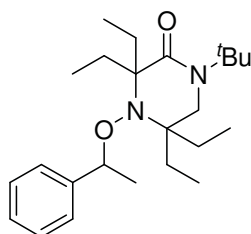


Das Nitroxid wurde von CIBA zur Verfügung gestellt.^[121a] IR (Film): 2966_w, 1647_s, 1458_m, 1420_w, 1360_m, 1312_m, 1193_s, 1141_s, 917_w. ESI-MS: 221 [M+Na]⁺, 419 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 221.1750; gef.: 221.1751.

1-*tert*-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-4-(1-phenylethoxy)-piperazin-2-on (18)

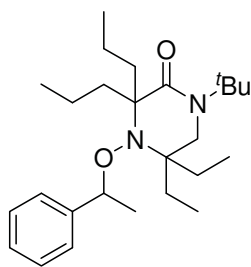


Gemäß **AAV 3** wurden 1-Bromethylbenzol (0.33 mL, 1.2 mmol, 1.0 eq), Nitroxid **78** (0.50 g, 1.4 mmol, 1.1 eq), Kupferpulver (84.0 mg, 1.32 mmol, 1.05 eq), Cu(OTf)₂ (4.5 mg, 13 μ mol, 1 mol%) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (13 mg, 50 μ mol, 4 mol%) in Benzol (2.0 mL) gelöst. Nach Erhitzen auf 75 °C für 18 h und FC (Pentan:MTBE, 25:1) wurde das Alkoxyamin **18** als farbloser Feststoff (0.418 g, 1.16 mmol, 92%) erhalten. Mp: 49-51 °C. IR (Film): 2973_w, 2934_w, 1647_s, 1459_w, 1363_m, 1310_m, 1195_m, 1150_m, 1061_w, 760_w, 699_s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.35-7.19 (*m*, 5H, Ar-H), 4.74-4.62 (*m*, 1H, CHCH₃), 3.16-2.76 (*m*, 2H, CH₂N), 2.22-1.43, 1.41-1.24, 1.22-0.57 (je *m*, 28H, 2 \times CH₂, 8 \times CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.3 (C), 144.3 (C), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 83.1 (CH), 71.9 (C), 57.7 (C), 57.4 (C), 57.2 (C), 57.1 (C), 52.4 (CH₂), 52.3 (CH₂), 34.4 (CH₂), 33.9 (CH₂), 29.0 (CH₂), 28.3 (CH₃), 22.7 (CH₃), 22.1 (CH₃), 20.1 (CH₃), 13.7 (CH₃), 11.9 (CH₃), 11.7 (CH₃), 9.3 (CH₃).^[157] ESI-MS: 361 [M+H]⁺, 383 [M+Na]⁺, 744 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 361.2850; gef.: 361.2853. Anal. ber. für C₂₂H₃₆N₂O₂: C 72.25, H 9.70, N 8.43; gef.: C 72.30, H 10.17, N 8.46.

1-tert-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-4-(1-phenylethoxy)-piperazin-2-on (17)

Gemäß **AAV 3** wurden 1-Bromethylbenzol (0.46 mL, 3.4 mmol, 1.0 eq), Nitroxid **27** (1.00 g, 3.53 mmol, 1.05 eq), Kupferpulver (224 mg, 3.53 mmol, 1.05 eq), Cu(OTf)₂ (12 mg, 34 μmol, 1 mol%) und 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin (36 mg, 14 μmol, 4 mol%) in Benzol (5.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 18 h auf 70 °C erhitzt.

Alkoxyamin **17** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 40:1) als farbloser Feststoff (1.20 g, 3.09 mmol, 92%) erhalten. Mp: 85-90 °C. IR (Film): 2975_w, 2939_w, 1642_s, 1457_m, 1416_w, 1364_w, 1344_w, 1208_m, 1153_w, 1057_w, 989_w, 914_w, 763_m, 702_s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.38-7.16 (*m*, 5H, Ar-H), 4.78-4.57 (*m*, 1H, CHCH₃), 3.23-2.88 (*m*, 2H, CH₂N), 2.16-1.27, 1.67-1.18, 1.12-0.52 (je *m*, 32 H, 4×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.2 (C), 173.0 (C), 144.5 (C), 144.3 (C), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 82.9 (CH), 73.7 (C), 73.3 (C), 62.8 (C), 62.5 (C), 57.3 (C), 47.2 (CH₂), 46.4 (CH₂), 34.8 (CH₂), 33.4 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.4 (CH₃), 27.0 (CH₂), 26.8 (CH₂), 24.8 (CH₂), 23.2 (CH₃), 22.2 (CH₃), 11.8 (CH₃), 11.4 (CH₃), 9.8 (CH₃), 9.5 (CH₃), 9.3 (CH₃), 8.4 (CH₃), 7.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 389 [M+H]⁺, 411 [M+Na]⁺, 800 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 389.3163; gef.: 389.3162. Anal. ber. für C₂₄H₄₀N₂O₂: C 74.18, H 10.38, N 7.21; gef.: C 74.13, H 10.33, N 7.16.

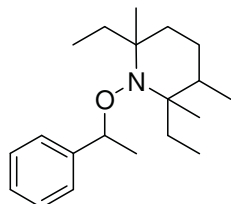
1-tert-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-diethyl-4-(1-phenylethoxy)-piperazin-2-on (81)

Gemäß **AAV 3** wurden 1-Bromethylbenzol (0.62 mL, 3.2 mmol, 1.0 eq), Nitroxid **79** (1.09 g, 3.50 mmol, 1.10 eq), Kupferpulver (212 mg, 3.33 mmol, 1.05 eq), Cu(OTf)₂ (11 mg, 31 μmol, 1 mol%) und 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin (33 mg, 12 μmol, 4 mol%) in Benzol (5.0 mL) gelöst. Nach Erhitzen über Nacht bei 70 °C wurde das Rohprodukt mittels FC (Pentan:MTBE, 20:1) gereinigt und

Alkoxyamin **81** als farbloses Öl (1.25 g, 2.29 mmol, 94%) erhalten. IR (Film): 2961_m, 2934_w, 1650_s, 1456_w, 1362_w, 1208_m, 1149_w, 1061_w, 760_w, 700_w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.35-7.19 (*m*, 5H, Ar-H), 4.74-4.59 (*m*, 1H, CHCH₃), 3.23-2.90 (*m*, 2H, CH₂N), 2.01-1.12, 1.10-0.51 (je *m*, 36H, 6×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 173.4 (C), 173.1 (C), 144.3 (C), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 83.0 (CH), 82.7 (CH), 73.2 (C), 72.7 (C), 62.8 (C), 62.6 (C), 57.1 (C), 46.8 (CH₂), 44.2 (CH₂), 45.3 (CH₂), 43.9 (CH₂), 39.5 (CH₂), 39.2 (CH₂), 28.3 (CH₃), 26.8 (CH₂), 26.6 (CH₂), 24.5 (CH₂), 23.1 (CH₃), 22.3 (CH₃), 19.9 (CH₃), 19.6 (CH₂), 19.4 (CH₂), 17.9 (CH₂), 17.7 (CH₂), 15.3 (CH₃), 15.1 (CH₃), 14.7 (CH₃), 14.3 (CH₃), 14.1 (CH₃), 9.7 (CH₃), 9.4 (CH₃), 8.3 (CH₃), 7.7 (CH₃).^[157] ESI-MS: 417 [M+H]⁺,

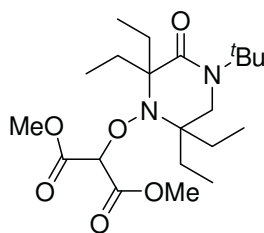
439 $[M+Na]^+$, 856 $[2M+Na]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[M+H]^+$: 417.3476; gef.: 417.3474. Anal. ber. für $C_{26}H_{44}N_2O_2$: C 74.95, H 10.64, N 6.72; gef.: C 74.95, H 10.64, N 6.63.

2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenylethoxy)-piperidin (20)

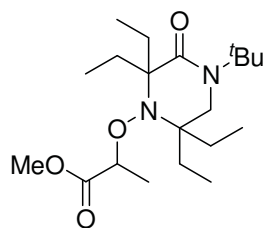


Gemäß **AAV 3** wurden 1-Bromethylbenzol (1.27 g, 4.81 mmol, 1.00 eq), Nitroxid **80** (1.05 g, 5.30 mmol, 1.10 eq), Kupferpulver (132 mg, 5.05 mmol, 1.05 eq), $Cu(OTf)_2$ (17 mg, 48 μ mol, 1 mol%) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (52 mg, 0.19 mmol, 4 mol%) in Benzol (5.0 mL) gelöst. Alkoxyamin **20** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 100:1) als farbloses Öl (1.31 g, 4.33 mmol, 90%) erhalten. IR (Film): 2972 w , 2938 w , 1455 w , 1370 m , 1157 w , 1058 m , 1005 w , 935 w , 910 w , 760 m , 698 s . 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 7.35-7.19 (*m*, 5H, Ar-H), 4.74-4.59 (*m*, 1H, $CHCH_3$), 3.23-2.90, 2.08-0.48 (je *m*, 26H, 4 \times CH_2 , 6 \times CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 147.0 (C), 146.9 (C), 128.1 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 82.5 (CH), 66.0 (C), 65.8 (C), 62.1 (C), 61.8 (C), 35.5(CH), 35.3 (CH), 35.0 (CH_2), 34.8 (CH_2), 30.9 (CH_2), 30.3 (CH_2), 25.1 (CH_3), 24.8 (CH_3), 20.3 (CH_3), 17.2 (CH_3), 16.6 (CH_3), 16.5 (CH_3), 8.6 (CH_3), 8.3 (CH_3), 8.0 (CH_3), 7.7 (CH_3).^[158] ESI-MS: 304 $[M+H]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[M+H]^+$: 304.2635; gef.: 304.2650. Anal. ber. für $C_{20}H_{33}NO$: C 79.15, H 10.96, N 4.62; gef.: C 78.99, H 10.93, N 4.51.

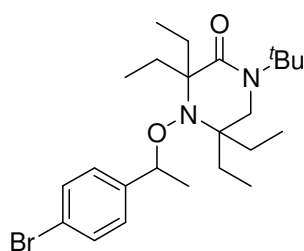
2-(4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetraethyl-3-oxopiperazin-1-yloxy)-malonsäuredimethylester (37)



Gemäß **AAV 3** wurden 2-Brommalonsäuredimethylester (0.74 g, 0.35 mmol, 1.00 eq), Nitroxid **27** (0.15 g, 0.53 mmol, 1.50 eq), Kupferpulver (24 mg, 0.37 mmol, 1.05 eq), $Cu(OTf)_2$ (1 mg, 4 μ mol, 1 mol%) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (4.0 mg, 14 μ mol, 4 mol%) in Benzol (1.0 mL) gelöst. Es wurde während 72 h bei 75 °C gerührt. Alkoxyamin **37** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 15:1) als farbloser Feststoff (0.13 g, 0.31 mmol, 87%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[137] 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 4.91 (*s*, 1H, $CH(C=O)_2$), 3.77 (*s*, 6H, OCH_3), 3.32-2.94 (*m*, 2H, CH_2), 2.27-2.06, 1.97-1.76, 1.71-1.46 (je *m*, 8H, 4 \times CH_2CH_3), 1.37 (*s*, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.06-0.77 (*m*, 12H, 4 \times CH_2CH_3). ESI-MS: 415 $[M+H]^+$, 437 $[M+Na]^+$, 851 $[2M+Na]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[M+H]^+$: 415.2803; gef.: 415.2800. Anal. ber. für $C_{21}H_{38}N_2O_6$: C: 60.85, H: 9.24, N: 6.76; gef.: C: 60.87, H: 9.18, N: 6.68.

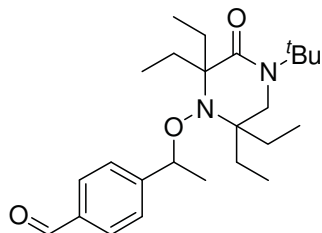
2-(4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetraethyl-3-oxopiperazin-1-yloxy)-propionsäuremethylester (38)

Gemäß **AAV 3** wurden 2-Brompropionsäuremethylester (0.30 mL, 2.7 mmol, 1.5 eq), Nitroxid **27** (0.50 g, 1.8 mmol, 1.0 eq), Kupferpulver (118 mg, 1.86 mmol, 1.05 eq), Cu(OTf)₂ (6.0 mg, 18 μmol, 1 mol%) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (19 mg, 71 μmol, 4 mol%) in Benzol (3.0 mL) gelöst. Es wurde während 72 h bei 75 °C gerührt. Alkoxyamin **38** wurde nach FC (Pentan:MTBE, 20:1) und Umkristallisation (Pentan) als farbloser Feststoff (0.32 g, 0.87 mmol, 49%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[137] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.38-4.14 (*m*, 1H, CHCH₃), 3.65 (*s*, 3H, OCH₃), 3.16-2.90 (*m*, 2H, NCH₂), 2.12-1.19, 1.00-0.70 (je *m*, 32H, 4×CH₂, 8×CH₃). ESI-MS: 371 [M+H]⁺, 393 [M+Na]⁺, 764 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 371.2904; gef.: 371.2903. Anal. ber. für C₂₀H₃₈N₂O₄: C: 64.83, H: 10.34, N: 7.56; gef.: C: 64.81, H: 10.34, N: 7.53.

4-(1-(4-Bromphenyl)-ethoxy)-1-*tert*-butyl-3,3,5,5-tetraethylpiperazin-2-on (42)

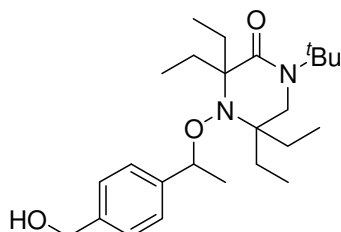
Nach **AAV 3** wurden 1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraethylpiperazin-2-on-4-oxyl (**27**) (2.26 g, 8.00 mmol, 1.05 eq), 1-Brom-4-(1-bromethyl)benzol^[136] (2.22 g, 7.62 mmol, 1.00 eq), Cu(OTf)₂ (28 mg, 76 μmol, 1 mol%) und 4,4'-*tert*-Butyl-2,2'-bipyridin (82 mg, 0.31 mmol, 4 mol%) in Benzol (20 mL) gelöst. Kupferpulver (0.51 g, 8.0 mmol, 1.1 eq) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 70 °C gerührt, das Rohprodukt mittels FC (Pentan:MTBE, 20:1) gereinigt und **42** als farbloser Feststoff (2.23 g, 4.77 mmol, 63%) erhalten. Mp: 92 °C. IR (Film): 1643_s, 1483_w, 1450_w, 1414_w, 1303_w, 1205_m, 1057_m, 994_m, 941_w, 916_w, 824_m, 792_w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 7.42 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (*d*, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.71-4.61 (*m*, 1H, OCHCH₃), 3.21-3.00 (*m*, 2H, NCH₂), 2.19-1.67, 1.65-1.49, 1.46-1.26, 1.20-0.55 (je *m*, 32H, 4×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.0 (C), 143.5 (C), 143.3 (C), 131.5 (CH), 131.4 (C), 128.8 (C), 128.6 (CH), 121.5 (C), 121.1 (C), 82.3 (CH), 73.7 (C), 73.3 (C), 62.8 (C), 62.5 (C), 57.3 (C), 47.1 (CH₂), 46.2 (CH₂), 34.9 (CH₂), 33.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 28.4 (CH₃), 26.9 (CH₂), 26.7 (CH₂), 24.7 (CH₂), 23.2 (CH₃), 22.2 (CH₃), 11.8 (CH₃), 11.4 (CH₃), 9.5 (CH₃), 8.4 (CH₃), 7.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 469 [M+H]⁺, 491 [M+Na]⁺, 959 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 469.2248; gef.: 469.2267. Anal. ber. für C₂₄H₃₉BrN₂O₂: C: 61.66, H: 8.41, N: 5.99; gef.: C: 61.40, H: 8.52, N: 5.86.

4-[1-(4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetraethyl-3-oxopiperazin-1-yloxy)-ethyl]-benzaldehyd (**43**)



4-(1-(4-Bromphenyl)ethoxy)-1-*tert*-butyl-3,3,5,5-tetraethylpiperazin-2-on (**42**) (2.23 g, 4.77 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (50 mL) gelöst und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. *tert*-BuLi (6.26 mL, 10.0 mmol, 2.10 eq) wurde langsam zugetropft und das Gemisch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ während 2 h gerührt. Anschließend wurde DMF (2.10 mL, 27.2 mmol, 5.70 eq) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 2 h auf RT aufgewärmt. Die gelbe Lsg. wurde mit NH_4Cl (aq. sat., 4 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3×20 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und Filtration wurden die flüchtigen Bestandteile im RV abgetrennt und **43** wurde als gelber Feststoff (1.83 g, 4.44 mmol, 92%) erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung weiter eingesetzt. Mp: $101\text{--}102\text{ }^{\circ}\text{C}$. IR (Film): 2961_m , 2930_w , 2876_w , 1695_m , 1633_s , 1610_w , 1456_w , 1420_w , 1391_w , 1344_w , 1304_w , 1262_w , 1206_m , 1151_w , 1135_w , 1059_m , 990_m , 936_w , 911_w , 889_w , 834_m , 803_m , 760_m , 701_w , 617_w , 546_m . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 9.99$ (s, 1H, CHO), 7.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), $7.45\text{--}7.43$ (m, 2H, Ar-H), $4.79\text{--}4.74$ (m, 1H, OCHCH_3), $3.21\text{--}2.95$ (m, 2H, NCH_2), $2.12\text{--}1.69$, $1.67\text{--}1.16$, $1.11\text{--}0.51$ (je m, 32H, $4\times\text{CH}_2$, $8\times\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 192.2$ (CH), 172.8 (C), 172.7 (C), 151.5 (C), 151.2 (C), 135.9 (C), 135.6 (C), 129.9 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 82.7 (CH), 82.7 (CH), 73.7 (C), 73.2 (C), 62.8 (C), 62.6 (C), 57.3 (C), 47.1 (CH_2), 46.1 (CH_2), 34.3 (CH_2), 33.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.1 (CH_2), 28.3 (CH_3), 26.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 24.7 (CH_3), 23.3 (CH_3), 22.3 (CH_3), 11.8 (CH_3), 11.3 (CH_3), 9.7 (CH_3), 9.5 (CH_3), 9.2 (CH_3), 8.4 (CH_3), 7.8 (CH_3).^[157] ESI-MS: 417 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, 439 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 856 [$2\text{M}+\text{Na}$]⁺. HRMS (ESI): ber. für [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 417.3112 ; gef.: 417.3123 . Anal. ber. für [$2\text{M}+\text{Na}$]⁺ 855.5976 ; gef.: 855.5967 .

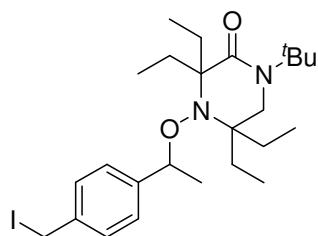
1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-4-[1-(4-hydroxymethylphenyl)-ethoxy]-piperazin-2-on (**44**)



Alkoxyamin **43** (2.21 g, 5.30 mmol, 1.00 eq) wurde in einem MeOH:HOAc-Gemisch (3:1, 40 mL) bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und Natriumborhydrid (2.21 g, 58.3 mmol, 11.0 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde während 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde vorsichtig mit festem K_2CO_3 neutralisiert und mit DCM (3×15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl (aq. sat., 30 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und die Lösung im RV eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan: Et_2O , 15:1) gereinigt und **44** als farbloses Öl (2.19 g, 5.24 mmol, 98%) erhalten. IR (Film): 2974_w , 2937_w , 1634_s , 1456_w , 1419_w , 1205_m , 1151_w , 1060_m , 1017_w , 992_w , 910_s , 818_w , 730_{vs} , 646_w . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.35\text{--}7.15$ (m, 4H, Ar-H),

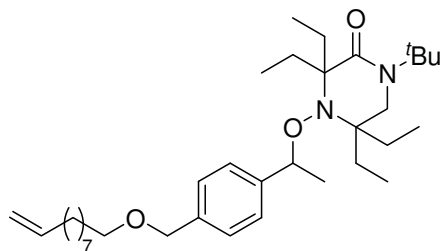
4.74-4.54 (*m*, 3H, OCHCH₃, CH₂OH), 3.23-2.89 (*m*, 2H, NCH₂), 2.45 (*bs*, 1H, OH), 2.20-1.50, 1.47-1.28, 1.11-0.53 (je *m*, 32H, 4×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.2 (C), 173.0 (C), 143.7 (C), 143.5 (C), 140.6 (C), 140.2 (C), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 82.6 (CH), 73.6 (C), 73.3 (C), 65.1 (CH₂), 62.7 (C), 62.5 (C), 57.3 (C), 47.2 (CH₂), 46.2 (CH₂), 34.8 (CH₂), 33.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.3 (CH₃), 26.9 (CH₂), 26.7 (CH₂), 24.7 (CH₂), 24.6 (CH₂), 23.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 11.8 (CH₃), 11.4 (CH₃), 9.7 (CH₃), 9.4 (CH₃), 9.2 (CH₃), 8.4 (CH₃), 7.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 419 [M+H]⁺, 441 [M+Na]⁺, 860 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 419.3268; gef.: 419.3271. Anal. ber. für C₂₅H₄₂N₂O₃: C: 71.73, H: 10.11, N: 6.69; gef.: C: 71.45, H: 9.83, N: 6.43.

1-*tert*-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-4-[1-(4-iodmethylphenyl)-ethoxy]-piperazin-2-on (45)



Alkohol **44** (1.58 g, 3.70 mmol, 1.00 eq) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst. Natriumiodid (1.41 g, 9.40 mmol, 2.50 eq) wurde bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurde Trimethylsilylchlorid (0.81 mL, 6.3 mmol, 1.7 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch während 3 h bei RT gerührt. Die braune Lösung wurde mit dest. Wasser (20 mL) versetzt und mit DCM (3×15 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde bis zum Verschwinden der braunen Farbe mit Na₂S₂O₃ (*aq. sat.*, 50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und im RV eingeeengt. Als Rohprodukt wurde ein gelbes Öl (1.75 g, 3.32 mmol, 88%) erhalten, das ohne Aufreinigung weiter verwendet wurde. IR: 2972*m*, 2938*w*, 1647*vs*, 1457*m*, 1415*w*, 1363*m*, 1327*w*, 1206*s*, 1155*m*, 1061*m*, 992*w*, 913*m*, 842*m*, 731*s*, 583*m*. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 7.41-7.28 (*m*, 2H, Ar-H), 7.25-7.16 (*m*, 2H, Ar-H), 4.44 (*s*, 2H, ICH₂), 3.46 (*q*, *J* = 7.0 Hz, 1H, OCHCH₃), 3.24-2.93 (*m*, 2H, NCH₂), 2.22-1.49, 1.48-1.27, 1.24-1.14, 1.10-0.52 (je *m*, 32H, 4×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 173.0 (C), 172.8 (C), 144.0 (C), 143.8 (C), 138.7 (CH), 138.3 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 82.2 (CH), 73.6 (C), 73.2 (C), 62.7 (C), 62.4 (C), 57.2 (C), 47.1 (CH₂), 46.2 (CH₂), 34.9 (CH₂), 33.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.3 (CH₃), 26.8 (CH₂), 26.6 (CH₂), 24.6 (CH₂), 22.8 (CH₃), 21.9 (CH₃), 11.8 (CH₃), 11.4 (CH₃), 9.7 (CH₃), 9.5 (CH₃), 9.3 (CH₃), 8.4 (CH₃), 7.7 (CH₃), 5.9 (CH₃), 5.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 529 [M+H]⁺, 551 [M+Na]⁺, 1079 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 551.2105; gef.: 551.2107.

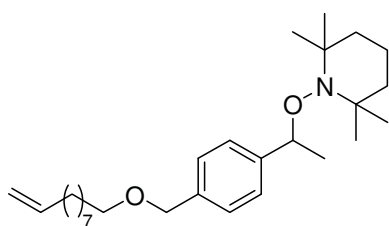
1-*tert*-Butyl-4-{1-[4-(dec-9-enyloxymethyl)-phenyl]-ethoxy}-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on (46)



Gemäß AAV 4 wurde Dec-9-en-1-ol (1.0 mL, 3.0 mmol, 2.0 eq), Natriumhydrid (0.24 g, 6.0 mmol, 2.0 eq) und Iodid 45 (1.59 g, 3.01 mmol, 1.00 eq) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:Et₂O, 70:1) gereinigt und 46 als farbloses Öl (1.15 g, 2.06 mmol, 68%) erhalten. IR (Film):

2976_w, 2961_m, 1643_{vs}, 1483_w, 1450_m, 1414_w, 1341_m, 1303_w, 1204_m, 1131_w, 1057_m, 1012_m, 994_m, 915_w, 834_m, 824_s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 7.35-7.14 (*m*, 4H, Ar-H), 5.89-5.70 (je *m*, 1H, CH₂=CH), 5.03-4.85 (*m*, 2H, CH₂=CH), 4.73-4.60 (*m*, 1H, OCHCH₃), 4.47 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.49-3.35 (*m*, 2H, OCH₂CH₂), 3.22-2.91 (*m*, 2H, NCH₂), 2.21-1.96, 1.65-1.52, 1.46-1.19, 1.09-0.54 (*m*, 46H, 11×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 173.2 (C), 173.0 (C), 143.7 (C), 143.4 (C), 139.4 (CH), 138.2 (C), 137.8 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 114.3 (CH₂), 82.6 (CH), 73.6 (C), 73.3 (C), 72.9 (CH₂), 72.8 (CH₂), 70.7 (CH₂), 70.6 (CH₂), 62.8 (C), 62.5 (C), 57.2 (C), 47.1 (CH₂), 46.2 (CH₂), 34.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 33.4 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.4 (CH₃), 26.9 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.4 (CH₂), 24.7 (CH₂), 23.3 (CH₂), 22.2 (CH₃), 11.9 (CH₃), 11.4 (CH₃), 9.8 (CH₃), 9.5 (CH₃), 9.3 (CH₃), 8.5 (CH₃), 7.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 557 [M+H]⁺, 579 [M+Na]⁺, 1114 [2M+H]⁺, 1136 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 579.4496; gef.: 579.4495.

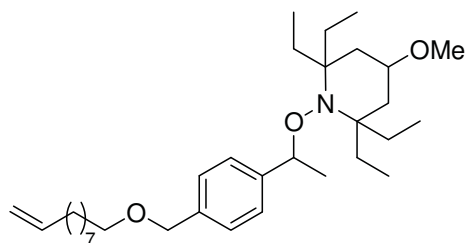
1-[1-(4-Dec-9-enyloxymethylphenyl)-ethoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (82)



Gemäß AAV 4 wurde eine Lösung von Dec-9-en-1-ol (0.40 mL, 2.26 mmol, 4.00 eq), NaH (54 mg, 2.3 mmol, 4.00 eq) und 1-[1-(4-Bromomethyl-phenyl)-ethoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin^[159] (0.20 g, 0.56 mmol, 1.00 eq) und Tetrabutylammoniumiodid (0.087 g, 0.28 mmol, 0.50 eq) umgesetzt. Reinigung des Rohprodukts mittels

FC (Pentan:Et₂O, 80:1) lieferte 82 als farbloses Öl (0.18 g, 0.43 mmol, 76%). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[159] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.33-7.19 (*m*, 4H, Ar-H), 5.79-5.53 (*m*, 1H, CH=CH₂), 5.04-4.85 (*m*, 2H, CH=CH₂), 4.74 (*q*, 1H, *J* = 6.7 Hz, OCHCH₃), 4.44 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.44 (*t*, 2H, *J* = 6.6 Hz, OCH₂CH₂), 2.02 (*q*, 2H, *J* = 6.8 Hz, CH₂CH=CH₂), 1.68-0.55 (*m*, 33H, 9×CH₂, 5×CH₃). ESI-MS: 452 [M+Na]⁺, 430 [M+H]⁺. HRMS (ESI⁺) ber. für [M+H]⁺: 430.3680; gef.: 430.3676. Anal. ber. für C₂₈H₄₇NO₂: C 78.27, H 11.03, N 3.26; gef.: C 78.22, H 11.21, N 3.47.

1-[1-(4-Dec-9-enyloxymethyl-phenyl)-2-ethoxy]-2,2,6,6-tetraethyl-4-methoxy-piperidin (83)

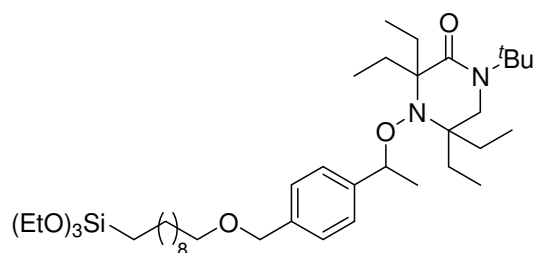


Gemäß **AAV 4** wurde Dec-9-en-1-ol (2.37 g, 15.2 mmol, 4.00 eq) mit NaH (610 mg, 15.2 mmol, 4.00 eq) und 1-[1-(4-iodomethyl-phenyl)-ethoxy]-2,2,6,6-tetraethyl-4-methoxy-piperidin^[136] (1.85 g, 3.80 mmol, 1.00 eq) umgesetzt. Nach

FC (Pentan:Et₂O, 70:1) wurde das Produkt **83** als farbloses Öl (0.580 g, 1.38 mmol, 36%) erhalten. IR (Film): 3690_w, 3677_m, 3649_w, 2972_{vs}, 2901_s, 1456_s, 1456_w, 1406_m, 1383_m, 1250_m, 1231_m, 1074_{vs}, 891_w, 879_w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.25-7.09 (*m*, 4H, Ar-H), 5.85-5.62 (*m*, 1H, CH₂=CH), 5.00-4.79 (*m*, 2H, CH₂=CH), 4.61 (*q*, *J* = 6.6 Hz, 1H, OCHCH₃), 4.41 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.38 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 3.34-3.17 (*m*, 4H, CHOCH₃, CHOCH₃), 2.25-1.38, 1.38-1.05, 1.05-0.92, 0.92-0.71, 0.71-0.47 (je *m*, 41H, 13×CH₂, 5×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 146.0 (C), 139.4 (CH), 137.3 (C), 127.5 (CH), 126.1 (CH), 114.3 (CH₂), 82.4 (CH), 73.0 (CH₂), 71.5 (CH), 70.7 (CH₂), 65.6 (C), 65.3 (C), 55.9 (C), 36.6 (CH₂), 36.1 (CH₂), 34.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.4 (CH₂), 26.4 (CH₂), 25.2 (CH₃), 10.4 (CH₃), 10.2 (CH₃), 8.5 (CH₃), 8.3s (CH₃). ESI-MS: 516 [M+H]⁺, 538 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 516.4411; gef.: 516.4407.

Anal. ber. für C₃₃H₅₇NO₃: C: 76.84, H: 11.14, N: 2.72; gef.: C: 76.69, H: 11.14, N: 2.61.

1-tert-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-4-{1-[4-(-(10-triethoxysilyl)-decyloxymethyl)phenyl]-ethoxy}piperazin-2-on (48)

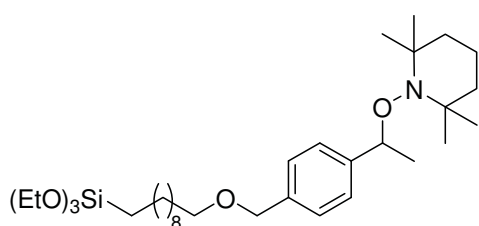


Olefin **46** (0.24 g, 0.43 mmol, 1.0 eq) und Triethoxysilan (71 μL, 0.39 mmol, 0.90 eq) wurden unter Argon-Schutzgas auf 40 °C erwärmt und *Karstedt*-Katalysator (**47**, 0.30 mL, 10 μmol, 1 mol%) wurde zugegeben. Nach 2 h Rühren wurden Cyclohexan und Propylen-

carbonat zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:Et₂O, 40:1→4:1) gereinigt und **47** als farbloses Öl (0.15 g, 0.21 mmol, 58% bezogen auf 84% Umsatz) erhalten. IR (Film): 2973_w, 2927_m, 1651_m, 1208_w, 1166_w, 1102_{vs}, 1077_{vs}, 956_m, 778_m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.34-7.16 (*m*, 4H, Ar-H), 4.74-4.59 (*m*, 1H, OCHCH₃), 4.47 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.79 (*q*, *J* = 7.0 Hz, 6H, SiOCH₂), 3.52-3.35 (*m*, 2H, OCH₂CH₂), 3.23-2.91 (*m*, 2H, NCH₂), 2.18-1.50, 1.47-1.13, 1.08-0.52 (*m*, 59H, 13×CH₂, 11×CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.2 (C), 173.0 (C), 143.7 (C), 143.5 (C),

138.2 (C), 137.8 (C), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 82.6 (CH), 73.7 (C), 73.3 (C), 72.8 (CH₂), 70.7 (CH₂), 70.6 (CH), 62.8 (C), 62.6 (C), 58.5 (CH₂), 57.2 (C), 47.2 (CH₂), 46.3 (CH₂), 34.8 (CH₂), 33.4 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.4 (CH₃), 26.9 (CH₂), 26.7 (CH₂), 26.4 (CH₂), 24.7 (CH₂), 23.3 (CH₃), 23.0 (CH₂), 22.2 (CH₃), 18.5 (CH₃), 11.8 (CH₃), 11.4 (CH₃), 10.6 (CH₂), 9.8 (CH₃), 9.5 (CH₃), 9.3 (CH₃), 8.4 (CH₃), 7.8 (CH₃).^[157] ESI-MS: 722 [M+H]⁺, 744 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 721.5545; gef.: 721.5552.

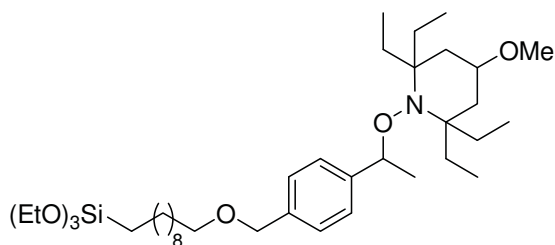
2,2,6,6-Tetramethyl-1- $\{1-[4-(10\text{-triethoxysilyl})\text{-decyloxymethylphenyl}]\text{-ethoxy}\}$ -piperidin (49)



Gemäß **AAV 5** wurde Olefin **82** (2.0 g, 4.7 mmol, 1.0 eq) in HSi(OEt)₃ (0.78 mL, 4.2 mmol, 0.90 eq) gelöst und auf 40 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit *Karstedt*-Katalysator (1.4 mL, 0.47 mmol, 1 mol%) versetzt. Cyclohexan und Propylencarbonat wurden zugegeben. Nach Phasentrennung und FC (Pentan:MTBE, 50:1→10:1) wurde das Produkt **49** als farbloses Öl (1.92 mg, 3.24 mmol, 78% bezogen auf 88% Umsatz) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[159] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.28-7.21 (*m*, 4H, Ar-H) 4.74, (*q*, 1H, *J* = 6.6 Hz, OCHCH₃), 4.44 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.78 (*q*, 6H, *J* = 7.0 Hz, SiOCH₂), 3.41 (*t*, 2H, *J* = 6.7 Hz, OCH₂CH₂), 1.63-0.88, 0.75-0.55 (je *m*, 48H, 12×CH₂, 8×CH₃). ESI-MS: 616 [M+Na]⁺, 594 [M+H]⁺. HRMS (ESI) ber. für [M+H]⁺: 594.4548; gef.: 594.4543.

2,2,6,6-Tetraethyl-4-methoxy-1- $\{1-[4-(10\text{-triethoxysilyl})\text{-decyloxy-methylphenyl}]\text{-ethoxy}\}$ -piperidin (50).

