Aus dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Funktionalisierte Poly(2-oxazoline): Kontrollierte Synthese, bioinspirierte Strukturbildung und Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Polymer- und Kolloidchemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Anja Greß
geboren in Nürnberg

Golm, Februar 2008

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 2.0 Deutschland
Um die Lizenz anzusehen, gehen Sie bitte zu:
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/de/

Elektronisch veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2008/1864/
urn:nbn:de:kobv:517-opus-18646
[http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-18646]

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Februar 2006 bis Februar 2008 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm unter der Betreuung von Prof. Dr. Markus Antonietti.

Gutachter:	Prof. Dr. Markus Antonietti
	Prof. Dr. Andreas Taubert (Universität Potsdam)
	Prof. Dr. Marcus Textor (ETH Zürich)

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2008

GIB JEDEM TAG DIE CHANCE, DER SCHÖNSTE DEINES LEBENS ZU SEIN

Mark Twain

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Grundlagen 4

2.1. „Lebende“/kontrollierte Polymerisation 4
2.2. Polymerisationstechniken 5
2.2.1. *Anionische Polymerisation* 6
2.2.2. Kationische Polymerisation 6
2.2.3. Ringöffnende Polymerisationen 7
2.2.4. Kationische ringöffnende Polymerisation von substituierten 2-Oxazolinen 8
2.3. Polymeranaloge Modifizierungsreaktionen 10
2.4. Poly(2-oxazoline) 12
2.5. Prinzipien der Strukturbildung 14
2.5.1. Intermolekulare Wechselwirkungskräfte 14
2.5.2. Hierarchische Strukturen 16
2.5.3. Strukturbildung nach dem Vorbild der Natur *19*

3. Charakterisierungsmethoden 21

3.1. Gelpermeationschromatographie (GPC) 21
3.2. Analytische Ultrazentrifuge (AUZ) 23
3.3. Rasterkraftmikroskopie (SFM) 27
3.4. Röntgenstreumethoden 28
3.4.1. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) 30
3.4.2. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) 31

4. Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Poly(2-oxazolinen) 33

4.1. Synthese des Monomers 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin 36
4.2. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen] 39
4.3. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-*co*-poly(2-ethyl-2-oxazolin) 44
4.4. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-*block*-poly(2-ethyl-2-oxazolin) 47
4.5. Thio-„Click“-Modifizierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen] 49
4.5.1. Synthese eines Modellsystems 50
4.5.2. Einführung von Glucosefunktionalitäten 54
4.5.3. Einführung von Hydroxylfunktionalitäten 61
4.5.4. Einführung von Carboxylfunktionen 66

5. Bioinspirierte Strukturbildung 69

5.1. Strukturbildung von Glykopolyamiden 70

5.1.1. Glykopolyamid-Homopolymere 70
5.1.2. Glykopolyamid-Blockcopolymere 87

5.2. Strukturbildung von Dihydroxylpolyamiden 92

5.2.1. Dihydroxylpolyamid-Homopolymere 92
5.2.2. Dihydroxylpolyamid-Blockcopolymere 96

6. Hydroxylfunktionalisierte Poly(2-oxazoline) zur Strukturierung von Eis 100

7. Carboxylfunktionalisierte Poly(2-oxazoline): Anwendung in der biomimetischen Mineralisation 111

8. Zusammenfassung und Ausblick 115

9. Anhang 119

9.1. Experimenteller Teil 119

9.1.1. Verwendete Geräte 119
9.1.2. Lösungsmittel und Chemikalien 123
9.1.3. Experimentelle Vorschriften 123
9.1.4. Gasdiffusionsmethode zur Mineralisation von $CaCO_3$ 134

9.2. Anhang zu den einzelnen Kapiteln 135

9.2.1. Anhang zu Kapitel 5.1.1. 135
9.2.2. Anhang zu Kapitel 5.1.2. 137
9.2.3. Anhang zu Kapitel 5.2.2. 140
9.2.4. Anhang zu Kapitel 6. 140
9.2.5. Anhang zu Kapitel 7 144

9.3. Abkürzungsverzeichnis 146

9.4. Literaturverzeichnis 147

10. Danksagung 152

1. Einleitung

Der Aufbau von hierarchischer Ordnung über mehrere Größenskalen kann als ein Schlüsselfaktor zur Entwicklung neuer Materialien angesehen werden. Die Natur selbst bietet hierfür einige Beispiele, wie mineralisiertes Gewebe (z.B. Knochen, Zähne oder Perlmutt), Zellwände von Pflanzen (z.B. Holz). Darüber hinaus sollen biologische Strukturen mit hochspezifischen Funktionen, basierend auf Phospholipiden (Membranen), Aminosäuren (Keratin, Seide oder Kollagen), Zuckern (Cellulose) oder Nucleinsäuren (RNA, DNA) der Liste an bedeutenden hierarchischen Materialien hinzugefügt werden.[1, 2]

Inspiriert von den Bauprinzipien der Natur wird versucht, das Eigenschaftsspektrum und die Funktionsweisen synthetischer Polymere durch gezielten Einbau biologischer Segmente zu erweitern. Unter dem Schlagwort „Biohybride“ können Polymere mit synthetischen und biologischen Anteilen (Oligo[3]- und Polysaccharide[4], Polynucleinsäuren[3, 5] oder Peptide[6, 7]), verknüpft in verschiedenster Architektur, zusammengefasst werden. Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Konjugate sind im Hinblick auf Anwendungen in der Biomedizin und in den Materialwissenschaften interessant. Nachteilig ist jedoch die aufwendige Herstellung, welche häufig auf Festphasensynthesen beruht.

Die Vereinfachung dieser Sachverhalte kann durch biomimetische Ansätze erfolgen. Der Leitgedanke hierfür besteht darin, die essentiellen strukturellen Bausteine, welche für den Aufbau von hierarchischen Strukturen verantwortlich sind, aufzugreifen, zu vereinfachen und gezielt in synthetische Polymere einzubauen. Hierbei spielen nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, ionische und hydrophobe Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, da sie die Grundlage für hierarchische Strukturen im Falle von Peptiden darstellen. Ein bioinspiriertes Polymer von großem industriellem Interesse ist Nylon, was in der Lage ist, durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine Sekundärstruktur auf Basis einer Schichtstruktur in Anlehnung an β-Faltblätter der Naturseide auszubilden.

Die Grundlage des verfolgten biomimetischen Ansatzes dieser Arbeit bilden Poly(2-oxazoline), die aufgrund der tertiären Amidstruktur im Polymerrückgrat als „Pseudopeptide“ behandelt werden (Abb. 1).[8]

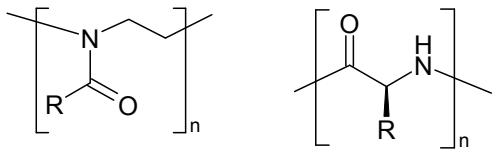


***Abb. 1**: Poly(2-oxazoline) (links) als Strukturisomere von Polypeptiden (rechts).*

Hierbei liegt der Fokus auf einer modularen Synthese funktionalisierter Poly(2-oxazoline), die in der Seitenkette Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen (Glucose, Hydroxyl- und Carboxylgruppen) tragen. Literaturbeispiele belegen, dass funktionalisierte Poly(2-oxazoline) bisher nur durch aufwendige Synthesen, ausgehend vom bereits funktionalisierten Monomer realisiert wurden.[9-11] Zur Vereinfachung und Verkürzung der Synthese wurde eine Strategie, bestehend aus Herstellung definierter funktionaler Präpolymere und anschließender Modifizierung entwickelt. Durch rationales Design eines funktionellen Monomers mit einer terminalen Doppelbindung, die während der kationischen ringöffnenden Polymerisation erhalten bleibt, konnten definierte Präpolymere mit einheitlicher Mikrostruktur hergestellt werden. Die gezielte Einführung von funktionellen Gruppen konnte durch die freie radikalische Photoaddition der entsprechenden Thiole an die terminale Doppelbindung der Präpolymere erreicht werden. Aufgrund der hohen Effizienz, des Ausbleibens von Nebenreaktionen sowie der einfachen Reaktionsbedingungen erfüllt diese Thiol-En-Reaktion die Kriterien für eine „Click“-Reaktion. Die auf diesem Weg hergestellten Homo- und Copolymere zeichnen sich durch das Vorhandensein von einem Donator bzw. mehreren Akzeptoreinheiten pro Monomereinheit aus. Dabei fungiert die Carbonylgruppe der tertiären Amidfunktion als Akzeptor und die diversen funktionellen Gruppen mit unterschiedlicher Hydroxylgruppenanzahl in der Seitenkette als Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen, womit entscheidende Aspekte für die Ausbildung hochgeordneter Strukturen nach bioinspiriertem Prinzip in diesen Polymeren vereinigt sind.

Das Potential der hergestellten funktionalisierten Poly(2-oxazoline) wurde ferner im Hinblick auf mögliche biologische Spezialanwendungen getestet. Durch die hohe Tendenz zur Wechselwirkung mit Wasser über die vorhandenen Akzeptor- und Donatorfunktionen eignen sich diese Polymere zur Modifizierung des Kristallisationsverhaltens von Wasser bzw. zur Änderung der Morphologie von Eis. Durch den modularen Ansatz konnte eine Vielzahl von funktionalisierten Polymeren zu diesem Zweck herangezogen werden und mit Fokus auf den Einfluss der jeweiligen funktionellen Gruppen analysiert werden.

Polymere mit Carboxylfunktionen beeinflussen die biomimetische Mineralisation von Calciumcarbonat.[12] Abschließend wurde daher ein entsprechend funktionalisiertes Poly(2-oxazolin) als Additiv für die Mineralisation von Calciumcarbonat untersucht.

2. Grundlagen

2.1. „Lebende“/kontrollierte Polymerisation

Die kontrollierte Synthese von maßgeschneiderten Polymeren hinsichtlich ihres Molekulargewichtes, ihrer Molekulargewichtsverteilung sowie ihrer Zusammensetzung, Architektur, Mikrostruktur und Funktionalität ist ein zentrales Forschungsgebiet der Polymerchemie. Daher eignen sich sog. „lebende“ Polymerisationen besonders gut, um gewünschte molekulare Eigenschaften von Polymeren definiert und reproduzierbar zu erhalten. Lebende Polymerisationen zeichnen sich dadurch aus, dass keine Nebenreaktionen wie Kettenübertragungs- oder irreversible Abbruchreaktionen erfolgen, so dass ein linearer Zusammenhang zwischen Monomerverbrauch und Umsatz der Polymerisation vorliegt. Ferner wird angenommen, dass zwischen den meisten Kettenenden ein schnelles Gleichgewicht zwischen inaktiver („schlafender“) und aktiver Spezies vorliegt. Des Weiteren gilt für kontrollierte Polymerisationen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Initiierung und der Gleichgewichtsreaktionen zwischen schlafender und aktiver Spezies deutlich größer sind als die der Wachstumsreaktion. Ein weiteres Indiz für einen kontrollierten Ablauf der Polymerisation ist, dass die Konzentration der aktiven Zentren, die Monomere anlagern, konstant ist. Daher wird eine apparente Geschwindigkeitskonstante angenommen und der Wachstumsvorgang ist somit nur noch von der Monomerkonzentration [*M*] abhängig. Aus diesem Grund wird von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgegangen, obwohl eine bimolekulare Reaktion vorliegt. Schließlich kann das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n bzw. das Molekulargewicht M_n über das molare Verhältnis von Monomer [*M*] zu aktiven Kettenenden [*P**] eingestellt werden. Die Konzentration der aktiven Kettenenden ergibt sich aus der Initiatorkonzentration [*I*] und dessen Effektivität (*f*). Der erhaltene Polymerisationsgrad ist proportional zum Umsatz x_p.

$$P_n = \frac{[M]_0}{[P^*]} x_p = \frac{[M]_0}{f[I]_0} x_P \qquad (2.1.)$$

Die genannten Polymerisationsbedingungen führen zur Kontrolle des Molekulargewichts und damit zu einer engverteilten Molekulargewichtsverteilung mit der Polydispersität *(D)* (Poisson Verteilung)[13].

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{P_n}{(P_n+1)^2} \approx 1 + \frac{1}{P_n} \qquad \text{mit } P_n >> 1 \qquad (2.2.)$$

Im Folgenden sollen einige Beisiele für gängige Polymerisationstechniken mit Fokus auf ionische und im Besonderen auf „lebende“ ringöffnende Polymerisationsverfahren erläutert werden.

2.2. Polymerisationstechniken

Die Entwicklung sog. „smarter“ Polymermaterialien ist von großem Interesse, weshalb in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von Polymerisationsverfahren entwickelt wurden, um die entsprechenden synthetischen Vorraussetzungen zu erfüllen. Insbesondere rücken Polymerisationsrouten, die eine definierte Zusammensetzung, Mikrostrukutur, Funktionalität und Architektur steuerbar machen, in den Fokus von wissenschaftlicher Industrie und industrieller Entwicklung. Die hierbei gängigsten kontrollierten Polymerisationsverfahren sind die radikalische, ionische oder Metathesepolymerisation. Die kontrollierte radikalische Polymerisation vereint Vorteile der konventionellen Radikalik (z.B. große Bandbreite an Monomeren) mit denen einer kontrollierten Polymerisation. Methodische Beispiele hierfür sind: Atom Transfer Polymerisation (ATRP),[14-16] Radikalische-Addition-Fragmentierungs-Kettentransfer-Polymerisation (RAFT)[17] sowie die Nitroxid vermittelte Polymerisation (NMP).[18, 19] Industriell von großem Interesse sind die Methathesepolymerisationen auf Basis von Ziegler-Natta-Katalysatoren bzw. Metallocenkatalysatoren, welche die stereoreguläre Polymerisation von α-Olefinen und ihrer Derivate ermöglichen. Im Folgenden werden speziell die ionischen und ionisch-heterozyklischen Polymerisationsverfahren genauer erläutert.

2.2.1. Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation ist ein wichtiger Vertreter für eine „lebende“ Polymerisation, da sie die definierte kovalente Verknüpfung von Monomeren zu Polymeren mit verschiedenster Architektur (Block-, Stern- und Pfropfcopolymeren) ermöglicht.
Aufgrund der „lebenden“ Kettenenden können Blockcopolymere durch eine sequentielle Monomerzugabe hergestellt werden, wobei die Reaktivität der Monomere beachtet werden muss, um einen glatten Verlauf des Kreuzschrittes zu realisieren. Da die aktiven lebenden Kettenenden sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff und CO_2 sowie Elektrophilen sind, ist das Arbeiten in Inertgasatmosphäre und Hochvakuum nötig.
Für eine anionische Polymerisation eignen sich nur Monomere mit elektronenziehenden oder delokalisierbaren Substituenten an der Doppelbindung sowie einige Heterocyklen, da diese in der Lage sind, das entstehende Carbanion des aktiven Kettenendes zu stabilisieren.[20] Zu der Klasse von Monomeren mit elektronenziehenden Substituenten zählen Styrole, Vinylpyridine, Vinylketone, Acrylverbindungen sowie 1,3-Diene. Als Initiatoren kommen häufig Basen oder spezielle Lewis-Basen (z.B. Metallalkyle, Alkalimetalle und Alkoholate) sowie Lithiumorganyle (z.B. Butyllithiumverbindungen) für Vinylmonomere, zum Einsatz. Allgemein gilt, dass die Initiierung und damit die Polymerisation des ungesättigten Monomers umso leichter verlaufen, je größer der pK_s-Wert des Initiators ist. Neben der Basizität beeinflussen auch Faktoren wie sterische Effekte die Resonanzstabilisierung der Initiatoranionen sowie die Solvatisierung der Gegenionen durch Lösemittel oder Monomere den Initiierungsschritt.[21]

2.2.2. Kationische Polymerisation

Kationische Polymerisationen, welche durch Angriff eines Elektrophils (z.B. starke Protonensäuren, Carbeniumionen) an ein elektronenreiches Monomer (Dien-Monomere, Styrol, Vinylether, Heteronukleare Mehrfachbindungen mit Heteroatomen sowie Heterozyklen) initiiert werden, gelten aufgrund ihrer gebildeten Carbokationen als sehr reaktiv.[20] Deshalb verlaufen die Polymerisationen sehr schnell und häufig werden bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Die Kontrolle der Polymerisation und damit enge Verteilungen können durch die Verwendung von Initiatorsystemen auf Basis von Lewis-Säuren und Alkylhalogeniden realisiert werden. In diesem Fall kann die Kinetik so gesteuert werden, dass die Geschwindigkeitskonstante zur Ausbildung von reaktiven Ionenpaaren größer ist als die des Polymerwachstums. Wie bei der anionischen Polymerisation kann durch die Polarität des Lösemittels (Hexan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe) das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst werden. Durch eher unpolare Lösemittel erfolgt die Dissoziation erschwert zur aktiven Spezies, womit die Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt. Zudem spielen Diffusionsprozesse eine Rolle.[22] Eine weitere Kontrollmöglichkeit der Polydispersität bietet die sog. „inkrementelle Monomerzugabe“ sowie das Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen. Industriell relevante Monomere für die kationische Polymerisation sind Isobutylen, Vinylether und Ethylenimin.

2.2.3. Ringöffnende Polymerisationen

Allgemein gelten ringöffnende Polymerisationen als Spezialfälle der anionischen bzw. kationischen Polymerisation. Zu den anionisch polymerisierbaren, heterozyklischen Monomeren gehören u.a. Ethylenoxid, Propylenoxid, zyklische Siloxane sowie Aminosäuren in Form von N-Carboxyanhydriden (NCA).[23] Ebenfalls können zyklische Amide, sog. Lactame, ringöffnend anionisch polymerisiert werden, womit Polyamide mit verschiedensten Substituenten erhalten werden können.[24] Ein Beispiel hierfür ist die Wasser-katalysierte Synthese von Nylon-6 aus ε-Caprolactam. Verschieden funktionalisierte Lactone können, je nach ihrer Ringgröße, auch unter ringöffnender anionischer Polymerisation in Polyester überführt werden[20]. Kationische ringöffnende Polymerisation finden Einsatz in der Polymerisation von zyklischen Ethern, z.B. Trioxan unter der Bildung von Polyoxymethylen (POM).[25] Auch zyklische Amine wie Aziridin können kationisch polymerisiert werden, womit lineare und hyperverzeigte Polyethylenimine zugänglich sind. Des Weiteren werden 2-Oxazoline ringöffnend kationisch polymerisiert.[26] Da diese Monomerklasse in der vorliegenden Arbeit synthetisiert und polymerisiert wurde, wird im Folgenden der zugrunde liegende Mechanismus diskutiert.

2.2.4. Kationische ringöffnende Polymerisation von substituierten 2-Oxazolinen

2-Oxazoline (5-gliedrige zyklische Iminoether) besitzen die charakteristische –N=C-O-Funktion in ihren endo- und exozyklischen Strukturen. 2-Oxazoline können über kationische ringöffnende Isomerisierungspolymerisation zu den entsprechenden Poly(2-oxazolinen) bzw. Poly(N-acylethyleniminen) umgesetzt werden (Abb. 2).

Diese können als polymere Analoga zu den stark polaren Lösemitteln N, N-Dimethylformamid (DMF) und N, N-Dimethylacetamid (DMAc) angesehen werden. Die entwickelte Polymerisationstechnik wurde erstmals zwischen 1966 und 1967 von vier verschiedenen Gruppen beschrieben[27-30] und wird im Allgemeinen als lebend bezeichnet, d.h. Abbruch- und Übertragungsreaktionen können ausgeschlossen werden.[8, 31-33]

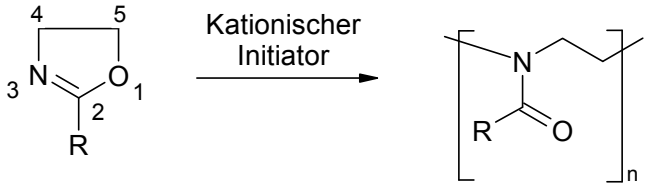


***Abb. 2**: Allgemeines Reaktionsschema der kationisch initiierten Umsetzung von 2-Oxazolinen zu Poly(2-oxazolinen) bzw. Poly(N-acylethyleniminen).*

Die Polymerisation kann durch kationische Initiatoren (Elektrophile) gestartet werden und erfolgt unter Energiefreisetzung von ~ 110 kJ/mol aufgrund der vorliegenden Ringspannung im 2-Oxazolin Monomer. In der Literatur ist eine Vielzahl von Initiatoren auf der Basis von Lewis-Säuren, starken Protonensäuren und deren Ester (z.B. Trifluorsulfonsäuremethylester oder Toluolsulfonsäuremethylester) sowie von Alkylhalogeniden (z.B. Methyliodid) oder Arylhalogeniden (Benzylbromid) beschrieben. Meist wird in aprotischen, (di)polaren Lösemitteln wie Acetonitril oder Benzonitril polymerisiert.[8, 26]

Der ablaufende Mechanismus der Polymerisation kann durch die Wahl des Initiators und des resultierenden Gegenions gesteuert werden.[8, 26] Ebenso beeinflusst der Substituent R in Position 2 den Polymerisationsmechanismus. Bei Verwendung von Alkylhalogeniden als Initiatoren wird von einem kovalenten Mechanismus ausgegangen, da hier ein schwach nukleophiles Gegenion (Halogenid) vorliegt.[26] Im Fall des Trifluorsulfonsäuremethylesters liegt ein ionischer Mechanismus vor, welcher in Abb. 3 dargestellt ist.

Die Initiierung erfolgt durch einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars am Stickstoff des 2-Oxazolins am Trifluorsulfonsäuremethylester (S_N2-Typus) unter Bildung des kationischen Oxazoliniumions sowie des stabilen (weniger nukleophilen) Triflat Gegenions. Das gebildete Oxazoliniumion ist nun in der Lage, erneut nukleophil von einem weiteren Monomer angegriffen zu werden, was zu einer Ringöffnung an der C-O Bindung und somit zur Isomerisierung führt. Da die ablaufenden Reaktionsschritte während dieser Polymerisation insgesamt langsam erfolgen, sind in der Regel Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis Tagen erforderlich.[34, 35]

Aufgrund des lebenden Charakters der Kettenenden ist eine sequentielle Polymerisation unter Erhalt von Blockcopolymeren verschiedenster Zusammensetzung möglich.[26, 36]

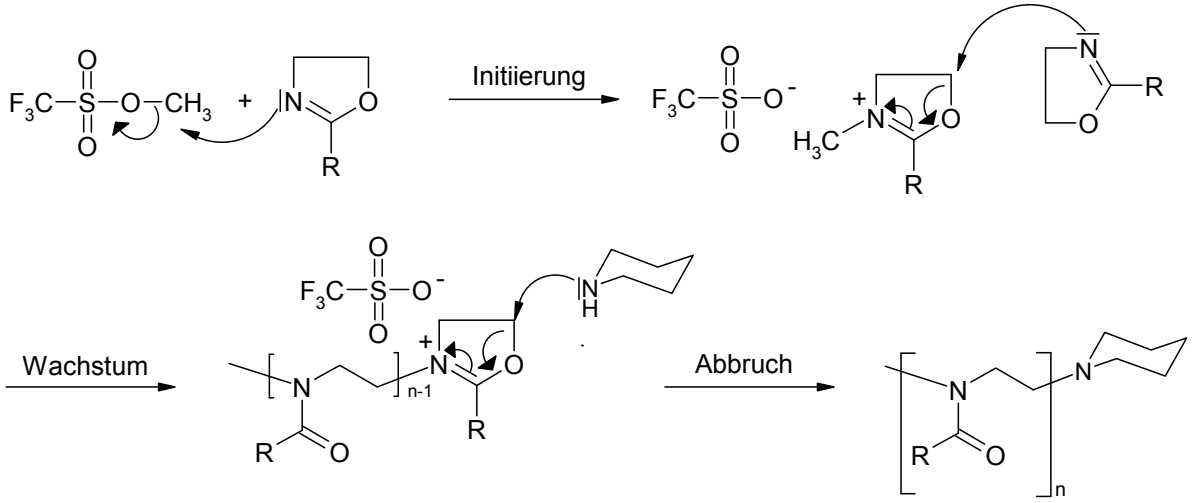


***Abb. 3**: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Isomerisierungspolymerisation von 2-Oxazolinen, dargestellt mit Methyltriflat als Initiator und Piperidin als Abbruchreagenz. Durch die Art des Substituenten R in Position 2 können die Eigenschaften der resultierenden Poly(2-oxazoline) gesteuert werden.*

Um Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n \leq 1.1$) zu erhalten, ist es erforderlich, in Inertgasatmosphäre sowie mit Vakuumtechniken (Schlenck-Linie) zu arbeiten. Das Wachstum der Polymerketten kann durch Nukleophile, z.B. sekundäre Amine, Wasser oder primäre Alkohole beendet werden.[36, 37]

Wie bereits erwähnt, benötigt die Polymerisation von 2-Oxazolinen unter konventionellen Synthesebedingungen oft bis zu mehreren Tagen. Aus diesem Grund wurde die Beschleunigung der Polymerisation durch dielektrisches Heizen (Mikrowellenbestrahlung) in den letzten Jahren von verschieden Gruppen verfolgt.[36, 38-40] Mit dieser Synthesetechnik, welche schnelles, homogenes und kontaktfreies Heizen sowie hohe Reaktionstemperaturen durch Verwendung von geschlossenen Reaktionsgefäßen erlaubt, ist es möglich, die Reaktionszeit auf bis zu wenige Minuten zu reduzieren.[36]

2.3. Polymeranaloge Modifizierungsreaktionen

Die Synthese von maßgeschneiderten Polymeren mit definierten Funktionalitäten ist auf den Gebieten der Materialwissenschaften[41, 42] oder der Biomedizin von großem Interesse.[42, 43] Obwohl es mittlerweile viele verschiede Synthesewege gibt, um Polymere mit wohl definierter Zusammensetzung, Mikrostrukutur, Funktionalität und Architektur herzustellen, ist die Synthese von definierten Präpolymeren und anschließende Modifizierung dieser Polymere eine sehr effiziente Methode, um gezielt Funktionalitäten einzubauen. In sog. polymeranalogen Umsetzungen ist es dann möglich, die gewünschten Funktionalitäten einzuführen und damit Polymere (Homo- oder Copolymere) mit neuen Eigenschaften zu entwickeln.

Generell ist es wichtig, dass die angewandte Modifizierungsreaktion ohne Nebenreaktionen verläuft. Somit dürfen durch die polymeranaloge Umsetzung der Polymerisationsgrad, die Polymerarchitektur sowie die Polydispersität nicht beeinflusst werden. Aus diesem Grund sollte die Modifizierung möglichst unter milden Bedingungen ausführbar sein, um einen Abbau des Polymers auszuschließen. Des Weiteren, und dies betrifft hauptsächlich Reaktionen an Doppelbindungen, soll Vernetzung mit bzw. durch das Modifizierungsreagenz ausgeschlossen werden. Unabhängig vom angestrebten Einsatzgebiet des synthetisierten Polymers, ist ein quantitativer Verlauf der polymeranalogen Umsetzung erstrebenswert, um definierte Materialien mit reproduzierbaren Eigenschaftsprofilen zu erhalten.

Im Folgenden werden einige Vertreter an Modifizierungsreaktionen erläutert. Ein bekanntes Beispiel, was auch industriell zum Einsatz kommt, ist die Hydrierung von ungesättigten Segmentblöcken in Triblockcopolymeren der thermoplastischen Elastomere Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polystyrol oder Polystyrol-*b*-Polyisopren-*b*-Polystyrol (Kraton®- Derivate) zur Steigerung von thermischer und oxidativer Stabilität. Die Hydrogenierung kann durch heterogene Katalysatoren auf Basis von $Pd/CaCO_3$ erfolgen,[44] oder durch homogene Rhodium Katalysatorsysteme auf Basis des Wilkinson Katalysators.[45].

Einige kommerziell eingesetzte funktionalisierte Polymere sind nur mittels polymeranaloger Umsetzungen zugänglich. Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist Polymethacrylsäure, welche durch Synthese von Poly(tert.-butylmethacrylat) und anschließender saurer Hydrolyse des Ausgangsmaterials gewonnen werden kann.

Modifizierungsreaktionen an terminalen Doppelbindungen an der Seitenkette des Polymerrückgrats sind eine häufig eingesetzte Methode, um funktionelle Gruppen einzuführen.

In diesem Zusammenhang soll die Hydroborierung von endständigen Doppelbindungen, z.B. von 1,2-Polybutadien oder 1,2-Polyisopren, genannt werden. Dabei wird die Doppelbindung durch 9-Borbicyclo [3,3,2] nonan (9-BBN) in ein reaktives Intermediat transferiert und durch die Zugabe eines Gemisches aus H_2O_2 und NaOH zum primären Alkohol oxidiert. Dieser kann dann in einem weiteren Schritt mit beispielsweise funktionalisierten Säurechloriden verestert werden.[46]

Als ein zweites Beispiel für die Reaktion an terminalen Doppelbindungen ist die freie radikalische Addition von Thiolen, welche nach Anti-Markownikow-Mechanismus verläuft, zu nennen. Eine Bibliothek von funktionalisierten Blockcopolymeren auf Basis von 1,2-Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid bzw. 1,2-Polybutadien-*b*-Polystyrol mit interessanten Eigenschaften wurde von Schlaad *et al.* über diese Route erstellt.[47, 48]

Eine andere Variante zur polymeranalogen Modifizierung unter Einsatz von Thiolen wurde von Nuyken *et al*. beschrieben.[11] In diesem Fall wurden statistische Copolymere aus 2-Ethyl-2-oxazolin und 2-[2-(4-methoxybenzylsulfanyl)ethyl]-2-Oxazolinen synthetisiert, wobei nach Abspaltung der Schutzgruppe terminale, freie Thiolgruppen an der Polymerseitenkette erhalten wurden. Diese wurden nach der sog. „grafting from“ Methode, z.B. mit der Doppelbindung des Aktivesters Benzylmaleimid quantitativ umgesetzt.

Ein heutzutage sehr verbreitetes Konzept zur Polymermodifizierung ist die sog. „Click“-Chemie, deren Charakteristika von Sharpless *et al.* erstmalig eingeführt und definiert wurden.[49] Per Definition muss eine „Click“-Reaktion vielseitig einsetzbar sein, hohe Ausbeuten bzw. Umsätze garantieren, stereospezifisch reagieren und kaum Nebenprodukte generieren. Des Weiteren sollen die gewählten Reaktionsbedingungen möglichst einfach und das entstandene Produkt unkompliziert isolierbar sein. Ein weiteres Kriterium für eine „Click“-Reaktion ist in der Art der Bindungsbildung (Verknüpfung von Kohlenstoff und einem Heteroatom (Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff) festgelegt. Zu diesen Reaktionen mit hoher thermodynamischer Triebkraft zählen die Carbonylchemie des „Nicht-Aldol“-Typs, die nukleophile Ringöffnung von gespannten, elektrophilen Heterocyclen, Additionen an Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sowie die Cycloaddition von ungesättigten Reaktionspartnern. Zu letzterer Kategorie zählt neben der Diels-Alder Reaktion die Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen nach Huisgen, welche das zentrale Beispiel der „Click“-Chemie darstellt.[50, 51] Unter Einsatz dieser Reaktion konnte eine Vielzahl von unterschiedlichsten Polymeren mit hohen Funktionalisierungsgraden erhalten werden.[37, 51-55]

2.4. Poly(2-oxazoline)

Poly(2-oxazoline) stellen eine sehr interessante, aber bei weitem unterschätze Polymerklasse dar, die jedoch in den letzten Jahren an Bedeutung gewann, was an ihrem weit reichenden Eigenschaftsprofil liegt.[36]Je nach Substituent in Position 2 des Oxazolinrings können die physikalischen und makromolekularen Eigenschaften der jeweiligen Polymere gesteuert werden. Poly(2-oxazoline) mit Ethyl- oder Isopropyl- Substituenten weisen ein LCST-Verhalten (LCST: „lower critical solution temperature“)[34, 56] auf, weshalb sie als thermosensitive Materialien für Sensoren, Trennungssysteme oder als Trägersysteme für Wirkstoffe („drug delivery“) von Bedeutung sind. Kataoka et *al*. untersuchten den Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf das LCST-Verhalten von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin).[34] Allgemein gilt diese Polymerklasse als „Pseudopeptide“.[8, 26] Neben ihrer Bioabbaubarkeit gelten ferner einige Derivate als nicht toxisch eingestuft und sind sogar „FDA-approved“.[57, 58]

Wie bereits erwähnt, sind Poly(2-oxazoline) durch eine kontrollierte “lebende“ Polymerisation zugänglich, weshalb verschiedenste Polymerarchitekturen (Blockcopolymere, stat. Copolymere) zugänglich sind.[8, 36, 38, 59, 60] Durch die Wahl der Monomere kann die Amphiphilie des resultierenden Polymers gesteuert werden. Verschiedenste Arbeitsgruppen untersuchten das Aggregationsverhalten dieser amphiphilen Systeme im Hinblick auf Mizellbildung.[61-65]

Hinsichtlich der Etablierung dieser Polymerklasse gibt es eine Limitierung: nur wenige funktionelle Monomere sind kommerziell erwerbbar. Ein Beispiel für ein kommerzielles funktionelles Monomer ist das sog. „Sojabohnen-Oxazolin“ (Henkel) mit einer C17-Seitenkette und zwei Doppelbindungen, welches in den Arbeiten von Hoogenboom und Gohy verwendet wurde.[63] Insgesamt ist die Zahl der synthetisierten funktionellen Poly(2-oxazoline) überschaubar, weil dies oft nur durch einen großen synthetischen Aufwand, beginnend mit der Monomersynthese, zu realisieren ist.

Da in dieser Arbeit funktionalisierte Poly(2-oxazoline) synthetisiert wurden, sollen im Folgenden kurz einige aktuelle Literaturbeispiele im Hinblick auf die eingeführten funktionellen Gruppen erläutert werden sowie auf die potentiellen Anwendungsgebiete dieser Polymere hingewiesen werden.

Nuyken et *al*. polymerisierten ein geschütztes thiolfunktionalisiertes 2-Oxazolin, was nach Entschützung mit aktivierten Doppelbindungen verschiedener Moleküle in einer Michael-Reaktion abreagierte.[11]

Jordan et *al*. synthetisierten, ausgehend vom geschützten Monomer, aminosubstituierte Poly(2-oxazoline), welche mit einem Fluoreszenzfarbstoff bzw. einem Isocyanat zur Weiterreaktion gebracht wurden, um dann als Baustein für Polymertherapeutika genutzt zu werden.[10] Die Synthesestrategie eines funktionellen, aber geschützten Monomers wurde ebenso im Fall von aldehydhaltigen Poly(2-oxazolinen) verfolgt. Die entschützten Polymere wurden dann in einer Amino-oxy-Reaktion polymeranalog umgesetzt mit dem weiteren Ziel, deren Zellbindungsfähigkeit zu studieren.[9] Zur Einführung von terminalen Alkingruppen in der Seitenkette des Poly(2-oxazolins) wurde das entsprechende Monomer synthetisiert und polymerisiert. In einem weiteren Reaktionsschritt wurde die sog. „Click"-Chemie (Huisgen's 1,3-dipolare Cycloaddition) ausgenutzt, um Ester- bzw. Silanfunktionen einzuführen.[37]
Endziel dieser synthetischen Entwicklung sollen Wirkstoffträgermaterialien für die Krebstherapie sein.
Proteinabstoßende Oberflächenbeschichtungen auf der Basis eines Kammpolymers mit Poly(L-lysin) als kationisch geladenes Polymerrückgrat und Poly(2-methyl-2-oxazolin) als Seitenkette wurden von Textor et *al.* hergestellt.[66]
Neben biomedizinischen Anwendungen[67-69] werden Poly(2-oxazoline) als polymere Tenside[70], zur Herstellung von nichtionischen Hydrogelen[71] sowie Additive zur Steigerung der Komponentenverträglichkeit[26, 72] eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet stellt die mizellare Katalyse in Wasser dar, wofür amphiphile Blockcopolymere auf der Basis von Poly(2-oxazolinen) eingesetzt werden.[73] Hierbei fungiert der hydrophobe Block als organische Phase für die (unpolaren) Startmaterialien und zudem als Träger für den Katalysator und der hydrophilere Block als wasserlöslicher Teil. In diesen „Nanoreaktoren" liegt somit eine hohe Konzentration des Katalysators und der Edukte vor. Als Beispielreaktionen für die mizellare Katalyse sind die Hydroformylierung[74] und die Metathesepolymerisation von Poly(acetylen)[75] zu nennen.

2.5. Prinzipien der Strukturbildung

Der Aufbau bzw. das Verständnis von hierarchischer Ordnung über mehrere Größenordnungen ist ein Schlüsselfaktor zur Entwicklung neuer Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften. Erstklassige Beispiele für dieses Konzept können in der Natur gefunden werden. Neben mineralisierten Geweben (z.B. Knochen, Zähne oder Perlmutt) sind Zellwände von Pflanzen (z.B. Holz) natürlich vorkommende Beispiele für hoch strukturierte Materialien. Weitere biologische Strukturen mit hochspezifischen Funktionen basieren hauptsächlich auf Phospholipiden (Membranen), Aminosäuren (Keratin, Seide oder Kollagen), Zuckern (Cellulose) oder Nucleinsäuren (RNA, DNA), um nur die wichtigsten Vertreter zu nennen.[1]
Um die Ausbildung von hierarchischen Strukturen, basierend auf biologischen Bauprinzipien zu verstehen, werden die Triebkräfte (intermolekularen Wechselwirkungskräfte) zum Aufbau hierarchische Ordnung kurz erläutert.

2.5.1. Intermolekulare Wechselwirkungskräfte

Während kovalente Bindungskräfte (Bindungsenergien zwischen 200-500 kJ/mol) den Zusammenhalt der Monomerbausteine bewirken, sind für den Aufbau von hierarchischen Strukturen in erster Linie nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoff-brückenbindungen, ionische, Van-der-WAALS- sowie hydrophobe Wechselwirkungen verantwortlich (Abb. 4). Unterschiede zwischen diesen inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen liegen in ihrer Spezifität und Bindungsstärke.
Ein Beispiel für sehr schwache, isotrope Wechselwirkungskräfte sind Van-der-WAALS Wechselwirkungen (1 - 4 kJ/mol), welche zwischen beliebigen Molekülen auftreten. Ursache hierfür ist die unsymmetrische Verteilung der Elektronenladung um ein Atom (momentaner elektrischer Dipol), welche eine ebenso unsymmetrische Elektronenverteilung um die Nachbaratome induziert (induzierter elektrischer Dipol). Die Stärke der so ausgebildeten Anziehungskräfte E ist abhängig vom Abstand r der Atome ($E \sim 1/r^6$). Somit können Atome bis zum sog. Van-der-WAALS-Kontaktabstand angenähert werden. Eine Ausrichtung von Molekülen, getrieben durch Van-der-WAALS Wechselwirkungen, ist jedoch nicht möglich.

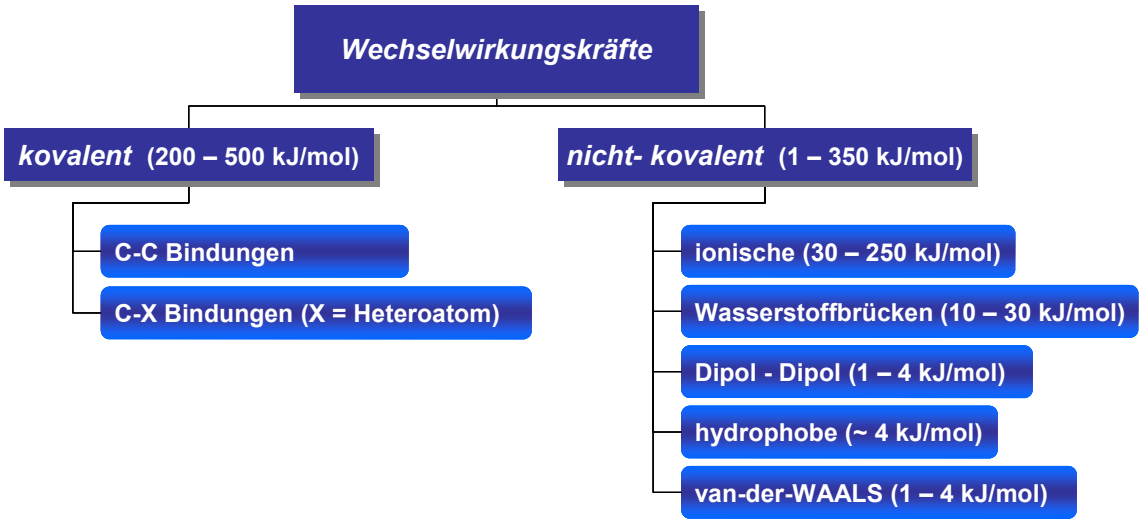


***Abb. 4**: Arten und ungefähre Stärken von molekularen Wechselwirkungskräften.*[76]

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (5 - 50 kJ/mol) beruhen auf der Ausbildung von Dipolmomenten. Diese entstehen, wenn es zur Ladungspaartrennung über große Entfernungen im Molekül kommt, einhergehend mit der Ausbildung eines elektrischen Feldes entlang der kompletten Ausdehnung des Moleküls. Permanente Dipole treten in polaren sowie asymmetrischen Molekülen auf. Ein Beispiel hierfür sind Peptide, da hier der N-Terminus ungefähr eine halbe positive Ladung, während der C-Terminus eine halbe negative Ladung trägt.[77]

Die Ionenbindung, auch Ionenpaarbindung oder Salzbindung genannt (100 - 350 kJ/mol) basiert auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen funktionellen Gruppen, z.B. $-COO^-$ und $-NH_3^+$.[78] Die hierbei wirkende Wechselwirkungsenergie kann durch das COULOMBsche Gesetz beschrieben werden und ist proportional zu den vorliegenden Teilladungen bzw. indirekt proportional zum Ladungsabstand, der elektrischen Feldkonstante und der Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums. Aufgrund der hohen Dielektrizitätszahl von Wasser ($\varepsilon = 78{,}5$ bei 298 K) ist die elektrostatische Anziehung im Wasser gering (Bindungsstärke um 30 kJ/mol). Elektrostatische Wechselwirkungen tragen auch zur Stabilität von Peptidüberstrukturen bei.

Wasserstoffbrückenbindungen sind starke nicht-kovalente Wechselwirkungen (4 - 120 kJ/mol). Sie können ausgebildet werden, wenn Donatoren ($-NH_2$, -OH) auf Akzeptorgruppen (-C=O) treffen. Damit kann die Wasserstoffbrücke als eine attraktive Wechselwirkung zwischen einem elektronegativen Atom (-O, -N, -F) und einem Wasserstoffatom, welches an einem anderen elektronegativen Atom lokalisiert ist, betrachtet werden. Formell gesehen besitzt somit der Wasserstoffakzeptor eine partiell positive Ladung und zieht das Wasserstoffatom des Donors an.

Damit basieren Wasserstoffbrückenbindungen bei genauer Betrachtung im Wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen und treten somit auch zwischen geladenen protonenhaltigen Molekülen auf. Ferner weisen Wasserstoffbrückenbindungen eine Richtungscharakteristik auf, d.h. die stärkste Bindung liegt dann vor, wenn Donor- und Akzeptor auf einer Linie liegen (z.B. beim HF^{2-}-Ion). Diese Richtungscharakteristik zeigt sich besonders ausgeprägt im Falle von Peptiden. Hier beeinflussen die wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den -C=O und $-NH_2$ Gruppen die vorliegende Sekundärstruktur. Des Weiteren können Wasserstoffbrückenbindungen auch zu dem umgebenden Lösemittel (z.B. Wasser oder Alkohole) aufgebaut werden.
Im Falle von amphiphilen Molekülen spielen hydrophobe Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Aggregaten (z.B. Mizellbildung, biologische Membranstrukturen, Ausbildung der Konformation von Peptiden). Der hierbei zugrunde liegende Effekt ist von entropischer Natur und wird als hydrophober Effekt bezeichnet.[79] Hydrophobe Wechselwirkungen sind ungewöhnlich starke Anziehungskräfte zwischen unpolaren Molekülen in polaren Lösemitteln (Wasser). Den größten Beitrag zur Aggregatbildung üben jedoch die umgebenden polaren Lösungsmittel aus, welche starke Bindungen zueinander eingehen. Kommt es zur Ausbildung von Aggregaten, sind die umgebenden Wassermoleküle nicht mehr an einem Ort „fixiert“, wodurch es zu einem Entropiegewinn kommt und damit ein thermodynamisch stabilerer Zustand ausgebildet wird. Im Fall von Peptiden werden hydrophoben Wechselwirkungsenergien im Bereich von 4 kJ/mol für die Stabilität von Strukturen verantwortlich gemacht.

2.5.2. Hierarchische Strukturen

Der Aufbau von hochgeordneten, hierarchischen Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich ist eine außergewöhnliche Eigenschaft von Biopolymeren wie Peptiden, Proteinen, Nukleinsäuren oder Oligo- und Polysacchariden. Während des Strukturbildungsprozesses werden mehrere Hierarchieebenen durchlaufen, die im Folgenden am Beispiel von Peptiden kurz erläutert werden.[1] Die unterste Strukturebene (Primärstruktur) wird durch die vorliegende Aminosäuresequenz gegeben.

Die nächste Strukturebene (Sekundärstruktur) wird im Allgemeinen durch Wasserstoffbrückenbindungen der vorliegenden Aminosäuresequenzen gebildet, wobei sterische Aspekte (Konformationen der Polypeptidkette) ebenfalls berücksichtigt werden. Mögliche Sekundärstrukturen mit regelmäßigem Aufbau sind α-Helizes und β-Faltblätter.

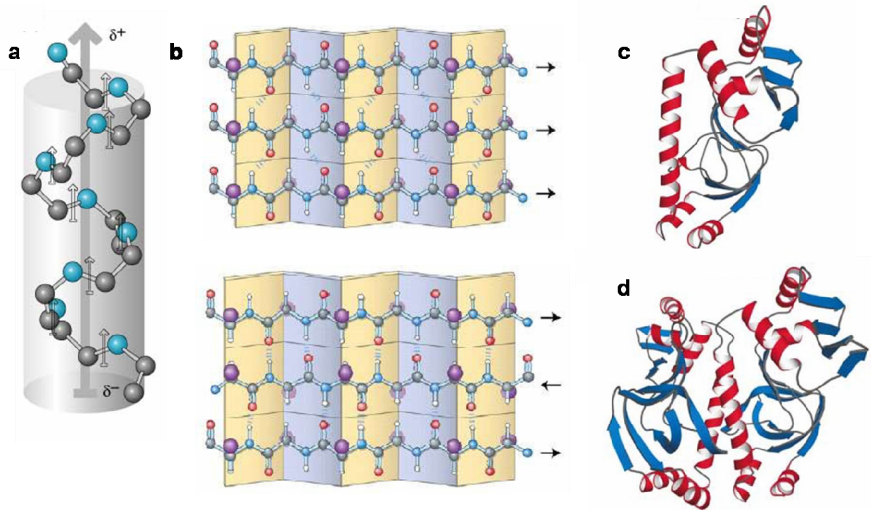


***Abb. 5*:** *Verschiedene Hierarchiestufen: (a) α-Helix, (b): paralleles (oben) und antiparalleles (unten) β-Faltblatt, (c): Tertiärstruktur (d): Quartärstruktur.*[80]

Daneben existieren noch Kehren („β-turn“) und Schleifen („Ω-loop“) als Sekundärstrukturen, die jedoch nicht periodisch sind.[1]

Im Falle der α-Helix (Abb. 5a), welche auch als stabförmiges Element angesehen werden kann, bildet das Peptidrückrat den inneren Teil des Stabes, wohingegen die Seitenketten in einer schraubenartigen Anordnung nach außen weisen. Intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den CO-Gruppen und den NH-Gruppen, welche in der linearen Aminosäuresequenz vier Positionen weiter liegt, stabilisieren die helikale Struktur.

Somit sind bis auf die terminalen Aminosäuren alle anderen Aminosäuren durch Wasserstoffbrückenbindungen an dem Aufbau der Helix beteiligt. Die benachbarten Aminosäuren befinden sich im Abstand von 0.15 nm zueinander, weshalb für eine volle Umdrehung der Helix 3,6 Aminosäuren benötigt werden und eine Ganghöhe von 0,54 nm resultiert. Die α-Helix kann rechts- oder linksdrehend sein, wobei alle in Proteinen vorkommenden α-Helizes rechtsdrehend sind.

Im Gegensatz zu intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei der α-Helix bewirken intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bei dem β-Faltblatt die Stabilisierung dieser Sekundärstruktur (Abb. 5b).

Bei letzterer liegen die Peptidketten (β-Stränge) fast völlig ausgestreckt vor, sodass ein Abstand von 0,35 nm zwischen benachbarten Aminosäuren angenommen wird. Weisen die benachbarten β-Stränge in dieselbe Richtung, wird von einem parallelen β-Faltblatt gesprochen. Ein entgegengesetzter Verlauf der Peptidketten liegt im sog. antiparallelen β-Faltblatt vor. Dies bedeutet, dass es im Fall eines antiparallelen β-Faltblattes zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH- bzw. den CO-Gruppen des einen Stranges und den CO- bzw. NH-Gruppen des benachbarten Stranges, kommt. Im Fall eines parallelen Faltblattes ist die NH-Gruppe von jeder Aminosäure mit der CO-Gruppe des benachbarten Strangs über eine Wasserstoffbrücke verknüpft, wohingegen die CO-Gruppe eine Wasserstoffbrücke mit einer NH-Gruppe des Nachbarstranges, welche zwei Positionen weiter entfernt ist, ausbildet. Im Allgemeinen können β-Faltblätter rein parallel bzw. antiparallel oder auch gemischt strukturiert sein.

Die nächste Hierarchiestufe wird als Tertiärstruktur bezeichnet (Abb. 5c). Damit wird die Gesamtanordnung der Polypeptidkette bzw. die räumliche Beziehung von Aminosäureresten, die innerhalb einer linearen Sequenz weit entfernt sind, bezeichnet. Aufgebaut aus verschiedenen amphiphilen Sekundärstrukturbausteinen, bewirken weitere zwischen-molekulare Wechselwirkungen wie der hydrophobe Effekt zwischen den unpolaren Seitenketten eine Faltung der Polypeptidketten, sodass die hydrophoben Anteile im Inneren und die polaren, geladenen Teile an der Oberfläche vorliegen. Insgesamt ergibt sich somit eine globuläre Struktur. Tertiärstrukturen können auch durch die Ausbildung von Disulfidbrücken zwischen cysteinhaltigen Sequenzen aufgebaut werden.

Proteine, die über mehrere Polypeptidketten verfügen, weisen eine vierte Organisationsebene (Quartärstruktur) auf (Abb. 5d). Hierbei fungiert jede Polypeptidkette als Untereinheit, wobei deren räumliche Anordnung und die Art ihrer Wechselwirkung durch die Quartärstruktur beschrieben werden.

Der einfachste Fall einer Quartärstruktur ist ein Dimer, welches aus zwei identischen Untereinheiten besteht. Jedoch fällt die Quartärstruktur häufig viel komplexer aus, wie z.B. im Fall von Kollagen (Abb. 6).

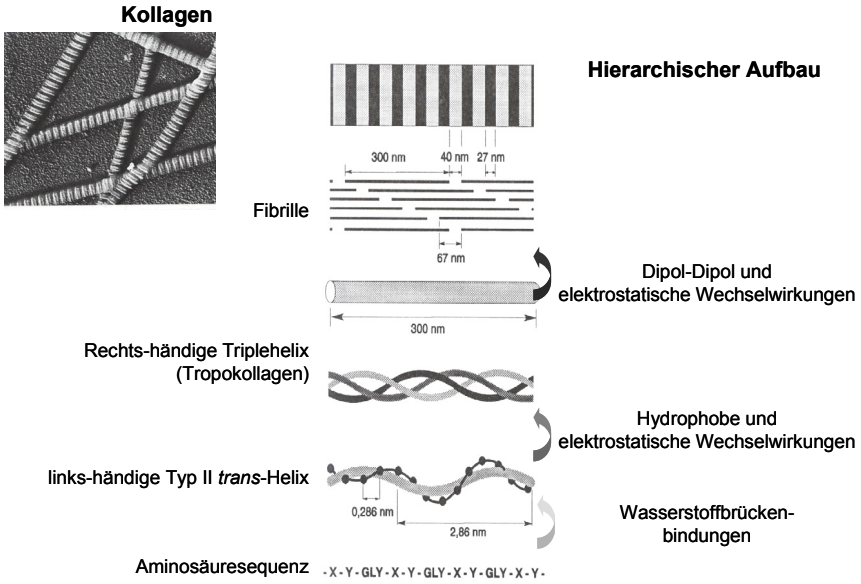


***Abb. 6**: Hierarchischer Aufbau über diverse sekundäre Wechselwirkungen bis zu der Quartärstruktur von Kollagen.*

2.5.3. Strukturbildung nach dem Vorbild der Natur

Vergleicht man die Eigenschaften, Funktionsweisen und Strukturen von Biopolymeren mit denen synthetischer Polymere, so bestehen zweifellos signifikante Unterschiede zwischen beiden Polymerklassen.

Die Natur selbst kommt mit simplen Baukonzepten aus und kann daher als Inspirationsquelle für die Entwicklung neuer synthetischer Polymere dienen. Ein Ansatzpunkt hierfür kann sein, biologische Segmente in synthetische Polymere einzubauen. Beispiele für sog. Polymer-Biokonjugate oder „macromolecular chimeras“ können Blockcopolymere sein, wobei ein Blocksegment aus einem synthetischen Polymer (Polystyrol, Polybutadien, Polyethylenoxid) und der zweite Block aus einem Peptid aufgebaut ist.[6, 7, 81] Ebenso kann das biologische Segment in der Seitenkette angeknüpft sein oder das Polymerrückgrat darstellen.[82] Des Weiteren existieren noch andere Gruppen von Hybridsystemen, in welchen der biologische Teil häufig aus Oligo-[83] oder Polysacchariden[4] oder Polynucleinsäuren[3, 5] besteht.

Diese Biokonjugate zeichnen sich durch interessante Eigenschaften aus, die das Leistungsprofil der Einzelkomponenten weit überschreiten.[84, 85] Nachteilig ist jedoch die aufwendige Herstellung, welche oft Inertbedingungen sowie Festphasensynthesen beinhaltet.

Daher besteht ein weiterer biomimetischer Ansatz darin, die essentiellen strukturellen Bausteine, welche für den Aufbau von hierarchischen Strukturen verantwortlich sind, aufzugreifen, zu vereinfachen und gezielt in synthetische Polymere einzubauen.

Wie bereits erwähnt, sind Wasserstoffbrückenbindungen für die Entstehung von Sekundärstrukturen wie α-Helix oder β-Faltblatt bei Peptiden verantwortlich. Zur angestrebten Reduktion der Komplexizität sollen die entscheidenden strukturellen Elemente ($-NH_2$, -C=O, -OH) für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen herausgegriffen werden.

Werden diese funktionellen Gruppen in synthetische Polymere eingebaut, so können ebenfalls Sekundärstrukturen beobachtet werden. Ein Beispiel hierfür sind Nylon und seine Derivate. Die wirkenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen verschiedener Polymerstränge bewirken eine β-faltblattartige Struktur, wie sie auch bei Naturseide oder bei β-Keratinen in Federn vorliegt. Diese Schichtstruktur ist verantwortlich für die herausragenden mechanischen Eigenschaften.

Der Übergang zu Tertiärstrukturen kann ebenfalls durch den bioinspirierten Ansatz, u.a. basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen, vollzogen werden. Daneben können auch Dipol-Dipol, elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen den Übergang zur Tertiärstruktur bewirken.

Endziel dieser Ansätze ist die Entwicklung von Materialien, welche die Eigenschaftsprofile von synthetischen und biologischen Polymeren vereinen. Dazu gehört z.B. die Fähigkeit zur molekularen Erkennung (herausragendes Merkmal von Biopolymeren) in Verbindung mit mechanischer Verarbeitbarkeit von synthetischen Polymeren.

3. Charakterisierungsmethoden

3.1. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren ist die Gelpermeationschromatographie GPC (engl. size exclusion chromatography, SEC). Als stationäre Phase wird z.B. ein vernetztes Polystyrolgel mit definierter Porengröße verwendet, während als mobile Phase (Eluent) häufig Lösemittel wie THF, NMP, Chloroform, DMSO, DMF oder Wasser dienen. Das Trennprinzip dieser Methode beruht darauf, dass das Polymer, gelöst im entsprechenden Eluenten, durch das Säulenmaterial mit einer Flussrate von ~1 ml/min gedrückt wird. Dabei kommt es zur Auftrennung des Polymers nach dem Molekulargewicht durch Größenausschluss in den Poren des Säulenmaterials.

