

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*).

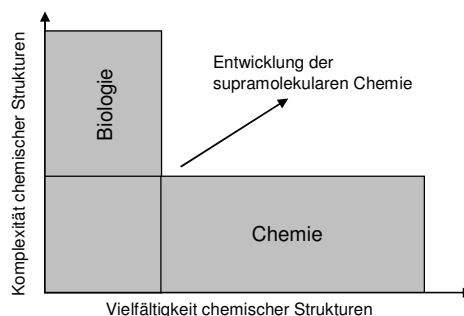


Abb. 4: Komplexität und Vielfalt chemischer Strukturen in Biologie und Chemie.^[3]

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*).

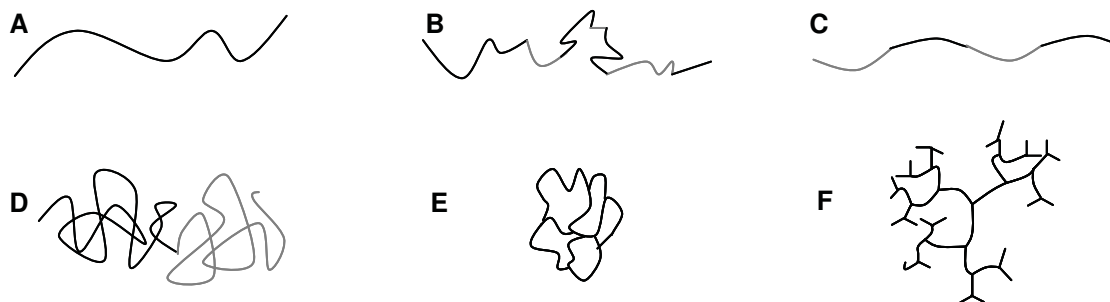


Abb. 5: A lineares Polymer, B Random-Polymer, C alternierendes Polymer, D Blockcopolymer, E verzweigtes Polymer, F dendritisches Polymer.

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.

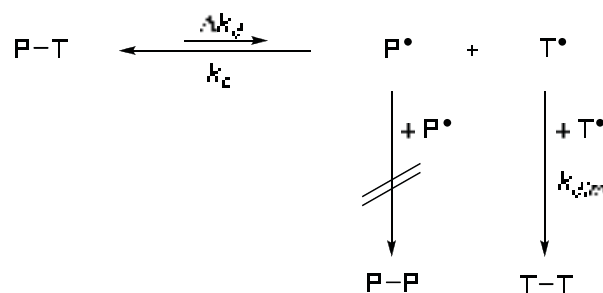
Von *Solomon et al.* wurde erstmals mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxy Radikal (TEMPO) ein persistentes Radikal als „Schutzgruppe“ eingeführt und damit der Grundstein für die NMP gelegt.^[15,16] Ein großer Vorteil der NMP gegenüber den anderen oben aufgeführten kontrollierten Polymerisationen 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-