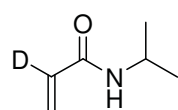


Gemäß **AAV 5** wurden Olefin **83** (516 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) und Triethoxysilan (167 μ L, 900 μ mol, 0.900 eq) auf 40 °C erhitzt und *Karstedt*-Katalysator (300 μ L, 10 mmol, 1 mol%) zugetropft. Cyclohexan und Propylencarbonat wurden zugegeben und die

Phasen getrennt. Reinigung des Rohprodukts mittels FC (Pentan:Et₂O, 40:1→5:1) lieferte **50** als farbloses Öl (0.25 g, 0.37 mmol, 46% bezogen auf 80% Umsatz). IR (Film): 3690_w, 3677_m, 3649_w, 2972_{vs}, 2901_s, 1456_s, 1406_m, 1383_m, 1250_m, 1231_m, 1074_{vs}, 891_w, 879_w. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 7.30-7.18 (*m*, 4H, Ar-H), 4.69 (*q*, *J* = 6.6 Hz, 1H, OCHCH₃), 4.48 (*s*, 2H, OCH₂Ar), 3.82 (*q*, *J* = 7.0 Hz, 6H, SiOCH₂CH₃), 3.45 (*t*, *J* = 6.7 Hz,

2H, SiO(CH₂CH₃)₃), 3.31-3.15 (*m*, 4H, CHOCH₃, CHOCH₃), 2.21-1.45, 1.45-1.14, 1.14-1.00, 0.96-0.48 (je *m*, 54H, 15×CH₂, 8×CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 294 K): δ = 145.8 (C), 137.0 (C), 127.4 (CH), 125.9 (CH), 82.2 (CH), 72.6 (CH₂), 71.5 (CH), 70.6 (CH₂), 65.4 (C), 65.1 (C), 58.3 (CH₂), 55.7 (CH₃), 36.3 (CH₂), 35.8 (CH₂), 33.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 27.3 (CH₂), 26.3 (CH₂), 22.8 (CH₂), 18.4 (CH₃), 10.4 (CH₃), 10.3 (CH₃), 10.0 (CH₃), 8.3 (CH₃), 8.1 (CH₃). ESI-MS: 681 [M+H]⁺, 703 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 680.5280; gef.: 680.5282. Anal. ber. für C₃₉H₇₃NO₆Si: C: 68.88, H: 10.82, N: 2.06; gef.: C: 68.83, H: 10.55, N: 2.28.

***N*-Isopropylacrylamid-*d*1 (32)**



N-Isopropylacrylamid (3.00 g, 26.5 mmol, 1.0 eq) wurde in D₂O (6 mL) in einem Mikrowellenreaktionsrohr gelöst. Es wurde DABCO (0.87 g, 8.0 mmol, 1.0 eq) zugegeben, das Gefäß fest verschraubt und für 1 h bei 150 °C unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit DCM (5×10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im RV entfernt. Das deuterierte Produkt **32** fiel als farbloser Feststoff (2.24 g, 19.6 mmol, 74%) an. Für Polymerisationsreaktionen wurde anschließend der Stabilisator durch Umkristallisieren in Pentan entfernt. Mp: 62-66 °C. IR (Film): 3281*m*, 2970*w*, 1656*s*, 1620*s*, 1547*vs*, 1554*m*, 1410*m*, 1386*w*, 1368*w*, 1305*w*, 1244*vs*, 1170*m*, 1130*w*, 986*m*, 961*s*, 808*m*, 708*s*, 664*m*. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.16 (*s*, 1H, CD=CH₂), 5.51 (*s*, 1H, CD=CH₂), 4.15-3.97 (*m*, 1H, CH(CH₃)₂), 1.11 (*d*, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 164.9 (C), 131.2 (CD), 125.7 (CH₂), 41.4 (CH), 22.7 (CH₃). ESI-MS: 115 [M+H]⁺, 137 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 115.0976; gef.: 115.0963.

7.5 Nitroxid vermittelte Polymerisation

7.5.1 NMP in Lösung

n-Butylacrylat- und Styrolpolymerisationen

Ein Schlenk-Druckrohr wurde mit einem Alkoxyamininitiator (1.0-0.03 mol%) und Styrol (1.0 mL, 9.7 mmol, 1.0 eq) bzw. Acrylat (1.0 ml, 6.9 mmol, 1.0 eq) befüllt. Die Lösungen wurden durch drei Gefrier-Auftau-Zyklen entgast und die Rohre unter Argon verschlossen. Die Polymerisationen wurden bei verschiedenen Temperaturen und für unterschiedliche Dauer durchgeführt. Die resultierende Lösung wurde auf RT abgekühlt und in DCM gelöst. Diese Lösung wurde in einen Kolben gegeben und das Lösungsmittel sowie das nicht umgesetzte Monomer im HV-Trockenschrank bei 60 °C während mindestens 14 h abgedampft. Der Umsatz sowie das theoretische Molekulargewicht wurden gravimetrisch bestimmt. Das experimentelle Molekulargewicht und der PDI wurden mittels GPC mit THF als Laufmittel bestimmt.

NIPAM Polymerisation

In einem fest verschließbaren Reaktionsgefäß wurden ein Alkoxyamininitiator (1.0-0.063 mol%) und NIPAM (201 mg, 1.79 mmol, 1.00 eq) oder NIPAM-*d*1 (204 mg, 1.79 mmol, 1.00 eq) in deuteriertem Benzol (1.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde durch Einleiten von Argon für 30 s entgast und das Reaktionsgefäß wurde fest verschlossen. Die Polymerisation wurde unter Argon bei 125 °C für unterschiedliche Dauer durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf RT abkühlen gelassen, in einer kleinen Menge deuteriertem Aceton gelöst, eine NMR Probe entnommen und das Polymer in Et₂O ausgefällt. Das Polymer wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Der Umsatz sowie das theoretische Molekulargewicht wurden gravimetrisch bestimmt. Das experimentelle Molekulargewicht und der PDI wurden mittels GPC mit LiBr (0.01M) in DMF als Laufmittel bestimmt.

Beweis des lebenden Charakters der NMP

Um den kontrollierten Charakter der NMP mit Alkoxyaminen **17-19** und **28** zu beweisen, wurde der Umsatz als Funktion der Zeit bzw. das Molekulargewicht als Funktion des Monomerverbrauchs aufgetragen. Um den lebenden Charakter der Polymerisation zu zeigen, wurde der Prozess mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Die Polymerisationen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt und nach 2.5 h gestoppt. Das Rohprodukt wurde mit hochaufgelöster ESI-TOF Massenspektrometrie (ESI-TOF) vermessen und mit

dem dazugehörigen simulierten Isotopenmuster für ein nitroxidterminiertes Oligomer verglichen. Durch eine Analyse mit der Simulationssoftware *PolyCalc* konnten die Länge des Polymers und der PDI bestimmt werden. Die Werte wurden mit den GPC-Messergebnissen verglichen. Das jeweilige Polymer wurde als Makroinitiator (1 mol%) zur Reinitiiierung von *n*-Butylacrylat- bzw. NIPAM-Polymerisationen (2.5 h) benutzt. Es wurden die gleichen Analysemethoden wie nach der ersten Polymerisation eingesetzt.

7.5.2 NMP an Oberflächen

Initiatorimmobilisierung an Siliziumwafern

Eine Lösung eines Oberflächeninitiators (**48**, **49** bzw. **50**) in Toluol (1.5 mL, 10mM) wurde zu frisch vorbereiteten Siliziumwafer gegeben. Während 3 Tage wurden die Wafer bei RT im verschlossenen Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre belassen. Die Substrate wurden aus der Lösung entfernt und gründlich mit DCM gespült. Entfernen von physisorbierten Alkoxyaminen erfolgte durch kontinuierliche Extraktion mit DCM während mindestens 14 h und Ultraschallbehandlung in DCM (5×5 min). Anschließend wurden die funktionalisierten Wafer im Argonstrom getrocknet.

Polymerisation an Siliziumoberflächen

Das jeweilige Alkoxyamin wurde in Styrol, Acrylat oder NIPAM/Benzol-*d6* gelöst. Die Styrol- und Acrylatansätze wurden mittels drei Gefrier-Auftau-Zyklen im Vakuum und der NIPAM-Ansatz durch Einleiten von Argon für 30 s entgast. Im Argongegenstrom wurde ein funktionalisierter Siliziumwafer in die Mischung gegeben. Die Polymerisation wurde während unterschiedlicher Dauer bei 105 °C bzw. 125 °C unter Argonatmosphäre im verschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt. Das gebildete Polymer wurde auf RT abgekühlt und behandelt wie oben beschrieben. Der Wafer wurde zunächst mit DCM abgespült und schließlich durch kontinuierliche Extraktion mit DCM während mindestens 14 h sowie im Ultraschallbad mit DCM (5×5 min) gereinigt. Die Vermessung und die Strukturierung der Polymerbürsten wurden mittels AFM-Messung vollzogen.

Initiatorimmobilisierung und Polymerisation an Silizium-Beads

10-15 µm große Silizium-Beads (granulär, mit Porengrößen von 90-120 nm) wurden mit Piranhalösung oxidiert, anschließend durch Zentrifugation gewaschen und sofort weiter eingesetzt. Eine Lösung eines Oberflächeninitiators **50** in absolutem Toluol (1.0 mL, 0.1M) wurde zu den Silizium-Beads (0200 mg) gegeben. Während 3 Tagen wurden die Beads bei

RT im verschlossenen Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre belassen. Die Beads wurden in ein Zentrifugationsröhrchen überführt und für 5 min so oft zentrifugiert (mindestens 5×) bis kein Alkoxyamin mehr in der überstehenden Lösung gravimetrisch nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurden die funktionalisierten Beads an der Luft getrocknet. Die Polymerisation an den Beads erfolgte mit Styrol und NIPAM wie in Lösung. Dafür wurden 100 mg Beads zu der Polymerisationslösung gegeben. Anschließend wurden die Beads durch Zentrifugation, wie oben beschrieben, gereinigt. Sie wurden dann mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und XPS-Messung analysiert.

7.6 Kinetische Studien der Alkoxyamine

Aktivierungsenergien der C-O-Bindungshomolyse E_a wurden mittels NMR-Spektroskopie nach einem kürzlich veröffentlichten Verfahren ermittelt.^[135] Das Alkoxyamin wurde in DMSO-*d*₆ oder *para*-Xylol-*d*₁₀ in Anwesenheit eines zehnfachen Überschusses an Thiophenol auf 80-100 °C im NMR-Röhrchen erhitzt. Durch die Reduktion des Thiols zum Dithian wurde das während der C-O-Bindungshomolyse erzeugte Nitroxid quantitativ zum Hydroxylamin umgesetzt. Das sekundäre Benzylradikal wurde durch Reduktion mit Thiophenol ebenfalls abgefangen und die Rückreaktion zum Alkoxyamin vollständig unterdrückt. Durch Auftragen der Abnahme eines ¹H-NMR-Signals des Alkoxyamins wurde k_d mittels der *Gleichung 6* bestimmt (siehe *Kapitel 3.4* und *9.2*). Daraus wurden die Aktivierungsenergien E_A nach *Gleichung 7* berechnet.

Um die Gleichgewichtskonstante K zu bestimmen wurden mehrere Polymerisationen von *n*-Butylacrylat durchgeführt. Es wurde 1 mol% des Alkoxyamins **17** in Anwesenheit von 0.5 mol% des entsprechenden freien Nitroxids **27** bei 105 °C für 8, 12, 14, 16, 20, 22 oder 24 h erhitzt. Die Umsätze wurden gravimetrisch bestimmt und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Durch Anwendung der *Gleichung 8* wurde K für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat von **17** berechnet: $K = 3.4 \times 10^{-12}$ M bei 105 °C. Für die Gleichgewichtskonstante K der Styrolpolymerisation bei 125 °C wurde 0.2 mol% von Alkoxyamin **17** in reinem Styrol für unterschiedliche Dauer erhitzt. Anschließend wurde eine Simulation mit dem Computerprogramm *PrestoSim* durchgeführt (siehe *Kapitel 3.4.2*). Es wurde ein K -Wert für die von **17** vermittelte Styrolpolymerisation bei 125 °C zwischen 3.8×10^{-10} M und 1.9×10^{-10} M bestimmt.

7.7 Synthese und Immobilisierung von Farbstoffderivaten

Darstellung von LRB-alkylsulfonylamid (AAV 6)

NEt₃ (2 eq) wurde zu einer Lösung der entsprechenden Aminverbindung (1 eq) und LRB-sulfonylchlorid (**53**) (1 eq) in DCM bei 0 °C getropft. Die Reaktionslösung wurde während 14 h bei RT gerührt. Die Lösungsmittel wurden im HV entfernt und das Produkt nach FC erhalten. Die Reinheit wurde mittels ¹H-NMR bestimmt.

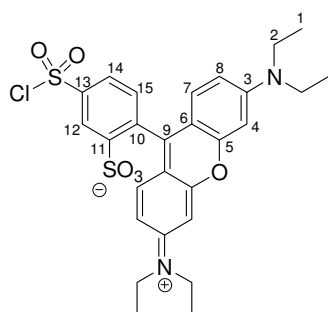
Darstellung von Bodipyderivaten (AAV 7)

Sofern von der Säure ausgegangen wurde, wurde diese (1 eq) in DCM gelöst und tropfenweise mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid (4 eq) bei 0 °C versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurde das entstandene Säurechlorid direkt weiter eingesetzt.

2,4-Dimethylpyrrol (2.2 eq) bzw. Pyrrol (4 eq) wurde zu einem gekauften oder zuvor hergestellten Säurechlorid (1 eq) in DCM gegeben und die Lösung wurde während 4 h unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen entstand eine dunkelrote Färbung. NEt₃ (4 eq) und BF₃·OEt₂ (6 eq) wurden bei RT zugegeben und es wurde über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl (*aq. sat.*) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im RV wurde ein schwarzes Öl erhalten. Dieses wurde durch FC gereinigt.

Auswertung zweidimensionaler-NMR- Daten von LRB-sulfonylchlorid (**53**)

Zur Referenzierung von LRB-Derivaten wurde die Strukturverbindung **53** vollständig mittels 2D (¹H, ¹H)- und (¹H, ¹³C)-NMR-Spektren charakterisiert.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 8.28-8.26 (*m*, 1H, Ar-H), 7.74 (*dd*, *J* = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (*br s*, 4H, Xan-H), 6.90 (*br s*, 2H, Xan-H), 3.69-3.59 (*m*, 8H, 4×NCH₂CH₃), 1.19 (*t*, *J* = 7.0 Hz, 12H, 4×NCH₂CH₃). COSY: 8.27/7.72, 7.72/7.17, 7.02/6.91, 3.62/1.19.

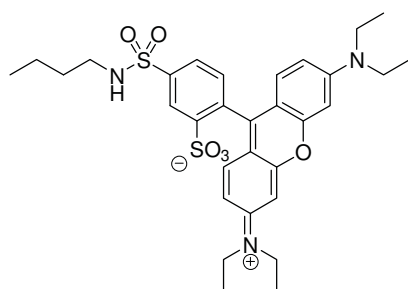
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 159.4 (C, 5/6), 157.3 (C, 5/6), 155.1 (C, 3), 148.9 (C, 11/13), 146.5 (C, 11/13), 132.9 (CH, 4/7/8), 129.3 (CH, 14/15), 129.2 (C, 10), 125.8 (CH, 14/15), 125.2 (CH, 12), 113.8 (CH, 4/7/8), 113.6 (C, 9), 95.4 (CH, 4/7/8), 45.4 (CH₂, 2), 12.4 (CH₃, 1).

GCOSY $\delta(^1\text{H})/\delta(^1\text{H}) = 8.27/7.74$ (12-H/14/15-H), $7.74/7.17$ (14/15-H/14/15-H), $7.02/6.91$ (4/7/8-H/4/7/8-H), $3.62/1.19$ (2-H/1-H).

GHSQC $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 8.27/125.2$ (12-CH), $7.74/125.8$ (14/15-CH), $7.17/129.3$ (14/15-CH), $7.02/132.9$ (4/7/8-CH), $7.02/113.8$ (4/7/8-CH), $6.90/95.4$ (4/7/8-CH), $3.62/45.4$ (2-C), $1.19/12.4$ (1-C).

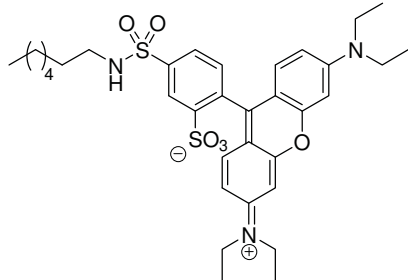
GHMBC $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 8.27/129.2$, 125.8 (12-H/14/15-C, 10-C), $7.74/129.2$, 125.2 (14/15-H/10-C, 12-C), $7.17/159.4$, 148.9 , 146.5 , 132.9 , 125.8 , 113.6 (14/15-H/ 5/6-C, 11/13-C, 11/13-C, 4/7/8-C, 14/15-C, 4/7/8-C), $7.02/159.4$, 157.3 , 155.1 , 129.3 , 113.8 , 95.4 (5/6-C, 5/6-C, 3-C, 14/15-C, 4/7/8-C, 4/7/8-C), $6.90/159.4$, 157.3 , 155.1 , 132.9 , 113.6 (4/7/8-H/5/6-C, 5/6-C, 3-C, 4/7/8-C, 4/7/8-C), $3.62/155.1$, 12.6 (2H/3-C, 1-C), $1.19/45.4$ (1H/2C).

LRB-sulfonbutylamid (**54**)

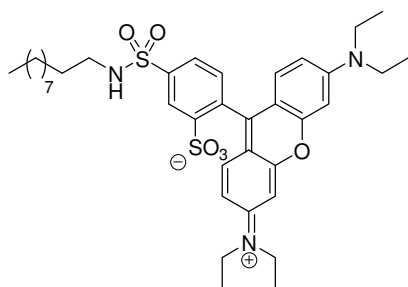


Gemäß AAV **6** wurde NEt_3 (0.05 mL, 0.34 mmol, 2.0 eq) zu einer Lösung aus *n*-Butylamin (0.05 g, 0.68 mmol, 1.0 eq), LRB-sulfonylchlorid (**53**, 0.10 g, 0.17 mmol, 1.0 eq) und DMAP (8.0 mg, 0.070 mmol, 0.20 eq) in DCM (1 mL) bei 0 °C zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (DCM:MeOH, 20:1→2:1) gereinigt und das Amid **54** als pink-schwarzer Feststoff (68 mg, 0.11 mmol,

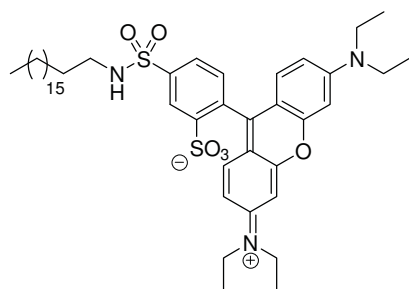
13%, Reinheit > 65%) erhalten. IR (Film): 3080 w , 2971 w , 2932 w , 2870 w , 1643 w , 1588 vs , 1526 w , 1481 m , 1416 s , 1341 m , 1275 s , 1179 vs , 1132 s , 1073 s , 1024 vs , 920 m , 820 m , 781 m . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta = 8.49$ -8.39 (m , 1H, Ar-H), 8.04-7.82 (m , 1H, Ar-H), 7.46 (d , $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.36-7.18 (m , 1H, Xan-H), 7.10-6.87 (m , 5H, Xan-H), 3.80-3.53 (m , 8H, 4 \times NCH $_2$ CH $_3$), 2.92-2.78 (m , 2H, NHCH $_2$), 1.86-1.00 (m , 16H, 2 \times CH $_2$ CH $_2$, 4 \times NCH $_2$ CH $_3$), 0.95-0.72 (m , 3H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta = 157.5$ (C, Xan), 157.1 (C, Xan), 155.0 (C, Xan), 148.0 (C, Ar), 141.7 (C, Ar), 132.9 (CH, Xan), 132.6 (CH, Ar), 130.5 (C, Ar), 126.4 (CH, Ar), 125.6 (CH, Ar), 113.6 (CH, Xan), 113.4 (C, Xan), 95.4 (CH, Xan), 45.2 (CH $_2$), 42.6 (CH $_2$), 31.3 (CH $_2$), 22.0 (CH $_2$), 13.9 (CH $_3$), 12.4 (CH $_3$). ESI-MS: 614 [M+H] $^+$, 636 [M+Na] $^+$, HRMS (ESI): ber. für [M+H] $^+$: 614.2353; gef.: 614.2336.

LRB-sulfonheptylamid (55)

Gemäß **AAV 6** wurde NEt_3 (0.05 mL, 0.34 mmol, 2.0 eq) zu einer Lösung aus *n*-Heptylamin (0.20 g, 0.17 mmol, 1.0 eq), LRB-sulfonylchlorid (**53**, 0.10 g, 0.17 mmol, 1.0 eq) und DMAP (8 mg, 7 mmol, 0.2 eq) in DCM (1 mL) bei 0 °C zugetropft. Das Amid **55** wurde nach FC (DCM:MeOH, 20:1→2:1) als pink-schwarzer Feststoff (32 mg, 47 μmol , 25%, Reinheit > 45%) erhalten. IR (Film): 3080 w , 2926 w , 2851 w , 1645 w , 1593 vs , 1522 m , 1417 s , 1350 s , 1277 m , 1208 s , 1180 s , 1130 s , 1074 m , 920 m , 855 w , 781 w . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 300 K): δ = 8.34-8.26 (*m*, 1H, Ar-H), 7.75 (*dd*, J = 7.8 Hz, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (*d*, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.10-6.82 (*m*, 6H, Xan-H), 3.80-3.52 (*m*, 8H, 4 \times NCH₂CH₃), 2.95-2.78 (*m*, 2H, NHCH₂), 1.61-0.70 (*m*, 25H, 5 \times CH₂CH₂, 4 \times NCH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 300 K): δ = 159.5 (C, Xan), 157.1 (C, Xan), 154.9 (C, Xan), 149.1 (C, Ar), 146.5 (C, Ar), 132.8 (CH, Xan), 128.7 (CH, Ar), 128.6 (C, Ar), 125.2 (CH, Ar), 125.1 (CH, Ar), 113.7 (CH, Xan), 113.4 (C, Xan), 95.2 (CH, Xan), 45.5 (CH₂), 42.64 (CH₂), 32.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.6 (CH₂), 26.0 (CH₂), 22.3 (CH₂), 12.3 (CH₃), 12.4 (CH₃). ESI-MS: 351 [M+2Na]²⁺, 656 [M+H]⁺, 678 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 656.2823; gef.: 656.2830.

LRB-sulfondecylamid (56)

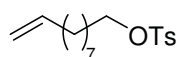
Gemäß **AAV 6** wurde NEt_3 (0.05 mL, 0.34 mmol, 2.0 eq) zu einer Lösung aus *n*-Decylamin (40 μL , 0.17 mmol, 1.0 eq), DMAP (8 mg, 7 mmol, 0.2 eq) und LRB-sulfonylchlorid (**53**, 0.10 g, 0.17 mmol, 1.0 eq) in DCM (1 mL) bei 0 °C getropft. Das Rohprodukt wurde mittels FC (DCM:MeOH, 20:1→2:1) gereinigt und das Amid **56** als pink-schwarzer Feststoff (20 mg, 29 μmol , 17%, Reinheit > 65%) erhalten. IR (Film): 2924 w , 2853 w , 1647 w , 1586 vs , 1507 s , 1417 s , 1337 vs , 1177 vs , 1130 s , 1072 s , 1030 s , 920 m , 822 m , 783 w . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): δ = 8.45-8.37 (*m*, 1H, Ar-H), 8.01 (*dd*, J = 7.8 Hz, 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (*d*, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.28-7.26 (*m*, 1H, Xan-H), 7.14-6.86 (*m*, 5H, Xan-H), 3.78-3.54 (*m*, 8H, 4 \times NCH₂CH₃), 2.89-2.82 (*m*, 2H, NHCH₂), 1.33-1.03 (*m*, 28H, 8 \times CH₂CH₂, 4 \times NCH₂CH₃), 0.83 (*t*, J = 7.1 Hz, 1.0 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): δ = 158.4 (C, Xan), 156.2 (C, Xan), 134.2 (CH, Xan), 133.8 (CH, Xan), 127.6 (CH, Ar), 114.8 (CH, Xan), 113.9 (C, Xan), 96.3 (CH, Xan), 46.5 (CH₂), 44.2 (CH₂), 32.5 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.1 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 27.2 (CH₂), 23.3 (CH₂), 14.5 (CH₃), 12.9 (CH₃). ESI-MS: 698 [M+H]⁺, 720 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+H]⁺: 698.3292; gef.: 698.3262.

LRB-sulfonooctadecylamid (57)

Gemäß **AAV 6** wurde *n*-Octadecanylamin (24 μg , 87 μmol , 1.0 eq) in DCM (1 mL) bei 0 °C gelöst. Es wurde LRB-sulfonylchlorid (**53**, 50 μg , 87 μmol , 1.0 eq) und DMAP (1 mg, 8 μmol , 0.1 eq) zugegeben. NEt_3 (25 μL , 0.17 mmol, 2.0 eq) wurde langsam zugetropft. Das Produkt **57** konnte nach FC (DCM:MeOH, 20:1→2:1) als pink-schwarzer Feststoff (14 mg, 17 μmol ,

20%, Reinheit > 73%) erhalten werden. IR (Film): 3080 w , 2922 w , 2851 w , 1648 w , 1595 vs , 1525 m , 1420 s , 1352 s , 1073 s , 1024 vs , 922 w , 862 w , 783 w . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 8.65 (*s*, 1H, Ar-H), 8.02-7.90 (*m*, 1H, Ar-H), 7.23 (*d*, J = 9.2 Hz, 3H, Ar-H, Xan-H), 6.85 (*dd*, J = 9.5 Hz, 1.7 Hz, 2H, Xan-H), 6.79-6.68 (*m*, 2H, Xan-H), 3.76-3.44 (*m*, 8H, 4 \times NCH₂CH₃), 3.09-2.92 (*m*, 2H, NHCH₂), 1.82-1.41, 1.41-0.99 (*m*, 44H, 16 \times CH₂CH₂, 4 \times NCH₂CH₃), 0.94-0.78 (je *m*, 3H, CH₂CH₂CH₃).

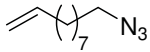
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 157.7 (C, Xan), 155.5 (C, Xan), 133.5 (C, Ar), 129.8 (C, Ar), 126.9 (CH, Ar), 114.1 (CH, Xan), 113.2 (C, Xan), 95.6 (CH, Xan), 45.8 (CH₂), 45.2 (CH₂), 43.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.1 (CH₂), 26.5 (CH₂), 22.6 (CH₂), 13.8 (CH₃), 12.2 (CH₃). ESI-MS: 832 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 823.4363; gef.: 832.4288.

4-Toluolsulfonsäure-9-decenylolester (84)

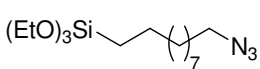
Dec-9-en-1-ol (10.0 mL, 55.7 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (100 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. NaH (2.68 g, 66.8 mmol, 1.20 eq) wurde zugegeben und 20 min gerührt. Anschließend wurde Tosylchlorid (12.7 g, 66.81 mmol, 1.20 eq) zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Es wurde mit Wasser (100 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM (3 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Trocknungsmittel abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am RV entfernt und das Produkt **84** nach FC (Pentan) als farbloses Öl (6.9 g, 54 mmol, 98%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[160]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.78 (*d*, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (*d*, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 5.88-5.70 (*m*, 1H, CH=CH₂), 5.04-4.87 (*m*, 2H, CH=CH₂), 3.64 (*t*, J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O), 2.44 (*s*, 3H, CH₃), 2.02 (*q*, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 1.69-1.55, 1.41-1.55 (je *m*, 12H, 6 \times CH₂). ESI-MS: 333 [M+Na]⁺, 643 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 333.1495; gef.: 333.1497.

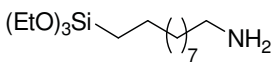
10-Azido-1-decen (58)

 Decenylsulfonsäureester **85** (16.9 g, 54.5 mmol, 1.00 eq) wurde in DMF (350 mL) gelöst und NaN₃ (11.7 g, 179 mmol, 3.30 eq) zugegeben. Es wurde über Nacht bei 70 °C gerührt und das Lösungsmittel im RV entfernt. Der Rückstand wurde mit EtOAc (200 mL) versetzt und mit Wasser (200 mL) und mit NaCl (*aq. sat.*, 200 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am RV entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan) gereinigt und das Produkt **58** als farbloses Öl (4.60 g, 25.5 mmol, 47%) erhalten. IR (Film): 2927_s, 2856_m, 2092_{vs}, 1260_m, 993_w, 909_s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.89-5.74 (*m*, 1H, CH=CH₂), 5.85-4.90 (*m*, 2H, CH=CH₂), 3.26 (*t*, *J* = 7.0 Hz, 2H, N₃CH₂), 2.02 (*q*, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.67-1.49 (*m*, 2H, CH₂), 1.43-1.21 (*m*, 10H, 5×CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 139.3 (CH), 114.4 (CH₂), 51.7 (CH₂), 34.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.0 (CH₂), 26.9 (CH₂).

(10-Azidodecyl)-triethylsilan (85)

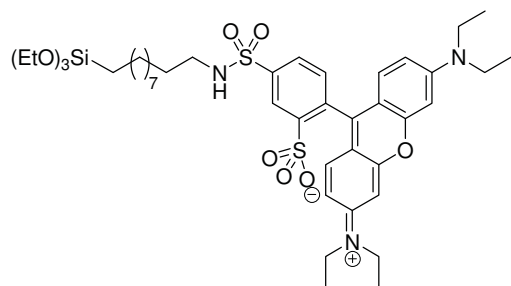
 Gemäß **AAV 5** wurden 10-Azidodec-1-en (**58**) (0.36 g, 2.0 mmol, 1.0 eq) und HSi(OEt)₃ (0.33 mL, 1.8 mmol, 0.90 eq) vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde der *Karstedt*-Katalysator (0.60 mL, 20 μmol, 0.01 eq) zugegeben. Cyclohexan (1.8 mL) und Propylencarbonat (1.8 mL) wurden zugegeben. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte das Produkt **85** als farbloses Öl (0.31 g, 0.90 mmol, 45%). IR (Film): 2926_s, 2856_m, 2093_s, 1290_w, 1255_w, 1166_m, 1103_{vs}, 1078_{vs}, 957_m, 911_w, 791_m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.77 (*q*, *J* = 7.0 Hz, 6H, SiO(CH₂CH₃)₃), 3.25 (*t*, *J* = 6.9 Hz, 2H, N₃CH₂), 1.62-1.48, 1.40-1.42 (je *m*, 25H, 8×CH₂, 3×CH₃), 0.62-0.52 (*m*, 2H, SiCH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 58.4 (CH₂), 51.6 (CH₂), 33.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.0 (CH₂), 26.9 (CH₂), 22.9 (CH₂), 18.4 (CH₃), 10.6 (CH₂). ESI-MS: 368 [M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 368.2340; gef.: 368.2344. Anal. ber. für C₁₆H₃₅N₃O₃Si: C 55.61, H 10.21, N 12.16; gef.: C 55.33, H 10.38, N : 11.93.

10-Triethoxysilaldecylamin (59)

 (10-Azidodecyl)-triethylsilan (**86**) (0.90 g, 2.61 mmol, 1.00 eq) wurde in Acetonitril (25 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Natriumiodid (3.52 g, 23.5 mmol, 9.00 eq) und FeCl₃ (0.63 g, 3.91 mmol, 1.50 eq) wurde 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im RV entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Es wurde mit Na₂S₂O₃ (*aq. sat.*, 20 mL), NaHCO₃ (*aq. sat.*, 20 mL) und NaCl (*aq. sat.*, 20 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des

Trocknungsmittels erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels am RV. Das farblose Öl **59** (0.62 g, 1.9 mmol, 73%) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.77$ (*q*, $J = 7.0$ Hz, 6H, SiOCH_2), 3.20 (*t*, $J = 6.9$ Hz, 2H, NH_2CH_2), 1.62-1.47, 1.42-1.08 (*m*, 25H, $8\times\text{CH}_2$, $3\times\text{CH}_3$), 0.63-0.52 (*m*, 2H, SiCH_2). ESI-MS: 320 $[\text{M}+\text{H}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$: 320.2615; gef.: 320.2620.

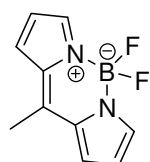
LRB-sulfon-10-triethoxysilanyldecylamid (**60**)



Gemäß **AAV 6** wurde 10-Triethoxysilanyldecylamin (**59**) (0.18 g, 0.17 mmol, 1.0 eq), LRB-sulfonylchlorid (**53**, 0.33 g, 0.58 mmol, 1.0 eq) und DMAP (4 mg, 14 μmol , 0.1 eq) in DCM (1 mL) bei 0 °C gelöst. NEt_3 (0.16 mL, 1.16 mmol, 2.0 eq) wurde zu der Lösung getropft. Das Produkt wurde nach FC (DCM:MeOH, 5:1)

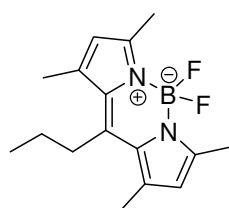
als pink-schwarzer Feststoff (23 mg, 27 μmol , 16%) erhalten. ESI-MS: 860 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 882 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 860.4004; gef.: 860.3953.

4,4-Difluoro-8-methyl-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen (**62**)



Gemäß **AAV 7** wurde Essigsäurechlorid (0.10 mL, 1.4 mmol, 1.00 eq) in DCM (15 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde Pyrrol (0.39 mL, 5.6 mmol, 4.0 eq) gegeben und während 4 h unter Rückfluss erhitzt. NEt_3 (0.97 mL, 7.0 mmol, 5.0 eq) und $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ (1.1 mL, 8.4 mmol, 8.4 eq) wurden bei RT zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:DCM, 1:1) gereinigt und Produkt **62** fiel als dunkelrot-schwarzer Feststoff (0.092 g, 0.45 mmol, 32%) an. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[161] Mp: 129 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.83$ (*s*, 2H, 2xCH), 7.28 (*d*, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH), 6.52 (*d*, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH), 2.61 (*s*, 3H, CH_3). ESI-MS: 229 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 435 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$. HRMS (ESI): ber. für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 229.0721; gef.: 229.0735.

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-propyl-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen (**63**)

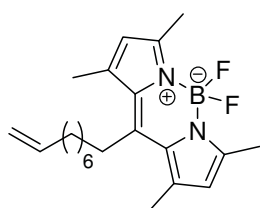


Gemäß **AAV 7** wurde Buttersäurechlorid (0.20 mL, 1.9 mmol, 1.00 eq) in DCM (60 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde 2,4-Dimethylpyrrol (0.43 mL, 4.20 mmol, 2.2 eq) gegeben und es wurde während 4 h unter Rückfluss erhitzt. NEt_3 (1.06 mL, 7.64 mmol, 4.00 eq) und $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ (1.45 mL, 11.5 mmol, 6.00 eq) wurden bei RT zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:DCM, 1:1) gereinigt und Produkt **63** fiel als dunkelrot-

schwarzer Feststoff (0.21 g, 0.71 mmol, 37%) an. Mp: 188 °C. IR (Film): 1574_s, 1414_m, 1393_s, 1359_w, 1264_m, 1198_w, 1117_s, 1063_{vs}, 1036_m, 954_w, 712_w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.02 (s, 2H, 2×CH), 3.00-2.79 (m, 2H, C-CH₂), 2.50 (s, 6H, 2×CH₃), 2.38 (s, 6H, 2×CH₃), 1.74-1.51 (m, 2H, CH₂), 1.17 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 154.0 (C), 146.6 (C), 140.6 (C), 131.7 (C), 121.8 (CH), 30.4 (CH₂), 25.5 (CH₂), 16.5 (CH₃), 14.8 (CH₃), 14.6 (CH₃).

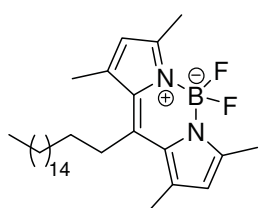
ESI-MS: 313 [M+Na]⁺, 603 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 313.1661; gef.: 313.1647.

4,4-Difluor-1,3,5,7-tetramethyl-8-nonenyl-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen (64)



Gemäß **AAV 7** wurde Dec-9-ensäure (1.0 mL, 5.4 mmol, 1.00 eq) in DCM (100 mL) gelöst und tropfenweise mit Oxalylchlorid (0.46 mL, 6.4 mmol, 4.0 eq) bei 0 °C versetzt. 2,4-Dimethylpyrrol (1.23 mL, 11.9 mmol, 2.2 eq) wurde zu der Reaktionsmischung gegeben und es wurde während 4 h unter Rückfluss erhitzt. NEt₃ (3.01 mL, 21.7 mmol, 4.0 eq) und BF₃×OEt₂ (4.13 mL, 32.6 mmol, 6.00 eq) wurden bei RT zugegeben. Das Rohprodukt wurde mittels FC (Pentan:DCM, 1:1) gereinigt und der Bodipyfarbstoff **64** fiel als dunkelrot-schwarzer Feststoff (0.482 g, 0.220 mmol, 24%) an. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[162] Mp: 121 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.03 (s, 2H, CH), 5.90-5.68 (m, 1H, CHCH₂), 5.05-4.86 (m, 2H, CH=CH₂), 2.98-2.83 (m, 2H, CCH₂), 2.50 (s, 6H, CH₃), 2.39 (s, 6H, CH₃), 2.09-1.94, 1.71-1.20 (je m, 14H, 7×CH₂). ESI-MS: 395 [M+Na]⁺, 767 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 395.2441, gef.: 395.2453.