Das verwendete Säulenmaterial sollte deshalb auf die entsprechende Probe abgestimmt sein, so dass Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial möglichst ausgeschlossen werden können und im reinen GPC Modus gearbeitet wird. Das zugrunde liegende Trennprinzip beruht auf dem jeweiligen hydrodynamischen Volumen des Polymers im verwendeten Lösemittel, d.h. Makromoleküle, deren hydrodynamisches Volumen größer als das der Poren des Säulenmaterials ist, werden somit am so genannten oberen Ausschlussvolumen V_o eluiert. Hingegen können Makromoleküle mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen in die Poren des Säulenmaterials hinein diffundieren und verweilen damit länger auf dem Trägermaterial, wodurch sie später eluieren als größere Polymerketten. Das dazugehörige Elutionsvolumen V_e kann durch folgende Gleichung mathematisch erfasst werden.

$$V_e = V_o + k_{GPC}\, V_i \qquad (3.1.)$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass für eine erfolgreiche Trennung der Makromoleküle ihr Elutionsvolumen V_e zwischen dem Ausschlussvolumen V_o und der Summe des Ausschlussvolumens V_o und dem totalen Volumen der Poren (inneres Volumen) V_i liegen muss, wobei k_{GPC} ein Verteilungskoeffizient ist. Letzterer beschreibt das Verhältnis der Moleküle im Inneren und Äußeren der Poren und ist damit $0 \leq k_{GPC} \leq 1$.

Zur Detektion der Makromoleküle als Funktion der Zeit bzw. des Elutionsvolumens, werden hauptsächlich zwei Detektoren, ein Differentialrefraktometer (RI) und /oder ein UV-Detektor, Letzterer im Fall von UV-aktiven Substanzen, verwendet. Der RI-Detektor liefert ein Signal proportional zur Konzentration des Polymers in der jeweiligen Fraktion. Wird bei UV-aktiven Monomeren das Absorptionsmaximum (z.B. $\lambda \approx 260$ nm von PS) detektiert, so liefert der UV-Detektor ein massenproportionales Signal. Ferner ist es möglich, bei Vorliegen von UV-aktiven Endgruppen ein endgruppenspezifisches Signal zu detektieren. Durch Kopplung mit Lichtstreu- (MALLS) oder Viskositätsdetektoren ist es möglich, absolute Molekulargewichte zu bestimmen.

Im allgemeinen Fall liefert die GPC allerdings nur apparente Molekulargewichte, da zur Umwandlung der gemessenen Elutionsvolumen in die entsprechenden Molekulargewichte, eine Eichung erforderlich ist. Hierfür werden engverteilte Polymerstandards herangezogen, deren exakte Molekulargewichte durch eine Absolutmethode wie MALDI-TOF-Massenspektrometrie oder statische Lichtstreuung bestimmt wurden. Das Elutionsvolumen des jeweiligen Polymerstandards wird als Funktion seiner Molmasse dargestellt. Eine Eichkurve kann durch Interpolation nach Polynomen höherer Ordnung mit $\log M = f(V_e)$ erhalten werden.

Somit ist es möglich, unbekannten Polymeren bei einem gemessenen Elutionsvolumen eine Molmasse zuzuordnen und damit das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w als auch die daraus resultierende Polydispersität $D = M_w / M_n$ (siehe 2.2.) zu berechnen. Diese ermittelten Werte sind jedoch nur absolut, wenn für das untersuchte Polymer der entsprechende Polymerstandard sowie dieselben Versuchsbedingungen wie für die Charakterisierung des Polymerstandards gewählt wurden. Da aber für viele Polymere keine Eichstandards zur Verfügung stehen, werden lediglich apparente Molekulargewichte und Verteilungen erhalten. Insbesondere bei Blockcopolymeren oder seitenkettenfunktionalisierten Homopolymeren ist dies üblich. Bei Letzteren kommt es häufig zur Aggregatbildung, da der verwendete Eluent häufig nicht beide Komponenten gleich gut löst. Des Weiteren kann es zu Adsorptionsphänomenen zwischen den Makromolekülen und dem Säulenmaterial kommen. Beide genannten Phänomene beeinflussen das Elutionsverhalten und wirken sich somit auf das berechnete Molekulargewicht aus. Aus diesem Grund sind die gewählten Versuchsbedingungen sehr kritisch und müssen stets für unbekannte Proben bedacht und im Hinblick auf erhaltene Molekulargewichte berücksichtigt werden.

3.2. Analytische Ultrazentrifuge (AUZ)

Die Analytische Ultrazentrifuge (AUZ) ist eine wertvolle Methode der Polymer- und Kolloidanalytik zur Bestimmung von Absolutwerten von Molmassen. Da es sich um ein fraktionierendes Verfahren handelt, sind darüber hinausgehend Molmassenverteilungen, Teilchengrößenverteilungen und Teilchendichteverteilungen erhältlich.[86-88] Die Methode wurde um 1920 von Thé Svedberg entwickelt, der die beiden zugrunde liegenden Messmodi, das Sedimentationsgeschwindigkeits- und das Sedimentationsgleichgewichtsexperiment, entwickelte.[89, 90] Das angewandte Messprinzip besteht darin, dass Partikel jeglicher Art, einem Schwerefeld, welches bis zum 260.000-fachen der Erdbeschleunigung betragen kann, ausgesetzt werden. Dieses Schwerefeld kann durch Umdrehungen der Messzelle von bis zu 60000 U/min erzeugt werden. Damit wird ferner auch gewährleistet, dass die Sedimentation eine Rückdiffusion der Probe übersteigt. Die auftretende Sedimentation wird simultan durch eine UV/Vis-Absorptionsoptik und eine RAYLEIGH-Interferenzoptik quantitativ erfasst.
Bei dem Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment wird die zeitabhängige Bewegung eines Polymers in einem Zentrifugalfeld untersucht. Unter dem Einfluss dieses hohen Schwerefeldes wirken auf ein Polymer der Masse m mit radialem Abstand vom Rotationszentrum und der Winkelgeschwindigkeit ω in einem bestimmten Lösemittel drei verschiedene Kräfte (Abb. 7).

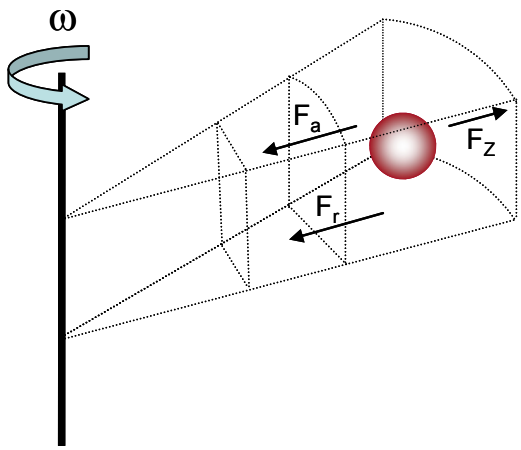


***Abb. 7**: Schematische Darstellung eines Partikels, z.B. Polymers im Sedimentationsfeld der Analytischen Ultrazentrifuge mit den zugrunde liegenden Kräften: F_z: Zentrifugalkraft, F_r: Reibungskraft, F_a: Auftriebskraft.*

Die Zentrifugalkraft, welche für die Sedimentation des Polymers verantwortlich ist, ist nach Gleichung (3.2.) proportional zur Polymermasse m und zum Quadrat der Winkelgeschwindigkeit ω.

$$F_z = m\ \omega^2\ r \qquad (3.2.)$$

Der Zentrifugalkraft wirken die Auftriebskraft F_a und die Reibungskraft F_r entgegen.

$$F_a = -m_0\omega^2\ r \qquad m_0 = \bar{v}\ \rho_L\ m \qquad \bar{v} = \frac{1}{\rho_p} \qquad (3.3.)$$

Nach dem Prinzip von Archimedes ist die Auftriebskraft proportional derjenigen Masse des Lösemittels m_0, die durch das Polymer verdrängt wird. Die Masse m_0 ist durch die Dichte des Lösemittels ρ_L und das partielle spezifische Volumen des Polymers $\bar{v}$ definiert. In gleicher Richtung zur Auftriebskraft wirkt die Reibungskraft, welche, ausgelöst durch die umgebenden Lösemittelmoleküle, auf das sedimentierende Polymer einwirkt. Sie ist nach Gleichung 3.4. der Sedimentationsgeschwindigkeit des Polymers u proportional, wobei f der Reibungskoeffizient ist.

$$F_r = -f\,u \qquad (3.4.)$$

Damit ergibt sich als effektive Kraft F_{eff}, die auf ein Polymer im Schwerefeld wirkt folgender Zusammenhang:

$$F_{eff} = m\,\frac{du}{dt} = F_z + F_a + F_r = m\,(\omega^2\ r - \rho_L\ \bar{v}\ \omega^2\ r\ ) - f\,u \qquad (3.5.)$$

Mikrosekunden nach Beginn der Messung herrscht ein Gleichgewicht zwischen den drei auftretenden Kräften, welches bewirkt, dass das Polymer sich mit konstanter Sedimentationsgeschwindigkeit u bewegt (Gleichung 3.6.).

$$F_z + F_a + F_r = 0 \qquad (3.6.)$$

Durch Berücksichtigung des Gleichgewichtszustands und Umformen von Gleichung 3.5. erhält man:

$$m\,(1 - \bar{v}\ \rho_L\ )\ \omega^2\ r = f\,u \qquad (3.7.)$$

Hier wird nun die Sedimentationsgeschwindigkeit des Polymers u mit berücksichtigt. Der Reibungskoeffizient f, welcher von der Form und Größe des sich bewegenden Polymers abhängt, kann nicht direkt bestimmt werden, wird aber über den Diffusionskoeffizienten D indirekt ausgedrückt durch Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung[91] (Gleichung 3.8.).

$$D = \frac{RT}{N_A f} \qquad (3.8.)$$

R = Gaskonstante
T = Temperatur
N_A = Avogadro'sche Zahl

Mit der Annahme, dass der Reibungskoeffizient für die Diffusion gleich dem der Sedimentation ist, ergibt sich:

$$m\,(1 - \bar{v}\ \rho_L)\,\omega^2\,r = \frac{RT}{N_A D} \qquad f = \frac{N_A D}{RT} \tag{3.9.}$$

Des Weiteren liefert diese Gleichung auch die Definition des Sedimentationskoeffizienten *s* (Einheit $1S = 10^{-13}$ s). Dieser Proportionalitätsfaktor ist eine stoff- bzw. partikelspezifische Eigenschaft.

$$s = \frac{u}{\varpi^2\ r} \tag{3.10.}$$

Durch Einbeziehen des Sedimentationskoeffizienten *s* in Gleichung 3.9. kann die sog. Svedberg Gleichung aufgestellt werden für den Fall von monodispersen Proben.

$$M = N_A\,m = \frac{sR\,T}{D\,(1 - \bar{v}\ \rho_L)} \tag{3.11.}$$

Hiermit wird nun das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w von polydispersen Polymeren in Lösung zugänglich, indem der Sedimentationskoeffizient s_w (Gewichtsmittel des Sedimentationskoeffizienten), der Diffusionskoeffizient D_z (Zahlenmittel des Diffusionskoeffizienten) und das partielle spezifische Volumen des Polymers in Lösung $\bar{v}$ bestimmt wird. Aus dieser Gleichung geht auch hervor, dass der Sedimentationskoeffizient direkt proportional zur Masse des Polymers ist, d.h. je größer die Masse, desto schneller erfolgt die Sedimentation. Ferner hängt auch die Geschwindigkeit der Sedimentation von der Dichte des Lösungsmittels (ρ_L) ab. Dabei existieren drei Fälle: wenn $1 > \bar{v}\ \rho_L$ flotiert das Polymer auf, bei $1 < \bar{v}\ \rho_L$ kommt es zur Sedimentation und Schweben des Polymers tritt auf, wenn $1 = \bar{v}\ \rho_L$ gilt.

Es wurde experimentell herausgefunden, dass *s* und *D* stark von der Konzentration sowie von der Form des Polymers abhängen können.

Deswegen müssen, gemäß der Nernst Gleichung, sowohl der Sedimentationskoeffizient *s* als auch der Diffusionskoeffizient *D* auf eine Null Konzentration extrapoliert werden, womit die Svedberg Gleichung nun lautet:

$$M = N_A\,m = \frac{s_0 R\,T}{D_0\,(1 - \bar{v}\ \rho_L)} \tag{3.12.}$$

Aus dem Verlauf des Konzentrationsgradientens an der Sedimentationsfront ist es nun möglich, die Sedimentationskoeffizienten Verteilung *g(s)* zu bestimmen, deren Verlauf ein Maß für die Polydispersität des Polymers ist. Dabei wird nach der Methode von Signer und Gross[92] der experimentell erhaltene Konzentrationsgradient durch Differenzieren in eine Sedimentationskoeffizientenverteilung umgewandelt, so dass nun gilt:

$$g(s) = \frac{1}{c_0}\frac{dc_0}{ds} = \frac{1}{c_0}\frac{dc}{dr}\left(\frac{r}{r_m}\right)^2 (\omega^2 r\ t) \qquad (3.13.)$$

c_0 = Ausgangspolymerkonzentration
r_m = radiale Position des Meniskus

Diese Form der Auswertung ist jedoch nur dann gültig, wenn Diffusionseffekte zu vernachlässigen sind, ansonsten wird die Verteilung zu breit ermittelt.
Im Sedimentationsgleichgewichtexperiment wird bei einer niedrigeren Drehfrequenz gearbeitet, sodass die auftretende Sedimentation und Diffusion in derselben Größenordnung vorliegen. Dieser wird hervorgerufen durch die Bewegung der Teilchen in Richtung des Zentrifugalfeldes und der gleichzeitig auftretenden Rückdiffusion.[93] Für dieses Experiment wird die zu untersuchende Polymerprobe bei relativ niedriger Rotorgeschwindigkeit zentrifugiert, sodass ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Rückdiffusion erzeugt wird. Im Idealfall gilt:

$$M = \frac{2RT}{(1-v\rho_L)\omega^2}\frac{d(\ln c)}{d(r^2)} \qquad (3.14.)$$

Hier kann durch Auftragung von *ln c* gegen r^2 die Molmasse des Polymers bestimmt werden. Die M_n und M_w-Werte der Präpolymere wurden in dieser Arbeit über eine Kombination aus Endgruppenanalyse mittels ^{1}H-NMR (M_n-Bestimmung) und Sedimentations-geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtsexperimente in der Analytischen Ultrazentrifuge (M_w-Bestimmung) erhalten. Damit war es möglich, absolute Polydispersitäten zu bestimmen.

3.3. Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: scanning force microscopy SFM) wurde 1986 von Binnig, Quate sowie Gerber[94] entwickelt und ermöglicht die dreidimensionale Erfassung von Objekten hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Größenskala. Insbesondere wird diese Methode verwendet, um Oberflächen von Prüfkörpern zu charakterisieren. Das zugrunde liegende Mikroskopierverfahren beruht darauf, dass eine Oberfläche mit einer Spitze, befestigt an einer Blattfeder (Cantilever) und gesteuert von einem Piezokristall, abgetastet wird. Hierbei kann der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten werden, wodurch Informationen über die wirkenden Kräfte zwischen Spitze und der zu untersuchender Probe erhalten werden. Wird die Spitze mit konstanter Kraft über die Probe gerastert, so sind Informationen über die Höhe der Probe zugänglich. Zur Detektion wird eine Fotodiode verwendet, welche die Bewegungen der Spitze und damit der Feder, indirekt durch Reflektion eines Laserstrahls erfasst. Durch die Detektion des reflektierten Laserstrahls, kann die Bewegung der Feder in eine Information über die Oberflächenstruktur umgewandelt werden. Es gibt drei gängige Messverfahren: den Kontaktmodus, den Nicht-Kontaktmodus und den sog. „Tapping mode™“.

Im Kontaktmodus besteht ein physikalischer Kontakt zwischen der Spitze und der Probe. Sobald die Spitze die Oberfläche abtastet, bewirkt die Kontaktkraft ein Verbiegen der Feder, je nach Topographie der Oberfläche.

Im Nicht-Kontaktmodus schwingt die Spitze in einem gewissen Abstand zur Probenoberfläche, womit kaum oder nur ein sehr geringer Kontakt zwischen Probe und Spitze besteht.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich im sog. „Tapping mode™ “ mikroskopiert, welcher sich besonders für empfindliche oder weiche Oberflächen eignet. Hinzukommt, dass Reibungskräfte, elektrostatische Kräfte sowie Adhäsion bei dieser Mikroskopietechnik ausgeschlossen werden können. Im Modus des „Tapping modes™“ wird die Spitze abwechselnd mit der Oberfläche in Kontakt gebracht, was durch die Oszillation nahe der Resonanzfrequenz des Cantilever realisiert wird. Dabei ist die Amplitude des Cantilevers in der Regel größer als 20 nm, wenn die Spitze die Oberfläche nicht berührt. Wird die Spitze langsam zur Probenoberfläche herangefahren, so dass sie diese leicht berührt, erfolgt eine Dämpfung der Amplitude des oszillierenden Cantilevers, damit die eingestellte vertikale Position der Probe konstant bleiben kann.

Bei diesem Mikroskopiermodus liefert die Änderung der Amplitude, welche zu einer Phasenverschiebung führt, zusätzliche Informationen über die zu untersuchende Probe, welche in einem Phasenbild wiedergegeben werden. Durch das Phasenbild können somit verschiedene Materialien unterschieden werden.

3.4. Röntgenstreumethoden

Die Röntgenstreuung nimmt einen wichtigen Platz bei der Strukturaufklärung ein. Prinzipiell existieren zwei Methoden, die unterschiedliche Informationen über das vorliegende System liefern. Durch Anwendung von Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) können teil-/ kristalline Materialien in Bezug auf ihre Phase, Kristallitgröße, Reinheit sowie Kristallinitätsgrad untersucht werden. Mit Streuwinkel $2\theta \leq 10\,°$ (Röntgenkleinwinkelstreuung) können Informationen kolloidaler und polymerer Systeme hinsichtlich ihrer Größe, Struktur und Ordnung erhalten werden.

Der Aufbau eines Streuexperiments ist für beide Methoden sehr ähnlich und soll kurz erläutert werden (Abb. 8). Die erzeugte kohärente Röntgenstrahlung (Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.1542 nm) trifft auf eine Probe, wobei die Hüllelektronen der Atome mit dem einfallenden Strahl in Wechselwirkung treten, so dass der Röntgenstahl in einem Winkel von 2θ gestreut wird. Die winkelabhängige Intensität der gestreuten Welle ist somit die entscheidende Messgröße und liefert ein charakteristisches Streumuster der vorliegenden Probe.

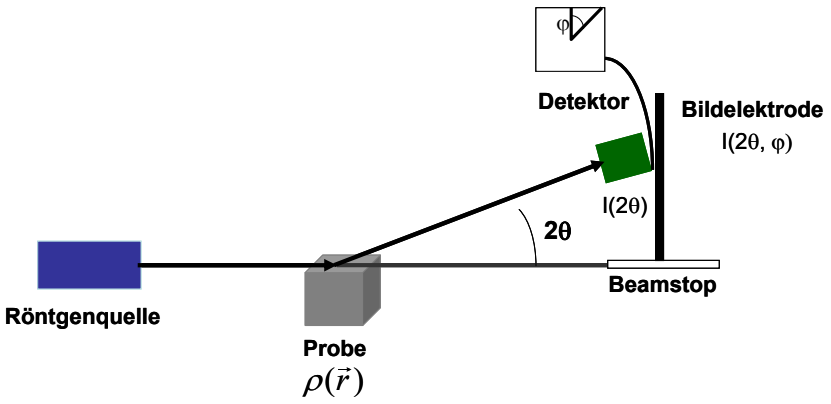


***Abb. 8**: Schematischer Aufbau eines Streuexperiments.*

Mathematisch kann dies durch die komplexe Amplitude der gestreuten Welle beschrieben werden, die von einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ im gesamten Streuvolumen V ausgeht.[95]

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}\vec{q}) dV = \Im[\rho(\vec{r})] \qquad (3.15.)$$

Streuvektor $\vec{q}$ und $|\vec{q}| = q = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$

θ = halber Streuwinkel, $\vec{q}$ = Streuvektor

$\rho(\vec{r})$ = Elektronenverteilung an der Position $(\vec{r})$

$\Im[\rho(\vec{r})]$ = Fourier-Transformation der Elektronendichteverteilung

Jedoch wird durch ein Streuexperiment nicht die Amplitude, sondern die Intensitätsverteilung $I(\vec{q})$ gemessen, weshalb von einem „Phasenproblem“ gesprochen wird. Dies hat zur Folge, dass wichtige Informationen z.B. das Vorzeichen der Amplitude verloren gehen.

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \qquad (3.16.)$$

Aufgrund dieses „Phasenproblems“ kann die Elektronendichteverteilung $p(\vec{r})$ nicht eindeutig aus der Intensitätsverteilung $I(\vec{q})$ bestimmt werden. Letztere kann Fourier-transformiert werden, so dass die sog. Pattersonfunktion $P(\vec{r})$ erhalten wird. Diese stellt die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichteverteilung $p(\vec{r})$ im reellen Raum dar.

$$I(\vec{s}) = \int P(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}\vec{q}) dV = \Im[P(\vec{r})] \qquad (3.17.)$$

Bei Betrachtung der Elektronendichteverteilung werden die Unterschiede von SAXS und WAXS deutlich. Während im SAXS-Experiment Zweiphasensysteme mit Objekten zwischen 1 und 100 nm sowie unterschiedlicher, mittlerer Streuintensitäten analysiert werden, wird bei WAXS die Atomposition von kristallinen Materialien bestimmt. Letztere weisen somit eine Abhängigkeit der Streuintensität von der Atomzahl Z auf, d.h. je schwerer das vorliegende Atom, desto größer ist die Streuintensität.

3.4.1. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Zur Charakterisierung kolloidaler Polymersysteme im Hinblick auf vorliegende Aggregatformen bietet die Röntgenkleinwinkelstreuung wertvolle Informationen. Wie bereits erwähnt muss das kolloidale System (z.B. eine hochkonzentrierte Polymerlösung in Wasser) als ein Zweiphasensystem angesehen werden, wobei jede Phase eine konstante Elektronendichte aufweist. Für ein hochgeordnetes System wird daher die gemessene Intensitätsverteilung nach folgender Formel berechnet:[96]

$$I(\vec{q}) = \left|F(\vec{q})\right|^2 \left|Z(\vec{q})\right|^2 \qquad (3.18.)$$

Hierbei beschreibt der Gitterfaktor $Z(\vec{q})$ die Objektverteilung auf einem Gitter und der Struktur- bzw. Formfaktor $F(\vec{q})$ liefert Informationen über die Elektronendichteverteilung. Untersucht man verdünnte Lösungen, so ist der Gitterfaktor $Z(q)$ gleich 1. Insgesamt kann daher davon ausgegangen werden, dass die gemessene Intensität dem Mittel des Strukturfaktors *F* über den Radius *R* entspricht.

$$I(q) \propto \left\langle F(q)\right\rangle_R^2 \qquad (3.19.)$$

Wird von einem endlichen Übergang der Elektronendichte vom Aggregat zu Wasser ausgegangen, muss die Streuintensität korrigiert werden durch den Term $H_z^2(q)$:

$$I(q) \propto \left\langle Z(q)\right\rangle_R^2 H_z^2(q) \qquad (3.20.)$$
$$H_z^2(q) = \exp(-2\pi d_z^2(q)$$

Betrachtet man zylindrische Objekte die keine Wechselwirkungen eingehen, können aus dem Verlauf der Streuintensität I *(q)* einige Informationen über die Dimensionen gewonnen werden. Durch geschicktes Anpassen der Fitparameter (R = Radius) und dessen Varianz σ_R sowie d_z (Breite einer diffusen Grenzfläche) kann die gemessene Kurve angefittet werden. Bei großen Streuvektoren q weist die Streukurve ein asymptotisches Verhalten auf, weshalb hieraus weiterführende Informationen über die Form erhalten werden können. Wird eine Asymptote mit der Steigung -4 erhalten, dann liegen Aggregate mit scharfer Grenzfläche vor, die mit dem POROD-Gesetz ($I(q) \sim q^{-4}$) beschrieben werden können.[97]
Hierbei wird der Unterschied der Elektronendichte zwischen den jeweiligen Domänen durch ρ beschrieben. Weitere Größen sind *S* (Grenzfläche), *V* (Volumen), *Q* (POROD-Konstante).
Für kleine Streuvektoren q gilt nach dem POROD-Gesetz:

$$I(q) \sim \frac{2\pi\Delta\rho^2 S}{Vq^4} = \frac{8\pi Q}{l_p^4 q^4} \qquad (3.21.)$$

Die Porodlänge l_p beinhaltet den Term für eine spezifische Fläche pro Volumen $\frac{S}{V}$ und bezieht ferner den Volumenbruch Φ für eine der beiden Phasen mit ein, so dass gilt:

$$l_p = 4\Phi(1-\Phi)\frac{V}{S} \qquad (3.22.)$$

Tritt eine Steigung von -2 auf, handelt es sich bei den vorliegenden Aggregaten um Plättchen oder *Gauß*'sche Objekte. Für lange, dünne Objekte, z.B. Nanofasern ist eine Steigung von -1 zu erwarten. Der Bereich von $q \geq 0.5$ Å gibt Auskunft über die Form des Graphen (Plateau). Hier kommen Aggregatgrößen, Polydispersitäten, andere Spezies zum Ausdruck. Liegen große Aggregate vor, so ist insgesamt der Abfall der Streukurve schneller.
Generell gilt, dass bei SAXS-Messungen in Lösung, Streueffekte durch das Lösemittel auftreten. Um die tatsächliche Streukurve zu erhalten, muss daher der Untergrund subtrahiert werden.

3.4.2. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Wie bereits eingangs erwähnt, können die Positionen von Atomen in einem Kristall mittels Röntgenweitwinkelstreuung bestimmt werden. Dabei wird der Kristall als eine Schar von Streuebenen betrachtet, die den eintreffenden Röntgenstrahl reflektiert (Bragg). Nach der Bragg'schen Gleichung tritt konstruktive Interferenz nur dann auf, wenn die interferierenden Wellenzüge um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ phasenverschoben sind (Bragg´sche Gleichung, visualisiert Abb.9).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad (3.23.)$$

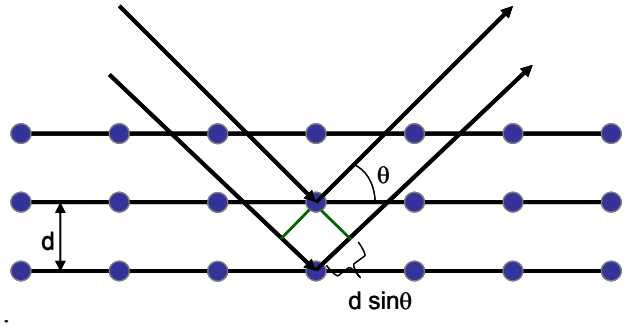


***Abb. 9**: Darstellung des Bragg'schen Gesetzes anhand der Streuung an Kristallebenen.*

Aus dem WAXS-Diffraktogramm können daher die auftretenden Reflexionen einer Schar an Netzebenen zugeordnet werden, wobei die Position aus dem Abstand der Wiederholungseinheiten und dem Atomtyp selbst bestimmt werden kann. Da jeder Kristalltyp ein spezifisches Streumuster aufweist, kann die genaue Zusammensetzung von Materialien oder Veränderungen des Kristalltyps ermittelt werden.

4. Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Poly(2-oxazolinen)

Definierte Homo- und Blockcopolymere mit verschiedensten Funktionalitäten sind von großem Interesse auf dem Gebiet der Materialwissenschaften. Jedoch weist die Polymerisation von funktionellen Monomeren einige Nachteile auf. So können u.a. breite Verteilungen aufgrund von Interaktionen der funktionellen Gruppen auftreten. Des Weiteren müssen immer neue Reaktionsbedingungen für die entsprechenden Monomere entwickelt werden, was einen hohen zeitlichen und experimentellen Aufwand erfordert. Aus diesem Grund sind modulare Ansätze zur Polymersynthese als äußert effektiv anzusehen, da hier von definierten Präpolymeren (meist durch kontrollierte Synthesetechniken hergestellt) ausgegangen wird. In einem zweiten Schritt können dann funktionelle Gruppen durch eine polymeranaloge Reaktion eingeführt werden. Neben angestrebten hohen Umsätzen und dem Ausbleiben von Nebenreaktionen, soll diese Modifizierungsreaktion möglichst viele funktionelle Gruppen tolerieren, weshalb radikalische Reaktionsführungen besonders gut für modulare Synthesen geeignet sind.

Die radikalische Addition von Thiolen an Vinyldoppelbindungen ist eine elegante Methode aus der organischen Chemie, um verschiedenste Funktionalitäten wie -OH, -NH_2, -COOH, direkt ohne Schutzgruppen einzuführen.[98-101] In der Literatur sind jedoch nur wenige Beispiele beschrieben, wo diese Synthesevariante zur Modifizierung von Polymeren eingesetzt wurde.[47, 48, 99, 102-105]

Freie radikalische Additionen von Thiolen an Doppelbindungen (→ Thiol-En-Reaktion) können als Beispiele für „Click“-Reaktionen bezeichnet werden, da hier eine Kohlenstoff-Schwefel Bindung, damit eine Kohlenstoff-Heteroatom Bindung, gebildet wird, womit ein essentielles Kriterium für eine „Click“-Reaktion nach Sharpless erfüllt ist.[49]

Der Mechanismus dieser Reaktion beinhaltet im ersten Schritt die Bildung von Thiylradikalen aufgrund der Anwesenheit einer radikalliefernden Quelle, als welche ein konventioneller Initiator wie AIBN oder eine UV-Lichtquelle dienen kann (I). Im zweiten Schritt greift das Thiylradikal an das geringer substituierte Kohlenstoffatom der terminalen Doppelbindung (anti-Markownikow) an, womit sich ein sekundäres Radikal bildet (II). Dieses abstrahiert im Folgeschritt ein Wasserstoffradikal eines weiteren Thiolmoleküls (III).[100, 106, 107]

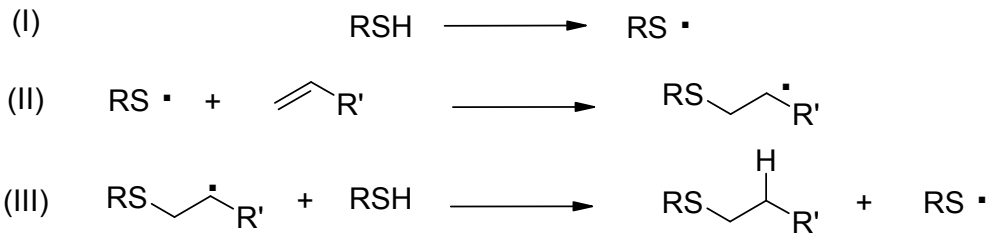


***Abb. 10**: Mechanismus der freien radikalischen Addition von Thiolen an die Doppelbindung eines Moleküls.*

Frühere Arbeiten von Schlaad *et al*. beschäftigten sich mit der Modifizierung von 1,2-Polybutadien. In diesem Fall wurde die Addition verschiedenster Thiole an die terminale Doppelbindung thermisch und in Anwesenheit von AIBN als Radikalquelle durchgeführt.[47, 48, 108, 109] Obwohl alle Doppelbindungen nach ^{1}H-NMR-spektroskopischer Untersuchung vollständig umgesetzt wurden, war der Funktionalisierungsgrad, berechnet durch eine Kombination aus Elementaranalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie, in den meisten Fällen kleiner als 85 %.[48] Diese Diskrepanz konnte mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie aufgeklärt werden. Es wurde gezeigt, dass bei Verwendung von 1,2-Polybutadien eine unvermeidbare Nebenreaktion auftritt. Bei dieser handelt es sich um eine intramolekulare Reaktion des gebildeten Radikals mit einer benachbarten Doppelbindung, was zu einer Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings am Polymerrückgrat führt (Abb. 11, Route B). Dieser Ring wird im Folgenden durch einen Wasserstofftransfer von noch nicht umgesetzten Thiol abgesättigt. Ferner konnte gezeigt werden, dass diese Nebenreaktion auch bei photochemischer Reaktionsführung der Modifizierung von 1,2-Polybutadienen bzw. Blockcopolymeren von Polystyrol und Polybutadien auftritt.[108, 109]

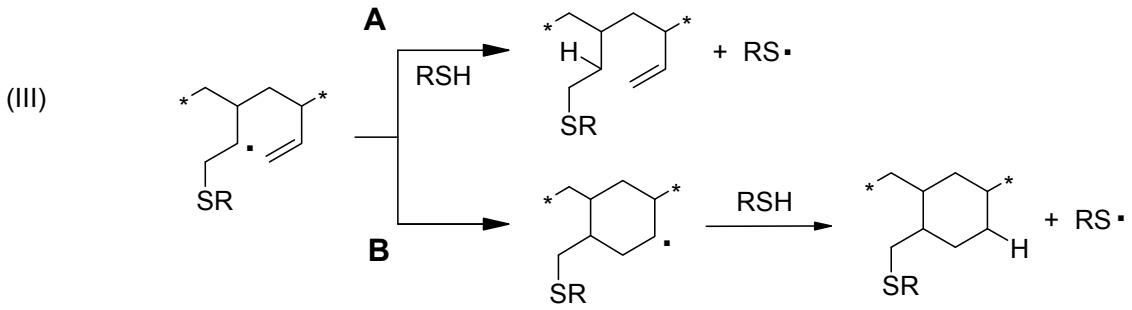


***Abb. 11**: Mögliche Weiterreaktionsmöglichkeiten des Zwischenproduktes (Schritt (III)). Die Route A zeigt den gewünschten Ablauf der Reaktion, wohingegen Route B die Nebenreaktion zum sechsgliedrigen Ring am Polymerrückgrat darstellt. Eine mögliche Fünfringbildung ist nicht gezeigt.*

Nützt man die modulare radikalische Thiol-En-Reaktion zur Herstellung funktioneller Poly(2-oxazoline) kann eine Vielzahl von funktionellen Gruppen eingeführt werden. Dies ermöglicht einen entscheidenden Vorteil: nur ein Ausgangsmonomer muss synthetisiert werden. Somit ist bereits das Design eines 2-Oxazolinmonomers mit einer terminalen Doppelbindung entscheidend, damit definierte Präpolymere mit endständigen Doppelbindungen polymerisiert werden können. Diese dienen als Präpolymere zur Einführung funktioneller Gruppen über die Thiol-En-„Click“-Reaktion (Abb. 12).

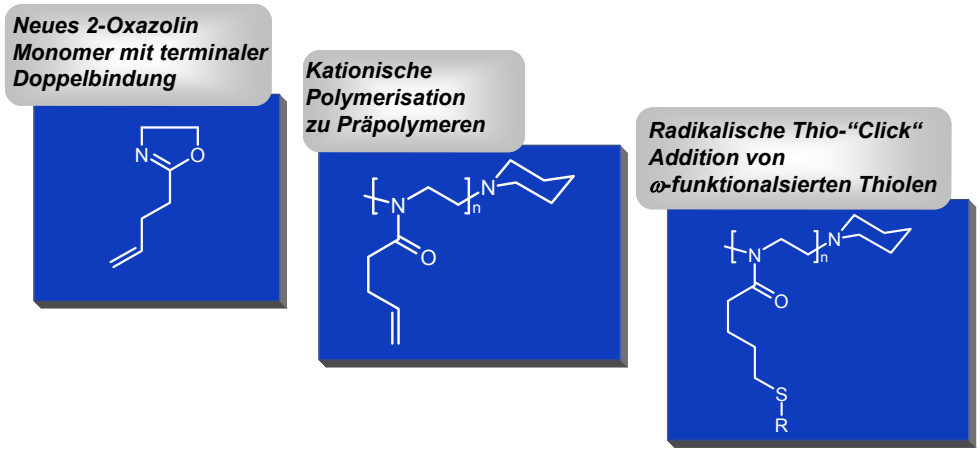


***Abb. 12**: Syntheseroute zu seitenkettenfunktionalisierten Poly(2-oxazolinen).*

Dabei ist ein Ziel, die intramolekulare Zyklenbildung (Abb.11, Route B) zu verhindern, um Polymere mit möglichst hohen Funktionalisierungsgraden und damit wenig Fehlstellen zu erhalten. Bereits durch das molekulare Design des 2-(3-Butenyl)-2-oxazolins weisen die resultierenden Präpolymere bereits Eigenschaften auf, die eine Nebenreaktion ausschließen sollten.

Die eingesetzten Präpolymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Vergleich zu 1,2-Polybutadien eine größere Segmentlänge sowie einen Ethylenspacer zwischen Polymerrückgrat und Doppelbindung aufweisen und damit bereits die entscheidenden strukturellen Gegebenheiten liefern, dass der intramolekulare Wasserstofftransfer und damit die Zyklenbildung am Polymerrückgrat, bereits architektonisch bedingt ausgeschlossen werden kann. Damit sollte es möglich sein, die modulare Synthese von funktionellen Poly(2-oxazolinen) mit hohen Funktionalisierungsgraden, unterschiedlicher Polarität und einheitlicher Mikrostruktur zu realisieren (Abb. 13).

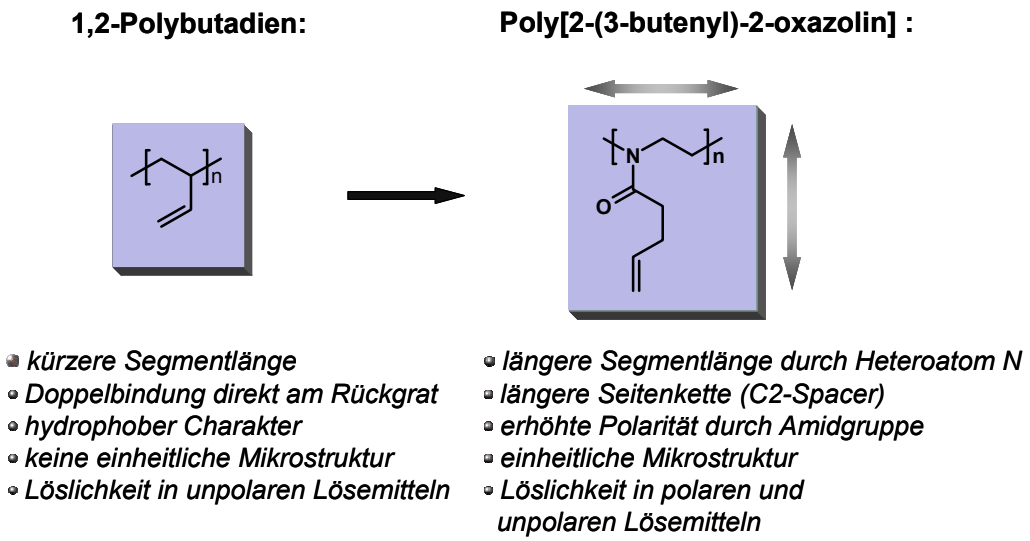


***Abb. 13**: Vergleich der strukturellen und chemischen Eigenschaften von 1,2-Polybutadien und Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin].*

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese und molekulare Charakterisierung der untersuchten funktionellen Poly(2-oxazolin)-Homo- und Copolymere, ausgehend von der Monomer- über die Präpolymersynthese bis hin zur Thio-„Click"-Modifizierung zur Einführung von funktionellen Gruppen (Ester, Glucose, Diol sowie Carbonsäure) beschrieben.

4.1. Synthese des Monomers 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin

Substituierte 2-Oxazoline können über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden. In der Literatur ist eine Vielzahl an möglichen Reaktionswegen zur Herstellung von 2-Oxazolinen beschrieben.[26, 110-114] In einigen Literaturstellen wird jedoch deutlich, dass die Einführung von funktionellen Gruppen am 2-Oxazolin nur über mehrstufigen Synthesen erreicht werden kann.[9-11] Darüber hinaus müssen dann häufig Schutzgruppentechniken verwendet werden, um die Polymerisation dieser funktionalisierten 2-Oxazoline zu ermöglichen.[10]

Aus diesem Grund ist es eine sehr elegante Variante, ein Monomer zu synthetisieren, was eine funktionelle Gruppe trägt, die erstens die Polymerisation nicht beeinträchtigt und zweitens nach der Polymerisation mittels einer effektiven polymeranalogen Umsetzung zur Reaktion gebracht werden kann, um die gewünschte Funktionalität mit hohem Modifizierungsgrad einzuführen.

Das hier erstmals synthetisierte Monomer 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin besitzt zwei Reaktionsstellen mit orthogonaler Reaktivität, d.h. es ist möglich, den heterozyklischen Fünfring mit einem Elektrophil am Stickstoffatom anzugreifen und eine kationische Isomerisierungspolymerisation durchzuführen, wobei die endständige Doppelbindung erhalten bleibt. Diese orthogonale Reaktivität besteht jedoch nicht bei dem strukturell verwandten, kommerziell erwerbbaren Methacrylsäurederivat 2-Isopropenyl-2-oxazolin. Die Doppelbindung dieses Monomers ist sehr reaktiv, weshalb es unter gleichen Polymerisationsbedingungen zur radikalischen Reaktion an der Doppelbindung kommt und somit eine Vernetzung erfolgt, so dass ein Gel gebildet wird.[115]

Das in dieser Arbeit entwickelte Monomer 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin wurde in einer dreistufigen Synthese hergestellt (Abb. 14).[104]

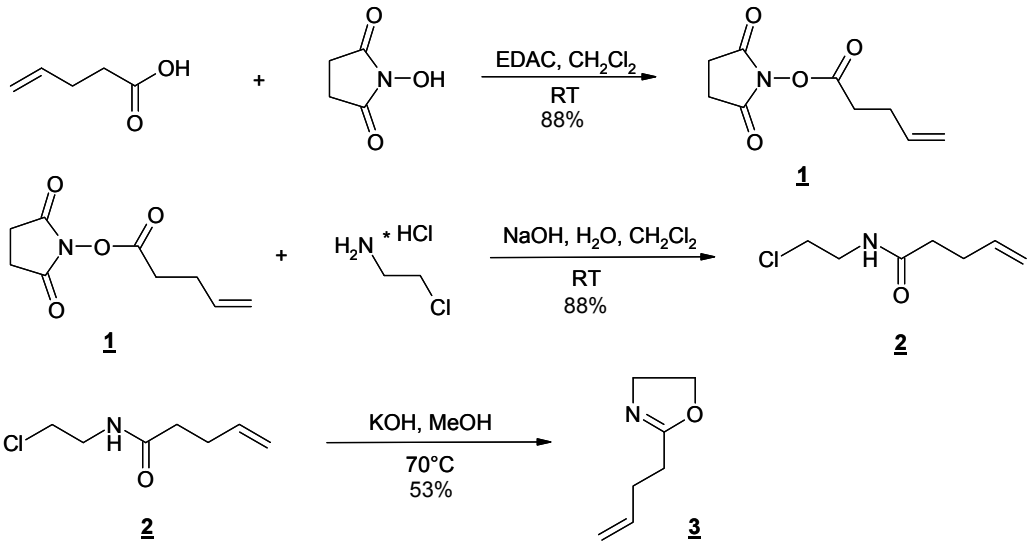


***Abb. 14**: 3-stufiges Reaktionsschema zur Synthese von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin.*

In Anlehnung an ein Literaturbeispiel (mit anderen Edukten) von Binder *et al*., wurden die beiden ersten Reaktionsschritte auf das vorliegende System übertragen.[116] Im ersten Reaktionsschritt wurde 4-Pentensäure mittels des Aktivierungssystems N-Hydroxysuccinimid und 1-(3-Dimethylpropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDAC) in den korrespondierenden Aktivester (**1**) überführt. In einer heterogenen Reaktion erfolgte die Bildung des N-(2-Chlorethyl)-4-pentenamids (**2**) durch Übertragung der Acylgruppe des Aktivesters (**1**) auf die Aminogruppe des eingesetzten 2-Chloroethylamin Hydrochlorids. Der intramolekulare Ringschluss des N-(2-Chlorethyl)-4-pentenamids (**2**) zum 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (**3**) wurde durch die Base KOH bewirkt. Das entstandene Produkt wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation aufgereinigt, wobei die Ausbeute 53% betrug.

Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie kann das gebildete Monomer 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin identifiziert werden (Abb. 15).

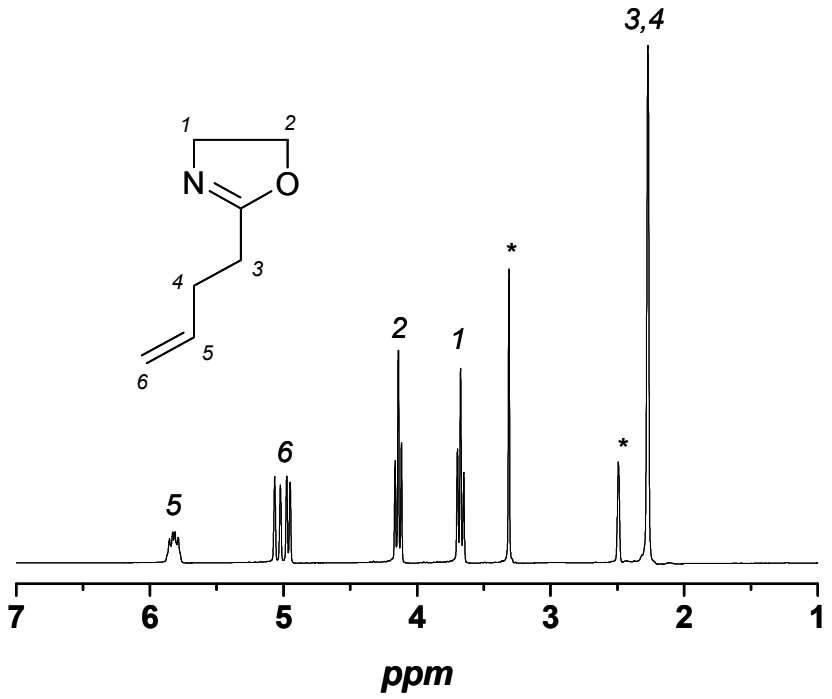
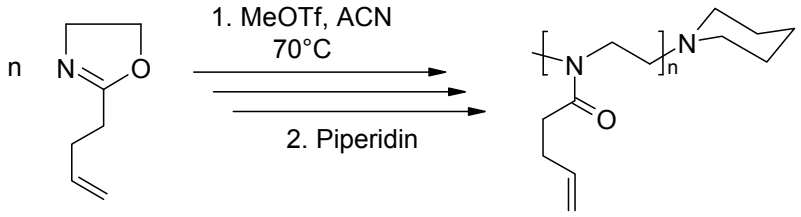


***Abb. 15**: ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin in DMSO-d_6.(*). Das Signal bei 3.33 ppm wird durch Wasser verursacht.*

Das Multiplett bei 2.28 ppm kann den Protonen 3 und 4 zugeordnet werden. Die Signale der Ringprotonen bei 3.68 ppm (1) und 4.15 ppm (2) spalten jeweils zu einem Triplett auf, welche einen ausgeprägten Dacheffekt zeigen. Des Weiteren sind die charakteristischen Kopplungskonstanten von 9.4 Hz (^{3}J) ein guter Beweis für einen erfolgreichen Ringschluss.[117] Die Protonen der terminalen Doppelbindung ergeben jeweils zwei Multipletts bei 4.96-5.08 ppm (6) und 5.80-5.86 ppm (5). Die erfolgreiche Synthese des Monomers konnte ebenfalls mit ^{13}C-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden.[104]

4.2. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen]

Die Polymerisation von substituierten 2-Oxazolinen erfolgt kationisch durch Angriff eines Elektrophils. In der Polymerisation des Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen] fungierte Methyltriflat als Initiator. Die entstandene positive Ladung kann durch die fünfgliedrige Struktur des Monomers delokalisiert werden, und es ist nun ein nukleophiler Angriff eines weiteren Monomers in Position 5 möglich, wodurch es zur Ringöffnung mit anschließender Isomerisierung kommt. In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, dass ebenfalls Methyltoluolsulfonsäureester als Initiator eingesetzt wurde. Es konnten jedoch unter den angewandten Bedingungen nur eine breitere Verteilung ($M_w/M_n \geq 1.4$) erhalten werden, was auf den stärkeren basischen Charakter des Gegenions zurückzuführen sein könnte. Im Gegensatz zu dem Triflatgegenion, was weniger basisch ist, könnte das Tosylatgegenion Protonen neben der terminalen Doppelbindung abstrahieren und somit Nebenreaktionen hervorrufen. Als Lösemittel dient Acetonitril, was vielfach in der Literatur als ideales Lösemittel genannt wird.[8] Je nach angestrebtem Molekulargewicht wurden Monomer- und Initiatorausgangskonzentrationen von $[M]_0 = 2.3\text{-}4.7$ mol/l bzw. $[I]_0 = 0.025\text{-}0.094$ mol/l eingestellt. Der Ansatz wurde je nach angestrebtem Polymerisationsgrad zwischen 24 und 72 h bei 70 °C gerührt. Die Polymerisation wurde durch ein sekundäres Amin, in diesem Fall Piperidin, abgebrochen (Abb. 16).[118] Es eignet sich ebenfalls ein primärer Alkohol wie Methanol als effektives Abbruchreagenz. Das entstandene Polymer wird durch Dialyse in Methanol aufgereinigt und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet. Die Ausbeuten lagen im Bereich von 70-90 %.



PBuOx1: n= 21

PBuOx2: n= 26

PBuOx3: n= 55

PBuOx4: n= 63

PBuOx5: n= 86

PBuOx6: n= 126

***Abb. 16**: Kationische ringöffnende Isomerisierungspolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin zu Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Präpolymeren.*

Dass es sich bei der beschriebenen Reaktion um eine lebende Polymerisation handelt, kann anhand kinetischer Untersuchungen von zwei Ansätzen, die in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt sind, deutlich gemacht werden.

Hierbei wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben mittels einer Spritze im Argongegenstrom entnommen und mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC untersucht.

Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie kann der Monomerumsatz bestimmt werden, indem des Verhältnis der Protonen der terminalen Doppelbindung bei 4.98 ppm (2 Protonen) und des Signals bei 3.44 ppm (neu entstandene Polymerrückgratprotonen, bei vollem Umsatz 4 Protonen) aufgestellt wird. Des Weiteren können die ermittelten Werte mit der Anzahl der sich daraus ergebenden Protonen bei 3.68 und 4.15 ppm, welche den Ringprotonen des Monomers entsprechen, abgeglichen werden. Abbildung 17 (links) zeigt die Entwicklung des Monomerumsatzes in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer. Es wird deutlich, dass der Monomerverbrauch im Falle des konzentrierteren Ansatzes (○) schneller mit der Polymerisationsdauer erfolgt, im Gegensatz zu dem etwas verdünnteren Gemisch (□). In beiden Fällen besteht jedoch eine lineare Beziehung zwischen Monomerverbrauch und Reaktionsdauer, was ein klares Indiz für die Abwesenheit von Terminierungsreaktionen ist. Die GPC-Analyse der gezogenen Polymerproben zeigt deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem apparenten Molekulargewicht (PS- Kalibrierung) und dem Umsatz besteht, womit eindeutig Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden können (Abb. 17 (rechts)).

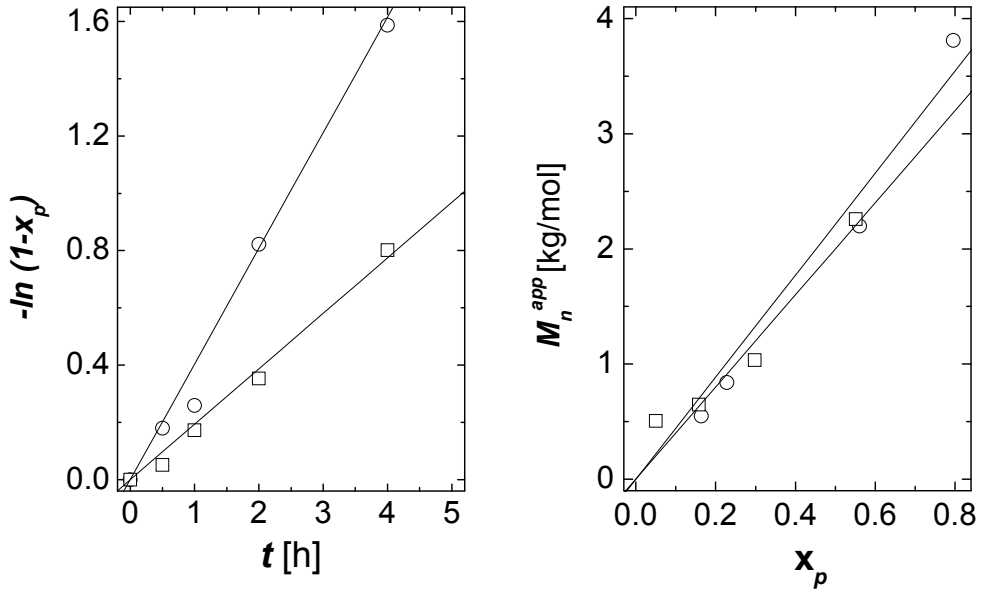


Abb. 17: *links: Zeit-Umsatz Kurven der Polymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin [M] (mit Verlauf erster Ordnung) in Acetonitril bei 70 °C; Initiator (I): Methyltriflat; ○: $[M]_0$ = 4.655 mol/l, $[I]_0$ = 0.155 mol/l; □: $[M]_0$ = 2.793 mol/l, $[I]_0$ = 0.093 mol/l. rechts: Entwicklung des apparenten Zahlenmittels des Molekulargewichts (M_n^{app}) mit dem Monomerumsatz (x_p).*

Exemplarisch soll die erfolgreiche Polymerisation des entstandenen Precursorpolymers **PBuOx2** anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb.18). Das Multiplett bei 1.09-1.42 und 2.06 ppm ist den Protonen der Piperidin Endgruppe (8) zuzuordnen. Die Protonen 4 und 5 des Seitenkettenspacers zeigen ein Multiplett zwischen 2.34 und 2.43 ppm.
Die Protonen der initiierenden Methylgruppe 1 bewirken Signale zwischen 2.95-3.01 ppm. Das breite Singulett bei 3.44 ppm resultiert aus den Protonen des neu gebildeten Polymerrückgrats (Protonen 2 und 3). Ein Beweis, dass das eingesetzte Monomer orthogonale Reaktivität besitzt, wird aus dem beschriebenen NMR ersichtlich, da die Signale der Protonen 6 und 7 der terminalen Doppelbindung bei 4.98 und 5.81 ppm als Multipletts sichtbar sind und die entstehenden Integrale den theoretisch erwarteten Werten von 2 zu 1 entsprechen. Des Weiteren kann nun auch von einer einheitlichen Mikrostruktur des Polymers ausgegangen werden, weil sowohl im ^{1}H- als auch ^{13}C-NMR-Spektrum keine weitern Signale auftauchen, die auf Konfigurationsisomere hindeuten.[104]

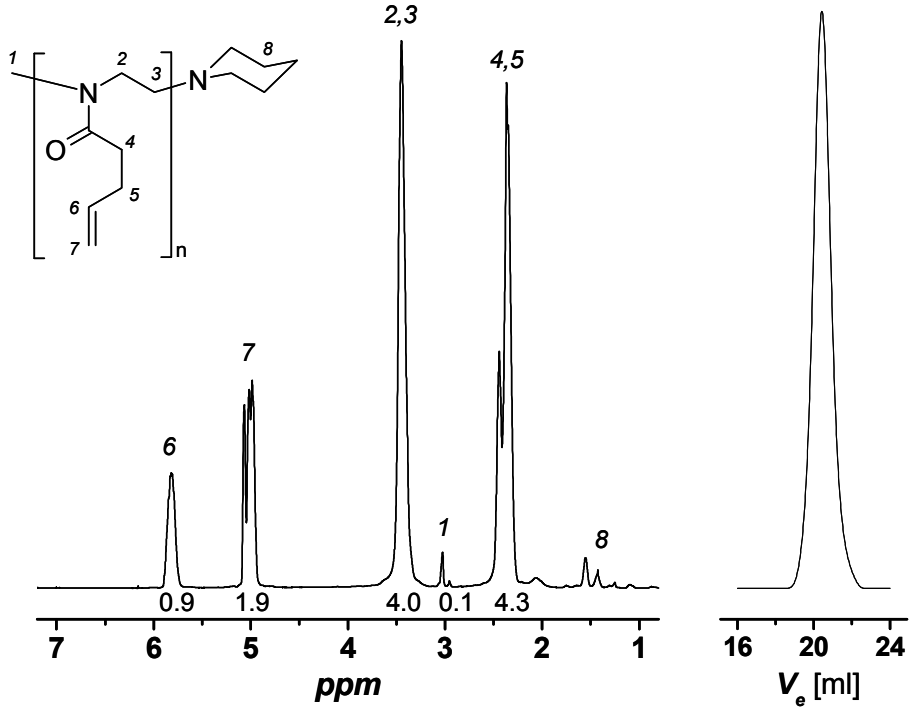


***Abb. 18**: [1]H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rechts) und GPC-Elugramm in THF (RI-Detektor Signal) von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]* **PBuOx2** *(links). Die Zahlen unter den Signalen entsprechen den bestimmten Integralen.*

Das absolute Zahlenmittel der mittleren Molmasse M_n des synthetisierten Precursorpolymers **PBuOx2** kann durch Endgruppenanalyse bestimmt werden. Hierbei wird das Signal der Protonen der Methylendgruppe des α-Kettenendes (1) auf 3 Protonen normiert. Aus dem Signal der Methylenprotonen des Polymerrückgrats 2, 3 kann nun der Polymerisationsgrad P_n bestimmt werden, indem das entstandene Integral durch vier geteilt wird.

