

Darstellung von fluorierten Amphiphilen zur Modifikation von Grenzflächeneigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg Universität

in Mainz

Thomas Schuster

geboren in Limburg an der Lahn

Mainz 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2010 bis März 2014 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. [REDACTED] angefertigt.

Dekan: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

1. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

2. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2015

Meiner Familie

„Man muss die Dinge so einfach wie möglich machen. Aber nicht einfacher.“

Albert Einstein (1879 - 1955)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Allgemeiner Teil.....	1
1.1 Verhalten von amphiphilen Molekülen in Lösung	1
1.1.1 Flüssig-gasförmige Grenzflächen	3
1.1.2 Flüssig-Flüssige Grenzflächen.....	6
1.1.3 Flüssig-feste und gasförmig-feste Grenzflächen.....	7
1.1.4 Die Wahl des geeigneten oberflächenaktiven Amphiphils	9
1.2 Derivate mit Perfluoralkyl-Ketten.....	11
1.2.1 Eigenschaften von fluorierten Verbindungen	11
1.2.2 Anwendung von fluorierten Amphiphilen	13
1.2.3 Die Fluor-Problematik	14
1.3 Literatur	15
2 Motivation und Zielsetzung.....	19
2.1 Synthese und Oberflächenaktivität von verzweigten Fluortensiden	19
2.2 Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation von Isobutylene	20
2.3 Hydrophobisierung anorganischer Oberflächen für superamphiphobe Oberflächen.....	20
2.4 Literatur	21
3 Synthese verzweigter Fluortenside.....	23
3.1 Hintergrund	23
3.2 Route A: Michael-Addition an Maleinsäureestern und Aconitsäureestern.....	25
3.2.1 Darstellung der fluorierten Bausteine.....	25

3.2.2	Konzept zum Aufbau von Amphiphilen aus α,β -ungesättigten Carbonsäureestern	
1-4	27
3.2.3	α -Mercapto- ω -methoxypoly(ethylenglykol) (5).....	28
3.2.4	Mercaptane mit mehreren kurzen PEG-Ketten	34
3.2.5	Verknüpfung von hydrophiler und fluorierter Gruppe über Michael-Addition.....	36
3.3	Route B: 1,3-dipolare Cycloaddition.....	44
3.4	Route C: Veretherung als Pfropfreaktion	48
3.5	Route D: Lineare Synthese via Veretherungsreaktionen	51
3.6	Route E: Synthese von statistischen, Gradient- und Blockcopolymeren via Freier und Kontrollierter Radikalischer Polymerisation	54
3.6.1	Freie Radikalische Copolymerisation (FRP).....	56
3.6.2	Kontrollierte Radikalische Polymerisation (KRP)	60
3.7	Zusammenfassung und Vergleich der Fluortensidsyntheserouten und –typen A-E.....	62
3.8	Literatur	67
4	Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen von verzweigten Fluortensiden	71
4.1	Oberflächenaktivität im äquilibrierten Zustand.....	72
4.1.1	Durchführung und Auswertung der statischen Oberflächenspannungsmessungen (SOM)	72
4.1.2	Isolierte Effekte bei der Variation des hydrophoben Molekülteils.....	74
4.1.3	Kombinierte Effekte bei der Variation der hydrophoben Gruppe.....	78
4.1.4	Variation des hydrophilen Molekülteils	84
4.2	Untersuchung der Adsorptionskinetik	92
4.2.1	Durchführung und Auswertung der dynamischen Oberflächenspannungsmessungen (DOM).....	92

4.2.2	Variation der hydrophoben Gruppe.....	94
4.2.3	Variation der hydrophilen Gruppe	98
4.3	Vergleich der kinetischen und statischen Einflüssen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	102
4.4	Zusammenfassung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.....	105
4.5	Literatur	106
4.6	Übersicht der hergestellten Fluortenside	110
5	Emulsionspolymerisation von Isobutylen	111
5.1	Allgemeines und Einführung	111
5.2	Das Amphiphil zur Stabilisierung der flüssig-flüssigen Grenzfläche.....	116
5.2.1	Kriterien zur Auswahl	116
5.2.2	Synthese des Emulgators Poly(IB-b-PFS(alkox.)).....	117
5.2.3	Emulgatoreigenschaften	123
5.3	Heterogene Polymerisation von Isobutylen.....	125
5.4	Morphologie der Poly(isobutylen)-Partikel	131
5.5	Hart-weiche Hybridpartikel aus PS und PIB.....	133
5.5.1	Synthese der Poly(styrol)-Kern-Partikel	136
5.5.2	Umhüllung der Kern-Partikel mit Poly(isobutylen)	138
5.6	Zusammenfassung und Bewertung	147
5.7	Literatur	149
6	Superamphiphobe Oberflächen	153
6.1	Benetzungsverhalten rauer Oberflächen	153
6.2	Adsorption auf Oberflächen von „himbeerartigen“ Partikeln	156
6.3	Adsorption auf rußtemplierten SiO ₂ -Oberflächen ohne Quervernetzung.....	160

6.4	Quervernetzung der Fluoropolymere 71-74 im Polymerfilm.....	163
6.5	Adsorption von 71-74 auf rußtemplierten SiO ₂ -Partikeln und anschließende Quervernetzung	166
6.6	Zusammenfassende Bewertung und Perspektiven	168
6.7	Literatur	169
7	Resümee und Ausblick	173
	Entwicklung umweltfreundlicher Fluortenside.....	173
	Emulgator für die carbocationische Polymerisation von Isobutylen in fluorierter Emulsion..	176
	Fluorpolymere zur Solvophobierung von anorganischen Oberflächen	179
	Literatur.....	181
8	Experimenteller Teil	183
8.1	Materialien	183
8.2	Instrumentelle Analytik	183
8.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie (englisch: nuclear magnetic resonance, NMR)..	183
8.2.2	Massenspektrometrie (MS).....	184
8.2.3	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	184
8.2.4	Thermische Analyse.....	185
8.2.5	Elektronenmikroskopie	185
8.2.6	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	185
8.2.7	Infrarotspektroskopie (IR)	186
8.2.8	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)	186
8.2.9	Statische Oberflächenspannungsmessung (SOM)	186
8.2.10	Dynamische Oberflächenspannungsmessung	187
8.3	Synthese der fluorierten Malein- und Aconitsäureester.....	188

8.3.1	1: Bis(1-(1H,1H-perfluorpropoxy)propan-2-yl)-maleat	188
8.3.2	2: Bis(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-maleat	188
8.3.3	3: Bis(2-(2,3,3,3-tetrafluor-2-(perfluorpropoxy)propoxy)ethyl)-maleat.....	188
8.3.4	4: (Z)-Tris(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl) prop-1-en-1,2,3-tricarboxylat..	189
8.4	Synthese von α -Methoxy- ω -tosyl-poly(ethylenglykol) 7	189
8.4.1	Allgemeine Vorschrift.....	189
8.4.2	7a: α -Methoxy- ω -Tosyl-poly(ethylenglykol) mit DP = 8 und 1,4	190
8.4.3	7b: α -Methoxy- ω -Tosyl-poly(ethylenglykol) mit DP = 12 und 1,4	190
8.4.4	7d: α -Methoxy- ω -Tosyl-tetra(ethylenglykol).....	190
8.4.5	7e: α -Methoxy- ω -Tosyl-hexa(ethylenglykol)	191
8.5	Synthese von α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol)e 6g und 6h und direkte Umsetzung zu 7g und 7h	191
8.5.1	7g: α -Methoxy- ω -Tosyl-dodeca(ethylenglykol)	191
8.5.2	7h: α -Methoxy- ω -Tosyl-tetradeca(ethylenglykol)	192
8.6	Synthese von α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) 8	192
8.6.1	Allgemeine Vorschrift.....	192
8.6.2	8a: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) mit DP = 8 und 1,4	192
8.6.3	8b: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) mit DP = 12 und 1,4.....	193
8.6.4	8d: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-tetra(ethylenglykol).....	193
8.6.5	8g: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-dodeca(ethylenglykol)	193
8.6.6	8h: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-tetradeca(ethylenglykol)	193
8.7	Synthese von α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol)e 5	194
8.7.1	Allgemeine Vorschrift.....	194
8.7.2	5a: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit DP = 8 und DP = 1,4.....	194

8.7.3	5b: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit DP = 12 und DP = 1,4.....	194
8.7.4	5c: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit DP = 22 und DP = 1,4	195
8.7.5	5d: α -Methoxy- ω -thio-tetra(ethylenglykol).....	195
8.7.6	5f: α -Methoxy- ω -thio-deca(ethylenglykol).....	195
8.7.7	5g: α -Methoxy- ω -thio-dodeca(ethylenglykol)	195
8.7.8	5h: α -Methoxy- ω -thio-tetradeca(ethylenglykol)	196
8.8	Thiol mit zwei ω -Methoxy-hexa(ethylenglykol)yl-Gruppen.....	196
8.8.1	3-S-Benzylthio-1,2-propandiol (13) ^[7]	196
8.8.2	1,2-Bis(methoxy-hexa(ethylenglykol)-oxy)-propyl-3-S-benzylether(14) ^[8]	196
8.8.3	2,3-(Bis(α -methoxyhexa(ethylenglykol)-oxy)-propane-1-thiol (12) ^[8]	197
8.9	Thiol mit drei ω -Methoxy-tetra(ethylenglykol)yl-Gruppen.....	198
8.9.1	1-Brom-3-(((methoxy-tetra(ethylenglykol))oxy)methyl)-2,2-bis(((methoxy-tetra(ethylenglykol))oxy)methyl)propan (15) ^[9]	198
8.9.2	S-(3-(1-(((ω -Methoxy-tetra(ethyleneglykol)oxy)methyl)-2,2-bis((ω -methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)methyl)propyl))ethanthionat(16)).....	198
8.9.3	3-(((ω -Methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)methyl)-2,2-bis((ω -methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)methyl)propyl-3-thiol (12)).....	199
8.10	Addition der hydrophilen Thiole 5 , 11 , 12 an die Maleate 1-3 und den Aconitester 4 zu Typ A Fluortensiden	199
8.10.1	Allgemeine Vorschrift ^[10]	199
8.10.2	Thiosuccinate mit R ^F ₂ -Ketten	199
8.10.3	Thiosuccinate mit R ^F ₃ -Ketten	200
8.10.4	Thiosuccinate mit R ^F ₃ OR ^F ₂ -Ketten	201
8.10.5	1-Thio-1,3,3-tricarboxlate mit R ^F ₃ -Ketten	202

8.11	Synthese von Synthese von α -Azido- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) 23	205
8.12	Alkynyl-Funktionalisierung von 1-4	206
8.12.1	2-Propin-S-thioacetat (28)	206
8.12.2	2-Propin-1-thiol (26)	207
8.12.3	Michael-Addition von 26 an 1-4	207
8.12.4	Bis(1-(1H,1H-perfluorpropoxy)propan-2-yl)-2-(prop-2-yn-1-ylthio)succinat (29)	207
8.12.5	Bis(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-2-(prop-2-yn-1-ylthio)succinat (30) ...	207
8.12.6	Tris(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-1-(prop-2-yn-1-ylthio)propan-1,2,3-tricarboxylat (31)	208
8.12.7	Allgemeine Vorschrift für die 1,3-Dipolare Cycloaddition von hydrophilen Aziden an die Alkynyl-Derivate 29-31 zu Typ B Fluortensiden	208
8.12.8	Typ B Fluortenside, PEG-Azid-Derivate	208
8.12.9	Typ B Fluortenside, 1-Azido-1-deoxy- β -D-galactopyranosid-Derivate	211
8.12.10	Typ B Fluortenside, 1'-Azido-1'-deoxy- β -D-lactopyranosid-Derivate	212
8.13	Synthese von Typ C Fluortensiden	213
8.13.1	3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzoesäuremethylester (43a) ^[12]	213
8.13.2	3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzoesäuremethylester (43b) ^[12]	214
8.13.3	3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylalkohol (44a) ^[12]	214
8.13.4	3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylalkohol (44b)	215
8.13.5	3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylbromid (45a)	215
8.13.6	3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylbromid (45b)	215
8.13.7	1-(((ω -Methoxy-poly(ethylenglycol)yl-oxy)methyl)-3,5-bis(1H,1H-perfluorbutoxy)benzol (46a)	216

8.13.8	1-(((ω -Methoxy-poly(ethylenglycol)yl-oxy)methyl)-3,5-tris(1H,1H-perfluorbutoxy)benzol (46b).....	216
8.14	Synthese von Typ D Fluortensiden	217
8.14.1	α -Methoxy- ω -propargyl-poly(ethylenglykol) (47)	217
8.14.2	(2R,3S,4S,5R,6R)-2-(Hydroxymethyl)-6-(4-((ω -methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol (48) .	218
8.14.3	(2S,3R,4S,5R,6R)-2-(((2R,3S,4R,5R,6R)-4,5-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-(4-((ω -methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)tetrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol (51)	219
8.14.4	Allgemeine Vorschrift zur Reaktion der Tetra- und Heptaalkohole (48 und 51) mit 1,1,1-Trifluor-4-iodbutan und 6-Brom-1,1,1-trifluorhexan	219
8.14.5	4-((ω -Methoxy-poly(ethylenglykol)yl-methyl)-1-((2R,3R,4S,5R,6R)-3-(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)-4,5-bis((5,5,5-trifluorpentyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-1,2,3-triazol (50).....	220
8.14.6	1-((2R,3R,4S,5R,6R)-4,5-Bis((7,7,7-trifluorhexyl)oxy)-3-((6,6,6-trifluorhexyl)oxy)-6-(((6,6,6-trifluorhexyl)oxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-4-((ω -methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol.....	221
8.14.7	1-((2R,3R,4S,5R,6R)-3,4-Bis(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)-5-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-tris(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-4-((ω -methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol	221
8.15	Synthese von amphiphilen Polymeren	222
8.16	Freie radikalische Polymerisation	222
8.16.1	Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von Homo- und statistischen Copolymeren	222