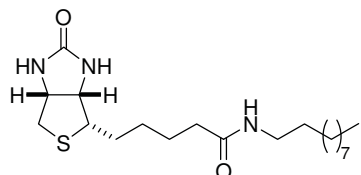
4,4-Difluor-1,3,5,7-tetramethyl-8-heptadec-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen (65)



Gemäß **AAV 7** wurde Octadecansäure (0.500 g, 1.60 mmol, 1.00 eq) in DCM (50 mL) gelöst und tropfenweise mit Thionylchlorid (0.46 mL, 6.4 mmol, 4.0 eq) bei 0 °C versetzt. 2,4-Dimethylpyrrol (0.36 mL, 3.5 mmol, 2.2 eq) in DCM (50 mL) wurde zu der Reaktionsmischung gegeben und anschließend während 4 h unter Rückfluss erhitzt. NEt₃ (0.87 mL, 6.4 mmol, 4.0 eq) und BF₃×OEt₂ (1.22 mL, 9.60 mmol, 6.00 eq) wurden zugegeben. Das Rohprodukt **65** wurde mittels FC (Pentan:DCM, 1:1) gereinigt. Das Produkt fiel als dunkelrot-schwarzer Feststoff (0.107 g, 0.220 mmol, 14%) an. Mp: 65 °C. IR (Film): 2958_m, 2920_m, 2852_w, 1726_{vs}, 1665_w, 1272_{vs}, 1122_s, 1073_s, 1040_w, 742_m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.02 (s, 2H, CH), 3.00-2.79 (m, 2H, CCH₂), 2.50 (s, 6H, CH₃), 2.38 (s, 6H, CH₃), 1.74-1.11 (m, 30H, 15×CH₂), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 153.9 (C), 147.0 (C), 140.5 (C), 131.7 (C),

121.7 (CH), 32.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.9 (CH₂), 16.5 (CH₃), 14.6 (CH₃), 14.3 (CH₃). ESI-MS: 509 [M+Na]⁺, 996 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 509.3849; gef.: 509.3843.

Biotin-decanamid (71)



(+)-Biotin (0.73 g, 3.00 mmol, 1.00 eq) und *n*-Decylamin (0.60 mL, 3.00 mmol, 1.00 eq) wurden in DCM (7 mL) gelöst. EDC (0.75 g, 3.90 mmol, 1.30 eq), NMM (0.76 mL, 6.90 mmol, 2.30 eq) und HOBt (0.53 g, 3.90 mmol, 1.30 eq) wurden zugegeben und die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden verd. HCl-Lsg. (*aq.*, 1M, 10 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM (3×10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO₃ (*aq. sat.*, 3×30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels am RV. Das Produkt **71** fiel nach FC (DCM) als farbloser Feststoff (1.09 g, 2.85 mmol, 95%) an. Mp: 189-191 °C. IR (Film): 3294_w, 2923_s, 2853_m, 1701_{vs}, 1640_s, 1548_m, 1461_m, 1323_w, 1266_w, 1244_w, 722_m, 601_m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.57-4.49 (*m*, 1H, CH), 4.39-4.29 (*m*, 1H, CH), 3.28-3.07 (*m*, 3H, SCH, NHCH₂), 2.96-2.72 (*m*, 2H, SCH₂), 2.59 (*s*, 2H, CH₂), 2.27 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 2H, COCH₂), 1.87-1.37, 1.35-1.16 (je *m*, 20H, 10×CH₂), 0.86 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 174.0 (C), 164.1 (C), 61.5 (CH), 59.7 (CH), 55.1 (CH₂), 39.3 (CH₂), 38.7(CH₂), 35.1(CH₂), 31.2 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.6 (CH₂), 27.9 (CH₂), 27.6 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.1 (CH₂), 21.9(CH₂), 12.8 (CH₃). ESI-MS: 384 [M+H]⁺, 406 [M+Na]⁺, 768 [2M+H]⁺, 790 [2M+Na]⁺. HRMS (ESI): ber. für [M+Na]⁺: 406.2499; gef.: 406.2493.

Immobilisierung von Farbstoffen und Phospholipiden

Ein mit Polymerbürsten derivatisierter Siliziumwafer wurde in ein geschlossenes Gefäß gegeben und der korrespondierende Farbstoff, gelöst in DCM bzw. DMSO (nur **57**) (→ 0.1mM) wurde zugesetzt. Phospholipide **69** und **70** wurden in DCM gelöst und die Mischung während 3 Tagen bei RT stehengelassen. Anschließend erfolgte die Reinigung der Oberflächen im Ultraschallbad in DCM (5×5 min) und mit ultrareinem Wasser (1×5 min).

Simultane Immobilisierung von LRB-Derivat **53** und Bodipyderivat **65**

Ein mit Polymerbürsten derivatisierter Siliziumwafer wurde in ein geschlossenes Gefäß gegeben und Farbstoffe **53** und **65**, gelöst in trockenem DCM (→ 0.1mM), wurden zu-

gesetzt. Die Mischung wurde 3 Tage bei RT stengelassen und die Oberflächen danach im Ultraschallbad in DCM (5×5 min) und mit ultrareinem Wasser (1×5 min) gewaschen.

Immobilisierung von Biotin und Streptavidin

Ein Siliziumwafer mit angeknüpften Polystyrolbürsten wurde in ein geschlossenes Gefäß gelegt und Biotin, bzw. Biotinderivat **71**, gelöst in ultrareinem Wasser (\rightarrow 0.1mM), wurde zugegeben. Die Mischung wurde während 3 Tagen bei RT stehen gelassen und die Oberflächen im Ultraschallbad in ultrareinem Wasser (5×5 min) und in DCM (1×5 min) gewaschen. Anschließend wurde *Oyster-488*-markiertes Streptavidin in PBS-Puffer zugesetzt und für 1 Tag bei RT stengelassen. Die Oberflächen wurden, wie oben beschrieben, nochmals gereinigt.

Darstellung von Blockcopolymeren

Eine Lösung des Initiators ohne Triethoxysilananker (**46**) in DCM (1.5 mL, 10mm) wurde zu einem mit Polystyrol beschichteten und strukturierten Wafer gegeben. Während 3 Tagen wurde der Wafer bei RT im verschlossenen Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre belassen. Das Substrat wurde aus der Lösung genommen und gründlich mit DCM gespült. Entfernen von physisorbierten Alkoxyaminen erfolgte durch Ultraschallbehandlung in DCM (10×5 min). Anschließend wurde der Wafer in Styrol (1 mL, 8.7 mmol, 1 eq) mit Initiator **9** (0.2 mol%) bzw. Acrylat (1 mL, 6.9 mmol, 1 eq) mit Initiator **17** (0.2 mol%) gegeben und die Polymerisation, wie in *Abschnitt 7.5.2* beschrieben, durchgeführt. Die Wafer wurden gereinigt und vermessen. Als Vergleichsexperimente wurden die Versuche ohne die Zugabe des Initiators **46** durchgeführt.

Tabelle 14: Polymerisation von *n*-Butylacrylat auf Polystyrolbürsten, 0.2 % externer Initiator **17**, 24 h, 105 °C.

Eintrag	Oberflächen-Initiator	Externer Initiator	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_{n,exp}$ [g/mol]	Höhe vorher [nm]	Höhe nachher [nm]	Höhe 1. Kratzer nachher	PDI	Umsatz [%]
1	49	17	36400	146000	9.5	35	5	1.51	57
2	-	17	25000	27500	13	24	1	1.37	39

Tabelle 15: Polymerisation von Styrol auf Polystyrolbürsten, 0.2 % externer Initiator **9**, 24 h, 125 °C.

Eintrag	Oberflächen-Initiator	Externer Initiator	$M_{n,th}$ [g/mol]	$M_{n,exp}$ [g/mol]	Höhe vorher [nm]	Höhe nachher [nm]	Höhe 1. Kratzer nachher	PDI	Umsatz [%]
1	49	29	31100	29100	17.5	27.0	5	1.23	60
2	-	29	27000	28800	11.0	30	5	1.24	39

8 LITERATUR

- 1 B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 207.
- 2 L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Chemistry*, Cambridge: RSC, **2000**.
- 3 J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Weinheim, VCH, 1995.
- 4 H. Staudinger, *Chem. Ber.* **1924**, *57*, 1203.
- 5 T. Schulte, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2004**.
- 6 M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- 7 (a) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921. (b) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689. (c) N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270. (d) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120.
- 8 (a) C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365. (b) E. Rizzardo, J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, S. H. Thang in *Controlled/Living Radical Polymerization*; K. Matyjaszewski, Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, DC, **2000**; S. 278. (c) A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653. (d) C. Barner-Kowollik, S. Perrier, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5715. (e) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133.
- 9 G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936.
- 10 (a) S. Yamago, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1. (b) S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304. (c) Y. Kwak, M. Tezuka, A. Goto, T. Fukuda, S. Yamago, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881.
- 11 T. C. Chung, W. Janvikul, H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 705.
- 12 (a) B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943. (b) H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2757 und darin zitierte Literatur. (c) R. Poli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5058.
- 13 (a) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661. (b) V. Sciannone, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104.
- 14 B. Tieke, *Macromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim, **1997**.

- 15 G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909.
- 16 D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Caciolini, in *Eur. Pat. Appl.*, (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Australia). EP, **1985**, S. 63 ff.
- 17 (a) H. Fischer, *J. A. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925. (b) H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581.
- 18 B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2938.
- 19 (a) M. K. Georges, R. P. N. Vergein, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987. (b) M. K. Georges, R. P. N. Vergein, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5316. (c) M. K. Georges, R. P. N. Vergein, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromol. Symp.* **1994**, *88*, 89. (d) M. K. Georges, R. P. N. Vergein, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228.
- 20 (a) C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245. (b) E. Malmstrom, R. D. Miller, C. J. Hawker, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15225. (c) W. Devonport, L. Michalak, E. Malmstrom, M. Mate, B. Kurdi, C. J. Hawker, G. G. Barclay, R. Sinta, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1929. (d) C. J. Hawker, *Accounts Chem. Res.* **1997**, *30*, 373.
- 21 C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- 22 (a) A. Goto, T. Terauchi, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 673. (b) T. Fukuda, A. Goto, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 683. (c) W. G. Skene, S. T. Belt, T. J. Conolly, P. Hahn, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9103. (d) K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, T. Fukuda, M. Goto, K. Kobayashi, T. Akaike, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1064. (e) S. A. F. Bon, G. Chambard, A. L. German, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8269. (f) A. Goto, T. Fukuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2138. (g) H. Fischer, M. Souaille, *Chimia* **2001**, *55*, 109. (h) S. Marque, C. LeMercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403. (i) E. Drockenmuller, J.-M. Catala, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2461. (j) D. Bertin, F. Chauvin, S. Marque, P. Tordo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3790. (k) C. LeMercier, S. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gigmes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fischer, P. Tordo, *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 225. (l) M. F. Cunningham, K. Tortosa, M. Lin, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2828. (m) S. P. Cresidio, F. Aldabbagh, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. H. Thang, C. Zayas-Holdsworth, P. B. Zetterlund, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1232. (n) S. Blomberg, S. Ostberg, E. Harth, A. W. Bosman, B. Van Horn, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1309. (o) P. Dervan,

- F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 327. (p) R. Braslau, G. O'Bryan, A. Nilsen, J. Henise, T. Thongpaisanwong, E. Murphy, L. Mueller, J. Ruehl, *Synthesis* **2005**, 1496.
- (q) O. Lagrille, N. R. Cameron, P. A. Lovell, R. Blanchard, A. E. Goeta, R. Koch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1926.
- (r) G. O'Bryan, A. Nilsen, R. Braslau, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7848.
- (s) A. Debuigne, D. Chan-Seng, L. Li, G. K. Hamer, M. K. Georges, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6224. (t) M. A. Mannan, A. Ichikawa, Y. Miura, *Polymer* **2007**, *48*, 743.
- 23 C. Wetter, J. Gierlich, C. Knoop, C. Müller, T. Schulte, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1156.
- 24 (a) T. Schulte, K. O. Siegenthaler, H. Luftmann, M. Letzel, A. Studer, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6833. (b) C.-C. Chang, A. Studer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4062.
- 25 C. Knoop, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.
- 26 D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904.
- 27 D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *122*, 5929.
- 28 (a) D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105.
(b) D. Jurgens, A. Greiner, R. Stutzle, A. Habenicht, E. T. Slighte, M. K. Oberthaler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 237402.1. (c) T. C. Ulbricht, D. Makarov, G. Hu, I. L. Guhr, D. Suess, T. Schrefl, M. Albrecht, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 077202.1.
(d) C. Q. Sun, *Prog. Solid State Chem.* **2007**, *35*, 1.
- 29 Y. Liu, L. Mu, B. Liu, J. Kong, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2622.
- 30 W. J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3505.
- 31 Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1.
- 32 (a) M. Van der Waarden, *J. Colloid Sci.* **1950**, *5*, 535. (b) M. Van der Waarden, *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 443. (c) E. L. Mackor, *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 492.
(d) E. L. Mackor, J. H. van der Waals, *J. Colloid Sci.* **1952**, *7*, 535.
(e) E. J. Clayfield, E. C. Lumb, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *22*, 269.
(f) E. J. Clayfield, E. C. Lumb, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *22*, 285.
- 33 B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677.
- 34 (a) P. Krenkler, R. Laible, K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* **1976**, *53*, 101.
(b) R. Zajac, A. Chakrabarti, *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 6536. (c) K. Bridger, B. Vincent, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1017. (d) O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592. (f) O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.

- 35 P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russel, C. Hawker, *Science* **1997**, 275, 1458.
- 36 S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14.
- 37 O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, 31, 592.
- 38 M. D. K. Ingall, C. H. Honeyman, J. V. Mercure, P. A. Bianconi, R. R. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1016.
- 39 W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T. J. McCarthy, *Langmuir* **1999**, 15, 3395.
- 40 M. Husemann, D. Mecerreyes, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, N. L. Abbott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 647.
- 41 O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8766.
- 42 C. Gurtner, A. W. Wun, M. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1966.
- 43 R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.
- 44 (a) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921. (b) J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 1043. (c) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- 45 (a) S. G. Boyes, A. M. Granville, M. Baum, B. Akgun, B. K. Mirous, W. J. Brittain, *Surf. Sci.* **2004**, 570, 1. (b) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379.
- 46 M. Husseman, E. E. Malmström, M. Mc Namara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russel, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, 32, 1424.
- 47 J. Parvole, L. Billon, J. P. Montfort, *Polym. Int.* **2002**, 51, 1111.
- 48 M. Steenackers, A. Küller, S. Stoycheva, M. Grunze, R. Jordan, *Langmuir* **2009**, 25, 2225.
- 49 M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1615.
- 50 M. K. Brinks, A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**,
DOI: 10.1002/marc.200800720.
- 51 H. E. Canavan, X. Cheng, D. J. Graham, B. D. Ratner, D. G. Castner, *Langmuir* **2005**, 21, 1949.
- 52 X. Zhu, C. Yan, F. M. Winnik, D. Leckband, *Langmuir* **2007**, 23, 162.
- 53 (a) E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, 24, 140. (b) V. A. Baulin, E. B. Zhulina, A. Halperin, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 10977. (c) V. A. Baulin, A. Halperin, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, 12, 549.
- 54 (a) E. B. Zhulina, O. V. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, 24, 140. (b) T. M. Birshtein, V. Amoskov, A. Mercurieva, V. Pryamitsyn, *Macromol. Symp.* **1977**, 113, 151. (c) I. Szleifer, M. A. Cargano, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, 94, 165.

- 55 S. Balamurugan, S. Mendez, S. S. Balamurugan, M. J. O'Brien II, G. P. López, *Langmuir* **2003**, *19*, 2545.
- 56 N. Ishida, S. Biggs, *Langmuir* **2007**, *23*, 11083.
- 57 (a) H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, S. S. Balamurugan, G. P. Lopez, S. Satija, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1994. (b) H. Yim, M. S. Kent, D. L. Huber, S. Satija, J. Majewski, G. S. Smith, *Macromolecules* **2003**, *26*, 5244.
- 58 K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, D. E. Leckband, *Langmuir* **2006**, *22*, 4259.
- 59 Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 827.
- 60 D. Li, Q. He, Y. Cui, K. Wang, X. Zhang, L. Li, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2224.
- 61 E. Wischerhoff, K. Uhlig, A. Langenau, H. G. Börner, A. Lashewsky, C. Duschl, J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5749.
- 62 E. M. Benetti, H. J. Chung, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 411.
- 63 X. Wang, X. Xiao, X. Wang, J. Zhou, L. Li, J. Xu, B. Guo, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 828.
- 64 J. C. Rodríguez-Cabello, S. Prieto, J. Reguera, F. J. Arias, A. Ribeiro, *J. Biomaterials Sci., Polymer Ed.* **2007**, *18*, 269.
- 65 A. S. Blawas, W. M. Reichert, *Biomaterials* **1998**, *19*, 595.
- 66 M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Trends Biotechnol.* **1995**, *13*, 228.
- 67 D. J. Beebe, J. S. Moore, X. Yu, R. H. Liu, M. L. Kraft, B. H. Jo, C. Devadoss, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 13488.
- 68 (a) R. R. Bhat, B. N. Chaney, J. Rowley, A. Liebmann-Vinson, J. Genzer, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2802. (b) L. Andruzzi, W. Senaratne, A. Hexemer, E. D. Sheets, B. Ilic, E. J. Kramer, B. Baird, C. K. Ober, *Langmuir* **2005**, *21*, 2495.
- 69 (a) J. L. Charest, M. T. Eliason, A. J. García, W. P. King, *Biomaterials* **2006**, *27*, 2487. (b) S. Lenhert, A. Sesma, M. Hirtz, L. F. Chi, H. Fuchs, H. P. Wiesmann, A. E. Osbourn, B. M. Moerschbacher, *Langmuir* **2007**, *23*, 10216.
- 70 M. Motorov, S. Minko, K. J. Eichhorn, M. Nitschke, F. Simon, M. Stamm, *Langmuir* **2003**, *19*, 8077.
- 71 R. C. Dunn, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2891.
- 72 Z. Nie, E. Kumacheva, *Nature Materials* **2008**, *7*, 277.
- 73 R. E. Ducker und G. J. Legget, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 392.
- 74 O. Prucker, M. Schimmel, G. Tovar, W. Knoll, J. Rühle, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1073.
- 75 F. Zhou, L. Jiang, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1979.
- 76 (a) U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Golzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 559. (b) U. Schmelmer, A. Paul, A. Küller, M. Steenackers, A. Ulman, M. Grunze, A. Gölzhäuser, R. Jordan, *Small*

- 2007, 3, 459. (c) M. Steenackers, A. Küller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan, *Small* **2007**, 3, 1764.
- 77 E. Menard, M. A. Meitl, Y. G. Sun, J. U. Park, D. J. L. Shir, Y. S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1117.
- 78 S. J. Ahn, M. Kaholek, W. K. Lee, B. LaMattina, T.H. LaBean, S. Zauscher, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2141.
- 79 Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 551.
- 80 K. J. Guo, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 495.
- 81 (a) D. M. Jones, J. R. Smith, W. T. S. Huck, C. Alexander, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1130. (b) K. D. Dronavajjala, R. Rajagopalan, S. Uppili, A. Sen, D. L. Allara, H. C. Foley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13040.
- 82 (a) T. W. Odom, J. C. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2002**, 18, 5314. (b) H. W. Li, B. V. O. Muir, G. Fichet, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2003**, 19, 1963.
- 83 J. P. Renault, A. Vernard, A. Bietsch, B. Michel, H. R. Bosshard, E. Delamarche, M. Kreiter, B. Hecht, U. P. Wild, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 703.
- 84 G. Csucs, T. Kunzler, K. Feldmann, F. Robin, N. D. Spencer, *Langmuir* **2003**, 19, 6104.
- 85 Y. Liu, V. Klep, I. Luzinov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8106.
- 86 (a) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 283, 661. (b) D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 30.
- 87 R. D. Piner, C. A. Mirkin, *Langmuir* **1997**, 13, 6864.
- 88 (a) J. H. Lim, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1474. (b) B. Rosner, T. Duenes, D. Banerjee, R. Shile, N. Amro, J. Rendlen, *Smart Mater. Struct.* **2006**, 15, 124.
- 89 K. Salaita, Y. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 43, 7220.
- 90 A. B. Braunschweig, A. J. Senesi, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 922.
- 91 R. Maou, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 725. (b) R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 424.
- 92 R. Szoszkiewicz, T. Okada, S. C. Jones, T. D. Li, W. P. King, S. R. Marder, E. Riedo, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1064.
- 93 M. Kaholek, W.-K. Lee, S.-J. Ahn, H. Ma, K. C. Caster, B. LaMattina, S. Zauscher, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3688.
- 94 M. Wendel, S. Kuhn, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, M. Holland, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 1775.
- 95 D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, 344, 524.
- 96 M. F. Crommte, C. P. Lutz, D. M. Eigler, E. J. Heller, *Physica D* **1995**, 83, 98.

- 97 (a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848. (b) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.
- 98 S. Xu, S. Miller, P. E. Laibinis, G. Y. Liu, *Langmuir* **1999**, 15, 7244.
- 99 D. Wouters, S. Hoepfener, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1762.
- 100 S. Liu, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1055.
- 101 S. Liu, R. Maou, J. Sabif, *Nano Lett.* **2004**, 4, 845.
- 102 H. Mizuno, J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17656.
- 103 L. M. Granhag, J. A. Finlay, P. R. Jonsson, J. A. Callow, M. E. Callow, *Biofouling* **2004**, 20, 117.
- 104 (a) S. Valkama, H. Kosonen, J. Ruokolainen, T. Haatainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. T. Brinke, O. Ikkala, *Nature Mater.* **2004**, 3, 872. (b) M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Tuberfield, *Nature* **2000**, 404, 53.
- 105 (a) T. Shimoda, K. Morii, S. Seki, H. Kiguchi, *Mater. Res. Soc. Bull.* **2003**, 28, 821. (b) C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H.-C. Kim, Y. Zhang, *IBM J. Res. Dev.* **2007**, 51, 605. (c) T. B. Singh, N. S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 199.
- 106 P. M. Mendes, C. L. Yeung, J. A. Preece, *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, 2, 373.
- 107 S. R. Coyer, A. J. Garcia, E. Delamarce, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6837.
- 108 (a) D. C. Chow, W. K. Lee, S. Zauscher, A. Chilkoti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14122. (b) D. C. Chow, A. Chilkoti, *Langmuir* **2007**, 23, 11712.
- 109 Z. Gu, S. Huang, Y. Cheng, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 970.
- 110 G. Csucs, T. Kunzler, K. Feldman, F. Robin, N. D. Spencer, *Langmuir* **2003**, 19, 6104.
- 111 H. Lee, J. Rho, P. B. Messersmith, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 431.
- 112 (a) M. Kaholek, W. K. Lee, B. LaMatiina, K. C. Caster, S. Zauscher, *Nano Lett.* **2004**, 4, 373. (b) J. E. Headrick, M. Armstrong, J. Cratty, S. Hammond, B. A. Sheriff, C. L. Berrie, *Langmuir* **2005**, 21, 4117. (c) I. A. Banerjee, L. Yu, R. I. MacCuspie, H. Matsui, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2437. (d) N. Nuraje, I. A. Banerjee, R. I. MacCuspie, L. Yu, H. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 26, 8088.
- 113 J. R. Kenseth, J. A. Harnisch, V. W. Jones, M. D. Porter, *Langmuir* **2001**, 17, 4105.
- 114 M. Z. Liu, N. A. Amr, C. S. Chow, G. Y. Liu, *Nano Lett.* **2002**, 2, 863.
- 115 J. A. Bardecker, A. Afzali, G. S. Tulevski, T. Graham, J. B. Hannon, Al. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7226.
- 116 (a) S. R. Khetani, S. N. Bhatia, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2006**, 17, 524. (b) R. Langer, D. A. Tirrell, *Nature* **2004**, 428, 487. (c) U. Hersel, C. Dahmen, H. Kessler, *Biomaterials* **2003**, 24, 4385.

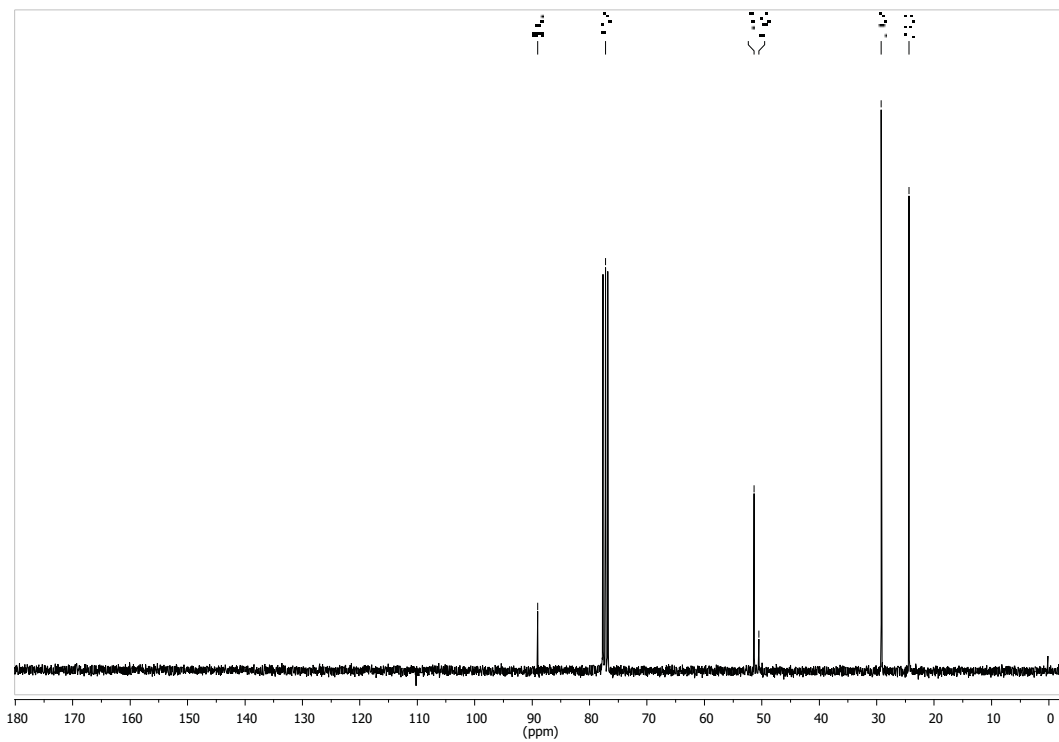
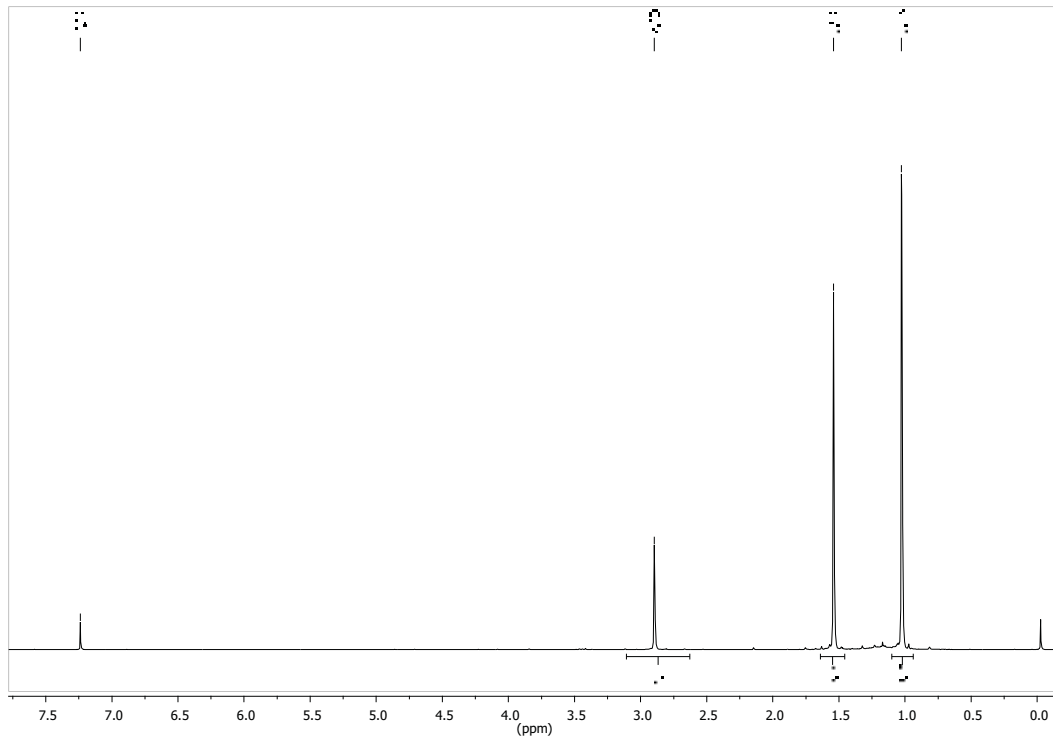
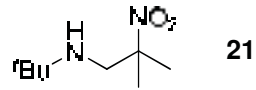
- 117 (a) N. Soh, *Sensors* **2008**, *8*, 1004. (b) B. N. G. Giepmans, S. R. Adams, M. H. Ellisman, R. Y. Tsien, *Science* **2006**, *312*, 217. (c) I. Chen, A. Y. Ting, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 35.
- 118 T. L. Halo, J. Appelbaum, E. M. Hobert, D. M. Balkin, A. Schepartz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 438.
- 119 J. F. Hainfeld, W. Liu, C. M. R. Halsey, P. Freimuth, R. D. Powell, *J. Struct. Biol.* **1999**, *127*, 185.
- 120 J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *Nature Chemical Biology* **2005**, *1*, 13.
- 121 (a) S. Marque, J. Sobek, H. Fischer, A. Kramer, P. Nesvadba, W. Wunderlich, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3440. (b) P. Nesvadba, A. Kramer, M.-O. Zink, *Heterocyclic Alkoxyamines as Regulators in Controlled Radical Polymerization Processes*, US Patent 6,479,608, Nov. 12, 2002. (c) P. Nesvadba, A. Kramer, L. Bugnon, *Alkoxy-amines Containing a Radically Polymerizable Group*, WO 2005/118651 A1.
- 122 G. Bargellini, *Gass. Chim. Ital.* **1906**, *36*, 329.
- 123 (a) J. T. Lai, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 754. (b) J. T. Lai, *Synthesis* **1981**, 40. (c) J. T. Lai, *Synthesis* **1984**, 122. (d) J. T. Lai, *Synthesis* **1984**, 124.
- 124 K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955.
- 125 N. Soma, T. Kurumada, H. Brunetti, J. Rody, German Patent DE 2623464.
- 126 C.-C. Chang, K. O. Siegenthaler, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 2200.
- 127 P. Nesvadba, L. Bugnon, R. Sift, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3332.
- 128 (a) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6133, (b) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289. (c) T. Kothe, H. Fischer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 4009. (d) G. Pan, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4921.
- 129 G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722.
- 130 H. W. Spiess, *Colloid & Polymer Sci.* **1983**, *261*, 193.
- 131 Y. Ono, T. Shikata, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10030.
- 132 H. W. Spiess, *Colloid & Polymer Sci.* **1983**, *261*, 193.
- 133 Automatisierte Quantifizierung mittels Internetanwendung Isotopica:
<https://coco.protein.osaka-u.ac.jp/isotopica>.
- 134 S. Kehr, H. Luftmann, *e-Polymers* **2007**, no. 010.
- 135 M. Edeleva, S. R. A. Marque, D. Bertin, D. Gimes, Y. Guillaneuf, S. V. Morozov, E. G. Bagryanskaya, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6828.
- 136 K. Molawi, A. Studer, *Chem. Comm.* **2007**, *48*, 5173.

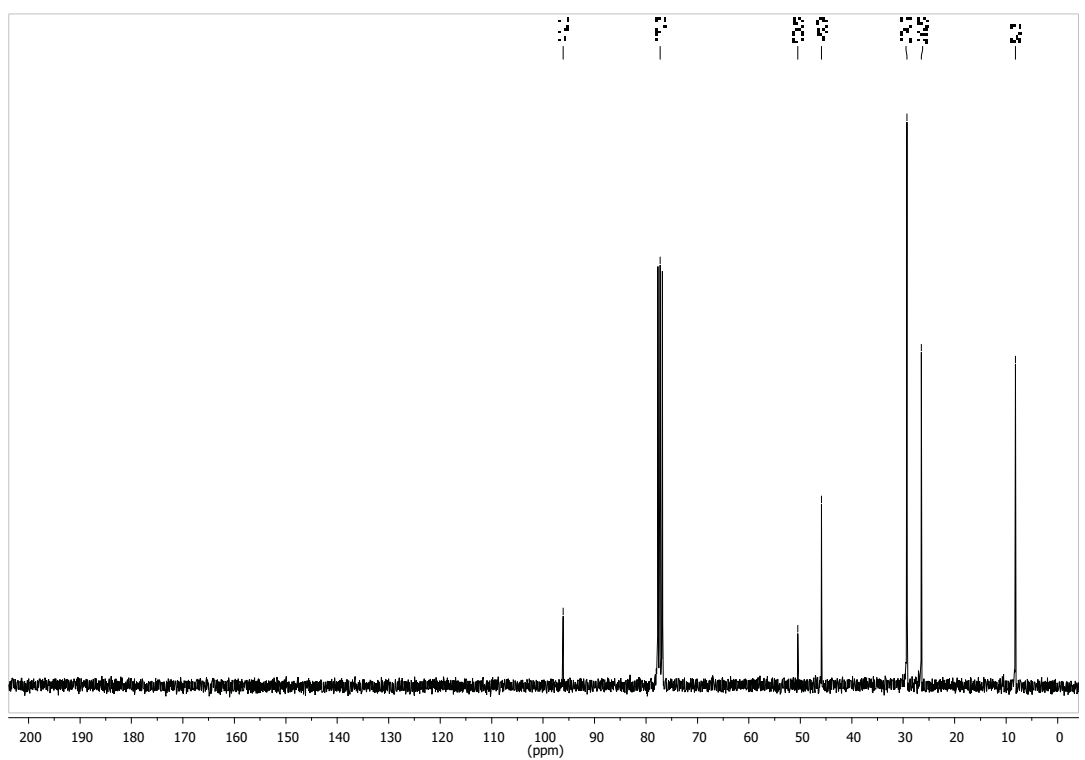
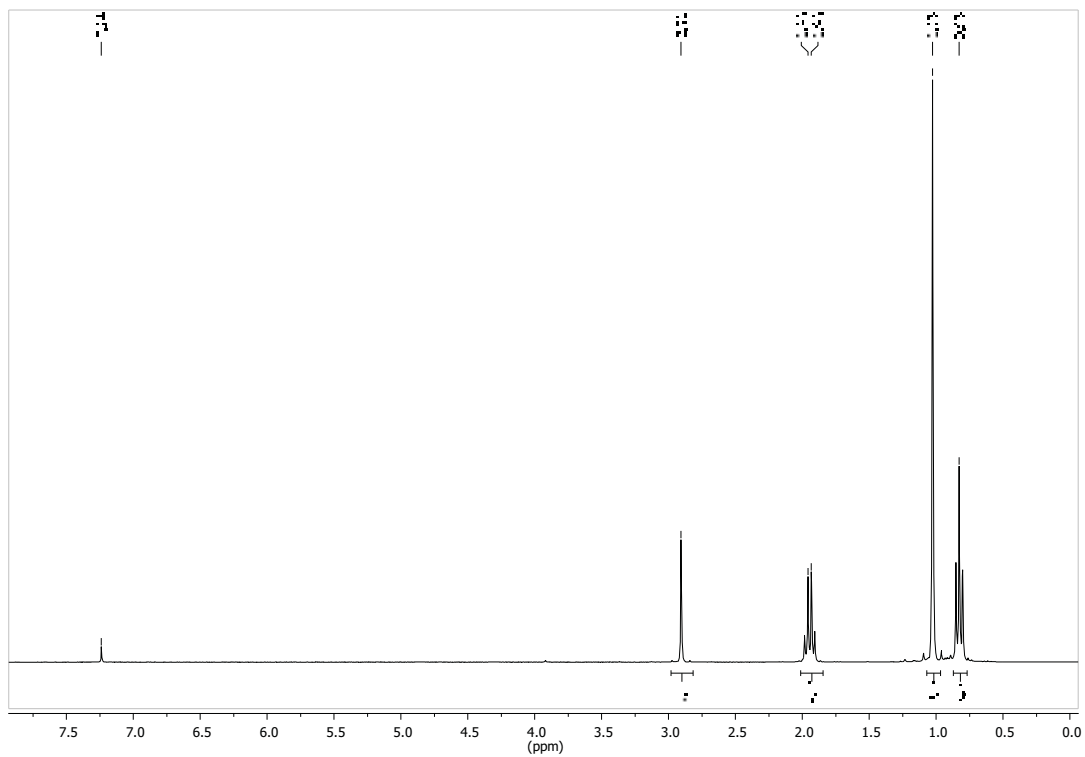
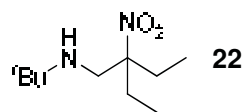
- 137 I. C. Wienhöfer, A. Studer, Md. T. Rahman, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2457.
- 138 S. Marque, H. Fischer, E. Baier, A. Studer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1146.
- 139 K. O. Siegenthaler, A. Studer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1347.
- 140 T. Schulte, C. A. Knoop, A. Studer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3342.
- 141 (a) P. Nesvadba, L. Bugnon, R. Sift, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3332. (b) A. Studer, K. Harms, C. Knoop, C. Müller, T. Schulte, *Macromolecules* **2004**, *37*, 27.
- 142 P. Lacroix-Demazes, J.-F. Lutz, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 662.
- 143 T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 151.
- 144 M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2002**, *35*, 248.
- 145 C. A. Knoop, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16327.
- 146 G. M. Day, O. T. Howell, M. R. Metzler, P. D. Woodgate, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 425.
- 147 J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2161.
- 148 J. Li, X. Chen, Y.-C. Chang, *Langmuir* **2005**, *21*, 9562.
- 149 (a) T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jian, D. Zhu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 361. (b) Q. He, A. Küller, M. Grunze, J. Li, *Langmuir* **2007**, *23*, 3981.
- 150 M. K. Brinks, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- 151 S. N. Smith, R. P. Steer, *J. Photochemistry and Photobiol. A: Chem.* **2001**, *139*, 151.
- 152 S. Turgman-Cohen, M. B. Smith, D. A. Fischer, P. K. Kilpatrick, J. Genzer, *Langmuir* **2009**, *25*, 6260.
- 153 J. M. de la Fuente, A. Andar, N. Gadegaard, C. C. Berry, P. Kingshott, M. O. Riehe, *Langmuir* **2006**, *22*, 5528.
- 154 Y. Wang, L. R. Giam, M. Park, S. Lenhert, H. Fuchs, C. A. Mirkin, *Small* **2008**, *10*, 1666.
- 155 (a) B. Zhao, R. T. Haasch, S. McLaren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6124.
(b) J. Ryan, F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 930.
- 156 A. Behr, F. Naendrup, D. Obst, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, No. 10.
- 157 Der doppelte Satz an Resonanzen wird für die Alkoxyamine bei 300 K und 75 MHz, 300 K und 100 MHz, bzw. 298 K und 125 MHz nur für selektive Kohlenstoffkerne beobachtet.
- 158 Der doppelte Satz an Resonanzen wird für das Stereoisomer **20** bei 298 K und 125 MHz nur für selektive Kohlenstoffkerne beobachtet.