Auf diese Weise wurde ein Polymerisationsgrad von 26 erhalten, was einem M_n-Wert von 3400 g/mol entspricht. Dieser erhaltene Wert weicht nur minimal von der theoretisch zu erwartenden Molmasse 3900 g/mol ab.

Mittels Gleichgewichts- und Geschwindigkeits-sedimentationsexperimenten in der analytischen Ultrazentrifuge kann ein absolutes Gewichtsmittel der Mittleren Molmasse M_w von 3800 g/mol bestimmt werden. Dabei ist hervorzuheben, dass die Abweichung der erhaltenen Molmassenwerte aus den beiden unabhängigen Messungen weniger als 3% beträgt. Somit kann eine absolute Polydispersität $M_w^{(AUZ)}/M_n^{(NMR)}$ von 1.12 aus den Molmassenwerten der NMR-Spektroskopie und der Analytischen Ultrazentrifuge erhalten werden, was ein Indiz für eine monomodale und schmale Molekulargewichtsverteilung ist. In Abbildung 19 (links) sind einige diffusions-korrigierte Sedimentationskoeffizientenverteilungen *c(s)* und die entsprechenden Werte für die Sedimentationskoeffizienten *s* dargestellt.

Ferner wurden auch konzentrationsabhängige Gleichgewichtsexperimente zur Bestimmung des absoluten Gewichtsmittels der Molmasse M_w an einigen Proben (**PBuOx2**, **PBuOx4**, **PBuOx5**) durchgeführt.

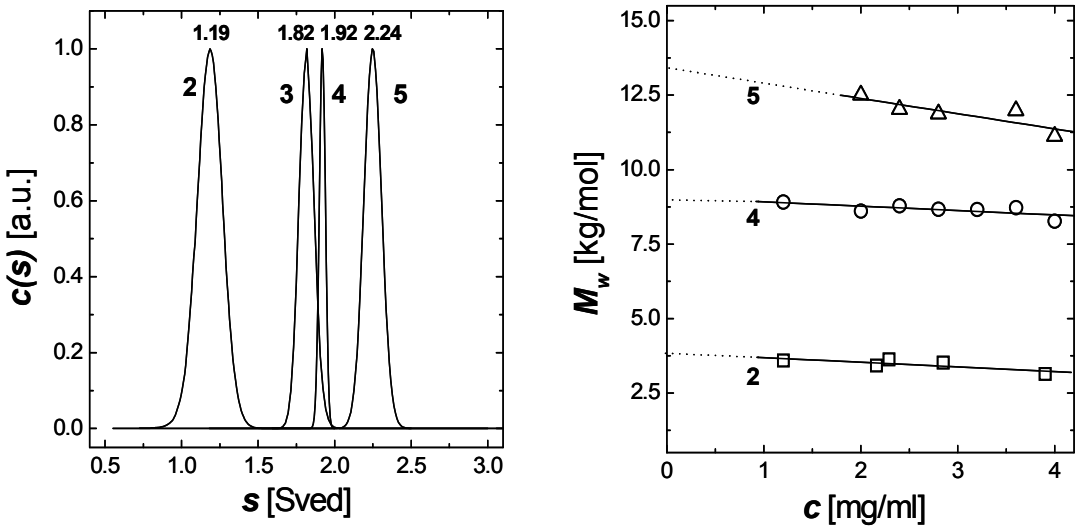


***Abb. 8**: links: Exemplarische Darstellung der diffusionskorrigierten Sedimentationskoeffizienten Verteilungen c(s) der Homopolymere* **PBuOx2**, **PBuOx3**, **PBuOx4**, **PBuOx5** *(gemessen in Methanol bei 60000 U/min und 25 °C in der analytischen Ultrazentrifuge), rechts: Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w von* **PBuOx2**, **PBuOx4**, **PBuOx5**, *bestimmt aus Gleichgewichtsexperimenten in Methanol bei verschiedenen Konzentrationen bei einer Rotorgeschwindigkeit von 35000/ 30000 U/min bei 25 °C.*

In der Literatur sind häufig Fälle beschrieben, wo sich das Molekulargewicht mit der Konzentration des gelösten Stoffes ändert. Die ausgeführte Studie zeigt, dass die ermittelten Molmassen unabhängig von der Konzentration der zu untersuchenden Polymerlösung sind und damit ideales Verhalten zeigen. Eine Extrapolation der Geraden durch die ermittelten Messpunkte zum Nullwert liefert ein absolutes Molekulargewicht (Abb. 19 (rechts)).

Darüber hinaus wurden alle Präpolymere mittels GPC zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung untersucht.

Beispielhaft soll die GPC-Analyse des Präpolymers **PBuOx2** mit THF als Eluent erläutert werden. Auf Grundlage einer PS-Kalibrationskurve ist die apparente Polydispersität $M_w^{(GPC)}/M_n^{(GPC)} = 1.19$ und die Molekulargewichtsverteilung monomodal. Die erhaltenen mittleren Molekulargewichte von $M_n^{app} = 2700$ g/mol und $M_w^{app} = 3200$ g/mol weichen weniger als 20 % von den absoluten Molekulargewichtswerten ab, womit eine gute Abschätzung des Molekulargewichts mit einer PS-Eichung möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] mit verschiedenen Molekulargewichten als Präpolymere synthetisiert und mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, Analytischer Ultrazentrifuge und GPC charakterisiert. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die synthetisierten Präpolymere und deren molekulare sowie physikalische Eigenschaften.

***Tab. 1**: Molekulare Parameter der synthetisierten Homopolymere* **PBuOx**

Polymer	M_n [a]	M_w [b]	M_w/M_n [c]	M_n [d]	M_w [d]	M_w/M_n [d]	*s-Wert* [b]	T_g [f]
PBuOx 1	2.7	2.8	1.04	3.3	4.0	1.21	1.32	11
PBuOx 2	3.4	3.8	1.12	2.7	3.2	1.19	1.19	9
PBuOx 3	7.0	8.0	1.14	6.9	8.4	1.22	1.42	15
PBuOx 4	8.0	9.0	1.13	8.8	10.5	1.19	1.93	15
PBuOx 5	10.9*	12.6	1.16*	11.5	13.3	1.16	2.24	17
PBuOx 6	16.0	18.2	1.14	16.0	18.9	1.18	2.55	17

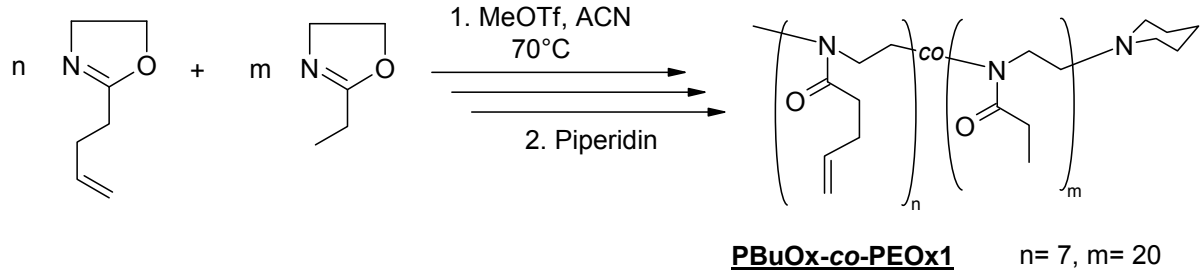
*[a] ^{1}H-NMR: Endgruppenanalyse [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. [b] AUZ: Sedimentations-Geschwindigkeitslauf [kg/mol]; Methanol, 60000 U/min, 25°C und s-Wert [Sved] [c] M_w [b]/ M_n [a] = PD; [d] GPC: [kg/mol]; THF, PS-Kalibration, [f] DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2-Atmosphäre * berechnet aus $M_w^{(AUZ)}/M_w/M_n^{(GPC)}$*

Die synthetisierten Polymere sind in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität löslich. Als Beispiele für polare Lösemittel sind Acetonitril, Methanol, Ethanol und NMP zu nennen. Ebenfalls sind sie in eher unpolaren Lösemitteln wie Chloroform, Benzol, THF und Cyclohexan löslich. Unabhängig von der Temperatur sind Wasser, n-Hexan und Diethylether Nicht-Lösemittel.

4.3. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-*co*-poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Analog zu den Homopolymer-Präpolymeren auf Basis von Poly[(2-(3-butenyl)-2-oxazolin] können auch Copolymere unterschiedlichster Zusammensetzung synthetisiert werden. In diesem Abschnitt soll die statistische Copolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit 2-Ethyl-2-oxazolin aufgezeigt werden. 2-Ethyl-2-oxazolin wurde als zweites Monomer ausgewählt, da das entsprechende Polymer wasserlöslich ist und eine LCST im Bereich von 62-65 °C je nach Molekulargewicht aufweist.

Zudem ist das Monomer kommerziell erwerblich und deutlich polarer als das selbst synthetisierte Monomer 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin.[119] In Abbildung 20 ist die ablaufende Copolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit 2-Ethyl-2-oxazolin dargestellt.



PBuOx-*co*-PEOx1 n= 7, m= 20

***Abb. 20**: Allgemeines Reaktionsschema der statistischen Copolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit 2-Ethyl-2-oxazolin.*

Für die statistische Copolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit 2-Ethyl-2-oxazolin wurden beide Monomere in einem Verhältnis von 1 : 3 vorgelegt und die Polymerisation analog zu der Homopolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit Triflat als Initiator und Acetonitril als Lösemittel für 24 h bei 70 °C durchgeführt. Während der Copolymerisation wurden in definierten Zeitintervallen Proben gezogen und damit der Verbrauch der einzelnen Monomere mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, quantifiziert. Abbildung 21 zeigt, dass sich der Gesamtmonomerverbrauch beider Monomere linear mit der Polymerisationsdauer entwickelt und damit eine Kinetik pseudo-erster Ordnung vorliegt. Dies wird ebenso durch den linearen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Monomerumsatz deutlich, welcher ein Indiz für einen „lebenden"/kontrollierten Copolymerisationsprozess ist. Darüber hinaus erfolgt die Umsetzung von 2-Ethyl-2-oxazolin schneller als die von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin, weshalb sich die Zusammensetzung des Copolymers graduell mit dem Umsatz ändert.
Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass es sich bei dem entstandenen Copolymer eher um ein Gradientencopolymer als um ein statistisches Copolymer handelt.

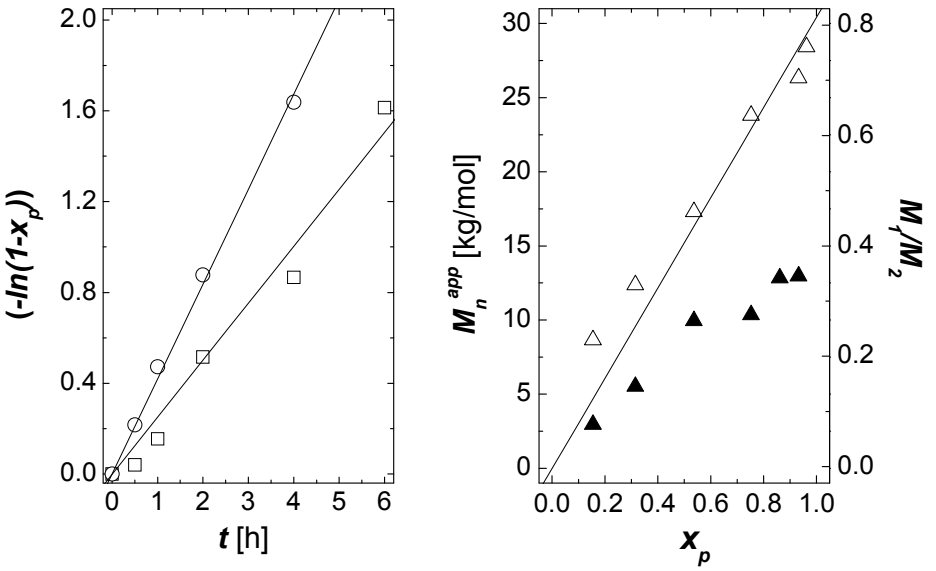


***Abb. 21**: Zeit-Umsatz Kurven erster Ordnung der Copolymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (□): $[M_1]$ = 1.026 mol/l) and 2-Ethyl-2-Oxazolin (○): $[M_2]$ = 2.678 mol/l) in Acetonitril bei 70 °C mit Methyltriflat ($[I]_0$ = 0.089 mol/l) als Initiator. b) Entwicklung der apparenten Molekulargewichte (△): M_n^{app}, GPC) und des Comonomer Verhältnisses (▲): M_1/M_2, (^{1}H-NMR) in Abhängigkeit des Gesamtumsatzes (x_p)*

Das entstandene Copolymer **PBuOx-*co*-PEOx1** wurde nach Dialyse aus Wasser erneut ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht und die molekulare Zusammensetzung über Endgruppenanalyse bestimmt. Hierfür wurde das Signal der Protonen der Methylendgruppe des α-Kettenendes auf 3 Protonen normiert. Durch Integration des Signals von zwei olefinischen Protonen, welche der Monomereinheit des 2-(3-Butenyl)-2-oxazolins zugeordnet werden können, konnte die Anzahl an eingebauten Repetiereinheiten bestimmt werden, indem der erhaltene Wert durch zwei geteilt wurde. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten von 2-Ethyl-2-oxazolin wurde durch Integration des Signals der drei Methylprotonen der Ethylseitenkette und anschließender Division durch drei erhalten. Es ergab sich eine Zusammensetzung von 7 zu 20 Wiederholungseinheiten für 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin bzw. 2-Ethyl-2-oxazolin.

Die molekularen Eigenschaften des Gradientencopolymers **PBuOx-*co*-PEOx1** sind in Tabelle 2 aufgeführt.

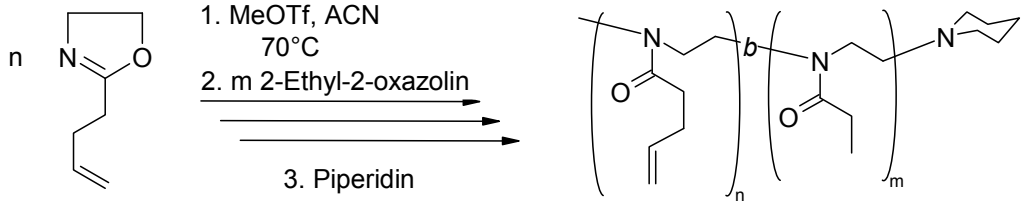
Tab. 2**: Molekulare Parameter des synthetisierten Gradientencopolymers **PBuOx-*co*-PEOx1

Polymer	M_n [a)]	M_w [b)]	M_w/M_n [c)]	M_n [d)]	M_w [d)]	M_w/M_n [d)]	T_g [e)]
PBuOx-*co*-PEOx1	3.0	3.2	1.06	3.3	3.7	1.12	38

[a)] ^{1}H-NMR: Endgruppenanalyse [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. [b)] AUZ: Sedimentations-Geschwindigkeitslauf [kg/mol]; Methanol, 60000 U/min, 25 °C [c)] M_w[b)]/ M_n[a)] = PD]; [d)] GPC: [kg/mol]; NMP, PS-Kalibrierung [e)] DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2-Atmosphäre

4.4. Synthese und Charakterisierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-*block*-poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Mittels einer sequentiellen kationischen Polymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin und 2-Ethyl-2-oxazolin wurden Blockcopolymere mit unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung beider Monomere synthetisiert (Abb. 22). Durch die unterschiedlichen Polaritäten beider Monomere resultiert eine Amphiphilie des entstehenden Blockcopolymers.



PBuOx-*b*-PEOx1 n= 15, m= 30

PBuOx-*b*-PEOx2 n= 18, m= 98

***Abb. 22**: Schematische Darstellung der sequentiellen Polymerisation von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin mit 2-Ethyl-2-oxazolin.*

Zur sequentiellen Synthese der gewünschten Blockcopolymere, wurde zuerst 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin als erster Block mit Methyltriflat in Acetonitril bei 70 °C für 24 h polymerisiert, da hier die Kinetik der Reaktion und damit die benötigte Zeit für einen bestimmten Polymerisationsgrad bekannt war. Nach vollständigem Umsatz wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Probe mittels einer Spritze unter Argongegenstrom gezogen.

Damit konnte die molekulare Charakterisierung des ersten Blocks mit ^{1}H-NMR Spektroskopie erfolgen. Anschließend wurde das zweite Monomer 2-Ethyl-2-oxazolin in einer Lösung in Acetonitril dazugegeben, sodass die Gesamtkonzentration der Reaktionslösung ~64 Gew.-%ig war. Frühere Experimente haben gezeigt, dass eine Verdünnung der Reaktionslösung bei Zugabe des zweiten Monomers nötig war, da konzentriertere Reaktionsansätze zu breiteren Verteilungen führten. Nach drei Tagen Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Piperidin abgebrochen. Hinsichtlich der Endzusammensetzung der resultierenden Blockcopolymere wurden die verwendeten Monomerausgangskonzentrationen so gewählt, dass der Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Block deutlich kürzer ausfällt und somit der zweite Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block stabilisierend wirken kann.

Die resultierenden Blockcopolymere **PBuOx-*b*-PEOx1** und **PBuOx-*b*-PEOx2** wurden mit ^{1}H-NMR, GPC und AUZ hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung charakterisiert. Hierbei ist hervorzuheben dass im Fall von **PBuOx-*b*-PEOx2**, was eine sehr asymmetrische Zusammensetzung aufweist, die analytische Ultrazentrifuge zur absoluten Bestimmung des Gewichtsmittels der Molmasse M_w in DMF bei 40 °C durchgeführt wurde, da es in dem für **PBuOx-*b*-PEOx1** verwendeten Lösemittel Methanol zu einer deutlichen Aggregation kam. Somit wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit die Endgruppenanalyse im ^{1}H-NMR von **PBuOx-*b*-PEOx2** zur Ermittlung des absoluten Zahlenmittels der Molmasse M_n ebenfalls in DMF durchgeführt. Die beiden ermittelten Werte (M_n = 12000 g/mol (^{1}H-NMR) und M_w = 13700 g/mol (AUZ)) stimmen gut überein. Abbildung 23 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von **PBuOx-*b*-PEOx2** in DMF-d_7. Das Multiplett bei 0.98-1.03 kann der Methylgruppe der 2-Ethyl-2-oxazolin Monomereinheit zugeordnet werden. Danach folgen die Protonen der Piperidinendgruppe. Die Protonen 4 und 5 sowie 4' des Seitenkettenspacers bzw. der Methylengruppe des Comonomers 2-Ethyl-2-oxazolin bewirken ein Multiplett zwischen 2.29 und 2.41 ppm. Die Protonen des α-Kettenendes sind im Bereich von 3.07 ppm lokalisiert. Das breite Multiplett zwischen 3.46 und 3.61 ppm resultiert aus den Protonen des neu gebildeten Polymerrückgrats (Protonen 2, 3 und 2', 3'). Die Signale der Protonen 6 und 7 der terminalen Doppelbindung weisen jeweils ein Multiplett zwischen 4.92 und 5.07 ppm (7) sowie 5.86 und 5.89 ppm (6) auf.

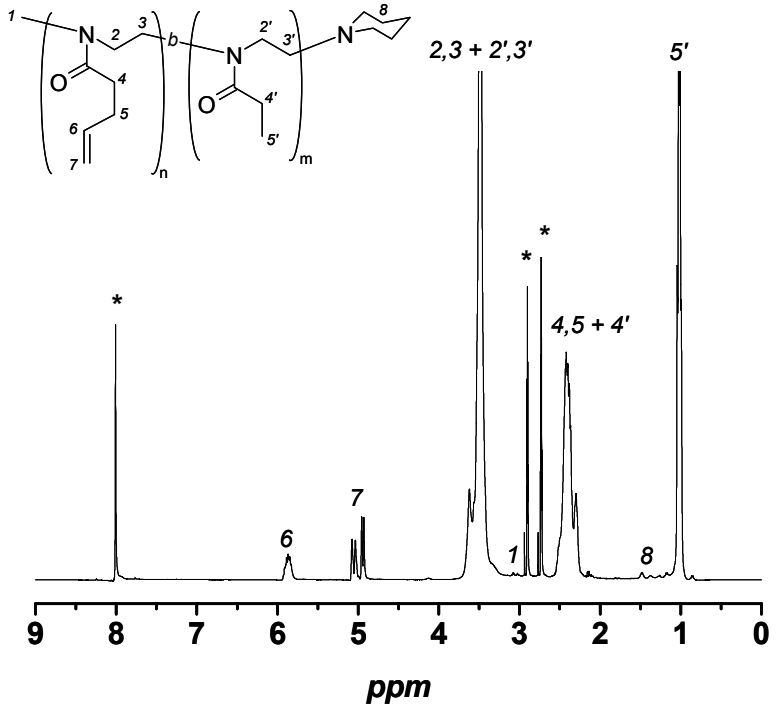


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum von **PBuOx-*b*-PEOx2** *in DMF-d_7 (*).*

Ferner wurden die apparenten Molekulargewichte M_n^{app} und M_w^{app} der beiden Blockcopolymere mittels GPC in DMSO mit einer Kalibrierung gegen Pullulan erhalten (Tab. 3). Diese Messungen entstanden dank freundlicher Unterstützung von Frau Dr. Sylvia Radosta am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Abteilung Native Polymere, Golm. Vergleicht man die ermittelten absoluten mit den apparenten Molmassen, so ist die Abweichung der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden im Bereich von 20 %. Die synthetisierten Blockcopolymere wurden auch mittels GPC in NMP (GRAM-Säulensatz, vernetztes Polyestercopolymer) untersucht. Es traten jedoch Wechselwirkungen zwischen dem Säulenmaterial und den Polymeren auf, sodass eindeutige Aggregationsphänomene auftraten. Es scheint, dass diese Aggregationen bei Verwendung eines SUPREMA-Gel Säulensatzes (vernetztes Polyhydroxyethylmethacrylat) auszuschließen sind. Ferner wurden zwei Glasübergangstemperaturen T_g beobachtet, was typisch für phasenseparierte Blockcopolymere ist. Dabei entspricht die niedrigere Glasübergangstemperatur dem Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Block und die Höhere dem Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block.

Tab. 3: *Molekulare Parameter der synthetisierten Blockcopolymere* **PBuOx-*b*-PEOx**

Polymer	P_n [a)] (BuOx)	P_n [a)] (EOx)	M_n [a)]	M_w [b)]	M_w/M_n [c)]	M_n [d)]	M_w [d)]	M_w/M_n [d)]	T_g [f)]
PBuOx-*b*-PEOx1	15	30	4.9	5.4	1.10	6.7	7.4	1.10	19, 39
PBuOx-*b*-PEOx2*	18	98	12.0	13.7	1.14	11.4	13.8	1.21	25, 40

a) ^{1}H-NMR: Endgruppenanalyse [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. bzw. DMF-d_7 b) AUZ: Sedimentations-Geschwindigkeitslauf [kg/mol]; Methanol bzw. DMF*, 60000 U/min, 25 °C c) M_w b)/ M_n a) = PD; d) GPC: [kg/mol]; DMSO, Pullulan Kalibrierung, 70 °C, f) DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2-Atmosphäre, 1. T_g von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin], 2. T_g von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)*

4.5. Thio-„Click"-Modifizierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen]

In diesem Kapitel soll der modulare Ansatz der radikalischen Thiol-En-Reaktion von Thiolen verschiedenster Funktionalitäten, Polarität und sterischen Anspruchs (Ester, Glucose, Diol und Carbonsäure) an die in Kapitel 4.2 - 4.4. hergestellten Präpolymere beschrieben und die Effektivität dieser Reaktion dargestellt werden (Abb. 24). Darüber hinaus werden die molekularen Eigenschaften der funktionalisierten Poly(2-oxazoline) diskutiert.

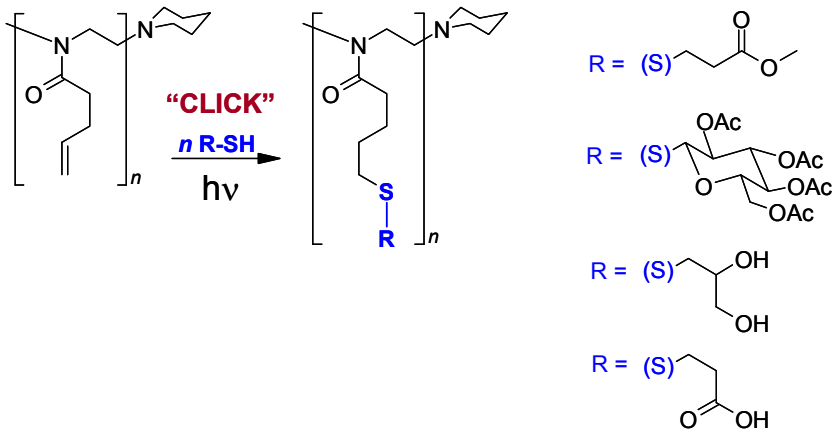
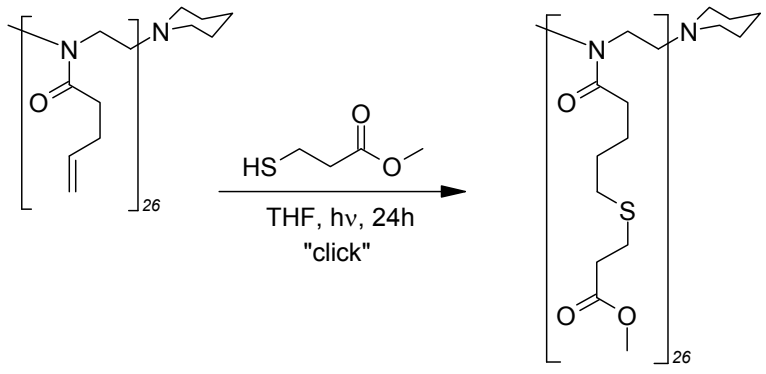


***Abb. 24**: Schematische Darstellung zur Erläuterung der modularen Thio-„Click"-Modifizierung am Beispiel der verwendeten Thiole.*

4.5.1. Synthese eines Modellsystems

Um die freie radikalische Addition von Thiolen an die terminalen Doppelbindungen der Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homo- bzw.- Copolymere zu studieren, soll im Folgenden eine Modellreaktion zur Veranschaulichung aufgeführt werden. Als Modellreaktion eignet sich sehr gut die Addition von Methyl-3-mercaptopropionsäureester an ein Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin] Homopolymer **PBuOx2**, da dieses Thiol keine freie funktionelle Gruppe aufweist, die mit dem Präpolymer in Wechselwirkung treten kann und zudem die vorhandene Esterfunktion gut spektroskopisch zu charakterisieren ist (Abb. 25).



PBuOx2 **PBuOxEs1**

***Abb. 25**: Modellreaktion der Thio-„Click"-Addition von Methyl-3-mercaptopropionsäureester an ein Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homopolymer* **PBuOx2**.

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Synthesevorschriften zur radikalischen Addition von Thiolen wurde im Rahmen dieser Arbeit initiatorfrei gearbeitet, d.h. die benötigten Thiolradikale wurden *in situ* durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Quecksilberlampe) erzeugt. Es ist bekannt, dass UV-Licht in der Lage ist, radikalische Reaktionen zu initiieren.[100] Während der Bestrahlung mit UV-Licht absorbieren die vorliegenden Moleküle die elektromagnetische Strahlung und werden in ein höheres Energieniveau gebracht. Im Falle von UV-Strahlung (200-400 nm) werden 71.4-142.8 kcal/mol an Energie absorbiert.[100] Diese Energie ist ausreichend, um kovalente Bindungen in organischen Molekülen zu spalten.

Anhand der Modifizierung von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin] **PBuOx2** soll die Reaktionsdurchführung genauer erläutert werden. Das Polymer **PBuOx2** sowie der Methyl-3-mercaptopropionsäureester wurden in trockenem THF gelöst unter Erhalt einer ~4 Gew.-%igen Lösung. Diese wurde vor der Bestrahlung mit UV-Licht zweimal entgast, um die Anwesenheit von Sauerstoff auszuschließen. Das molare Verhältnis von Doppelbindung des Homopolymers zu Thiol wurde auf 1 : 1.2 eingestellt, was einem Überschuss des Thiols von 20 % entspricht. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 h konnte das estermodifizierte Poly(2-oxazolin) erhalten werden.

Abbildung 26 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum sowie das GPC-Elugramm des modifizierten Polymers **PBuEs1** nach Dialyse in Methanol im Vergleich zu dem entsprechenden Präpolymer **PBuOx2**. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des estermodifizierten Polymers **PBuEs1** (Abb. 26, unten) wird deutlich, dass nach Bestrahlung des Gemisches die Doppelbindungen bei 4.98 ppm und 5.81 ppm komplett umgesetzt sind. Das neu gebildete Multiplett zwischen 1.63 und 1.71 ppm ist den Protonen 5 und 6 der Seitenkette zuzuordnen, die vor der Modifizierung den Protonen der terminalen Doppelbindung entsprachen, und ist nun hochfeldverschoben.

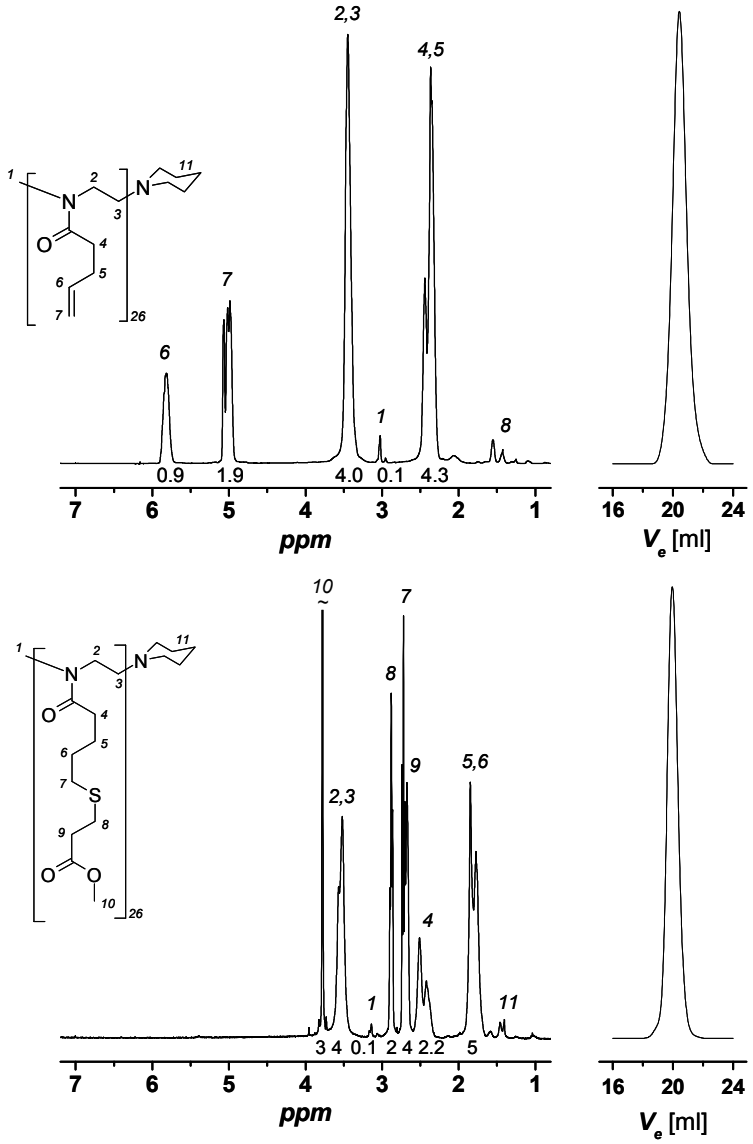


***Abb. 26**: [1]H-NMR-Spektrum und GPC-Elugramm (RI-Detektor) des estermodifizierten Poly[2-(3-butenyl)-Oxazolins] (unten) im Vergleich zum [1]H-NMR-Spektrum und dem GPC-Elugramm (RI-Detektor) des Präpolymers (oben). Aus dem Vergleich der beiden NMR-Spektren wird deutlich, dass die Doppelbindungen des Präpolymers zwischen 4.8 und 6 ppm nach der Thio-„Click"-Reaktion nicht mehr vorhanden sind. Die Zahlen unter den Signalen entsprechen den bestimmten Integralen.*

Neben dem Multiplett zwischen 2.29 und 2.39 ppm, was durch die Methylenprotonen (4) hervorgerufen wird, tritt ein weiteres Multiplett bei 2.55-2.62 ppm auf, welches durch die Methylengruppe (9) neben der Esterfunktion gebildet wird. Die Methylenprotonen (7) neben dem neu gebildeten Thioether spalten zu einem Triplett (2.60 ppm) auf. Die zweite Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Thioether (8) zeigt ebenfalls ein Triplett bei 2.76 ppm und ist somit leicht tieffeldverschoben, was durch die räumliche Nähe zur Esterfunktion erklärbar ist. Dem folgen die Methylgruppe in α-Position (1) sowie die Protonen des Polymerrückgrates (2 und 3) zwischen 3.42 und 3.47 ppm. Die Methylgruppe (10) des Methylesters ruft ein Singulett bei 3.69 ppm hervor.

Durch Integration der Signale kann der Modifizierungsgrad des Polymers berechnet werden. Hierfür wird das Verhältnis der Signale zwischen der Methylengruppe neben dem neu gebildeten Thioether (8) und dem Polymerrückgrat (2 und 3) bestimmt, woraus ein Modifizierungsgrad von 100 % resultiert.

Die Molekulargewichtsverteilung des modifizierten Polymers stimmt mit der des Präpolymers **PBuOx2** überein, weswegen Nebenreaktionen wie Vernetzung ausgeschlossen werden können. Hinzuzufügen ist noch, dass das estermodifizierte Polymer etwas schneller eluiert als das entsprechende Präpolymer, was auf einen größeren hydrodynamischen Radius zurückzuführen ist.

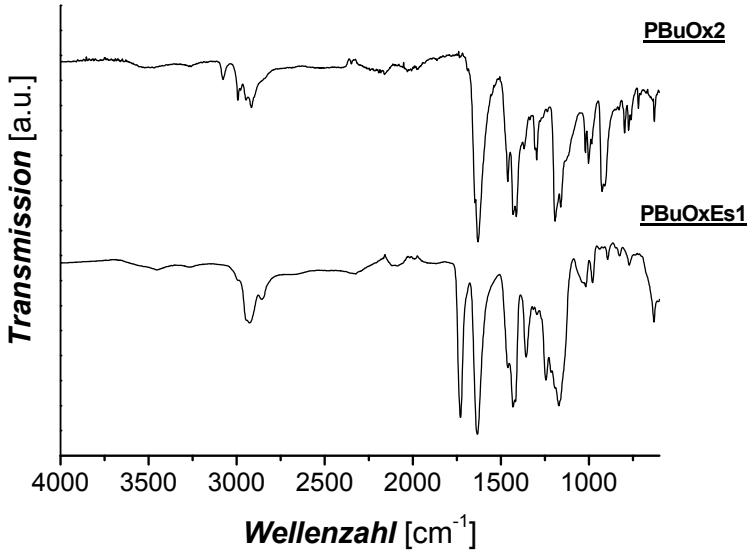


Abb. 27: IR-Spektrum des estermodifizierten Polymers **PBuOxEs1** *im Vergleich zu dem entsprechenden Präpolymer* **PBuOx2**.

Darüber hinaus wurde das modifizierte Polymer **PBuOxEs1** und dessen Präpolymer **PBuOx2** IR-spektroskopisch untersucht.

In Abbildung 27 sind die jeweiligen Spektren im Vergleich zueinander dargestellt. Der vollständige Umsatz der Doppelbindungen kann durch die Abwesenheit der entsprechenden Streckschwingung bei ν (=CH_2) bei 3076 cm^{-1} im Spektrum von **PBuOxEs1** nachgewiesen werden. Das modifizierte Polymer **PBuOxEs1** weist die charakteristische Carbonylstreckschwingung ν (C=O) der eingeführten Esterfunktion bei einer Wellenzahl von 1729 cm^{-1} auf. Die Carbonylstreckschwingung der Amidgruppe (NC=O, Amid I) tritt sowohl bei dem Präpolymer als auch bei dem modifizierten Polymer bei einer Wellenzahl um 1634 cm^{-1} auf.

Die Methylengruppe neben der Carbonylfunktion (CH_2-CO) des modifizierten Polymers bewirkt eine Verschiebung der Schwingung von 1414 cm^{-1} (bei **PBuOx2**) zu einer höheren Wellenzahl 1431 cm^{-1}.
Die molekularen Daten des estermodifizierten Homopolymers **PBuEs1** sind in Tabelle 4 aufgeführt.

***Tab. 4**: Molekulare Eigenschaften des estermodifizierten Homopolymers* **PBuEs1**

Polymer	M_n [a]	M_n [b]	M_w [b]	M_w/M_n [b]	f [c]	T_g [d]
PBuEs1	6.5	5.5	6.5	1.18	1.00	-38

[a] ^{1}H-NMR: berechnet [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. [b] GPC: [kg/mol]; THF, PS-Kalibrierung, [c] Funktionalisierungsgrad (NMR), [d] DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2-Atmosphäre

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist der Glaspunkt dieses Polymers weit unter Raumtemperatur ist, wohingegen der des entsprechenden Präpolymers **PBuOx2** bei 9 °C liegt.

4.5.2. Einführung von Glucosefunktionalitäten

In der Natur existieren drei Hauptklassen von Biomakromolekülen: Proteine, Nukleinsäuren und Kohlenhydrate. Letztere Klasse ist von großer biologischer Bedeutung, da sie neben ihrem Wirken als natürlicher Energiespeicher auch als „Brennstoff“ und Metabolit eine wichtige Rolle in einigen biologischen Prozessen, wie der alkoholischen Gärung, der Glykolyse sowie im Zitronensäurezyklus, spielt. Des Weiteren gelten Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe, weshalb sie im Hinblick auf zukunftsweisende Materialien sowie alternative Energiequellen immer stärkeren Einfluss gewinnen.
Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist daher die Synthese von neuen, komplexen kohlenhydrathaltigen synthetischen Polymeren, sog. „glykomimetischen Polymeren“ von großem wissenschaftlichem Interesse. Zum einen für die Entwicklung neuer biomedizinischer oder pharmazeutischer Materialien und zum anderen, um die biologische Rolle von Zuckern zu studieren.
In diesem Kapitel wird die Einführung von β-D-Thioglucose-Einheiten an Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homo- und Copolymere unter Erhalt von sog. Glykopolyamiden, beschrieben.

Da Zucker im Allgemeinen bei erhöhten Temperaturen karamellisieren, ist die Photoaddition von β-D-Thioglucose Einheiten an die Doppelbindungen der Präpolymere eine elegante Methode, um diese ungewünschte Nebenreaktion zu vermeiden.

In diesem Fall wurde die acetylgeschütze Form der β-D-Thioglucose- 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) eingesetzt, da diese kommerziell und in großer Reinheit erwerbbar. Ferner erleichtern die vorhandenen Acetylschutzgruppen die Charakterisierung. Für die radikalische Addition von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) an die terminalen Doppelbindungen von Homo- oder Copolymeren (Kapitel 4.2. - 4.4.), wurde das entsprechende Präpolymer in THF gelöst und mit einer Lösung der β-D-Thioglucose in THF unter Argon versetzt, so dass insgesamt eine 4 Gew.-%ige Reaktionslösung im Fall der Homopolymere und eine 8 Gew.-%ige Reaktionslösung für die Modifizierung von Copolymeren erhalten wurde (Abb. 28).

Dabei wurde das Verhältnis der Anzahl der Doppelbindungen am Präpolymer zu verwendeter Thioglucose auf 1 zu 1.5 eingestellt. Auch in diesem Fall wurde initiatorfrei gearbeitet, da die benötigten Glucosethiylradikale durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe *in situ* generiert wurden. Die Bestrahlung erfolgte für 5 h (Copolymere) und 24 h (Homopolymere). Die verkürzte Dauer der Bestrahlung für die Modifizierung der Copolymeren ist ausreichend, da hier die Reaktionsansätze konzentrierter waren und zudem insgesamt weniger Doppelbindungen zu funktionalisieren waren.

Nach entsprechender Bestrahlung wurden die entstandenen Reaktionslösungen einrotiert und in Methanol gelöst (Copolymere) bzw. suspendiert (Homopolymere) und anschließend gegen Methanol dialysiert. Die erhaltenen Polymere wurden anschließend aus Benzol gefriergetrocknet.

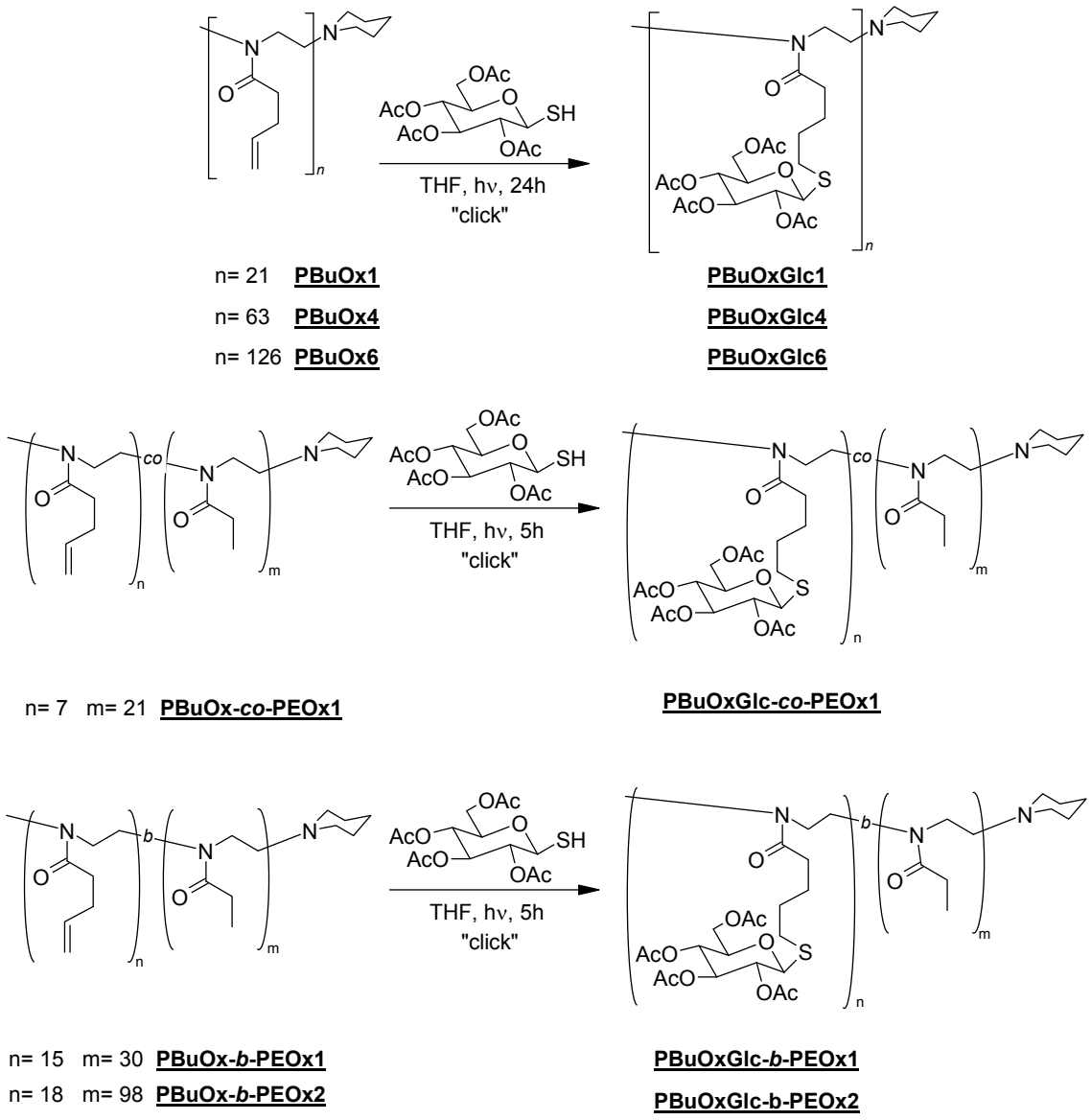


Abb. 28: *Übersicht der ausgeführten Thio-„Click"-Modifizierungsreaktionen an Homo- und Blockcopolymeren sowie einem Gradientencopolymer.*

Die Addition der 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) an die Doppelbindung der entsprechenden Präpolymere verlief in den meisten Fällen quantitativ. Zur Umsatzbestimmung wurde das Verhältnis zwischen der Anzahl der Polymerrückgratprotonen (4 Protonen) und der Anzahl der Protonen des gebildeten Thioethers (2 Protonen) im ^{1}H-NMR betrachtet. In Abbildung 29 ist exemplarisch das Protonenspektrum von **PBuOxGlc4** dargestellt. Das breite Singulett bei 1.64 ppm kann den Spacermethylenprotonen 4 und 5 zugeordnet werden. Die Protonen der Acetylschutzgruppen (13) rufen ein Multiplett zwischen 2.00 und 2.08 ppm hervor. Die Methylenprotonen neben der Carbonylgruppe des Polymerrückgrats (3) bilden zwischen 2.22 und 2.36 ppm ein Multiplett. Die Protonen des neu gebildeten Thioethers (6) bewirken ein breites Singulett im Bereich von 2.71 ppm.

Die Polymerrückgratprotonen (1 und 2) sind bei 3.41 ppm zu finden. Die Ringprotonen der eingeführten Glucoseseitenkette resultieren in Signalen im Bereich von 3.76 ppm bis 5.25 ppm. Das Proton (7) in Position 1 des Glucoserings ruft ein breites Singulett bei 3.76 ppm hervor, gefolgt von einem Multiplett zwischen 4.12 und 4.27 ppm, das durch die zwei Protonen (12) in Position 6 des Glucoserings aufgespalten wird. Ringproton 11 kann im Spektrum dem breiten Singulett bei 4.54 ppm zugeordnet werden. Weitere Glucoseringprotonen 8, 9 und 10 verursachen ein Multiplett zwischen 4.98 und 5.25. Abschließend soll noch erwähnt werden, dass die Signale der Doppelbindungsprotonen des Präpolymers, die im Bereich von 4.98 und 5.81 ppm auftreten, vollständig abwesend sind.

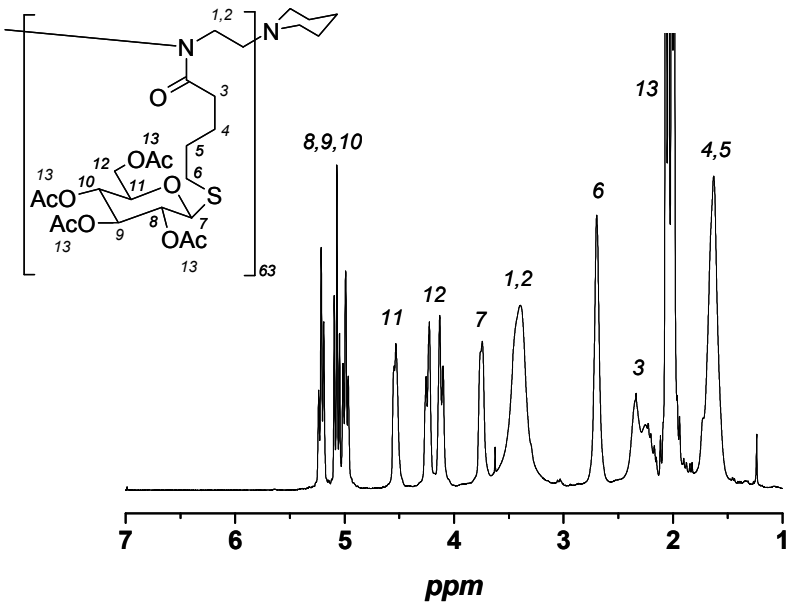


***Abb. 29**: [1]H-NMR-Spektrum von* **PBuOxGlc4** *in $CDCl_3$ aufgenommen (Ac=Acetylschutzguppe).*

Die Molekulargewichtsverteilung des glucosemodifizierten Homopolymers **PBuOxGlc4** und des entsprechenden Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolins] **PBuOx4** zeigt deutlich eine Verschiebung des Elutionsvolumens im Lösemittel THF zu einer kürzeren Retentionszeit im Vergleich zu dem Präpolymer (Abb. 30). Diese Beobachtung kann als Indiz genommen werden, dass das modifizierte Polymer **PBuOxGlc4** eine größere Molmasse als das Präpolymer besitzt. Des Weiteren wird deutlich, dass die Polydispersität während der Thio-„Click"-Modifizierung nicht beeinflusst wurde.

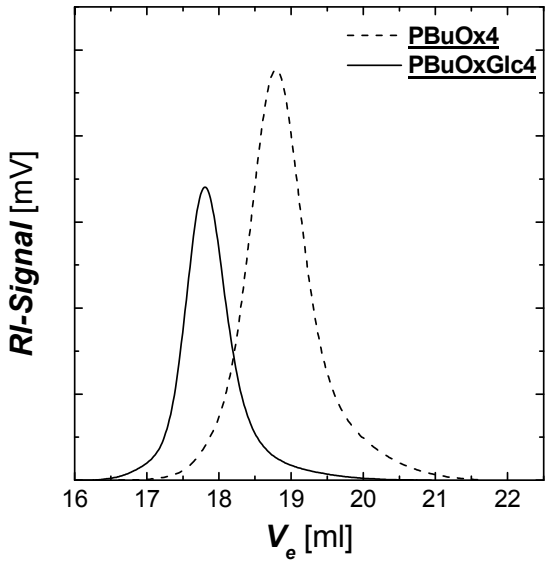


***Abb. 30**: GPC-Elugramm von* **PBuOx4** *und* **PBuOxGlc4**, *(nicht normalisiert dargestellt, RI-Detektor, Eluent: THF).*

Die molekularen Parameter weiterer glucosemodifzierter Homo- und Copolymere sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In fast allen Fällen konnte eine quantitative Modifizierung erreicht werden. Interessanterweise konnte bei den Blockcopolymeren, im Gegensatz zu den entsprechenden Präpolymeren, nur eine Glasübergangstemperatur bestimmt werden.

***Tab. 5**: Molekulare Parameter der glucosemodifizierten Polymere mit Acetylschutzgruppen*

Polymer	M_n [a)]	M_n [b)]	M_w [b)]	M_w/M_n [b)]	f [c)]	T_g [d)]
PBuGlc1	10.4	9.6	10.6	1.10	1.00	67
PBuGlc4	30.9	28.9	31.7	1.10	1.00	68
PBuGlc6	61.8	n.b.	n.b.	n.b.	1.00	n.b.
PBuGlc-*co*-PEOx1	5.5	6.6#	7.0#	1.06#	1.00	n.b.
PBuGlc-*b*-PEOx1	10.4	11.2*	13.1*	1.17*	0.91	62
PBuGlc-*b*-PEOx2	18.6	17.7*	21.6*	1.22*	1.00	61

*a) ^{1}H-NMR: berechnet [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. b) GPC: [kg/mol]; THF, PS-Kalibrierung, #NMP, PS-Kalibrierung, *DMSO, GPC-MALLS, c) Funktionalisierungsgrad (NMR), d)DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2-Atmosphäre*

Eine Ausnahme stellt **PBuGlc-*b*-PEOx1** dar; hier wurde ein Modifizierungsgrad von 91 % ermittelt, womit 9 % der Doppelbindungen noch vorhanden sind. Der etwas geringere Modifizierungsgrad könnte durch Aggregationsphänomene, die eine Abschirmung der Doppelbindung zur Folge haben, erklärbar sein. Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, dass sich die Polydispersität während der Modifizierungsreaktion nicht verändert hat.

Um die freie Form der glucosemodifizierten Homo- und Copolymere zu erhalten, muss die Acetylschutzgruppe entfernt werden, was durch eine alkalische Hydrolyse mit einem Gemisch aus Na-Methoxid in Methanol bei Raumtemperatur für 1 h realisiert wurde. Bereits nach einigen Minuten wurde das Reaktionsgemisch trüb, was darauf hindeutet, dass die Löslichkeit des entstehenden Polymers in Chloroform geringer ist. Anschließend wurde die Reaktionslösung einrotiert, in VE-Wasser gelöst und der pH-Wert auf 6 eingestellt. Die Polymerlösung wurde dann mehrere Tage gegen VE-Wasser dialysiert und gefriergetrocknet. Die Ausbeuten waren, je nach Polymer, zwischen 70 und 90 %. Die Entschützungsreaktion ist am Beispiel von **PBuOxGlc4** in Abbildung 31 dargestellt.

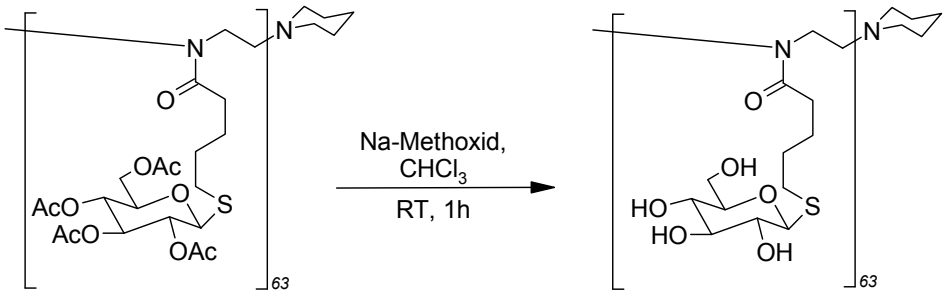


***Abb. 31**: Exemplarische Darstellung der Abspaltung der Acetylschutzgruppen (Ac = Acetyl) am glucosemodifiziertem Homopolymer* **PBuOxGlc4** *durch Na-Methoxid, womit* **PBuOxGlcOH4** *erhalten wird.*

Die erfolgreiche Entschützung der geschützten, glucosemodifzierten Homo- und Copolymere kann mittels IR-Spektroskopie sehr gut bewiesen werden. In Abbildung 32 ist exemplarisch das IR-Spektrum des entschützten Glykopolyamid-Homopolymers **PBuOxGlcOH4** im Vergleich zu der noch geschützten Vorstufe **PBuOxGlc4** dargestellt. Es wird deutlich, dass **PBuOxGlcOH4** die erwartete, charakteristische breite (O-H) Absorption bei $\nu = 3300\ cm^{-1}$, hervorgerufen durch die Wasserstoffbrückenverbundenen Hydroxylgruppen in der Polymerseitenkette, im Gegensatz zu der noch acetylgeschützten Vorstufe **PBuOxGlc4** aufweist. Außerdem sind in dem Spektrum von **PBuOxGlcOH4** deutlich die Absorptionsbanden bei 1740 (OC=O, Streckschwingung) und $1211\ cm^{-1}$ (C-O, Streckschwingung) abwesend, welche durch die Acetylschutzgruppe bewirkt werden und noch deutlich im IR-Spektrum der Vorstufe **PBuOxGlc4** erkennbar sind.
Schließlich kann die erfolgreiche Entschützung auch an der Verschiebung der Lage der Amid I Streckschwingung (NC=O) bewiesen werden.

Die Amid I Bande ist im Fall von **PBuOxGlcOH4** bei 1613 cm^{-1} zu finden, wohingegen die geschützten Form **PBuOxGlc4** eine Schwingung bei 1639 cm^{-1} verursacht. Somit liegt im Fall des entschützten **PBuOxGlcOH4** eine Verschiebung zu einer niedrigeren Wellenzahl vor, was durch auftretende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der Glucoseseitenkette sowie der Carbonylgruppe des tertiären Amids am Poly(2-oxazolin)-Rückgrats zu erklären ist.