8.16.2	Poly(α -methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol)-stat-1H,1H-perfluorbutylmethacrylat) (55-S).....	222
8.16.3	Poly(2-(dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat-stat-1H,1H-perfluoroctylmethacrylat) (69)	223
8.16.4	Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure-stat-1H,1H-perfluoroctylmethacrylat) (70)	223
8.16.5	Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure-stat-1H,1H-perfluoroctylmethacrylat-stat-1-(3-azidopropyl)methacrylat) (71)	223
8.16.6	Poly(1H,1H-perfluoroctylmethacrylat-stat-1-(3-(dimethylmethoxysilyl)propyl)methacrylat) (72).....	224
8.16.7	Poly(1H,1H-perfluoroctylmethacrylat-stat-1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylat) (73).....	224
8.16.8	Mit Trimethoxysilan (74).....	224
8.16.9	RAFT-Copolymerisation von 53 und 54 zu 55-G	224
8.16.10	Synthese von α -(2-cyanopropan-2-yl)- ω -(S-benzodithionyl)-poly(α -methoxy-poly(ethylenglykol)ylmethacrylat)) (56).....	225
8.16.11	Poly(α -methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol)-block-1H,1H-perfluorbutylmethacrylat) (55-B).....	225
8.17	Derivate für die fluorierte Emulsionspolymerisation	226
8.17.1	Carbo-kationische Polymerisation von Isobutylen unter homogenen Bedingungen zu PIB-Allyl (58) ^[13]	226
8.17.2	PIB-OH (59).....	227
8.17.3	PIB-Br (60), Markoinitiator	227
8.17.4	Poly(IB-b-PFS) (61) ^[15]	227
8.17.5	Poly(IB-b-PFS(alkox.)) (62) ^[16]	228

8.17.6	Durchführung der Emulsionspolymerisation von IB	228
8.17.7	Durchführung der Emulsionspolymerisation von Styrol (63).....	229
8.17.8	Umhüllung der Poly(styrol)-Partikel mit PIB (64).....	229
8.18	Literatur.....	229
	Danksagung	xiii
	Lebenslauf	xv
	Publikationsliste	xvii

Abkürzungsverzeichnis

A_{CMC}	Fläche eines Moleküls an der Grenzfläche (Konzentration > CMC)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ATRP	<i>Atom transfer radical polymerization</i>
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
CTMP	2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan
CumCl	Cumylchlorid
D	Polydispersität
δ_t	<i>Hansen</i> -Löslichkeitsparameter
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMB	1,2-Dimethoxybenzol
$DM_{h,DLS}$	Hydrodynamischer Durchmesser, ermittelt mit DLS
DM_{REM}	Durchmesser, ermittelt mit REM
DOG	1-Desoxygalaktose
DOL	1-Desoxylaktose
DOM	Dynamische Oberflächenspannungsmessung
DOS	Dynamische Oberflächenspannung
DP	Polymerisationsgrad
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
DVB	<i>p</i> -Divinylbenzol
EO	Ethylenoxid
FD-MS	Feld-Desorptionsmassenspektrometrie
FRP	Freie radikalische Polymerisation
$\gamma_{E,min}$	Minimale Oberflächenspannung
G_o'	Schubmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
HLB	<i>Hydrophilic-lipophilic balance</i>
hmPIB	hochmolekulares PIB
IB	Isobutylene
ITC	Isothermale Titrationskalorimetrie
k_p	Kettenwachstumskonstante
KRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation
LC	Flüssig-Chromatographie
MALDI-ToF-MS	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight</i> Massenspektrometrie
MAS	<i>Magic angle spinning</i>
M_e	Reptationsmolekulargewicht
MGV	Molekulargewichtsverteilung
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht

N	Avogadro Konstante
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NMRP	<i>Nitroxide-mediated radical polymerization</i>
OFS	Oberflächenspannung
PEG	Poly(ethylenglykol)
PFH	n-Perfluorhexan
PFMCH	Perfluormethylcyclohexan
PFOA	Perfluoroktancarbonsäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFP	n-Perfluorpentan
PFS	2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol
PIB	Poly(isobutylene)
PS	Poly(styrol)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
R	Allgemeine Gaskonstante
RAFT	<i>Reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S	Spreitparameter
SOM	Statische Oberflächenspannungsmessung
SOS	Statische Oberflächenspannung
t_1	Ende der Induktionsphase bei DOM
t_2	Beginn des Quasi-Äquilibrium bei DOM
t_{50}	Zeit des 50 %igen γ -Reduktion bei DOM
$T_{50\%}$	Temperatur bei 50 %igen Masseverlust bei der TGA-Messung
Γ	Oberflächenkonzentration
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
θ	Kontaktwinkel
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_m	Schmelzpunkt
W_A	Adhäsionsarbeit
W_K	Kohäsionsarbeit

1 Allgemeiner Teil

1.1 Verhalten von amphiphilen Molekülen in Lösung

Viele natürliche und technische Prozesse, einschließlich aller biologischen Transportprozesse zwischen Zellen und ihrer Umgebung oder die Katalyse von chemischen Reaktionen durch unlösliche Katalysatoren, finden an einer Grenzfläche von zwei Phasen statt. Der Begriff „Grenzfläche“ wird dabei angewendet, um den Übergang zwischen flüssig-gasförmig-, flüssig-flüssig- und flüssig-fest-Phasen zu beschreiben. Prominente Beispiele hierfür sind das Aufschäumen von Flüssigkeiten durch Gase, die Ausbildung von Emulsionen zwischen zwei nicht-mischbaren Lösungsmitteln oder die Modifikation der Oberflächeneigenschaften von festen Substraten. In allen diesen Fällen spielen die grenzflächenaktiven, meist organischen Moleküle die entscheidende Rolle. Besonders "amphiphile" Strukturen haben die Fähigkeit, sich aus verdünnter Lösung an einer Grenzfläche anzureichern und dabei deren physikalische Eigenschaften zu verändern. Der zugrundeliegende Adsorptionsprozess ist auf die Polaritätsunterschiede zwischen dem Lösungsmittel und der solvophilen bzw. der solvophoben Gruppe zurückzuführen, die im amphiphilen Molekül enthalten sind. Das Wort „Amphiphil“ ist vom Ursprung her ein Mischwort aus Latein und Altgriechisch mit der Bedeutung „beides liebend“.^[1, 2]

Bereits 2500 v. Chr. entdeckte man, dass man unter Zusatz von amphiphilen Substanzen die Reinigung von Kleidung maßgeblich verbessern konnte.^[3, 4] Seitdem wurden seifenähnliche Produkte aus Pflanzen- oder Tierfetten zusammen mit Asche hergestellt, jedoch blieben diese bis zum 18. Jahrhundert ein Luxusgut. Erst die Entwicklung des *Leblanc*- und später des *Solvay*-Verfahrens^[5] machten synthetische Seifen auf Basis von Soda für die breite Bevölkerung zugänglich. Dies war der Fall für das erste Vollwaschmittel *PERSIL*, welches 1907 von *Henkel* erfunden wurde, und die Herstellung der Komponenten, Natriumperborat und Natriumsilicat, basierte jeweils auf den Reaktionen mit Natriumcarbonat.^[6] Im Jahr 1932 folgte das erste vollsynthetische Waschmittel von *Bertsch* auf Basis von amphiphilen Fettalkoholen und

Fettalkoholsulfaten als oberflächenaktive Substanzen.^[7] Seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhundert zählt die Gruppe der organischen Amphiphile zu den vielseitigsten Produkten der chemischen Industrie.^[8] Neben ihrem allgemein bekannten Einsatz als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln finden sie Anwendung in Feuerlöschschäumen zur Brandbekämpfung, als Additive in Farben und Lacken, Medikamenten, Motor- und Schmierölen, im Speziellen beim Bohren nach Erdöl, oder als Fließmittel bei der Reduktion von Erzen. In den letzten Jahrzehnten hat sich ihr Einsatzgebiet auf Hochtechnologieanwendungen wie elektronisches Drucken, Biotechnologie, Mikroelektronik und sogar bis in die Virenforschung ausgeweitet.^[8]

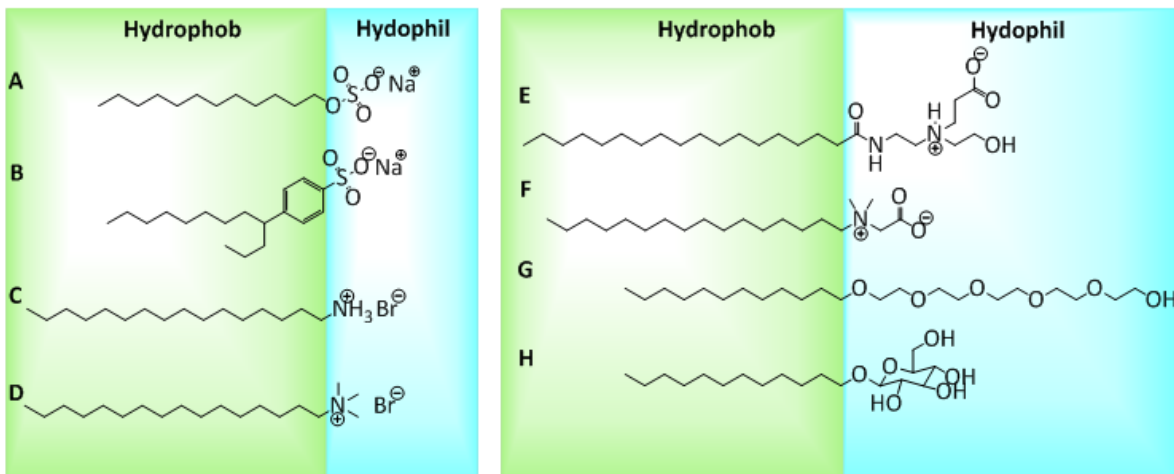


Abb. 1-1: Strukturen von: A) Natriumdodecylsulfat, B) Natrium-4-(dodecan-4-yl)benzolsulfonat, C) Hexadecylammoniumbromid, D) Hexadecyltrimethylammoniumbromid, E) 2-(Hexadecyldimethylammonio)acetat, F) 3-((2-Hydroxyethyl)-(2-octadecaamidoethyl)ammonio)propanoat, G) α -Hydroxy- ω -dodecyl-penta(ethylenglykol) und H) Dodecyl- β -D-glucopyranosid.

Neben ihren physikalischen Eigenschaften können Amphiphile anhand ihrer chemischen Beschaffenheit klassifiziert werden. Abb. 1-1 zeigt die Einordnung nach der hydrophilen Gruppe am Beispiel von Kohlenwasserstoff-Tensiden. Die geladenen Gruppen können anionischer Natur (A, B), wie Carboxylate, Phosphate, Sulfonate oder Sulfate, oder kationischer Beschaffenheit (C, D), wie quartäre Ammoniumsalze, aber auch zwitterionisch sein (E, F). Als ungeladene hydrophile Gruppen kommen in der Regel nicht-ionische Poly(ethylenglykol)- und Zucker-Derivate vor (G, H). Des Weiteren ist es möglich, dass die solvophilen/ hydrophilen Gruppen mehrfach im Molekül vorhanden sind wie bspw. Bola-, Gemini- oder multiarmige

Polymertenside.^[9] Dahingegen kann der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls aus linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten bestehen. Eine weitere typische Klasse hydrophober Tensid-Molekülteile stellen poly- und perfluorierte Alkylketten und Poly(siloxan)e dar.^[10]

1.1.1 Flüssig-gasförmige Grenzflächen

Die Kohäsionskräfte, welche Lösungsmittelmoleküle an einer Phasengrenzfläche zusammenhalten, wirken anisotrop: die zur Oberfläche orthogonale Kraft ist kleiner im Vergleich zur Komponente, die parallel dazu zeigt (Abb. 1-2 A). Dies entsteht aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Moleküle in Lösung und an der Grenzfläche. Setzt sich eine Phase aus Gasmolekülen zusammen, sind wegen ihrer niedrigen Dichte deren Wechselwirkungskräfte gering und somit zu vernachlässigen. Am häufigsten sind Amphiphile für wässrige Systeme konzipiert, wobei die Kohäsion hier hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht. An der Grenzfläche zum Gas ist diese Kraft in die wässrige Phase hinein gerichtet (Abb. 1-2 A). Die typische Minimierung der Kontaktfläche mit dem Gas führt dazu, dass Seifenblasen oder Wassertropfen eine Kugelform aufweisen und erklärt sich durch die minimale Oberflächenenergie des Gesamtsystems.^[2]

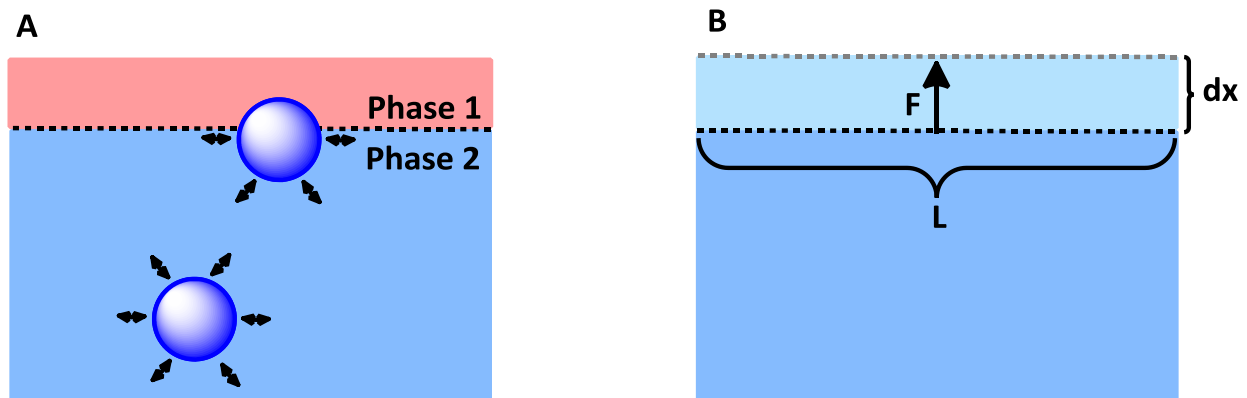


Abb. 1-2: A) Kräfte zwischen Molekülen innerhalb und an der Grenzfläche einer Phase (Annahme keinerlei Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen) und B) Definition der Oberflächenspannung.