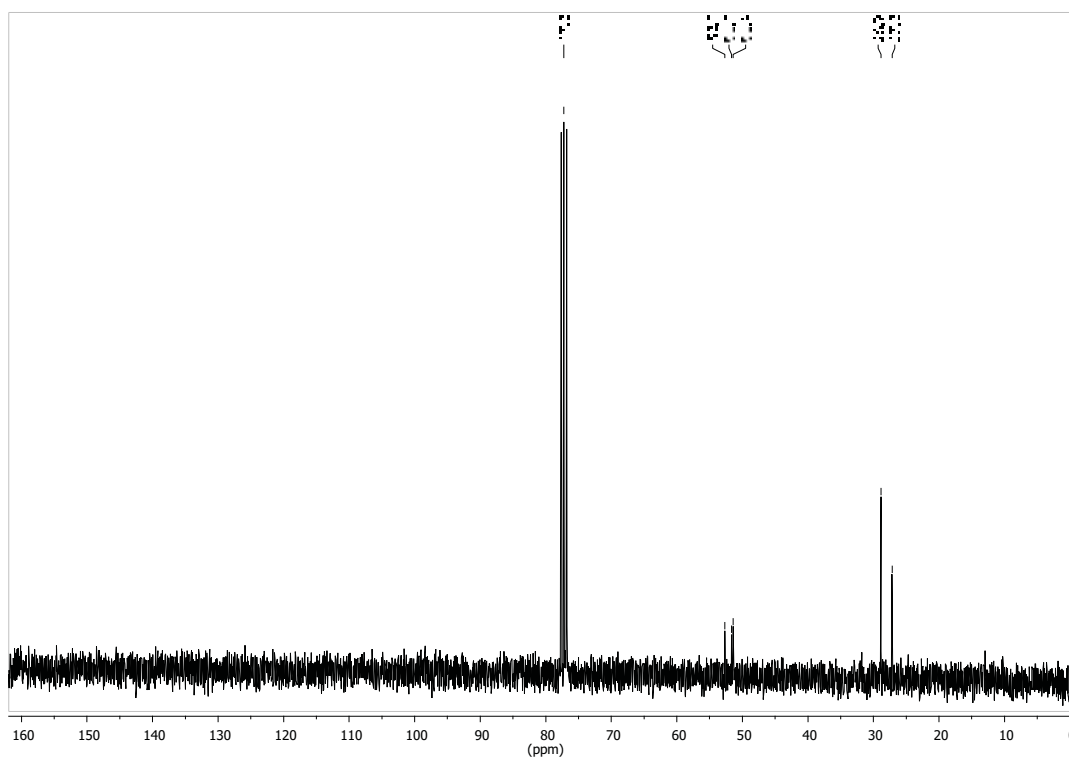
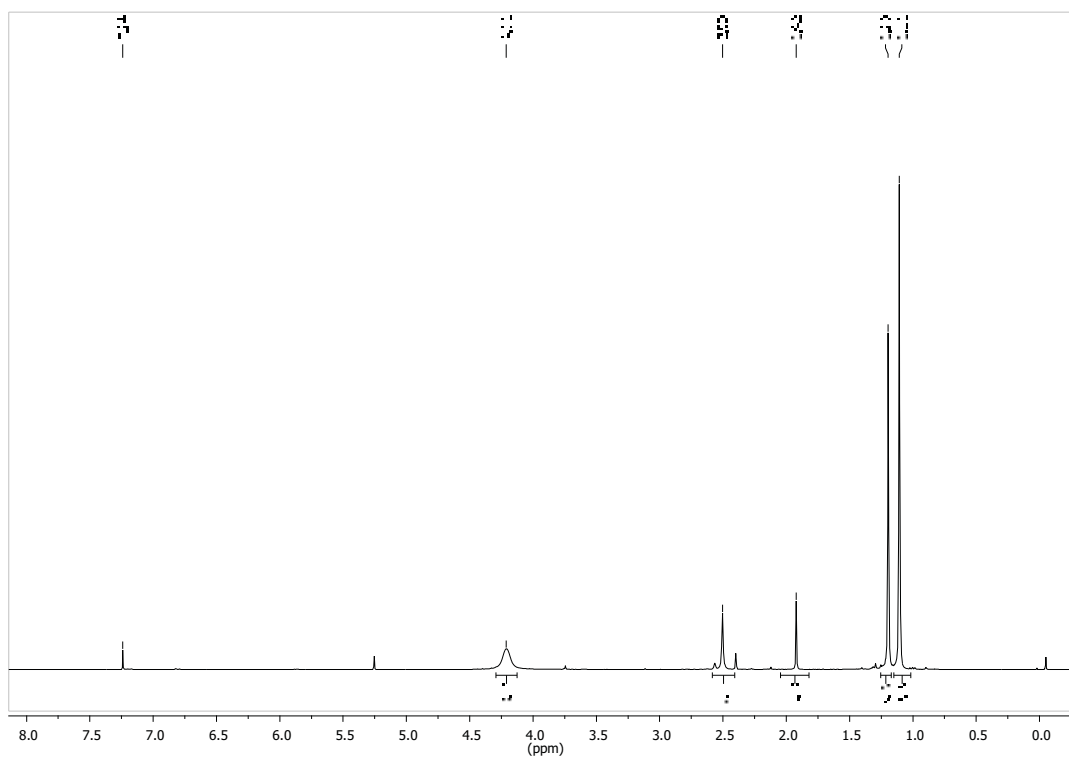
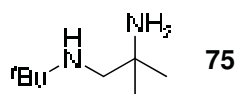
- 159 C. B. Wagner, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- 160 T. R. Tshikhudo, D. Demuru, Z. Wang, M. Brust, A. Secchi, A. Arturo, A. Pochini, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2005**, 44, 2913.
- 161 D.-C. Wang, H.-P. Wang, S. Gao, T.-Y. Zhang, X.-J. Peng, *Acta Cryst.* **2007**, E63, o2238.
- 162 C. Peters, A. Billich, M. Ghobrial, K. Högenauer, T. Ullrich, P. Nussbaumer, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1842.

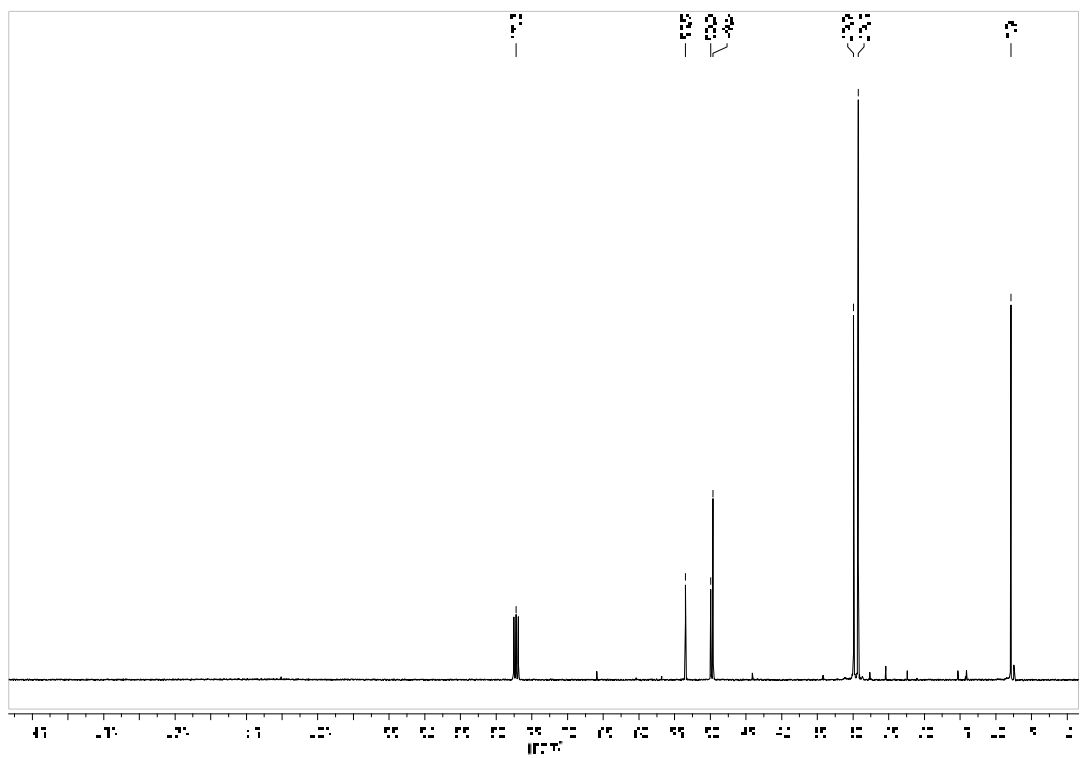
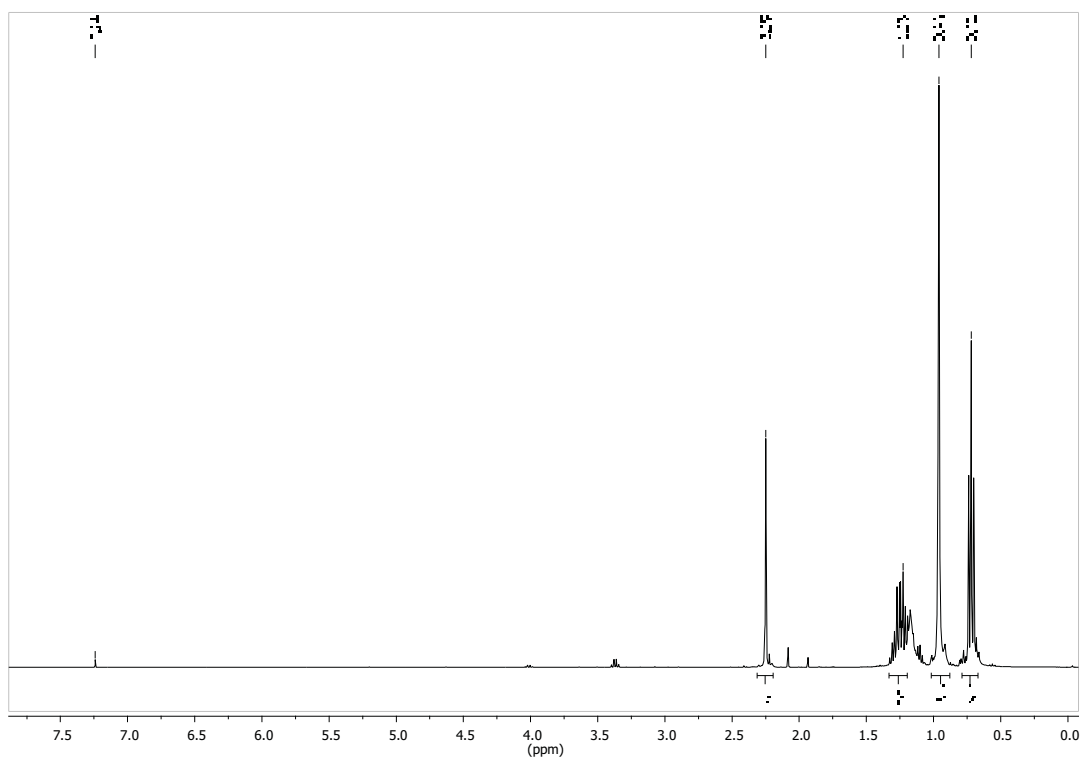
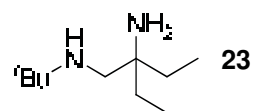
9 ANHANG

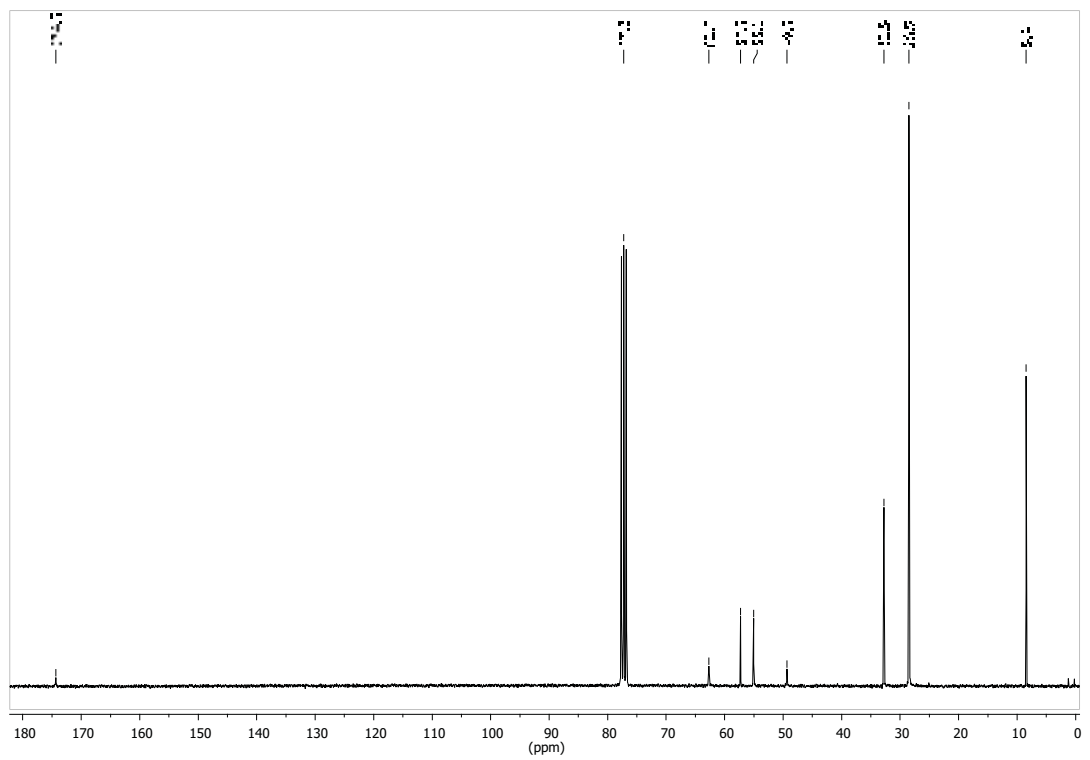
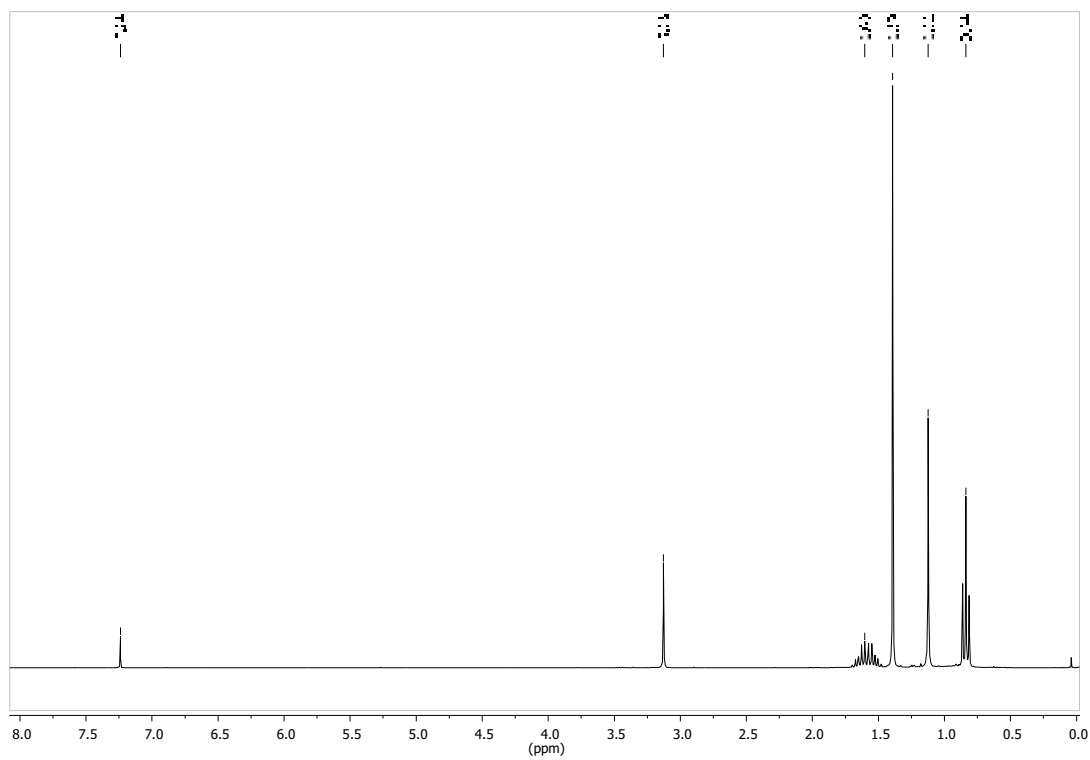
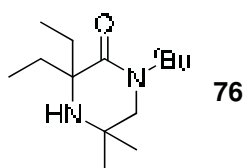
9.1 ^1H - und ^{13}C -Spektren

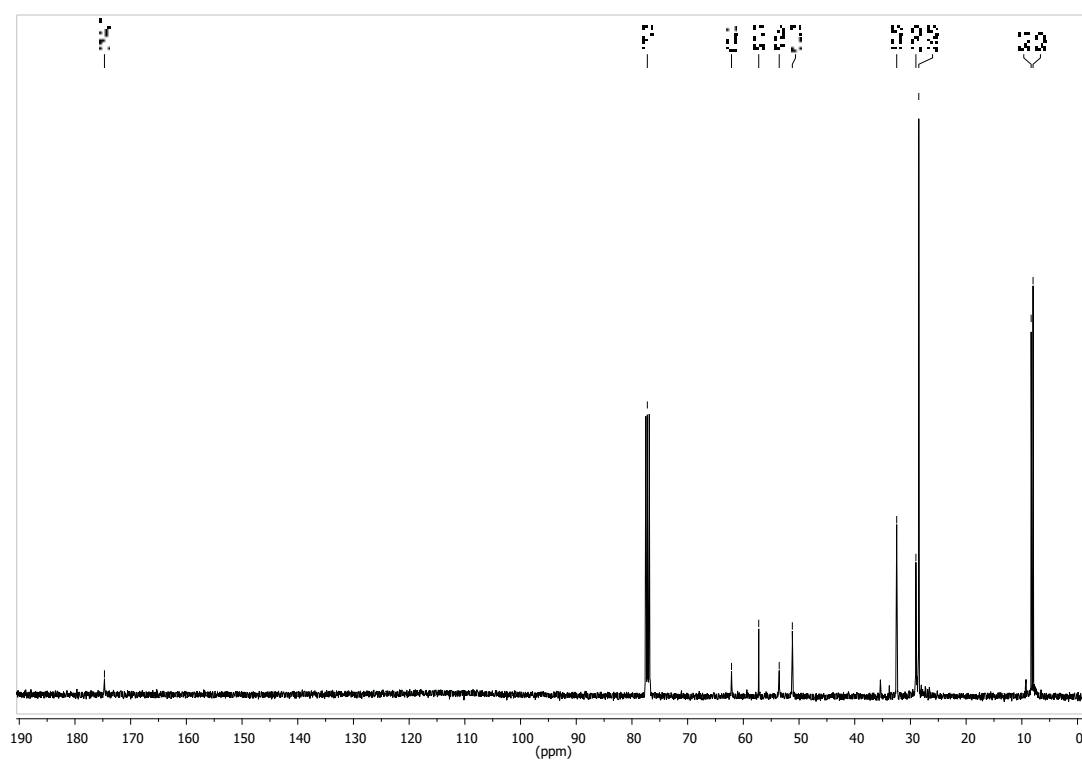
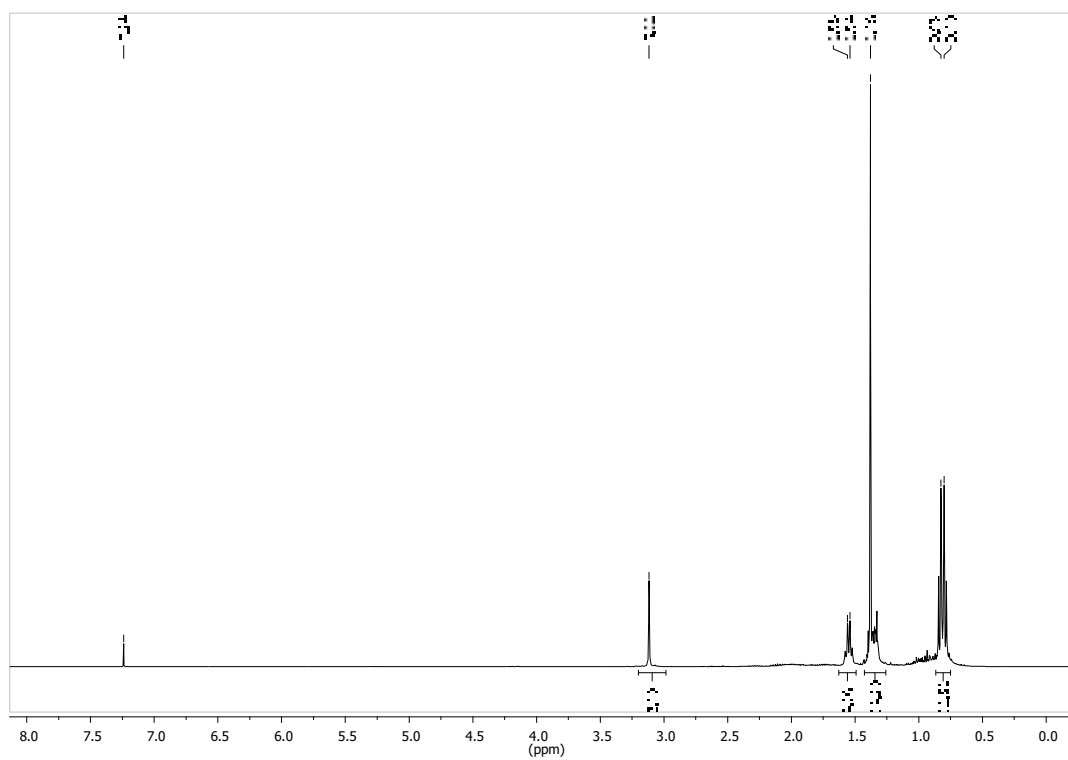
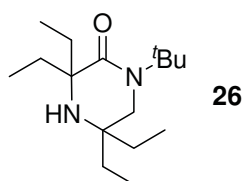


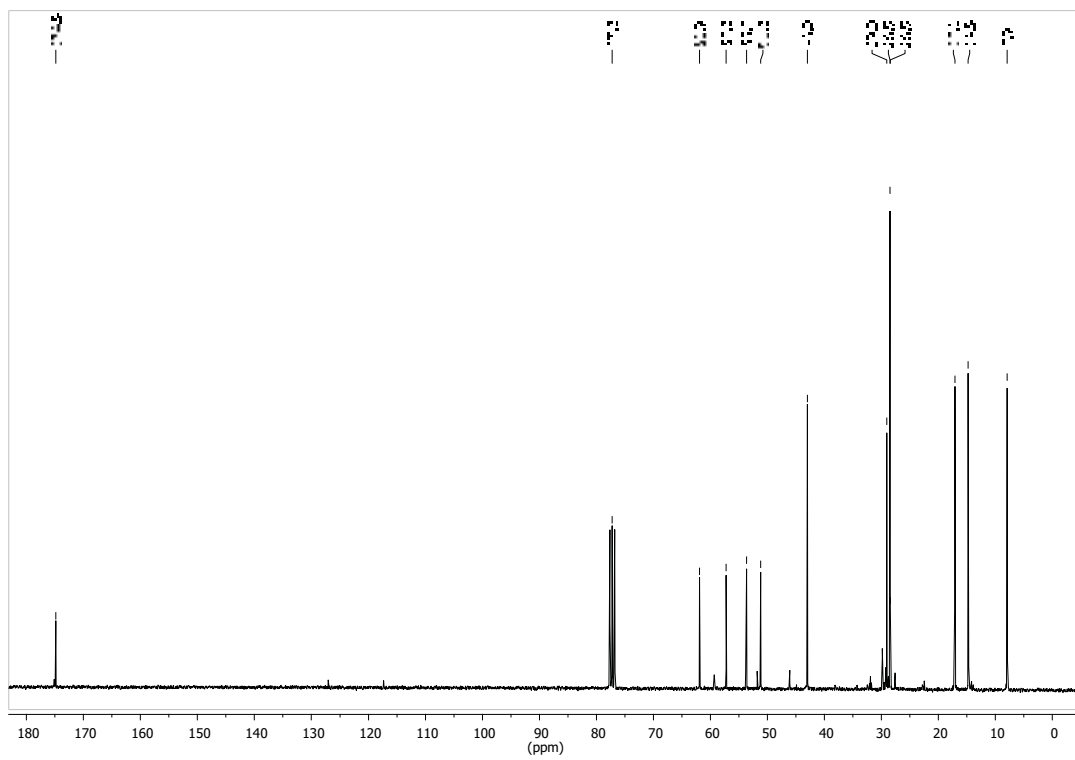
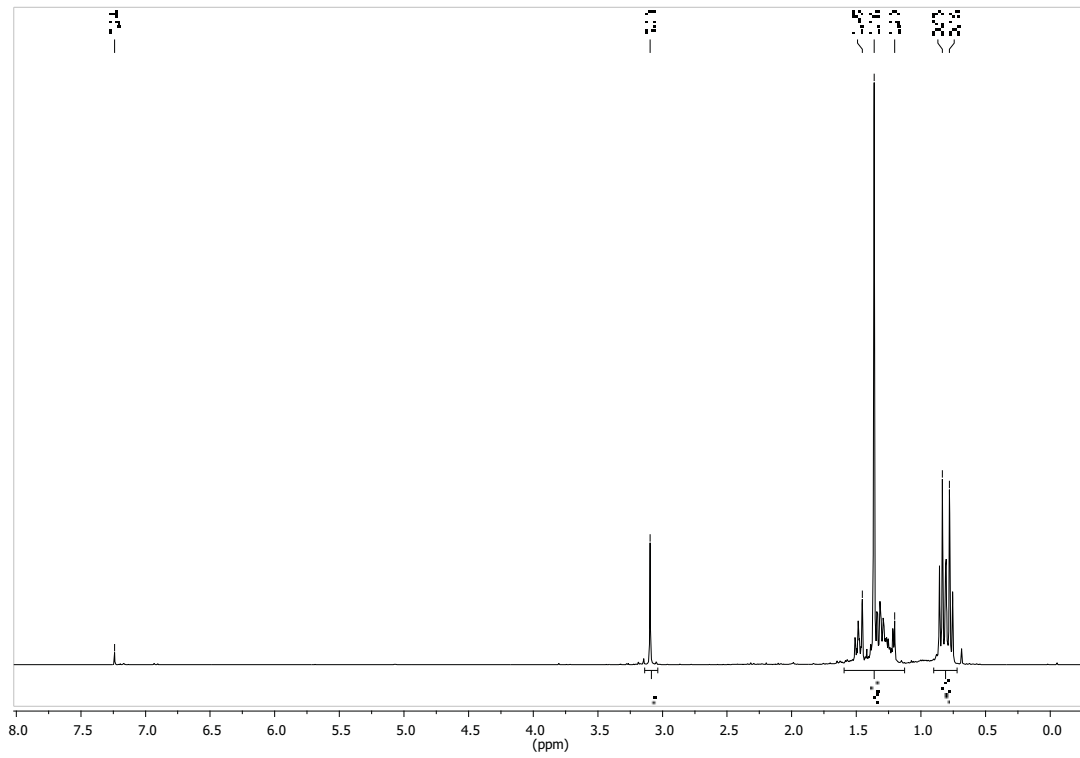
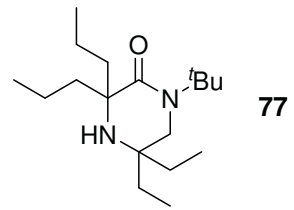


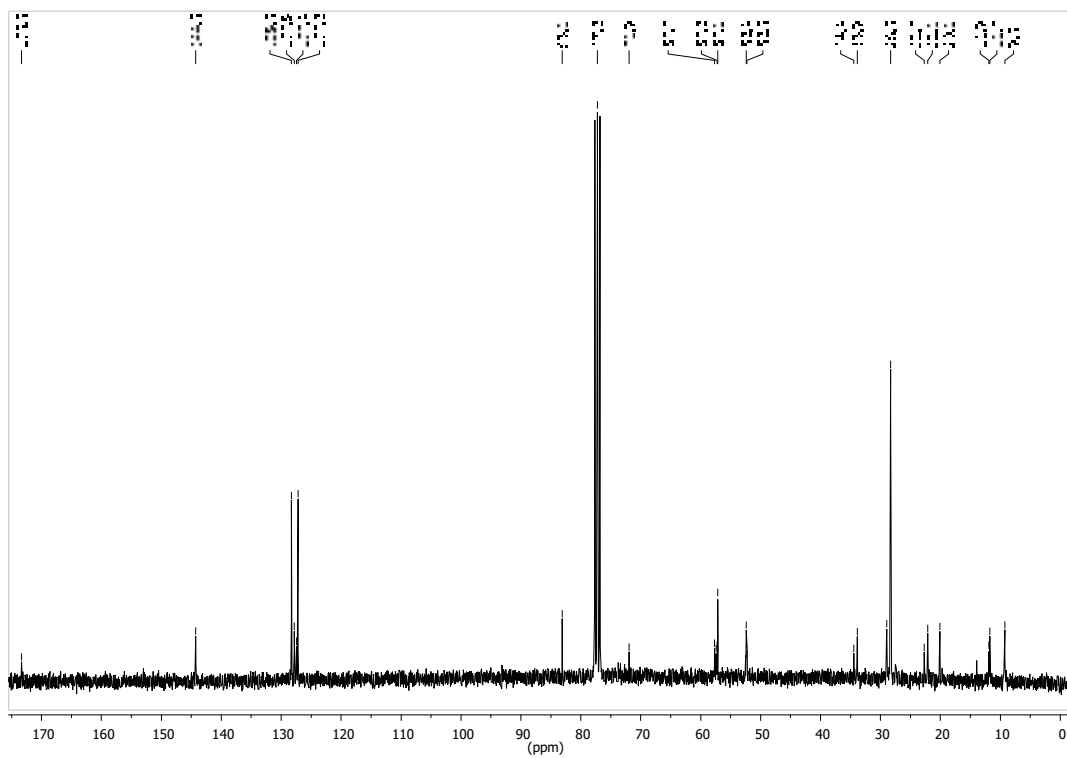
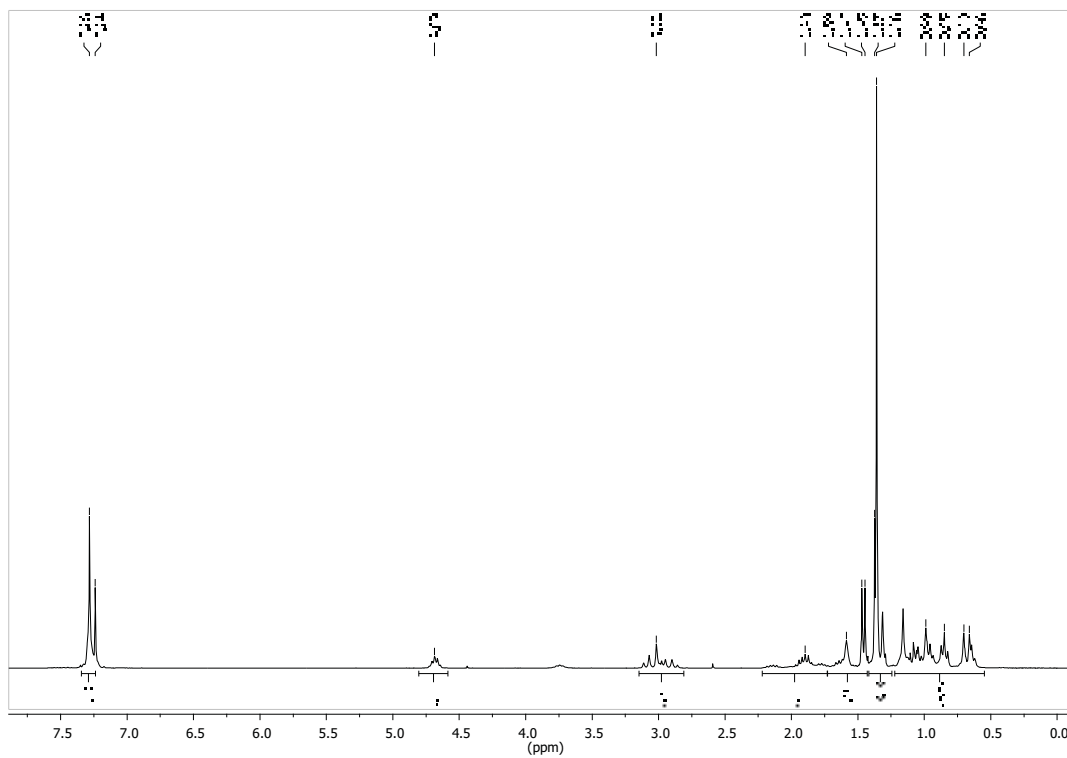
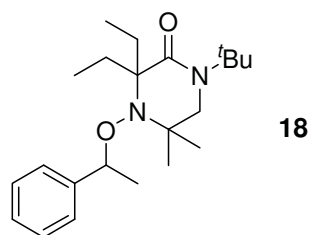