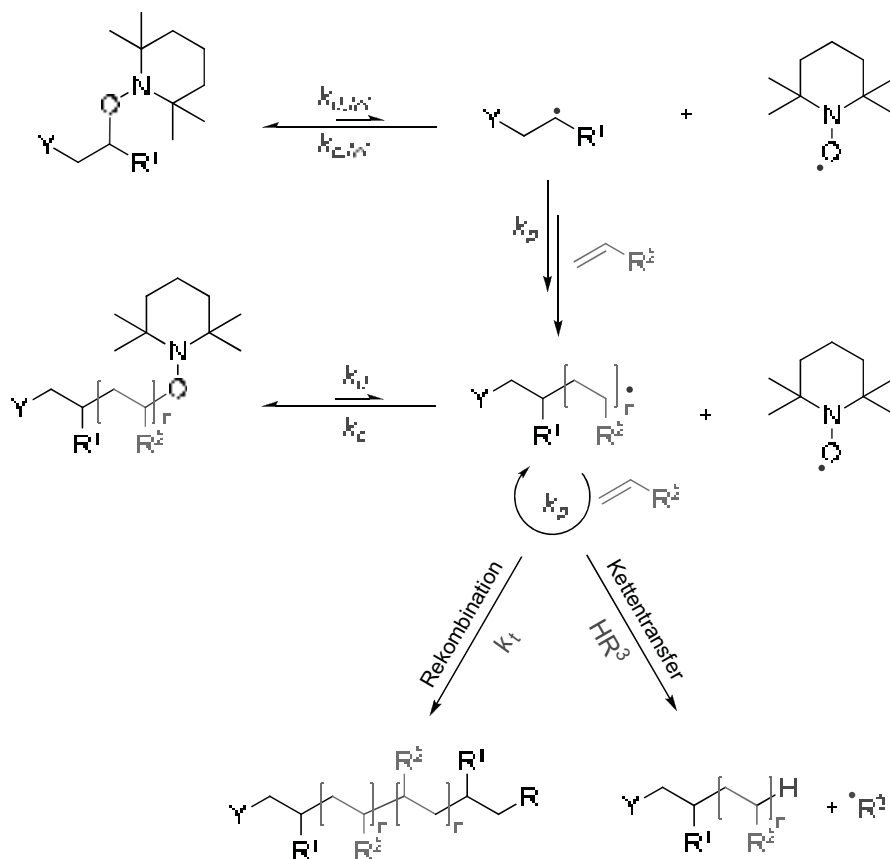
* Der Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß für die Breite einer Molekulargewichtsverteilung und ist definiert durch den Quotienten aus dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n des Molekulargewichtes.

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).

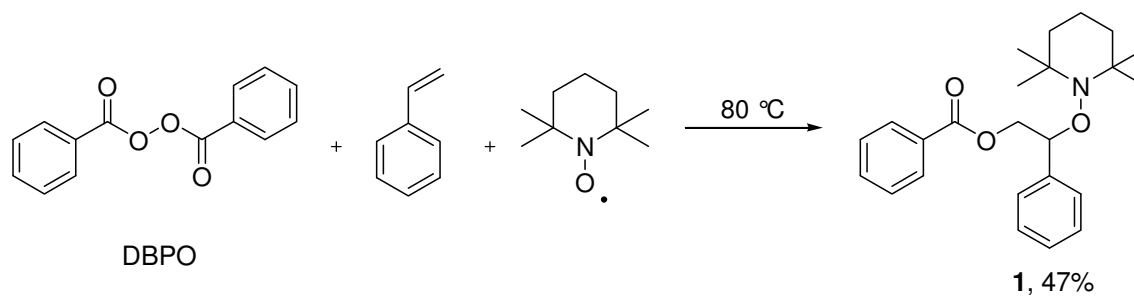
Die Initiierung der Polymerisation erfolgt thermisch durch homolytische Spaltung der $C-O$ -Bindung des Alkoxyamins unter Bildung eines transienten, C -zentrierten Radikals und des persistenten Nitroxidradikals. Diese Reaktion ist reversibel und erfolgt mit der Homolyserate $k_{d,mi}$ und der Rekombinationsrate $k_{c,mi}$. 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*).

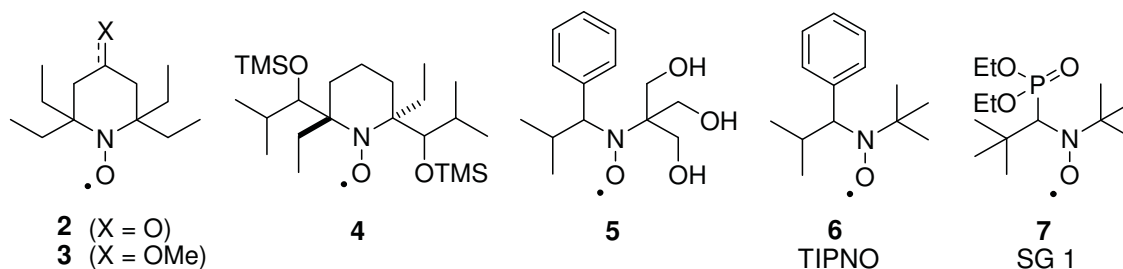


Abb. 6: Effiziente Regulatoren für die NMP.

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.