Um neue Oberflächen zu generieren (z.B. in technischen Anwendungen), müssen intermolekulare Bindungen/ Wechselwirkungen gebrochen werden. Dahingehend ist die flächenspezifische Oberflächenenergie als Oberflächenspannung (γ_0) definiert und beschreibt

die infinitesimale Kohäsionsarbeit (dW_K), welche nötig ist, um die Grenzfläche um eine Flächeneinheit (ΔA) auszudehnen (Abb. 1-2 B). Messtechnisch erfassbar sind jedoch die aufgewendete Kraft, F , um die Oberfläche um dx zu vergrößern. Nach Gl. 1-1 ergibt sich γ_0 einer Flüssigkeit wie folgt:

$$\gamma = \frac{dW_K}{dA} = \frac{F \cdot dx}{L \cdot dx} = \frac{F}{L} \quad \text{Gl. 1-1}$$

Daher ist im Allgemeinen ein oberflächenaktives Reagenz eine amphiphile Substanz, die bei niedrigen Konzentrationen an die Grenzfläche adsorbiert und einhergehend die Kohäsion der Lösungsmittelmoleküle verändert: bei der Expansion der Oberfläche ist W_K in Anwesenheit eines Additivs kleiner als die bei reinem Lösungsmittel. Der Adsorptionsprozess tritt auf, da die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen untereinander größer sind als die zwischen Lösungsmittel und Amphiphil. Dies ist als der hydrophobe Effekt bekannt.^[11] Der dualen Natur des Moleküls Rechnung tragend richtet es sich so an der Grenzfläche aus, dass jeweils die solvophilen Molekülteile in die Lösungsmittelphase und die solvophoben in die Gasphase ragen. Generell gilt, dass die Adsorption von Amphiphilen an Grenzflächen mit der Änderung der *Gibbs*-Energie einhergeht und der finale (adsorbierte) Zustand energetisch günstiger ist als der des solvatisierten Amphiphils.^[12] Die Grenzflächenakkumulierung ist somit ein spontaner, exergoner Prozess, welcher mit der Reduktion der Oberflächenspannung einhergeht.

Ein weiterer Punkt ist, dass γ mit der Konzentration an oberflächenaktiven Molekülen abnimmt. Ab einem bestimmten Konzentrationsbereich, der meist sehr schmal ist und in guter Näherung durch eine definierte Konzentration beschrieben werden kann, erfolgt keine weitere Akkumulation an der Grenzfläche zum Gas, sondern die Aggregation in der Lösung (Abb. 1-3). Diese Konzentration wird als die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) bezeichnet und kann zur Bewertung der Löslichkeit der Amphiphile herangezogen werden.^[13]

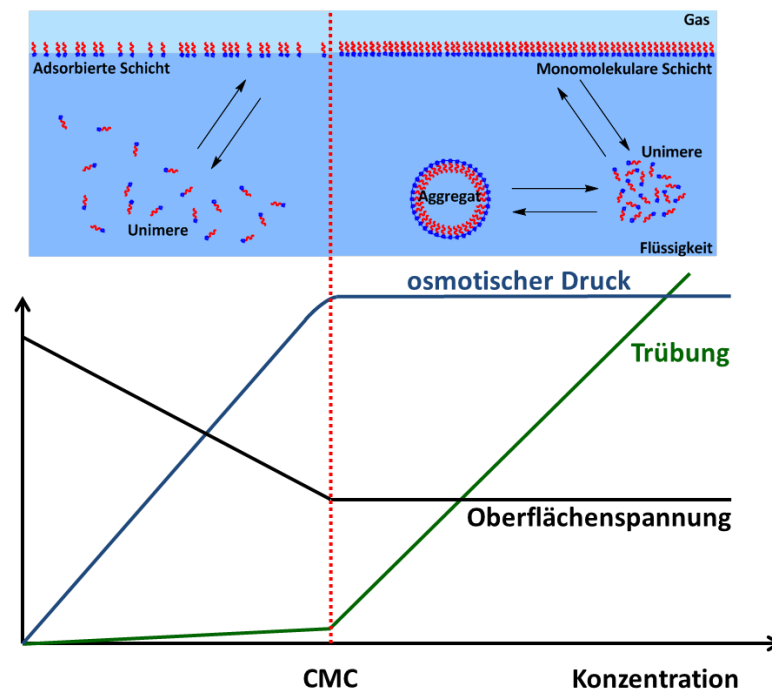


Abb. 1-3: Verhalten von Amphiphilen unterhalb und oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC).^[12]

Oberhalb der CMC ist die Grenzfläche zum Gas mit einer (annähernd) monomolekularen Schicht bedeckt, und die überschüssigen Moleküle ordnen sich in Aggregaten (z.B. Mizellen) an, was die freie *Gibbs*-Energie des Systems reduziert. Es liegt ein chemisches Gleichgewicht zwischen den folgenden Zuständen vor: aggregiert, nicht-aggregiert (Unimere) und adsorbiert. Analog zum zuvor behandelten Fall der flüssig-gasförmigen Grenzfläche zeigen die hydrophilen Teile des Amphiphils in die Lösungsmittelphase, während die solvophoben ins Innere der Aggregate orientiert sind. Für die Charakterisierung der amphiphilen Moleküle in Lösung und an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche sind zwei Eigenschaften von grundlegender Wichtigkeit: erstens die Effizienz, welche benötigt wird, um einen gewissen Oberflächenspannungswert zu erhalten, typischerweise bei Konzentrationen $< CMC$; und zweitens die Effektivität, die mit der maximalen Oberflächenspannungsreduktion korrespondiert, welche unabhängig von der Konzentration ($> CMC$) erreicht werden kann.

Ionische Amphiphile haben im Vergleich zu nicht-ionischen einen höheren CMC-Wert, was auf der Colomb-Abstoßung von geladenen Molekülen im ersten Fall beruht. Hier erfolgt das Lösen durch die elektrostatische Dissozierung von Kation und Anion und anschließende Solvation der

solvophilen Gruppe. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. Dahingegen werden nicht-ionische Amphiphile hauptsächlich durch die Solvatation der polarisierten, aber undissoziierten Gruppe in Lösung überführt. Da diese durch die Schwächung von z.B. Wasserstoffbrückenbindungen mit der Temperatur abnimmt, sinkt der CMC-Wert von nicht-ionischen Amphiphilen mit der Temperatur. Ein weiterer Punkt ist, dass die Löslichkeit von nicht-ionischen Derivaten durch den Zusatz von Elektrolyten nur geringfügig beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu haben diese auf ionische Strukturen in Lösung eine große Auswirkung, indem sie die elektrostatische Anziehungskräfte kompensieren.^[14]

Für den speziellen, aber häufig angewendeten Fall von ionischen, hydrophil-lipophilen Amphiphilen hängt die CMC sehr stark von der Länge der Alkylkette, Art des Gegenions, der Anwesenheit von Doppelbindungen, Heteroatomen oder Aromaten in der Kette ab.^[15] Als ein allgemeines Struktur-Eigenschafts-Prinzip gilt: je länger der solvophobe Molekülteil und je geringer die Hydrophilie des solvophilen Bereichs ist, desto weiter verschiebt sich die CMC zu geringeren Konzentrationen, d.h. die Löslichkeit ist geringer und die Aggregationstendenz ist größer.^[16] Solche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können bei der Auswahl von bekannten Tensiden für neue Einsatzgebiete herangezogen werden.

1.1.2 Flüssig-Flüssige Grenzflächen

Amphiphile können zwei nicht-mischbare Lösungsmittel wie Wasser und Öl emulgieren. Die Relevanz von Emulsionssystemen reicht vom Transport von pharmazeutischen Wirkstoffen wie *Propofol in vivo*^[17] über die Emulsionspolymerisation^[18] bis hin zur Herstellung von Lebensmittelprodukten wie Milch oder Mayonnaise^[19]. Hierbei ragen der polare Molekülteil in die wässrige Phase und der unpolare in das ölige Medium hinein. Auf diese Weise wird die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten reduziert, was zum Ausbilden einer relativ großen, internen Oberfläche führt. Ohne grenzflächenaktives Additiv hingegen würde der Vorgang zur Minimierung der Oberfläche führen (Vgl. Abb. 1-4 A und B). Neben einem Emulgator erfordert die Herstellung von Emulsionen einen Eintrag von Energie, z.B. durch starkes Rühren oder eine Ultraschallbehandlung. Generell gilt, dass die so erhaltenen biphasigen Systeme *per se* keine unbegrenzte Lebensdauer aufweisen (Ausnahme Mikroemulsionen^[20]).^[21]

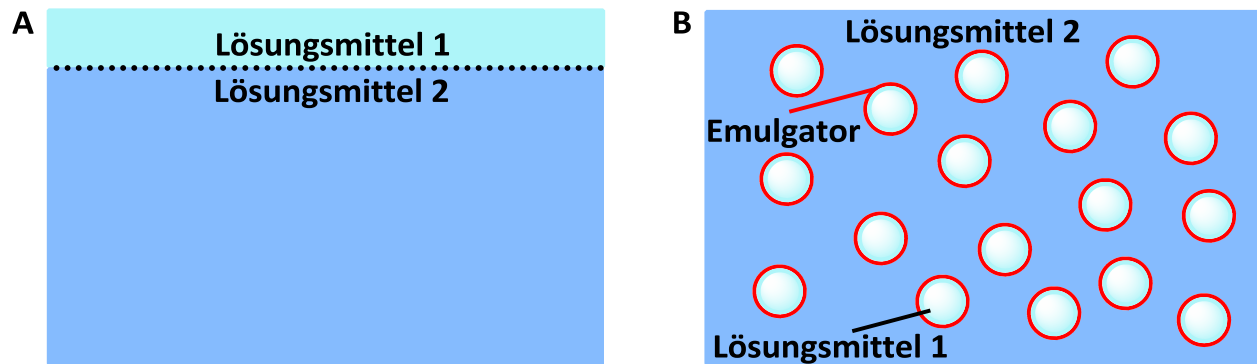


Abb. 1-4: Verhalten zweier nicht-mischbarer Lösungsmittel A) Minimierung der internen Oberfläche und B) Ausbildung einer Emulsion durch Zugabe eines Emulgators.