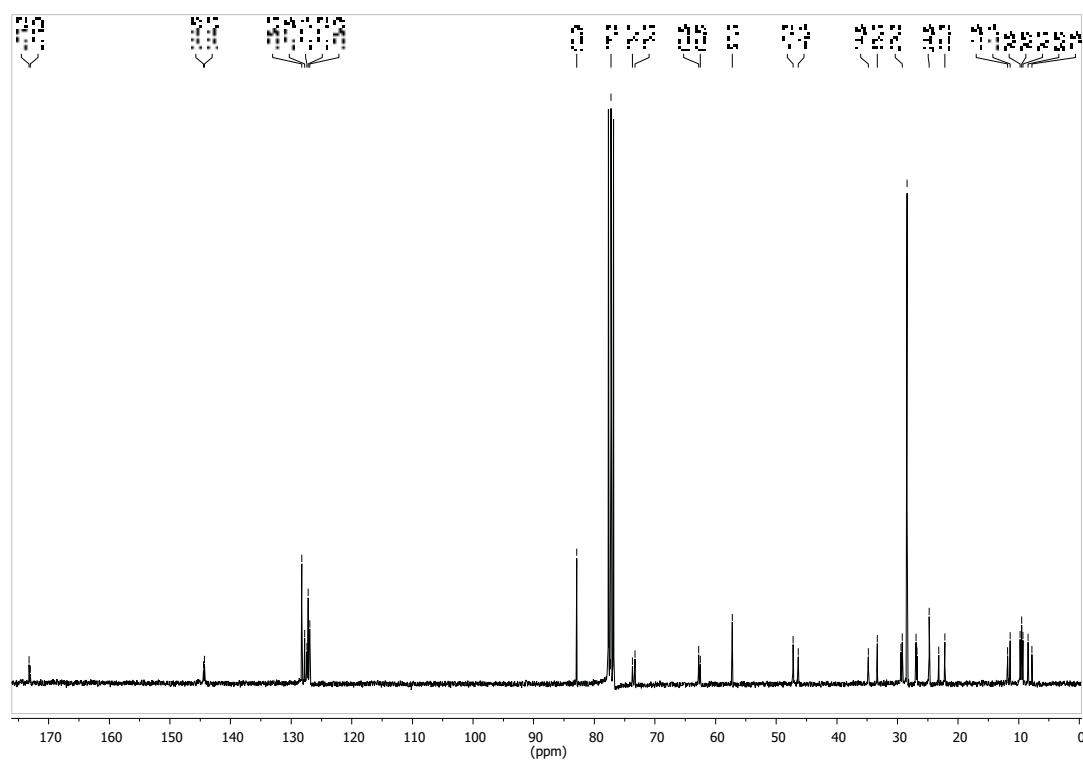
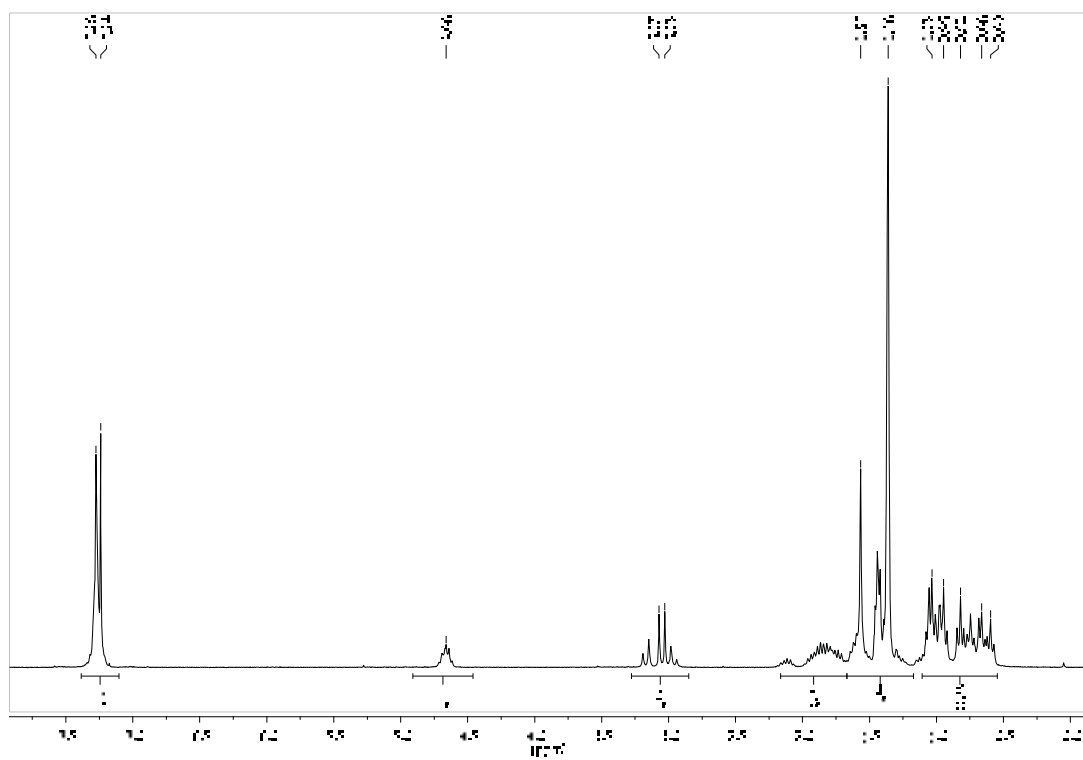
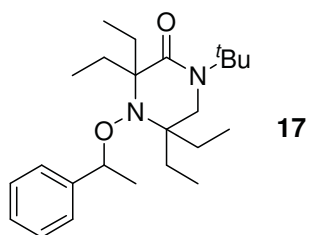


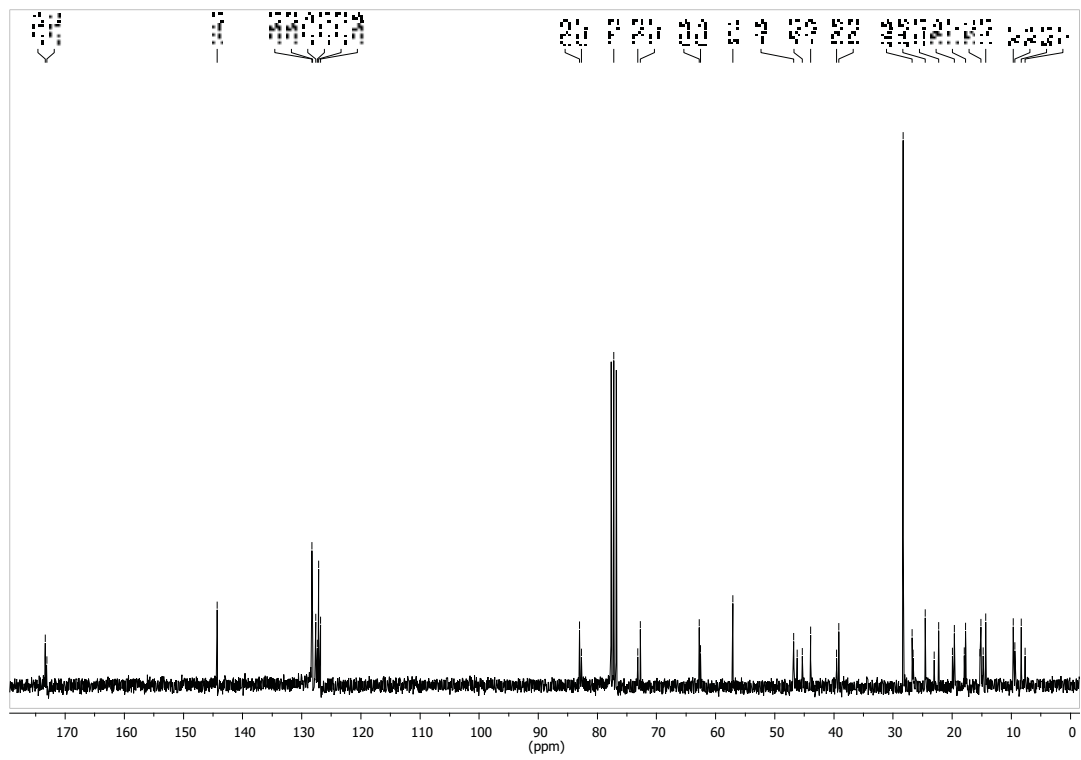
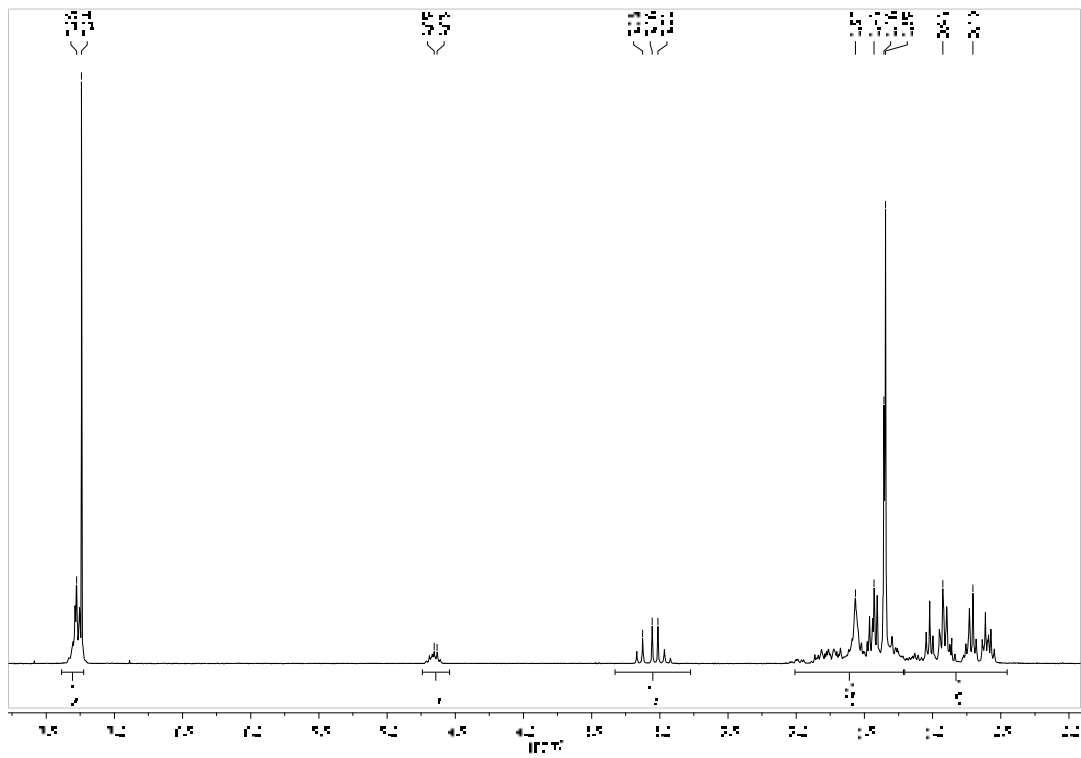
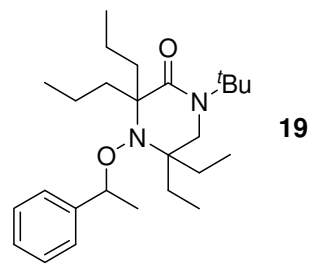


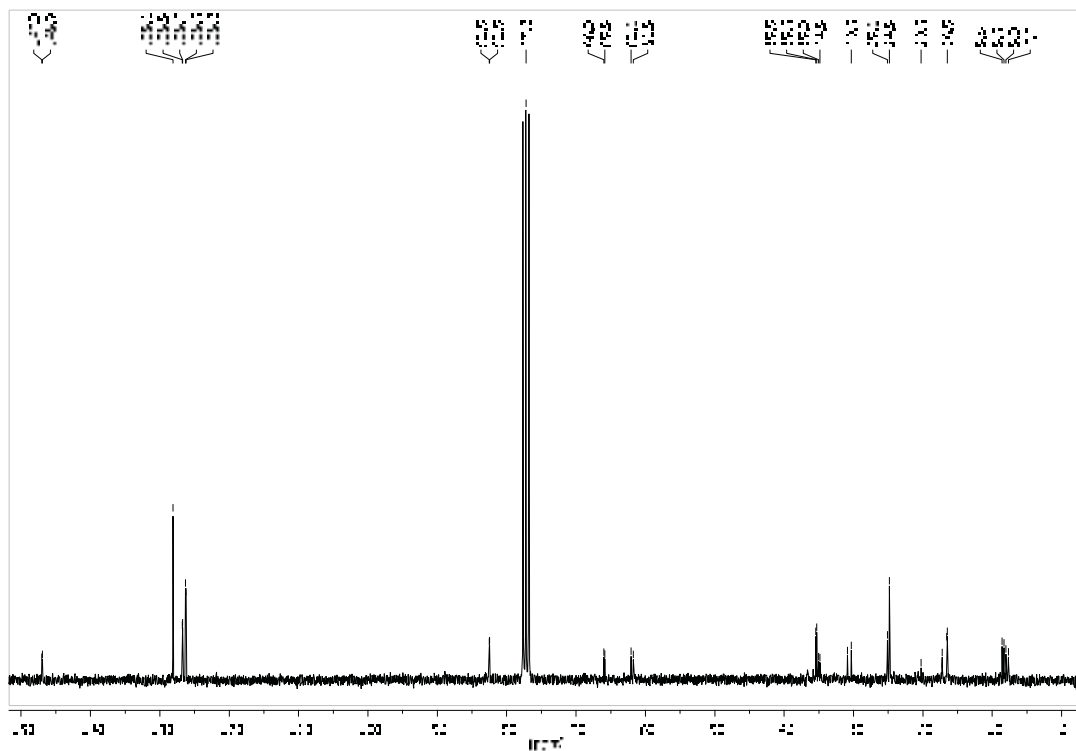
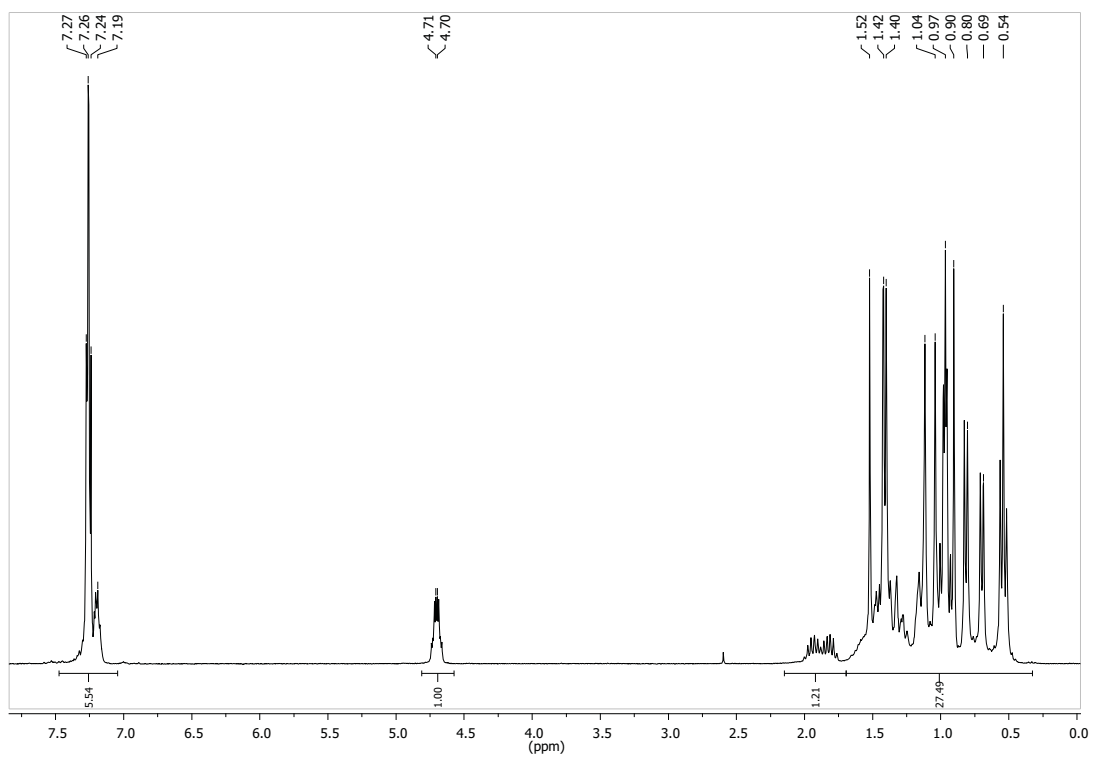
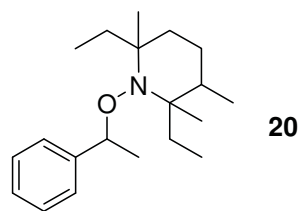


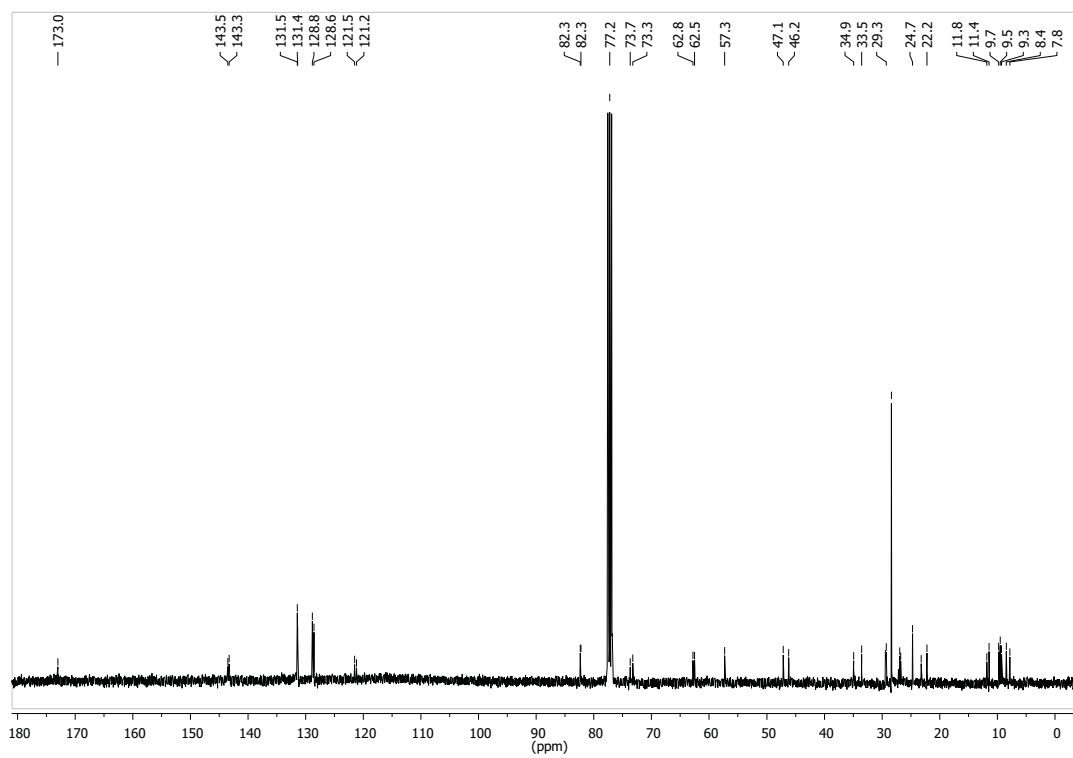
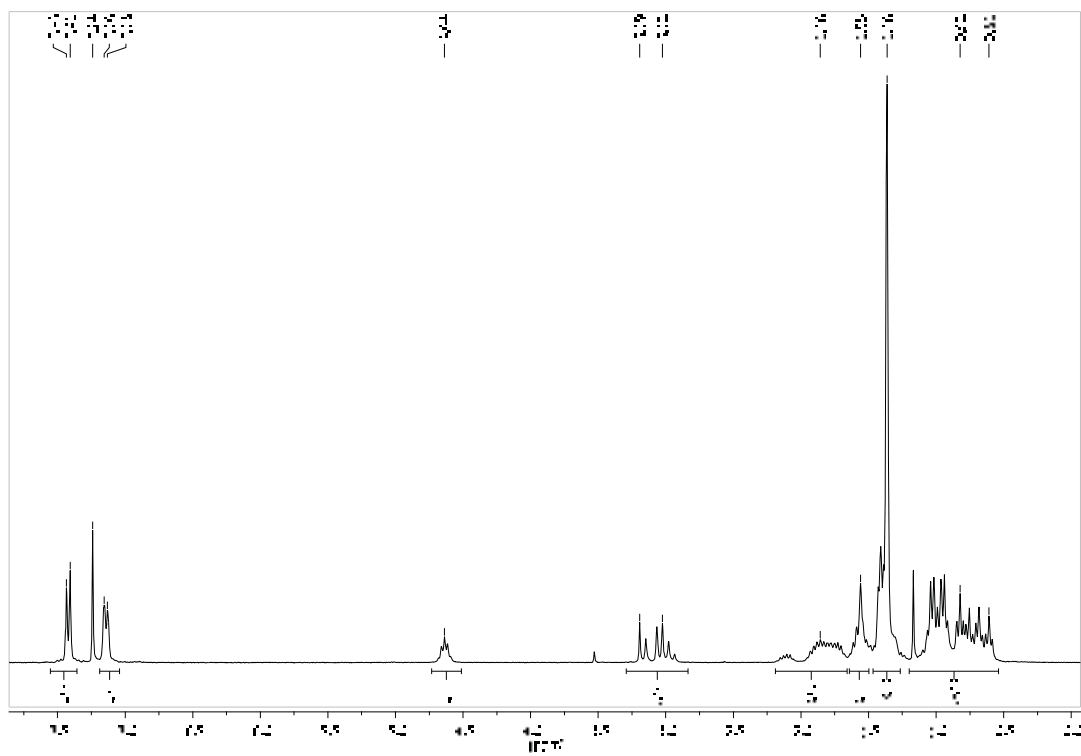
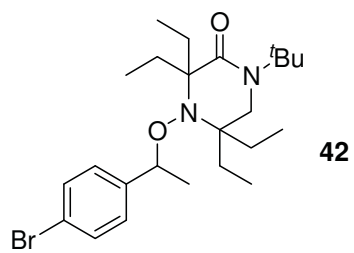


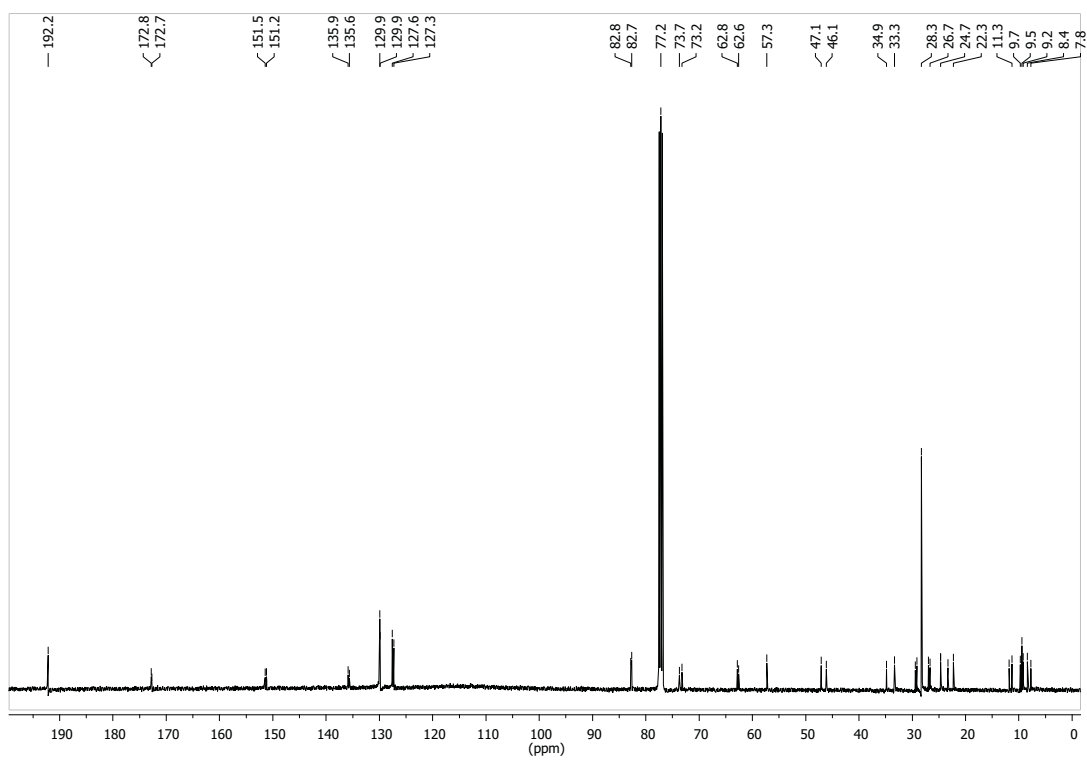
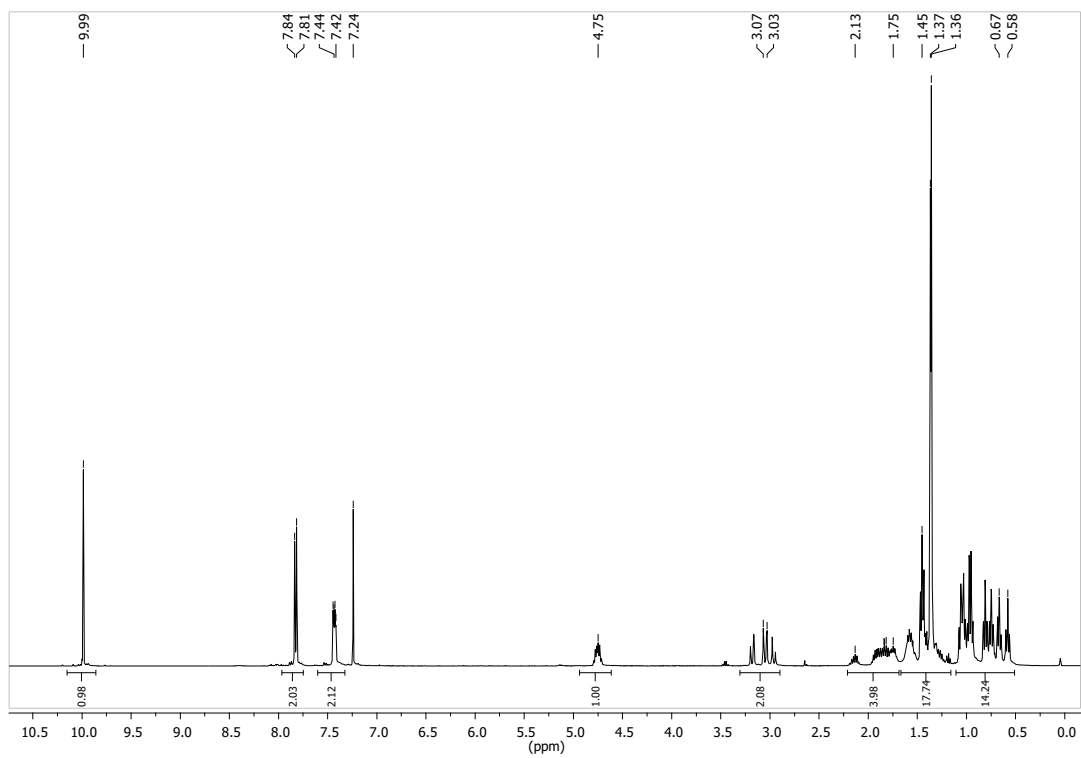
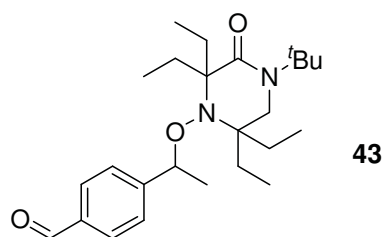


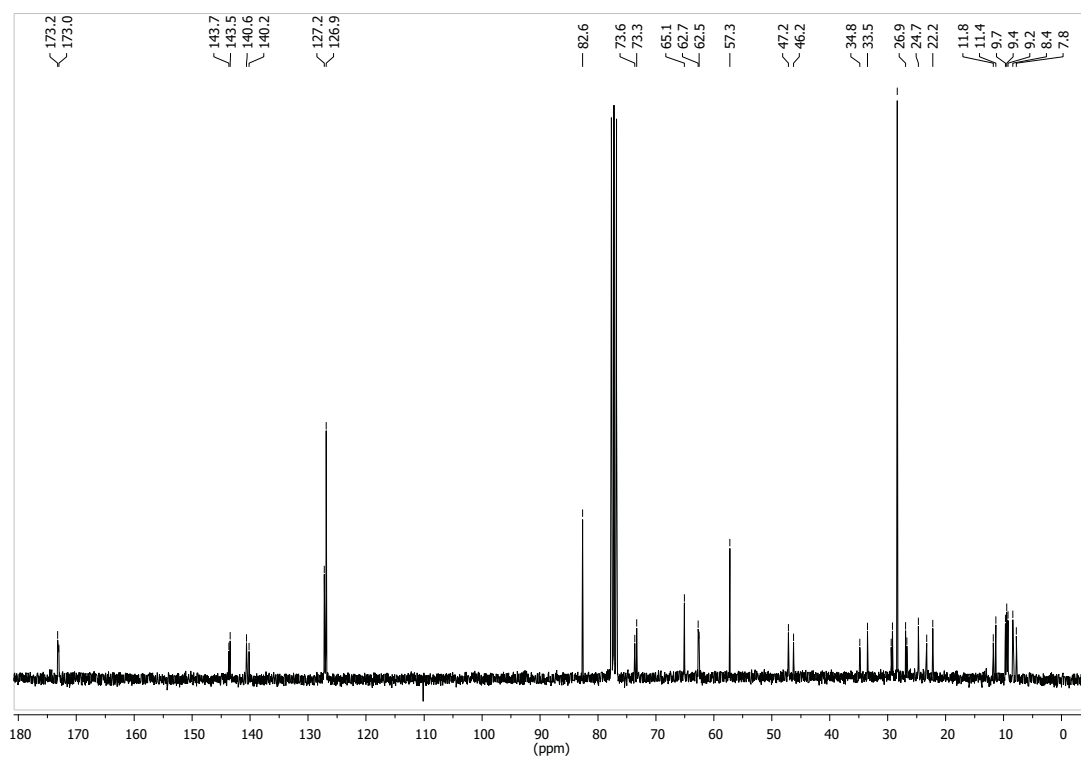
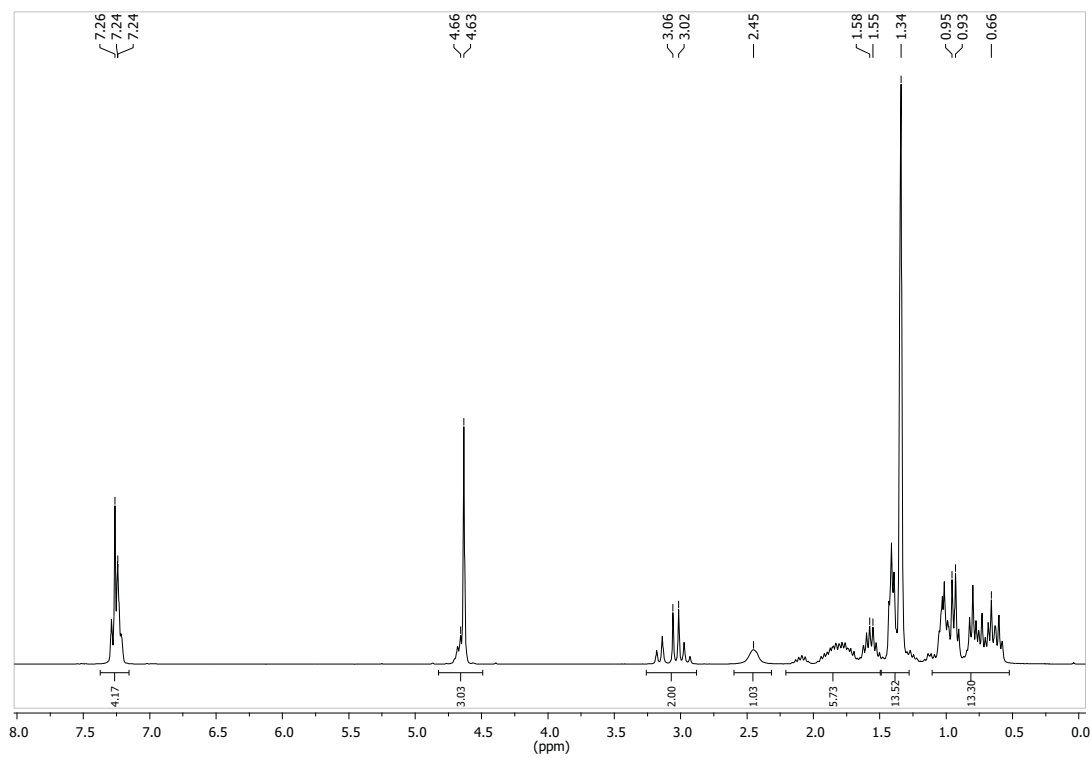
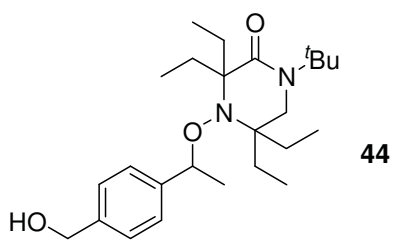


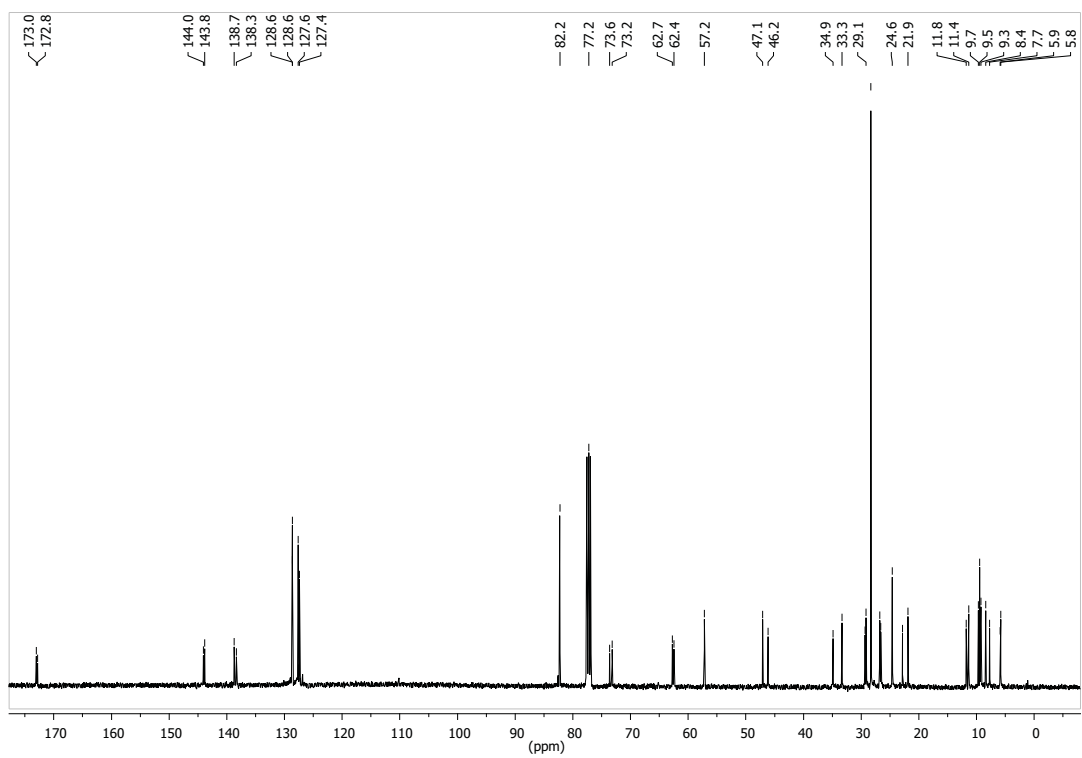
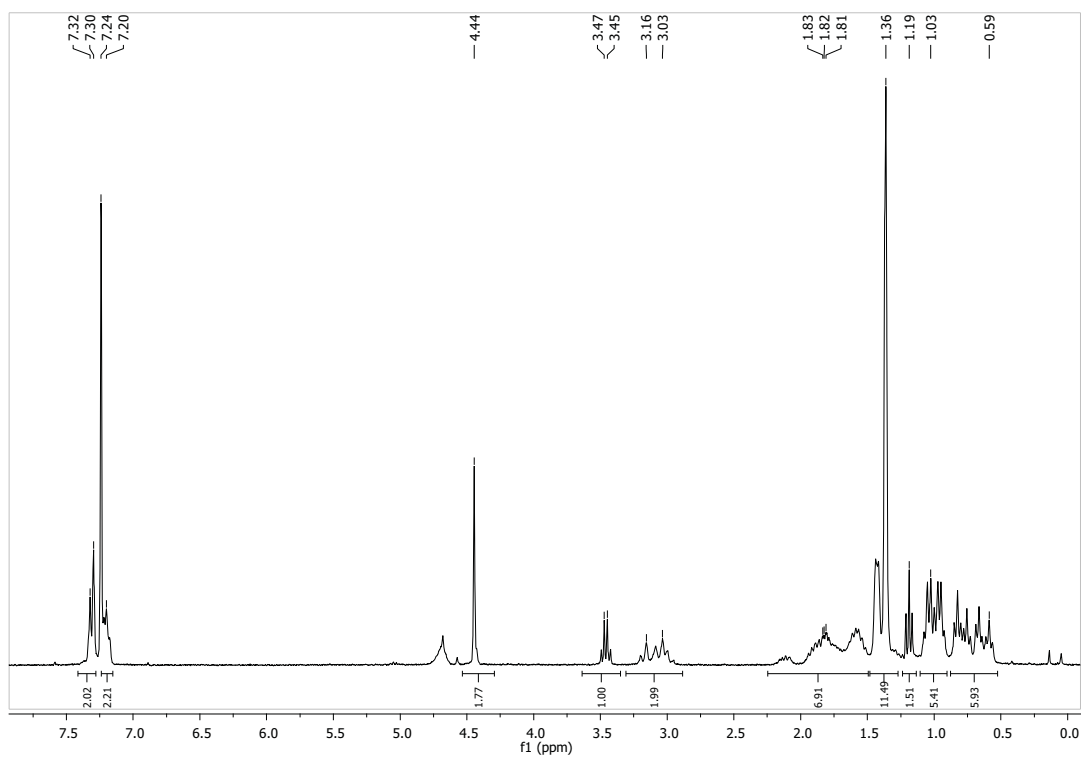
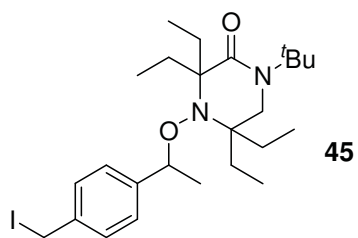