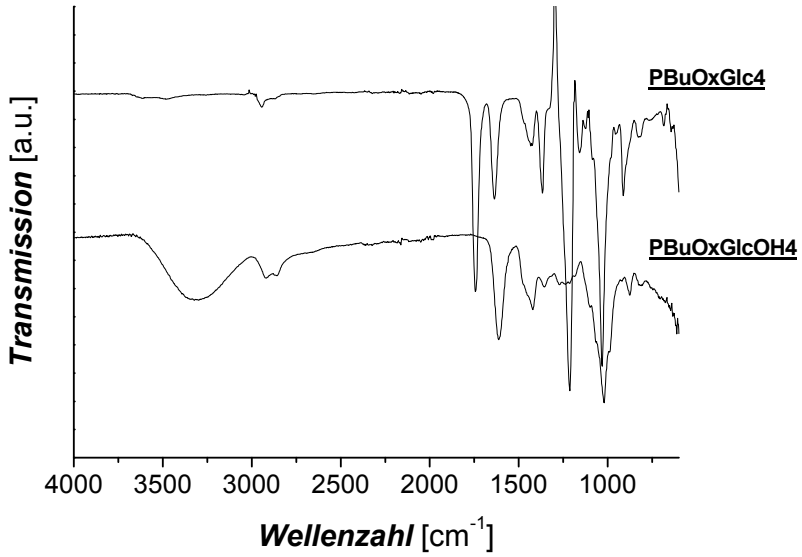


*Abb. 32: IR-Spektrum des glucosemodifizierten Homopolymers in geschützter Form (**PBuOxGlc4**) sowie nach erfolgreicher Entschützung (**PBuOxGlcOH4**).*

In Tabelle 6 sind die molekularen Charakteristika aller entschützten Polymere zusammengefasst. Zur Bestimmung von absoluten Molekulargewichten wurde GPC-MALLS in Kooperation mit Frau Dr. Sylvia Radosta am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm, durchgeführt. Die mittels GPC-MALLS bestimmten Molekulargewichte für glucosemodifizierte Homo- und Blockcopolymere stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Die leichte Zunahme der Verteilung kann durch Wechselwirkungen der Hydroxylgruppen der Glucoseseitenketten mit dem Säulenmaterial (SUPREMA-Gel: vernetztes Polyhydroxyethylmethacrylat Copolymer), was ebenfalls Hydroxylgruppen trägt, erklärt werden. Insgesamt liegen monomodale Verteilungen vor.

***Tab. 6**: Molekulare Parameter der entschützten Glykopolyamid-Homo- und Copolymere*

Polymer	M_n [a)]	M_n [b)]	M_w [b)]	M_w/M_n [b)]	f [c)]	*Funkt. Anteil* [d)]	T_g [e)]
PBuOxGlcOH1	6.9	10.3	12.6	1.22	1.00	-	93
PBuOxGlcOH4	20.3	24.2	34.6	1.43	1.00	-	90
PBuOxGlcOH6	40.6	47.4	86.0	1.81	1.00	-	95
PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1	4.4	4.9[#]	6.0[#]	1.33[#]	1.00	51	n.b.
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1	7.7	12.1	19.6	1.62	0.91	58	78
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2	15.6	14.3	19.9	1.39	1.00	35	67

[a)] ^{1}H-NMR: berechnet [kg/mol]; Lösemittel: $CDCl_3$. [b)] GPC: [kg/mol]; DMSO, GPC-MALLS, 70 °C, [#]DMSO, Pullulan-Kalibrierung, 70 °C, GRAL-Säulen [c)] Funktionalisierungsgrad (NMR), [d)]Gewichtsanteil des glucosefunktionalisierten Blocks bzw. der funktionalisierten Segmente (Copolymer) [%] (NMR), [e)] DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2 -Atmosphäre

Die freien Glucosefunktionalitäten in der Seitenkette führen auch zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g um bis zu 26 °C, was auf inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper hindeutet. Diese setzten die Segmentbeweglichkeit deutlich herab, woraus eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur folgt.

4.5.3. Einführung von Hydroxylfunktionalitäten

Die Synthese von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren ist einerseits von großem technischem Interesse, z.B. zur Herstellung von Polyolen und damit wichtigen Edukten zur Synthese von Polyurethanen,[120] andererseits spielen Hydroxylgruppen auch in der Natur eine wichtige Rolle. So enthalten die aliphatischen Aminosäuren Serin und Threonin jeweils eine Hydroxylgruppe. Damit sind diese beiden Aminosäuren viel hydrophiler und reaktiver als die entsprechenden nicht-hydroxylierten Versionen Alanin bzw. Valin.[1] Beide Aminosäuren sind wichtige Bausteine für Enzyme, Hormone sowie Neurotransmitter und tragen damit zu vielen Körperfunktionen bei.[1]

Aus diesem Grund ist es sehr interessant, Poly(2-oxazoline), sog. „Pseudopeptide“ mit Diolfunktionen zu modifizieren und deren Eigenschaften zu untersuchen.

In diesem Kapitel wird die photochemische Einführung von 3-Mercapto-1,2-propandiol an Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homo- und Copolymere beschrieben, womit pro Monomereinheit zwei Hydroxylgruppen und damit zwei Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen in die Seitenkette kovalent eingeführt werden (Abb. 33).

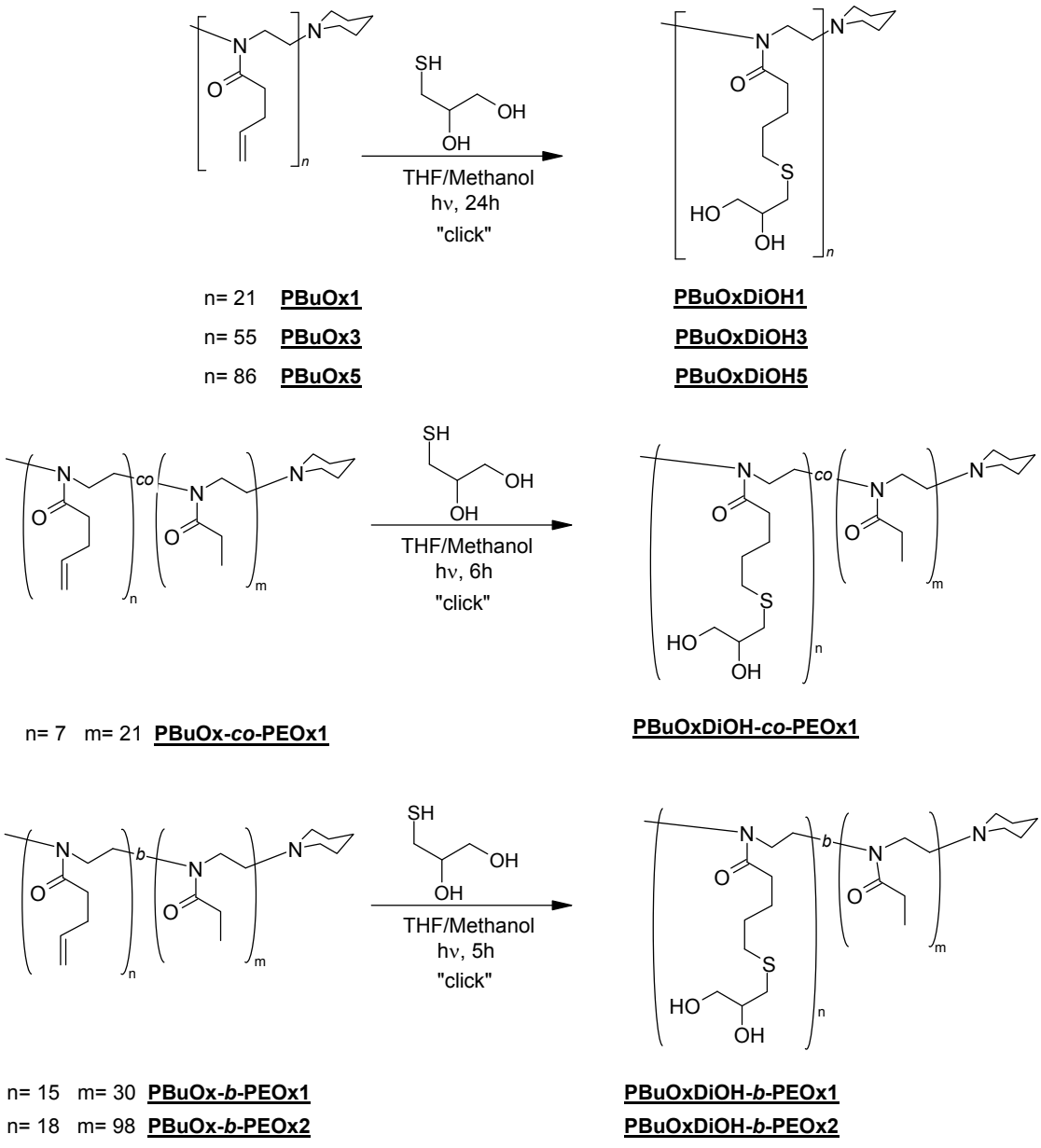


***Abb. 33**: Übersicht der ausgeführten Thio-„Click"-Modifizierungsreaktionen an Homo- und Blockcopolymeren sowie an einem Gradientencopolymer..*

Die Thio-„Click"-Modifizierung wurde in allen Fällen in einem Lösemittelgemisch aus THF und Methanol (~1/1 *v/v*) durchgeführt. Dieses Reaktionsgemisch wurde gewählt, weil die funktionalisierten Homopolymere nicht in reinem THF löslich sind und es daher zum Ausfall des Polymers während der Modifizierungsreaktion kommen würde.

Hinsichtlich Dauer und molarer Verhältnisse des Reaktionsansatzes wurden sehr ähnliche Reaktionsbedingungen wie bei den Glykopolyamiden (Kapitel 4.5.2.) gewählt. Zur Aufarbeitung erfolgte zuerst eine Dialyse gegen VE-Wasser mit anschließender Gefriertrocknung.

Exemplarisch soll im Folgenden das ^{1}H-NMR- und das IR-Spektrum des diolmodifizierten Homopolymers **PBuOxDiOH1** erläutert werden.

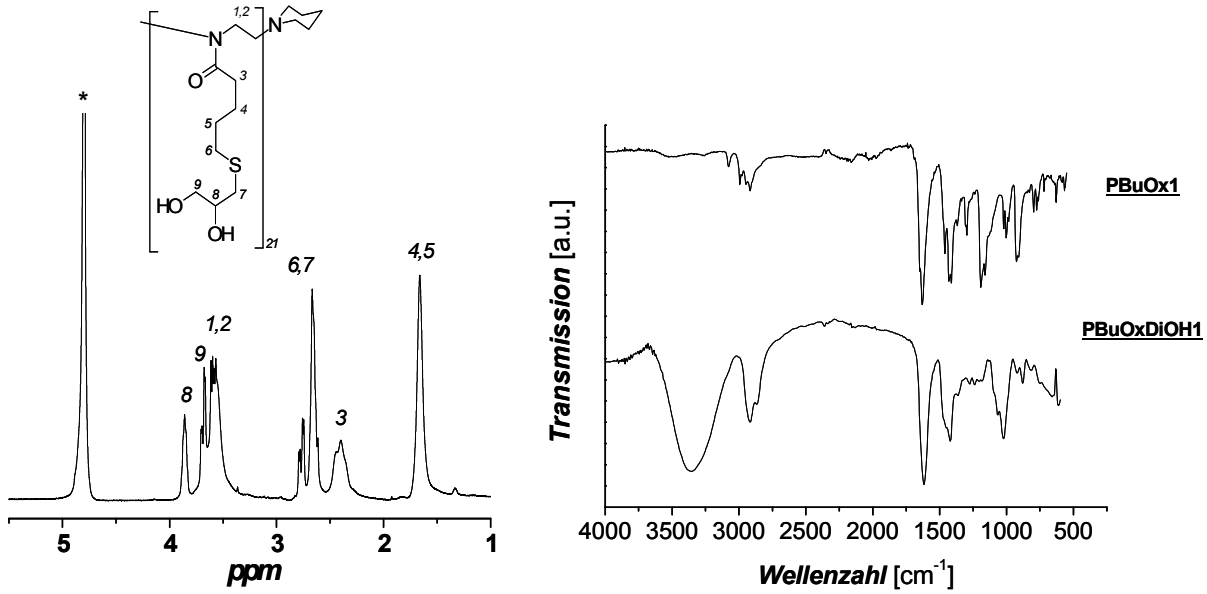


***Abb. 34**: ^{1}H-NMR-Spektrum von **PBuOxDiOH1** in D_2O (*) aufgenommen (links) und IR-Spektrum des diolmodifizierten Homopolymers im Vergleich zu dem Präpolymer (**PBuOx1**) (rechts).*

Das breite Singulett bei 1.66 ppm wird durch die Methylenprotonen des Spacers 4 und 5 gebildet. Die Methylenprotonen neben der Carbonylgruppe des Polymerrückgrats (3) rufen ein Multiplett zwischen 2.40 und 2.44 ppm hervor. Danach folgen die Protonen des neu gebildeten Thioethers (6, 7), welche durch ein Multiplett zwischen 2.60 und 2.78 ppm repräsentiert werden. Das Signal der Polymerrückgratprotonen (1 und 2) ist um 3.56 ppm zu finden und fällt mit einem Triplett der Methylenprotonen in Position 9 (3.66-3.69 ppm) zusammen. Das Proton in Position 8 bildet ein breites Singulett bei 3.85 ppm. Abschließend fällt auf, dass die Signale der Seitenkette deutlich schärfer sind als jene des Polymerrückgrats.

Die Addition von 3-Mercapto-1,2-propandiol kann ferner IR-spektroskopisch bestätigt werden. In Abbildung 34 (rechts) ist exemplarisch das IR-Spektrum des Homopolymers **PBuOxDiOH1** im Vergleich zu dem Präpolymer **PBuOx1** dargestellt.

Die charakteristische breite (O-H) Absorption des Polymers **PBuOxDiOH1** bei $\nu = 3300\ cm^{-1}$, welche durch die wasserstoffbrückenverbundenen Hydroxylgruppen in der Polymerseitenkette hervorgerufen wird, ist ein klares Indiz für die kovalente Anbindung des Thiols an die Doppelbindung des Präpolymers. Dies kann außerdem durch die Verschiebung der Lage der Amid I Streckschwingung (NC=O) untermauert werden. Die Amid I Bande ist im Fall des diolmodifizierten Homopolymers **PBuOxDiOH1** bei $1613\ cm^{-1}$ zu finden, wohingegen bei dem Präpolymer **PBuOx1** die entsprechende Schwingung bei $1639\ cm^{-1}$ lokalisiert ist. Diese Verschiebung zu einer niedrigeren Wellenzahl bei dem modifizierten Polymer **PBuOxDiOH1** kann durch auftretende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der Diolseitenkette sowie der Carbonylgruppe des tertiären Amids am Poly(2-oxazolin)-Rückgrat, die bereits im Feststoff vorhanden sind, erklärt werden.

Die molekularen Charakteristika aller diolmodifizierter Homo- und Copolymere sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Verteilungen der Homopolymere deutlich breiter ausfallen, als bei den entsprechenden Präpolymeren, was auf die starken Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zurück zuführen sein könnte. Dies wäre dann auch ein Grund für die starken Abweichungen der bestimmten M_w-Werte. Im Falle der Blockcopolymere stimmen die ermittelten Molmassen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Allgemein ist noch hinzuzufügen, dass die diolmodifizierten Homopolymere trotz auftretender Wasserstoffbrückenbindungen wider erwartend eine Glasübergangstemperatur T_g weit unterhalb der Raumtemperatur aufweisen.

***Tab.** 7: Molekulare Parameter der diolmodifizierten Homo- und Copolymere*

Polymer	M_n [a)]	M_n [b)]	M_w [b)]	M_w/M_n [b)]	f [c)]	Funkt. Anteil [d)]	T_g [e)]
PBuOxDiOH1	6.8	7.6	10.4	1.37	1.00	-	0
PBuOxDiOH3	13.0	21.6	38.0	1.76	1.00	-	6
PBuOxDiOH5	20.4	32.8	60.1	1.83	1.00	-	6
PBuOxDiOH-*co*-PEOx1	3.7	5.5[#]	6.2[#]	1.13[#]	1.00	0.43	37
PBuOxDiOH-*b*-PEOx1	7.7	7.1	8.7	1.22	1.00	0.53	22
PBuOxDiOH-*b*-PEOx2	14.0	17.2	20.7	1.20	1.00	0.23	47

[a)] ^{1}H-NMR: berechnet [kg/mol]; Lösemittel: D_2O, [b)] GPC: [kg/mol]; DMSO, GPC-MALLS, 70 °C [#] NMP, PS-Kalibration, 70 °C, [c)] Funktionalisierungsgrad (NMR), [d)] Gewichtsanteil des diolfunktionalisierten Blocks bzw. des diolmodifizierten Segments (Copolymer) [%] (NMR), [e)] DSC: 2. Heizkurve [°C]; 10 K/min, N_2 -Atmosphäre

Alle Polymere sind in DMSO, DMF, Methanol und NMP löslich. Als Nicht-Lösemittel sind Diethylether, Cyclohexan und THF zu nennen.

Interessanterweise besitzen die diolmodifizierten Homopolymere ein thermoresponsives Verhalten. Unterhalb der LCST (LCST = untere kritische Lösungstemperatur) sind sie in Wasser löslich, wohingegen beim Überschreiten dieser kritischen Temperatur es zum Ausfall der Polymere kommt. Das Lösungsverhalten der Copolymere ist dem der Homopolymere sehr ähnlich, allerdings wurde für die Copolymere keine LCST im Rahmen der durchgeführten Messungen bestimmt. Durch Anwesenheit des zweiten Blocks ist anzunehmen, dass die LCST deutlich zu höheren Werten verschoben sein müsste. Die LCST-Werte der drei Homopolymere sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

***Tab. 8**: Gemessene LCST-Werte der Homopolymere*

Polymer	*LCST* [°C][a)]
PBuOxDiOH1	47
PBuOxDiOH4	39
PBuOxDiOH5	23

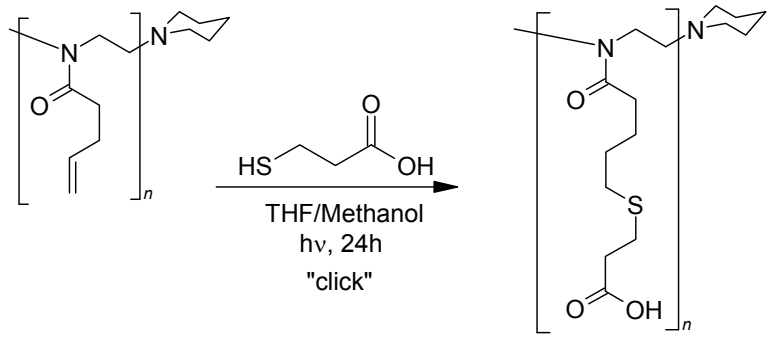
*a) LCST [°C], bestimmt durch Messung Streuintensität von 1 Gew.-%igen Polymerlösungen (***PBuOxDiOH4** *und* **PBuOxDiOH5**) *bzw. 3 Gew.-%ige Lösung (***PBuOxDiOH1**).

Im Gegensatz zu Poly(2-isopropyl-2-oxazolin), welches oberhalb der LCST einen flockigen, kristallinen Niederschlag bildet, der bei anschließendem Abkühlen nicht mehr in Lösung geht, weisen die diolfunktionalisierten Poly(2-oxazoline) ein herkömmliches LCST-Verhalten auf. Nach Abkühlen der Lösung wird das Polymer wieder vollständig in Wasser löslich, was von der Konzentration und der Abkühlgeschwindigkeit unabhängig ist.[121]

Zur weiteren Reduktion der Anzahl an Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen in der Polymerseitenkette (Hydroxylgruppen) pro Monomereinheit, wurde 3-Mercaptoethanol an die Doppelbindung in analoger Weise radikalisch addiert und als Referenzmaterial getestet. Zum einen sollte untersucht werden, ob das entstandene Polymer **PBuOx1** (M_n = 4400 g/mol) wasserunlöslich ist und zum anderen, ob eine Donatorenfunktion pro Monomereinheit ausreicht, um Strukturen höherer Ordnung aufzubauen. Auf weitere molekulare Parameter soll in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen werden.

4.5.4. Einführung von Carboxylfunktionen

Carbonsäuregruppen finden sich in jeder Aminosäure wieder und bewirken neben der vorliegenden Aminogruppe ihren amphoteren Charakter.
In diesem Kapitel wird die photochemisch induzierte Addition von 3-Mercaptopropionsäure an die zwei Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homopolymere **PBuOx1** und **PBuOx2** zur Herstellung von Polyelektrolyten auf Poly(2-oxazolin)-Basis (Abb.35) beschrieben, was durch Überführung der erhaltenen Polymere in die entsprechenden Na-Salze gelingt. Die so erhaltenen carboxylmodifizierten Polymere (Elektrolyte) wurden im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Strukturierung von Wasser bzw. Eis sowie auf die Mineralisation von $CaCO_3$ in den Kapitel 6 und 7 untersucht.



n= 21 **PBuOx1** **PBuOxAc1**
n= 26 **PBuOx2** **PBuOxAc2**

***Abb. 35**: Einführung von 3-Mercaptopropionsäure an die terminale Doppelbindung der Präpolymere* **PBuOx1** *sowie* **PBuOx2**.

Aus Gründen der Löslichkeit des Endprodukts wurde auch in diesem Fall die Photoaddition in einem Lösemittelgemisch aus THF und Methanol durchgeführt. Die Durchführung erfolgte analog zu den bereits beschriebenen Reaktionen in Kapitel 4.5.3.. Nach Photoaddition und Entfernen des Lösemittels wurde das erhaltene Polymer in Wasser suspendiert und der pH-Werte auf 14 eingestellt, so dass das Produkt schließlich vollständig in Wasser gelöst vorlag. Durch mehrtägige Dialyse gegen VE-Wasser und anschließende Gefriertrocknung erfolgte die Isolation des carboxylmodifizierten Poly(2-oxazolins). Die Ausbeute betrug für beide Polymere um 74 %.

Hinsichtlich des Funktionalisierungsgrades unterscheiden sich die beiden Polymere: **PBuOxAc1** ist quantitativ, wohingegen **PBuOxAc2** zu 96 % funktionalisiert ist (4% restliche Doppelbindungen), was durch Integration der relevanten Signale (Polymerrückgrat (1 und 2) und Thioetherprotonen (6 und 7)) sowie Bestimmung des jeweiligen Verhältnisses ermittelt wurde. Exemplarisch soll im Folgenden das ^{1}H-NMR-Spektrum des carboxylgruppenhaltigen Poly(2-oxazolins) **PBuOxAc1** erläutert werden (Abb. 36).

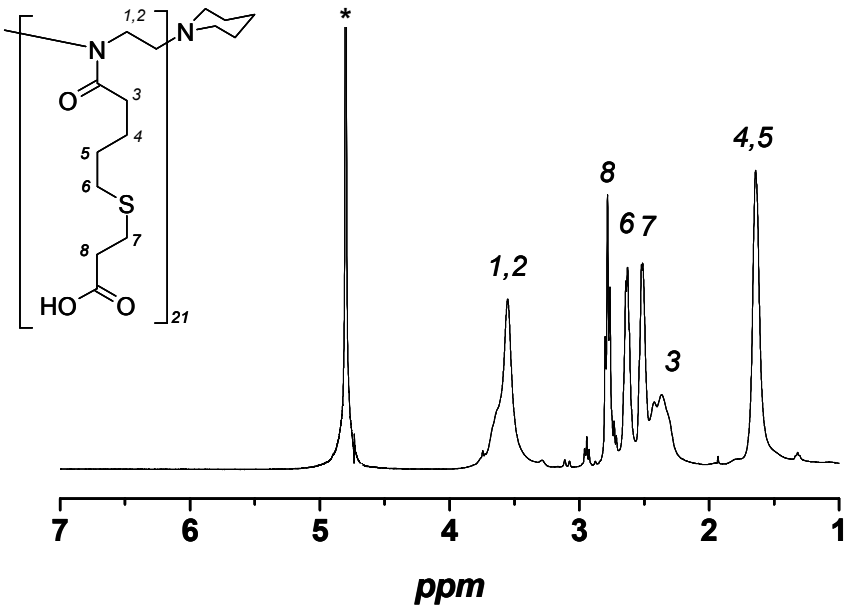


***Abb. 36**: ^{1}H-NMR-Spektrum von **PBuOxAc1** in D_2O (*) aufgenommen.*

Die Spacerprotonen (4 und 5) rufen ein breites Singulett bei 1.63 ppm hervor. Durch Kopplung der Methylenprotonen des Polymerrückgrats neben der Carbonylgruppe (3) mit den Protonen (4), resultiert ein Multiplett zwischen 2.35 und 2.42 ppm. Die Signale der Protonen des neu gebildeten Thioethers (6 und 7) sind zwischen 2.51 und 2.63 ppm lokalisiert. Die Methylenprotonen neben der Carbonsäurefunktion können dem Triplett bei 2.77 ppm zugeordnet werden. Das breite Singulett bei 3.54 ppm entspricht den Polymerrückgratprotonen (1 und 2). Abbildung 37 zeigt das monomodale GPC-Elugramm (Wasser als Eluent) des säuremodifizierten Poly(2-oxazolins) **PBuOxAc1**. Die ermittelten Werte für die M_n bzw. M_w sind als apparent zu betrachten.

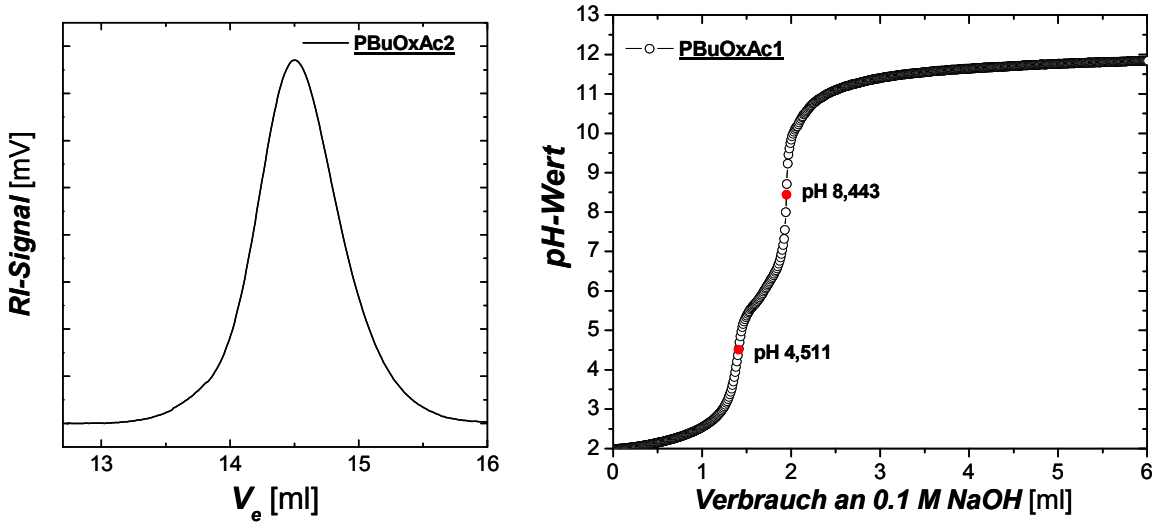


***Abb. 37**: GPC-Elugramm von* **PBuOxAc2** *(RI-Detektor, Eluent: Wasser) (links:), Titrationskurve von* **PBuOxAc1** *mit 0.1 M NaOH zur Bestimmung des pKs-Wertes und des Äquivalenzpunktes (rechts).*

Weitere molekulare Charakteristika der beiden carboxylmodifizierten Homopolymere **PBuOxAc1** und **PBuOxAc2** sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Modifizierungsgrade belaufen sich auf 96 % bzw. 100 %.

***Tab 9**: Molekulare Parameter der carboxylmodifizierten Homopolymere*

Polymer	M_n [a)]	M_n [b)]	M_w [b)]	M_w/M_n [b)]	f [c)]
PBuOxAc1	5.0	4.0	3.5	1.16	1.00
PBuOxAc2	6.0	3.5	4.7	1.34	0.96, 0.04*

*a) ^{1}H-NMR: berechnet [kg/mol]; Lösemittel: D_2O. b) GPC: [kg/mol]; Wasser, Polyacrylsäure-Kalibration c) Funktionalisierungsgrad (NMR), * noch vorhandene Doppelbindungen (NMR)*

Zur Bestimmung des pK_s-Wertes bzw. des Äquivalenzpunktes von **PBuOxAc1** wurde gegen 0.1 M NaOH titriert (Abb.37, rechts). **PBuOxAc1** weist einen Äquivalenzpunkt bei einem pH-Wert von 8.4 auf, womit hier alle Carboxylgruppen ionisiert vorliegen. Der pK_s-Wert, welcher ein Maß für die Säurestärke des Polymers darstellt, wurde bei einem pH-Wert von 4.5 erreicht. Bei diesem Wert liegen somit 50 % der Carboxylgruppen deprotoniert vor. Die strukturell verwandte Polyglutaminsäure weist einen pK_s-Wert von 4.45 auf, womit eine ähnliche Säurestärke vorliegt.[122]

5. Bioinspirierte Strukturbildung

In diesem Kapitel wird die supramolekulare Strukturbildung der synthetisierten glucose- und diolfunktionalisierten Homo- und Copolymere, basierend auf Poly(2-oxazolinen) in wässriger Umgebung beschrieben. Die synthetisierten Homo- und Blockcopolymere zeichnen sich dadurch aus, dass die Carbonylgruppe des tertiären Amids am Poly(2-oxazolin)-Rückgrat als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungiert, wohingegen die Hydroxylgruppen in den Seitenketten Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen darstellen. Damit sind nach dem bioinspirierten Ansatz die relevanten funktionellen Gruppen zum Aufbau von hierarchischen Strukturen in den Biohybridpolymeren auf Basis der Poly(2-oxazoline) integriert.

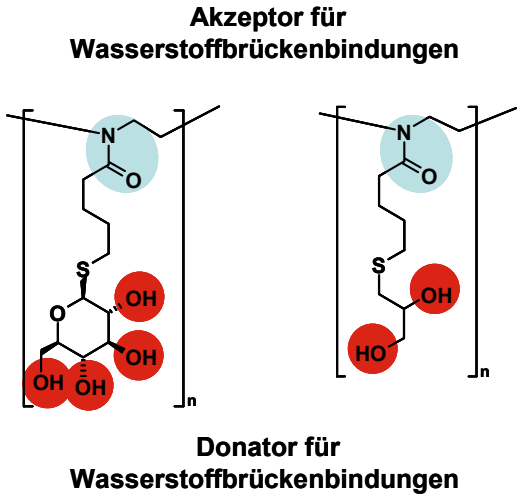


***Abb. 38**: Darstellung der relevanten funktionellen Gruppen zur Wasserstoffbrückenbindung am Beispiel von glucose- und diolmodifizierten Homopolymeren (rot: Hydroxylgruppen als Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen und hellblau: Carbonylgruppen als Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen).*

Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens von funktionalisierten Poly(2-oxazolin)-Homopolymeren gibt es bisher in der Literatur noch keine Angaben. Meist wurde das Aggregationsverhalten von amphiphilen Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren in Wasser untersucht.[62, 64, 65] Der Ansatz, hierarchische Strukturen durch Wasserstoffbrückenbindungen auf der Basis von Poly(2-oxazolinen) aufzubauen, ist damit vollkommen neu (Abb. 38).

Das Aggregationsverhalten der hergestellten Materialien wurde in Wasser, DMSO und Methanol mit verschiedensten Untersuchungsmethoden studiert. Zur Visualisierung der erhaltenen Strukturen wurde in erster Linie die Rasterkraftmikroskopie und vereinzelt TEM-Aufnahmen von gefriergeätzten Proben herangezogen.

Daneben konnten Dimensionen der Strukturen über Röntgenkleinwinkelstreuung erhalten werden. Zur Studie der wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen und deren Einfluss auf die Ausbildung von hierarchischen Überstrukturen wurden Circulardichroismus, Polarimetrie und 2D-NMR-Spektroskopie eingesetzt.

5.1. Strukturbildung von Glykopolyamiden

Glykopolymere weisen interessante pharmakologische und biologische Eigenschaften auf. Frühere Arbeiten von Schlaad *et al.* beschäftigten sich mit der Untersuchung von glucosemodifizierten Polybutadienen sowie deren Blockcopolymeren mit Segmenten aus Polystyrol bzw. Polyethylenoxid.[108, 109] Unabhängig von Polymerarchitektur, Charakter des zweiten Blocks und des verwendeten Lösemittels konnten nur vesikulare Aggregate gefunden werden.
Die Synthese von Glykopolyamiden auf Basis von Poly(2-oxazolinen) wurde in Kapitel 4.5.2. beschrieben. Im Folgenden werden die entschützten Glykopolymere im Hinblick auf ihr Aggregationsverhalten in wässrigem Medium untersucht.

5.1.1. Glykopolyamid-Homopolymere

Die Untersuchung des Aggregationsverhaltens der glucosemodifizierten Poly(2-oxazoline) in Wasser wurde zuerst Homopolymere mit drei unterschiedlichen Molekulargewichten (6900-40600 g/mol) herangezogen werden. Mit zunehmendem Molekulargewicht der glucosemodifizierten Polymere nimmt die Trübung der hergestellten Lösungen zu. Die dabei höchst mögliche Konzentration betrug 10 Gew.-%. Filme von dieser Polymerkonzentration sowie Filme, gegossen aus 30 Gew.-%igen Polymerlösungen in DMF zeigten keine Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren im Polarisationsmikroskop, was vermutlich auf das Fehlen eines formanisotropen Segmentes (Mesogen) zurückzuführen ist. Die in diesem Kapitel untersuchten Homopolymere sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

***Tab. 10**: Molekulare Parameter der untersuchten Glykopolyamid-Homopolymere*

Polymer	M_n [kg/mol]	P_n	T_g [°C]
PBuOxGlcOH1	6.9	21	93
PBuOxGlcOH4	20.3	63	90
PBuOxGlcOH6	40.6	126	95

Nach Herstellung einer 0.3 Gew.-%igen Lösung von **PBuOxGlcOH4** in Wasser erfolgte eine TEM-Untersuchung dieser Probe, welche mittels Gefrier-Ätztechnik, in Kooperation an der Universität Potsdam mit Frau Dr. Brigitte Tiersch, präpariert wurde. Diese Präpärationsweise ermöglicht die direkte Abbildung des vorliegenden Aggregationszustandes in Lösung. Aus Abbildung 39 wird deutlich, dass bereits in Lösung große Aggregate vorliegen, die zum einen aus sphärischen Objekten mit einer Größe von ungefähr 60 nm und zum anderen aus fibrillaren Strukturen von mehreren hundert Nanometern Länge bestehen. Zur Ermittlung der Dimensionen der Aggregate wurde eine 0.05 Gew.-%igen Lösung von **PBuOxGlcOH4** auf einen Silizium-Wafer aufgeschleudert (Abb. 39, rechts), wobei eine Vielzahl von Fasern mit einheitlicher Breite von 20 nm im Rasterkraftmikroskop zu sehen war. Durch Höhenanalyse eines Ausschnitts konnte eine Faserhöhe von 0.7 nm bestimmt werden, was stark auf das Vorliegen von bandartigen und/oder kollabierten Strukturen hinweist.

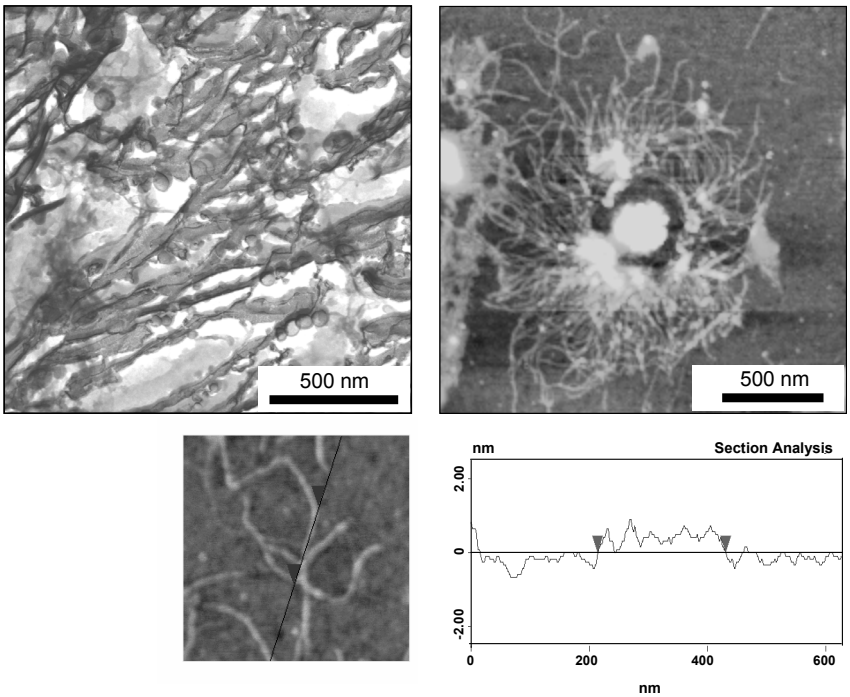


***Abb. 39**: links: TEM-Aufnahme einer gefriergeätzten Probe von **PBuOxGlcOH4** (0.3 Gew.-% in Wasser), rechts: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme (Höhenbild) einer 0.05 Gew.-%igen Lösung in Wasser von **PBuOxGlcOH4**, auf einen Silizium-Wafer aufgeschleudert, unten: Vergrößerung der Rasterkraftmikroskopieaufnahme sowie die entsprechende Höhenanalyse.*

Bei den durch TEM-Aufnahmen sichtbar gemachten, sphärischen Aggregate könnte es sich um Vesikel mit einer dünnen Doppelschichtmembran handeln, wie sie auch bei glucosemodifiziertem Polybutadien in wässriger Lösung beobachtet wurden.[108] Die Membran der vesikularen Struktur könnte durch die eher hydrophoben Poly(N-acylethylenimin)-Ketten aufgebaut werden. Es wird daher angenommen, dass das Polymerrückgrat parallel zur Grenzfläche orientiert ist und die hydrophileren Glucoseseitenketten in die wässrige Phase zeigen (Abb. 40, gezeigt am tubulären Vesikel). Bei der zweiten beobachteten Spezies handelt es sich um feine Fasern (Nanofasern), wobei die innere Struktur noch spekulativ ist. Es stellt sich die Frage, ob diese Nanofasern innen hohl (tubuläres Vesikel, Hohlzylinder) oder eher bandartig aufgebaut sind (Abb. 40).
Diese drei Strukturmodelle erscheinen nach ersten Charakterisierungen als plausibel und werden daher im Folgenden näher diskutiert, so dass ein definitives Aggregationsmodell aufgestellt werden kann.

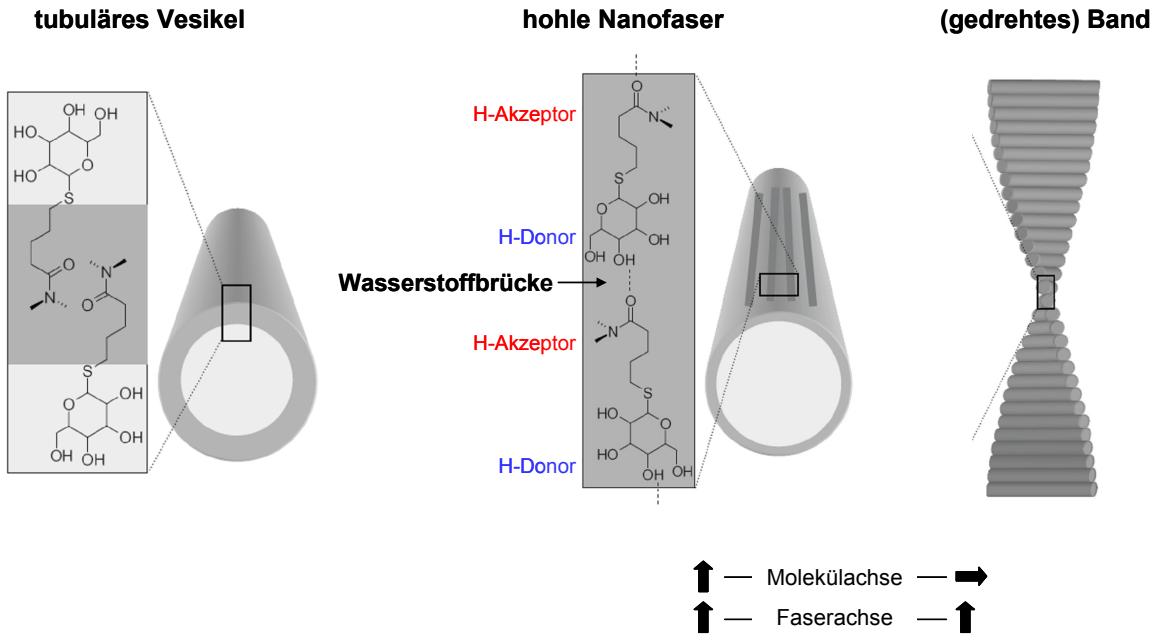


***Abb. 40**: Mögliche Aggregatformen der Nanofasern: tubuläres Vesikel (links), auf Wasserstoffbrückenbindungen basierend: Hohlzylinder (Mitte) und (gedrehtes) Band (rechts). Im Fall von Hohlzylindern liegt die Molekülachse parallel zur Faserachse (eventuell auch in einem Vorzugswinkel), wohingegen im Fall eines Bandes, die Molekülachse senkrecht zur Faserachse steht.*

Erste Untersuchungen der drei Glykopolyamide erfolgten mittels Circulardichroismus (CD). Im Allgemeinen können Messungen des Circulardichroismus direkt Informationen über vorliegende Sekundärstrukturen wie α-Helix, β-Faltblatt oder Knäuel (Peptid/ Protein), geben.

Für Peptide gibt es umfangreiche Literatur über die Lage der charakteristischen Banden sowie Zuordnungen der entsprechenden Sekundärstrukturen, was die Auswertung erleichtert. Im Fall der Poly(2-oxazoline) wurden bisher nur wenige Informationen über circular-dichroistische Messungen veröffentlicht, was auf die limitierte Zahl an chiralen Derivaten zurückzuführen ist.[123]

Zur Untersuchung des Verhaltens der chiralen Glykopolyamide wurden 0.07 Gew.-%ige Lösungen der Polymere in Wasser hergestellt. Bei den ermittelten Werten handelt es sich um mittlere molare Elliptizitäten *[Θ]* bezogen auf die Monomereinheit. Für alle drei Glykopolyamid-Homopolymere wurden zwei positive Cotton-Effekte bei $\lambda \sim 190$ nm und 220 nm gemessen (Abb. 41).

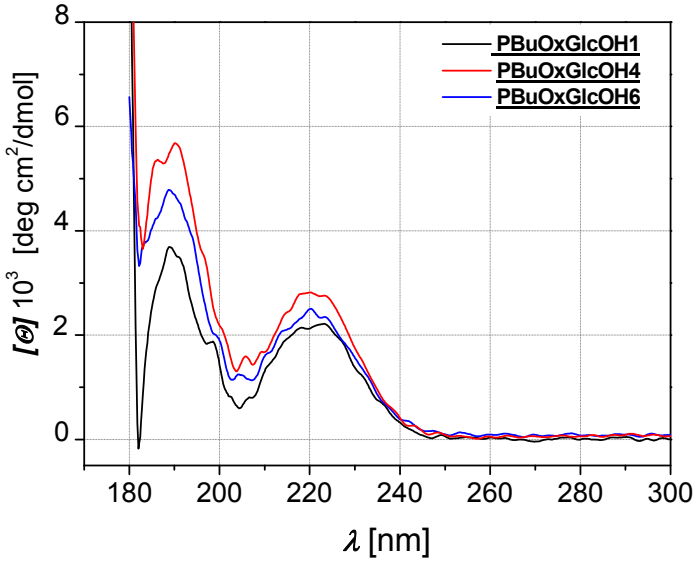


***Abb. 41**: CD-Spektrum der Glykopolyamid-Homopolymere* **PBuOxGlcOH1**, **PBuOxGlcOH4** *sowie* **PBuOxGlcOH6** *in Wasser (0.07 Gew.-%).*

Diese beiden Absorptionsbanden können den $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergängen des tertiären Amids des Polyoxazolinrückgrats zugeordnet werden. Diese Wellenlängen werden auch für die $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge von sekundären Amiden in Peptiden gefunden. Im Gegensatz zu dem hier untersuchten System, tritt im Falle von Peptiden immer nur ein positiver und ein negativer Cotton-Effekt auf.[124] Die gemessenen zwei positiven Cotton-Effekte beweisen damit, dass die tertiären Amidgruppen des Polymerrückgrates in einer direkten chiralen Umgebung in Lösung vorliegen, obwohl die chirale Information mittels eines Butylabstandshalters vom tertiären Amid am Polymerrückgrat entkoppelt ist. Allerdings kann nicht genau festgelegt werden, ob die gemessenen Cotton-Effekte das Ergebnis aus mehreren Beiträgen wieder spiegeln.

Betrachtet man ein tubuläres Vesikel, mit parallel zur Grenzfläche orientiertem Polymerrückgrat im Inneren und Glucoseseitenketten als Korona die in die wässrige Phase zeigen (Abb. 40), wird deutlich, dass keine räumliche Nähe zwischen den chiralen Glucoseseitenketten und dem Polymerrückgrat vorliegt, weshalb kein Cotton-Effekt zu erwarten ist. Somit können tubuläre Vesikel, mit einem Kern-Schale Aufbau, als mögliches Strukturmodell für den inneren Aufbau der Nanofasern wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

Nichtsdestotrotz deuten die circulardichroistischen Untersuchungen darauf hin, dass Strukturen höherer Ordnung vorliegen müssen, die das Polymerrückgrat in eine direkte chirale Umgebung bringen. Vorstellbar wären daher Hohlstrukturen oder bandartige Strukturen wie in Abb. 40 gezeigt. In beiden Strukturen könnte das Polymerrückgrat in eine direkte chirale Umgebung durch die Glucoseseitenkette gebracht werden, und somit die Cotton-Effekte bewirken. Aus den vorliegenden CD-Messungen können keine weiteren Aussagen zur vorliegenden Überstruktur getroffen werden. Vergleichsexperimente von reiner β-Thioglucose und Poly(2-ethyl-2-oxazolin), im Verhältnis eins zu eins bezogen auf die molare Menge an Monomerbausteinen, zeigen keine CD-Signale in Bereichen größer als 180 nm, woraus zu schließen ist, dass keine Komplexbildung vorliegt. Somit müssen die Glucoseeinheiten kovalent am Poly(2-oxazolin)-Rückgrat verknüpft sein, um Strukturen höherer Ordnung auszubilden.

Die Anwesenheit von Strukturen höherer Ordnung bzw. Nanofasern wird auch durch Messung der spezifischen optischen Rotation in Wasser angedeutet. Als spezifische optische Rotation einer 1.0 Gew.-%igen Lösung von **PBuOxGlcOH4** wurde ein Wert von $[\alpha]_D$ = -54.7 ° gemessen. Eine wässrige Lösung von β-D-Glucose bewirkt eine spezifische Rotation von $[\alpha]_D$ = +18.7 °.[125] Bereits dieser Unterschied im Vorzeichen der spezifischen Rotation deutet stark auf eine Struktur höherer Ordnung hin.[126]

Nachdem von tubulären Vesikel aufgrund der circulardichroistischen Untersuchungen abgesehen werden kann, stellt sich nun die Frage, ob die vorliegenden Nanofasern bandartig aufgebaut sind oder ob eine Hohlstruktur vorliegt. Um dies zu ergründen, wurden alle drei Glykopolyamide mit Molekulargewichten zwischen 6900 und 40600 g/mol in wässriger Lösung untersucht.

Handelt es sich um bandartige Strukturen, sollte eine direkte Abhängigkeit der Breite der Nanofasern von dem Molekulargewicht zu erkennen sein, wenn von gestreckten Polymerketten ausgegangen wird (Abb. 41). Hierfür wurden neben dem bereits eingangs gezeigten **PBuOxGlcOH4** (Abb. 39), ebenso die Glykopolyamid-Homopolymere **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH6** aus wässriger Lösung (0.01 Gew.-%) auf Silizium-Wafer geschleudert und anschließend mit Rasterkraftmikroskopie analysiert. Abbildung 42 zeigt exemplarisch einige rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Glykopolyamid-Homopolymere **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH6**.

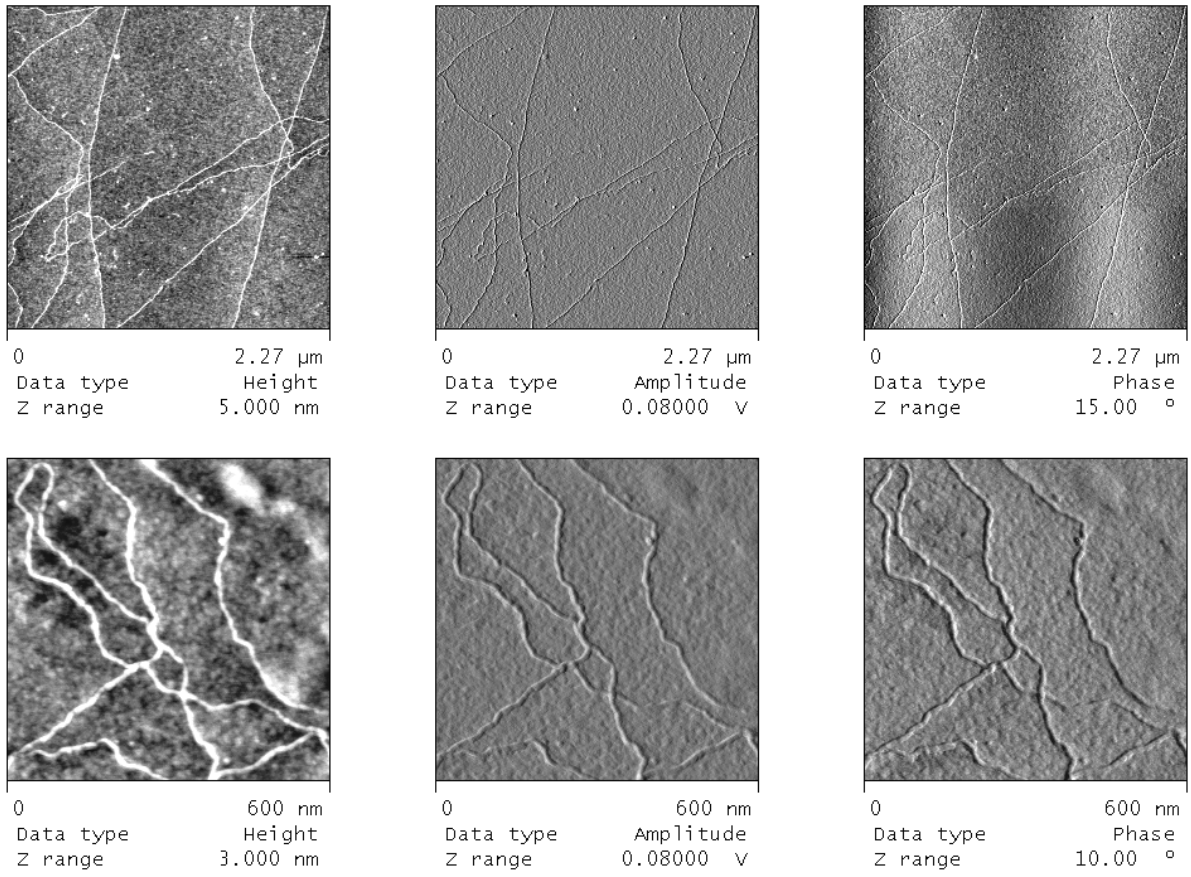


***Abb. 42**: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen verschiedener Vergrößerungen von **PBuOxGlcOH1** (oben) und **PBuOxGlcOH6** (unten), präpariert mit jeweils einer 0.01 Gew.-%igen Lösung aus Wasser und Aufbringen auf einen Silizium-Wafer mittels Spincoaten.*

Für jedes Homopolymer erfolgte eine Breiten- und Höhenbestimmung der gefundenen Nanofasern aus den jeweiligen Höhenbildern der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen. Aus jeweils 20 Einzelmessungen wurden Mittelwerte von Breiten- (b) und Höhenwerten (h) gebildet, welche in Tabelle 11 zusammengestellt sind.

***Tab. 11**: Zusammenstellung der gemittelten Breiten- (b) und Höhenwerte (h) mit entsprechenden Abweichungen von Nanofasern im Vergleich zu dem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad und der Konturlänge l_c der Glykopolyamid-Homopolymere*

Polymer	P_n	l_c [nm]	b [nm]	h [nm]
PBuOxGlcOH1	21	8	14.7 ± 3.3	0.8 ± 0.1
PBuOxGlcOH4	63	23	20.2 ± 1.9	0.7 ± 0.2
PBuOxGlcOH6	126	45	16.7 ± 5.2	0.7 ± 0.2

Reproduzierbar konnte aus rastkraftmikroskopischen Untersuchungen erneut gezeigt werden, dass die Höhe der Fasern relativ einheitlich 0.7 nm beträgt und es sich damit um extrem flache Strukturen handelt. Die ermittelten Breitenwerte liegen zwischen 14.7 und 20.2 nm. Trotz des Einbezugs von Fehlern bei der Breitenbestimmung, tritt insgesamt keine signifikante Zunahme der Faserbreite mit dem Molekulargewicht auf. Im Falle von bandartigen Strukturen wäre jedoch zu erwarten, dass die Faserbreite mit der Konturlänge des Polymers l_c und damit mit dem Polymerisationsgrad korreliert, wenn die Rückfaltung der Polymerketten ausgeschlossen werden kann. Da dies aber nicht der Fall ist bei **PBuOxGlcOH1** sollten bandartige Strukturen eher weniger in Betracht kommen.

Da die mikroskopische Untersuchung ihr Limit an Informationsgebung erreicht hat, wurden 10 Gew.-%ige Lösungen der drei Glykopolyamid-Homopolymere mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht, um genauere Informationen hinsichtlich der Dimensionen der Nanofasern in Lösung zu bekommen (Abb.43). Diese Untersuchungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Bernd Smarsly von der Justus-Liebig-Universität in Giessen durchgeführt. Aus allen drei Streukurven ergibt sich, dass die Asymptote bei großen Streuvektoren $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ (mit λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ = Streuwinkel) einem charakteristischen Verlauf für kleine, elongierte Objekte ($I(q) \sim q^{-1}$) folgt. Somit werden die Beobachtungen der mikroskopischen Untersuchungen bestätigt. In allen drei Streukurven kann ein Anstieg zu kleinen q-Werten beobachtet werden, was auf eine Koexistenz von einer weiteren Spezies, z.B. Vesikel mit Durchmessern >30 nm, hindeutet. Um quantitative Informationen über die Dimension der Nanofasern zu bekommen wurde nur der Streubereich $q \geq 0.5$ Å herangezogen. Zum Anfitten der Streukurve wurde das Konzept von Förster und Burger angewandt.[127] Hierbei werden Formfaktoren kolloidaler Objekte mit analytischen Modellfunktionen unter Berücksichtigung von Polydispersität der Größe sowie der Annahme von Kern-Schale Strukturen verwendet.

Das Anfitten der gemessenen Streukurven erfolgte mit algebraischen Dichteprofilen $\rho(r) \sim r^{\alpha}$ unter Berücksichtigung folgender Annahmen: (1) die Nanofasern sind von infinitesimaler Länge, (2) ein nicht konstantes radiales Streulängendichteprofil liegt vor.

Damit ist das Dichteprofil stückweise aus analytischen Funktionen $\rho(r)$ aufgebaut, welche aus drei konzentrischen Mikrodomänen mit elongierten Spezies bestehen. Daraus ergeben sich die verwendeten Fitparameter: der Radius, die Streulängendichte und die Exponenten α_i jeder Mikrodomäne i und die Hintergrundstreuung I_B. Aus dem Fit der Daten können jegliche runde oder zylindrische Objekte von kompakter Struktur ausgeschlossen werden.

Im Fall von **PBuOxGlcOH4** und **PBuOxGlcOH6** kann die Streukurve ebenso mit den Parametern für eine bandartige Struktur, z.B. infinitesimal langes Objekt mit einem rechteckigen oder ellipsoiden Querschnitt angefittet werden. Die sich ergebenden Strukturparameter scheinen jedoch nicht sinnvoll, da sie mit den Rasterkraftmikroskopiedaten nicht korreliert werden können.