Einerseits kann es aufgrund verschiedener spezifischer Dichten zur „Aufrahmung“ oder Sedimentation der dispergierten Tropfen durch die unterschiedlichen Gravitationskräfte kommen. Zum anderen ist die Aggregation von mehreren Tropfen möglich, welche sich in der Folge noch schneller absetzen. Bei dieser sogenannten Koaleszenz verhindert die sterische Abschirmung des Emulgators oder die elektrostatische Abstoßung der Oberflächen (letzteres bei geladenen Emulgatoren und wässrigen Systemen) die Annäherung und Vereinigung der Tropfen.^[22] Weiterhin ermöglicht die allmähliche Diffusion der Lösungsmittel aus der dispergierten Phase durch die kontinuierliche Phase das Verschmelzen von mehreren, nicht in Kontakt stehenden Tropfen. Der beschriebene Vorgang wird als *Ostwald*-Reifung bezeichnet und hängt von den (osmotischen) *Laplace*-Drücken in beiden Phasen ab.^[22]

1.1.3 Flüssig-feste und gasförmig-feste Grenzflächen

Wie schon bei den zuvor betrachteten Systemen ist bei der Kombination von festen Substraten mit Flüssigkeiten die Grenzflächenspannung entscheidend dafür, ob ein Tropfen die Oberfläche benetzt oder andererseits die Kontaktfläche zur Oberfläche durch eine annähernde Kugelform minimiert.^[23] Hier hat die Oberflächenspannung der Flüssigkeit einen großen Einfluss während die Grenzflächen zwischen Gas und Festkörper eine untergeordnete Rolle spielen. In diesem Zusammenhang quantifiziert die Adhäsionsarbeit, W_A , wie viel Energie aufgewendet werden muss, um das Lösungsmittel vom Substrat vollständig zu separieren:

$$W_A = \gamma_{fest-gasförmig} + \gamma_{flüssig-gasförmig} - \gamma_{fest-flüssig} \quad \text{Gl. 1-2}$$

Der Gegenspieler ist wieder die Kohäsionsarbeit, W_K , welche die Wechselwirkungen in der Flüssigkeit berücksichtigt. Um die Oberfläche eines Lösungsmittels zu verdoppeln, wird die zweifache Oberflächenenergie benötigt.^[24]

$$W_K = 2 \cdot \gamma_{flüssig-gasförmig} \quad \text{Gl. 1-3}$$

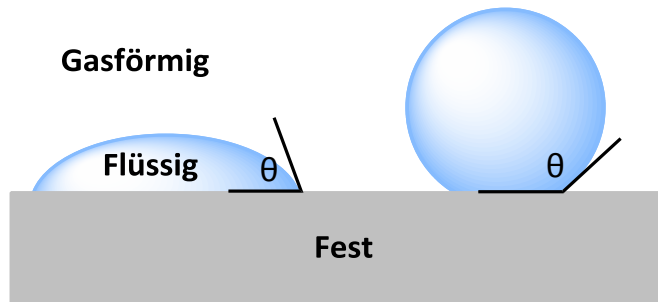


Abb. 1-5: Verhalten von Lösungsmitteln an der festen Grenzfläche: vollständiges und partielles Benetzen.

Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel θ eines Tropfens und einer (idealerweise) glatten Oberfläche geht auf *Young* zurück, der Gl. 1-4 bereits im Anfang des 19. Jahrhunderts beschrieb.^[26] θ liegt für die Kombination von Wasser und hydrophilen Oberflächen zwischen 0° und 90° und für hydrophobe Oberflächen bei $> 90^\circ$.^[27]

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{fest-gasförmig} - \gamma_{fest-flüssig}}{\gamma_{flüssig-gasförmig}} \quad \text{Gl. 1-4}$$

Mit dem Ziel, die Oberflächeneigenschaften und damit das Benetzungsverhalten zu modifizieren, können Amphiphile zur Adsorption aus Lösung an der festen Oberfläche eingesetzt werden. Während organische (Ausgangs-) Substrate meist unpolar, also hydrophob sind, verhalten sich anorganische Oberflächen aufgrund ihrer höheren Polarität hydrophiler. Dies hat im Zusammenhang mit der Herstellung von Polymerkompositen, bei denen Eigenschaftskombinationen von anorganischen, meist Nanometer-großen Partikeln und der organischen Polymermatrix genutzt werden, eine besondere Bedeutung. Solche Hybridmaterialien finden Anwendung in Lacken und Beschichtungen,^[28] als Pigment^[29] oder als Füllmaterial^[30].

Um die Aggregation der Nanopartikel und dem daraus folgenden Verlust des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses zu vermeiden, muss bei der Einarbeitung in die

Polymermatrix neben der Polarität auch die passende chemische Beschaffenheit nach *Bancroft* gewählt werden.^[31] Für die möglichst einfache Kompatibilisierung sind in der gegenwärtigen Literatur zwei flexible und effiziente Methoden beschrieben: die Herstellung der Nanopartikel in Emulsion in Anwesenheit eines oberflächenmodifizierenden Amphiphils (welches gleichzeitig der Emulgator ist) nach *Stelzig et al.*^[32] und die Behandlung der Dispersionen von nicht-modifizierten Nanopartikeln durch Verringerung bzw. Umkehr der Lösungsmittelpolarität in einer inversen Emulsion ebenfalls in Anwesenheit eines Amphiphils nach *Schmidtke et al.*^[33]

1.1.4 Die Wahl des geeigneten oberflächenaktiven Amphiphils

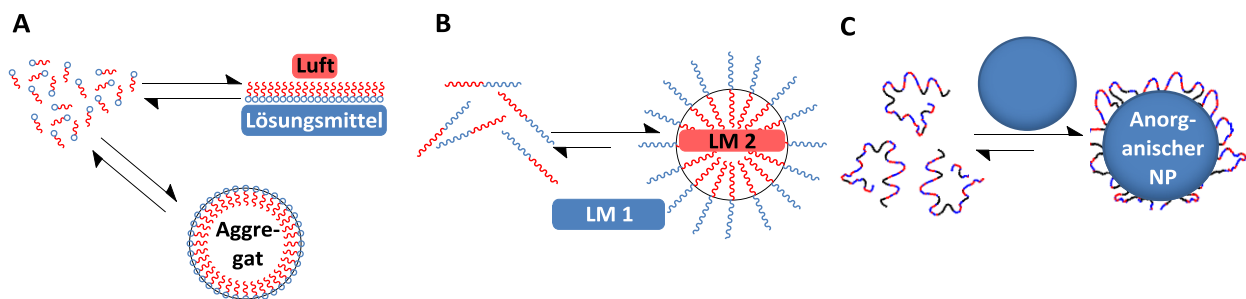


Abb. 1-6: Adsorptionsverhalten von Amphiphilen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Architektur in Lösung: A) niedermolekular, B) Blockcopolymer und C) statistisches Copolymer.

Wie bereits erwähnt können durch die Wahl des Amphiphils die Eigenschaften an Grenzflächen gezielt manipuliert werden, jedoch eignet sich nicht jede Struktur für die Anwendung an jeder Grenzfläche (Abb. 1-6 A). Niedermolekulare Amphiphile haben den Vorteil, dass sie im (dynamischen) chemischen Gleichgewicht zwischen ihren Aggregaten, Unimeren in Lösung sowie der adsorbierten Schicht an der Grenzfläche stehen.^[34] Bevorzugt an der Gas-Lösungsmittel-Grenzfläche kommt es in vielen Fällen vor, dass eine neue Oberfläche, die sehr schnell gebildet wird, wieder zusammen bricht, wenn sie nicht rechtzeitig stabilisiert wird.^[35, 36] Daher ist es erforderlich, dass beim Erzeugen von einer neuen Grenzfläche die gelösten Amphiphile sehr schnell äquilibrieren. Ob der thermodynamische Zustand erreicht wird, wirkt sich besonders bei Zeit-abhängigen Prozessen positiv aus. So ist für Lacke bekannt, dass die Amphiphile mit einer schnelleren Adsorptionskinetik zur gleichmäßigeren Benetzung der meist hydrophoben Substrate führen als die mit einer langsameren. Für diese Anwendung mit großer

technischer Bedeutung stellte sich heraus, dass der äquilibrierte Zustand nur von sekundärer Bedeutung ist.^[23]

Im Gegensatz zu niedermolekularen Amphiphilen haben amphiphile Blockcopolymere mit relativ hohen Molekulargewichten ($10^4 - 10^5$ g/mol^[37]) eine hohe Tendenz bereits bei niedrigen Konzentrationen zu aggregieren und tauschen sich nur in sehr geringem Maße mit ihrer Umgebung aus (Abb. 1-6 B).^[38, 39] Im Vergleich der hochmolekularen mit den niedermolekularen Spezies liegt die CMC bei $10^{-9} - 10^{-4}$ mol/L bzw. $10^{-3} - 1$ mol/L^[40], d.h. es stehen praktisch keine Blockcopolymer-Unimere zur Adsorption an einer Grenzfläche zur Verfügung. Dies hat wiederum Vorteile bei der Ausbildung von Emulsionen, indem sie einen sterisch stark abgeschirmten Reaktionsraum zur Verfügung stellen (sog. „Frozen Micelles“). Daher kommen Blockcopolymere bevorzugt bei der Emulsionspolymerisation zum Einsatz,^[37] wobei solche Blöcke mit einer hohen Glasübergangstemperatur (T_g) für stabile Emulsionstropfen gewählt werden^[41].

Als weitere Strukturvariante sind die statistischen Copolymere anzuführen, welche die solvophilen und solvophoben Gruppen über das Polymerrückgrat verteilt haben. Dadurch bilden diese keine aggregierten Überstrukturen aus und sind somit für die Adsorption aus Lösung direkt verfügbar.^[42, 43] Da die solvophobe (Anker-) Gruppe mehrfach im Molekül vorhanden ist, besetzen diese die Grenzfläche gleich an mehreren Stellen. Folglich ist die Desorptionsrate der statistischen Copolymere durch den Chelat-Effekt geringer als im Fall der niedermolekularen Amphiphile.^[44] Dies ist besonders wichtig für die zuvor erwähnte Hydrophobisierung von anorganischen Nanopartikeln. Hierbei kann die Bewertung der Ankergruppe mithilfe der isothermalen Titrationskalorimetrie (ITC) anhand der spezifischen thermodynamischen Parameter (dH , dG , dS und K) erfolgen.^[45] In diesem Zusammenhang konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Bindungskonstante K für das Copolymer um mindestens den Faktor 10^2 höher ist als die für die niedermolekulare (monomere) Ankergruppe alleine.

1.2 Derivate mit Perfluoralkyl-Ketten

Viele fluorierte organische Verbindungen weisen ein außergewöhnliches Verhalten gegenüber nicht-fluorierten Substanzen auf, und eine Vielzahl von Flüssigkristallen, Polymeren, Pharmazeutika, Tensiden, Katalysatoren und anderen hochwertigen Materialien verdanken ihre Eigenschaften der C-F-Bindung.^[46] Mit nur sehr wenigen Ausnahmen, wie seltenen Toxinen, Fluoressigsäure oder Fluorzitronensäure, sind organische Substanzen mit C-F-Verknüpfungen anthropogenen Ursprungs, d.h. sie sind der Biosphäre fremd.^[47] Kein biologischer Prozess basiert auf fluorierten Metaboliten, jedoch haben auf der anderen Seite viele kürzlich entwickelte Pharmazeutika wie das Zytostatikum 5-Fluoruracil oder Agrarchemikalien wie das Herbizid *Fluazifop*[®] eine oder mehrere C-F-Gruppen, welche eine essentielle Funktion für die Wechselwirkung mit Enzymen und Rezeptoren erfüllen^[46]. Per Definition sind in einer perfluorierten Verbindung alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt, wohingegen polyfluorierte Substanzen eine oder mehrere C-H-Bindungen enthalten. Industriell relevant wurden perfluorierte Verbindungen ab den 1940er Jahren als Kältemittel (Fluorkohlenwasserstoffe) oder chemisch, biologisch und thermisch inerte Polymere (Poly(tetrafluorethylen), PTFE).^[46, 48]

1.2.1 Eigenschaften von fluorierten Verbindungen

Das physikalisch-chemische Verhalten von fluorhaltigen organischen Verbindungen wird hauptsächlich von den folgenden Eigenschaften von Fluor verursacht: i) Dem geringen *Van-Der-Waals*-Radius von 147 pm (Vgl. Wasserstoff 110 pm, Kohlenstoff: 170 pm, O: 152 pm),^[49] ii) Die geringe Polarisierbarkeit von $0,56 \text{ cm}^{-3}$ (Vgl. $0,67 \text{ cm}^{-3}$ für Wasserstoff und $2,18 \text{ cm}^{-3}$ für Cl),^[50] iii) Die große Überlappung des 2s Orbitals von Fluor mit dem 2p Orbital von Kohlenstoff sowie iv) Ein mit 60 pm kleiner kovalenter Radius^[51] und v) Die höchste Elektronegativität im gesamten Periodensystem (3,98 nach *Pauling*^[52]).