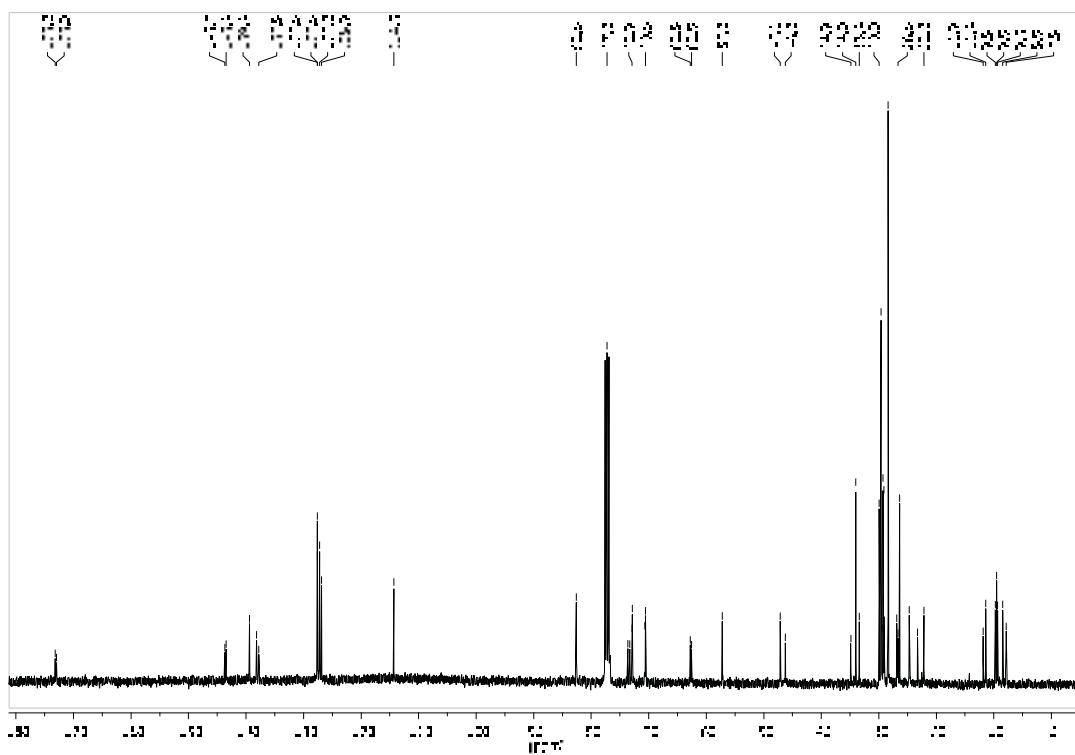
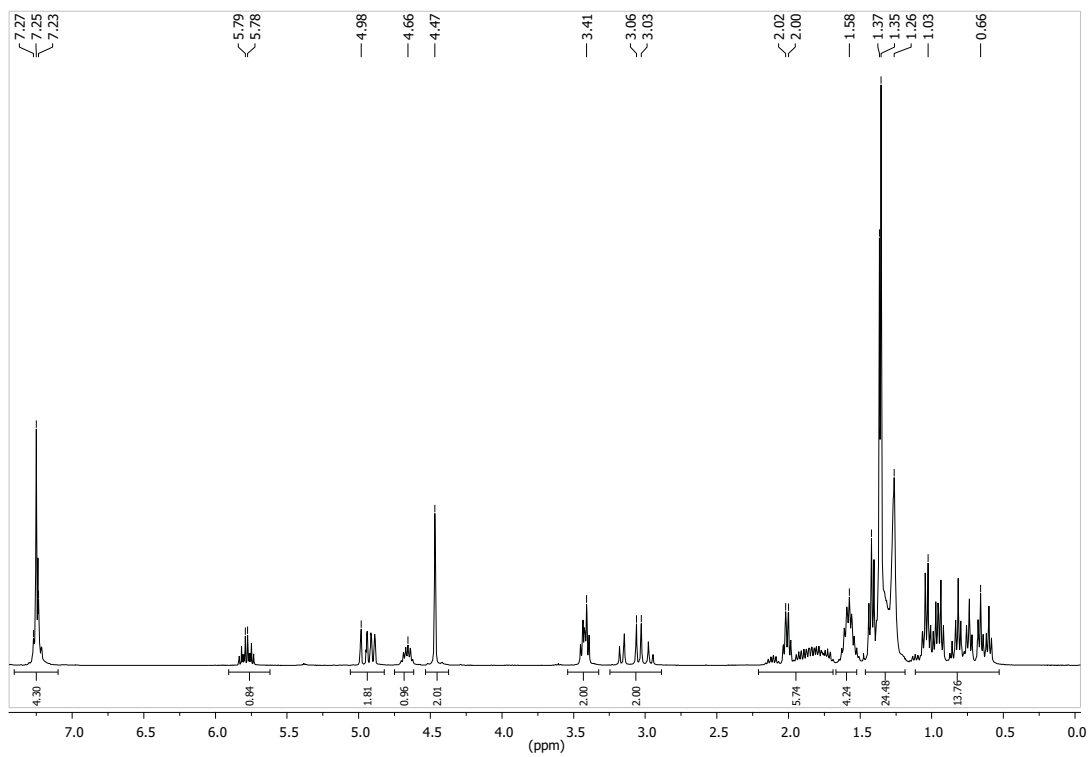
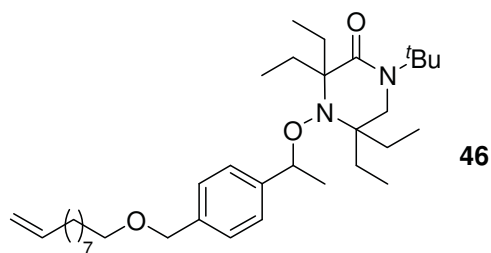


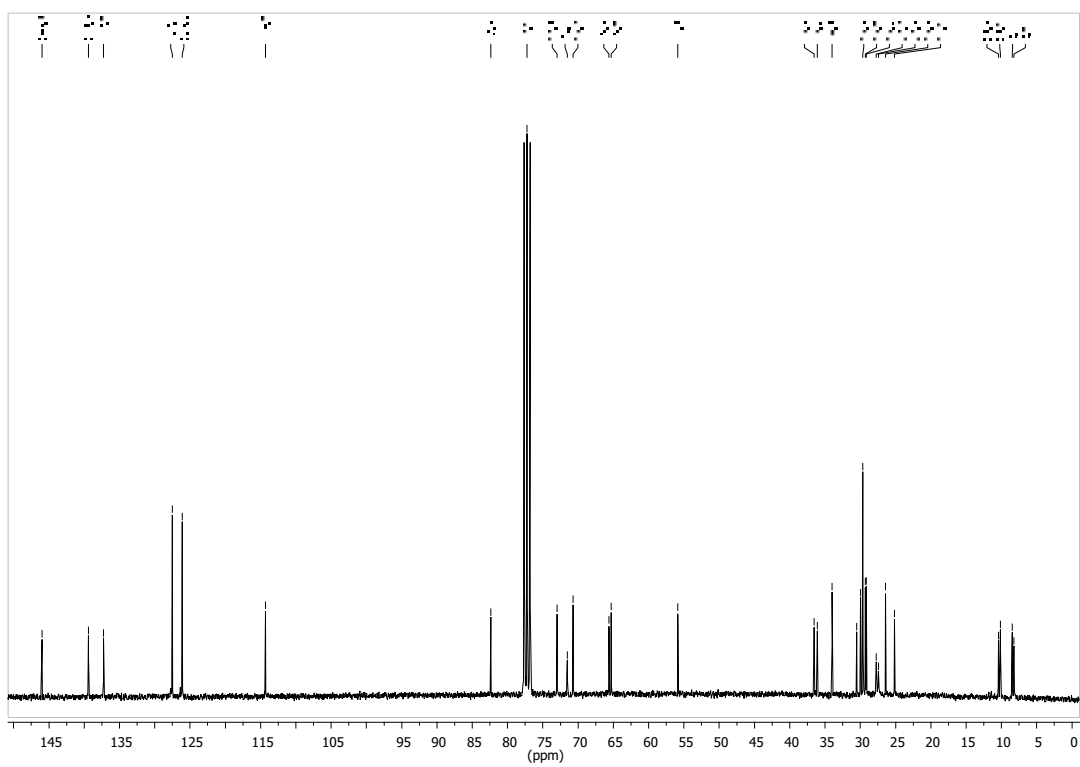
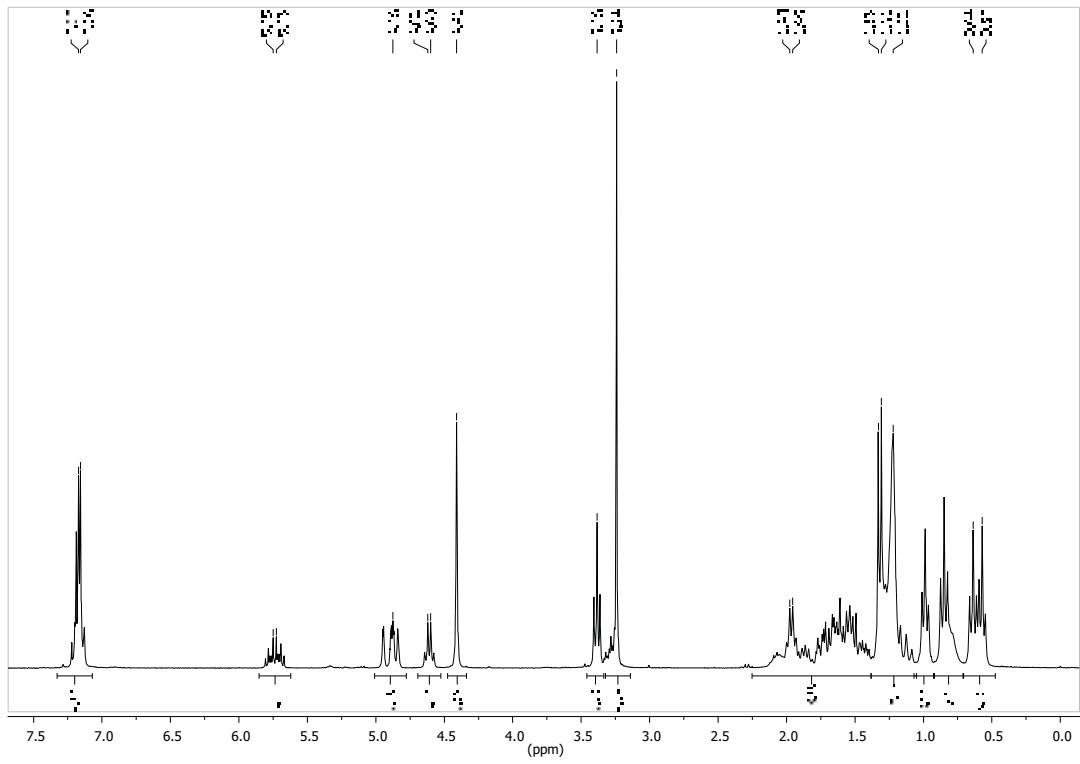
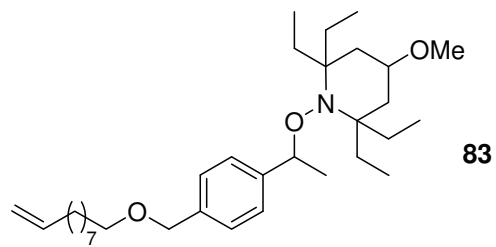


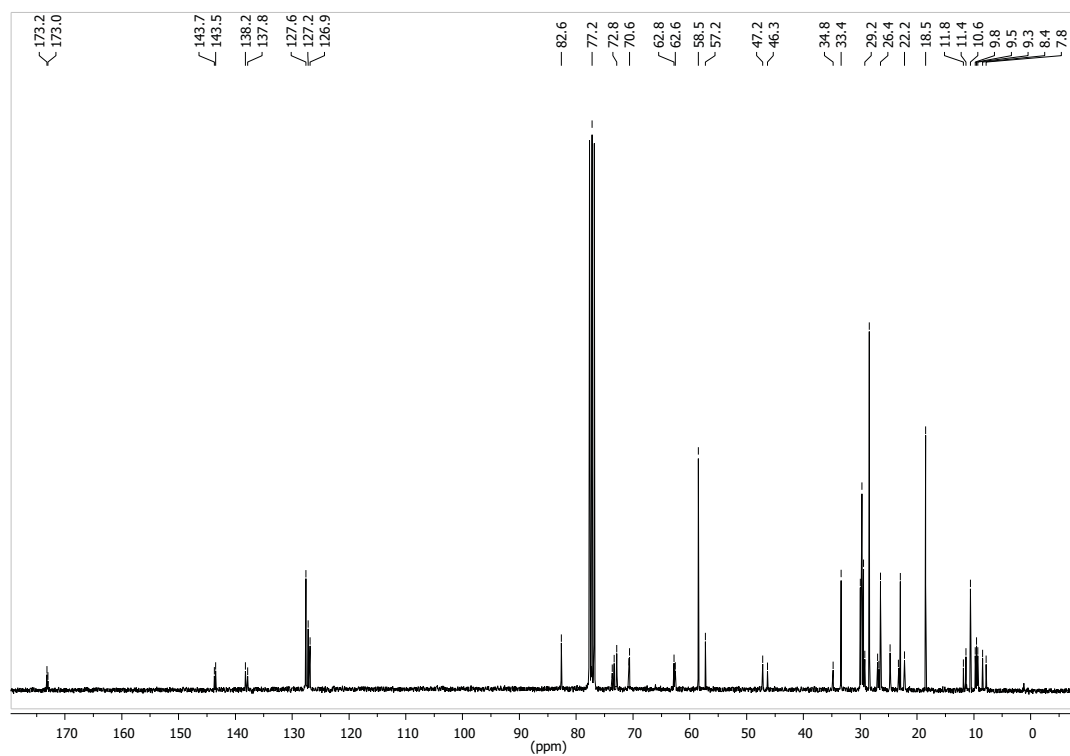
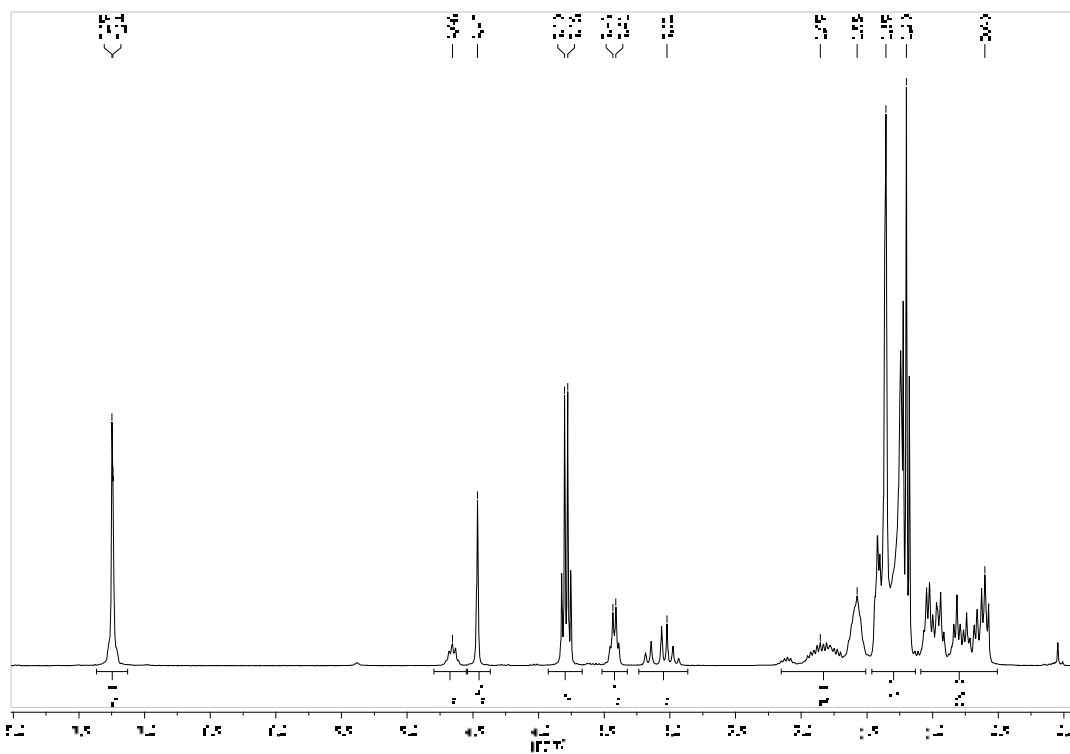
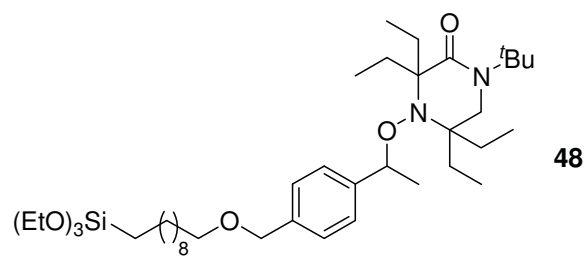


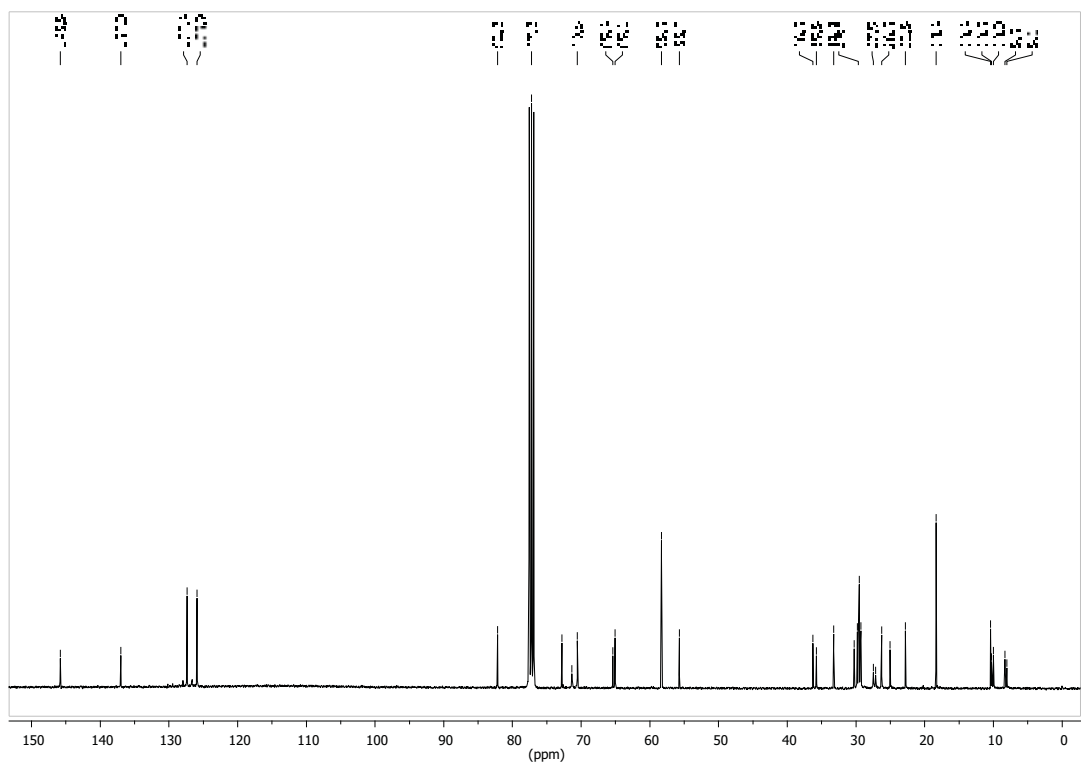
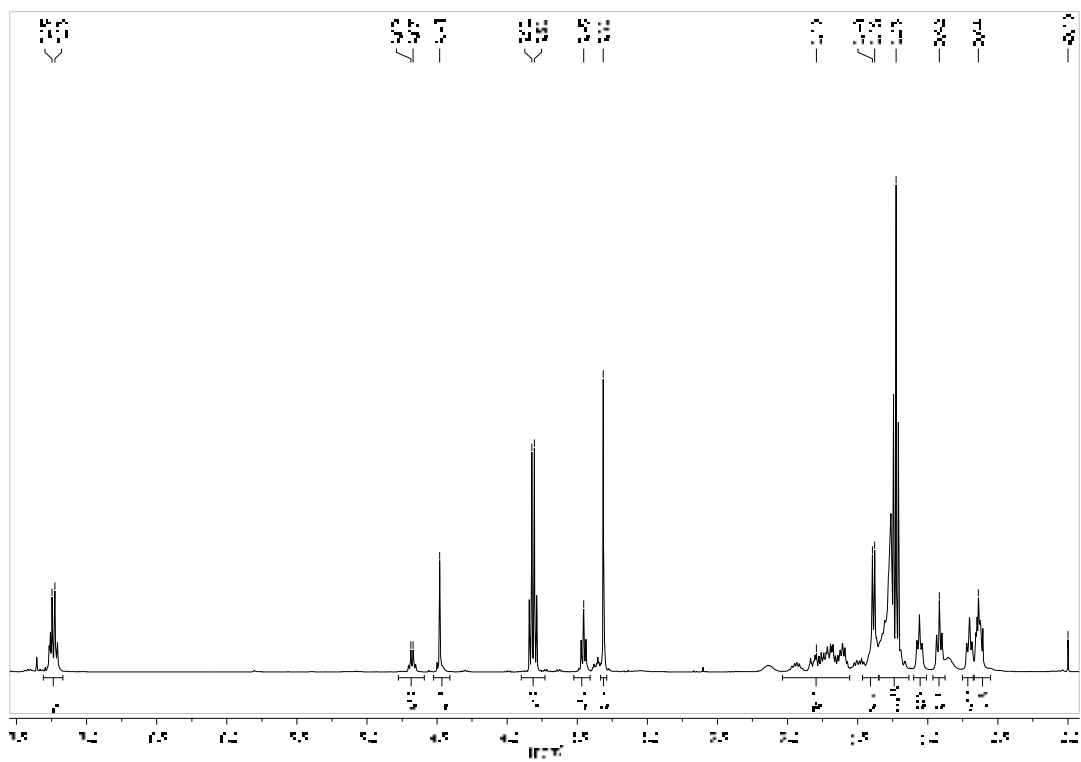
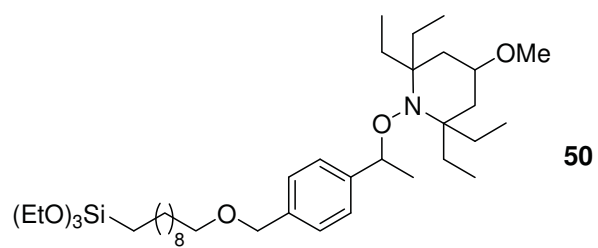


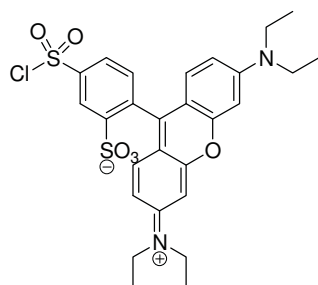




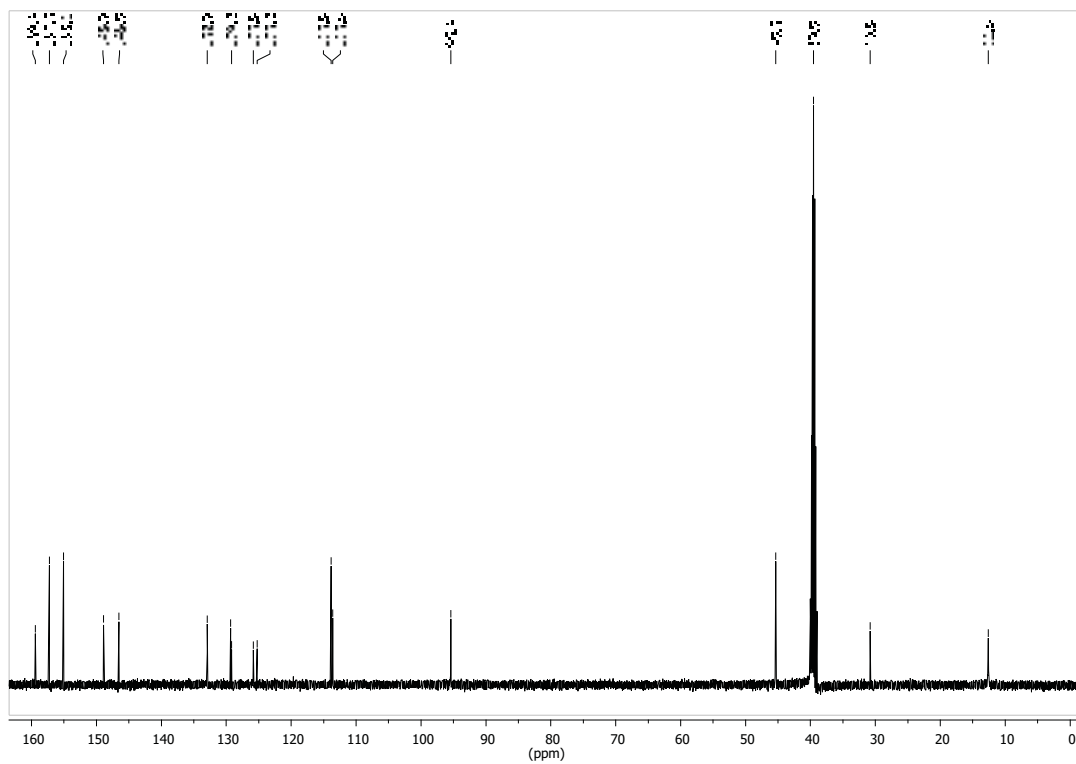
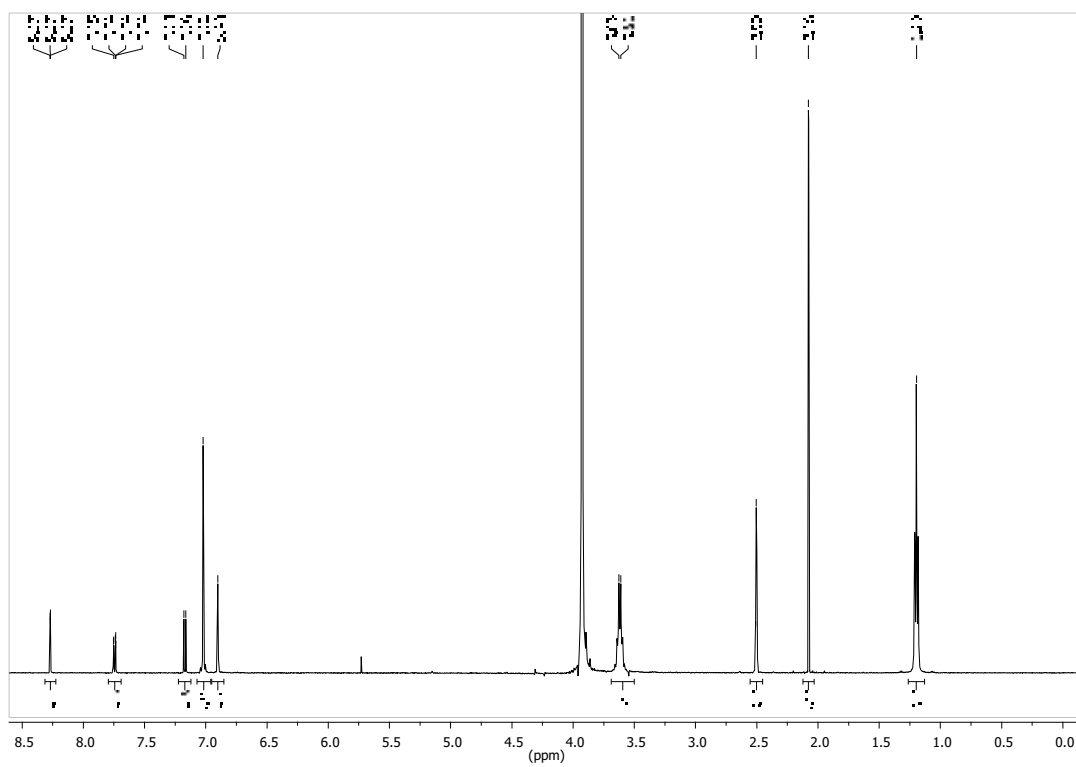


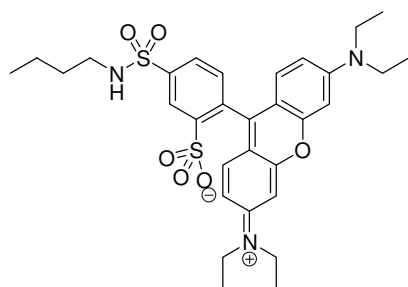




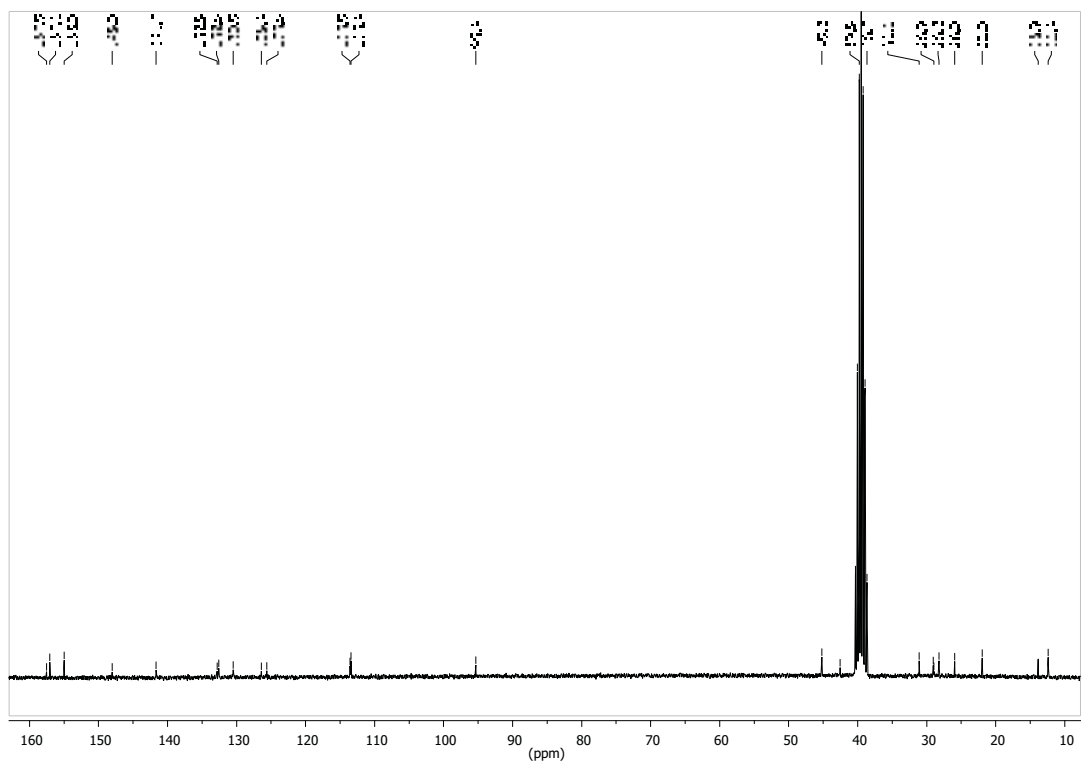
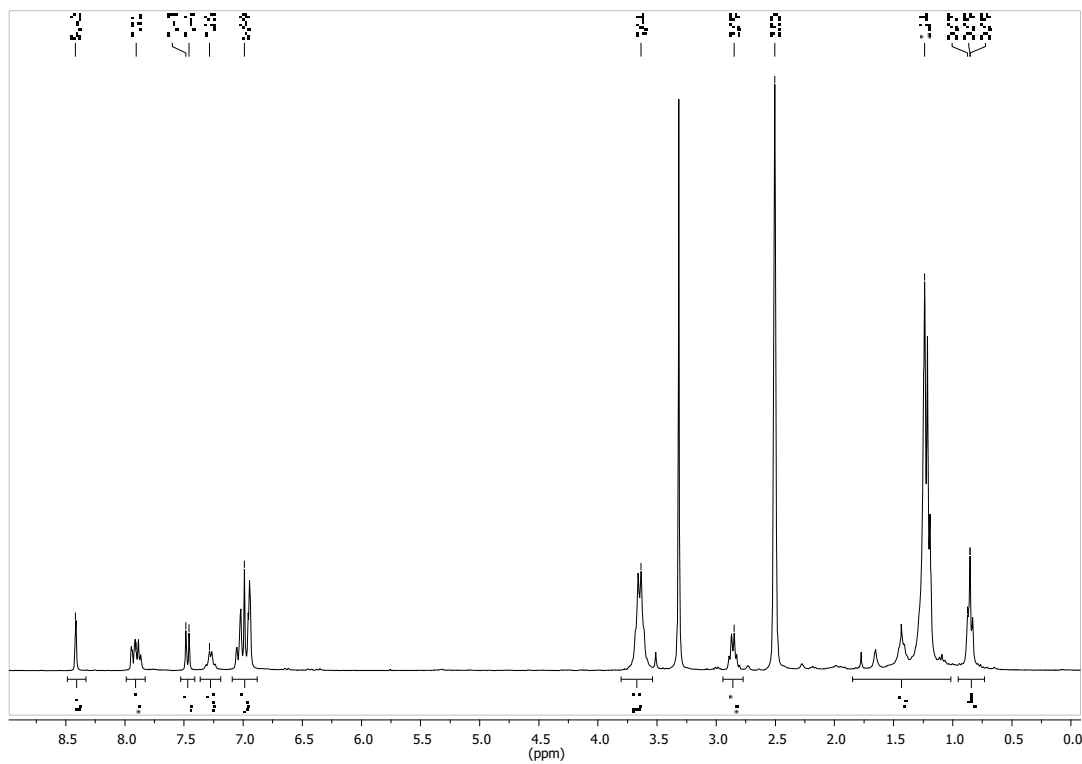