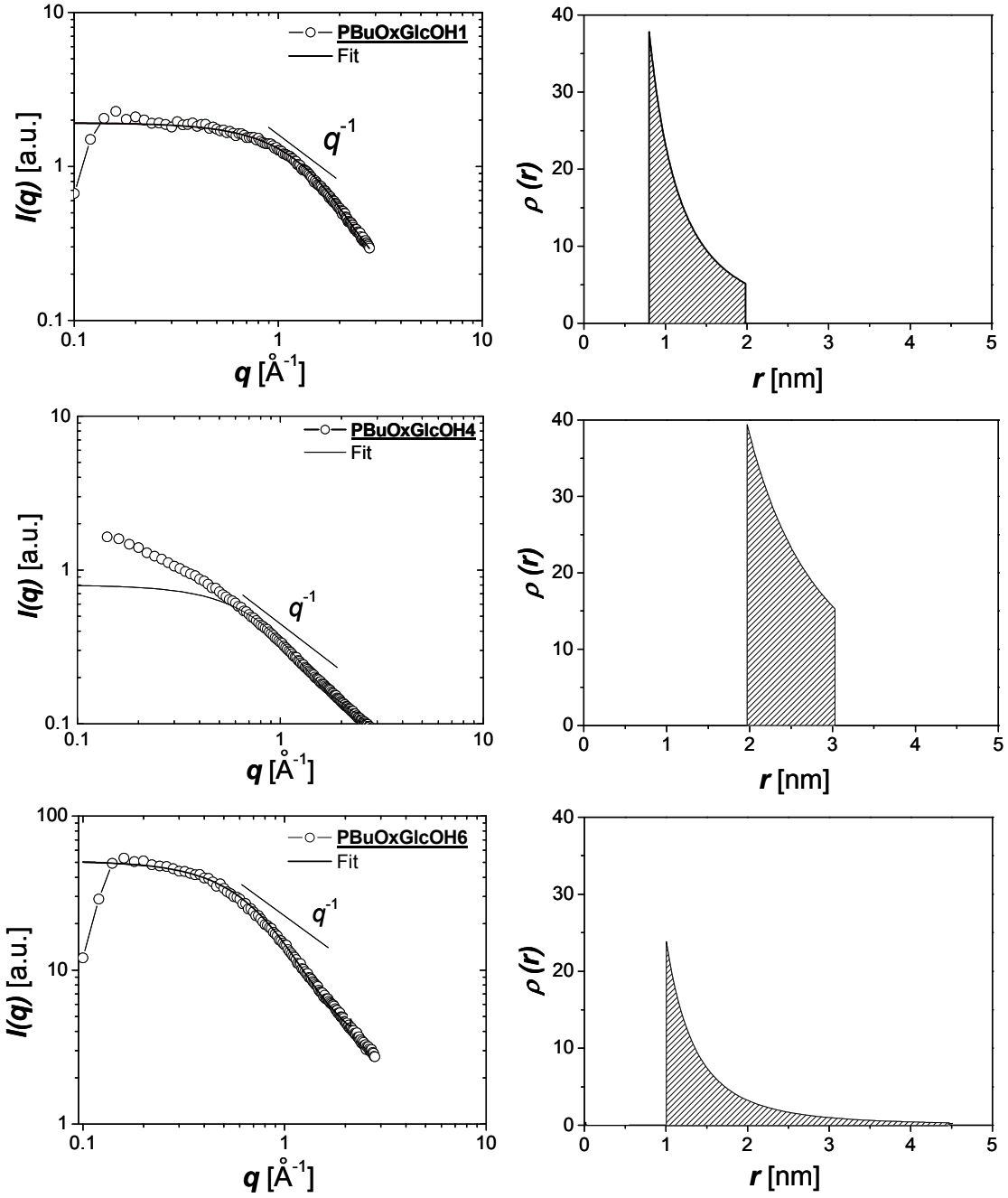


***Abb. 43**: Darstellung der Röntgenkleinwinkelstreukurven und der entsprechenden Dichteprofile der Glykopolyamid-Homopolymere* **PBuOxGlcOH1**, **PBuOxGlcOH4**, **PBuOxGlcOH6** *(10 Gew.-%ige Lösungen in Wasser). Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit eines Formfaktors für Hohlzylinder von infinitesimaler Länge.*

Die ermittelten Dimensionen der Nanofasern aus den Fitdaten für Hohlzylinder (Außen- und Innenradius (r_0 und r_i) sowie die resultierende Wanddicke der Hohlstrukturen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

***Tab. 12**: Erhaltene Daten für Außen- und Innenradien (r_0 und r_i) aus den Fits der Streukurven unter Annahme einer dünnen, langen Hohlstruktur*

Polymer	P_n	r_o [nm]	r_i [nm]	*Wanddicke* [nm]
PBuOxGlcOH1	21	2.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	1.2
PBuOxGlcOH4	63	3.0 ± 0.4	2.0 ± 0.5	1.0
PBuOxGlcOH6	126	4.5 ± 0.5	1.0 ± 0.2	3.5

Bei Anwendung der Fit-Parameter für Hohlzylinder für die Polymere **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4** werden Radien von 2 bzw. 3 nm sowie Wanddicken im Bereich von 1 nm ermittelt. Im Fall von **PBuOxGlcOH6** ist der Außenradius 4.5 nm und der Innenradius 1 nm, womit hier eine deutlich dickere Wand vorliegt, was eventuell auf eine kompaktere Struktur, z.B. ein Mehrschichtsystem von drei bis vier Polymerketten, die übereinander liegen, hindeuten könnte. Bei diesem Mehrschichtsystem ist eine Analogie zu den sog. „multi-walled carbon nanotubes“ denkbar.[128]

Durch Anwendung des vorliegenden Kern-Schale-Modells mit mehreren Schalen i wurden die Fit-Kurven mit einer möglichst geringen Zahl an Fit-Parametern angepasst, um eine „Überanpassung“ zu vermeiden. Der scheinbar immens starke Anstieg der Elektronendichte, von außen nach innen betrachtet, ist daher so zu verstehen, dass mit einer größeren Anzahl an Fit-Parametern das Elektronendichteprofil „glatter“ verlaufen würde. Jedoch wären bei diesem Auswerteverfahren die entscheidenden Parameter wie Außen- und Innenradius nicht mehr eindeutig. Die resultierenden Dichteprofile (Abb. 43) zeigen, dass alle drei den erwarteten, charakteristischen Verlauf von Hohlkörpern aufweisen, da im Allgemeinen das Elektronenprofil von innen nach außen abnimmt. Erklärbar ist dies, mit der Tatsache, dass die, aus Glykopolyamid-Homopolymeren aufgebaute Wand (Schale) eine höhere Elektronendichte als das mit Wasser gequollene Innere aufweist. Hinzu kommt noch, dass die Wand sehr kompakt ist, weshalb die Dichte nach außen relativ schnell abfällt.

Signifikante Unterschiede treten jedoch beim Verlauf des Abnehmens der Elektronendichteprofile auf. **PBuOxGlcOH6** weist einen eher exponentiellen Abfall auf, weshalb die Gesamtintensität der Dichte geringer ausfällt im Vergleich zu **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4**.

Ein Vergleich der Nanoröhrendimensionen für **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4** stimmt gut mit den ermittelten Daten aus der Rasterkraftmikroskopie überein. Im Fall des Polymers **PBuOxGlcOH6** mit dem größten Molekulargewicht könnte das Abweichen der Dimensionen von SAXS-Analyse und Rasterkraftmikroskopie auf eine „Faltung“ der Polymerketten hindeuten.

Es könnte somit angenommen werden, dass aus entropischen Gründen nicht alle Polymerketten gestreckt in der Zylinderwand integriert sind, sondern teilweise als „Härchen abstehen“ und aus diesem Grund zu einer Verbreiterung der Wanddicke beitragen. Unter diesem Gesichtspunkt ist die erhaltene Elektronendichte insgesamt geringer und ist nur noch minimal am äußeren Wandrand. Diese Vermutung deckt sich mit dem erhaltenen Dichteprofil für **PBuOxGlcOH6**.

Zusammengefasst wird aus der Kombination der verschiedenen Methoden und der Untersuchung des Einflusses des Molekulargewichts deutlich, dass es sich bei den Glykopolyamid-Homopolymeren um Nanoröhren handelt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass mittels Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen kollabierte Nanofasern abgebildet wurden (Abb. 39 und 42). Aufgrund der gemessenen geringen Höhe der Objekte (< 1 nm) können Wechselwirkungen mit dem Substrat als möglicher Grund für die Kollabierung herangeführt werden. Auch sollte der hohe Hydratisierungsgrad des Polymers mit berücksichtigt werden. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Glucoseseitenketten mit Wasser sollte von einer starken Hydratisierung ausgegangen werden, die ein Grund für die gemessene Höhe sein könnte.

Erste Untersuchungen in Bezug auf fibrillare Aggregate in verdünnter Lösung wurden durch statische Lichtstreuung mit depolarisiertem Licht erhalten. Aufgrund der Komplexizität des Systems erwies sich die Auswertung der Daten als schwierig. Insgesamt wurde aber deutlich, dass es sich um elongierte Objekte in Lösung handeln muss.

Nachdem gezeigt wurde, dass es sich um hohle Nanofasern handelt, stellt sich nun die Frage, wie diese Nanofasern im Detail aufgebaut sind. Um ein Bild davon zu bekommen, muss geklärt werden, wie die Polymerketten bzw. ihre funktionellen Gruppen (Amid- und Hydroxylgruppen) miteinander in Wechselwirkung treten und damit zur Aggregation führen. Dies kann über den NUCLEAR-OVERHAUSER-EFFECT (NOE) in der 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektroskopie erreicht werden. Alle durchgeführten 2D-NMR-Experimente wurden in Kooperation mit Dr. Matthias Heydenreich (Universität Potsdam) durchgeführt. Der NOE ermöglicht die Detektion von Wechselwirkungen zwischen Atomen im Raum, wenn der Abstand der gekoppelten Kerne ≤ 3 Å beträgt.[129] Somit stellt dieses Messverfahren eine ideale Methode dar, um herauszufinden, (1) welche Korrelationen zwischen Protonen der Hydroxylgruppen und anderen Atomen des Glykopolyamids vorliegen und (2) mit diesem Wissen die resultierende Aggregationsweise aufzuklären. Allgemein gilt, dass der NOE von der angelegten Lamorfrequenz und von der Korrelationszeit (-der Zeit, die ein Molekül benötigt, um wieder in seine Ausgangsposition zurückzukehren-) abhängig ist.

Für Polymere werden in der Regel immer negative, für niedermolekulare Substanzen eher positive NOEs gemessen.[129] Das Messergebnis ergibt ein phasensensitives 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum mit Diagonal- und Kreuzsignalen. Letztere zeigen dipolare Kopplungen zwischen zwei Signalen und damit räumliche Nähe im Molekül an.[78]

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden verschiedene Messbedingungen angewendet, wobei das Lösemittel (reines DMSO-d_6 bzw. DMSO-d_6 mit Wasser (1/6 *v/v*)) und die Mischzeit (600 ms: Bereich der Relaxationszeit der Seitenkette, 150 ms: Bereich der Relaxationszeit des Polymerrückgrates) variiert wurden. Messungen in DMSO-d_6 ermöglichen die Detektion von Protonen der Hydroxylgruppen, da hier keine Austauschprozesse erfolgen. Die Zugabe von Wasser führt zu einem Zusammenfallen einiger Protonensignale der Hydroxylgruppen, jedoch sind bei einer konstanten Mischzeit von 600 ms die gleichen Kreuxsignale wie in reinem DMSO-d_6 detektiert worden, weshalb weitere Messungen nur noch in reinem DMSO-d_6 durchgeführt wurden.

Es konnte ferner durch Lichtstreumessungen sowie Rasterkraftmikroskopiemessungen gezeigt werden, dass auch in DMSO fibrillare Aggregate vorliegen (siehe Anhang 9.2.1.).

Alle drei Glykopolymere wurden hinsichtlich auftretender NOEs mit unterschiedlichen Mischzeiten in jeweils 2 Gew.-%iger DMSO-d_6 Lösung untersucht.

Im Folgenden wird exemplarisch das 2D-^{1}H-^{1}H-NOESY-Spektrum von **PBuOxGlcOH4** bei einer Mischzeit von 600 ms in DMSO-d_6 gezeigt und die relevanten Kreuzsignale erläutert (die entscheidenden Kreuzsignale sind farblich unterlegt). Aus dem Spektrum (Mischzeit von 600 ms) wird deutlich, dass zwischen den Protonen der Hydroxylgruppen des Glucoserings (13, 14, 15 und 16) und den Methylenprotonen des Seitenkettenspacers (4, 5) sowie mit dem Proton neben der Thioetherfunktionalität (7) starke NOEs beobachtbar sind (Abb. 44).

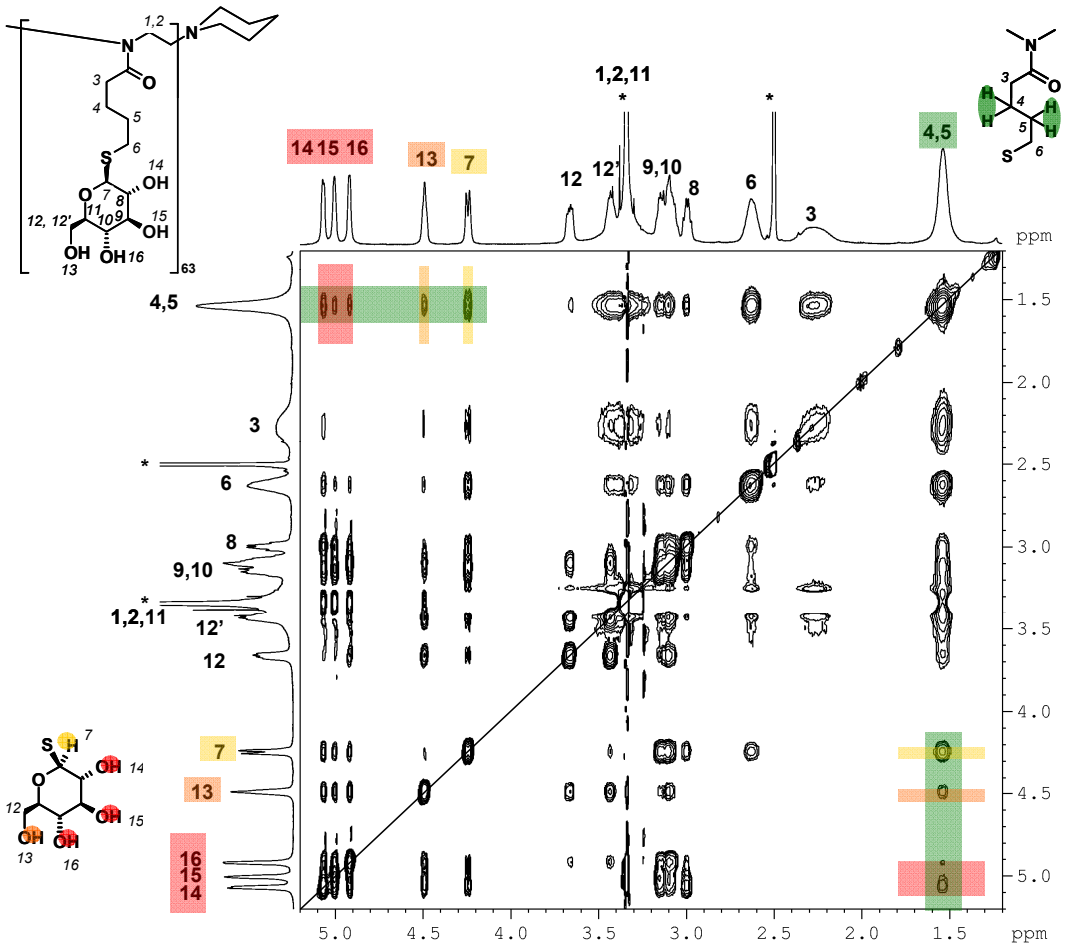


***Abb. 44**: 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum (negative NOEs) von* **PBuOxGlcOH4** *in DMSO-d_6 (*) mit einer Mischzeit von 600 ms aufgenommen. Das Signal bei 3.33 ppm entspricht Wasser.*

Wird die Mischzeit auf 150 ms herabgesetzt und somit im Bereich der Relaxationszeit des Polymerrückgrats gearbeitet, bewirkt nur noch Hydroxylproton 14 der Glucosefunktion einen NOE zu den Spacermethylenprotonen 4 und 5. Dies könnte darauf hindeuten, dass dieses Proton durch eine Wasserstoffbrücke gebunden ist und daher auch bei deutlich verkürzter Mischzeit detektiert werden kann (Anhang 9.2.1.).

Zur Überprüfung des Sachverhalts wurden ebenso **BuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH6** bei den beiden Mischzeiten bezüglich auftretender NOEs untersucht. Im Fall von **BuOxGlcOH1** (Anhang 9.2.1.) besteht eine große Ähnlichkeit hinsichtlich der gefundenen NOEs der Hydroxylgruppen zu den erhaltenen Spektren von **BuOxGlcOH4**.

Wie bereits durch SAXS-Messungen erstmals beobachtet, zeigt **PBuOxGlcOH6** auch im 2D-NMR signifikante Unterschiede. Es fällt auf, dass unabhängig von der Mischzeit starke NOEs zwischen den Protonen der Hydroxylgruppen und den Spacermethylenprotonen 4 und 5 auftreten.

Um Abweichungen aufzuzeigen ist beispielhaft das 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum von **PBuOxGlcOH6** bei einer Mischzeit von 600 ms in DMSO-d_6 (Abb. 45). Neben den Korrelationen der Hydroxylprotonen 13, 14, 15 und 16 zu den Spacerprotonen 4 und 5 sowie zu dem Methinproton 7 treten weitere Kreuzsignale zu fast allen Protonen, außer zu den Methylenprotonen 3 neben der Carbonylgruppe des Polymerrückgrats auf. Hier tritt bei beiden Mischzeiten ein zusätzliches Singulett (#) bei 6.0 ppm auf, was keine C-H Korrelation aufweist (Beweis durch HMQC-Messung). Jedoch sind Korrelationen dieses Singulett (#) zu den Hydroxylgruppen der Glucoseprotonen 13, 14, 15 und 16 im Bereich 4.90 bis 5.10 ppm detektierbar, was auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten könnte. Das einzelne Singulett könnte eine Hydroxylgruppe repräsentieren, welche in eine Wasserstoffbrückenbindung involviert ist, was eine Tieffeldverschiebung des Signals erklären würde. Ferner treten ebenso starke NOEs des Singuletts (#) zu fast allen anderen Protonen auf (Ausnahme: 3 und 6). Obwohl dieses zusätzliche Singulett auftritt, zeigte die Integration, dass sich die Protonenanzahl der anderen Signale nicht signifikant verändert hat. In der Annahme, dass bei **PBuOxGlcOH6** ein mehrschichtiger Aufbau der Nanofasern vorliegt oder „abstehende“ Polymerketten aus der Hohlzylinderwand herausragen, wären intramolekulare Wechselwirkungen in der ~ 2 Gew.-%igen DMSO-d_6 Lösung zwischen den Glucoseseitenketten denkbar und damit diese Deutung des 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrums plausibel.

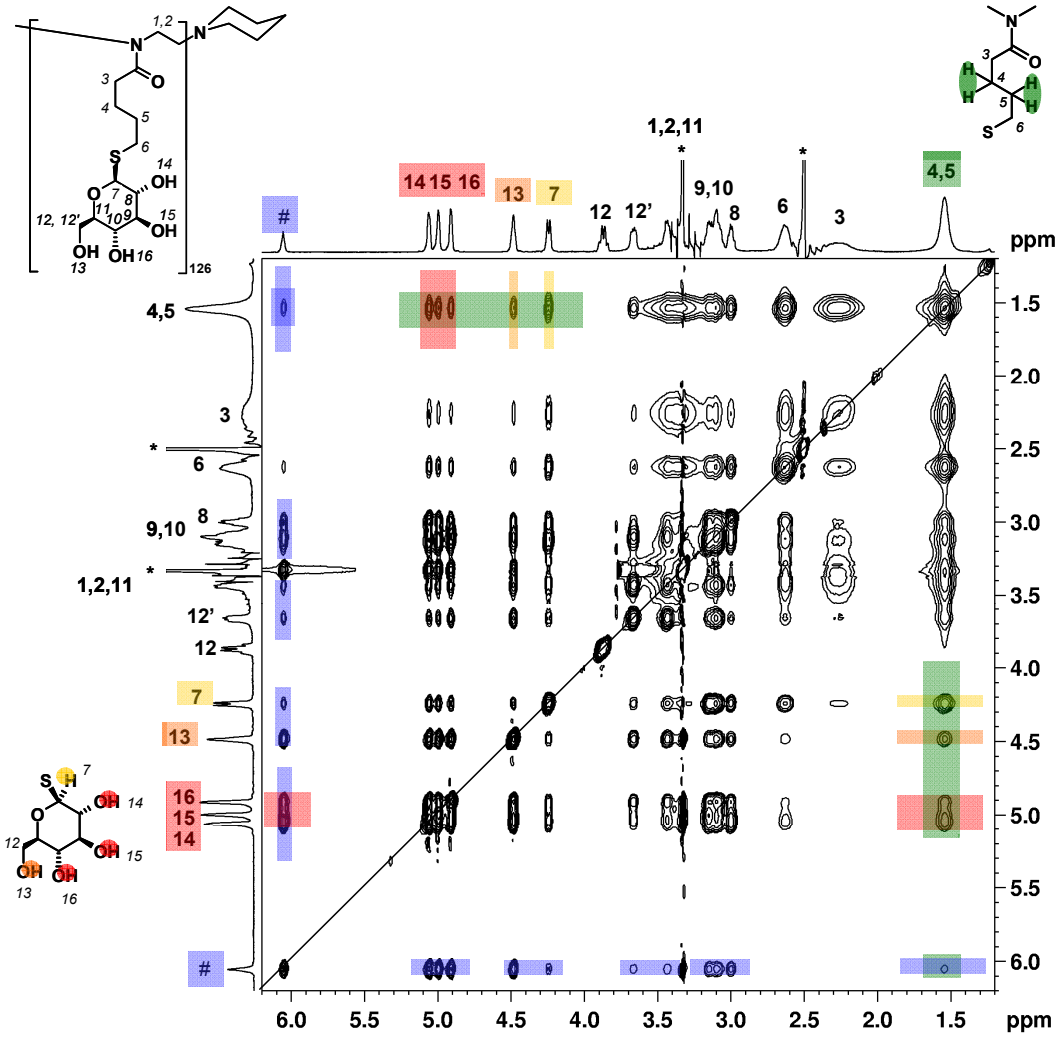


Abb. 45: 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum (negative NOEs) von **PBuOxGlcOH6** *in DMSO-d_6 (*) mit einer Mischzeit von 600 ms aufgenommen. Das Signal bei 3.33 ppm entspricht Wasser.*

Durch den Aufbau eines Kalottenmodells konnten die gemessenen Korrelationen in einen räumlichen Zusammenhang gesetzt werden. Es wurde dabei deutlich, dass aufgrund der Polymerrückgratgeometrie (N-C-C) die glucosefunktionalisierten Seitenketten alternierend vom Polymerrückgrat weg stehen müssen. Die gemessenen Korrelationen zwischen den Methylenprotonen 4 und 5 (Seitenkettenspacer), welche laut Kalottenmodell in verschiedene Raumrichtungen zeigen, und den Protonen der Hydroxylgruppen (13, 14, 15, 16) geben darüber Aufschluss, dass es sich um eine interdigitierende Struktur handeln muss, welche die Nanofaserwand aufbaut (Abb. 46). Eine exakte protonenspezifische Zuordnung der einzelnen Wechselwirkungen ist, wegen der fehlenden Signalaufspaltung der Methylenprotonen 4 und 5 nicht möglich.

Eine interdigitierende Struktur ist ferner realistisch, da das Molekül im Polymerrückgrat einen Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen (tertiäres Amid) und in der Seitenkette Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen (Hydroxylgruppen) aufweist.

Die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen funktionellen Gruppen ist daher anzunehmen und erklärt auch das „Einrasten“ der Polymerketten, was zu den gefundenen Kreuzsignalen im 2D-NMR führt. Es soll auch auf eine konkurrierende intramolekulare Rückfaltung der Seitenketten auf das Polymerrückgrat hingewiesen werden.

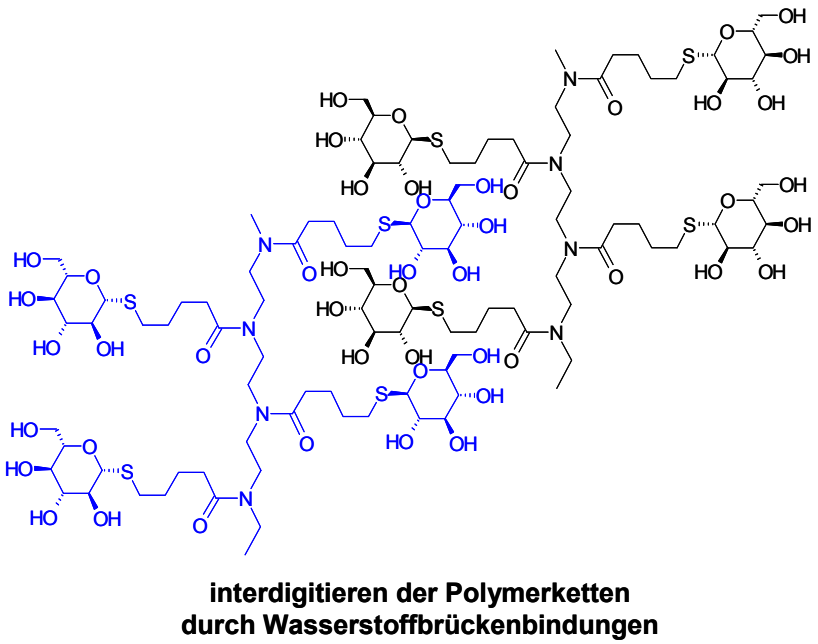


***Abb. 46**: Interdigitierende Struktur der Glykopolyamidketten durch Wasserstoffbrückenbindungen als Resultat aus den 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY Experimenten. Eine intramolekulare Rückfaltung ist in dieser Darstellung nicht berücksichtigt.*

Die tubuläre Struktur der Fasern kommt daher zustande, weil sich die Polymerketten erst zu einer Schichtstruktur zusammenlagern. Hierbei liegen die Polymerketten parallel zur Faserachse, wodurch der grundlegende Unterschied zu β-Faltblättern gegeben ist.[1] Anschließend kommt es zur Krümmung der Schichtstruktur, die sich, getrieben durch auftretende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Akzeptor- und Donoreinheiten, zu einem Hohlkörper schließt (Abb. 47). Hierfür muss die vorliegende Linienspannung an den Seitenflächen der gebildeten Schichtstruktur mit in die Erklärung einbezogen werden. Wie bei Vesikeln muss für das Schließen von Strukturen eine Biegeenergie mit einem bestimmten Biegemodul überwunden werden.

Geht man bei Schichtstrukturen von einer niedrigen Biegeelastizität (kleiner Biegemodul) aus, dann kann dieser Beitrag von der vorliegenden Linienspannung überkompensiert werden, so dass durch Schließen der Schichtstruktur zu einem Hohlkörper ein energetisch günstiger Zustand erreicht wird.[130] Hydrophobe Triebkräfte können dabei aber ausgeschlossen werden.

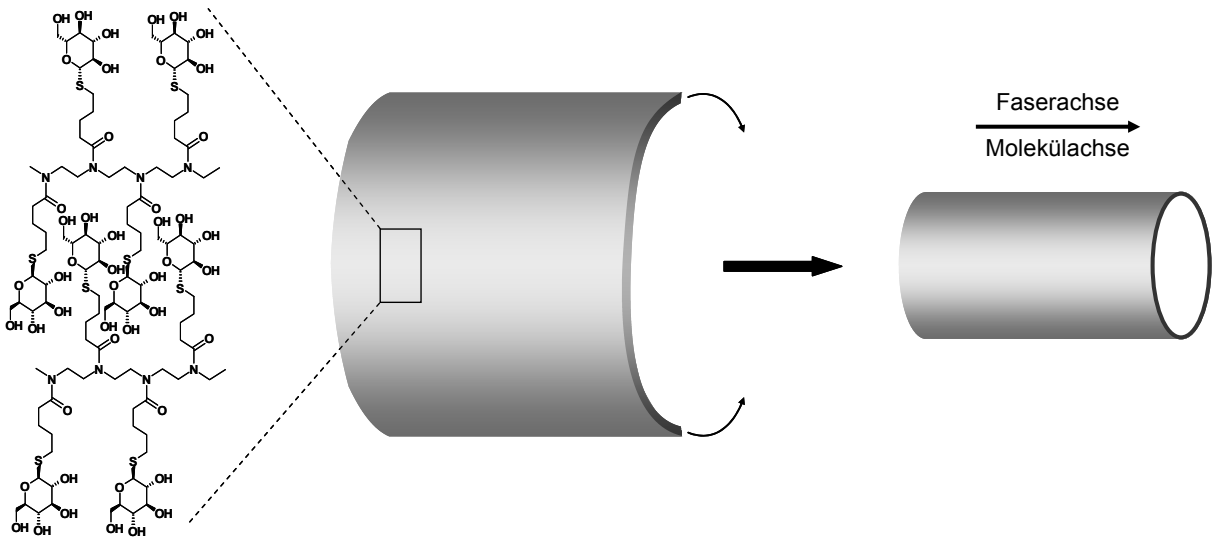


***Abb. 47**: Postulierter Bildungsmechanismus des Hohlzylinders, ausgehend von einer Schichtstruktur die sich aufgrund von energetischen Gründen und Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Hohlfaser schließt.*

Es stellt sich nun die Frage, wie viele Polymerketten für die Ausbildung der gefundenen Nanoröhren ungefähr benötigt werden. Dabei können Ansätze unter Annahme einer Mono- oder Doppellage an Polymerketten diskutiert werden.

Zuerst wurde zum Abschätzen der Dimension der Seitenketten von einer all-trans Konfiguration der Kette ausgegangen, womit eine maximal Länge von 1.5 Å resultiert. Wie bereits erwähnt, wurde durch Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen eine Faserhöhe von ~ 1 nm bestimmt, welche möglicherweise aus einer Mono- oder Doppellage Polymerketten aufgebaut ist. Wird von einer Monolage ausgegangen so ergibt sich folgende Berechnung. Unter Einbezug eines gemittelten Außenradius von **PBuOxGlcOH1** (1.4 nm) aus der SAXS-Analyse ergibt sich eine Umfangsfläche der Fasern von 9 nm. Im Fall von **PBuOxGlcOH4** führte selbiger Rechenansatz zu einem Wert von 16 nm. Diese ermittelten Umfangswerte passen tendenziell gut zu den ermittelten Breiten der Nanofasern aus der Rasterkraftmikroskopie. Zur Abschätzung der nötigen Anzahl an Polymerketten muss durch die Länge der Seitenkette geteilt werden, weshalb sich für **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4** eine Polymerkettenanzahl von 6 bzw. 11 ergibt.

Wird von einer Doppellage an Polymerketten ausgegangen, so müssen die Breitenwerte aus den Rasterkraftmikrsokopie-Untersuchungen zur Umfangsberechnung mit einbezogen werden.

Für **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4** ergeben sich auf diese Weise Umfangswerte von 29 nm sowie 40 nm, was einer Anzahl von 19 bzw. 26 Polymerketten entsprechen würde. Da bereits die ermittelten Umfangswerte unter Annahme einer Doppellage nicht mit den Umfangswerten aus der SAXS-Analyse korrelierbar sind, scheint es eine sehr nahe liegende Vermutung, dass nur eine Monolage an Polymerketten im Rasterkraftmikroskop abgebildet wurde, womit ca. 6 bzw. 11 Polymerketten zum Aufbau der Nanoröhrenwand mit **PBuOxGlcOH1** und **PBuOxGlcOH4** benötigt werden.
Durch die Kombination einer Vielzahl von analytischen Methoden konnte damit ein neues Strukturbildungsprinzip vorgeschlagen werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen geht hervor, dass die Seitenketten direkt in die Strukturbildung involviert sind, worin ein wesentlicher Unterschied zu einem β-Faltblatt bei Peptiden, besteht. In Letzterem sind die Seitenketten senkrecht zu den Wasserstoffbrückenbindungen ausgerichtet und somit nicht in den Strukturbildungsmechanismus involviert.[1]

5.1.2. Glykopolyamid-Blockcopolymere

Aggregationsphänomene von amphiphilen Blockcopolymeren wurden in den letzten Jahren vielfach untersucht. Häufig wurden supramolekulare Zusammenschlüsse wie Mizellen, Vesikel und tubuläre Strukturen gefunden. Dabei gilt die Minimierung der Grenzfläche zwischen unlöslichem Block und Lösemittel als Triebkraft. Dabei werden Gleichgewichtsstrukturen der Aggregate durch drei Hauptkräfte bestimmt: (a) die Ausdehnung des Kernblocks, (b) die Grenzflächenspannung zwischen unlöslichem Block und Lösemittel und (c) den Wechselwirkungen innerhalb der Korona.[41] Je nach Blocklängenverhältnis, Temperatur oder Lösemittel können sich die Aggregate verändern.
Im Fall der glucosemodifizierten Blockcopolymere, welche als doppelt-hydrophil angesehen werden können, spielen die beschriebenen Kräfte ebenso eine Rolle. Der Butylspacer zwischen der Glucosefunktionalität und dem Polymerrückgrat bewirkt einen gewissen Beitrag zur Amphiphilie des Systems, wie die restlichen Segmente, die sich in der Polarität deutlich unterscheiden. Als entscheidender Parameter fungieren hier noch die spezifischen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen), die von den Hydroxylgruppen der Glucose als Donatoren und den Carbonylgruppen der tertiären Amide der Poly(2-oxazolin)-Rückgrate (Akzeptoren) ausgebildet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Aggregationsverhalten der Blockcopolymere in wässriger Lösung untersucht (Tab.13). Ebenso, wie bei den entsprechenden Homopolymeren, konnte bei den glucosemodifizierten Blockcopolymeren keine flüssigkristalline Phase in konzentrierter Lösung gefunden werden.

***Tab. 13**: Untersuchte Glykopolyamid-Blockcopolymere*

Polymer	M_n [kg/mol]	P_n (BuOx)	P_n (EOx)	*funktioneller Anteil [Gew.%]*	T_g [°C]
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1	7.7	15	30	58	78
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2	15.6	18	98	35	67

Zum Studium des Aggregationsverhaltens der glucosemodifizierten Blockcopolymere wurden 0.001 Gew.-%ige Lösungen hergestellt und auf einen Silizium-Wafer aufgebracht. Exemplarisch soll die Raserkraftmikroskopie-Aufnahme von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** in Abb. 48 gezeigt werden. Es wird deutlich, dass bei **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** eine Koexistenz von Fasern von mehreren µm Länge und runden Objekten vorliegt.

Die Fasern weisen eine Breite im Bereich von 20 nm auf und sind, wie schon bei den Homopolymeren beobachtet, sehr flach (< 1nm) (Tab.14). Bei den runden Objekten kann die Struktur nicht eindeutig bestimmt werden, vermutlich kann aber von vesikulären Aggregaten ausgegangen werden, da die Höhe für mizellare Aggregate deutlich höher sein müsste.[63] Im Höhenbild (rechts) scheint ferner eine Art „Verdrillung“ der fibrillaren Aggregate zu größeren Verbänden sichtbar zu sein (Abb. 48)

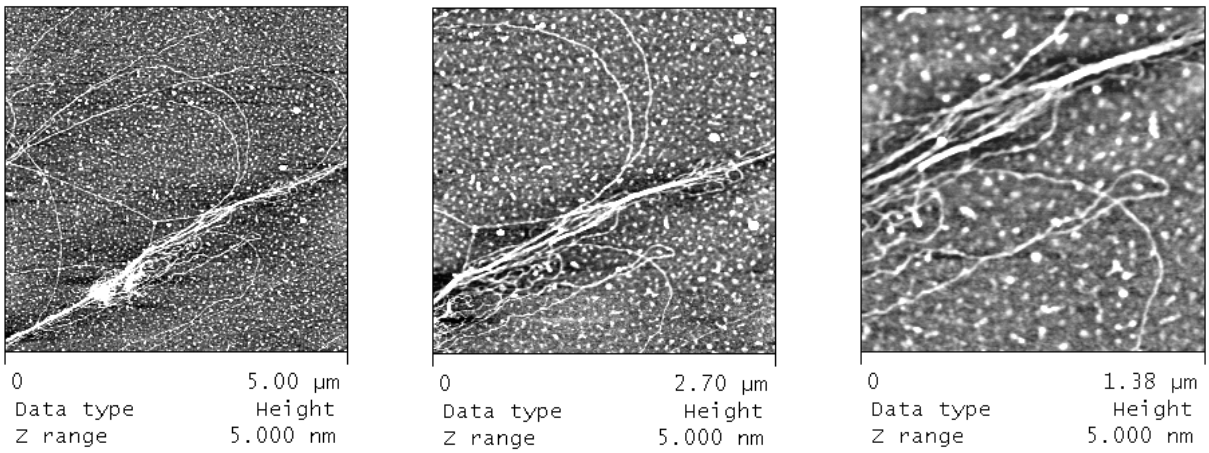


***Abb. 48**: Rasterkraftmikroskopische Höhenaufnahmen verschiedener Vergrößerung und Positionen einer 0.001 Gew.-%igen Lösung von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** auf einem Silizium-Wafer.*

***Tab. 14**: Dimensionen (Breite (b), Höhe (h), Durchmesser und Fläche) der fibrillaren und runden Objekte, gemessen mit SFM*

Polymer	fibrillare Objekte			runde Objekte	
	b [nm]	*h* [nm]	*Fläche* [nm^2]	*Durchmesser* [nm]	*h* [nm]
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1	22.4 ± 3.3	0.6 ± 0.1	12.3 ± 4.1	-	-
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2	21.4 ± 4.5	0.7 ± 0.2	11.8 ± 7.3	49.8 ± 4.7	1.7 ± 0.3

Dass die Koexistenz von zwei Strukturen so signifikant ausgeprägt ist, könnte an dem Blockverhältnis Poly(2-ethyl-2-oxazolin) **PEOx** und dem glucosemodifizierten Poly(2-oxazolin)-Segment liegen. Hier dominiert gewichtsmäßig eindeutig der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block, weshalb die Wasserstoffbrückenbindungen insgesamt, auf eine Polymerkette bezogen, geringer sind, da mehr Wasserstoffbrückenakzeptoren als –donatoren vorhanden sind. Dies kann durch IR-Messungen bereits im Feststoff beobachtet werden (siehe Anhang 9.2.2.). Durch Reduktion der Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen treten Änderungen in der Morphologie der Aggregate auf.

Die SFM-Aufnahmen des Blockcopolymers **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1** zeigen keine globulären Aggregate, was am höheren Anteil an glucosemodifizierten Blocksegmenten liegen könnte. Um genauere Informationen über die vorliegenden Strukturen zu bekommen, wurden 10 Gew.-%ige Lösungen in Wasser hergestellt und mittels SAXS-Analyse im Hinblick auf Strukturdimensionen charakterisiert. Zur Auswertung der Streudaten wurde dasselbe Auswerteverfahren wie bei den Homopolymeren (Kapitel 5.1.1.) angewendet. Die Streukurven und die resultierenden Dichteprofile sind in Abb. 49 dargestellt.

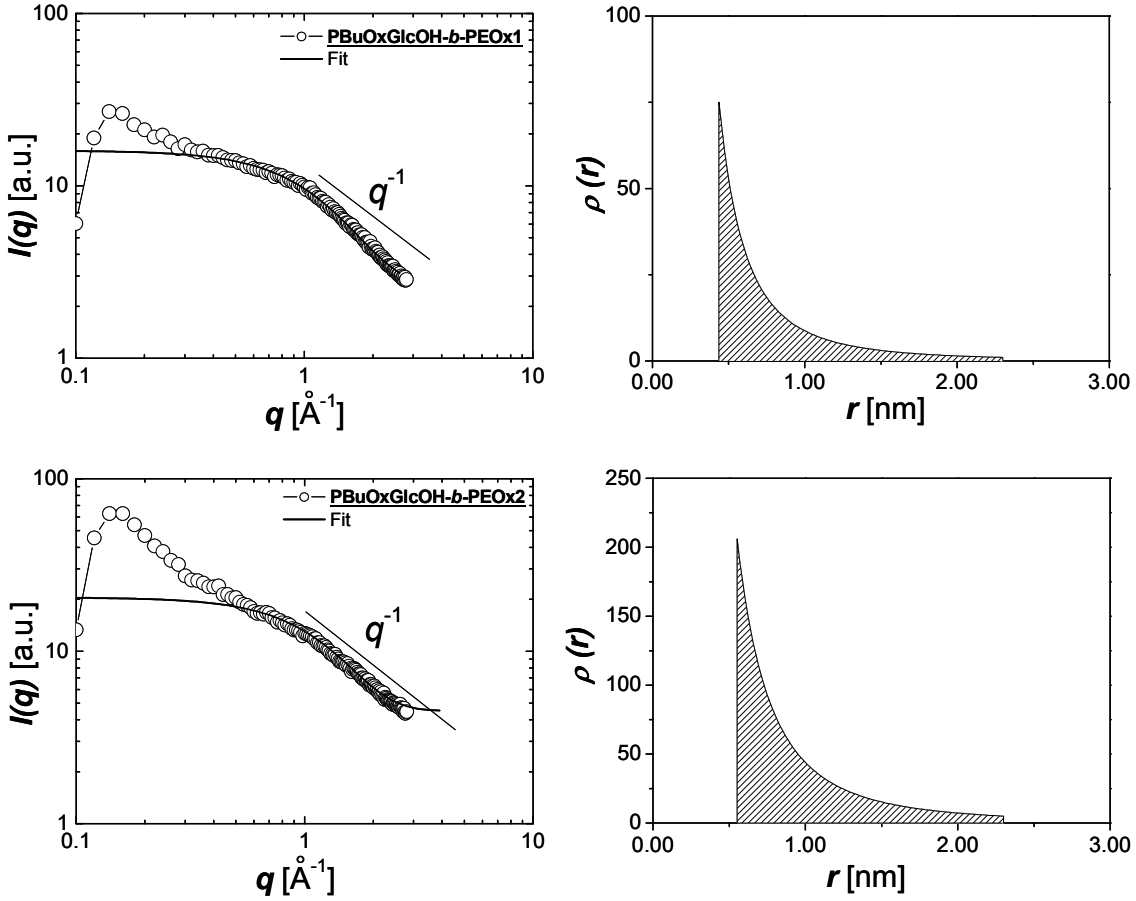


***Abb. 49**: SAXS-Streukurven und die resultierenden Dichteprofile der untersuchten Blockcopolymere* **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1** *und* **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2.**

Wie erwartet ist die Streuintensität im Fall von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** zweimal so groß wie die von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1**, was mit dem Molekulargewicht der Polymere korreliert. Ferner zeigen die Streukurven bei $q \geq 0.5$ Å den für elongierte Objekte typischen Verlauf von q^{-1}, womit die Anwesenheit von Nanofasern nahe liegt. Wie auch bei den Homopolymeren ist ein Anstieg der Streuintensität zu kleinen q-Werten ($q \geq 0.5$ Å) zu beobachten, was auf die Existenz einer weiteren Spezies mit Durchmesser >30 nm hindeutet.

Zur Gewinnung von quantitativen Informationen über die Dimension der Nanofasern wurde nur der Streubereich $q \geq 0.5$ Å ausgewertet. Ebenso wie bei den Homopolymeren zeigen die Dichteprofile den für Hohlkörper erwarteten Verlauf. Insgesamt sind die Abnahmen der Elektronenstreudichten jedoch stärker und ausgedehnter und weisen eine große Ähnlichkeit zu dem Dichteprofil des Homopolymers **PBuOxGlcOH6** auf. Diese Tatsache kann auch hier auf eine insgesamt dickere Wand zurückzuführen sein. Durch fitten der SAXS-Streukurven konnten der Außen- und Innenradius der Blockcopolymere ermittelt werden. Als Außenradius r_0 konnte in beiden Fällen 2.3 nm ermittelt werden (Tab. 15).

Die Innenradien r_i sind mit 0.4 nm für **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1** und 0.6 nm für **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** sehr klein, wodurch die Wanddicke des Hohlzylinders im Bereich von 2 nm liegt und somit deutlich dicker ist als die der Homopolymere (~ 1 nm). Warum die Wand der Blockcopolymere dicker ist, kann nur spekulativ im Rahmen der angewendeten Analytik beantwortet werden. Es könnte sein, dass der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block in die Wand eingebaut ist oder aus entropischen Gründen wahrscheinlicher, von der Wand als „Härchen absteht", wie es bereits im Fall des Homopolymers mit hohem Molekulargewicht **PBuOxGlcOH6** (Kapitel 5.1.1.) als Möglichkeit in Betracht gezogen wurde.

Tab. 15: *Aus SAXS-Messungen ermittelte Daten für die Nanofasern aus glucosehaltigen Blockcopolymeren*

Polymer	r_o [nm]	r_i [nm]	*Wanddicke* [nm]
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1	2.3 ± 0.3	0.4 ± 0.06	1.9
PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2	2.3 ± 0.3	0.6 ± 0.09	1.7

Um zu prüfen, ob Wechselwirkung zwischen den Glucoseseitenketten und dem Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block bestehen, wurden auch hier 2D-^{1}H,^{1}H-NOSEY-Experimente in DMSO-d_6 bei zwei verschiedenen Mischzeiten durchgeführt (Anhang 9.2.2.). Es konnte keine Korrelation zwischen den Protonen der CH_3-Gruppe des Poly(2-ethyl-2-oxazolins) und den Protonen der Hydroxylgruppe der Glucoseseitenkette detektiert werden. Bei einer Mischzeit von 600 ms wurden, ebenso wie bei den Homopolymeren, Kreuzsignale zwischen den Protonen der Hydroxylgruppen (13, 14, 15, 16) und den Spacermethylenprotonen 4 und 5 des funktionalisierten Blocks gefunden. Dies lässt die Vermutung zu, dass der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block nicht in den Strukturbildungsprozess involviert ist, obwohl er ebenso als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor dienen kann. Dieses Resultat steht mit der Annahme, dass der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block auf der interdigitierenden Wand der Hohlstruktur liegt oder von der Wand „absteht" im Einklang. Die Funktion des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Blocks könnte daher eher in der Stabilisierung des Gesamtsystems gesehen werden.

Analog zu den Glykopolyamid-Homopolymeren kann aufgrund der gefundenen Korrelationen im 2D-NMR von interdigitierenden Polymerketten der funktionalisierten Segmente, welche die Wand aufbauen, ausgegangen werden. Das Vorliegen einer interdigitierenden Struktur kann ferner durch die Anwesenheit von zwei positiven Cotton-Effekten bei 190 und 220 nm- wie bei den Glykopolyamid-Homopolymeren- bekräftigt werden.

Wie bereits bei den Glykopolyamid-Homopolymeren erwähnt (Kapitel 5.1.1), sind die vorliegenden Cotton-Effekte ein Indiz für die chirale Umgebung der tertiären Amidgruppen des Polymerrückgrats, deren Auftreten durch eine interdigitierende Struktur gewährleistet werden kann.
Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen, kann daher ein vorläufiges Strukturmodell aufgestellt werden. Hierbei wird, wie bei den entsprechenden Homopolymeren, von einer interdigitierenden Schichtstruktur als Nanoröhrenwand ausgegangen, die noch durch das Vorhandensein des zweiten Blocks „verstärkt“ wird. Nachdem die Wanddicke fast doppelt so groß wie bei den Homopolymeren ausfällt, kann vermutet werden, dass der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block auf der Außenseite der interdigitierenden Schicht lokalisiert ist womit einer vom funktionellen Block segregiert vorliegt aber auch zur Elektronenstreudichte beiträgt.

5.2. Strukturbildung von Dihydroxylpolyamiden

Durch die Einführung von 1,2-Dioleinheiten in die Seitenkette von Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolinen] kann die Anzahl an Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den glucosemodifizierten Poly(2-oxazolinen) (4 Hydroxylgruppen pro Repetiereinheit) aus Kapitel 5.1. halbiert werden. Deswegen stellt sich die Frage, ob immer noch tubuläre Aggregate aufgebaut werden können. Auch hier wurden Homopolymere verschiedenen Molekulargewichts und Blockcopolymere mit Poly(2-ethyl-2-oxazolin) als zweiten Block untersucht.

5.2.1. Dihydroxylpolyamid-Homopolymere

Zur Studie des Aggregationsverhaltens der Polyoxazolin-Homopolymere mit Diolseitenkette wurden wässrige Lösungen herangezogen. Wie bereits in Kapitel 4.5.3. erwähnt, weisen die diolmodifizierten Polyoxazolin-Homopolymere im Gegensatz zu den Glykopolyamiden eine molekulargewichtabhängige LCST im Bereich von 47 °C bis 23 °C auf (1 bzw. 3 Gew.-%igen Lösungen). Bei dem thermoresponsiven Verhalten der Dihydroxylpolyamid-Homopolymere mit zwei Hydroxylgruppen pro Monomerbaustein erscheint diese Eigenschaft auf den ersten Blick als ein unerwartetes Phänomen.

Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die Diolseitenketten untereinander zugewandt sind und somit nicht in der wässrigen Phase aktiv sind. Eine weitere detaillierte Aufklärung dieses Phänomens konnte im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht ausgearbeitet werden.
Aufgrund der niedrigen LCST, die durch Erhöhung der Konzentration weiter abgesenkt werden kann und der damit verbundenen Zweiphasenbildung konnten keine hochkonzentrierten Lösungen (10 Gew.-%) hergestellt werden, weswegen SAXS-Untersuchungen hier nicht realisierbar waren. Folglich wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Untersuchung von verdünnten Systemen (0.01 Gew.-%) beschränkt (Tab. 16). Um einen visuellen Eindruck von den gebildeten Aggregaten in wässriger Lösung zu erhalten, wurden die Polymerlösungen auf einen Silizium-Wafer aufgeschleudert und anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet.

***Tab. 16**: Molekulare Parameter der untersuchten diolmodifizierten Homopolymere*

Polymer	M_n [kg/mol]	P_n	T_g [°C]
PBuOxDiOH1	6.8	21	0
PBuOxDiOH3	13.0	55	6
PBuOxDiOH5	20.4	86	6

In allen drei Fällen konnten einheitliche fibrillare Strukturen beobachtet werden, welche exemplarisch in Abb. 50 für **PBuOxDiOH5** dargestellt sind. Interessanterweise ist bei dem Phasenbild ein deutlicher Phasenkontrast zu sehen, was ein Indiz für ein röhrenartig aufgebautes System sein kann.

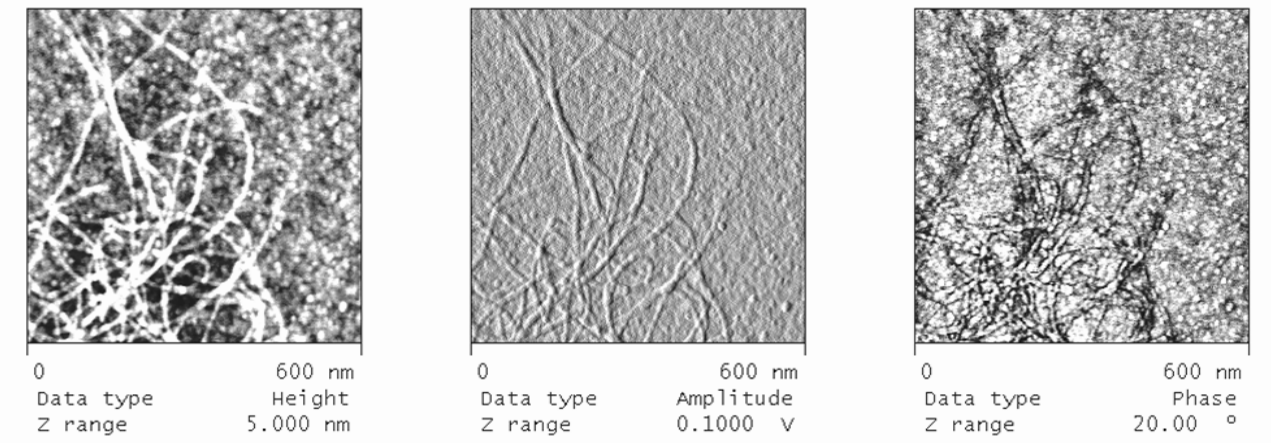


***Abb. 50**: Fibrillare Aggregate von **PBuOxDiOH5**, visualisiert mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (0.01 Gew.-%ige Lösung auf Silizium-Wafer).*

Als Mittelwerte von 20 Messungen wurden die Breiten- und Höhendimensionen der Nanoröhren bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Breite (*b*) der gefundenen fibrillaren Aggregate liegen für alle drei Polymere um die 20 nm.
Ebenso wie bei den Glykopolyamid-Homopolymeren besteht keine eindeutige Korrelation des Molekulargewichts bzw. der Konturlänge l_c mit der Breite der Fasern.

***Tab. 17**: Dimensionen der Nanofasern, bestimmt aus 20 Einzelmessungen durch Rasterkraftmikroskopie im Vergleich zu der vorliegenden Konturlänge l_c bei dem jeweiligen Polymerisationsgrad P_n*

Polymer	P_n	l_c [nm]	*b* [nm]	*h* [nm]
PBuOxDiOH1	21	8	21.1 ± 2.3	0.8 ± 0.1
PBuOxGlcDi3	55	20	21.0 ± 5.0	0.8 ± 0.5
PBuOxGlcDi5	86	31	15.6 ± 0.2	0.8 ± 0.2

Auch hier sind die ermittelten Höhenwerte (*h*) kleiner als 1 nm. Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass es sich um einen, den Glykopolyamid-Homopolymer Nanofasern strukturell ähnlichen Aufbau, der fibrillaren Aggregate handeln muss. Um dieser Vermutung nachzugehen wurde ebenfalls ein 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum aufgenommen, so dass Informationen über vorliegende Wechselwirkungen ermittelt werden konnten. Hierfür wurde eine 2 Gew.-%ige Lösung von **PBuOxDiOH5** in DMSO-d_6 hergestellt und bei einer Mischzeit von 150 ms sowie 600 ms gemessen. In Abbildung 51 sind die relevanten Kreuzsignale im 2D-^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum bei einer Mischzeit von 600 ms aufgezeigt. Im Gegensatz zu den Glykopolyamid-Homopolymeren wurden unter diesen Bedingungen sowohl positive als auch negative NOEs gefunden. Die positiven NOEs (rot) können auf die Diolseitenkette zurückgeführt werden, wohingegen das Polymerrückgrat negative NOEs (schwarz) hervorruft.
Positive NOEs von den Protonen der Hydroxylgruppen (10 und 11) treten innerhalb der Seitenkette auf, im Besonderen ruft die Hydroxylgruppe (10) einen positiven NOE zu den Thioetherprotonen (6 und 7) hervor. Letztere korrelieren über einen positiven NOE auch mit den Protonen 8 und 9.