Die Summe dieser Eigenschaften führt dazu, dass die C-F-Bindung polarisiert ist, einen stark ionischen Charakter aufweist und deshalb als stärkste Einfachbindung aufgeführt ist, die es in der organischen Chemie gibt. Die Bindungsenthalpie für Fluormethan (CH_3F) beträgt 481 kJ/mol

und ist für Chloroform (350 kJ/mol) und Bromoform (302 kJ/mol) deutlich niedriger.^[53] Hierdurch begründet sich die außerordentlich hohe Stabilität von Perfluoralkyl-Gruppen (R^F) gegenüber Temperatur und aggressiven Chemikalien. Dieses inerte Verhalten gilt jedoch nicht für perfluorierte Olefine oder Aromaten, welche mit Elektrophilen bzw. Nucleophilen reagieren (z.B. Hexafluorbenzol).^[46]

Eine Konsequenz des geringen *Van-Der-Waals*-Radius von Fluor ist dessen niedrige Polarisierbarkeit, wodurch die *London*-Kräfte und Oberflächenenergien ebenfalls klein sind.^[54] Zwischen perfluorierten Molekülen und ihrer Umgebung kommt es somit nur zu schwacher Wechselwirkung. Daraus ergibt sich, dass besonders perfluorierte, aber auch polyfluorierte Verbindungen sowohl hydrophob als auch oleophob sind und zu Mischungslücken tendieren. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen kann dies gezielt genutzt werden, um neben hydrophilen und oleophilen Phasen eine fluorierte aufzubauen. Nach *Riess* werden solche phasenseparierenden Fluorsubstanzen als fluorophil bezeichnet,^[55] ohne jegliche Affinität - weder zu hydrophilen noch zu oleophilen Phasen.^[46, 48]

Im Vergleich mit Alkyl-Ketten, die eine Zigzag-Konformation einnehmen, ordnen sich längere R^F -Ketten bspw. in PTFE oder Perfluoralkanen zu helikalen Strukturen an (Abb. 1-7).^[56] Der Grund hierfür ist zum einen die sterische Abstoßung, da Fluor einen um 23 % größeren Radius hat als Wasserstoff, und zum anderen die elektronische, intramolekulare Wechselwirkung wegen der negativen Partialladungen. Bedingt durch die helikale Konformation und die große Rotationsbarriere der C-C-Bindung weisen perfluorierte Substanzen eine weniger dichte Packung auf. Es bestehen Kavitäten, welche speziell zum Lösen von Gasen genutzt werden können. So beträgt die O_2 -Löslichkeit in Perfluorheptan 55 Vol.%.^[57]

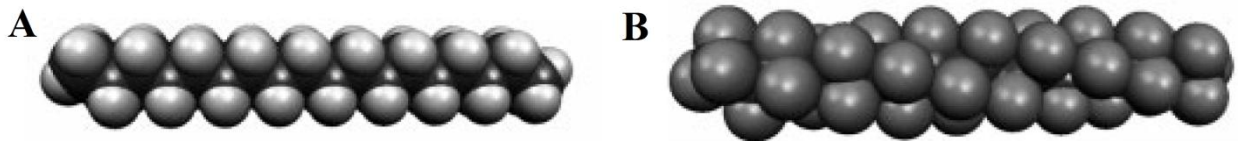


Abb. 1-7: Vergleich von Zigzag-Konformation in Octadecan (A) mit dem helikalen Perfluoroctadecan (B); entnommen aus Referenz.^[46]

1.2.2 Anwendung von fluorierten Amphiphilen

Amphiphile mit perfluorierten und polyfluorierten Gruppen werden seit mehr als 50 Jahren wegen ihrer hohen chemischen Stabilität und der von keiner anderen chemischen Substanzgruppe erreichten niedrigen Grenzflächenspannung verschiedenen Prozessen eingesetzt.^[58] In Abhängigkeit der solvophilen und solvophoben Gruppe von amphiphilen Molekülen können hydrophil-lipophile, lipophil-fluorophile oder hydrophil-fluorophile Systeme aufgebaut werden.^[55] Letztere finden eine vielseitige Verwendung als spezialisiertes, oberflächenaktives Additiv in allen Bereichen des Lebens, wie z.B. in Beschichtungsapplikationen, Lacken, Galvanik, Bodenpolituren, Drucktinten, Reinigungsmitteln, Schaummitteln in wässrigen Feuerlöschschäumen, Benetzungsvermittlern, Imprägniermitteln, uvm.^[59] Maßgeblich für den Gebrauch dieser sog. Fluortenside ist deren ausgeprägte Fähigkeit zur Adsorption an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche. Solche Systeme können die Ausgangsoberflächenspannung des Lösungsmittels, am häufigsten Wasser ($72 \text{ mN/m}^{[60]}$), auf Werte von unter 20 mN/m absenken. Da in der Regel das behandelte Substrat eine niedrigere Oberflächenspannung hat als der Lack ohne Additiv, neigt die Flüssigkeit dazu, sich von der Oberfläche zurückzuziehen anstatt diese zu benetzen (Vgl. 1.1.3). Durch Zugabe von Fluortensid als Additiv wird der Ausbildung von möglichen Defekten wie Bläschen, Kratern oder Rauigkeiten vorgebeugt bzw. deren Anzahl stark reduziert.^[23, 61] Dafür ist jedoch eine ausreichend lange R^{F} -Kette im Molekül Voraussetzung. Im Gegensatz dazu erreichen andere, nicht-fluorierte Amphiphile wie Kohlenwasserstoff- oder Silikon-Tenside Werte von lediglich 25 bzw. $22 \text{ mN/m}^{[10, 62]}$ und es sind zudem höhere Konzentrationen als bei den Fluorverbindungen nötig. Folglich sind alternative Systeme weniger effizient im Herabsetzen der Oberflächenspannung (Vgl. 1.1.1).

Gleiches gilt im Bezug auf die R^{F} -Länge im Fall der industriell wichtigen Hydroformylierung von terminalen Alkenen in einem biphasischen System aus Perfluoralkan und Alkan. Hier konnte der polyfluorierte Ruthenium-Katalysator durch simple Extraktion von den entstandenen Aldehyden abgetrennt und wiederverwendet werden.^[63] Einen weiteren

Vorteil bei der Verwendung von fluorierten Solventien stellte die hohe Löslichkeit der gasförmigen Reaktanden (H_2/CO) dar, was zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten führte.

Ein zusätzlicher Anwendungsbereich von fluorierten, amphiphilen Systemen ist das Imprägnieren von Textilien, Papier oder Leder (Scotchguard®). Des Weiteren werden polymere und polymerisierbare fluorierte Systeme zur Hydrophobierung von Haushaltsgeräten (Teflon®-Pfanne) oder als Baumaterial (langlebige Beschichtungen oder Dichtungen) eingesetzt.^[64] Durch die Einführung der organischen Fluorchemie haben sich eine Vielzahl von Anwendungen erst entwickelt oder wurden durch Fluor-haltige Chemikalien verbessert, und so ist aktuell bspw. die Klasse der Fluortenside nicht zu ersetzen.

1.2.3 Die Fluor-Problematik

Trotz aller Anwendungsmöglichkeiten und der technischen Langzeitnutzung seit den 1970ern^[65] wurden fluorierte Verbindungen in jüngster Vergangenheit jedoch als toxische, persistente organische Umweltschadstoffe klassifiziert, welche ubiquitär detektierbar sind. Diese unerwünschten Eigenschaften ergeben sich durch die R^F -Reste, die in allen diesen Substanzen als hydrophobe Molekülgruppen eingesetzt werden. Zusätzlich konnte die starke Bioakkumulation von R^F -Derivaten selbst oder deren persistenter, meist terminaler Abbauprodukte in allen Nahrungsketten weltweit nachgewiesen werden.^[66, 67] Das Spektrum der betroffenen Lebewesen reicht vom Menschen über Bären und Fischen bis hin zu Mikroorganismen. Die langkettigen Perfluoralkyl-Derivate (LPD) wie Perfluoroktancarbonsäure (PFOA) oder Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) haben Halbwertszeiten von 3,6 bzw. 5,4 Jahren beim Menschen, und die Blutkonzentration variiert stark, je nach Herkunftsregion, Ernährungsweise oder auch Kontakt zu den o.g. Fluorchemikalien-haltigen alltäglichen Produkten.^[68-70] Zudem konnten diesen Vertretern hepato-, entwicklungs- und immuntoxische Eigenschaften sowie Auswirkungen auf den Hormonhaushalt nachgewiesen werden, was große Bedenken laut werden ließ.^[71]

Zwar gibt es Ansätze, um LPDs in wässriger Lösung abzubauen, meist durch starken Energieeintrag wie Ultraschall oder starke Oxidationsmittel,^[70] aber diese sind lediglich bei stark belasteten Abwässern und geringen Mengen anwendbar. Der Mangel an großtechnisch

realisierbaren Zersetzungsmöglichkeiten und die bio-chemische Persistenz sind in der sehr hohen Stabilität der C-F Bindung zu suchen (siehe Kap. 1.2.1). Obwohl es einige wenige Berichte über biologische Defluorierungsreaktionen z.B. die von Fluortelomeralkoholen ($C_mF_{2m+1}C_nH_{2n}$; n meist 2, 4, usw.) gibt,^[72] sind deren dominante Abbauprodukte wieder persistente Perfluorcarbonsäuren. Trotz alledem stellen PFOS und PFOA durch deren breite Verwendung die überwiegenden Umweltschadstoffe dar.^[73]

Als Folge dieser Problematik wurden 2009 PFOA und PFOS und viele weitere Fluorchemikalien, die sich diese abbauen können, in den Anhang B des *Stockholm-Übereinkommens* über persistente organische Schadstoffe aufgenommen, was deren industrielle Herstellung und Gebrauch nur noch auf wenige, spezialisierte Einsatzgebiete beschränkt.^[74] Bereits im Vorfeld der Übereinkunft, beschleunigt durch das mediale Bekanntwerden der problematischen Eigenschaften, wurde das freiwillige *PFOA-Stewardship-Program* mit den führenden Fluortensidherstellern vereinbart. Dadurch soll die Produktion und das in Umlaufbringen von LPDs mit $R^F > 7 - 8$ bis 2015 auslaufen.^[75] Ebenso folgten Verbote in der EU und den USA.^[76, 77] Bei fachgerechter Entsorgung ohne Umwelteintrag bleibt die Grundlagenforschung jedoch davon unberührt, sodass die interessanten Eigenschaften von LDP's weiterhin untersucht werden können.

1.3 Literatur

- [1] R. K. Lange, "*Surfactants-A Practical Handbook*", Carl Hanser Verlag, München, (1. Auflage) 1999.
- [2] B. Fabry, *Chem. unserer Zeit* **1991**, 25, 214.
- [3] V. Dietrich, "*Vom Waschen; Naturwissenschaften Biologie, Chemie, Physik*", Volk und Wissen-Verlag GmbH und Co, Berlin, 2000.
- [4] K. A. Brandt, M. Dötze, K. Krichert, P. Olschewski, J. Uhl, G. Vogt, "*Wäsche und Pflege*", 3. Edition, Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e.V., Frankfurt, Kassel, 1996.
- [5] C. Thieme, "Sodium Carbonates", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6., Editor(en), Wiley-VHC, Weinheim, 2002.
- [6] F. Aftalion, "*A History of the International Chemical Industry*", Chemical Heritage Press, Philadelphia, 2001.
- [7] H. Bertsch "Sulfonating oils or fatty materials" US Patent 1816071 (1931).
- [8] M. J. Rosen, "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", Wiley-Interscience; John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey;, (3. Aufl.) 2004.

- [9] D. Cochin, A. Laschewsky, F. Nallet, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2278.
- [10] D. Perry, "Silicone Surface Active Agents", in *Additives in water-borne coatings*, G. Davison and B. Lane, Editor(en), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003, S. 80.
- [11] T. Tanford, "*The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*", 2. Edition, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [12] J. Eastoe "Surfactant Chemistry and General Phase Behavior" In: *Surfactant Chemistry*, Bristol (2003) http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/Surfactant.htm (aufgerufen 23.06.2014).
- [13] A. R. Pitt, "The efficiency of dynamic surface tension reductions within homologous series of surfactants in aqueous gelatin solution", in *Amphiphiles at Interfaces*, J. Texter, Editor(en), Steinkopff, Darmstadt, 1997, S. 307.
- [14] K. Kosswig, "Surfactants", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000.
- [15] C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2469.
- [16] H. Stegemeyer, "*Lyotrope Flüssigkristalle; Grundlagen, Entwicklung; Anwendung*", Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1999.
- [17] S. Benita, "*Submicron Emulsions in Drug Targeting and Delivery*", CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [18] A. van Herck, "*Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*", Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
- [19] G. L. Hasenhuettl, "Overview of Food Emulsifiers", in *Food Emulsifiers and Their Applications*, G.L. Hasenhuettl and R.W. Iartel, Editor(en), Springer Science, New York, 2008.
- [20] J. Israelachvili, *Colloids Surf., A* **1994**, *91*, 1.
- [21] K. Köhler, H. P. Schuchmann, "*Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*", Behr's Verlag, Hamburg, 2012.
- [22] H. Dörfler, "*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*", Springer, Berlin, 2002.
- [23] J. Schwartz, *J. Coat. Technol.* **1992**, *64*, 65.
- [24] D. D. Stokke, Q. Wu, G. Han, "*Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2014.
- [25] M. Rosen, "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", 3. Edition, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [26] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65.
- [27] X. M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350.
- [28] C. Hayashi, S. Kashu, M. Oda, F. Naruse, *Mater. Sci. Eng., A* **1993**, *163*, 157.
- [29] R. A. Caruso, A. Susa, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 400.
- [30] I. Zhitomirsky, *J Mater Sci* **2006**, *41*, 8186.
- [31] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **1911**, *16*, 177.
- [32] S. H. Stelzig, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 929.
- [33] K. Schmidtke, G. Lieser, M. Klapper, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 333.
- [34] J. Eastoe, J. S. Dalton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 103.
- [35] A. Patist, S. G. Oh, R. Leung, D. O. Shah, *Colloids Surf., A* **2001**, *176*, 3.