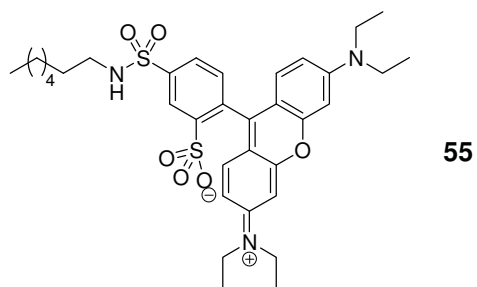
53



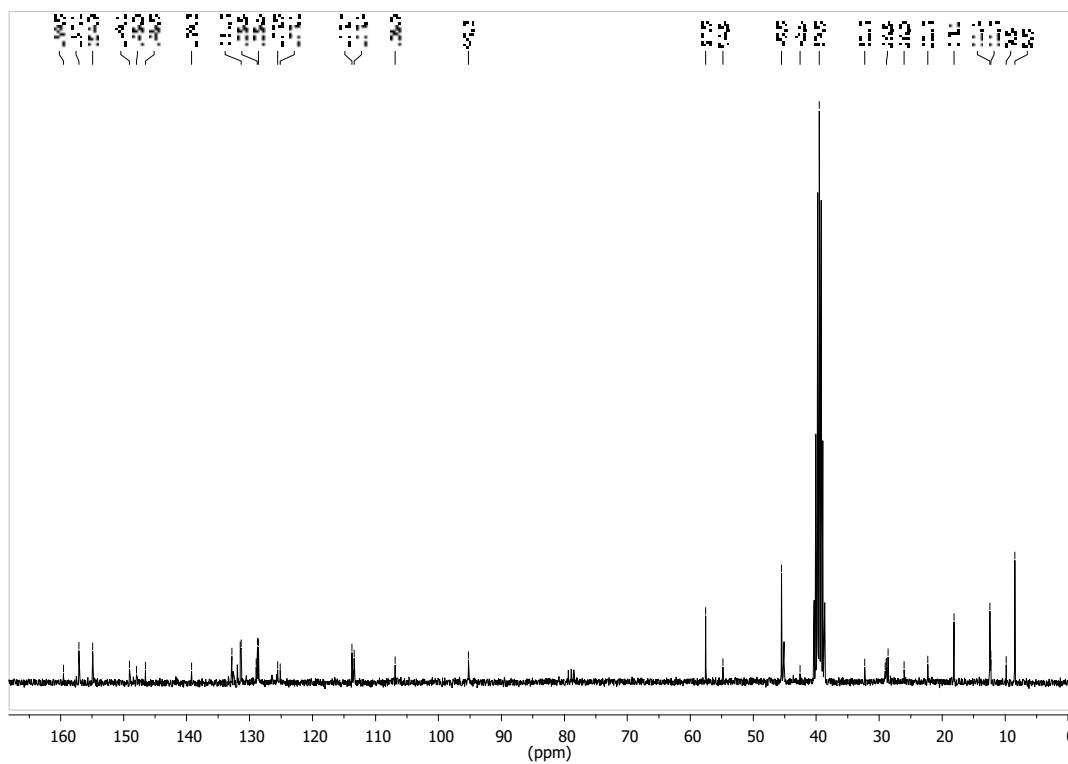
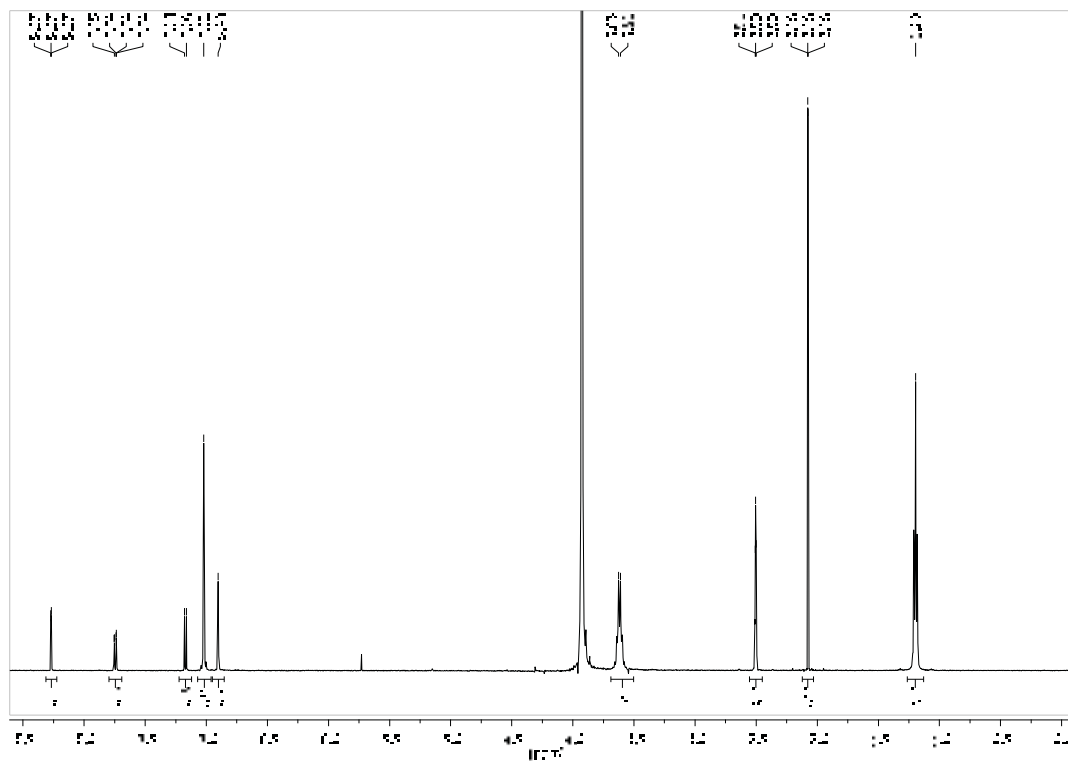


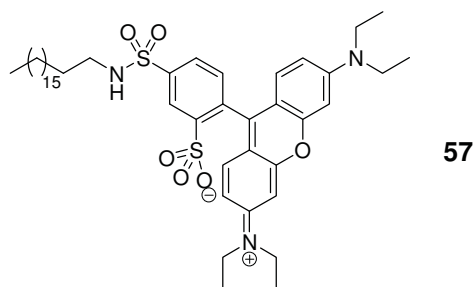
54



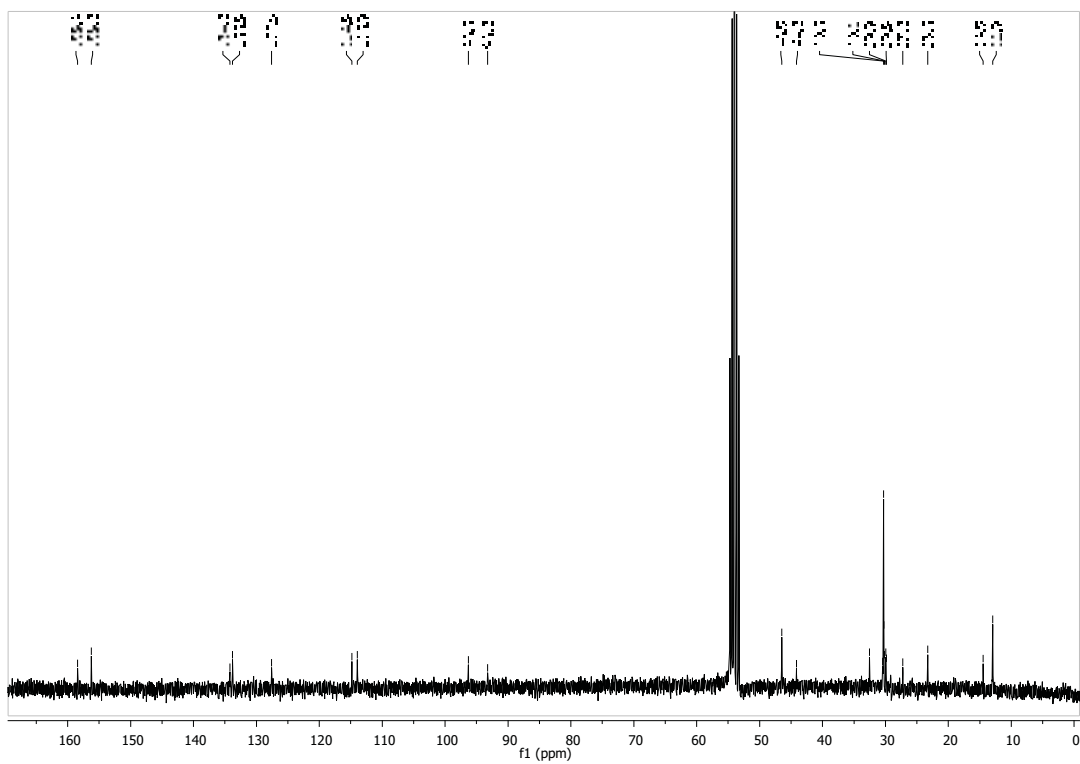
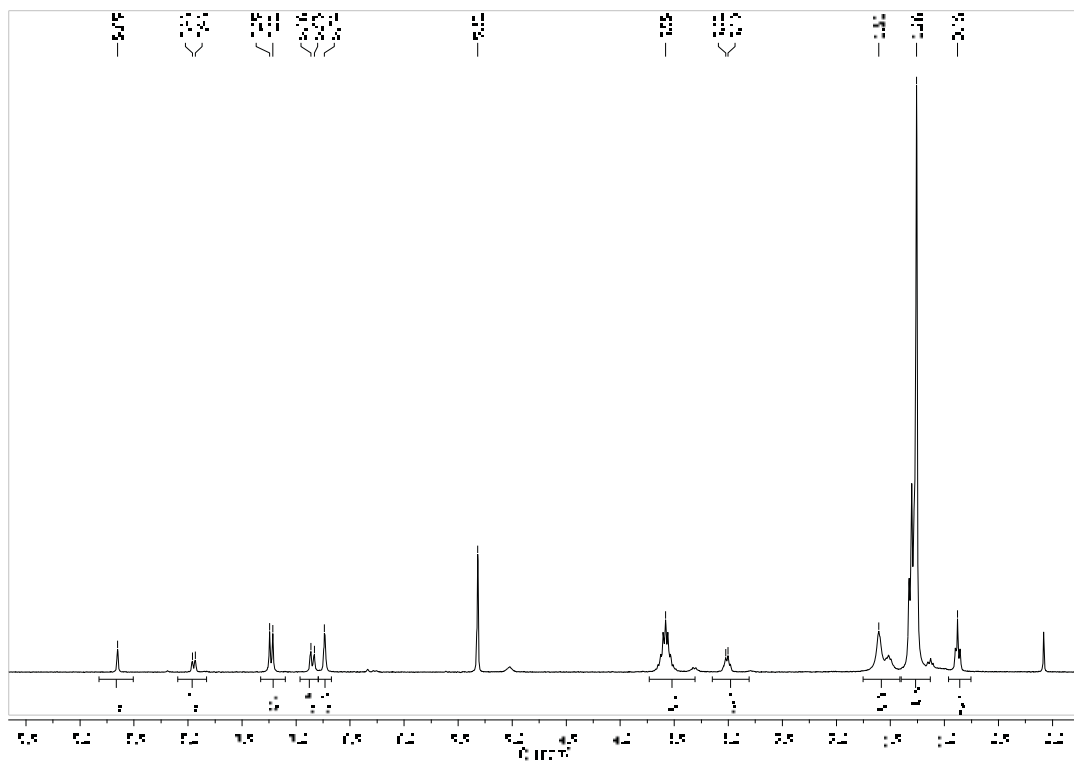


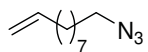
55



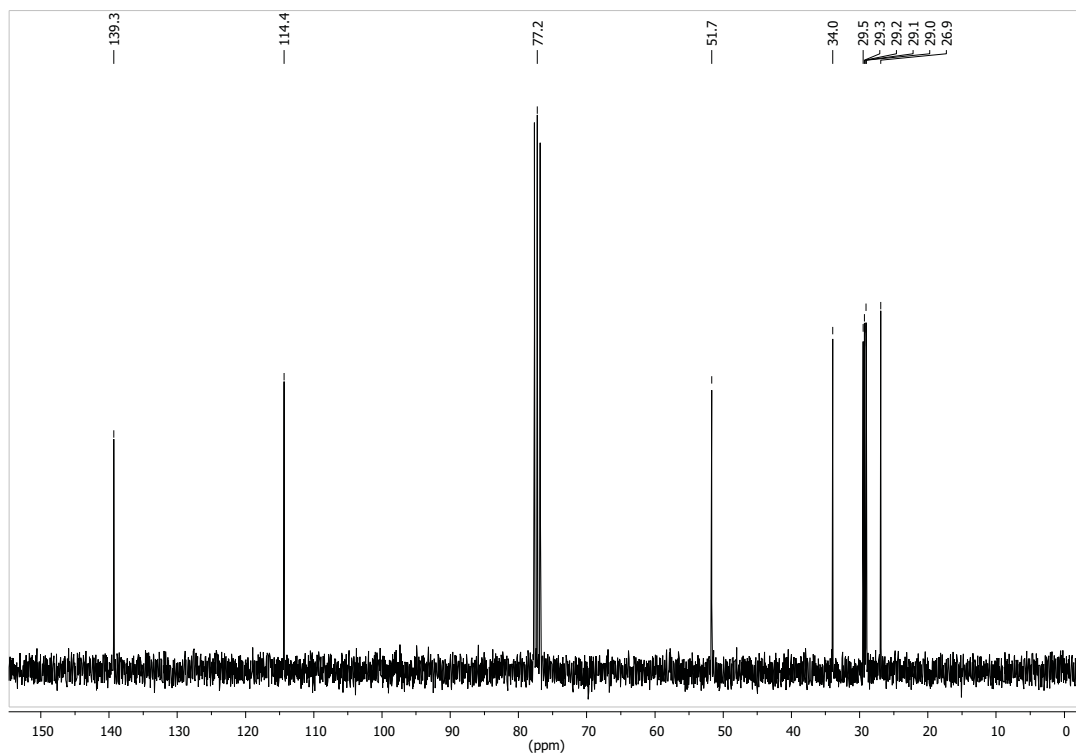
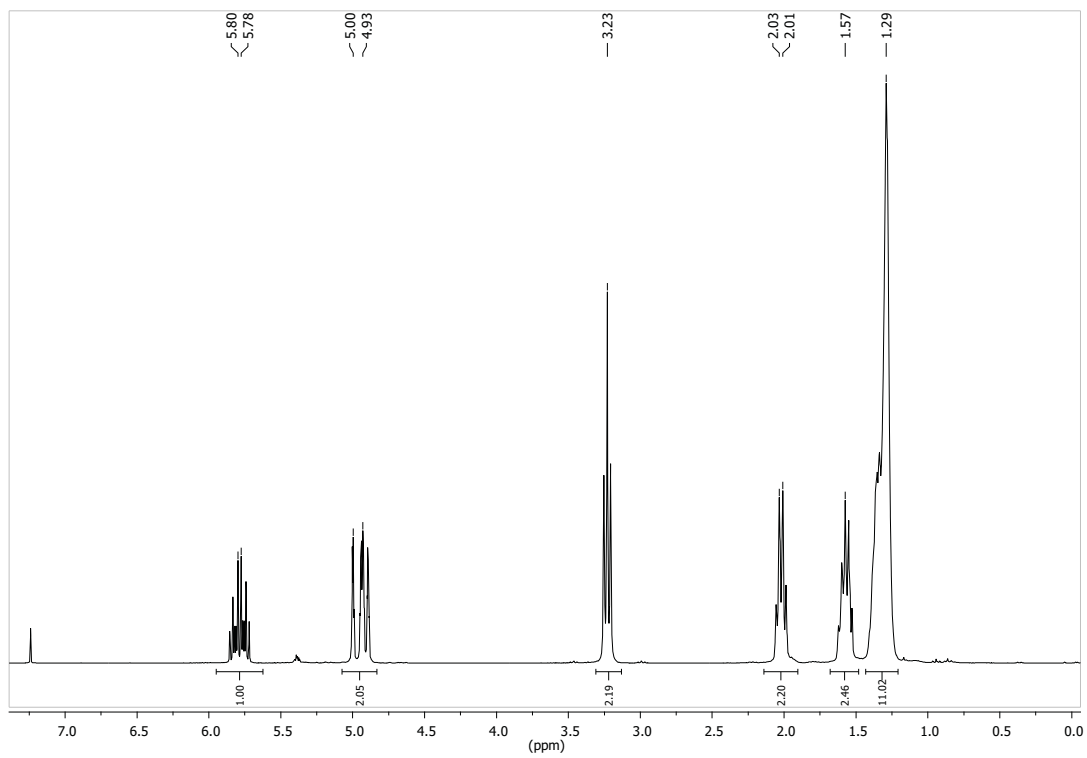


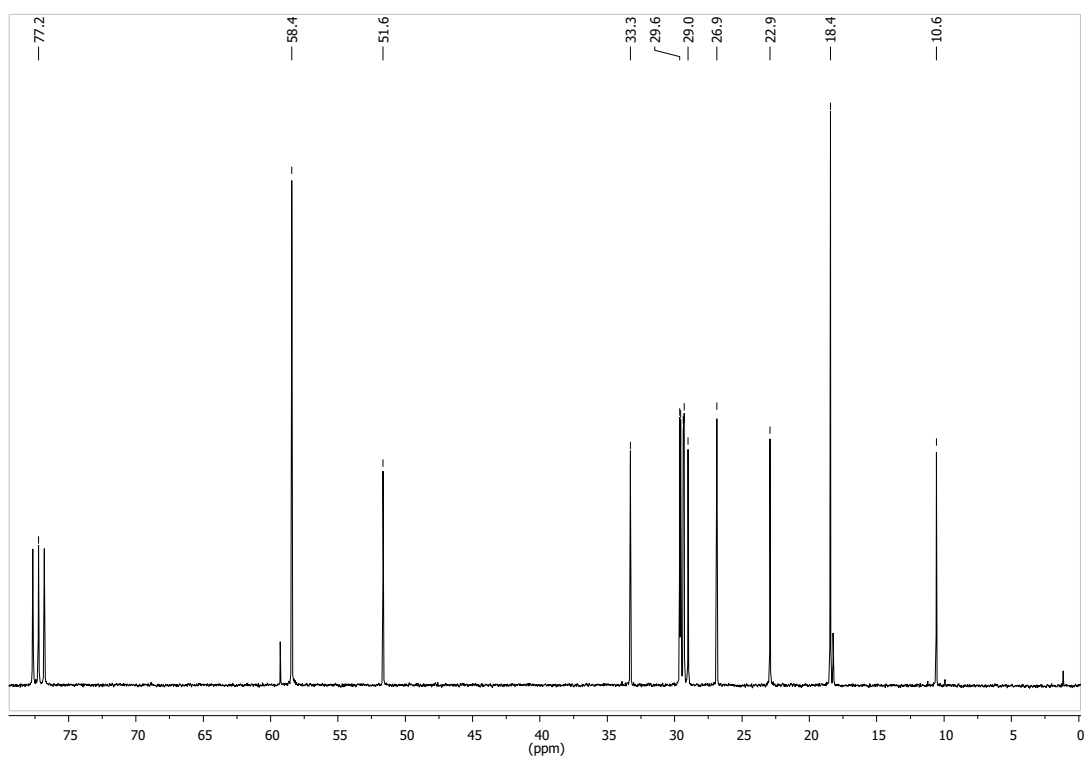
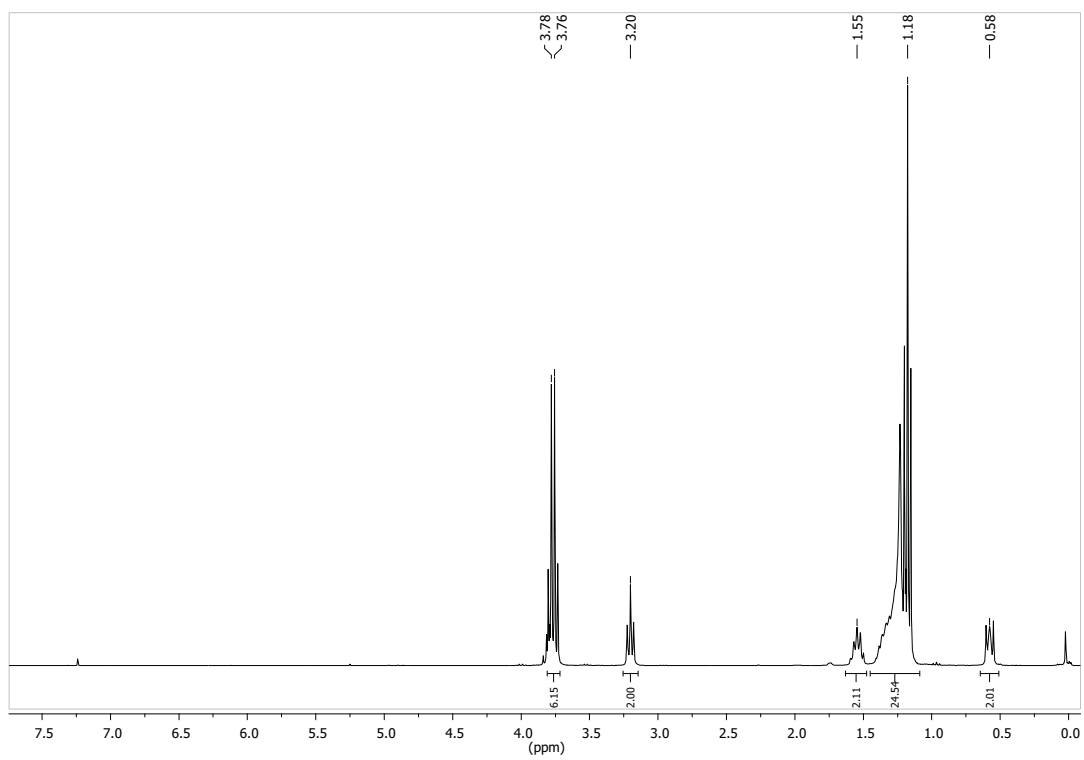
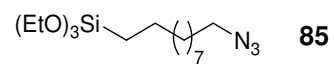
57

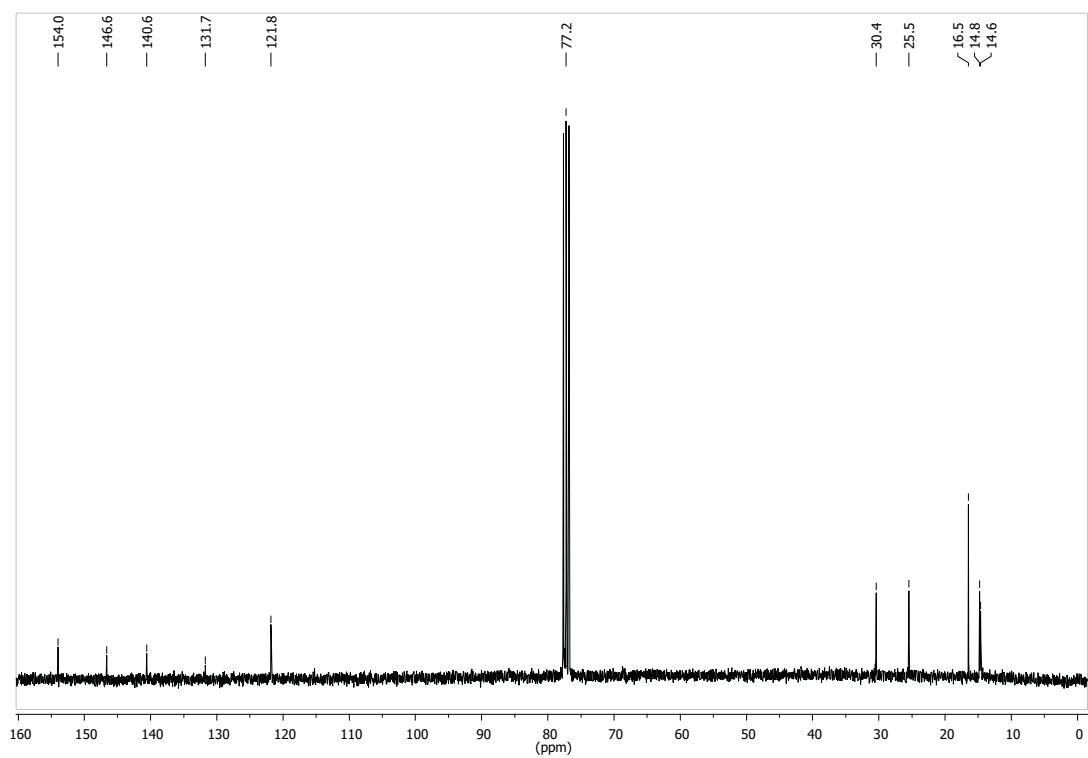
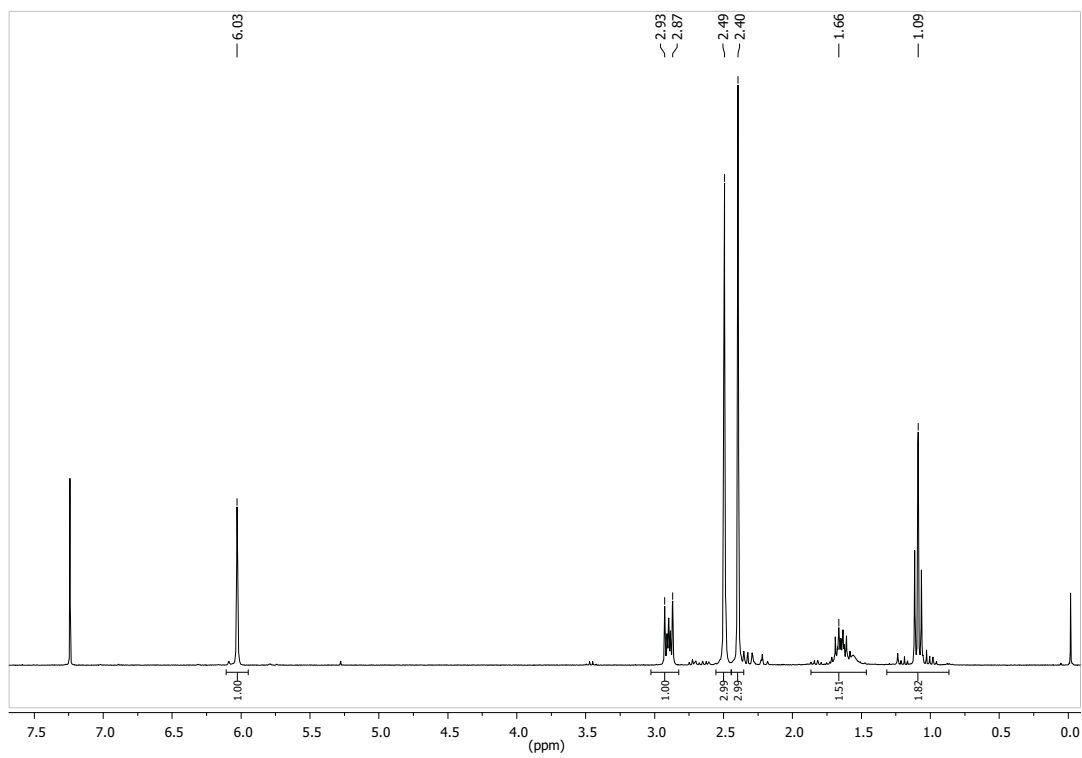
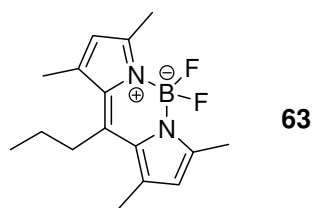


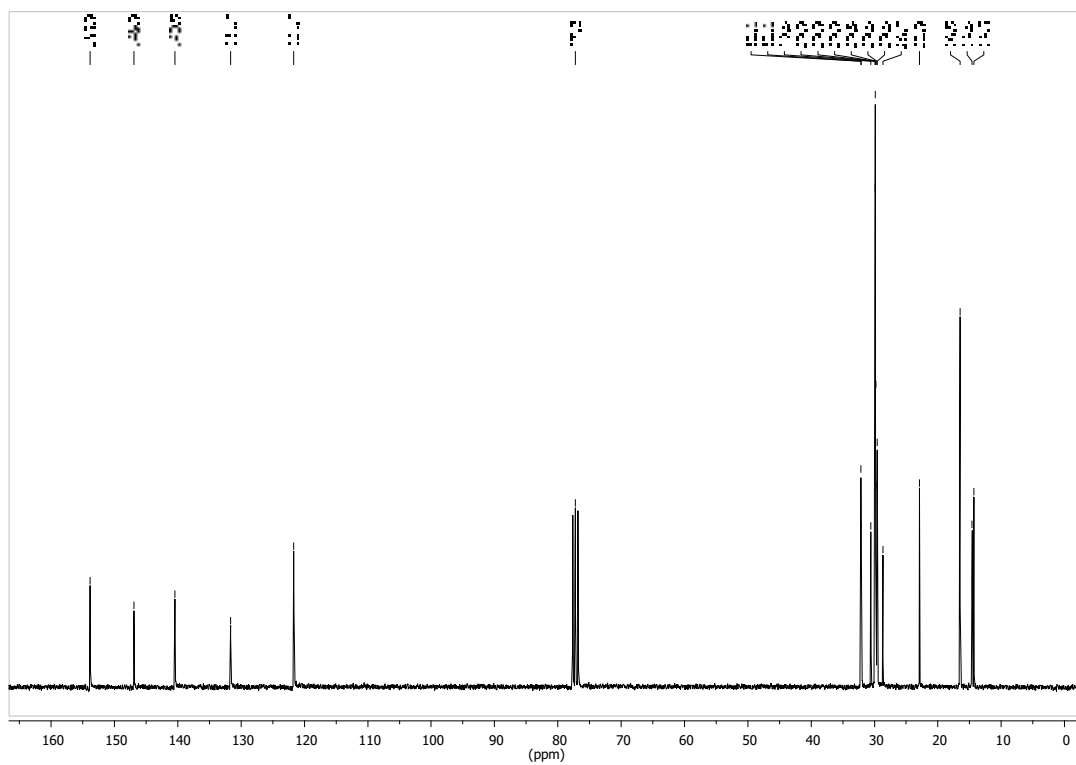
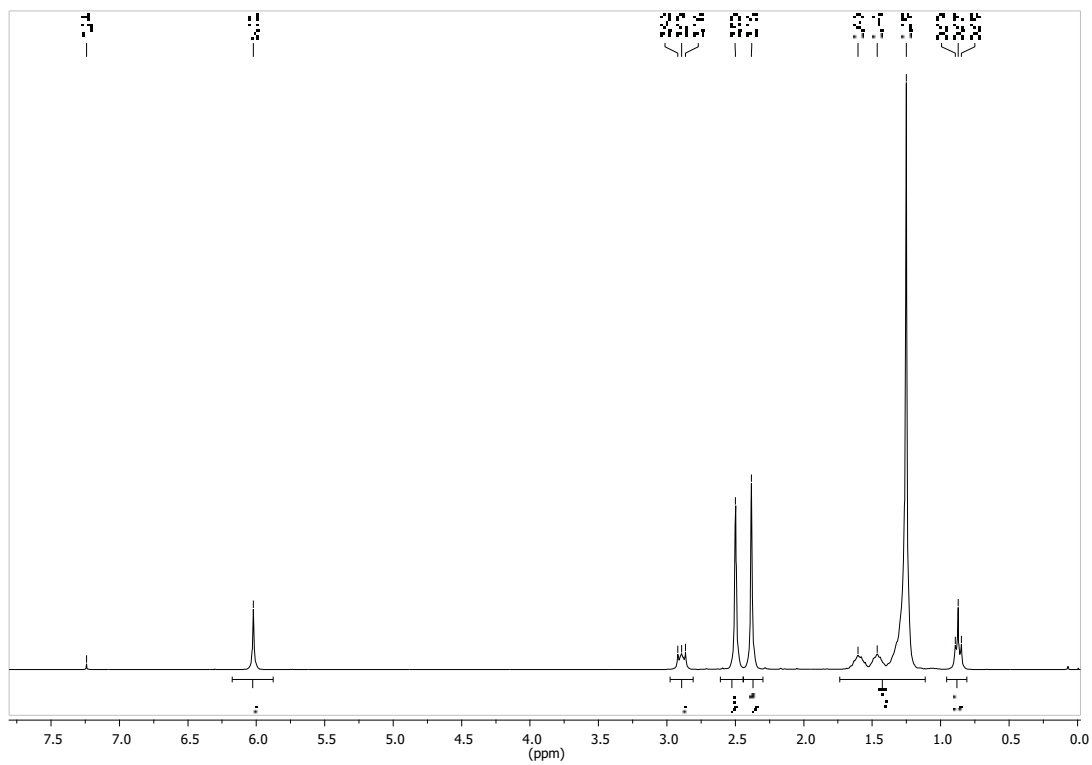
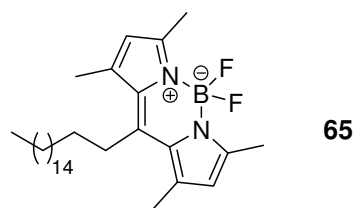


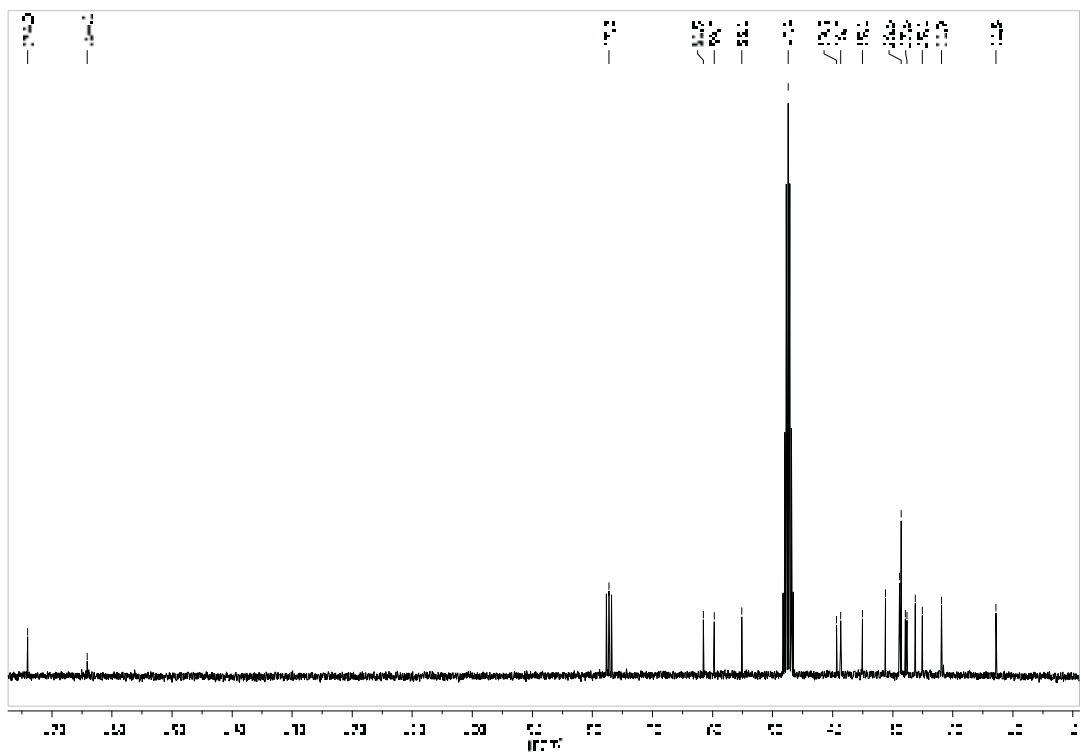
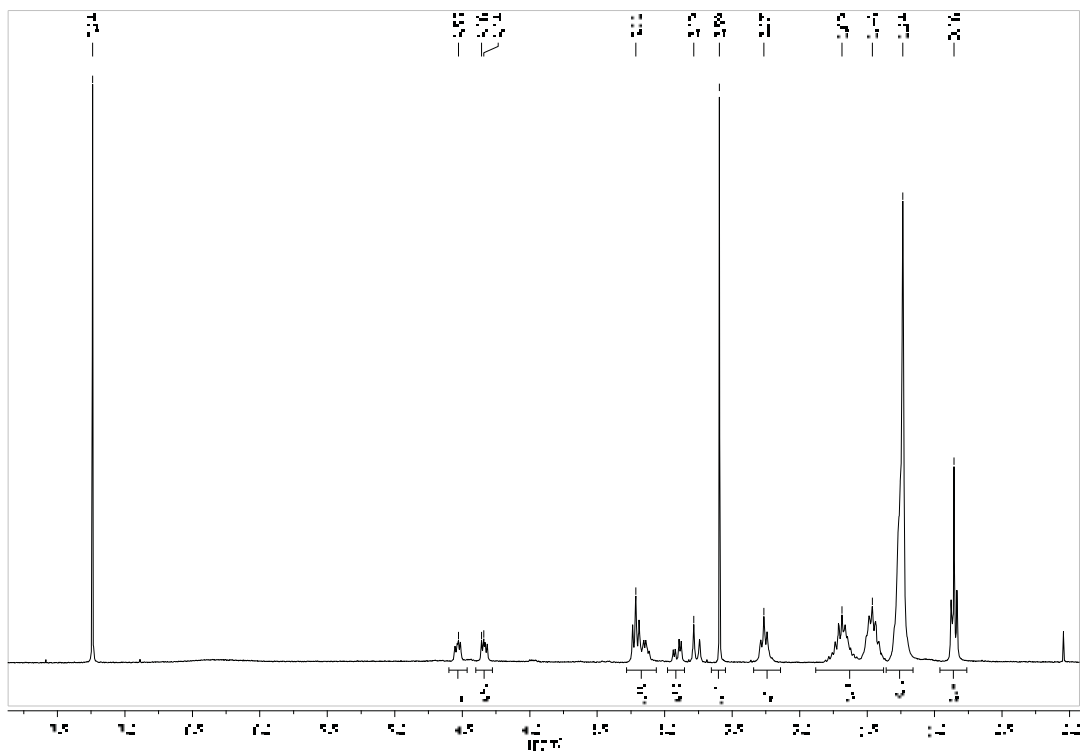
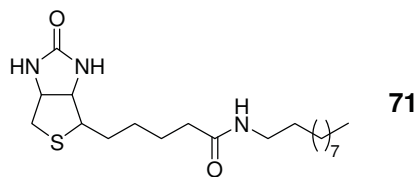
58