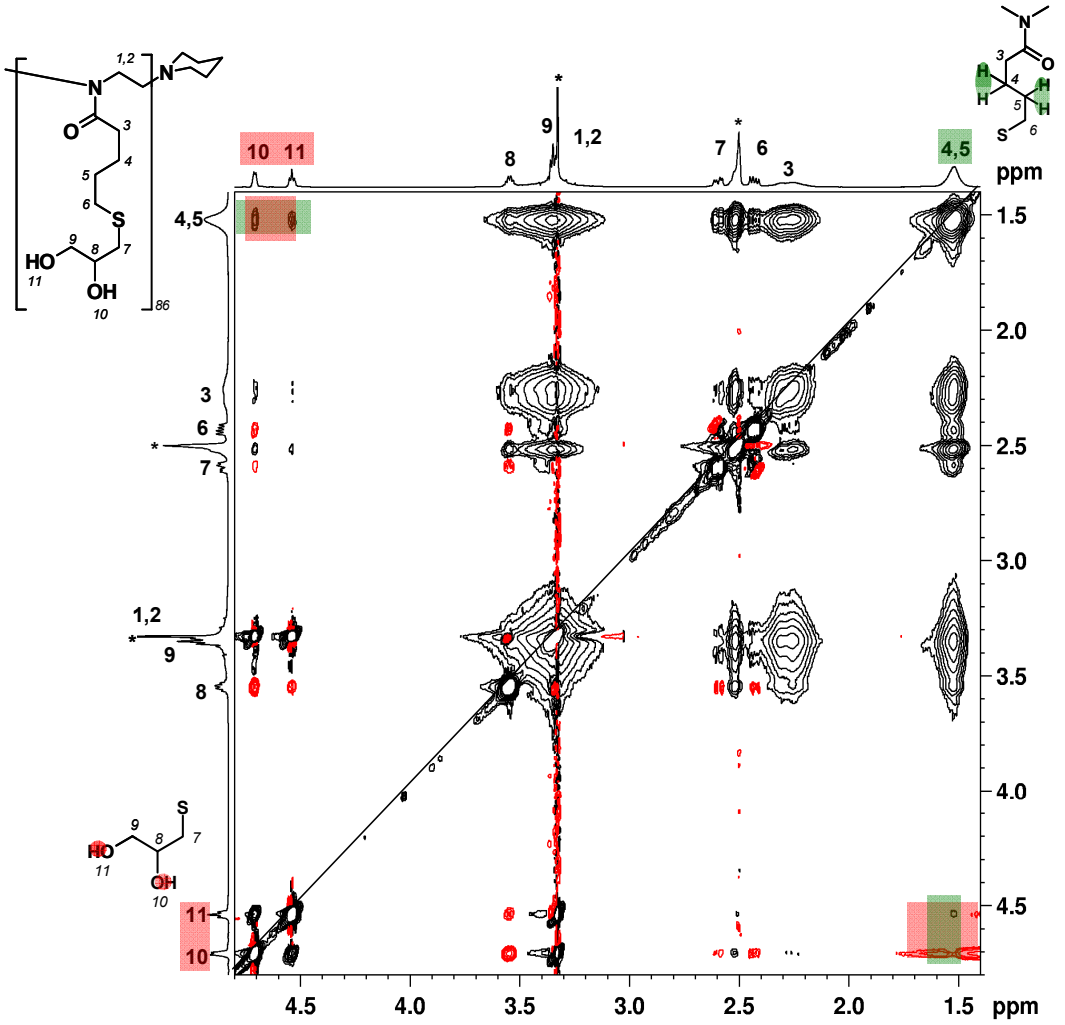


***Abb. 51**: 2D-^{1}H, ^{1}H-NOESY-Spektrum (negative und positive NOEs) von* **PBuOxDiOH5** *in DMSO-d_6 (*) mit einer Mischzeit von 600 ms aufgenommen. Das Signal bei 3.33 ppm wird von Wasser gebildet.*

Diese Korrelationen implizieren eine große Dynamik der Seitenkette. Wie bereits bei den Glykopolyamid-Homopolymeren beobachtet wurde, können auch hier Korrelationen zu den Seitenkettenspacerprotonen 4 und 5 detektiert werden, die teils auf positive und teils auf negative NOEs beruhen. Darüber hinaus bilden die Protonen der Hydroxylgruppe 10 einen negativen NOE zu der Methylenprotonen (3) neben der Carbonylgruppe aus. In Verbindung mit der messbaren Korrelation zu den Seitenkettenspacerprotonen 4 und 5 kann dies als Anzeichen auf eine interdigitierende Struktur der Nanofasern gedeutet werden.

Obwohl die 1,2-Glykoleinheit sterisch weniger anspruchsvoll als die Glucoseeinheit sowie die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen reduziert ist und daher eine erhöhte Seitenkettenmobilität bzw. Dynamik des Gesamtsystems angenommen werden sollte, scheint die Ausbildung von interdigitierenden Strukturen als innere Baueinheit der Nanoröhren möglich.

Eine weitere Reduktion der Anzahl an Hydroxylgruppen (Donatoren für Wasserstoffbrücken-bindungen), durch Einführung von 3-Mercaptoethanol in der Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin] Seitenkette ergab, dass das Polymer zum einen nicht mehr in Wasser löslich ist und zum anderen auch nicht mehr in der Lage ist, fibrillare Aggregate aufzubauen. Nach Spincoaten einer 0.001 Gew.-%igen Lösung des mercaptoethanolmodifizierten Poly(2-oxazolins) **PBuOxOH1** in Methanol, konnten nur globuläre Aggregate im Größenbereich von 24 nm sowie einer Höhe von 3 nm mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops identifiziert werden.

5.2.2. Dihydroxylpolyamid-Blockcopolymere

In Analogie zu den Glykopolyamid-Blockcopolymeren wurden ebenfalls diolmodifizierte Blockcopolymere mit Poly(2-ethyl-2-oxazolin) als zweiten Block, wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, synthetisiert (Tab. 18). Aufgrund ihres strukturellen Aufbaus, bestehend aus zwei Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren und einer Wasserstoffbrückenakzeptoreinheit pro Repetiereinheit, sind auch die synthetisierten Dihydroxylpolyamid-Blockcopolymere in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen untereinander auszubilden, womit die Grundlage für die hierarchische Strukturbildung geschaffen ist.

***Tab. 18**: Zusammenfassung der untersuchten Dihydroxylpolyamid-Blockcopolymere*

Polymer	M_n [kg/mol]	P_n (BuOx)	P_n (EOx)	*funktioneller Anteil [Gew.%]*	T_g [°C]
PBuOxDiOH-*b*-PEOx1	7.7	15	30	53	22
PBuOxDiOH-*b*-PEOx2	14.0	18	98	23	47

Um erste Informationen über mögliche Aggregatformen zu erhalten, wurden 0.001 Gew.-%ige wässrige Lösungen hergestellt und die gebildeten Aggregate mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht.

Abbildung 52 zeigt die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen von **PBuOxDiOH-*b*-PEOx2** auf einem Silizium-Wafer, die, in Analogie zu den Glykopolyamid-Blockcopolymeren, fibrillare Aggregate zeigen.

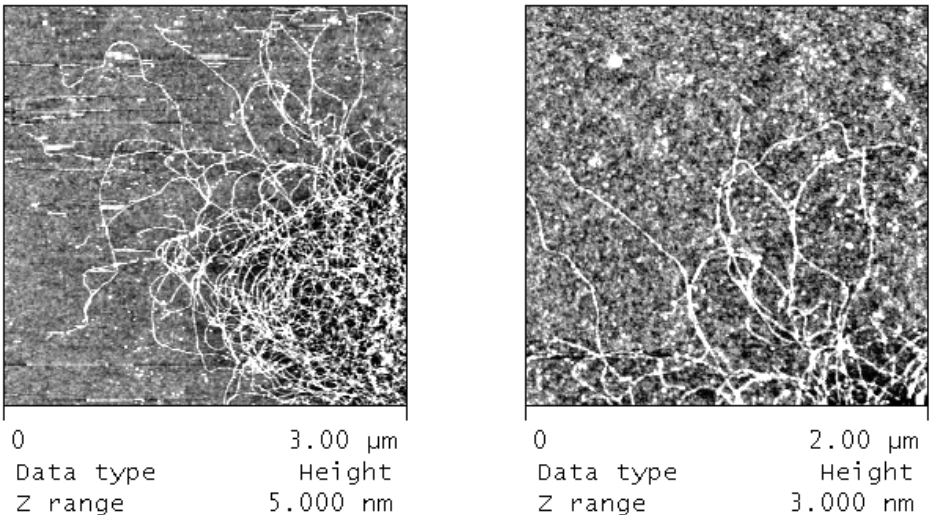


***Abb. 52**: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen einer 0.001 Gew.-%igen Lösung von* **PBuOxDiOH-*b*-PEOx2** *auf einem Silizium-Wafer.*

Erneut wurden für beide Blockcopolymere die Breiten- und Höhendimensionen (*b* und *h*) der Nanofasern bestimmt (Tab. 19). Unabhängig von den Blocklängen wurde eine Breite im Bereich von 18 nm sowie sehr flache Fasern (Höhe < 1 nm) gefunden.

***Tab. 19**: Aus 20 Einzelmessungen gemittelte Werte für die Breiten- bzw. Höhendimensionen*

Polymer	*b* [nm]	*h* [nm]
PBuOxDiOH-*b*-PEOx1	16.3 ± 4.6	0.7 ± 0.2
PBuOxDiOH-*b*-PEOx2	18.6 ± 3.7	0.7 ± 0.2

Diese Ergebnisse bezüglich der Dimension der fibrillaren Aggregate wurden durch SAXS-Experimente an 10 Gew.-%igen Lösungen erweitert (Anhang 9.2.3.). Die resultierenden Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefasst. Auch hier tritt bei Streuwinkeln $q \leq 0.5$ Å eine Zunahme der Streuintensität auf, was auf eine Existenz von zusätzlichen, größeren Aggregaten hindeutet. Der Streubereich $q \geq 0.5$ Å kann sehr gut mit den Parametern für Objekte von infinitesimaler Länge angefittet werden. Aus diesem Bereich wurden die quantitativen Informationen über die Dimension der fibrillaren Aggregate ermittelt.

***Tab. 20**: Ergebnisse der SAXS-Experimente für Innen- und Außenradien (r_i und r_0)*

Polymer	r_o [nm]	r_i [nm]	*Wanddicke* [nm]
PBuOxDiOH-*b*-PEOx1	2.5 ± 0.4	0.3 ± 0.05	2.2
PBuOxDiOH-*b*-PEOx2	2.4 ± 0.4	0.4 ± 0.06	2.0

Beide Blockcopolymere **PBuOxDiOH-*b*-PEOx1** und **PBuOxDiOH-*b*-PEOx2** besitzen einen Außen- bzw. Innenradius im Bereich von 2.5 nm sowie 0.4 nm auf. Somit ergibt sich eine Wanddicke von ~ 2 nm, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Glykopolyamid-Blockcopolymere steht. Aufgrund ähnlicher Dimensionen kann daher rückgeschlossen werden, dass ein Bildungsmechanismus vorliegt, der dem der Glykopolyamid-Blockcopolymeren ähnelt. In Analogie sollte sich auch hier der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block, segregiert vom funktionalisierten Block, auf der Außenseite der Nanoröhre befinden, woraus eine dickere Wand resultiert.

Durch die Herstellung von Glykopolyamid- bzw. Dihydroxylpolyamid-Homo- und Blockcopolymere (sog. Donor/Akzeptor-Polymere) mit hoher chemischer Einheitlichkeit konnten erstmalig Nanoröhren auf der Basis von unterschiedlich hydroxylfunktionalisierten Poly(2-oxazolinen) zugänglich gemacht werden. Die zugrunde liegende niedrigste Hierarchieebene ist aus interdigitierenden Polymerketten, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen in der Seitenkette und den Carbonylgruppen des tertiären Amids im Polymerrückgrat aufgebaut. Es wird angenommen, dass die Polymerketten parallel zur gebildeten Faserachse angeordnet sind. Der entschlüsselte Bildungs- bzw. Aufbaumechanismus ist damit komplett neu.
Es besteht allerdings eine große Ähnlichkeit zu den Mikrotubuli, einem Bestandteil des Cytoskeletts.[1] Mikrotubuli sind hohle, zylinderförmig Polymere die sich aus zwei Untereinheiten, dem α- und dem β-Tubulin aufgebaut sind. Letztere sind spiralförmig abwechselnd angeordnet und bilden damit die Wand des Hohlzylinders aus. Wie auch bei den hier untersuchten Systemen sind in dem Mikrotubulus, der auch als ein Gebilde aus 13 Protofilamenten aufgefasst werden kann, diese Protofilamete parallel zur Längsachse ausgerichtet.[1] Hinsichtlich ihres Außendurchmessers von ~ 30 nm sind Mikrotubuli jedoch deutlich größer (und damit höher) als die hier gefundenen Nanoröhren.[1, 131]
In der Literatur findet sich eine Vielzahl von synthetischen Systemen, die aufgrund ihrer molekularen Beschaffenheit in der Lage sind, Hohlkörper auszubilden.[132] Abschließend sollen daher noch einige Literaturbeispiele kurz erläutert werden.
Ein Ansatzpunkt aus der Literatur sind lineare Polymere, die zuerst durch Faltung helikale, hohle Sekundärstrukturen ausbilden, die durch anschließende kovalente Vernetzung tubulare Nanoobjekte ausbilden.[133]

In einer weiteren Designstrategie zur Entwicklung von organischen Nanoröhren werden neben zyklischen niedermolekulare Verbindungen mit wasserstoffbrücken-bindungsausbildenden Gruppen (z.B. Harnstoff, Amiden)[134, 135], zyklische Peptide[136] und zyklische Oligosaccharide[137] herangezogen, um über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen kolummnare Nanostrukturen aufzubauen. Im Fall von phenylenbasierten Makrozyklen wird der tubuläre Aufbau durch π-π Wechselwirkungen realisiert.[138] Auch steife, niedermolekulare Moleküle wurden über supramolekulare Stapelung in röhrenartige Strukturen überführt.[139, 140] Ebenso kann eine keilförmige Molekülgeometrie von niedermolekularen Verbindungen eine Ausbildung von tubulären Strukturen begünstigen.[141] Hohle Nanostrukturen durch Bündelung von β-Faltblättern bieten eine weitere Strategie auf Basis von Peptiden.[142, 143]

Das Beispiel für tubuläre Strukturen aus dem anorganischen Bereich sind die sog. „carbon nanotubes“, bestehend aus einer oder mehreren Graphitschichten. Im Gegensatz zu den supramolekularen organischen Nanofasern, bewirken hier kovalente Bindungen den strukturellen Aufbau.[128]

Konträr zu den hier gefundenen feinen Nanoröhren auf supramolekularer Basis, können kristalline Fasern mit Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)-Homopolymeren gebildet werden. Demirel *et al*. zeigte, dass Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) aus wässriger Lösung oberhalb der LCST durch Ausrichtung von Dipolen gerichtet kristallisiert.[144]

6. Hydroxylfunktionalisierte Poly(2-oxazoline) zur Strukturierung von Eis

Das Überleben von einigen kältetoleranten Organismen bei Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt von Wasser ist ein vielfältig untersuchtes Phänomen, was durch eine Gruppe von Biopolymeren, den sog. „antifreeze proteins“ bzw. „antifreeze-glycoproteins“ oder auch „eisstrukturierenden Proteinen“ ermöglicht wird.[145-147] Wie der Name dieser Polymerklasse impliziert, besteht ihre Wirkungsweise darin, das Wachsen der Eiskristalle zu beeinflussen oder zu inhibieren, was Auswirkungen auf physikalische Eigenschaften wie die Kristallisationstemperatur von Wasser bzw. Schmelztemperatur von Eis hat.[147, 148] Somit finden eisstrukturierende Polymere potentielle Anwendungsmöglichkeiten in der Lebensmitteltechnologie,[149] Landwirtschaft[150] sowie biomedizinischen Bereichen (Konservierung von Blut, Zellkulturen und Organen).

Natürliche „antifreeze glycoproteins“ bestehen aus glykosylierten Tripeptiddomänen und können aufgrund dieser Kohlenhydratgruppen funktionelle Grenzflächen mit dem Wasser oder den Eiskristallen aufbauen, sodass sie in der Lage sind, den Gefrierpunkt von Wasser, das Eiskristallwachstum sowie die Morphologie der resultierenden Eiskristalle zu beeinflussen.[151] Aufgrund der immunogenen Aktivität ihrer Peptidkomponenten gilt der Einsatz in biomedizinischen Anwendungen als kritisch.

Aus diesem Grund wird versucht, die Funktionen und Struktur von natürlichen „antifreeze proteins“ in mimetischen Ansätzen mit nicht-toxischen und bioabbaubaren Polymeren zu kopieren. Literaturbeispiele von bioinspirierten „antifreeze polymers“ sind auf der Basis von Poly(tartaramiden),[152] doppelt-hydrophilen Blockcopolymeren, bestehend aus Polyethylenoxid (PEO) und hydroxylierten/phosphorylierten Polybutadiensegmenten[153] sowie hyperverzweigten Copolymeren aus PEO- bzw. Polyethyleniminsegmenten mit Polyglyzidolseitenketten, beschrieben.[154] Poly(2-oxazoline) sog. „Pseudopeptide“ gelten als bioabbaubar und nicht toxisch. Aufgrund der strukturellen Gegebenheiten der in Kapitel 4.5 hergestellten Materialien (im Polymerrückgrat Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und -donatoren in der Seitenkette) und der damit verbundenen Wasserlöslichkeit, sind sie potentielle Kandidaten zur Untersuchung ihres Einflusses auf das Kristallisationsverhalten von Wasser bzw. auf die Morphologie von Eis.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde systematisch der Einfluss verschiedener Funktionalitäten (Glucose, Diol, Carboxyl) an einer Reihe von Homo- und Copolymeren, basierend auf denselben Präpolymeren untersucht. Zur Bestimmung des Einflusses des Polyoxazolinrückgrats, wurde ebenfalls ein Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Homopolymer studiert (Tab. 21). Von diesen Polymeren wurden 4 Gew.-%ige Lösungen in doppeltdeionisierten Wasser hergestellt und das Kristallisationsverhalten mit DSC, Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) sowie Lichtmikroskopie untersucht. Des Weiteren wurde die Dichteänderung des additivierten Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur studiert sowie zu ausgewählten Polymeren Simulationsberechnungen durchgeführt.

***Tab. 21**: Charakteristika der untersuchten funktionalisierten Poly(2-oxazoline)*

Polymer	*Funktion*	M_n [kg/mol]
PBuOxGlcOH1	Glucose	6.9
PBuOxDiOH1	Diol	6.8
PBuOxAc1	Carbonsäure	5.0
PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1	Glucose	4.4
PBuOxDiOH-*co*-PEOx1	Diol	3.7
PEOx	-	2.9

Eingangs wurden DSC-Messungen an additivierten Wasserlösungen (4 Gew.-% Polymer), in zwei Temperaturzyklen von 30 °C bis -50 °C durchgeführt, um den Einfluss der Polymeradditive auf das Kristallisationsverhalten von Wasser zu studieren. Die Daten für Gefrier- und Schmelzpunkte wurden aus den gemessenen Peakmaxima in den Thermogrammen ermittelt und sind mit den dazugehörigen Enthalpien sind in Tab. 22 vergleichend zu den Messwerten von reinem Wasser zusammengefasst. Die Form der gemessenen Schmelz- bzw. Kristallisationspeaks der additivierten Polymerlösungen ist der des reinen Wassers sehr ähnlich. Es fällt auf, dass die Kristallisationstemperatur von fast allen additivierten Polymeren im Vergleich zu Wasser zu höheren Temperaturen (bis zu 5 °C) verschoben ist, was ein direkter Beweis für die nukleierende Wirkung der eingesetzten Polymere ist. Es ist daher anzunehmen, dass durch die Anwesenheit der Polymere eine Vorordnung des Wassers erfolgt, so dass es schneller kristallisieren kann. Somit können die verwendeten Polymere allesamt als kosmotrop („wasserordnend“) eingestuft werden.

Dichtemessungen von Polymer/Wasser-Gemischen zeigen eine Zunahme der Dichte im Vergleich zu reinen Wasser mit abnehmender Temperatur sowie das Fehlen eines Dichtemaximums (siehe Anhang 9.4.2.). Dieses Ergebnis deutet auf eine Änderung in der Wasserstruktur durch die Anwesenheit der Polymere hin.

***Tab. 22**: Bestimmte Werte für Kristallisations- und Schmelzpunkte von additiviertem Wasser (4 Gew.-%) und die dazugehörigen Enthalpien aus Abkühl- und Aufheizkurven mit einer Kühl-/Heizrate von 2 K/min*

System	T_c [C °]	ΔH_c [J/g]	T_m [C °]	ΔH_m [J/g]
reines Wasser	-20.1	-327.8	5.0	379.5
PBuOxGlcOH1	-15.0	-310.4	2.9	337.0
PBuOxDiOH1	-21.1	-306.2	4.0	347.7
PBuOxAc1	-14.8	-314.6	2.7	324.1
PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1	-17.6	-306.1	2.6	329.5
PBuOxDiOH-*co*-PEOx1	-17.9	-296.5	3.4	329.2
PEOx	-18.9	-324.6	3.7	354.6

Insgesamt fällt auf, dass die Schmelzenthalpien der additivierten Wasserlösungen kleiner ausfallen als die des reinen Wassers. Besonders signifikant ist der Effekt im Fall des Systems **PBuOxAc1**/Wasser, bei welchen die Enthalpie 324.1 J/g beträgt, was einer prozentualen Differenz zu reinem Wasser von 14.6 % entspricht. Somit sind fast 15 % des vorliegenden Wassers in dem Zweikomponentensystem **PBuOxAc1**/Wasser nicht kristallisiert. Geht man nun von einem Zweiphasensystem aus, bedeutet dies, dass zu den 4 % Polymer noch ~ 15 % Wasser hinzukommen, so dass von insgesamt fast 20 % hydratisierter Phase ausgegangen werden kann, weshalb die Kristallisationstemperatur zu höheren Werten verschoben ist. Dieser Effekt kann auch bei den anderen funktionalisierten Polymeren **PBuOxGlcOH1**, **PBuOxDiOH1**, **PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1**, **PBuOxDiOH-*co*-PEOx1** beobachtet werden, ist jedoch hier nicht so stark ausgeprägt. Auffallend ist, dass bei **PEOx** die Kristallisationsenthalpie mit 354.6 J/g am größten ist, womit angenommen werden kann, dass während des Kristallisationsprozesses weniger Hydratwasser eingelagert wird im Vergleich zu den hydroxylfunktionalisierten Polymeren, deren funktionelle Gruppen stark mit Wasser wechselwirken und es damit auch binden können.

Ein Vergleich der bisherigen Ergebnisse zeigt, dass zu beschriebenen Systemen von Börner *et al*. und Mastai *et al*. ein signifikanter Unterschied besteht. Die Kristallisationspunkte der Polymer/Wassermischungen sind zu tieferen Temperaturen verschoben.[152-154]

Für eine genauere Studie des Nukleierungsverhaltens der Polymere in Wasser und der damit verbundenen Änderung der Kristallstruktur wurden Röntgenweitwinkelmessungen an Polymer/Wasser-Gemischen bei -20 °C (Abkühlrate von 2 °C/min und anschließendem Equilibrieren für 2 h bei -20 °C) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das Spülen der Probenkammer mit Argon verhindert die Bildung von Kondensationswasser aus der Luft und gewährleistet somit optimale Messbedingungen. Ferner wurde ein neuer Metallprobenhalter verwendet und die gefrorenen Polymer/Wassergemische im Probenhalter unter Argonatmosphäre pulverisiert, so dass Probenhaltereffekte im Röntgendiffraktogramm ausgeschlossen werden konnten.

Abbildung 53 zeigt die gemessenen WAXS-Röntgendiffraktogramm der Polymer/Wasser-Gemische im jeweiligen Vergleich zu reinem Wasser. Das Röntgendiffraktogramm von reinem Wasser zeigt drei charakteristischen Peaks zwischen $2\theta = 22.7$ °, 24.1 ° und 25.5 °, welche den (100), (002) und (101) Ebenen einer hexagonalen Eisstruktur entsprechen. Zur Vereinfachung der Interpretation der Messergebnisse wurde im Folgenden nur die Änderung dieser drei Peaks untersucht.

Die Anwesenheit von 4 Gew.-% **PBuOxGlcOH1** beeinflusst hauptsächlich die Peakposition der Ebenen (002) und (101). Der (002) Peak ist von $2\theta = 24.1°$ (reines Wasser) zu 24.5° verschoben, weshalb von einer Kompression der Einheitszelle entlang der c-Achse ausgegangen werden kann. Des Weiteren ist die Intensität des Peaks deutlich reduziert, was auf ein gehindertes Wachstum entlang der c-Achse schließen lässt. Generell wird dies als Bildung von sog. „Nanoplättchen“ aus Eis mit dazwischenliegenden Polymerschichten interpretiert. Die Lage des (101) Peaks ist von $2\theta = 25.6°$ zu 25.5° verschoben und in seiner Intensität reduziert, womit eine Streckung entlang der (101) Ebene in Kombination mit einer Reduktion der gestreuten Fläche impliziert ist. Die vergleichbar hohe Intensität des (100) Peaks bei $2\theta = 22.7°$ deutet auf ein Wachstum entlang der a-Achse hin. Insgesamt führt die Anwesenheit von **PBuOxGlcOH1** zu einer Blockierung des Wachstums entlang der c-Achse in Kombination zu einer Stauchung der (101) Ebene, wohingegen das Wachstum entlang der a-Achse ungehindert möglich ist. Eine Deformation der hexagonalen Käfigstruktur zu plättchenartigen Kristallen kann daher angenommen werden. Durch lichtmikroskopische Aufnahmen von gefrorenen Wasser/ **PBuOxGlcOH1** Mischungen konnten elongierte Kristalle bzw. Kristallverbände beobachtet werden (Abb. 54b), deren Morphologie deutlich von dem mulitnukleierten Eis (Kristallisation von reinem Wasser), verschieden ist (Abb. 54a).

Es scheint, dass durch Messung der Eiskristalle in der Röntgenweitwinkelstreuung die primäre Baueinheit (plättchenartige Struktur > 100 nm) detektiert wird, wohingegen in die lichtmikroskopische Untersuchung die Zusammenlagerung der primären Baueinheiten über die (002) Fläche zu stäbchenförmigen Kristallen darstellt. Aufgrund der fehlenden kristallographischen Fusionierung, begünstigt durch die Anlagerung des Polymers auf der (002) Ebene, kann folglich im Röntgendiffraktogramm kein Wachstum entlang der (002) Ebene detektiert werden. Diese Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von den Untersuchungen um Gohara *et al.*, die eine inhibierende Wirkung auf das Kristallisationsverhalten von Eis in Anwesenheit von Dissacchariden wie Trehalose, Sukrose und Maltose zeigten.[155]

Die Änderung der Seitenkettenfunktionalität am Poly(2-oxazolin) von Glucose zu Diol (**PBuOxDiOH1**) beeinflusst ebenfalls die Lage aller drei Peaks (100) ($2\theta = 22.8°$), (002) ($2\theta = 24.3°$), (101) ($2\theta = 23.0°$). Die Wechselwirkung von 1,2-Dioleinheiten mit Wasser wurde auch von Börner *et al*., Mastai *et al*. sowie Antonietti *et al.* gezeigt.[152-154] Die Verschiebung aller Peaks zu höheren 2θ-Werten entspricht damit einer Kompression der hexagonalen Einheitszelle. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen plättchenartige Schichten (Abb. 54c), deren Morphologie sich ebenfalls signifikant von der des reinen Eises unterscheidet.

Das Gradientencopolymer **PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1** mit Glucoseseitenketten bewirkt Lageänderungen aller Peaks zu größeren 2θ-Werten ((100) ($2\theta = 23.0°$), (002) ($2\theta = 24.4°$, 24.6°), (101) ($2\theta = 25.9°$, 26.2°), weshalb eine Kompression der Einheitszelle angenommen wird. Ferner kommt es zu einer Aufspaltung der (002) und (101) Peaks mit unterschiedlicher Intensität, womit eine Deformation der Eiskristalle, genauer eine nicht-symmetrische Verzerrung der Einheitszelle, impliziert ist. Da die Änderung des (101) Peaks besonders ausgeprägt ist (von $2\theta = 25.5°$ (reines Wasser) zu 25.9° bzw. 26.2°), kann von einer Stauchung entlang der (101) Achse ausgegangen werden. Dieser Einfluss kann auch durch lichtmikroskopische Aufnahmen belegt werden, da schichtartige Kristalle sichtbar sind (Abb. 54d).

Die Substitution der Seitenkettenfunktionalität von Glucose zu 1,2-Dioleinheiten am Gradientencopolymer (**PBuOxDiOH-*co*-PEOx1**) induziert eine deutlich geringe Änderung der Peakpositionen der relevanten Achsen zu größeren 2θ-Werten ((100) ($2\theta = 22.8°$,23.0°), (002) ($2\theta = 24.3°$, 24.5°), (101) ($2\theta = 25.9°$). Erneut tritt eine unsymmetrische Aufspaltung der (100) und (002) Peaks auf, einhergehend mit einem Intensitätsverlust des (002) Peaks im Vergleich zu reinem Wasser.

Die Aufspaltung der Peaks kann auch auf eine inhomogene Probe, mit Domänen (im Mikrometerbereich und größer) mit verschiedenen Gitter-Parametern, hindeuten.

Neben der Kompression der Einheitszelle von Eis ist das Wachstum in die c-Richtung leicht verhindert. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen schichtartige, glatte Strukturen (Abb. 54e).

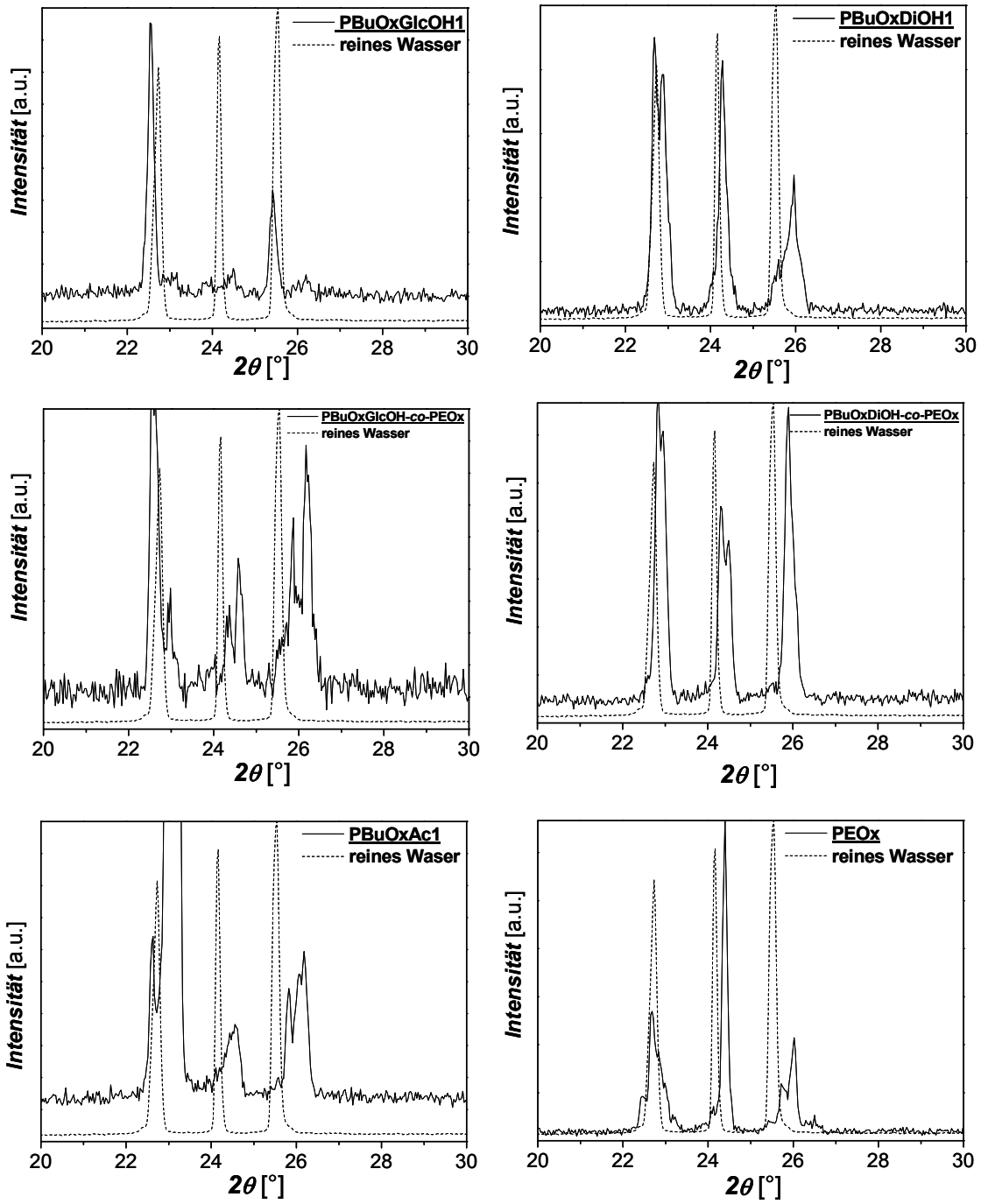


***Abb. 53**: Normierte Röntgendiffraktogramme der untersuchten Eis/Polymer-Systeme, gemessen bei -20 °C nach 2-stündigem Tempern.*

Das Vorliegen eines Elektrolytsystems im Fall von **PBuOxAc1** kann ebenfalls die hexagonale Ordnung im Eiskäfig massiv stören. Aus dem Röntgendiffraktogramm wird deutlich, dass hauptsächlich ein Wachstum entlang der (100) Achse ($2\theta = 24.6°$) erfolgt, da hier die Peakintensität extrem ausgeprägt ist. Die Peaks der (002) und (101) Kristallebenen sind wiederum zu größeren 2θ-Werten verschoben, womit auf eine Kompression der Einheitszelle aufgrund partieller Zerstörung der Wasserstoffbrückenbindungen durch Elektrostriktion zurück zuschließen ist. Dieses Phänomen kann durch mikroskopische Untersuchungen untermauert werden. Die gefundene Morphologie aus plättchenförmigen Kristalldomänen (Abb. 54f) visualisiert die Ergebnisse der Röntgenweitwinkelmessung. Es wird vermutet, dass die plättchenförmigen Domänen aus vielen kleinen Kristallen, die sich zu Nadeln zusammenlagern und packen aufgebaut sind.

Zur Studie der Wirkung des tertiären Amids am Poly(2-oxazolin)-Rückgrat wurde das Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Homopolymer **PEOx** untersucht. Wie bei den bereits diskutierten Polymeren tritt auch hier eine Verschiebung der Peakpositionen der (002) und (101) Kristallebenen zu größeren 2θ-Werten auf ($2\theta = 24.4°$ bzw. 26.0°)), weshalb die hexagonale Eisstruktur komprimiert und damit verdichtet wird. Nachdem der Peak der (002) Kristallebene von höherer Intensität im Vergleich zu den beiden anderen Peaks ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Wachstum in diese Richtung durch das anwesende Polymer nicht gestört wird. Diese Verzerrung führt zu elongierten bzw. stäbchenförmigen Eiskristallen, wie es durch Mikroskopieuntersuchungen bestätigt wurde (Abb. 54g). Es ist daher anzunehmen, dass die tertiären Amidgruppen am Polymerrückgrat als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren selbst so starke Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser eingehen, dass die Ordnung des Wasserkäfigs gestört wird.

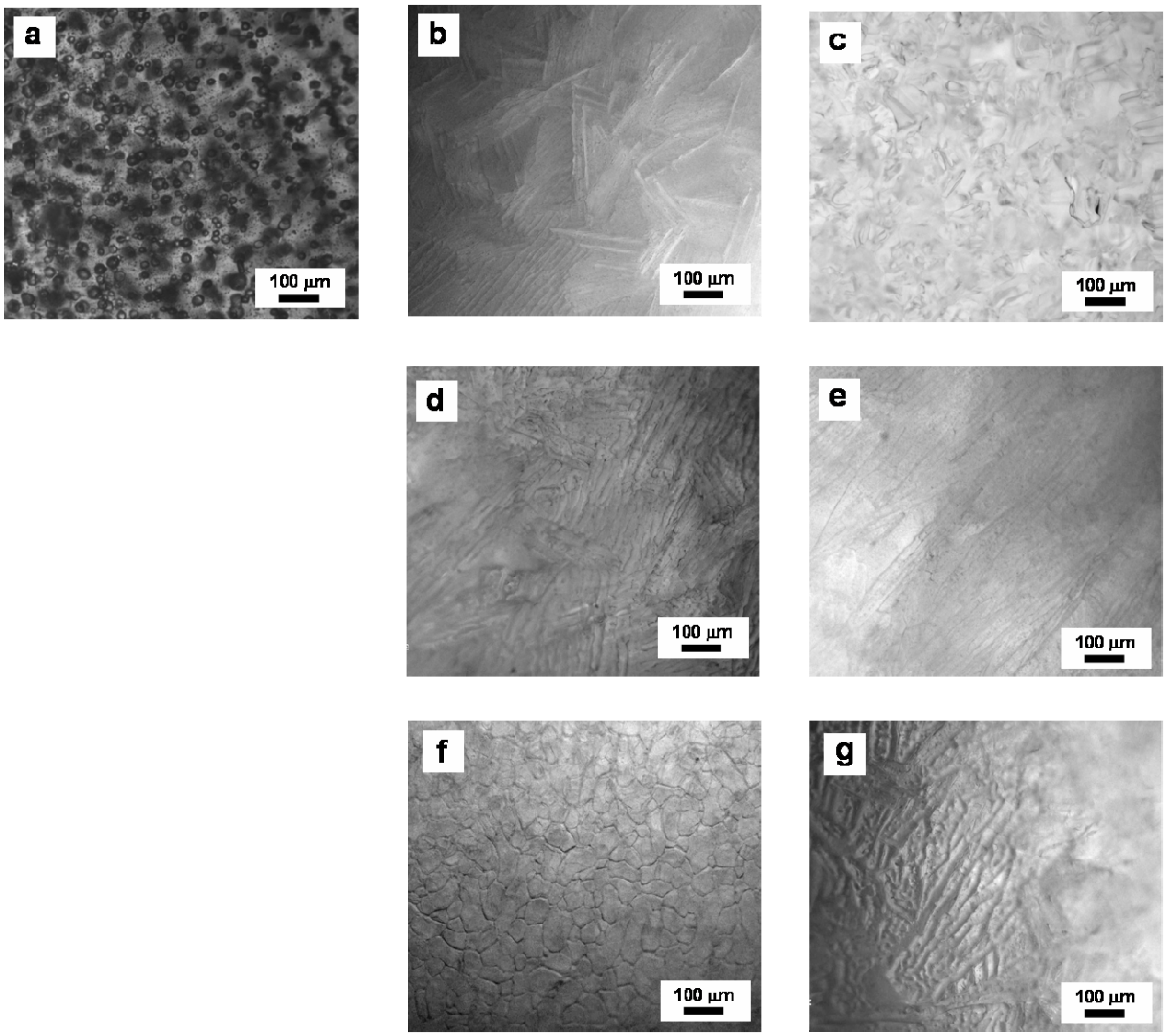


Abb. 54: *Lichtmikroskopische Aufnahmen an 4 Gew.-%igen Polymer/Wasser-Systemen (***b: PBuOxGlcOH1**, **c: PBuOxDiOH1**, **d: PBuOxGlcOH-*co*-PEOx1**, **e: PBuOxDiOH-*co*-PEOx1**, **f: PBuOxAc1**, **g: PEOx***) im Vergleich zu reinem Wasser (***a***), nach Abkühlen der Lösungen mit 1 °C/min auf -20 °C und anschließendem Tempern für 2 h.*

Die Kombination aus WAXS-Messungen und Gefrierexperimenten am Lichtmikroskop lieferte interessante Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses von funktionellen Gruppen (Glucose, Diol, Carboxyl) an der Seitenkette sowie des tertiären Amids am Polymerrückgrat auf das Kristallisationsverhalten von Wasser. Die Anwesenheit von Carboxylgruppen übt den stärksten Effekt auf die Kristallisationstemperatur und die Morphologie der entstehenden Eiskristalle aus. Sowohl glucose- als auch diolmodifizierte Homopolymere können das Kristallisationsverhalten deutlich beeinflussen, jedoch in den entsprechenden Gradientencopolymeren ist die Wirkung weniger stark ausgeprägt.

Interessanterweise beeinflusst auch ein reines Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Homopolymer die Nukleierung von Wasser mit Auswirkungen auf die Kristallstruktur. Dieses Resultat kann damit klar den tertiären Amidgruppen am Polymerrückgrat zugeschrieben werden.

Zur Verstärkung der bisherigen Ergebnisse zu den Eismodifizierungseigenschaften des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Homopolymers **PEOx** und des carboxylmodifizierten Homopolymers **PBuOxAc1** wurden Simulationen im Hinblick auf atomare Abstände der relevanten funktionellen Gruppen, die mit Wasser in Wechselwirkung treten im Vergleich zu reinem Wasser, durchgeführt. Des Weiteren wurde die Packung der Polymere auf den hauptsächlich beeinflussten Kristallflächen mit dem Ziel betrachtet, die mikroskopischen Aufnahmen zu belegen.

Ausmessungen (MS Modelling, Material Studio, Version 3.1.0.0.) der charakteristisch vorliegenden Abstände in der (002) Ebene der hexagonalen Eisstruktur lieferten Werte von ~4.3 Å, ~2.3 Å sowie ~11 Å (siehe Anhang 9.4.2.). Ein Abstand von ~ 4.3 Å entsteht bei Betrachtung von zwei Sauerstoffatomen über zwei Einheitszellen, wohingegen ein Abstand im Bereich von 11 Å gefunden wird, wenn die räumlichen Abstände von einem Wasserstoff- zu einem Sauerstoffatom, der sich drei Einheitszellen weiter weg befindet, ausgemessen werden. Der Abstand eines Wasserstoffatoms am Wassermolekül zum nächsten Wasserstoffatom im 120 °Winkel wurde um die 2.3 Å bestimmt. Vergleicht man nun die gefundenen Abstände in der (002) Ebene einer hexagonalen Einheitszelle mit gemessenen Abständen zwischen dem Stickstoffatom einer Monomereinheit zu der Carbonylgruppe der Nächsten am Polymerrückgrat (**PEOx**), so finden sich der ebenfalls Abstandswerte um die 4.3 Å. Daraus wird ersichtlich, dass das Polymerrückgrat selbst mit Wasser über die Akzeptor- (C=O) und die Donatorenfunktionalität (N) sehr gut wechselwirken kann. Die wachstumsinhibierende Wirkung scheint aber gering, da das Wachstum entlang der c-Achse kaum beeinträchtigt ist (WAXS-Messungen). Visualisiert wird dieser Sachverhalt durch stäbchenförmige Kristalle in der Lichtmikroskopie.

Die massive Störung des Wachstums entlang der c-Achse durch das zugesetzte carboxylmodifizierte Homopolymer (**PBuOxAc1**) konnte durch Abstandsberechnungen untermauert werden. Als Abstände zwischen der Carbonylgruppe des Polymerrückgrats (Wasserstoffbrückenakzeptor) zu der Hydroxylgruppe der Carboxylfunktionalität (Wasserstoffbrückendonator) konnten Werte um die 8.4 Å gefunden werden. In der (002) Ebene der hexagonalen Struktur beträgt der Abstand zwischen Sauerstoffatomen über zwei Einheitszellen ~ 4.3 Å, damit annähernd die Hälfte der gefundenen Werte.

Es ist daher anzunehmen, dass die Carbonylgruppe des tertiären Amids sowie die Hydroxylgruppe der Carboxylfunktion jeweils mit den Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen jeder zweiten Einheitszelle in Wechselwirkung treten. In der Simulation von **PBuOxAc1** wurden Abstände zwischen dem Stickstoff (Polymerrückgrat) und Carbonylgruppe der Carboxylfunktion in der Seitenkette im Bereich von 10-11 Å gefunden, womit impliziert ist, dass bei Anlagerung dieses Polymers auf der (002) Ebene eine Wechselwirkung dieser beiden funktionellen Einheiten mit den Wasserstoffatomen bzw. Sauerstoffatomen des Wassers über drei Einheitszellen möglich ist. Die Bestimmung des internen Abstandes zwischen der Carbonylgruppe (Akzeptor) und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in der planaren Struktur der Carboxylgruppen in der Seitenkette des Polymers ergab Abstände um die 2.3 Å. Wie bereits erwähnt, liegen Abstände dieser Größenordnung zwischen Wasserstoffatomen eines Wassermoleküls und Wasserstoffatomen des benachbarten Wassermoleküls im 120 °Winkel vor. Somit ist es plausibel, dass die vorliegenden Carboxylgruppen wie Chelate auf den Ecken des vorliegenden Hexagons sitzen und damit das Wachstum entlang der c-Achse stören.

Ferner wurden durch Zeichnen der hexagonalen Eisstruktur mit Cerius[2] (Version 4.6) die Auswirkungen der beobachteten Wechselwirkungen visuell betrachtet (Abb.55).

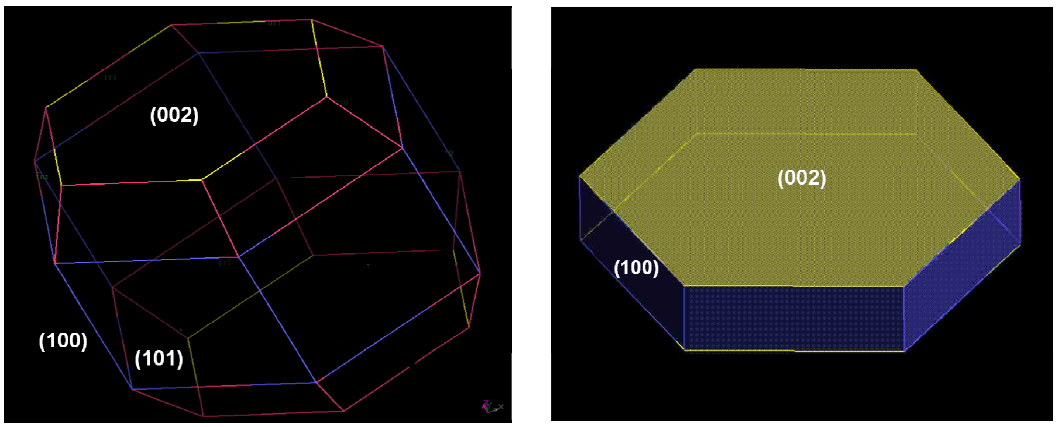


Abb. 55: *links: Hexagonale Struktur mit den relevanten Ebenen (100), (002) und (101) sowie rechts: die verzerrte hexagonale Struktur mit Auswirkungen auf die Ebene (002) und (100) durch Anwesenheit von* **PBuOxAc1**.

Die bereits erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Wechselwirkung von **PEOx** mit den Wassermolekülen der hexagonalen Eisstruktur zeigen, dass die (002) Ebene von großer Intensität bei gleich bleibender Peakbreite vorliegt (WAXS), weshalb die Ausbildung von stäbchenförmigen, elongierten Strukturen nur durch Stapelung von hexagonalen Phasen plausibel erscheint.

Schneidet man entlang der (002) Ebene, welche durch Anwesenheit von **PBuOxAc1** im Wachstum gehindert ist, führt dies zu einer auf alle Flächen bezogenen Zunahme des Hexagons (Abb. 55). Die Größen- und Tiefenzunahme des Hexagons äußerst sich in einer stärkeren Intensität des (100) Peaks, was in den entsprechenden WAXS-Messungen erfasst wurde.

7. Carboxylfunktionalisierte Poly(2-oxazoline): Anwendung in der biomimetischen Mineralisation

In der biomimetischen Mineralisation, einem Teilgebiet der Bionik, wird versucht anorganisch-organische Verbundmaterialien (Biomineralien) mit ihren herausragenden Eigenschaften, wie z.B. mechanische Stabilität, magnetisches Verhalten oder besondere optische Funktionen, in vereinfachter Form zu kopieren.[157] Damit ist dieses Forschungsgebiet auch für industrielle Prozesse relevant, weil Biopolymere die Mineralisation katalysieren, womit interessante Verbindungen, deren Herstellung sonst nur unter enormen energetischen Aufwand gelingt, z.B. Rutil TiO_2, nun unter Umgebungsbedingungen möglich ist.[158] Hierbei wirken lösliche Makromoleküle, die spezifische Wechselwirkungen zwischen der organisch-anorganischen Grenzfläche aufbauen, als lösliche Matrix und wirken somit kristallisationskontrollierend. Neben Grenzflächeneffekten spielen dabei auch Bulkprozesse eine Rolle.[159] Generell gilt, dass für die Ionenbindung und das Nukleuswachstum an der Grenzfläche stereochemische Anforderungen sowie Gittergeometrien, Ladungsverteilungen, Hydratisierungen und Oberflächenrelaxationen eine Rolle spielen.[160] Sind die anorganische und die organische Oberfläche miteinander kompatibel bzw. können spezifische Wechselwirkungen (z.B. Metall-Ionen-Bindungen) aufgebaut werden, so kann letztere die Aktivierungsenergie der Nukleierung herabsetzten.[160] Synthetische Polymere mit funktionellen Gruppen (-COOH, -SO_3H) wurden bereits in der Literatur als effektive Additive beschrieben.[12, 161]

$CaCO_3$ gilt als das wichtigste Mineral in der Natur und Industrie, wo es z.B. als Pigment oder Füllstoff Einsatz findet. Es besitzt drei kristallwasserfreie Polymorphe mit charakteristischen Morphologien: Kalzit (Rhomboeder), Aragonit (Nadeln) und Vaterit (polykristalline Kugeln). Daneben existiert noch amorphes $CaCO_3$ sowie kristallines Calciumcarbonatmono- und -hexahydrat.[12] Letztere sind metastabil und nur unter bestimmten Bedingungen existent. Die Steuerung der Modifikation kann durch die Kristallisationsbedingungen erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig das carboxylmodifizierte Poly(2-oxazolin)-Homopolymer **PBuOxAc2** zur Mineralisation von $CaCO_3$ in Zusammenarbeit mit Shaofeng Chen getestet. Die Kristallisation bei verschiedenen pH- Werten erfolgte mit der Gasdiffusionsmethode. Hierfür wurden zu Beginn die pH-Werte der Polymerlösungen auf 5.3 bzw. 2.5 eingestellt, wobei letztere Lösung trüb wurde.

Die erhaltenen Kristalle wurden nach phänomenologischen Gesichtspunkten mittels WAXS-Messungen und Rasterelektronenmikroskopie studiert.

Abbildung 56 zeigt die Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme der entstandenen $CaCO_3$-Kristalle, die durch die Anwesenheit des Homopolymers **PBuOxAc2** bei einem pH-Wert von 2.5 (Ausgangswert) nukleiert wurden. Es handelt sich hierbei um polydisperse runde Kugeln bzw. vereinzelt ovale Objekte im Größenbereich von 4 µm, die aus plättchenartigen, nicht einheitlichen Primärkristallen (Größenbereich ~ 50 nm) aufgebaut sind. Die erhaltene Morphologie kann dem Polymorph Vaterit zugeordnet werden, was WAXS-Messungen belegen (siehe Anhang 9.5.2.).

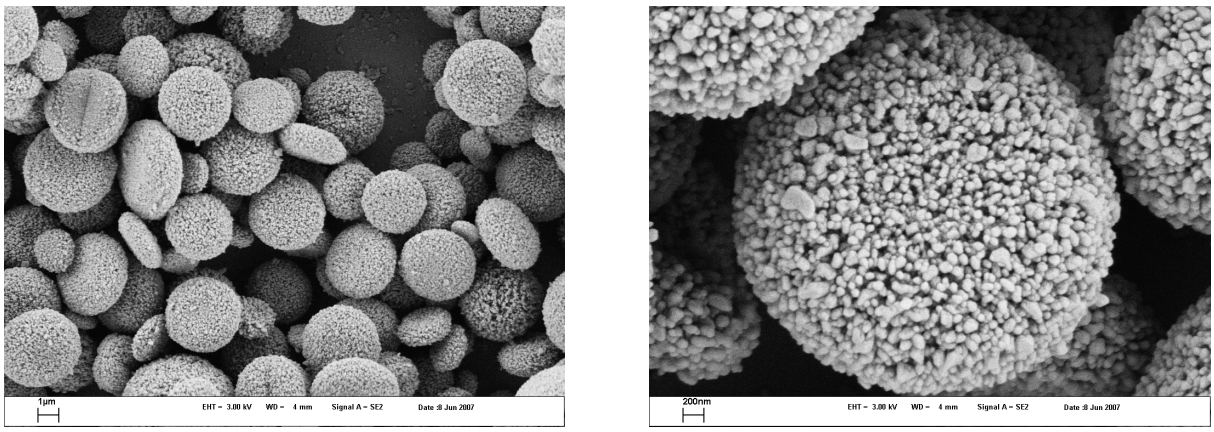


***Abb. 56**: $CaCO_3$-Kristalle mit einer Vaterit Morphologie, abgebildet mit verschiedenen Vergrößerungen.*

Die Mineralisation von $CaCO_3$ in Anwesenheit einer Lösung von **PBuOxAc2** bei pH = 5.3 führte zu $CaCO_3$ Kristallen im Größenbereich von 3-5 µm, die aus parallel liegenden, hochgradig ausgerichteten Schichtstrukturen mit einer Gesamtdicke im Bereich von 0.5-2 µm aufgebaut sind (Abb. 57, rechts).

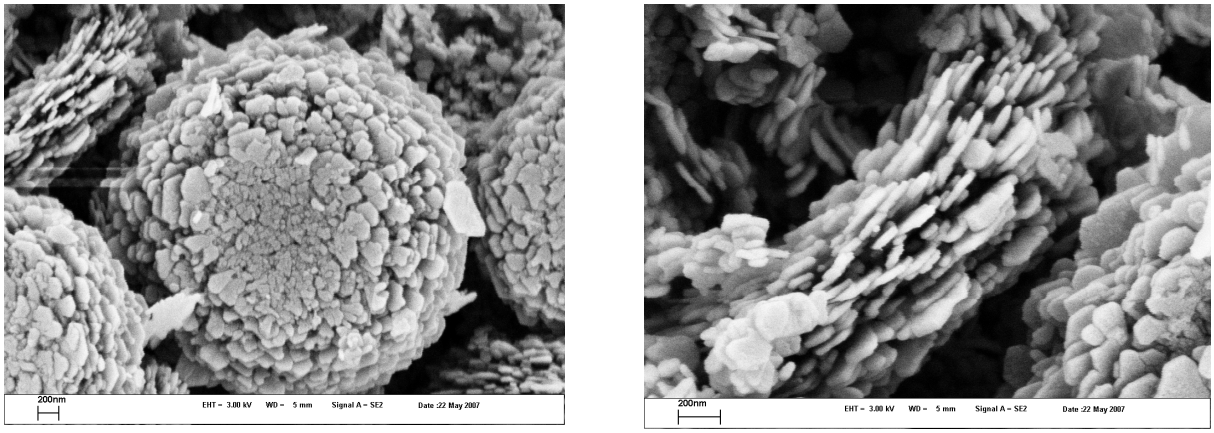


***Abb. 57**: $CaCO_3$-Kristalle mit einer Ikait Morphologie, abgebildet mit verschiedenen Vergrößerungen.*

Zur weiteren Aufklärung der gebildeten Morphologie wurden WAXS-Messungen an den $CaCO_3$-Kristallen durchgeführt. Es wird deutlich, dass die $CaCO_3$-Kristalle, welche durch Anwesenheit von dem Polymer **PBuOxAc2** mineralisiert wurden, nur drei intensitätsreiche Peaks ($2\theta = 37.7°$, 43.9°, 64.0°) im Röntgendiffraktogramm aufweisen (Abb. 58), weshalb von drei wesentlichen Orientierungsrichtungen der Kristalle ausgegangen werden könnte. Das erhaltene Diffraktogramm wurde mit Referenzdaten aus einer Datenbank für Aragonit, Vaterit, Kalzit sowie Calciumcarbonatmonohydrat und –hexahydrat verglichen. Dabei wird deutlich, dass die gefundenen Hauptpeaks am bestem mit den Peaks des Calciumcarbonathexahydrat Polymorphs zur Deckung gebraucht werden können (Abb. 58). Bei den studierten Kristallen ist jedoch die Anzahl an Peaks im Vergleich zu Referenzdaten der Kristallstruktur von Ikait (Simulation, MS Modelling) deutlich reduziert. Weiterhin fällt auf, dass einige Peaks verschwunden sind, wohingegen andere an Intensität zugenommen haben ($2\theta = 37.7°$, 64.0°) bzw. neue Peaks ($2\theta = 43.9°$). Aus diesem Grund könnte davon ausgegangen werden, dass durch Anwesenheit des Polymers die Ausrichtung anderer Kristallebenen erfolgt. Ferner kann die Bildung von $Ca(OH)_2$ ausgeschlossen werden, da dieses in Gegenwart von Carbonat direkt carbonisiert. Auf Basis von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen und ersten WAXS-Messungen mit Negativausschluss-Auswertung kann somit das Auftreten von hochgeordneten, parallel liegenden Kristalle, das Vorliegen der Ikait Modifikation aus phänomenologischer Sicht bestätigen.