- [36] D. P. Acharya, J. M. Gutiérrez, K. Aramaki, K.-i. Aratani, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 236.
- [37] A. Durand, E. Marie, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *150*, 90.
- [38] O. Théodoly, M. Jacquin, P. Müller, S. Chhun, *Langmuir* **2008**, *25*, 781.
- [39] T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- [40] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, "Macromolecular Engineering, Volume 4: Applications - Polymeric Surfactants.", Wiley VHC, Weinheim, 2007.
- [41] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95.
- [42] J. W. Krumpfer, T. Schuster, M. Klapper, K. Müllen, *Nano Today* **2013**, *8*, 417.
- [43] F. Schwager, "Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite" Dissertation Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2009.
- [44] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344.
- [45] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, T. Weil, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7545.
- [46] P. Kirsch, "Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications", Wiley-VHC, Weinheim, 2013.
- [47] David, D. B. Harper, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 127.
- [48] R.J. Plunkett "Tetrafluoroethylene Polymers" US Patent 2230654 (1941).
- [49] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [50] J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4741.
- [51] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1960.
- [52] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- [53] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.
- [54] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1.
- [55] J. G. Riess, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113.
- [56] S. S. Jang, M. Blanco, W. A. Goddard, G. Caldwell, R. B. Ross, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331.
- [57] A. Endres, G. Maas, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 382.
- [58] 3M, Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview; U.S. Public Docket AR-226-0550 (1999), <http://www.chemicalindustryarchives.org/dirtysecrets/scotchgard/pdfs/226-0550.pdf>, (letzter Zugriff 26.06.2014).
- [59] A. Zaggia, B. Ameduri, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 188.
- [60] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, "CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013", CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [61] R. F. G. Brown, "Additives in coatings - a necessary evil?", in *Additives in Water-Borne Coatings*, G. Davison and B. Lane, Editor(en), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003, S. 1.
- [62] L. Petroff, S. Snow, "Silicone Surfactants", in *Silicone Surface Science*, M.J. Owen and P.R. Dvornic, Editor(en), Springer Netherlands, 2012, S. 243.
- [63] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72.
- [64] B. Boulanger, J. D. Vargo, J. L. Schnoor, K. C. Hornbuckle, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5524.

- [65] V.H. Porter "Dispersion polymerization of tetrafluoroethylene" DE Patent 2015279 (1970).
- [66] H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6118.
- [67] O. Midasch, H. Drexler, N. Hart, M. W. Beckmann, F. Angerer, *J. Int. Arch. Occup. Environ. Health*, *80*, 643.
- [68] E. Brede, M. Wilhelm, T. Göen, J. Müller, K. Rauchfuss, M. Kraft, J. Hölzer, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2010**, *213*, 217.
- [69] K. Steenland, T. Fletcher, D. A. Savitz, *Environ. Health Perspect.* **2010**, *118*, 1100.
- [70] J. R. Parsons, M. Saez, J. Dolfing, P. de Voogt, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, *196*, 53.
- [71] G. W. Olsen, J. M. Burris, D. J. Ehresman, J. W. Froehlich, A. M. Seacat, J. L. Butenhoff, L. R. Zobel, *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115*, 1298.
- [72] N. Wang, B. Szostek, R. C. Buck, P. W. Folsom, L. M. Sulecki, J. T. Gannon, *Chemosphere* **2009**, *75*, 1089.
- [73] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. Muir, *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 196.
- [74] United Nations Environment Programme Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting. <http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/COP4/UNEP-POPS-COP.4-38.English.pdf> (aufgerufen 5. Mai 2014).
- [75] U.S. Environmental Protection Agency PFOA stewardship Program <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoarisk.htm> (aufgerufen 5. Mai 2014).
- [76] *Official Journal of the European Union* **2010**, *L 223*, 29.
- [77] U.S. Environmental Protection Agency, 2009 <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm> (aufgerufen 5. Mai 2014).

2 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Eignung von ausgewählten fluorierten amphiphilen Architekturen für das Adressieren verschiedener Grenzflächen grundlegend untersucht und genutzt werden.

2.1 Synthese und Oberflächenaktivität von verzweigten Fluortensiden

Im ersten Kapitel der Diskussion spielt die besondere Fähigkeit von hydrophil-fluorophilen Amphiphilen zur Oberflächenspannungsreduktion an der Wasser-Luft-Grenzfläche für die Verwendung als Fluortensid die zentrale Rolle. Da die hierfür bisher eingesetzten langkettigen Perfluoralkyl-Derivate, wie PFOS und PFOA, aufgrund ihres persistenten, bioakkumulativen und toxischen Verhaltens mittlerweile verboten sind,^[1] besteht gegenwärtig ein großer Bedarf an neuen Strukturen mit äquivalenter Oberflächenaktivität, jedoch ohne die unerwünschten Nebenwirkungen^[2].

Zur Erforschung von Lösungsansätzen besteht das Ziel in Kapitel 3 darin, verschiedene synthetische Methoden zu untersuchen, um potentielle nicht-ionische Fluortenside auf Basis von kurzen Perfluoralkyl-Ketten zugänglich zu machen. Die fluorierten Arme sollen weniger als vier perfluorierte C-Atome am Stück haben. Für diese Klasse werden stark reduzierte ökologische Effekte (Toxizität oder Bioakkumulation) erwartet.^[3, 4] Einen ähnlich hohen Fluorgehalt im Tensidmolekül, wie bspw. PFOA, soll durch die Verzweigung der hydrophoben Gruppe, die pro Arm jeweils einen kurzen Perfluoralkyl-Rest trägt, bewirkt werden. Ferner soll eine möglichst umfassende Variation der verzweigten Strukturen erfolgen, was die Abänderung der Anzahl bzw. Länge der fluorierten Arme oder das Einbringen von hydrophoben Abstandshaltergruppen mit einschließt. Der lösungsvermittelnde, hydrophile Teil der möglichen Fluortenside ist hinsichtlich seiner Größe, Polydispersität, Verzweigung und chemischen Beschaffenheit zu verändern, was die Amphiphilie beeinflussen soll.

Der zweite Diskussionsteil der Arbeit zielt auf die physikochemische Charakterisierung der fluorierten Amphiphile anhand von tensiometrischen Messungen. Dabei sind für eine spätere

Anwendung als nachhaltiges, aber oberflächenaktives Additiv sowohl der thermodynamisch äquilibrierte Zustand (vollständige Adsorption) als auch der Weg dorthin (Kinetik) von Interesse. Neben der Identifikation von Molekülen, die sich gut oder weniger gut für den Fluortensideinsatz eignen, sollen jedoch Vergleiche der Strukturen untereinander hauptsächlich auf die Entwicklung von Struktur-Oberflächen-Aktivitäts-Beziehungen zielen.

2.2 Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation von Isobutylen

Der dritte Themenkomplex verfolgt die Anwendung von Emulgatoren zur Stabilisierung von Grenzflächen zweier Flüssigkeiten. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollen fluorierte amphiphile Systeme evaluiert und in Hinblick auf deren Verwendung in der carbo-kationischen Emulsionspolymerisation am Beispiel von Isobutylen (IB) erstmals geprüft werden. Basierend auf den Erfahrungen von *Nenov et al.* zu den nicht-wässrigen, Öl-in-Perfluoralkan Emulsionen^[5],^[6] ist ein inertes Dreikomponentensystem für diese sensitive Reaktion anzupassen. Das fluorierte Blockcopolymer hat hierbei die Aufgabe, zunächst die Emulsionströpfchen während der Reaktion und im Anschluss dann die Dispersionen der erhaltenen Polymerpartikel zu stabilisieren. Da Poly(IB)-basierte Partikel bisher nicht in der Literatur beschrieben sind, wird auf letztere ein besonderes Augenmerk liegen. Im Folgeschritt soll der Emulsionsprozess für die Generierung von hybriden Partikelstrukturen auf Basis von Poly(isobutylen) und Poly(styrol) angewendet werden.

2.3 Hydrophobisierung anorganischer Oberflächen für superamphiphobe Oberflächen

In den vorangegangenen Schwerpunkten sollen die hydrophoben Einheiten der fluorierten Amphiphile der Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen Lösungsmittel und Luft bzw. zwei Lösungsmitteln dienen. In diesem vierten Kapitel soll jedoch die Adsorption aus der flüssigen Phase auf anorganische (feste) SiO₂-Partikel erfolgen, um sowohl wasser- als auch ölabweisende Eigenschaften der Oberflächen zu erzielen. Hierzu sollen die effektive Adsorption

und Verankerung von fluorierten, statistischen Copolymeren ausgenutzt werden.^[7, 8] Die fluorierte Beschichtung mit einer niedrigen Oberflächenenergie erfolgt durch Eintauchen der Substrate in eine Copolymerlösung nach dem von *Geidel* etablierten Verfahren.^[9] Es sollen unterschiedliche polare Gruppen zur Verankerung und mechanischen Stabilisierung auf den rauen SiO₂-Filmen führen. Zusätzlich sollen die Oberflächen hierdurch so hydrophob bzw. lipophob sein, dass jegliche Flüssigkeitstropfen davon abrollen. Dieses Verhalten soll sich im letzten Schritt in einem Polymerisationsprozess auf den superamphiphoben Oberflächen zunutze gemacht werden.

2.4 Literatur

- [1] R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury, S. P. J. van Leeuwen, *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2011**, 7, 513.
- [2] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. Muir, *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 196.
- [3] M. Peschka, T. Frömel, N. Fichtner, W. Hierse, M. Kleineidam, E. Montenegro, T. P. Knepper, *J. Chromatogr. A* **2008**, 1187, 79.
- [4] T. Frömel, "Biotransformation, trace analysis and effects of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances", Dissertation TU Berlin, 2012.
- [5] S. Nenov, C. G. Clark, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1362.
- [6] S. Nenov, M. S. Hoffmann, W. Steffen, M. Klapper, K. Müllen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 1724.
- [7] V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2006**, 284, 927.
- [8] V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2007**, 58, 799.
- [9] C. Geidel, "Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Polymere" Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2012.

3 Synthese verzweigter Fluortenside

3.1 Hintergrund

Die in 1.2.3 beschriebene Fluorproblematik führte zu neuer Stimulation der forscherschen Tätigkeiten hin zu umweltverträglicheren Fluortensiden, meist basierend auf kurz-kettigen Perfluoralkyl-Derivaten (KPDs) mit $R^F < 7$. Derzeit werden fünf Hauptgruppen an KPDs als potentielle Nachfolger für PFOA- und PFOS-Tenside in der Literatur diskutiert (Abb. 3-1).^[1] Diese basieren auf Trifluormethylethern, Bis(trifluormethyl)aminen, Oligo(hexafluorpropylenoxid)en, Telomeren aus Vinylidenfluorid, Trifluorpropentelomeren und Cotelomeren aus den beiden letzteren sowie mittellangen Perfluoralkylketten mit $R^F = 2 - 6$. Da Fluortenside meist als Additiv für wässrige Formulierungen zugesetzt werden, ist die lösungsvermittelnde Gruppe im Molekül von polarer Natur und variiert von anionischer, kationischer zu nicht-ionischer und zwitterionischer Struktur^[2, 3].

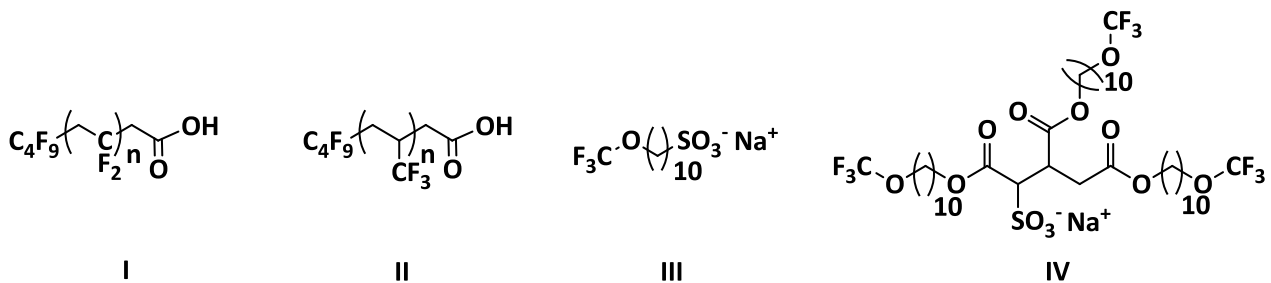


Abb. 3-1: Strukturen von potentiell nicht-bioakkumulativen Fluortensiden.^[1]

Eine vollständige Überführung zu anorganischem Fluorid wurde experimentell lediglich bei dem anionischen, minimal fluorierten Tensid mit $R^F = 1$, 10-(Trifluormethoxy)decan-1-sulfonat (III), beobachtet, d.h. die kurze Perfluoralkyl-Einheit wurde biochemisch defluoriert und in anorganisches Fluorid überführt.^[4] Auf der anderen Seite war die Oberflächenaktivität des Tensids zu gering, um eine LPD-Alternative darzustellen. Es folgte die Abwandlung der Tensidarchitektur von linear zu verzweigt, wobei der Verzweigungskern mehrere, gleichlange R^F -Ketten trug. Dahingehend forschte die Firma *Merck KGaA* an Fluortensidderivaten, welche

struktur analog zu **IV** sind (mit R^F_2 und R^F_3 -Resten) und idealerweise die Oberflächenspannung von Wasser auf unter 20 mN/m reduzieren können.^[5] Daneben gibt es u.a. noch die Aktivitäten von *OMNOV Solutions* auf dem Gebiet der Poly(fluoroexetanen) mit $R^F > 2$.^[6-8]

Die Motivation zur Synthese neuer, nicht-ionischer Tenside ist durch zwei Punkte begründet: Erstens konnten die nicht-ionischen Strukturen, obwohl patentiert,^[6] mangels Synthesemöglichkeiten noch nicht untersucht werden, und zweitens ermöglichen diese Architekturen das genaue Einstellen der Amphiphilie wie Verzweigungsgrad in der hydrophilen oder fluorierten Kette, Länge des hydrophilen Blocks oder dessen chemische Beschaffenheit.