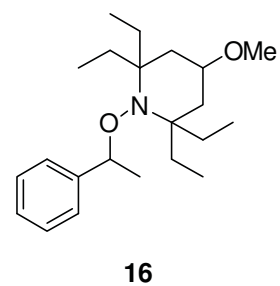
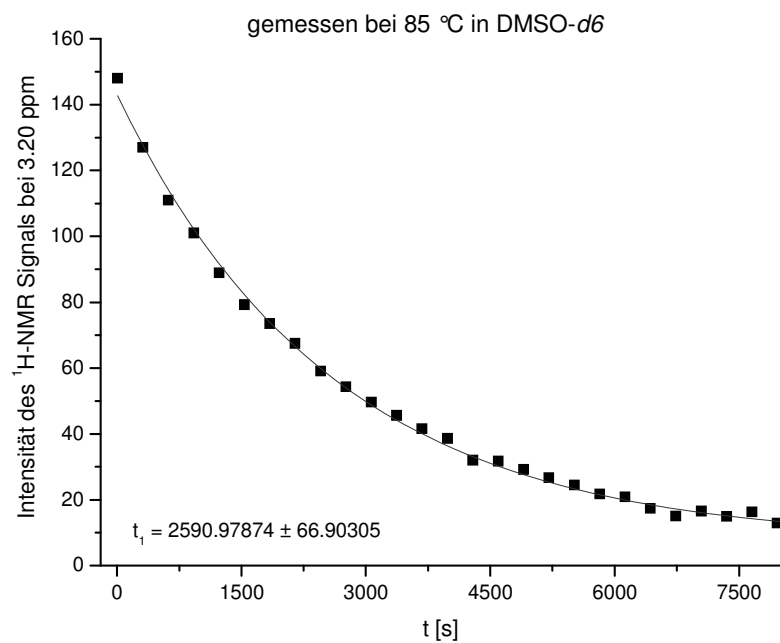




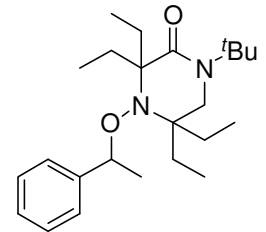
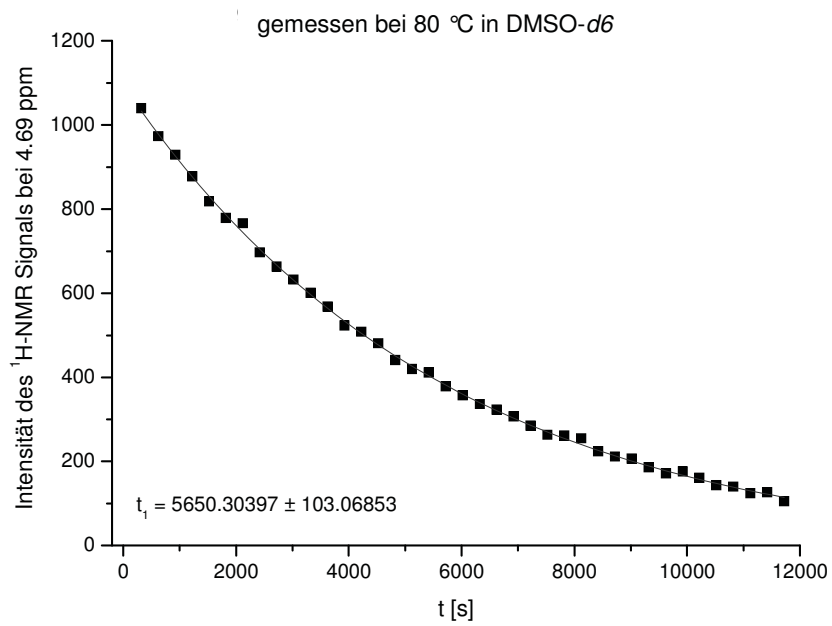


9.2 Kinetische Studien mittels NMR-Spektroskopie

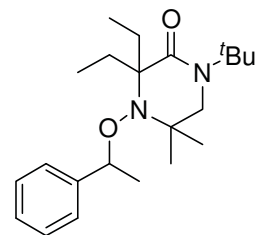
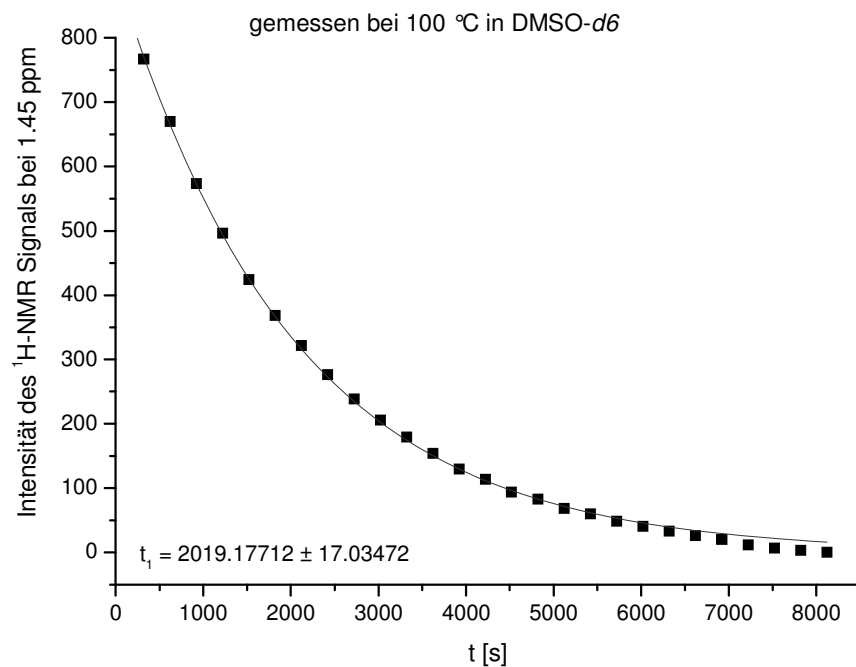
9.2.1 Analyse in DMSO-*d*6



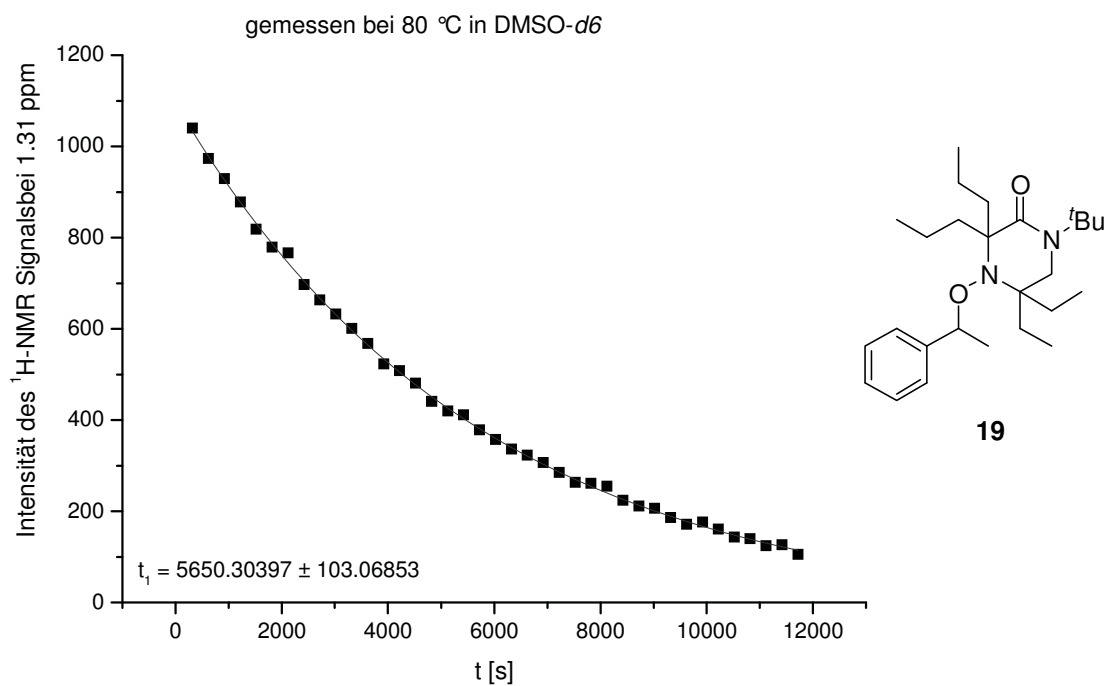
$$k_d = 1/t_1 = 3.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 122.0 \text{ kJ/mol}$$

**17**

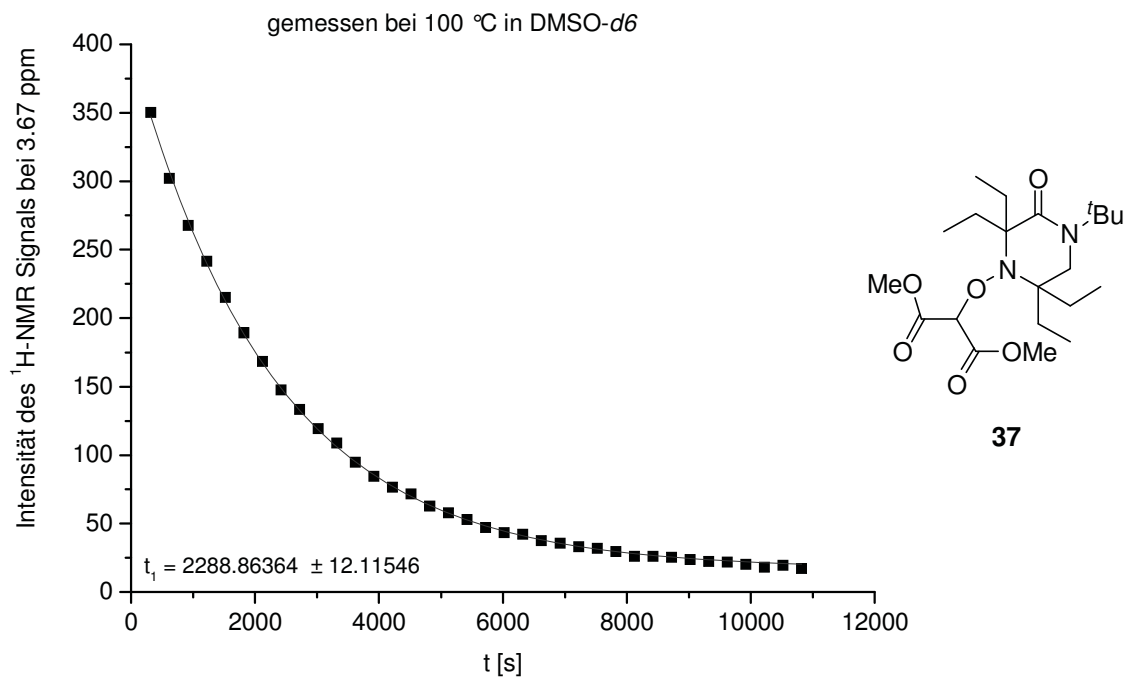
$$k_d = 1/t_1 = 1.77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 122.6 \text{ kJ/mol}$$

**18**

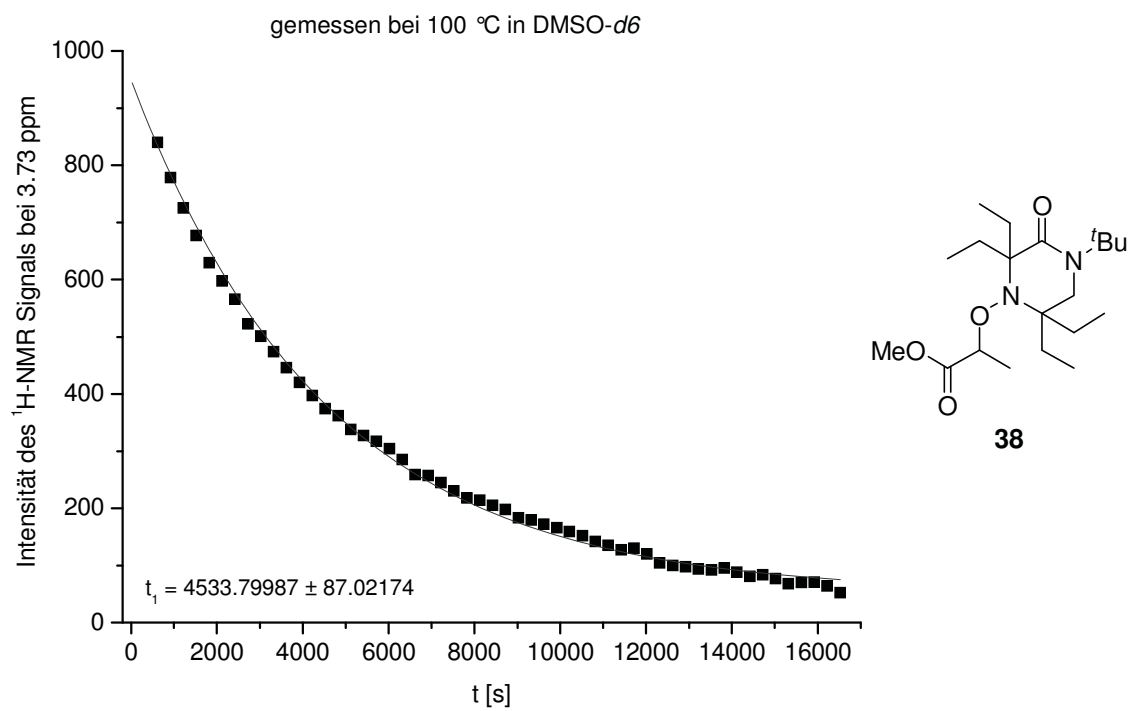
$$k_d = 1/t_1 = 4.95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 126.3 \text{ kJ/mol}$$



$$k_d = 1/t_1 = 1.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 122.5 \text{ kJ/mol}$$

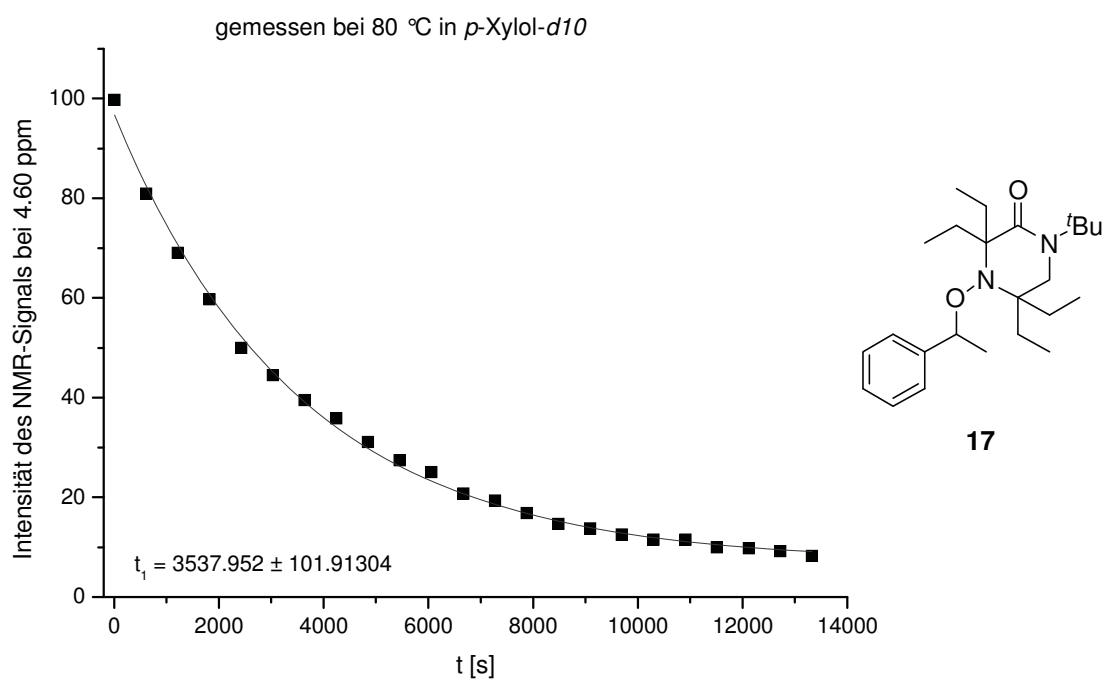


$$k_d = 1/t_1 = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 126.7 \text{ kJ/mol}$$



$$k_d = 1/t_1 = 2.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 128.8 \text{ kJ/mol}$$

9.2.2 Analyse in *p*-Xylol-*d*10



$$k_d = 1/t_1 = 2.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, E_a = 121.2 \text{ kJ/mol}$$

9.3 Beweis des lebenden Charakters der Polymerketten

Der lebende Charakter der *n*-Butylacrylatpolymerisation mittels Alkoxyamin **17** wurde ebenso bestimmt wie in *Kapitel 3.3* für Alkoxyamin **19** beschrieben. Nach fünf Stunden wurde die Polymerisation gestoppt und das Rohprodukt wurde mittels Massenspektrometrie untersucht. Das erhaltene Spektrum (*Abb. 68*) zeigt deutlich, dass alle Ketten mit der Nitroxideinheit endfunktionalisiert waren. Das Molekulargewicht und der PDI wurden mittels *PolyCalc* ($M_n = 2600$, PDI = 1.28) bestimmt und stimmten gut mit den GPC-Ergebnissen überein ($M_n = 2900$, PDI = 1.47).

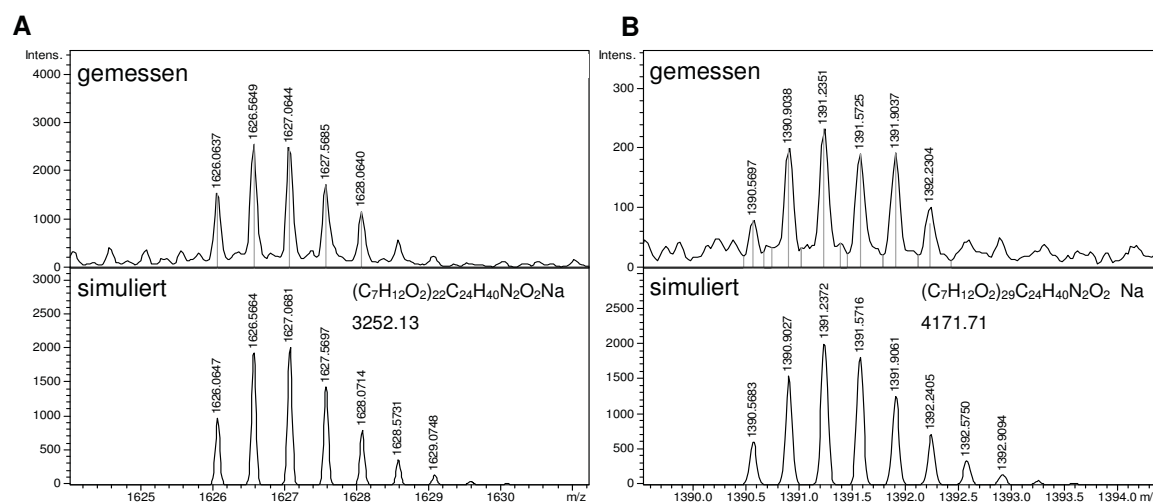


Abb. 68: Ausschnitt eines ESI-TOF Massenspektrums und eines simulierten Spektrums. A nach 5 h n-Butylacrylatpolymerisation, B nach Reinitierung und weiteren 5 h Polymerisation.

Das Polymer wurde als Makroinitiator (1 mol%) für die Reinitierung einer *n*-Butylacrylatpolymerisation (5 h) genutzt. Eine anschließende Massenanalyse zeigte, dass die Reinitierung erfolgreich war. So trug das verlängerte Polymer trug noch immer die Nitroxideinheiten am Kettenende (*Abb. 69*). Das Molekulargewicht und der PDI wurden mittels *PolyCalc* ($M_n = 6100$, PDI = 1.26) und mittels GPC ($M_n = 7800$, PDI = 1.30) bestimmt.

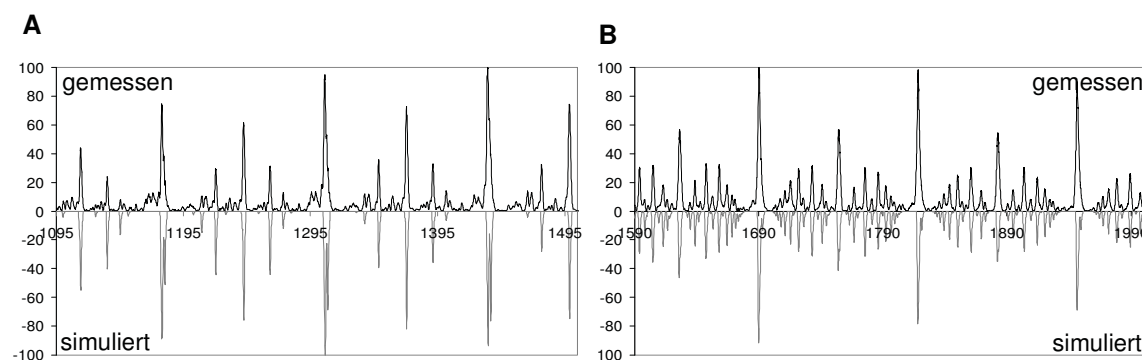


Abb. 69: Bestimmung des Molekulargewichts mittels PolyCalc. A nach 5 h n-Butylacrylatpolymerisation, B nach Reinitierung und weiteren 5 h Polymerisation.

Das gleiche Experiment wurde für die **17**-, die **18**- und die **28**-vermittelte NIPAM-Polymerisation durchgeführt. Als Beweis für den lebenden Charakter der Polymerisation sind im Folgenden nur die *PolyCalc*-Spektren nach der reinitiierten Polymerisation gezeigt (Abb. 70, 71 und 72) und die analytischen und theoretischen Daten aufgelistet.

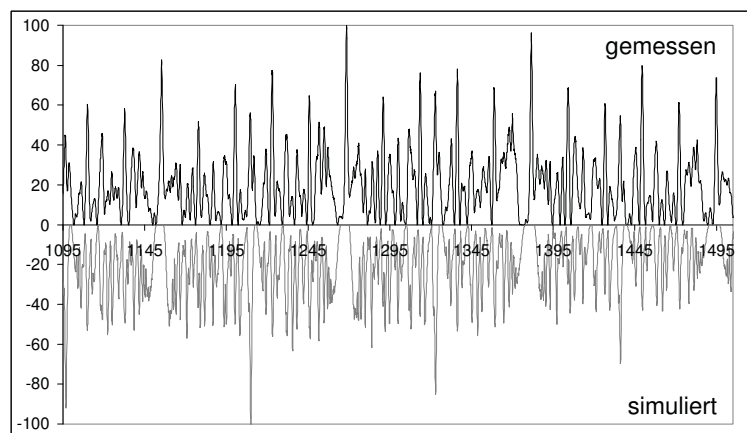


Abb. 70: Polymerisation mit Alkoxyamin 17 als Initiator. $M_n = 7000$ g/mol, PDI = 1.20.

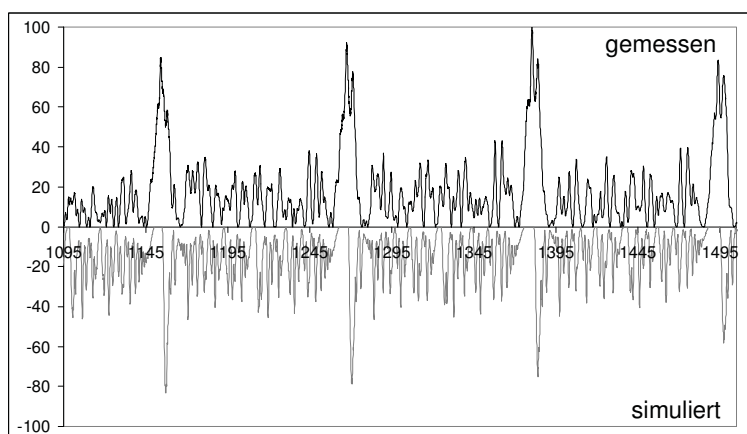


Abb. 71: Polymerisation mit Alkoxyamin 18 als Initiator. $M_n = 6400$ g/mol, PDI = 1.36.

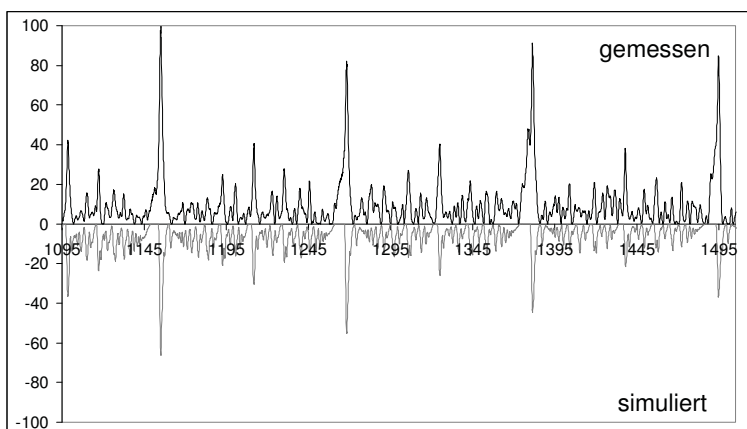


Abb. 72: Polymerisation mit Alkoxyamin 28 als Initiator. $M_n = 6700$ g/mol, PDI = 1.36.

Der kontrollierte Charakter der **17**- und der **28**-vermittelten NIPAM-Polymerisation ist in *Abbildung 73* und *74* gezeigt. Die Auftragung des Monomerverbrauchs gegen die Zeit und das Molekulargewicht in Bezug auf den Umsatz ist, wie erwartet, in allen Fällen linear.

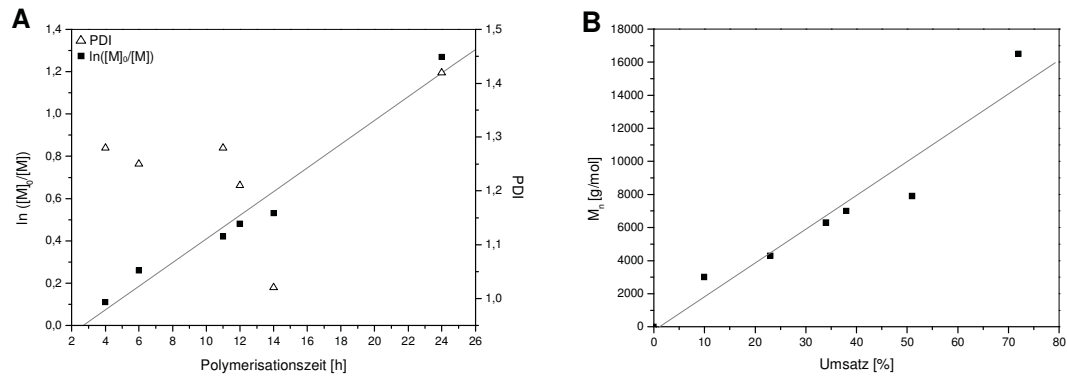


Abb. 73: 30-vermittelte NIPAM-Polymerisation: **A** Monomerumsatz bzw. PDI-Verlauf im Verhältnis zur Polymerisationszeit, **B** Molekulargewicht in Abhängigkeit des Umsatzes.

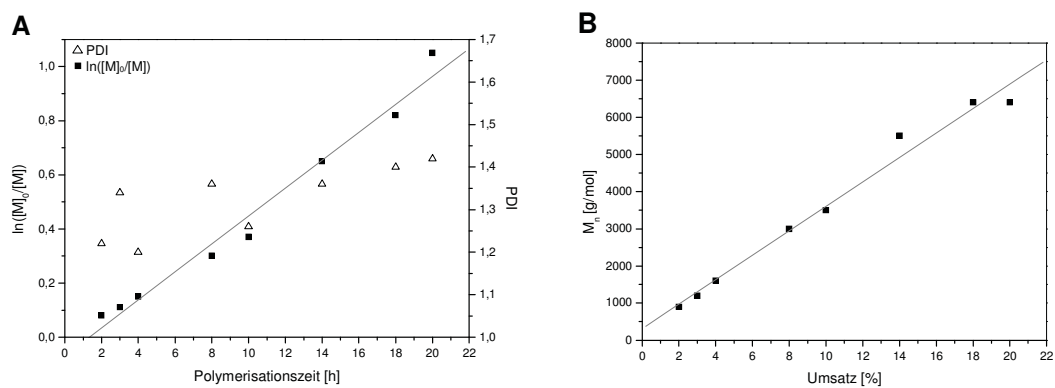


Abb. 74: 17-vermittelte NIPAM-Polymerisation: **A** Monomerumsatz bzw. PDI-Verlauf im Verhältnis zur Polymerisationszeit, **B** Molekulargewicht in Abhängigkeit des Umsatzes.

9.4 Zerfall des nitroxidterminierten Poly (*n*-butylacrylats) 30

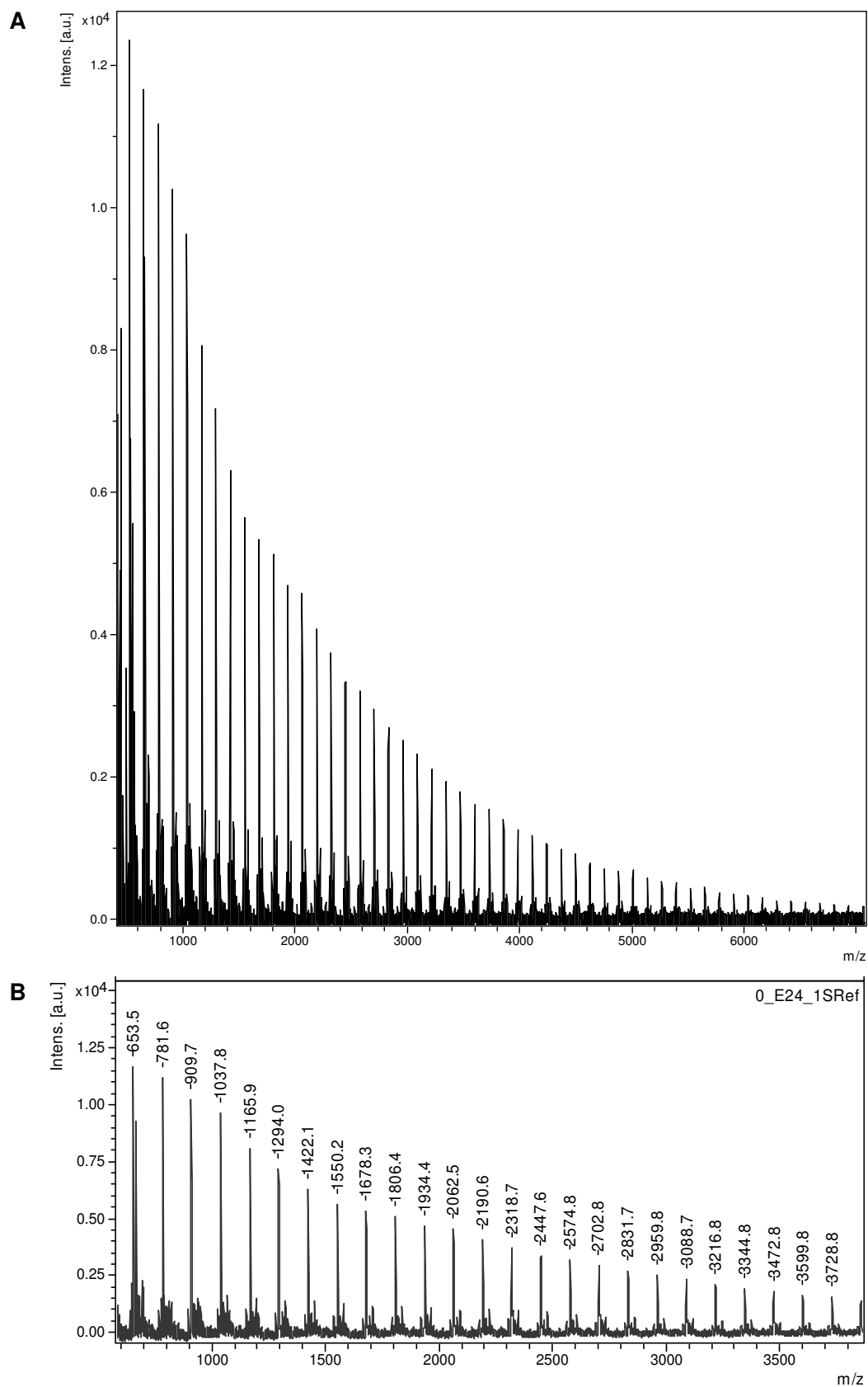


Abb. 75: MALDI-TOF-Messung des Acrylatpolymers 30: **A** Gesamtspektrum, **B** Ausschnitt.

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Saskia Miele
Geburtsdatum und -ort	14. August 1980 in Bielefeld
Familienstand	Ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

PROMOTION

seit 04/2006	Promotion an der Westfälischen Wilhelms-Universität im Organisch-Chemischen Institut bei Prof. Dr. Studer: <i>„Synthese, Strukturierung und Anwendung von Polymerbürsten.“</i>
--------------	---

STUDIUM

10/2000 – 03/2005	Studium der Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Diplom
10/2004 – 03/2005	Diplomarbeit im Institut für Biochemie bei Prof. Dr. Wegener: <i>„Spezifische Modulation der Integrin-vermittelten Zell-Substrat-Interaktion in Adhäsion, Motilität und Wundheilung.“</i>

BERUFSTÄTIGKEIT

seit 04/2006	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Chemie und Pharmazie der WWU Münster: Betreuung Organisch-Chemischer Einführungs- und Grundpraktika sowie Lehramts-, Forschungs- und Fortgeschrittenenpraktika
10/2003 – 04/2005	Studentische Hilfskraft am Fachbereich Chemie und Pharmazie der WWU Münster: Betreuung von vorlesungsbegleitenden Chemie-Tutorien

INDUSTRIEPRAKTIKUM

04/2005 – 07/2005	Praktikum bei <i>Sanofi-Aventis</i> in Frankfurt a.M. in der Forschungsabteilung „Metabolismus“
-------------------	---

SCHULBILDUNG

09/1991 – 06/2000	Brackweder Gymnasium, Allgemeine Hochschulreife
-------------------	---

STIPENDIEN / PREISE

09/2008	3. Posterpreis der <i>GDCh</i> bei der <i>ORCHEM 2008</i>
seit 10/2006	Promotionsförderung der <i>Studienstiftung des deutschen Volkes</i>
06/2005	Förderpreis der <i>Stiftung Familie Klee</i>
01/2004 – 01/2006	Stipendiatin der <i>Studienstiftung des deutschen Volkes</i>

TEILNAHME AN KONFERENZEN UND SEMINAREN

07/2009	CeNTech Day Münster (Vortrag)
06/2009	Frontiers in Polymer Sciences (Posterpräsentation)
04/2009	Kolloquium des Organisch-Chemischen Instituts, WWU Münster (Vortrag)
02/2009	<i>Current Topics in Biomedical Sciences 2009</i> , WWU Münster (Posterpräsentation)
02/2009	<i>SFB 424 Abschluss Symposium</i> , WWU Münster (Poster-präsentation)
09/2008	<i>ORCHEM 2008</i> , Weimar (Posterpräsentation)
07/2008	<i>Baltic Organic Syntheticum (BOS)</i> , Vilnius, Litauen (Posterpräsentation)
04/2008	<i>Workshop MESA+</i> - University of Münster, University of Twente, Enschede, Niederlande (Posterpräsentation)
04/2008, 04/2007, 12/2006	Doktorandenforen der <i>Studienstiftung des deutschen Volkes</i> (Vorträge)
01/2005	Kolloquium des <i>CRC for Cochlear Implant and Hearing Aid Innovation</i> , Melbourne, Australien (Vortrag)

Münster, 17. Juli 2009