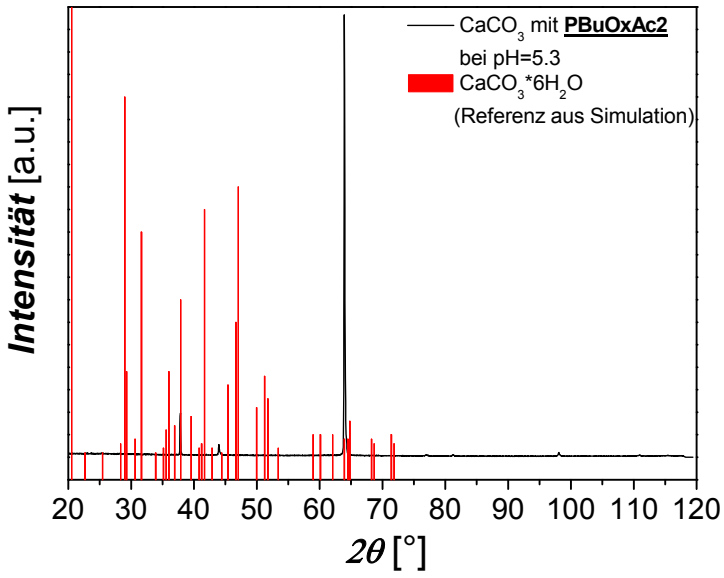


***Abb. 58**: Röntgendiffraktogramm von $CaCO_3$-Kristallen, (mineralisiert mit **PBuOxAc2** bei pH = 5.3 im Vergleich zu einem Referenzspektrum von $CaCO_3$*$6H_2O$ (Ikait Modifikation aus Simulationen)).*

Das Mineral Ikait gilt als metastabile Form des $CaCO_3$ und kann u.a. im Labor nur bei hohen Drücken (>5 kbar) bei Raumtemperatur stabilisiert werden.[162] Gruppen um Marland et *al*. und Brooks et *al.* fanden heraus, dass die Anwesenheit von Calcium- und Carbonationen, die Umgebung von kaltem Wasser sowie die Anwesenheit eines Calcitnukleierungsinhibitors (Verhindert die bevorzugte Bildung von Calcit) die Bildung von $CaCO_3*6H_2O$ (Ikait) begünstigt. Natürliche Ikaitvorkommen findet man im Ikka Fjord nahe Ivituut in Grönland.
Nun stellt sich die Frage, wie diese metastabile, aber auch wasserreichste Form des $CaCO_3$ im Labor über mehrere Monate stabilisiert werden kann, obwohl sie in der Literatur als metastabil beschrieben wird. Eine mögliche Erklärung kann das verwendete carboxylgruppenhaltige Poly(2-oxazolin) liefern, welches sehr stark hygroskopisch ist und damit Wasser stark bindet. Eine erste mögliche Erklärung unter Einbezug dieses Gesichtspunkts wäre daher, dass das Polymer die nötigen Wassermengen mitbringt, wenn es an der Oberfläche des anorganischen Materials anbindet und somit die Ausbildung einer wasserreichen $CaCO_3$-Phase unterstützt. Die detaillierte Aufklärung der zugrunde liegenden Wirkungsweise des Polymers sowie des genauen Ablaufs der Mineralisierungsmechanismus benötigt weitere Untersuchungen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Funktionalisierte Poly(2-oxazoline) als neue Materialien stellen sowohl unter strukturellen Gesichtspunkten als auch im Hinblick auf potentielle Anwendungen eine interessante Polymerklasse dar. Die Ausbildung von hierarchischen Strukturen mit Poly(2-oxazolinen) über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ist hierbei ein bisher nicht beobachteter Aspekt. Über einen bioinspirierten Ansatz sollten gezielt funktionelle Gruppen, die für einen hierarchischen Aufbau, z.B. in Proteinen, verantwortlich sind, in vereinfachter Weise auf die synthetische Substanzklasse der Poly(2-oxazline) übertragen werden.

Somit beinhaltet der erste Teil der vorliegenden Arbeit die modulare Synthese von funktionalisierten Poly(2-oxazolinen) mit relevanten Bausteinen, die in der Lage sind, hierarchische Strukturen über intermolekulare Wechselwirkungen aufzubauen. Durch eine dreistufige Synthesestrategie, von der Monomersynthese über die Herstellung von funktionellen Präpolymeren zur Einführung funktioneller Gruppen über radikalische Addition von Thiolen an Doppelbindungen, konnte ein effektiver Weg zur Herstellung der gewünschten Hybride entwickelt werden.

Ausgehend von der Synthese des rationell entwickelten Monomers 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin, konnten wohl definierte Homopolymere über eine kationische ringöffnende Polymerisation initiiert durch Methyltriflat in Acetonitril erhalten werden. Die dabei durchgeführten kinetischen Untersuchungen bestätigten den „lebenden“/kontrollierten Charakter dieser Polymerisation. Abhängig von der Reaktionsdauer (24- 72 h) wurden Molekulargewichte der Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Präpolymere im Bereich von 2700 bis 16000 g/mol, engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n \leq 1.2$) unter Beibehaltung der endständigen Doppelbindung in der Seitenkette synthetisiert. Die Charakterisierung der Polymere erfolgte durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie in Kombination mit Analytischer Ultrazentrifugation und GPC. Darüber hinaus wurden sequentielle Polymerisationen sowie eine Copolymerisation mit 2-Ethyl-2-oxazolin durchgeführt. Die Studie der Reaktivitäten von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin und 2-Ethyl-2-oxazolin während einer Copolymerisation und der sich daraus ergebenden Zusammensetzung des Copolymers beruhte auf kinetischen Untersuchungen. Hieraus konnte die erhöhte Reaktivität von 2-Ethyl-2-oxazolin gegenüber 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin ermittelt werden, sodass von einem Gradientencopolymer auszugehen ist. Mittels sequentieller Polymerisation wurden zwei Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-*block*-poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Blockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung als Präpolymere erhalten.

Neben Estergruppen zur Studie als Modellsystem wurden Glucose-, 1,2,-Diol- und Carboxylgruppen durch die radikalische Addition von den entsprechenden ω-funktionalisierten Thiolen an die vorhandenen endständigen Doppelbindungen addiert. Die hierfür benötigten Radikale wurden *in situ* durch UV-Strahlung erzeugt, wobei das molare Verhältnis von terminaler Doppelbindung zu verwendetem Mercaptan 1:1.2-1.5 betrug. Im Gegensatz zu Literaturbeispielen konnten durch rationales Design der Präpolymere nebenreaktionsfrei quantitativ in anti-Markownikow Position funktionalisierte Poly(2-oxazoline) gewonnen werden. Aufgrund der hohen Effizienz, dem Ausbleiben von Nebenreaktionen, der Toleranz gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen, der einfachen Aufarbeitung der resultierenden Polymere sowie der milden Bedingungen kann die entwickelte Thiol-En-Reaktion als „Click"-Reaktion bezeichnet werden. Insgesamt lag der Fokus auf der Einführung von hydroxylgruppenhaltigen Seitenketten und damit Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen. Die tertiären Amidgruppen am Poly(2-oxazolin)-Rückgrat fungieren als Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die glucose- und diolfunktionalisierten Poly(2-oxazoline) hinsichtlich ihres Aggregationsverhaltens in Wasser mittels verschiedenster Methoden wie Rasterkraftmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung, Circulardichroismus und 2D-NMR studiert. Bereits die jeweiligen Homopolymere mit Glucose- oder Diolfunktionen in der Seitenkette bildeten aufgrund von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen supramolekulare tubuläre Nanofasern aus. Durch Einsatz verschiedener analytischer Methoden konnte die innere Struktur der Nanoröhren beschreiben und ein dazu gehöriges Modell aufgestellt werden. Es wird angenommen dass, die Röhrenwand aus interdigitierenden Polymerketten die zu einer Schichtstruktur gewachsen sind aufgebaut ist. Anschließend biegen sich die Schichten und schließen sich, womit eine parallele Ausrichtung der Polymerrückgrat- zur Faserachse vorliegt. Dieses hierarchische Aufbaumotiv wurde in bereits publizierten Nanoröhrensystemen noch nicht beobachtet. Gegensätzlich zum Aufbau von β-Faltblättern bei peptidischen Strukturen ist auch, dass hier die Seitenketten direkt in den Strukturbildungsprozess involviert sind. Daneben wurde eine Koexistenz von vesikulären Objekten beobachtet.

Im Fall der glucose- und diolmodifizierten Blockcopolymere mit Poly(2-ethyl-2-oxazolin) als zweites Segment konnten neben sphärischen Objekten ebenfalls tubuläre Aggregate gefunden werden. Prinzipiell wird von einem Bildungsmechanismus analog zu der Strukturbildung der Homopolymere ausgegangen, wobei hier deutlich dickere Faserwände als bei den Homopolymeren beobachtet wurden.

Es ist daher anzunehmen, dass der Poly(2-ethyl-oxazolin)-Block aus entropischen Gründen von der interdigitierenden Struktur des funktionalisierten Blocks „absteht“, woraus eine dickere Faserwand resultiert.

Bereits während der Studie des Aggregationsverhaltens der funktionalisierten Poly(2-oxazoline) wurde die starke Wechselwirkung mit Wasser deutlich, weshalb sie als potentielle, synthetische „antifreeze additives“ dienen könnten. Deshalb wurden oligomere glucose-, diol- und carboxylfunktionalisierte Homopolymere sowie die entsprechenden statistischen Copolymere als auch ein Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Homopolymer als Referenz im Hinblick auf das Kristallisationsverhalten von Wasser hauptsächlich mit WAXS, DSC und Lichtmikroskopie untersucht. Simulationen konnten die gefundenen Ergebnisse untermauern. Alle Polymere besitzen eine ausgeprägte Tendenz zur Nukleierung von Wasser und führen daher zu signifikanten Änderungen der Eismorphologie. Es wurde ferner herausgefunden, dass neben den eingeführten Hydroxylgruppen die tertiäre Amidgruppe am Polymerrückgrat großen Einfluss auf die Strukturierung von Eis ausübt. Das carboxylfunktionalisierte Homopolymer zeigte eine ausgeprägte Wirkung in Bezug auf das Kristallisationsverhalten von Wasser, was auf seine extreme Fähigkeit zur Wechselwirkung mit Wasser zurückzuführen sein könnte.

Letzteres Polymer wurde daher auch als Additiv zur biomimetischen Mineralisation von $CaCO_3$ eingesetzt und nach phänomenologischen Gesichtspunkten mit SEM und WAXS untersucht. Abhängig vom eingestellten pH-Wert wurden die zwei Kristallmodifikationen Vaterit und Ikait, erhalten. Bei dem Polymorph Ikait ($CaCO_3$*$6H_2O$) handelt es sich um eine nur unter extremen Bedingungen stabile Form. Jedoch durch die Anwesenheit des carboxylfunktionalisierten Poly(2-oxazolins) ist diese äußerst seltene und schwer zugängliche Modifikation bei Raumtemperatur über einige Monate im Labor stabil.

Die große Bandbreite der entwickelten modularen Synthese, die durch Kombination mit anderen 2-Oxazolin-Monomeren bzw. funktionellen Mercaptanen (z.B. chirale Verbindungen) erweitert und darüber hinaus auch auf andere Systeme übertragen werden kann, eröffnet neue Wege der Polymermodifizierung.

Das große Potential der hergestellten funktionalisierten Poly(2-oxazoline) bietet noch viele weitere Möglichkeiten bzw. Ansatzpunkte zur Studie des Aggregationsverhaltens. Hierfür wären Experimente zur Studie der Dynamik des Systems sinnvoll, um den Aggregationsprozess zu kontrollieren. Des Weiteren würden Untersuchungen im Hinblick auf zusätzlich wirkende intermolekulare Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zum Verständnis der Systeme beitragen.

Zur vollständigen Aufklärung der vorliegenden Aggregate bei den Glykopolyamid- und Dihydroxypolyamid-Blockcopolymere könnten Kontrastexperimente oder Neutronenstreuexperimente mit deuteriertem Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Block herangezogen werden.
Im Hinblick auf die Mineralisation von $CaCO_3$ in Anwesenheit des carboxylfunktionalisierten Poly(2-oxazolins) bieten die phänomenologischen Betrachtungen die Grundlage zur Studie des Kristallisationsmechanismus.

9. Anhang

9.1. Experimenteller Teil

9.1.1. Verwendete Geräte

^{1}H und ^{13}C NMR Spektroskopie Messungen wurden mit einem Bruker DPX-400 Spektrometer durchgeführt (^{1}H NMR: 400.1°MHz) und (^{13}C NMR: 100.4°MHz). Als Lösemittel wurden $CDCl_3$, DMSO-d_6 und D_2O verwendet. Dabei erfolgte eine Kalibrierung der Signale auf δ°=°7.26 (77.0°ppm) für $CDCl_3$, 2.50 (39.5°ppm) für DMSO-d_6, 4.79 ppm für D_2O und 8.00 ppm für DMF-d_7.

2D-NMR Spektroskopie (Universität Potsdam, Kooperation mit Dr. Matthias Heydenreich) wurde an einem Bruker Avance 500 mit 48 Scans und einer Mischzeit von 150 bzw. 600 ms ausgeführt. Zur Aufnahme und Verarbeitung/Auswertung wurde eine Standardsoftware von Bruker verwendet.

FT-IR Spektroskopie wurde mit einem BioRad 6000 FTIR Spektrometer mit Single Reflection Diamond ATR ausgeführt.

Gas Chromatographie–Massenspektrometrie (GC-MS) wurde auf einem Agilent Technologies GC 6890N Series mit einem Massendetektor 5975 durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei Raumtemperatur mit THF als Eluent und einem Fluss von 1.0 ml/min durchgeführt. Die Probenpräperation hierfür beinhaltet das Lösen einer ~0.15 Gew.-% Polymerlösung in THF über Nacht und anschließendes Filtern mit einem 0.45 µm Filter. Das injizierte Volume betrug 100 µl. Der verwendete Säulensatz besteht aus drei Säulen mit 300 x 8 mm MZ-SD*plus* (kugelförmige Polystyrolpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 5 µm). Das Säulenmaterial besitzt Porositäten von 10^3, 10^5, 10^6 Å. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolstandards herangezogen. Als Detektoren wurden ein Brechungsindexdetektor (RI) sowie ein UV Detektor verwendet.

Ebenfalls wurde eine GPC mit NMP als Eluent und 0.5 Gew.-% LiBr bei 70 °C zur Charakterisierung verwendet. Bei dieser Anlage wurde ein Säulenset von zwei 300 x 8 mm PSS GRAM (kugelförmige Polyesterpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 7 µm) Säulen mit Porositäten von 10^2 und 10^3 Å eingesetzt. Es wurden jeweils ~0.15 Gew.-%

Polymerlösungen über Nacht gerührt und anschließend durch einen 0.45 μm Filter gefiltert, bevor 100 μl dieser Lösung injiziert wurden.

Die Kalibrierung erfolgte durch Polystyrolstandards. Als Detektoren wurden ein Brechungsindexdetektor (RI) sowie ein UV Detektor verwendet.

Des Weiteren wurden GPC Messungen mit Wasser als Eluent und 0.1 N $NaNO_3$ bei RT zur Charakterisierung verwendet. Bei dieser Anlage wurde ein Säulenset PL-aquagel-30 und PL-aquagel-40 300 x 7.5 mm (kugelförmige Polymerpartikel mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche sowie einem durchschnittlichen Durchmesser von 8 μm) Säulen mit Porositäten von 10^2 und 10^3 Å eingesetzt. Es wurden jeweils ~0.15 Gew.-% Polymerlösungen gelöst, durch einen 0.45 μm Filter gefiltert, bevor 100 μl dieser Lösung injiziert wurden. Zur Kalibrierung wurden Polyacrylsäurestandards verwendet. Als Detektoren wurden ein Brechungsindexdetektor (RI) (Optilab- Interferometic Refraktometer, Wyatt Technologie) sowie ein UV Detektor (UV-Detektor 2000) verwendet.

Ferner wurden GPC Untersuchungen am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Fachbereich Native Polymere in Kooperation mit Frau Dr. Sylvia Radosta, auf einer Anlage mit DMSO und 0.09 M $NaNO_3$ bei 70 °C durchgeführt. Bei dieser Anlage wurde ein SUPREMA Säulenset S 3000 (10^8-10^6 Å), S 1000 ($2*10^6$-$5*10^4$ Å), S 100 (10^5-10^3Å) (300 x 8 mm (Polyhydroxy-etyhlmethacrylat Copolymer Netzwerk) eingesetzt. Es wurden jeweils ~0.15 Gew.-% Polymerlösungen gelöst und anschließend durch einen 0.45 μm Filter gefiltert, bevor 500 μl dieser Lösung injiziert wurden. Die Kalibrierung erfolgte durch Pullulan Standards. Als Brechungsindexdetektor (RI) wurde ein DRI Detektor 2414 von Waters eingesetzt. Des Weiteren, wurden die Molekulargewichte mit einem Lichtstreudetektor (MALLS) bestimmt (He-Ne Laser: 658 nm, K5 Fluss durch Zelle, Detektor: Dawn-HELEOS (Wyatt Technologie Inc., Santa Barbara, USA)).

Analytische Ultrazentrifugation (AUZ) wurde mit einer Optima XL-I Ultrazentrifuge (Beckmann-Coulter, Palo Alto, CA) durchgeführt. Zur Detektion wurde ein Rayleigh Interferenz Optik System verwendet. Die Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente wurden mit einer 0.19 Gew.-% Polymerlösung in Methanol bei einer Rotorgeschwindigkeit von 60000 U/min bei 25 °C durchgeführt. Zur Datenanalyse wurde ein SEDFIT Software Paket (Peter Schuck, Bethesta, USA)[87] verwendet, um die diffusionskorrigierten Sedimentationskoeffizienten Verteilungen (c(s)) und die Molmassenverteilungen (c(M)) zu berechnen. Die Gleichgewichtsexperimente für ausgewählte Polymerproben (Lösung in Methanol) wurden bei drei verschiedenen Geschwindigkeiten (20000-60000K U/min) und

fünf bis sieben Konzentrationen (0.13-5.1 Gew.-%) durchgeführt. Zur Datenanalyse wurde das Programm MSTAR (Kristian Schilling, Nanolytics, Germany)[163].

Dichtemessungen wurden mit einem Dichtemeter DMA5000 (Anton Paar, Graz, Österreich) bei Raumtemperatur sowie Temperaturabhängig durchgeführt.

Differentialkalometrie (DSC) zur Bestimmung des Glasübergangs und der Kristallisations- bzw. Schmelztemperaturen wurde mit einer Netzsch DSC 204 Phoenix® ausgeführt. Alle Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasübergänge wurden aus der zweiten Heizkurve eines Temperaturprogramms mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min bestimmt. Kristallisationsexperimente von additiviertem Wasser wurden mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA) zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur wurde an einer Netzsch TG 209 F1 Iris mit 20 K/min unter Stickstoff durchgeführt.

Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) wurde mit einem ENRAF, Nonius, FR 590 Aufbau durchgeführt. Der kühlbare und unter Argonatmosphäre stehende Metallprobenhalter war mit einem Temperaturregler (Paar Physica TCU 100) und einer LCN Stickstoffansaugeinheit (Anton Paar, Schweiz) verbunden. Es wurden ca. 0.3 ml von jeweils 4.0 Gew.-%igen Lösungen verschiedener Polymere in Bidestwasser mit 2 °C/min auf -20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur für 1.5 h getempert, bevor die Messung gestartet wurde.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurde an einem „Nanostar“ Aufbau von Bruker AXS, ausgestattet mit einer CuK_{α}-Röntgenquelle und einer Punktkollimation in Kooperation mit Prof. Dr. Bernd Smarsly durchgeführt. Der Abstand zwischen der Kapillare mit einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, und dem 2D-Detektor betrug 105 cm. Die erhaltenen 2D-Streubilder wurden in 1D radiale mittlere Streuintensitäten umgewandelt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS) zur Bestimmung der LCST wurde mit einer Goniometer mit festem Streuwinkel ($\theta = 90$ °) durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden jeweils durch eine 5 mm und einen 0.7 mm Filter in eine Küvette gefiltert, die dann auf die Ausgangtemperatur von 25 °C gebracht wurde. Für die Untersuchung wurde ein Programm gewählt, bei welchem nach Erreichen der gewünschten Temperatur zunächst 3 min gewartet, bevor in Schritten von 0.5 °C die Temperatur erhöht wurde. Pro Temperatur wurden jeweils 3 Messungen von jeweils 3 min Messdauer durchgeführt.

Lichtmikroskopie zur Untersuchung der Kristallisation von Wasser wurde an einem digitalen Lichtmikroskop von Keyence, VHX-100, verbunden mit einem kühlbaren Probenhalter (THMS 600, Kühlvorrichtung: Linkam TP94, TH, Raczek Analysentechnik GmbH) durchgeführt. Hierfür wurden jeweils ca. 0.3 ml einer 4 Gew.-% Polymerlösung in den

Probenhalter gefüllt und die Lösung mit 1 °C/min von Raumtemperatur auf -20 °C abgekühlt. Zum Einstellen des Gleichgewichtszustands wurde das entstandene Eis für 2 h bei -20°C getempert.

Rasterkraftmikroskopie (SFM) wurde an eine Nanoscope Multimode IIIa Mikroskop (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA) bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum Abtasten der Proben wurden Silizium Cantilever mit einer Kraftkonstante k = 42 N/m (Nanoworld, Schweiz) eingesetzt. Die Oberfläche wurde mit einer Resonanzfrequenz von 200-300 kHz in sog. „Tapping mode“ abgetastet. Die zu untersuchende Probe wurde bei 3000 U/min auf den Silizium-Wafer aufgeschleudert.

Rasterkraftelektronenmikroskopie (SEM) wurde an einem GEMINI LEO 1550 Mikroskop bei einer Spannung von 3 kV durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Abbildung von gefriergeätzten Proben wurde an einem Zeiss EM 902 bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV an der Universität Potsdam von Frau Dr. Brigitte Tiersch durchgeführt. Die Präparation der gefriergeätzten Proben erfolgte an einem Balzers BAF 400 Aufbau. Hierfür wurden wässrige Polymerlösungen auf ein Gold/Palladium Grid aufgebracht und durch Tauchen in flüssiges, mit Stickstoff gekühltes Propan schock gefroren. Nach einer Gefrierätzung für 45 s bei -100 °C wurde die Oberfläche schrittweise mit Platin in einem Winkel von 45 ° und mit Kohlenstoff in einem Winkel von 90 °bedampft. Die erhaltenen Replikas wurden mit Schwefelsäure gereinigt, mit dest. Wasser abgespült und auf ein unbeschichtetes Kupfernetz aufgebracht.

Polarimetrie (Universität Potsdam) zur Bestimmung der optischen Drehung wurde an einem Jasco, P-1020 Polarimeter mit einer Na-Lampe ($\lambda = 589$ nm) an Lösungen mit einer Konzentration von 1 Gew.-% bei Raumtemperatur ausgeführt. Die erhaltenen Drehwerte wurden aus 16 Einzelmessungen gemittelt.

Circulardichroismus zur Charakterisierung von Überstrukturen wurde an einem Spektrometer J 715 der Firma Jasco durchgeführt. Dazu wurde eine wässrige Polymerlösung bei einer Konzentration von 0.07 Gew.-% (Homopolymere) in einer Quarzküvette mit einer Stärke von 0.5 mm bei Raumtemperatur vermessen. Für jede Messung wurden 10 Messungen akkumuliert und anschließend um das Spektrum des reinen Lösungsmittels korrigiert.

9.1.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Alle verwendeten Lösemittel und Chemikalien wurden von verschiedenen Herstellern bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, außer es wird darauf hingewiesen.
Aldrich: 2-Chlorethylamin Hydrochlorid (99%), *N*-Hydroxysuccinimid (98%), 3-Mercaptoethanol (99%), Methyl-3-mercaptopropionat (98%), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (97%), 3-Mercaptopropionsäure (99%), Methyltriflat (99%) wurde über CaH_2 getrocknet und abdestilliert, $CaCl_2$ (99%), $(NH_4)_2CO_3$ (99%). Alfa Aesar: 4-Pentensäure (98%). Iris Biotech: 1-(3-Dimethylpropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDAC, 99.4%). Fluka-Riedel-deHaën: Dichlormethan (>99.9%), Diethylether (>99.5%), Methanol (>99.9%, trocken, über Molekularsieb), Tetrahydrofuran (THF, p.a.), 3-Mercapto-1,2-propandiol (90+%). Fluorochem Limited: 1H,1H,2H,2H-Perfluroctanthiol (99%). Glycon Biochemicals: 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (>99%) . Merck: Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und abdestilliert (>99.9%). Deutero GmbH: DMF-d_7, DMSO-d_6, D_2O, $CDCl_3$, CD_3OD.

9.1.3. Experimentelle Vorschriften

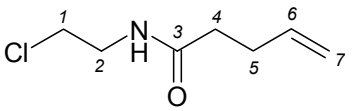
9.1.3.1. Synthese des Monomers 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin

Die ersten beiden Schritte der Monomersynthese wurden in Anlehnung zu einer von Binder *et al*. beschriebenen Synthese durchgeführt.[116]
a.) Synthese von N-Succinimidyl-4-pentensäureester (**1**)
Zu einer Lösung von 16,0g (159.68 mmol) 4-Pentensäure in 800 ml trockenem Dichlormethan wurden 29.39 g (254.94 mmol) N-Hydroxysuccinimid und 36.68 g (191.62 mmol) 1-(3-Dimethylpropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDAC) gegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen am Vakuum, wurde der erhaltene Rückstand in einer Mischung aus Diethylether/ VE-Wasser (3/1 v/v) gelöst und fünfmal gegen eine Mischung aus Diethylether/ VE-Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum eingeengt unter Erhalt eines weißen Feststoffs (Ausbeute: 27.72 g (88%)). Dieser Feststoff wurde sofort für den nächsten Syntheseschritt b.) zu (**2**) umgesetzt.

b.) Synthese von N-(2-Chlorethyl)-4-pentenamid (**2**)

Im nächsten Schritt wurden 27.72 g (140.58 mmol) N-Succinimidyl-4-pentensäureester (**1**) in 700 ml trockenem Dichlormethan gelöst und tropfenweise unter heftigem Rühren zu einer Lösung aus 32.61 g (281.16 mmol) 2-Chloroethylamin Hydrochlorid und 11.25g (281.16 mmol) NaOH in 300 ml VE-Wasser zugegeben. Die entstehende Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit VE-Wasser (ca. 200 ml) ausgeschüttelt. Die erhaltenen organischen Phasen wurden vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und ein gelbes Öl erhalten (19.94 g, 88 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 2.27-2.38 (m, 4H, 4+5), 3.58 (bs, 4H, 1+2), 4.98-5.08 (m, 2H, 7), 5.77-5.84 (m, 1H, 6) 6.16 (bs, 1H, NH)

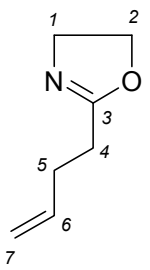


^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 29.61 (5), 35.77 (4), 41.30 (2), 44.11 (1), 115.84 (7), 136.93 (6), 172.74 (3)

c.) Synthese von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (**3**)

In einem ausgeheizten Schlenck-Kolben wurden 15.0 g (92.88 mmol) N-(2-Chlorethyl)-4-pentenamid (**2**) in 50 ml trockenem Methanol vorgelegt. Anschließend wurden 5.21 g (92.88 mmol) KOH in 50 ml trockenem Methanol gelöst und 10 min mit Argon entgast bevor eine tropfenweise Zugabe der Lösung unter Schutzgas erfolgte. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 70 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Bereits nach einer Dauer von einer Stunde konnte ein Niederschlag vom entstandenen KCl beobachtet werden. Nach 12 h Reaktionsdauer wurde die Reaktion beendet, indem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das entstandene Salz wurde mittels eines Papierfilters abgetrennt und die resultierende gelbe klare Lösung einrotiert. Dabei kommt es zur erneuten Salzbildung, weswegen die Lösung mit einem Spritzenfilter (0.45 µm) erneut gefiltert wurde. Die erhaltene klare Lösung wurde fraktioniert destilliert bei einem Druck von 20 mbar (wobei eine farblose Flüssigkeit bei 67 °C erhalten wurde (Ausbeute: 6.2 g, 53%). Die klare Flüssigkeit zeichnet sich durch den typischen Oxazolingeruch aus. Die Reinheit des Monomers wurde mittels GC-MS bestimmt und beträgt 99+%.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 2.32 (s, 4H, 4+5), 3.72 (t, 2H, ^{3}J = 9.4 Hz, 1), 4.19 (t, 2H, ^{3}J = 9.4 Hz, 2), 4.99-5.11 (m, 2H, 7) 5.83- 5.90 (m, 1H, 6)



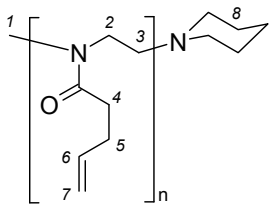
^{13}C-NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 27.50 (5), 30.03 (4), 54.50 (1), 67.35 (2), 115.51 (7), 137.04 (6), 168.05 (3)

MS: m/z = 125 ($M^{+\bullet}$, relative Intensität: 16%), 124 (100%), 97 (23%), 69 (47%), 54 (30%).

9.1.3.2. Synthese und Charakterisierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolinen)

In einem ausgeheiztem Schlenck-Kolben, verbunden mit einer Hochvakuumlinie, wurden 2.60 g (20.77 mmol) 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (**3**) in 7.4 ml Acetonitril unter Schutzgas Atmosphäre gelöst. Nach Zugabe von 0.076 ml (0.6928 mmol) Methyltrifluorsulfonsäureester (Methyltriflat) wurde die Reaktionsmischung bei 70 °C für 24 h gerührt. Zum Abbruch der Polymerisation wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, 0.1 ml (2.0784 mmol) Piperidin dazugegeben und die Reaktion weitere 5 h bei 70 °C gerührt, um einen vollständigen Abbruch zu gewährleisten. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das erhaltene Polymer mittels Dialyse (MWCO = 1000 g/mol) in Methanol für zwei Tage gereinigt. Anschließend wurde das Polymer aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 1.805 g, 69%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.09-1.42 (m, 6H, 8), 2.06 (m, 4H, 8), 2.34-2.43 (m, 4H, 4+5), 2.95-3.01 (m, 3H, 1), 3.44 (bs, 4H, 2+3), 4.98-5.06 (m, 2H, 7), 5.80-5.81 (m, 1H, 6)



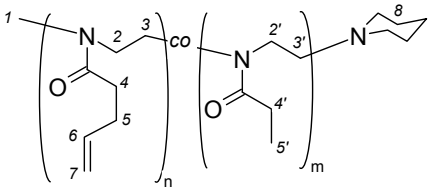
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 24.2, 26.0, 29.3, 32.1, 32.3, 43.7-47.4, 55.3, 115.6, 137.3, 172.5, 173.0.

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3076 (=CH_2 str), 2919 (C-H str), 1631 (C=O str, amide I), 1414 (CH_2-CO).

9.1.3.3. Synthese und Charakterisierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin-*co*-Poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Zur Copolymerisation wurden 1.28 g (0.010 mol) von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin und 2.66 g (0.031 mol) von 2-Ethyl-2-oxazolin in 10 ml trockenem Acetonitril (frisch destilliert über CaH_2) in einem Schlenck-Kolben unter trockener Argonatmosphäre an einer Hochvakuumlinie vorgelegt, bevor 0.098 ml (0.89 mmol) des Initiators Methyltriflat unter starken Rühren zugegeben wurden. Die Lösung wurde für 24 h bei 70 °C gerührt, bevor der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Anschließend wurden 0.26 ml (2.68 mmol) Piperidin bei Raumtemperatur zugegeben und der Ansatz erneut bei 70 °C für 5 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abrotiert und das entstandene Polymer in VE-Wasser gelöst und zwei Tage gegen VE-Wasser dialysiert (MWCO: 1000 g/mol). Nach Einengen im Vakuum wurde das Copolymer gefriergetrocknet (Ausbeute: 2.0 g, 77%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.09 (bm, 3H, 5'), 1.36-1.42 (m, 6H, 8), 2.06 (m, 4H, 8), 2.36 (m, 6H, 4+5+4'), 2.94-3.00 (m, 3H, 1), 3.43 (bs, 8H 2+3+2'+3'), 4.97-5.05 (m, 1H, 7), 5.79-5.81(m, 2H, 6).

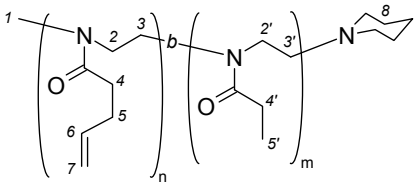


FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3078 (=CH_2 str), 2938 (C-H str), 1629(C=O str, amide I), 1419 (CH_2-CO).

9.1.3.4. Synthese und Charakterisierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin-*block*-Poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Zur sequentiellen Copolymerisation wurden 1.87 g (14.93 mol) von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin in 5.3 ml Acetonitril und 0.05 ml (0.456 mmol) Methyltriflat für 24 h polymerisiert. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und 5.42 g (54.72 mmol) 2-Ethyl-2-oxazolin in 6 ml Acetonitril gelöst, dazugegeben und der Ansatz für 3 Tage bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, wurden zum Abbruch der Reaktion 0.135 ml (1.368 mmol) Piperidin eingespritzt und der Ansatz für 5 h bei 70 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abrotiert und das entstandene Polymer in VE-Wasser gelöst und drei Tage gegen VE-Wasser dialysiert (MWCO: 1000 g/mol). Nach Einengen im Vakuum wurde das Blockcopolymer gefriergetrocknet (Ausbeute: 5.58 g, 72%).

^{1}H-NMR (DMF-d_7): δ/ppm = 0.98-1.03 (m, 3H, 5'), 1.36-1.42 (m, 6H, 8), 2.06 (m, 4H, 8), 2.29-2.71 (m, 6H, 4+5+4'), 2.89 (m, 3H, 1), 3.46-3.61 (m, 8H, 2+3+2'+3'), 4.92-5.07 (m, 2H, 7), 5.86-5.88 (m, 1H, 6)

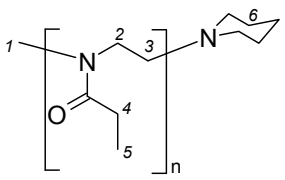


FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2976 (=CH_2 str), 2940 (C-H str), 1626 (C=O str, amide I), 1471 (CH_2-CO), 1421 (CH_2-CO)

9.1.3.5. Synthese und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxzolin)

In einem ausgeheiztem Schlenck-Kolben, wurden 2.53 g (25.50 mmol) 2-Ethyl-2-oxazolin in 7 ml Acetonitril unter Schutzgas Atmosphäre gelöst und 0.093 ml (0.85 mmol) Methyl-trifluorsulfonsäureester (Methyltriflat) mit einer Spritze zugegeben, bevor die Reaktionsmischung bei 70 °C für 28,2 h gerührt wurde. Zum Abbruch der Polymerisation wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, 0.25 ml (2.5502 mmol) Piperidin dazugegeben und die Reaktion weitere 5 h bei 70 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das erhaltene Polymer mittels Dialyse (MWCO = 1000 g/mol) in Wasser für drei Tage gereinigt. Anschließend wurde das Polymer aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 2.3g, 91%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.11 (bs, 3H, 5), 1.36-1.42 (m, 6H, 6), 1.44-1.56 (m, 6H, 6), 2.06 (m, 4H, 4), 2.30-2.40 (m, 4H, 4), 3.02 (bs, 3H, 1), 3.45 (bs, 2+3, 4H)



Endgruppenanalyse (^{1}H-NMR): M_n = 2900 g/mol

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2939 (C-H str), 1632 (C=O str, amide I), 1422 (CH_2-CO)

GPC (NMP, Polystyrol): M_n = 7000 g/mol, M_w = 7700 g/mol, PD = 1.05

T_g = 31 °C

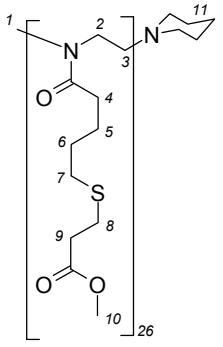
9.1.3.6. Thio-„Click"-Modifizierung an Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homopolymeren

Die Modifizierung der Ausgangspolymere mit unterschiedlichen Thiolen wurde durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Heraeus TQ 150, 150 W, maximale Intensität bei λ = 303 nm) durchgeführt.

a.) Modifizierung von einem Homopolymer mit Methyl-3-mercaptopropionat (Modellreaktion):

Hierfür wurde eine ca. 4 Gew.-%ige Lösung aus 90 mg des Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Homopolymers in 2.5 ml trockenem THF (frisch destilliert über eine Na/K Legierung) hergestellt und 93 µl (0.85 mmol) Methyl-3-mercaptopropionat unter Argon eingespritzt, was einem Verhältnis von 1.2 äquivalenten Thiol in Bezug zu der Anzahl an vorhandenen Doppelbindungen entspricht. Die entstandene Lösung wurde zweimal entgast und anschließend unter Argonatmosphäre gesetzt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 24 h mit UV-Licht bestrahlt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung direkt in eine Dialysemembran gefüllt (MWCO:1000 g/mol) und gegen Methanol für vier Tage dialysiert. Zur weiteren Aufarbeitung wurde das Polymer aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 79 mg, 88 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.63-1.71 (b, 4H, 5+6), 2.29-2.39 (b, 2H, 4), 2.55-2.62 (b, 2H, 9), 2.60 (t, 2H, 7), 2.94-3.00 (m, 3H, 1), 3.42-3.47 (b, 4H, 2+3), 3.69 (s, 3H, 10)



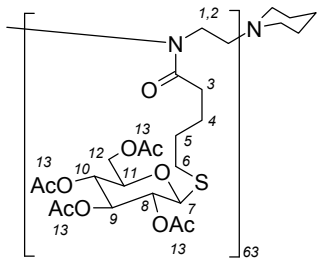
FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2927 (C-H str), 1729 (OC=O str), 1634 (NC=O str, amide I), 1431 (CH_2-CO)

b.) Modifizierung von Homopolymeren mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH):

Die Modifizierung der Homopolymere mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) wurde analog zur Modellreaktion durchgeführt.

In einem Schlenck-Kolben unter Inertgasatmosphäre wurden 286 mg (0.0357 mmol) **PBuOx4** und 1.829 g (3.3736 mmol) GlcOAcSH in 57 ml THF gelöst und die resultierende 4 Gew.-%ige Lösung zweimal entgast. In diesem Fall wurde ein Verhältnis von 1.5 äquivalenten GlcOAcSH im Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen eingestellt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 h mit einer Quecksilberlampe wurde das Reaktionsgemisch einrotiert und in Methanol suspendiert. Die erhaltene Suspension wurde anschließend gegen Methanol für 5 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol). Das erhaltene Polymer wurde aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 800 mg, 72 %)

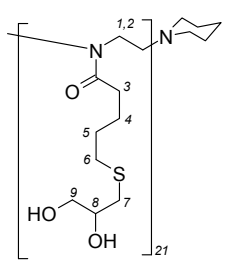
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.64 (b, 4H, 4+5), 2.00-2.08 (b, 12H, 13), 2.22-2.36 (b, 2H, 3), 2.69-2.71 (b, 2H, 6), 3.41 (b, 4H, 1+2), 3.76 (b, 1H, 7), 4.12-4.27 (b, 2H, 12), 4.54 (b, 1H, 11), 4.98-5.25 (b, 8, 9, 10)



FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2937 (C-H str), 1740 (OC=O str), 1639 (NC=O str, amide I), 1427 (CH_2-CO) 1211 (C-O str)

c.) Modifizierung von Homopolymeren mit 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH)

Zur Modifizierung mit 3-Mercapto-1,2-propandiol wurden 543 mg (0.0775 mmol) des Präpolymers **PBuOx3** in einer Mischung aus THF/Methanol ~1/1 (v/v) gelöst bevor 0.55 ml (6.3937 mmol, 1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 3-Mercapto-1,2-propandiol unter Argonatmosphäre mit einer Spritze zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde vor Bestrahlung mit einer UV-Lampe zweimal entgast. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 h wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser gelöst. Die wässrige Polymerlösung wurde gegen VE-Wasser für 6 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und danach aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 464 mg, 46 %).

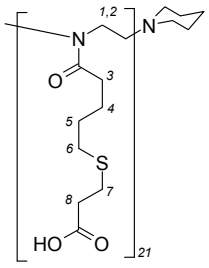


^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.66 (bs, 4H, 4+5), 2.40-2.44 (bs, 2H, 3), 2.60, 2.78 (m, 4H, 6+7), 3.56 (bs, 4H, 1+2), 3.66-3.69 (m, 2H, 9), 3.85 (m, 1H, 8)

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3333 (O-H), 2915, 2861 (C-H str), 1613 (NC=O str, amide I), 1417 (CH_2-CO)

d.) Modifizierung von Homopolymeren mit 3-Mercaptopropionsäure (AcSH)

Zur Modifizierung mit 3-Mercaptopropionsäure (AcSH) wurden 302 mg (0.112 mmol) des Präpolymers **PBuOx1** in einer Mischung aus THF/Methanol ~1/1 (v/v) gelöst bevor 0.31 ml (3.522 mmol, 1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 3-Mercaptopropionsäure unter Argonatmosphäre mit einer Spritze zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde vor Bestrahlung mit einer UV-Lampe zweimal entgast. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 h wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser suspendiert, und mit 1N NaOH auf pH 10 gestellt. Danach wurde die wässrige Polymerlösung gegen VE-Wasser für 6 Tage dialysiert (MWCO = 500 g/mol) und aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 414 mg, 74 %).



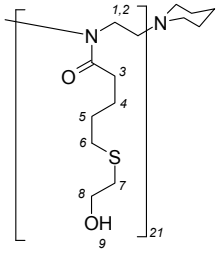
^{1}H-NMR (D_2O): δ/ppm = 1.63 (bs, 4H, 4+5), 2.35-2.42 (m, 2H, 3), 2.51-2.63 (b, 4H, 6+7), 2.77 (t, 2H, 8), 3.54 (b, 4H, 1+2)

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2938 (C-H str), 1691 (C=O), 1632 (NC=O str, amide I), 1566 (COO^-), 1413 (CH_2-CO) 1305 (C-O str)

e.) Modifizierung eines Homopolymers mit 3-Mercaptoethanol

Zur Modifizierung mit 3-Mercaptoethanol wurden 386 mg (0.142 mmol) des Präpolymers **PBuOx1** in einer Mischung aus THF/Methanol ~1/1 (v/v) gelöst. Danach wurden 0.31 ml (4.501 mmol, 1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 3-Mercaptoethanol unter Argonatmosphäre mit einer Spritze zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde zweimal entgast und anschließend mit UV-Licht bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 h wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Methanol gelöst. Dieses Gemisch wurde für 5 Tage gegen Methanol dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 499 mg, 79 %).

^{1}H-NMR (CD_3OD): δ/ppm = 1.68 (bs, 4H, 4+5), 2.39-2.47 (m, 2H, 3), 2.62-2.65 (m, 2H, 6), 2.67-2.68 (t, 2H, 7), 3.53 (b, 4H, 1+2), 3.69 (m, 2H, 8)



FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3391 (O-H), 2924 (C-H str), 1622 (NC=O str, amide I), 1420 (CH_2-CO)

GPC (DMSO, Pullulan): M_n = 4.9 kg/mol, M_w = 7.0 kg/mol, PD = 1.43,

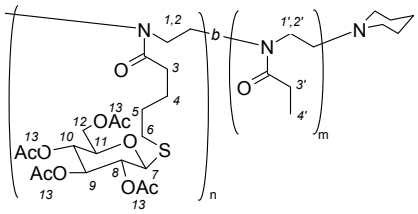
M_n (NMR) = 4.4 kg/mol

9.1.2.7. Thio-Click-Modifizierungsreaktion an einem Gradientencopolymer sowie Blockcopolymeren mit Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazolin]-Segmenten

a.) Modifizierung von Blockcopolymeren mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH):

Zur Einführung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) an der Polymerseitenkette von Poly[(2-(3-butenyl)-2-oxazoline)-*block*-(2-ethyl-2-oxazoline)] **PBuOx-*b*-PEOx2**, wurden 510 mg (0.043 mmol) des Polymers in 7 ml THF gelöst und 622.31 mg (1.148 mmol, ~1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH), gelöst in 8 ml THF, unter Argongegenstrom zugegeben. Nach zweimaligem Entgasen, wurde die Reaktionsmischung für 5 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser gelöst und gegen Methanol für 6 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 696 mg, 88 %).

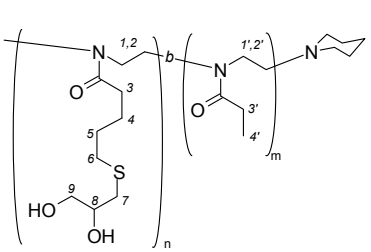
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.10-1.12 (m, 3H, 4'), 1.68 (bs, 4H, 4+5), 2.00-2.08 (m, 12H, 13), 2.30-2.40 (m, 4H, 3+3'), 2.71 (bs, 2H, 6), 3.45 (bs, 8H, 1+1'+2+2'), 3.75 (bs,1H, 7), 4.11-4.27 (m, 2H, 12), 4.54 (bs, 1H, 11), 5.00-5.25 (m, 3H, 8, 9, 10)



FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2940 (C-H str), 1752 (OC=O str), 1634 (NC=O str, amide I), 1423 (CH_2-CO) 1223 (C-O str)

b.) Modifizierung von Blockcopolymeren mit 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH)

Zur Einführung von 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH) wurden 333 mg (0.034 mmol) des Präpolymers Poly[(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-*block*-(2-ethyl-2-oxazolin)] **PBuOx-*b*-PeOx2** in 4.2 ml einer Mischung aus THF/Methanol ~3:2 (v/v) gelöst und 0.064 ml (0.748 mmol, ~1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH) unter Argonatmosphäre mit einer Spritze zugegeben. Nach zweimaligem Entgasen, wurde die Reaktionsmischung für 5 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser gelöst und gegen VE-Wasser für 6 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 255 mg, 76 %).

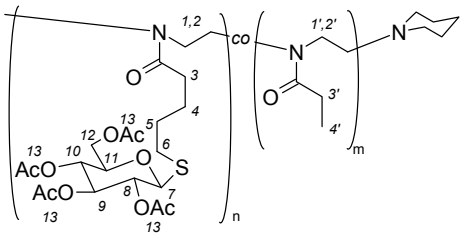


^{1}H-NM (D_2O): δ/ppm = 1.05-1.08 (m, 3H, 4'), 1.66 (bs, 4H, 4+5), 2.31-2.42 (m, 4H, 3+3'), 2.66-2.79 (m, 4H, 6+7), 3.52 (bs, 8H, 1+2+1'+2'), 3.61 (m, 2H, 9), 3.85 (m, 1H, 8)
FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3460 (O-H), 2939 (C-H str), 1626 (C=O str, amide I), 1421 (CH_2-CO)

c.) Modifizierung eines Gradientencopolymers mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH):

Zur Einführung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH) an der Polymerseitenkette von Poly[(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-*co*-(2-ethyl-2-oxazolin)] **PBuOx-*co*-PEOx1** wurden 712 mg (0.237 mmol) des Polymers in 10 ml THF gelöst und 1.35 g (2.49 mmol, ~1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose (GlcOAcSH), gelöst in 16 ml THF, unter einem Argongegenstrom zugegeben. Nach zweimaligem Entgasen, wurde die Reaktionsmischung für 6 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt, in Wasser gelöst und gegen Methanol für 6 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und aus Benzol gefriergetrocknet (Ausbeute: 696 mg, 53 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ/ppm = 1.10 (bs, 3H, 4'), 1.63-1.70 (bs, 4H, 4+5), 1.99-2.07 (m, 12H, 13), 2.29-2.39 (m, 4H, 3+3'), 2.69 (bs, 2H, 6), 3.43 (bs, 8H, 1+1'+2+2'), 3.71 (bs, 1H, 7), 4.10-4.25 (m, 2H, 12), 4.49 (bs, 1H, 11), 4.97-5.25 (m, 3H, 8, 9, 10)



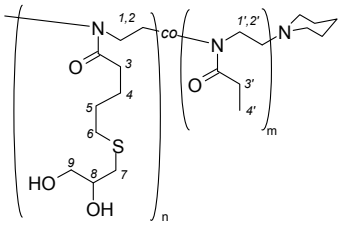
FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 2941 (C-H str), 1747 (OC=O str), 1634 (NC=O str, amide I), 1423 (CH_2-CO) 1217 (C-O str)

d) Modifizierung eines Gradientencopolymers mit 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH):

Zur Einführung von 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiOHSH) wurden 292 mg (0.083 mmol) des Präpolymers Poly[(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-*co*-(2-ethyl-2-oxazolin)] **PBuOx-*co*-PEOx1** in 3.7 ml einer Mischung aus THF/Methanol ~3:2 (v/v) gelöst und 0.130 ml (1.502 mmol, ~1.5 äquivalente in Bezug zur Anzahl an Doppelbindungen) 3-Mercapto-1,2-propandiol (DiSH) unter Argonatmosphäre mit einer Spritze zugegeben. Nach zweimaligem Entgasen, wurde die Reaktionsmischung für 6 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser gelöst und gegen VE-

Wasser für 6 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 269 mg, 92 %).

^{1}H-NMR (D_2O): δ/ppm = 1.06-1.07 (bs, 3H, 4'), 1.63 (bs, 4H, 4+5), 2.37-2.42 (b, 4H, 3+3'), 2.61-2.82 (b, 4H, 6+7), 3.53-3.68 (m, 1+2+1'+2'+9), 3.84 (m, 1H, 8)



FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3384 (O-H) 2938 (C-H str), 1613 (NC=O str, amide I), 1421 (CH_2-CO)

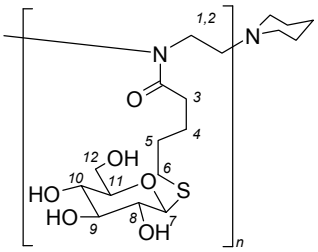
9.1.3.8. Abspaltung der Acetylschutzgruppe von β-D-glucopyranosemodifizierten Homo- und Copolymeren [164]

a) Abspaltung der Acetylschutzgruppe am Homopolymer

Zur Abspaltung der Acetylschutzgruppe der β-D-glucopyranosemodifizierten Polymere wurden 263 mg **PBuOxGlc4** in 23 ml Chloroform gelöst und unter Argon eine Na-Methoxidlösung in Methanol dazugeben. (Na-Methoxid Konzentration: 0.115g Na in 10ml trockenem Methanol, 0.5M). Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Vakuum bis zur Trockne eingeengt und der entstandene Feststoff in VE-Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels einer 1N HCl auf pH 6 eingestellt. Die resultierende Lösung wurde gegen VE- Wasser für vier Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 150 mg, 62 %).

^{1}H-NMR (D_2O): δ/ppm = 1.67 (bs, 4H, 4+5), 2.32-2.43 (m, 4H, 3), 2.77-2.84 (bs, 2H, 6), 3.32-3.36 (t, 1H, 8), 3.53-3.61 (m, 12H, 1+2+1'+2'+9+10+11), 3.70-3.74 (m, 1H, 12), 3.90-3.93 (d, 1H, 12), 4.54-4.56 (d, 1H, 7)

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3240 (O-H) 2917 (C-H str),1613 (NC=O str, amide I), 1421 (CH_2-CO) 1214 (C-O str)



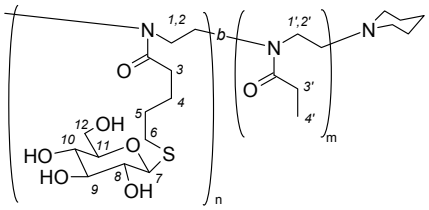
b) Abspaltung der Acetylschutzgruppe am Blockcopolymer

Zur Abspaltung der Acetylschutzgruppe der β-D-glucopyranosemodifizierten Blockcopolymere wurden 340 mg **PBuOxGlc-*b*-PEOx2** in 35 ml Chloroform gelöst und unter Argon 3.4 ml einer Na-Methoxidlösung in Methanol dazugeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einrotiert. Der entstandene Feststoff wurde in VE-Wasser gelöst und ein pH-Wert von 6 mittels einer 1N HCl Lösung eingestellt. Die

resultierende Lösung wurde gegen VE- Wasser für vier Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 241 mg, 71 %).

^{1}H-NMR (D_2O): δ/ppm = 1.03-1.09 (m, 3H, 4'), 1.67 (bs, 4H, 4+5), 2.32-2.42 (m, 4H, 3+3'), 2.80 (bs, 2H, 6), 3.31-3.36 (t, 1H, 8), 3.53-3.61 (m, 12H, 1+2+1'+2'+9+10+11), 3.70-3.74 (m, 1H, 12), 3.90-3.93 (d, 1H, 12), 4.53-4.56 (d, 1H, 7)

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3478 (O-H), 2939 (C-H str), 1626 (C=O str, amide I), 1422 (CH_2-CO)

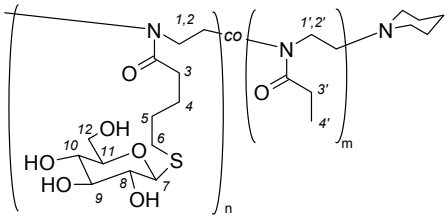


b) Abspaltung der Acetylschutzgruppe am statistischen Copolymer

Zur Abspaltung der Acetylschutzgruppe des β-D-glucopyranosemodifizierten statistischen Copolymers wurden 260 mg **PBuOxGlc-*co*-PEOx1** in 23 ml Chloroform gelöst. Unter einem Argongegenstrom wurden 2.6 ml einer Na-Methoxidlösung in Methanol dazugeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einrotiert. Der entstandene Feststoff wurde in VE-Wasser gelöst und ein pH-Wert von 6 mittels einer 1N HCl Lösung eingestellt. Die resultierende Lösung wurde gegen VE- Wasser für zwei Tage dialysiert (MWCO = 1000 g/mol) und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet (Ausbeute: 202 mg, 78 %).

^{1}H-NMR (D_2O): δ/ppm = 1.08-1.09 (m, 3H, 4'), 1.67 (bs, 4H, 4+5), 2.38-2.41 (m, 4H, 3+3'), 2.80 (bs, 2H, 6), 3.33 (t, 1H, 8), 3.53-3.69 (m, 12H, 1+2+1'+2'+9+10+11), 3.70-3.74 (m, 1H, 12), 3.90-3.93 (d, 1H, 12), 4.53-4.55 (d, 1H, 7)

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 3370 (O-H) 2938 (C-H str),1621 (NC=O str, amide I), 1423 (CH_2-CO) 1201 (C-O str)



Herstellung von Polymerlösungen

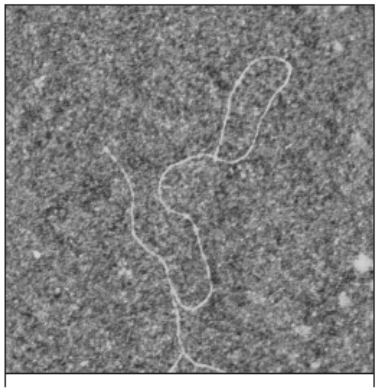
Zur Herstellung und Verdünnung von wässrigen Polymerlösungen verschiedenster Konzentrationen für AFM, TEM, SAXS/WAXS, CD-Spektroskopie ausschließlich doppelt-deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit maximal 15 μScm^{-1}) verwendet.

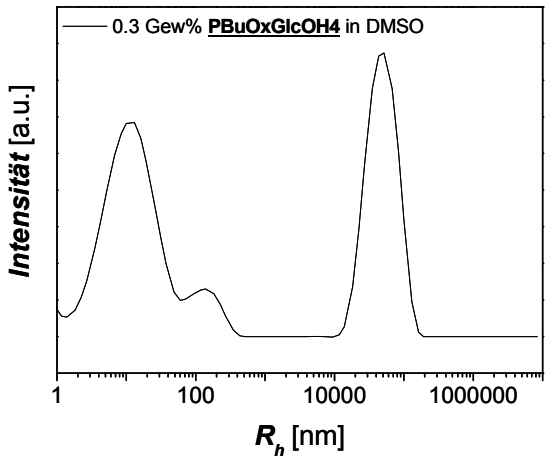
9.1.4. Gasdiffusionsmethode zur Mineralisation von $CaCO_3$

Zur Herstellung von $CaCO_3$ Kristallen wurde die Gasdiffusionsmethode verwendet. Hierfür wurde CO_2 in eine wässrige Lösung aus $CaCl_2$ und dem carboxylmodifizierten Poly(2-oxazolin)-Homopolymer (**PBuOxAc2**) eingeleitet, wobei es langsam zum Ausfallen von $CaCO_3$ Kristallen kam. Dieser Vorgang wurde in einem geschlossenen Exikkator bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde eine Maßlösung von $CaCl_2$ (10 mmol/l) mit doppelt-deionisierten Wasser frisch hergestellt und zwei Stunden vor Gebrauch mit Stickstoff entgast. Das Polymer wurde in einer wässrigen Lösung gelöst (1 g/l) und der pH-Wert mit einer 50 mM HCl Lösung auf 5.3 bzw. 2.5 eingestellt. Die jeweilige Polymerlösung und die $CaCl_2$ Lösung (10 ml) wurden vereinigt unter heftigem Rühren. Dann wurden 10 ml $CaCl_2$-Lösungen in Glasflaschen von 12 ml Volumen gegeben. Diese wurden mit Parafilm verschlossen, mit drei Löchern versehen, damit eine Diffusion von Ammonium und CO_2 erfolgen kann und anschließend in einen Exikkator gestellt. Zur Vereinfachung von späteren Mikroskopieaufnahmen wurden Objektträger (5-8 mm Durchmesser) in die $CaCl_2$-Lösung getaucht. Des Weiteren wurden zwei Glasflaschen (10 ml) mit zerkleinertem Ammoniumcarbonat ebenfalls mit Parafilm verschlossen (mit drei Löchern versehen) auf den Boden des Exikkators gestellt. Nach einer Kristallisationsdauer von 6 Tagen wurden die Kristalle aufgenommen, mit Wasser vorsichtig gewaschen und dann getrocknet. Die erhaltenen Kristalle wurden anschließend für REM-Untersuchungen mit Gold überzogen.