Demgegenüber sind ionische Strukturen in ihrer Hydrophilie festgelegt. Die Untersuchungen von nicht-ionischen Multiarmfluortensiden haben vor dem Hintergrund der nötigen Neuentwicklung von Fluortensiden einen großen Stellenwert. Denn ausgehend von dem physikochemischen Verhalten können Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen abgeleitet werden. Diese systematischen Erkenntnisse stellen im Hinblick auf zukünftige Fluortensidentwicklungen einen großen Erfahrungsschatz dar, indem sie das experimentelle Ausprobieren von Strukturvariationen abkürzen, ersetzen oder vereinfachen. Demzufolge untergliedert sich die Diskussion in die Synthese (Kapitel 3) und in die Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen der neuen, nicht-ionischen Fluortenside (Kapitel 4). Zunächst werden, ausgehend von den literaturbekannten, fluorierten und hydrophilen Bausteinen, fünf verschiedene Darstellungsmöglichkeiten vergleichend diskutiert.

Route A beschreibt die Addition von hydrophilen Thiolen an die Michael-Systeme fluorierter Malein- und Aconitester-Derivate zu einer amphiphilen Struktur. Die Variante B zeichnet sich durch die 1,3-dipolare Cycloaddition von hydrophilen Aziden an die Alkin-funktionalisierten, fluorierten Edukte aus. Die Ausgangsverbindungen bauen auf denen aus der Route A auf. Die Verknüpfung in Route C basiert auf der nucleophilen Substitutionsreaktion von hydrophilen Hydroxy-Verbindungen mit hydrophoben Benzylhalogeniden. Diese Umsetzung wird ebenfalls in Route D angewendet, wobei in diesem Fall die fluorierten Gruppen im finalen Schritt an das verzweigte, hydrophile Molekül geknüpft werden. In Route E ergibt sich die Amphiphilie des Moleküls durch die radikalische Polymerisation von hydrophilen und fluorierten Methacrylaten.

3.2 Route A: Michael-Addition an Maleinsäureestern und Aconitsäureestern

3.2.1 Darstellung der fluorierten Bausteine

Der erste Ansatz zur Synthese von fluorierten Amphiphilen basiert auf den in Abb. 3-2 gezeigten, literaturbekannten Estern von ungesättigten Di- und Tricarbonsäuren.^[6, 9] Die Maleate **1-3** und der Aconitester **4** wurden von *Dr. M. Kleineidam* und *Dr. R. Friedrich, Merck KGaA/ Darmstadt*, als Ausgangsverbindungen mit unterschiedlichen kurzen R^F-Kettenlängen (R^F₂- (C₂F₅-), R^F₃ (C₃F₇-) und R^F₃OR^F₂ (C₃F₇OCF(CF₃)-) bereitgestellt. Durch die Wahl der Carbonsäure wird die Anzahl der fluorierten Gruppen im Molekül bestimmt. Die Darstellung kann analog zur abgebildeten Retrosynthese verlaufen: Maleinsäure (wahlweise das Anhydrid) sowie trans-Aconitsäure werden mit den sekundären Alkoholen 1-(1*H*,1*H*-Perfluorpropoxy)propan-2-ol (R^F = -C₂F₅), 1-(1*H*,1*H*-Perfluorbutoxy)propan-2-ol (R^F = -C₃F₇) und dem primären 2-(2,3,3,3-Tetrafluor-2-(perfluorpropoxy)propoxy)ethanol (R^F = -C(CF₃)F-OC₃F₇) versetzt. Die beiden sekundären Hydroxy-Verbindungen lassen sich durch Addition von Wasser an die entsprechenden Alkene herstellen. Als Ausgangsverbindungen hierfür sind die gängigen 1*H*,1*H*-Perfluoralkanole und Allylchlorid anzuführen. Die Synthese des primären Alkohols kann durch die Veretherung des kommerziell erhältlichen 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(perfluorpropoxy)propan-1-ols mit 2-Chlorethanol oder Etylencarbonat erfolgen.^[9]

Für die Verbindungen **1-4** sind strukturelle Besonderheiten zu erwähnen: zum einen liegt zwischen Perfluoralkyl- und Estergruppen ein kurzer Alkyl-Platzhalter, welcher die Freiheitsgrade des Moleküls und damit die Bewegungsfreiheit der fluorierten Arme erhöht. Zum anderen sind die zwei bzw. drei Ester die „Sollbruchstellen im Molekül“, welche eine schnelle mikrobiologische Hydrolyse der Verbindungen ermöglichen soll.^[10] Dies stellt insoweit einen Kompromiss dar, als die Amphiphile zwar während der Anwendung ausreichend lang stabil bzw. oberflächenaktiv sind, sich jedoch danach bei dem Eintritt in die Umwelt möglichst schnell, idealerweise vollständig, zu anorganischen Produkten wie bspw. CO₂, H₂O und F⁻ zersetzen.

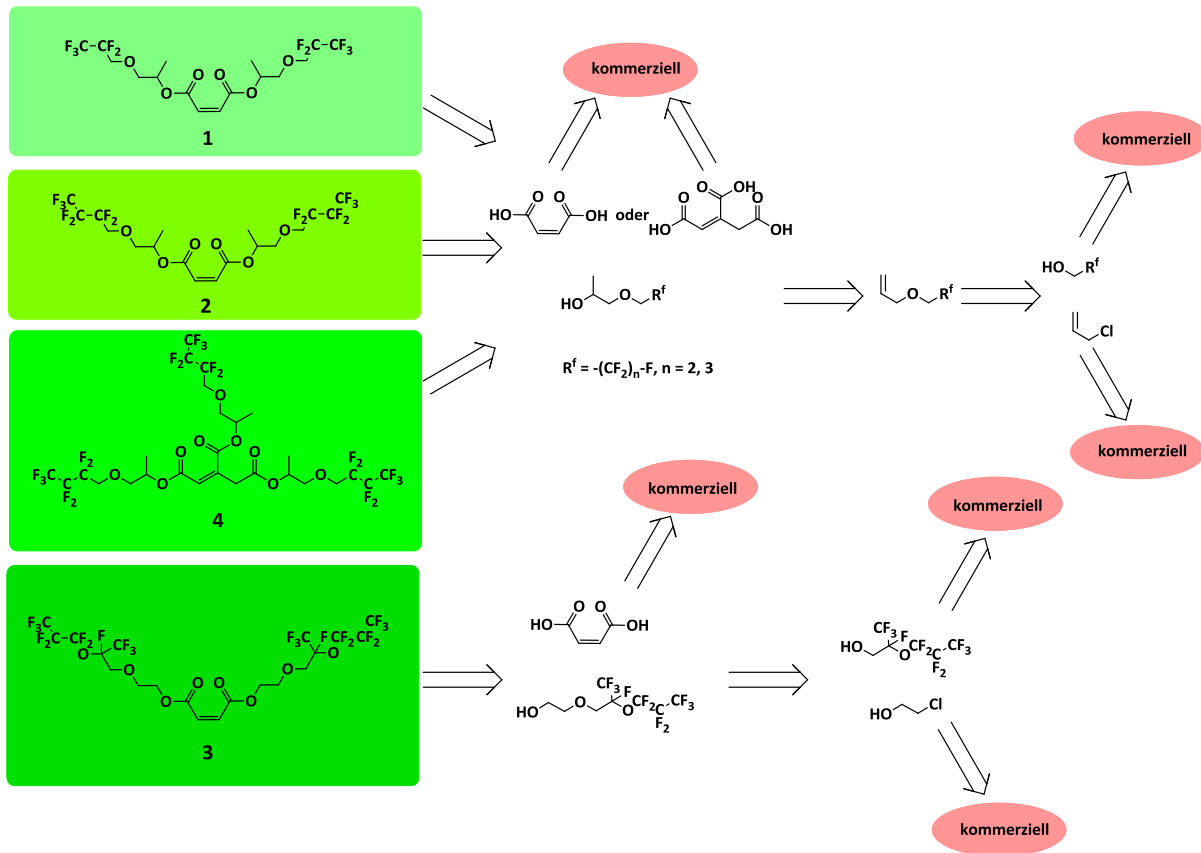


Abb. 3-2: Retrosynthese der ungesättigten Maleinsäureester **1-3** und dem Aconitsäureester **4**.

Bekannt für die Spaltung von Carbonsäureester ist, dass: i) diese sowohl im sauren als auch im basischen Milieu auftritt; ii) die Reaktionsgeschwindigkeit vom pK_S und pK_B-Wert der Säuren und Basen abhängt; iii) die Hydrolyserate für starke Basen größer ist als für starke Säuren; und iv) die Ester von sekundären Alkoholen stabiler sind als die Ester von primären Alkoholen.^[11, 12] Die Voruntersuchungen an einem Solfuotricarballyats mit Estern primärer Alkohole (strukturähnliches Sulfonat von **4**) durch *Kleineidam* ergaben, dass ca. 20 % von der Ausgangsverbindung bei pH 8 und sogar 100 % bei pH 10 gespalten wurde (30 d bei 40 °C).^[13] Somit ist für **1-4** davon auszugehen, dass die fluorierten Alkohole zur mikrobiologischen Degradation nach relativ kurzer Zeit zur Verfügung stehen.

Für den verwendeten fluorierten Baustein 1-(1*H*,1*H*-Perfluorbutoxy)-propan-2-ol (R^F = 3) wurde von *Frömel* eine vollständige Biotransformation nach 14 Tagen und

Perfluorbutancarbonsäure als persistentes, aber in toxikologischer und bioakkumulativer Hinsicht unproblematisches Produkt beobachtet.^[14] Bei den Testbedingungen handelte es sich um eine Ablaufwasserprobe einer Kläranlage, welche eine hohe Konzentration von Mikroorganismen enthält, die sich an anthropogene Stoffe angepasst haben und diese metabolisieren können.^[15, 16] Daher ist für den Abbau aller aus **1-4** resultierenden Fluortenside von kurzen Perfluorcarbonsäuren auszugehen. Diese Produkte haben im Vergleich zu langkettigen Perfluorcarbonsäuren (z. B. PFOA) durch die nicht vorhandene Bioakkumulation und geringere Toxizität einen geringen Einfluss auf die Umwelt^[14, 17].

3.2.2 Konzept zum Aufbau von Amphiphilen aus α,β -ungesättigten Carbonsäureestern **1-4**

Um aus den hydrophoben Estern der Malein- und Aconitsäure **1-4** amphiphile Strukturen zu generieren, fiel die Wahl auf Poly(ethylenglykol) (PEG), da es bereits in zahlreichen anderen nicht-fluorierten und fluorierten Amphiphilen Anwendung findet.^[18, 19] Die in 3.2.1 beschriebenen fluorierten Edukte sind α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, welche die Addition von Nucleophilen ermöglichen. Neben der Addition von Alkoholen, Ammoniak, Sulfinsäuren und Aminen ist die Reaktion mit Thiolen von besonderem Interesse, da sie β -Sulfidcarbonyl-Verbindungen zugänglich macht.^[20] Darunter fällt auch die literaturbekannte Reaktion von Alkylmercaptanen mit Fumarsäuredialkyl- und Aconitsäuretrialkylestern, welche bei 40 °C unter Zusatz von Kaliumcarbonat quantitativ verläuft.^[21] Diese Route stellte eine potentielle Verknüpfungsreaktion von hydrophilen Mercaptanen mit den fluorophilen Di- und Triestern **1-4** dar. Da jegliche protische Verunreinigung, z.B. Lösungsmittel, unfunktionalisierte OH-Funktionen oder adsorbiertes Wasser, unter den basischen Additionsbedingungen eine Hydrolyse der Ester verursachten, waren die quantitative Mercapto-Funktionalisierung sowie die präparative Aufreinigung von besonderem Interesse. Die Synthesen der hydrophilen α -Methoxy- ω -mercapto-poly(ethylenglykol)-Derivate mit linearer und verzweigter Architektur sind in den Abschnitten 3.2.3 bzw. 3.2.4 beschrieben. Durch Variation der Michael-Akzeptoren **1-4** werden Amphiphile mit unterschiedlicher Verzweigung, Größe sowie R^F -Kettenlänge der hydrophoben Gruppe dargestellt (3.2.5), um später die strukturellen Einflüsse untersuchen zu können.