9.2. Anhang zu den einzelnen Kapiteln

9.2.1. Anhang zu Kapitel 5.1.1.

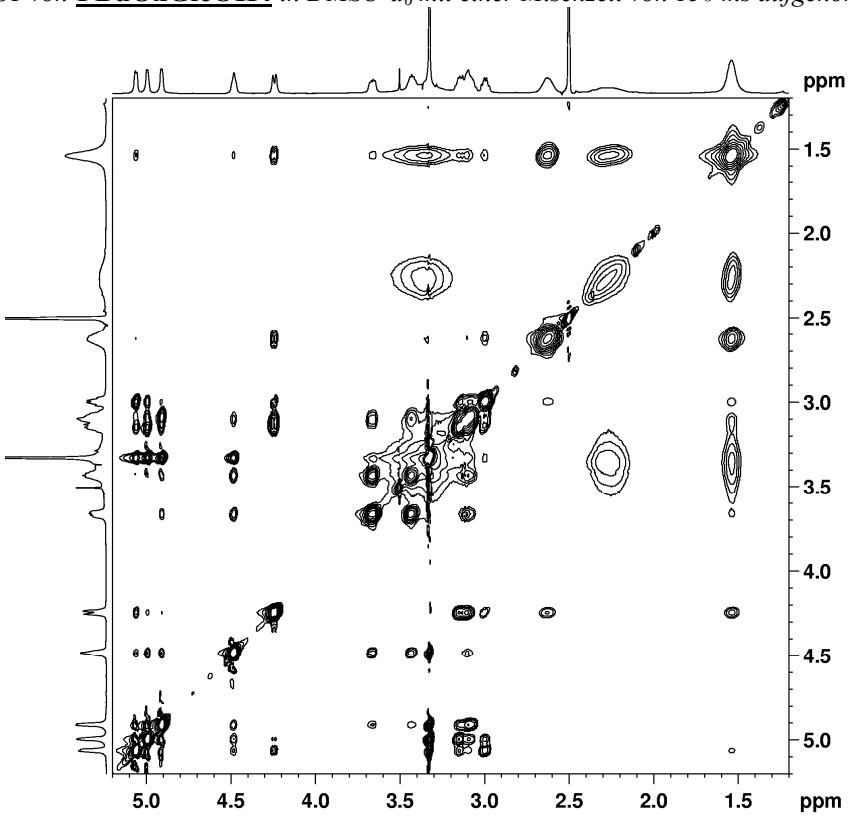




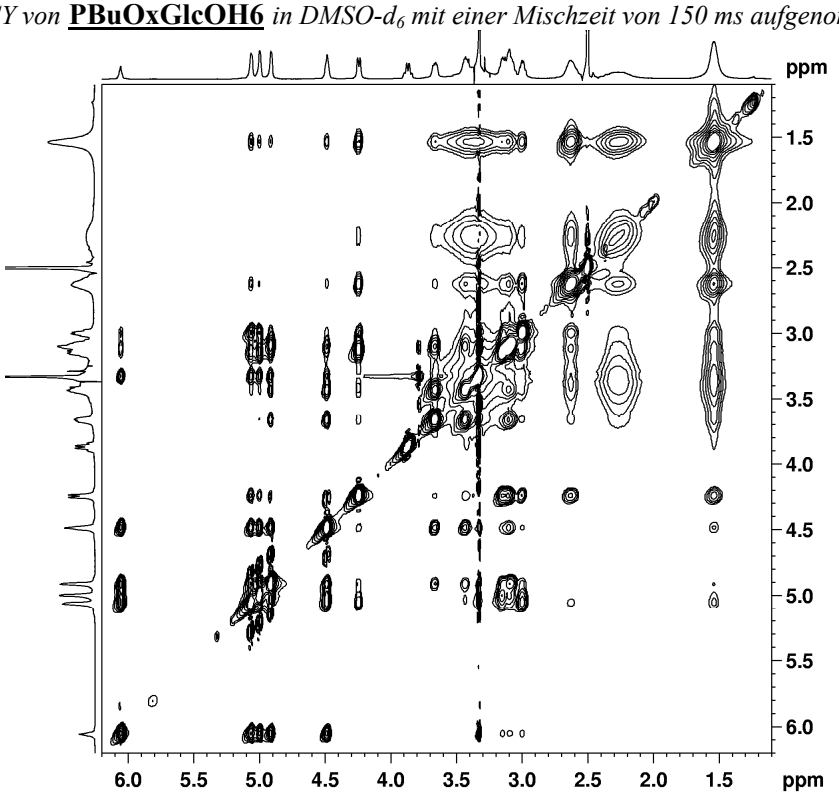
Dimensionen aus AFM (Substrat Silizium-Wafer, 0.03Gew.-%ige Lösung von **PBuOxGlcOH4**)

Probe	Breite [nm]	Höhe [nm]
PBuOxGlcOH4	27.05±10.39	0.71±0.17

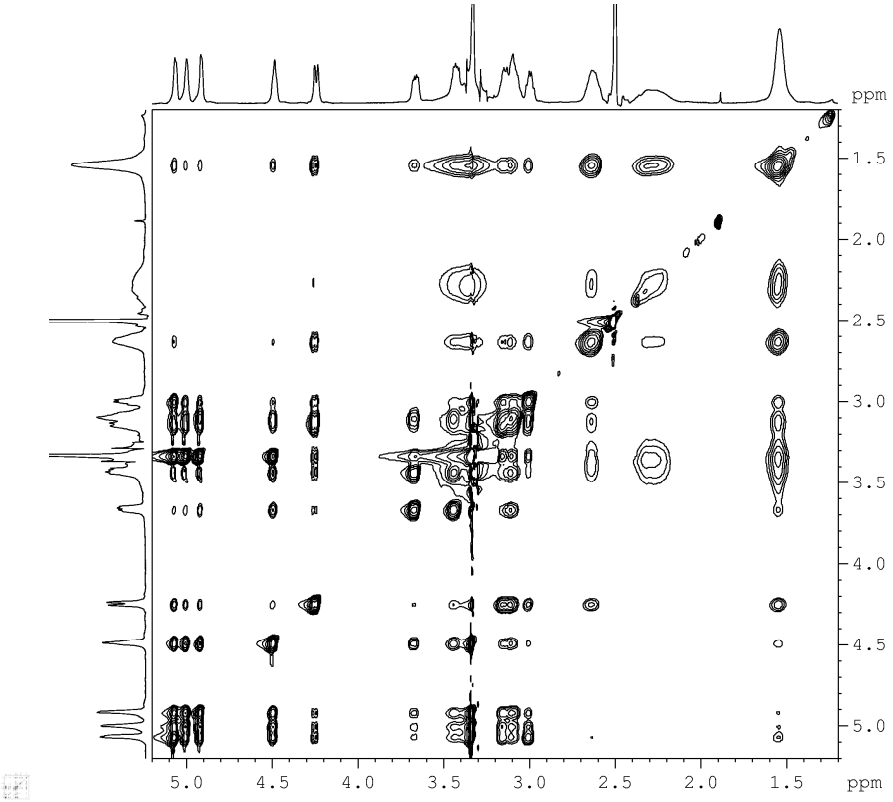
2D-^{1}H,^{1}H-NOESY von **PBuOxGlcOH4** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 150 ms aufgenommen:*



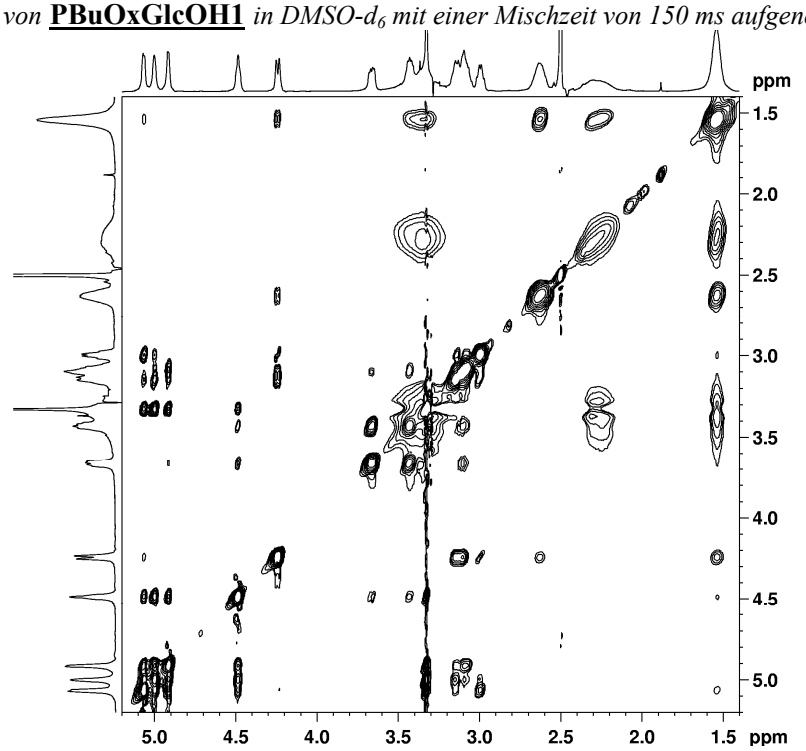
2D-^{1}H,^{1}H-NOESY von **PBuOxGlcOH6** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 150 ms aufgenommen:*



2D-^{1}H,^{1}H-NOESY von **PBuOxGlcOH1** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 600 ms aufgenommen:*



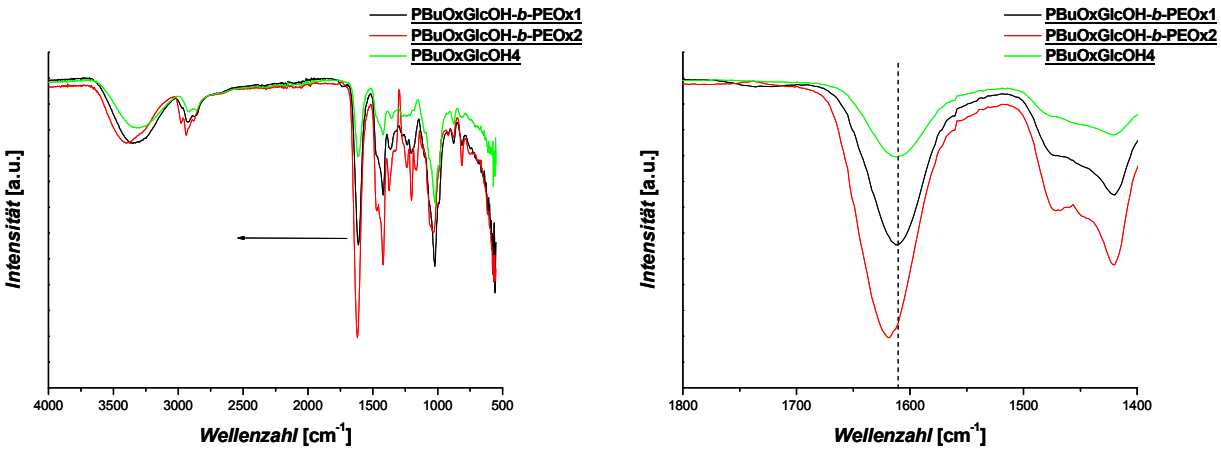
2D-^{1}H,^{1}H-NOESY von **PBuOxGlcOH1** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 150 ms aufgenommen:*



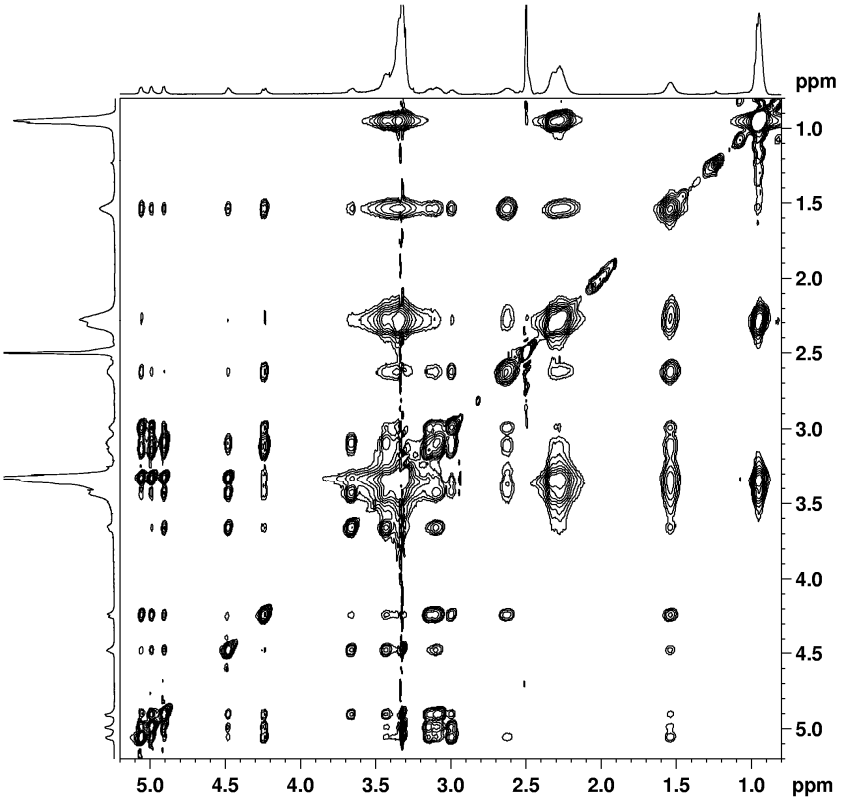
9.2.2. Anhang zu Kapitel 5.1.2.

Copolymere:

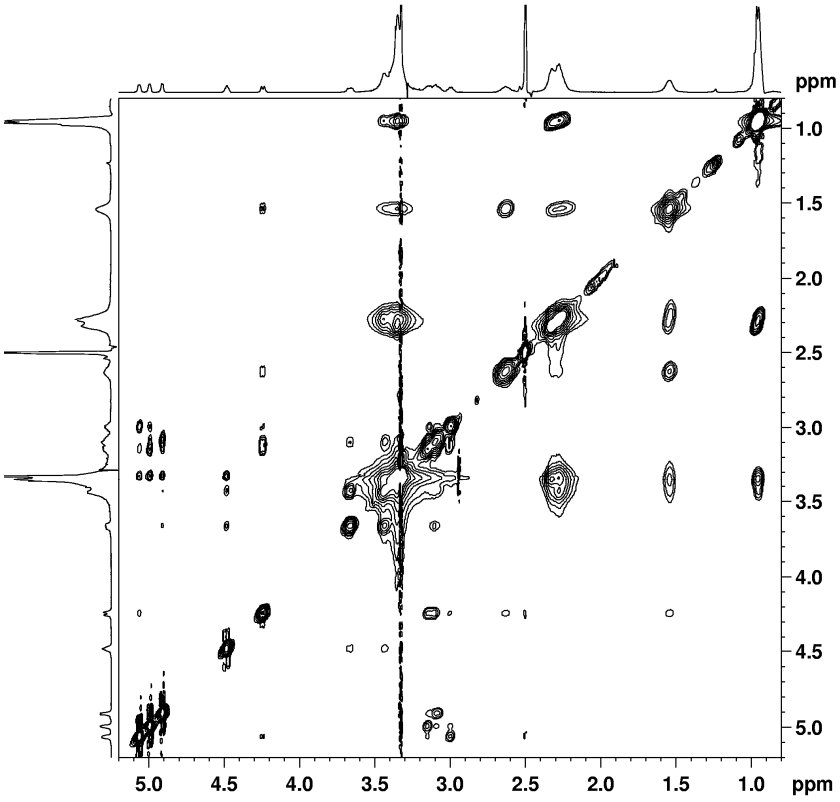
Aufgenommene IR-Spektren im Bulk zeigen, dass durch die sukzessive Reduktion der Glucosegruppen, einhergehend mit einer Verminderung der Anzahl an OH-Gruppen als Donatoren für Wasserstoffbrückenbindungen, die Amid I Bande zu höheren Wellenzahlen vom Homopolymer **PBuOxGlcOH4** zu den entsprechenden Blockcopolymeren **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx1** (58 % Gewichtsanteil glucosefunktionalisierter Block) und **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** (38 % Gewichtsanteil glucosefunktionalisierter Block) verschiebt. Dies kann als Beweis für schwächere Wasserstoffbrückenbindungen gewertet werden, da das Verhältnis von Donor zu Akzeptor verändert wird.



2D-$^{1}H,^{1}H$-NOESY von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 600 ms aufgenommen:*

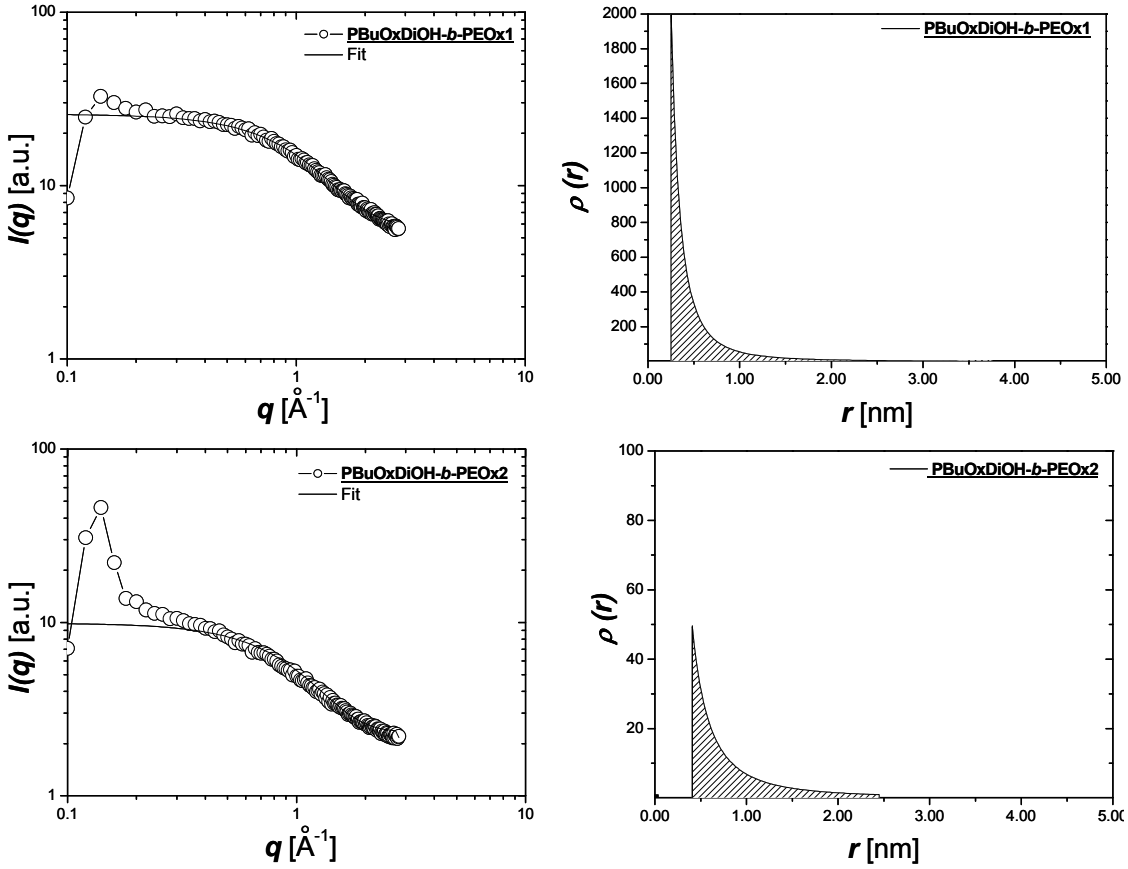


2D-^{1}H,^{1}H-NOESY von **PBuOxGlcOH-*b*-PEOx2** *in DMSO-d_6 mit einer Mischzeit von 150 ms aufgenommen:*



9.2.3. Anhang zu Kapitel 5.2.2.

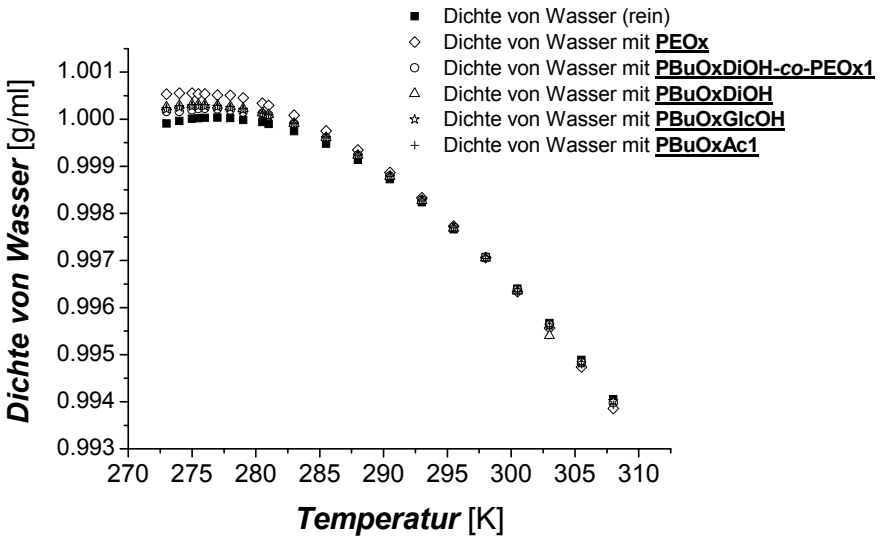
Streukurven und die entsprechenden Dichteprofile von 10 Gew.-%igen Lösungen der diolmodifizierten Blockcopolymere **PBuOxDiOH-*b*-PEOx1** und **PBuOxDiOH-*b*-PEOx2** in Wasser.



9.2.4. Anhang zu Kapitel 6.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasser bzw. Wasser/Polymerlösungen (c = 1.4 bzw. 2.0 Gew.-%) wurde untersucht mit dem Ziel den Einfluss des Polymers auf die lokale Struktur von Wasser zu ermitteln. Die dargestellten Kurven zeigen die Dichte von reinem Wasser im Vergleich zur Dichte von Polymer/Wassergemischen. Hierbei wurden alle Mischungsdichten durch die Dichte des jeweiligen Polymers korrigiert, sodass der Einfluss des verwendeten Additivs auf die Wasserdichte deutlich wird.

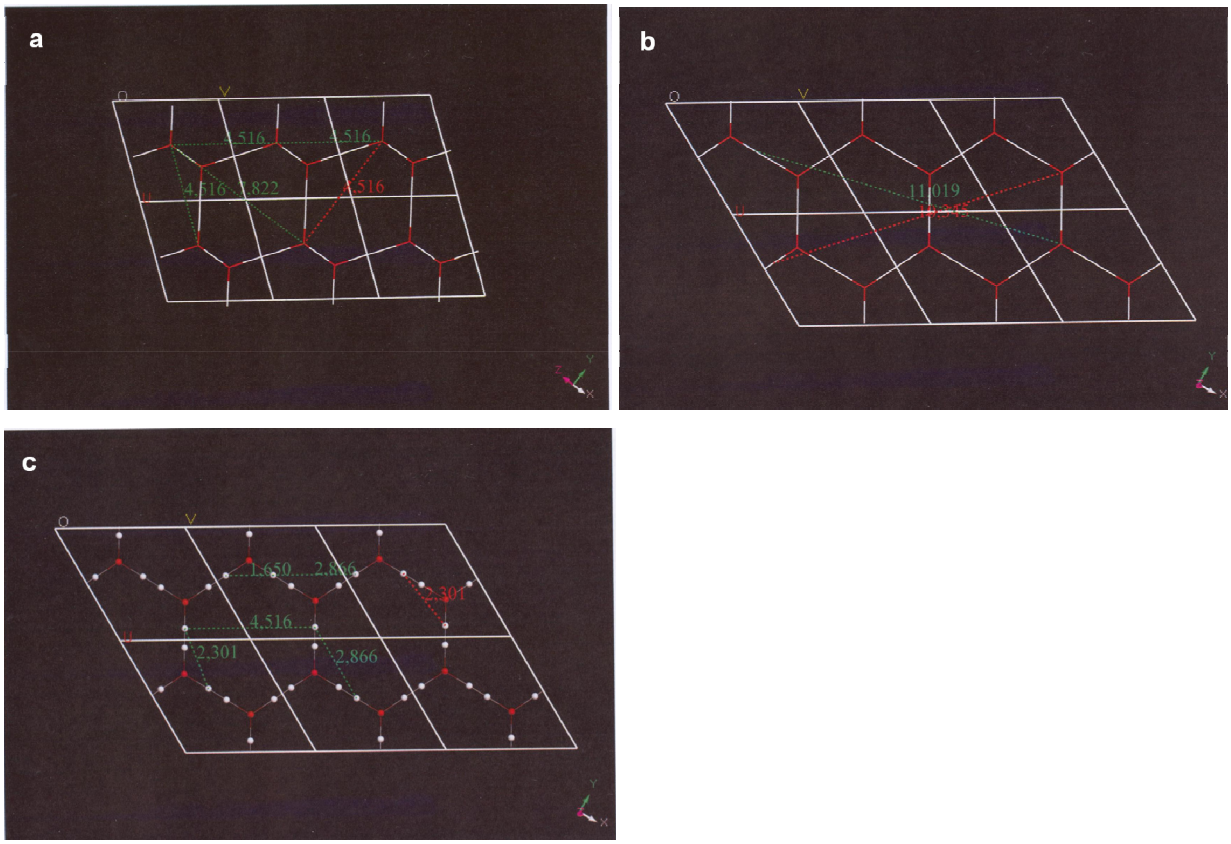
Es fällt auf, dass die Dichten der Polymer/Wassermischungen kein Maximum bei 277 K aufweisen, weshalb angenommen werden kann, dass die Bulkstruktur direkt und nicht nur eine monomolekulare Hydrationsschicht des Wassers beeinflusst wird.



*Änderung der Dichte von Wasser in Anwesenheit von 2 Gew.-% Polymer (***PEOx**, **PBuOxDiOH-*co*-PEOx1**, **PBuOxDiOH**, **PBuOxGlcOH** *und 1.36 Gew.-% von* **PBuOxAc1)**

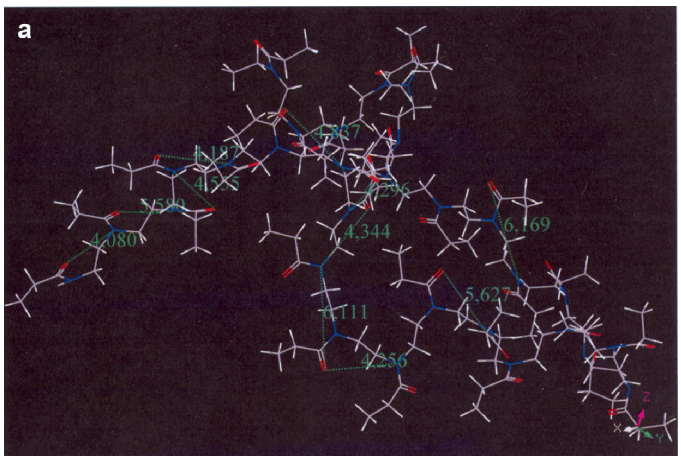
Simulationsergebnisse durch MS Modelling:

reines Wasser



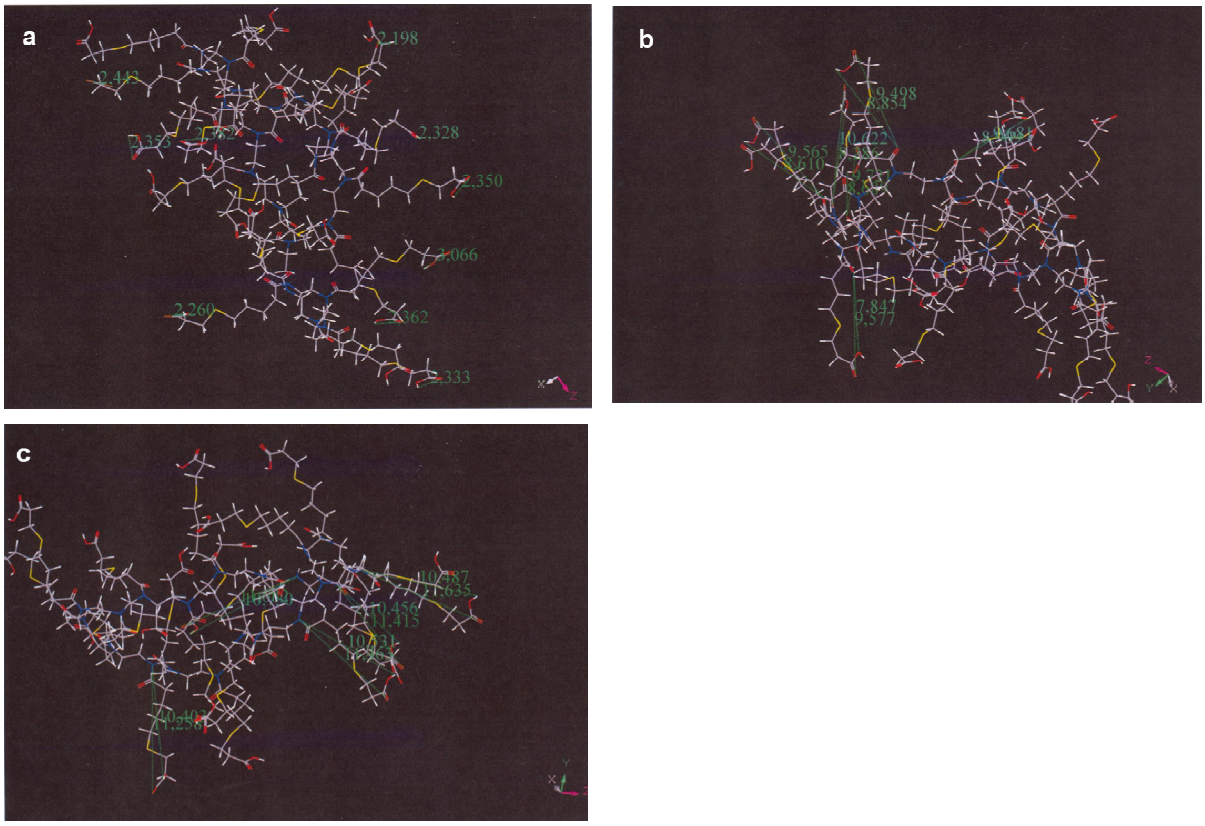
a. Abstand zwischen Sauerstoffatomen zwei verschiedener Einheitszellen
b. Abstand zwischen Wasserstoffatom (weiß) und Sauerstoffatom (rot), der sich drei Einheitszellen weiter weg befindet
c. Abstand zwischen Wasserstoffatom eines Wassermoleküls zu einem weiteren Wasserstoffatom des nächsten Wassermoleküls im Winkel von 120 °.

PEOx



a. Abstand zwischen Stickstoffatom der tertiären Amidfunktion im Polymerrückgrat (blau) einer Repetiereinheit zu dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des tertiären Amids im Polymerrückgrat der nächsten Repetiereinheit (rot)

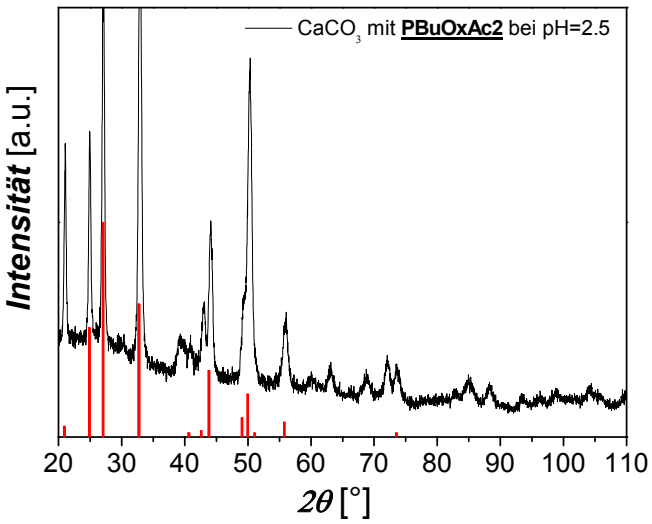
PBuOxAc1



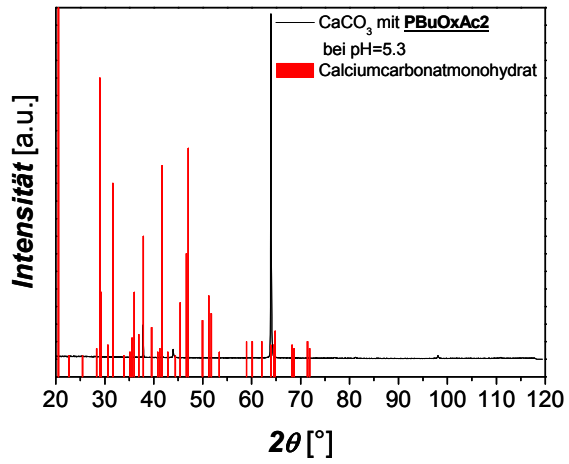
a. intramolekularer Abstand zwischen Sauerstoffatom der Carbonylgruppe (rot) zu dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe (weiß) der Carboxylfunktionalität in der Polymerseitenkette.
b. Abstand zwischen Sauerstoffatom der Carbonylgruppe (rot) des tertiären Amids im Polymerrückgrat und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der Carboxylfunktion (weiß) in der Seitenkette.
c. Abstand zwischen Stickstoffatom der tertiären Amidfunktion im Polymerrückgrat (blau) und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Carboxylats in der Seitenkette (rot).

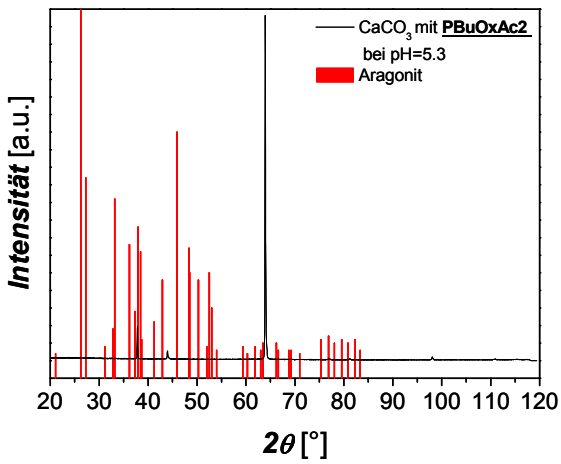
9.2.5. Anhang zu Kapitel 7.

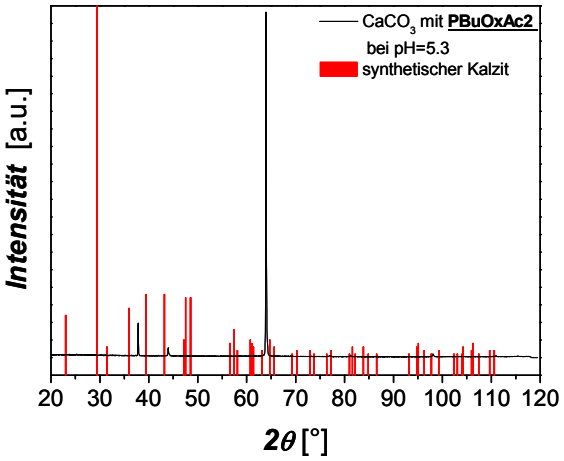
Röntgendiffraktogramm von $CaCO_3$ Kristallen, die in Anwesenheit von **PBuOxAc2** bei einem pH-Wert von 2.5 kristallisiert wurden. Das Röntgendiffraktogramm beweist die gebildete Vaterit Modifikation.

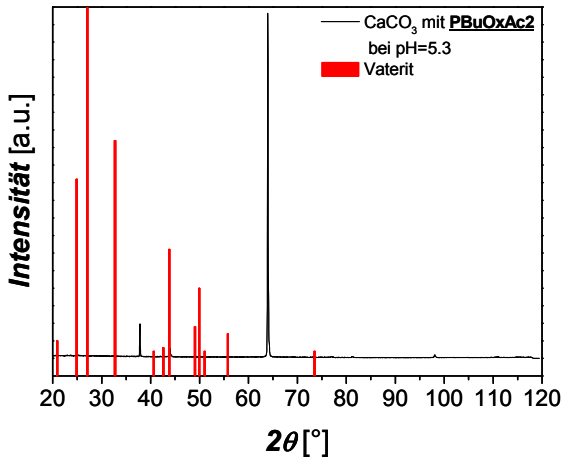


Vergleich des erhaltenen Röntgendiffraktogramms von $CaCO_3$-Kristallen, die in Anwesenheit von **PBuOxAc2** mineralisiert wurden, mit Vergleichsspektren von Vaterit, Calciumcarbonat-monohydrat, Aragonit und Kalzit aus einer Referenzdatenbank.


CaCO3 mit PBuOxAc2
bei pH=5.3
Calciumcarbonatmonohydrat
Intensität [a.u.]
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
2θ [°]


CaCO3 mit PBuOxAc2
bei pH=5.3
Aragonit
Intensität [a.u.]
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
2θ [°]


CaCO3 mit PBuOxAc2
bei pH=5.3
synthetischer Kalzit
Intensität [a.u.]
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
2θ [°]


CaCO3 mit PBuOxAc2
bei pH=5.3
Vaterit
Intensität [a.u.]
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
2θ [°]

9.3. Abkürzungsverzeichnis

AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
a.u.	arbitrary units
AUZ	Analytische Ultrazentrifuge
CD	Circulardichroismus
DMAc	N, N-Dimethyacetamid
DMF	N, N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry, Dynamische-Differenz-Thermoanalyse
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
LCST	lower critical solution temperature, untere kritische Entmischungstemperatur
Maldi-TOF	matix assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry
MeOH	Methanol
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance, kernmagnetische Resonanz
PB	Polybutadien
PD	Polydispersität
P_n	Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
RI	refractive index, Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
SAXS	small angle X-ray scattering, Röntgenkleinwinkelstreuung
SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
SFM	scanning force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
v/v	Volumenverhältnis
WAXS	widel angle X-ray scattering, Röntgenweitwinkelstreuung

9.4. Literaturverzeichnis

[1] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
[2] G. Ebert, *Biopolymere*, Teubner, Stuttgart, **1993**.
[3] C. M. Niemeyer, *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 4128.
[4] G. Ziegast, B. Pfannemueller, *Carbohydrate Research* **1987**, *160*, 185.
[5] J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1849.
[6] J. Hentschel, E. Krause, H. G. Boerner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7722.
[7] H. Kukula, H. Schlaad, M. Antonietti, S. Förster, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1658.
[8] S. Kobayashi, H. Uyama, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *40*, 192.
[9] C. Taubmann, R. Luxenhofer, S. Cesana, R. Jordan, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 603.
[10] S. Cesana, J. Auernheimer, R. Jordan, H. Kessler, O. Nuyken, *Macromol.Chem. Phys.* **2006**, *207*, 183.
[11] S. Cesana, A. Kurek, M. A. Baur, J. Auernheimer, O. Nuyken, *Macromolecular Rapid Communication* **2007**, *28*, 608.
[12] H. Cölfen, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 23.
[13] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561.
[14] N. V. Tsarevsky, Matyjaszewski K., *Chem. Rev.* **2007**, 2270.
[15] J. S. Wang, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 5614.
[16] M. Sawamoto, K. Kamigaito, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 371.
[17] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzaro, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
[18] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
[19] C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 183.
[20] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Lehrbuch, Braunschweig/ Wiesbaden, **1997**.
[21] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization: Principles and Applications*, Dekker, New York, **1996**.
[22] H. Schlaad, Y. Kwon, L. Sipos, R. Faust, B. Charleux, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8225.
[23] T. J. Deming, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *202*, 1.
[24] K. Hashimoto, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 1411.
[25] S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Cationic Ring-Opening Polymerization, Vol. 38*, Springer Verlag, Heidelberg, **1980**.
[26] K. Aoi, M. Okada, *Progr. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 151.
[27] D. A. Thomalia, D. P. Sheetz, *J. Polym. Sci. Part A* **1966**, *4*, 2253.
[28] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellman, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 913.
[29] T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, *Polym. Lett.* **1966**, *4*, 441.
[30] A. J. Levy, M. H. Litt, *Polym. Lett.* **1967**, 871.
[31] Y. Chujo, T. Saegusa, *Ring-Opening Polymerization*, Hanser, München, **1993**.
[32] S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, 751.
[33] C. Guerrero-Sanchez, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2006**, 3797.
[34] J.-S. Park, K. Kataoka, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6622.

[35] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macomolecular Rapid Communication* **2003**, *24*, 92.
[36] R. Hoogenboom, *Macromol. Chem. and Phys.* **2007**, *208*, 18.
[37] R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3509.
[38] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. Leenen, S. F. G. M. Van Nispen, M. Van der Loop, C. H. Abeln, A. M. J. Van den Berg, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7957.
[39] H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2913.
[40] S. Sinnwell, H. Ritter, *Macomolecular Rapid Communication* **2006**, *27*, 1335.
[41] S. Förster, M. Antonietti, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 195.
[42] R. Duncan, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2003**, *2*, 347.
[43] L. Langer, D. A. Tirrell, *Nature* **2004**, *428*, 487.
[44] J. H. Rosedale, F. S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3542-3545.
[45] N. A. Mohammadi, G. L. Rempel, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2362-2368.
[46] A. Boeker, K. Reihs, J. Wang, R. Stadler, C. K. Ober, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1310.
[47] J. Justynska, H. Schlaad, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1478.
[48] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, *46*, 12057.
[49] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
[50] J.-F. Lutz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018.
[51] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communication* **2007**, *28*, 15.
[52] J.-F. Lutz, H. G. Boerner, K. Weichenhan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6376.
[53] D. A. Ossipov, J. Hilborn, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1709-1718.
[54] R. Riva, S. Schmeits, C. Jerome, R. Jerome, P. Lecomte, *Macromolecules* **2007**, *40*, 796-803.
[55] H. Li, R. Riva, R. Jerome, P. Lecomte, *Macromolecules* **2007**, *40*, 824-831.
[56] J.-S. Park, Y. Akiyama, F. M. Winnik, K. Kataoka, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6786-6792.
[57] M. C. Woodle, C. M. Engbers, S. Zalipsky, *Bioconjugate Chem.* **1994**, *5*, 493.
[58] S. Zalipsky, C. B. Hansen, J. M. Oaks, T. M. Allen, *J. Pharm. Sci.* **1996**, *85*.
[59] S. Kobayashi, *Progress in Polymer Science* **1990**, *15*, 751-823.
[60] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, R. M. Paulus, H. M. L. Thijs, S. Hoeppener, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Polymer* **2006**, *47*, 75.
[61] R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, H. Huang, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Coll. and Polym. Sci.* **2006**, *284*, 1313.
[62] C.-A. Fustin, H. Huang, R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, A. M. Jonas, U. S. Schubert, J.-F. Gohy, *Soft Matter* **2007**, *3*, 79-82.
[63] H. Huang, R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, P. Guillet, A. M. Jonas, U. S. Schubert, J.-F. Gohy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3784.
[64] T. B. Bonne, K. Luedtke, R. Jordan, C. M. Papadakis, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1402-1408.
[65] S. Hoeppener, F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, H. M. L. Thijs, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 405.
[66] R. Konradi, B. Pidhatika, A. Muehlebach, M. Textor, *Langmuir* **2008**, *24*, 613-616.
[67] O. Purrucker, S. Goennenwein, A. Foertig, R. Jordan, M. Rusp, M. Baermann, L. Moroder, E. Sackmann, M. Tanaka, *Soft Matter* **2007**, *3*, 333-336.
[68] K. Lüdtke, R. Jordan, P. Hommes, O. Nuyken, C. A. Naumann, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 384-393.
[69] C. J. Waschinski, V. Herdes, F. Schueler, J. C. Tiller, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 149-156.

[70] S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1986**, *19*, 535-541.
[71] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2636.
[72] G. Sinai-Zingde, A. Verma, Q. Lui, A. Brink, J. M. Bronk, H. Marand, J. E. McGarth, J. S. Riffle, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *42*, 329.
[73] D. Schoenfelder, K. Fischer, M. Schmidt, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2005**, *38*, 254-262.
[74] O. Nuyken, R. Weberskirch, M. Bortenschlager, D. Schoenfelder, *Macromolecular Symposia* **2004**, *215*, 215-229.
[75] J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5965-5969.
[76] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2000**.
[77] W. G. J. Hol, P. T. Van Duijnen, H. J. C. Berendsen, *Nature* **1979**, *273*, 443.
[78] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1998**.
[79] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley, **1980**.
[80] P. M. Woster, Protein Structure and Function -An Overview Pharmaceutical Biochemistry I, **2007**.
[81] H. A. Klok, H. Schlaad, *Peptide Hybrid Polymers*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2006**.
[82] V. Ladmiral, E. Melia, D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 431.
[83] G. Coullerrez, P. H. Seeberger, M. Textor, *Macromol. Biosci.* **2006**, *6*, 624.
[84] H. G. Boerner, H. Schlaad, *Soft Matter* **2007**, *3*, 394-408.
[85] I. W. Hamley, *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 8128.
[86] H. Fujita, *Foundations in Ultracentrifugal Analysis*, Wiley, New York, **1975**.
[87] P. Schuck, *Biophys. J.* **2000**, *78*, 1606-1619.
[88] M. D. Lechner, M. W., *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **1995**, *99*, 120.
[89] T. Svedberg, J. B. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2910.
[90] T. Svedberg, K. O. Pedersen, *Die Ultrazentrifuge*, Steinkopff, Dresden, **1940**.
[91] W. Mächtle, L. Börger, *Analytical Ultrazentrifugation of Polymers and Nanoparticles*, Springer, Berlin, **2006**.
[92] R. Singer, H. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 726.
[93] T. J. Bowen, A. J. Rowe, *An Introduction to Ultracentrifugation*, Wiley, London, **1970**.
[94] G. Binning, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
[95] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley, New York, **1974**.
[96] W. Ruland, B. Smarsly, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *28*, 78.
[97] G. Porod, *Kolloid-Z.* **1951**, *125*, 83.
[98] F. Donati, E. Passaglia, *Polymer* **2007**, *48*, 35-42.
[99] F. Ciardelli, M. Aglietto, E. Passaglia, F. Picchioni, *Polymers for Advanced Technologies* **2000**, *11*, 371-376.
[100] C. Walling, E. S. Huyser, in *Organic Reactions 13*, **1963**, pp. 92-145.
[101] C. E. Holyle, T. Y. Lee, T. Roper, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5301-5338.
[102] F. Schapman, J. P. Couvercelle, C. Bunel, *Polymer* **1998**, *39*, 4955-4962.
[103] E. Klemm, U. Gorski, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1993**, *207*, 187-193.
[104] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928-7933.
[105] W. E. Vaughan, F. F. Rust, *Journal of Organic Chemistry* **1942**, *7*, 472-476.
[106] C. Sivertz, W. Andrews, W. Elsdon, K. Graham, *Journal of Polymer Science* **1956**, *19*, 587-588.
[107] M. S. Kharasch, W. Nudenberg, G. J. Mantell, *Journal of Organic Chemistry* **1951**, *16*, 524-532.

[108] Z. Hordyjewicz-Baran, L. You, B. Smarsly, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3901-3903.
[109] L. You, H. Schlaad, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13336.
[110] T. Eichner, H. Siegfried, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
[111] J. A. Frump, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1971**, *71*, 483-506.
[112] H. Witte, W. Seeliger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1974**, 996-1009.
[113] M. Reuman, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 837-860.
[114] S. Minakata, Y. Morino, T. Ide, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu, *Chem. Commun.* **2007**, 3279-3281.
[115] D. A. Thomalia, B. P. Thill, M. J. Fazio, *Polym. J* **1980**, *12*, 661-675.
[116] W. H. Binder, H. Gruber, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 949-957.
[117] M. Meyer, PhD thesis, Potsdam **2006**.
[118] O. Nuyken, G. Maier, A. Gross, H. Fischer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, *197*, 83.
[119] T. T. Chui, B. P. Thill, W. J. Fairchok, in *Advances in Chemistry series 213*, American Chemical Society, Washington, **1986**, pp. 425-433.
[120] R. Leppkes, *Polyurethan: Werkstoff mit vielen Gesichtern*, Verlag Moderne Industrie, Landberg Lech, **1993**.
[121] M. Meyer, M. Antonietti, H. Schlaad, *Soft Matter* **2006**, *3*, 430-431.
[122] W. Kristof, G. Zundel, *Biophys. Struct. Mech.* **1980**, *6*, 209.
[123] Y. S. Oh, T. Yamazaki, M. Goodman, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6322-6331.
[124] W. C. Johnson, Jr., *Proteins: Structure, Function, and Genetics* **1990**, *7*, 205-214.
[125] Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23 ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.
[126] J. Qu, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macomolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 823.
[127] S. Förster, C. Burger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 879-891.
[128] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787-792.
[129] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
[130] M. Antonietti, S. Foerster, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1323-1333.
[131] P. J. de Pablo, I. A. T. Schaap, C. F. Schmidt, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 143-146.
[132] J. Couet, M. Biesalski, *Soft Matter* **2006**, *2*, 1005.
[133] S. Hecht, K. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6021-6024.
[134] V. Semetey, C. Didierjean, J. P. Briand, A. Aubry, G. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1895-1897.
[135] L. S. Shimizu, A. D. Hughes, M. D. Smith, M. J. Davis, B. P. Zhang, zur Loye H.-C., K. D. Shimizu, *Journal of American Chemical Society* **2003**, *125*, 14972-14973.
[136] J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *Journal of American Chemical Society* **1996**, *118*, 43-50.
[137] P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. R. Williams, *Chem. -Eur. J.* **1996**, *2*, 580-591.
[138] J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 402-413.
[139] G. D. Pantos, P. Pengo, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194-197.
[140] M. Gupta, A. Bagaria, A. Mishra, P. Mathur, A. Basu, S. Ramakumar, V. S. Chauhan, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 858-861.
[141] V. Perec, C. H. Ahn, G. Ungar, D. H. P. Yeardley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161-164.

[142] K. Lu, L. Guo, A. K. Metha, W. S. Childers, S. N. Dublin, S. Skanthakumar, V. P. Conticello, P. Thiyagarajan, R. P. Apkarian, D. G. Lynn, *Chem. Commun.* **2007**, 2729-2731.
[143] I. W. Hamley, *Angew. Chem.*. **2007**, *119*, 2-23.
[144] A. L. Demirel, M. Meyer, H. Schlaad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *28*, 45-48.
[145] M. M. Harding, L. G. Ward, A. D. J. Haymet, *Eur. Biochem.* **1999**, *264*, 653.
[146] Y. Tachibana, Monde K., S. I. Nishimura, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6711.
[147] Yin Y., R. E. Feeney, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 601-616.
[148] D. A. Wharton, J. Barrett, G. Goodall, C. J. Marshall, H. Ramlov, *Cryobiology* **2005**, *51*, 198-207.
[149] R. E. Feeney, Y. Yeh, *Trends Food Sci. Technol.* **1998**, *9*, 102.
[150] R. E. Feeney, D. T. Osuga, Y. Yeh, *Comments Agric. Food Chem.* **1996**, *3*, 155.
[151] P. W. Deutsch, E. S. Banas, *Phys. Status Solidi B* **1986**, *136*, K1.
[152] Y. E. Yagci, M. Antonietti, H. G. Boerner, *Macromolecular Rapid Communication* **2006**, *27*, 1660.
[153] Y. Mastai, J. Rudloff, H. Colfen, M. Antonietti, *Chem.Phys.Chem.* **2002**, *3*, 119.
[154] E. Baruch, Y. Mastai, *Macomolecular Rapid Communication* **2007**, *28*, 2256.
[155] T. Uchida, M. Nagayama, T. Shibayama, K. Gohara, *Journal of Crystal Growth* **2007**, *299*, 125-135.
[156] Y. Mastai, J. Rudloff, H. Colfen, M. Antonietti, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 119-123.
[157] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
[158] N. Kröger, M. B. Dickerson, G. Ahmad, Y. Cai, M. S. Haluska, K. H. Sandhage, N. Poulsen, V. C. Sheppard, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 7379.
[159] P. Kasparova, PhD thesis, Potsdam **2002**.
[160] S. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *1*.
[161] P. A. Bianconi, J. Lin, A. R. Strzelecki, *Nature* **1991**, 315.
[162] G. Marland, *Geochim. Cosmochim. Acta FIELD Full Journal Title:Geochimica et Cosmochimica Acta* **1975**, *39*, 83-91.
[163] H. Cölfen, S. E. Harding, *Eur. Biophys. J.* **1997**, *25*, 333-346.
[164] D. A. Fulton, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8309-8319.

10. Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit auf unterschiedlichste Weise beigetragen und mich persönlich unterstützt haben.

Prof. Dr. Markus Antonietti möchte ich für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis sowie die wertvollen Diskussionen, die zum Fortschritt dieser Arbeit beitrugen, herzlich danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. habil. Helmut Schlaad für die intensive Zusammenarbeit während des Anfertigens dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich ihm für die vielen Gestaltungsfreiräume, seinen unverbesserlichen Optimismus sowie seine Bemühungen, mich zu mehr Gelassenheit und Geduld zu „erziehen“, danken. ☺

Dr. habil. Helmut Cölfen möchte ich für seine fachliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft in den Gebieten der Eiskristallisation, der Biomineralisation sowie der Analytischen Ultrazentrifugation danken.

Ein ganz großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Bernd Smarsly von der Justus-Liebig-Universität Giessen für das Lüften der X-ray Geheimnisse, die Zusammenarbeit hinsichtlich der Auswertung der Röntgenstreudaten, vieler Diskussionen und das über die Grenzen von Golm hinaus.

Dr. habil. Klaus Tauer sei für seine Einführung in diverse Geräte und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion gedankt.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an die Kooperationspartner an der Universität Potsdam: Dr. Matthias Heydenreich sei für sein Engagement bei der Durchführung von 2D-NMR-Messungen und seine Diskussionsbereitschaft und Dr. Brigitte Tiersch für die TEM-Aufnahmen gedankt.

Marlies Gräwert danke ich für die vielen GPC-Messungen, die Einführung in die GPC-Anlage sowie ihre tägliche gute Laune, die einfach ansteckend war.

Frau Dr. Sylvia Radosta vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung möchte ich für die Durchführung von einigen GPC-Messungen danken.

Herzlich danken möchte ich Antje Völkel für die vielen AUZ-Messungen und ihren großen Einsatz bei der Auswertung der Daten.

Anne Heilig danke ich für ihre unermüdliche Geduld bei den Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen.

Bei Ingrid Zenke und Dr. Helena Kaper möchte ich mich für die großen und kleinen Hilfestellungen bei der Durchführung von Röntgenmessungen bedanken.

Für unzählige und schnelle NMR-Messungen und die Einweisung in das NMR-Gerät danke ich Olaf Niemeyer.

Irina Shekova möchte ich für die Einführung in die TGA- und DSC-Anlage sowie für die Durchführung von Titrationen und bei Margit Barth für die Durchführung von Dichtemessungen bedanken.

Für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Biomineralisation danke ich Shaofeng Chen.

Ines Below und Jessica Brandt möchte ich herzlich für die Unterstützung bei einigen Synthesen und für schöne Zeit im und außerhalb des Labors danken.

Der „Börner Gruppe“ um Katharina Ostwald, Stefanie Kessel, Harald Hahn sowie Jens Hentschel danke ich für viele Diskussionen im Hinblick auf Synthese und Charakterisierung.

Meinen Gruppenmitgliedern Christina Diehl, Florian Hermes, Zofia Hordyjewicz-Baran, Yufei Luo, Dr. Liangchen You und Dr. Matthias Meyer danke ich für die gute Laune und Musik sowie für ihre Hilfsbereitschaft im Labor und Büro.

Für ihre Freundschaft und die vielen Unternehmungen danke ich Christine, Meso-Jens, Philipp, Emre, Christina und Eike, Flo, Johannes, Farnoosh, Pantea, Rezan, Franken-Andreas, Moon, Zofia, Rafael, Torsten und Monika.

Meinem Freund Nils danke ich von ganzem Herzen für seine Liebe, Geduld und die vielen Aufmunterungen in den letzten zwei Jahren, die mir Kraft und Motivation gaben.

Abschließend möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen danken.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit habe ich selbst verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittelverwendet.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Berlin, im Februar 2008