3.2.3 α -Mercapto- ω -methoxypoly(ethylenglykol) (**5**)

Für das Aufpfropfen des hydrophilen PEG-Blocks auf die fluorierten Kopfgruppen wurde sich für die Herstellung von Thiolen entschieden, speziell polydispersen und monodispersen α -Mercapto- ω -methoxypoly(ethylenglykol)en, **5a-d** bzw. **5e-h**. Solche Thiole finden eine breite Anwendung in der Modifizierung von Oberflächen anorganischer Partikel^[22] für *Antifouling*-Eigenschaften^[23] oder von Biomakromolekülen wie z.B. Albumin für die Verlängerung der Bluthalbwertszeiten von Proteinen.^[24] Neben den zahlreichen Endfunktionalisierungsmethoden wie der Verwendung eines protischen Initiators mit geschützter Thiol-Gruppe für die Ethylenoxid- (EO-) Polymerisation^[25-27] oder das Abfangen des aktiven, terminalen Alkoholats im Anschluss an die EO-Polymerisation^[28] war die in Abb. 3-3 gezeigte Modifikation der endständigen OH-Funktionen am gängigen α -Hydroxy- ω -methoxypoly(ethylenglykol) (**6a-h**) am geeignetsten. Letztere bot den Vorteil, die Polydispersität (D) durch die Wahl der Ausgangsverbindungen zu variieren.^[29]

Analog zu Literaturvorschriften^[29-31] wurde zunächst der Alkohol unter Zugabe von Silber(I)-oxid und Kaliumiodid zu dem Tosylat in einer S_N2-Reaktion umgesetzt. Das Problem dieses ersten Schrittes bestand jedoch darin, dass lediglich die Salze mittels Filtration abgetrennt werden konnten, nicht aber unreaktiertes *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (*p*-TsCl) oder der PEG-Alkohol. Zwar gelang mittels SiO₂-Adsorptions- und Gelpermeationsflüssigchromatographie (LC und GPC) die Auftrennung eines der Gemische, bestehend aus *p*-TsCl sowie den monodispersen Tetra(ethylenglykol)-Derivaten **6d** und **7d**, jedoch nur in mäßiger Ausbeute an Tosylat (45 %).

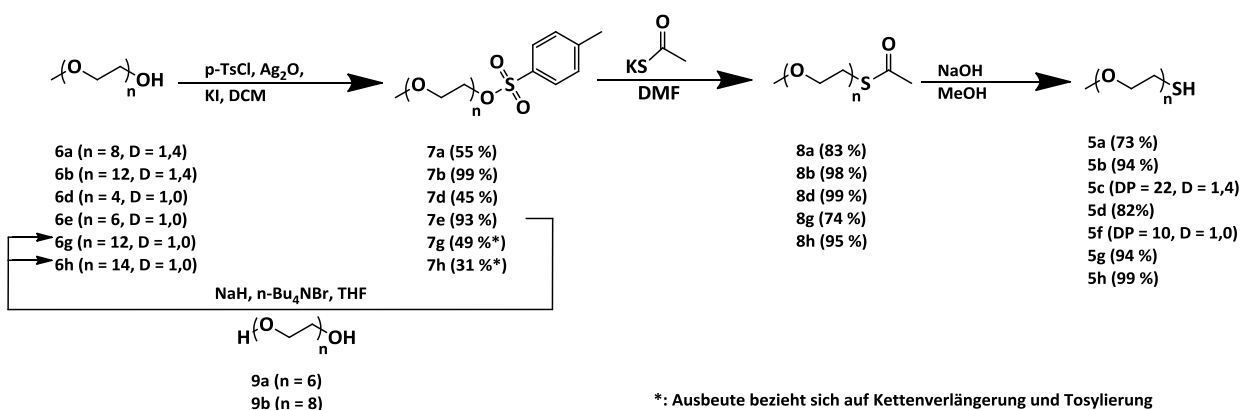


Abb. 3-3: Synthese von α -Methoxy- ω -mercapto-poly(ethylenglykol)en (**5a,b,d,e,g,h**) aus α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol)en (**6a,b,d,e,g,h**) unterschiedlicher Kettenlänge und Polydispersität.

Diese Methoden waren nicht auf Produktgemische von länger-kettigen, polydispersen PEGs **7a-b** anwendbar. Der Grund war, dass in diesem Fall die Differenz der Analytpolaritäten bzw. hydrodynamischen Radii zwischen Alkohol **6** und Tosylat **7** für LC bzw. GPC nicht mehr genügte, um eine ausreichende Trennung zu bewirken. Es trat Coelution auf. Weil sich jedoch später eine protische Verunreinigung (z.B. **6**) als Auslöser für eine Nebenreaktion im Additionsschritt der Thiole an **1-4** herausstellte und eine Chromatographie in den anschließenden Schritten als noch ungünstiger erschien, musste die Tosylierungsreaktion modifiziert werden.

Für **7a,b,e,g,h** gelang dies durch Zugabe von i) 1,2 Äquivalenten $p\text{-TsCl}$ (bezogen auf den Alkohol) anstelle der zuvor verwendeten äquimolaren Menge zur Reaktionslösung und ii) 12 Anteilen Pyridin nach der Filtration der Salze im Anschluss an die Reaktionszeit von 16 h. Zwei Verbesserungen waren hierbei zu vermerken. Zum einen führte die höhere Konzentration an $p\text{-TsCl}$ zur quantitativen Tosylierung, welche durch „Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time of Flight“-Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS, s. Abb. 3-4 B) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie („Nuclear Magnetic Resonance“,) der Reaktionslösung bestätigt wurde: zum anderen vereinfachte sich die Aufarbeitung der Reaktionslösung, da überschüssiges $p\text{-TsCl}$ durch den nucleophilen Angriff von Pyridin quantitativ zum wasserlöslichen 1-(p -Toluolsulfonyl)pyridiniumchlorid umgesetzt wurde.^[32] Wichtig für die nebenreaktionsfreie

Verwendung war, dass das Edukt bzw. dessen Hydrolyseprodukt, *p*-Touloisulfonsäure (*p*-TsOH), nach 16 h Reaktionszeit nicht detektiert wurde. Das Ausbleiben der Zersetzungsprodukte unter den basischen Bedingungen sprach dafür, dass die azeotrope Abdestillation des am PEG adsorbierten Wassers mit Toluol ausreichend trockene Bedingungen erzielte. Für die Alkohole **6a** und **6e** war die Trocknung besonders wichtig, da bekannt war, dass die Hygroskopie mit sinkendem DP zunimmt.^[33]

Des Weiteren vereinfachte sich durch die Modifikationen die Aufarbeitung maßgeblich, und **7a,b** und **e** konnten mittels Extraktion in Ausbeuten von 55, 99 bzw. 93 % erhalten werden. Der niedrige Wert für kurzkettiges **7a** mit DP = 8 (und ebenfalls für **7d**) erklärt sich durch die Dichlormethan-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($K_{\text{DCM-Wasser}}$). Für PEGs mit niedrigeren DPs steigt die Tendenz, in die H₂O-Phase überzugehen - die Konzentration an PEG in der organischen Phase sinkt und damit die Ausbeuten bei der präparativen Extraktion für **7a** und **7d**^[34].

Die monodispersen PEG-Derivate mit DP = 12 bzw. 14 (**6g,h**) mussten zunächst durch Veretherung von α -Methoxy- ω -(*p*-tosyl)-hexa(ethylenglykol) (**7d**) mit α,ω -Dihydroxyhexa(ethylenglykol) (**9a**) bzw. α,ω -Dihydroxyoctaa(ethylenglykol) (**9b**) synthetisiert werden, da diese nicht kommerziell erhältlich sind. Die Kettenverlängerungsreaktion folgte dem literaturbekannten Schema von Springer *et al.*^[35, 36] (Abb. 3-3), jedoch konnten **6g** und **6h** aufgrund ähnlicher Eigenschaften nicht mittels LC oder GPC vom zweifach substituierten Nebenprodukt α,ω -Dimethoxyoctadeca(ethylenglykol) (**10a**) und α,ω -Dimethoxyicosika(ethylenglykol) (**10b**) abgetrennt werden (Abb. 3-4 A). Im anschließenden Tosylierungsschritt wurden daher die Gemische **6g** und **10a** bzw. **6h** und **10b** eingesetzt, sodass die Dimethoxy-Spezies auch in der Reaktionslösung detektiert wurden (Abb. 3-4 B). Bei der LC konnte ausgenutzt werden, dass die **10a** und **10b** eine deutlich niedrigere Polarität aufwiesen als die α -Methoxy- ω -(*p*-tosyl)-Spezies **7g** und **7h**. Bspw. lagen die Retentionsfaktoren von **7g** und **10a** mit Werten von 0,1 und 0,4 bei einer Eluentenzusammensetzung von MeOH : EtOAc von 2 : 5 ausreichend weit auseinander. Das MS-Spektrum der gereinigten Produktfraktion ist in Abb. 3-4 C für **7g** gezeigt und enthält keine Signale von **10a** oder unreaktiertem **6g**.

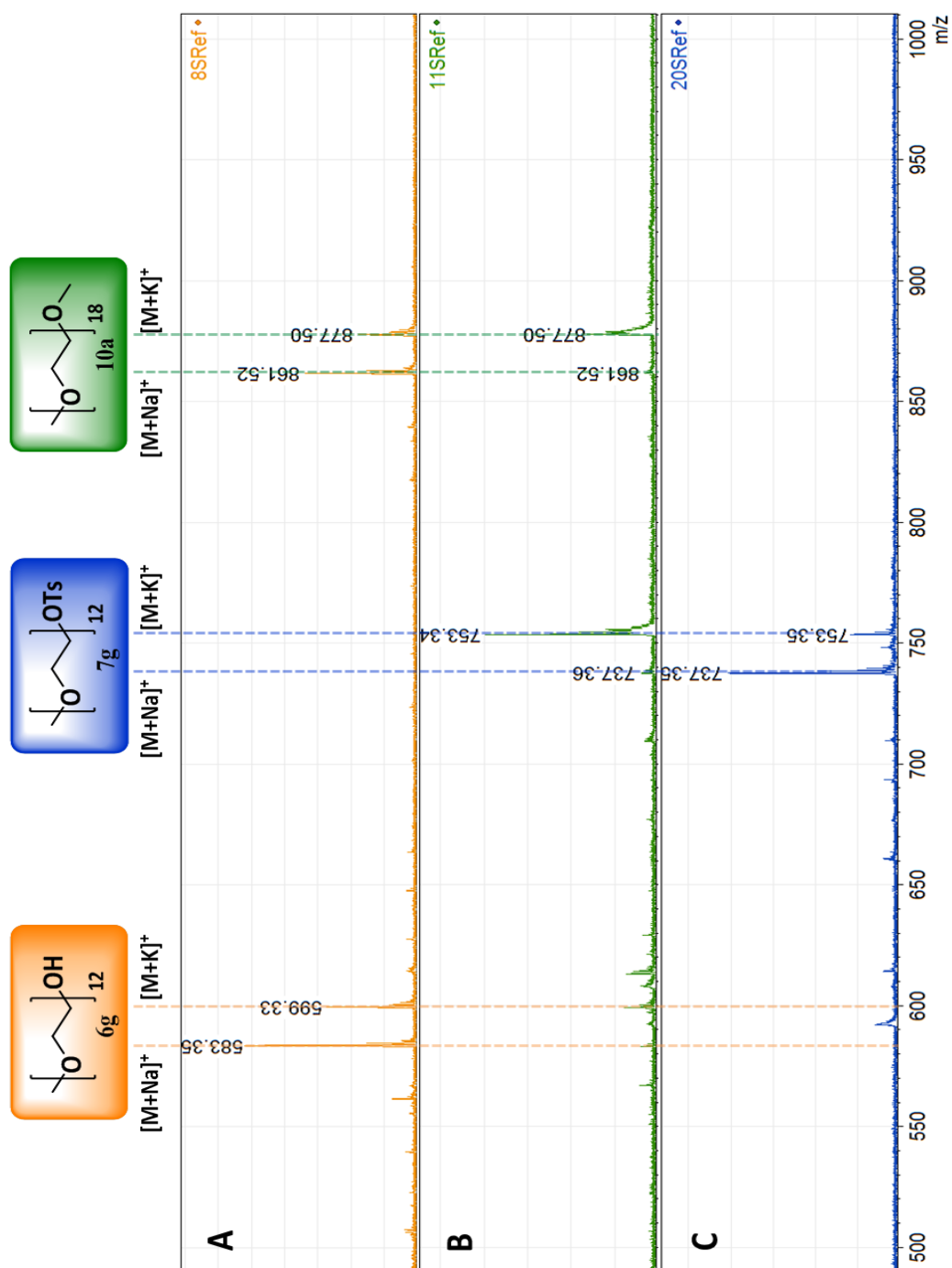


Abb. 3-4: MALDI-ToF-MS monodisperser PEG-Derivate (DP = 12): A) Produkte der Reaktion von α -Methoxy- ω -(*p*-tosyl)-hexa(ethylenglykol) (**7d**) mit α,ω -Dihydroxyhexa(ethylenglykol) (**10a**); Produkt der Tosylierung (**7g**) B) vor LC und C) nach LC-Aufarbeitung.

Da es durch die verbesserten Methoden nun möglich war, die Tosylate **7a,b,d,e,g,h** ohne unerwünschte protische Verunreinigungen darzustellen, wurde die S_N2 -Reaktion der Tosylat-Gruppe mit Kaliumthioacetat in N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 40 °C im nächsten Schritt durchgeführt. Die α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol)e wurden nach Extraktion in guten Ausbeuten (78 – 99 %) ohne Nebenprodukt erhalten.

Es folgte die Hydrolyse der Thioester-Funktion in einer methanolischen Lösung von NaOH unter Ar-Atmosphäre zum (Natrium-)Thiolat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Ansatzes von **8b** in Abb. 3-5 A zeigt ein Produktgemisch, weil die Signale bei 24,2 ppm, 31,6 ppm und 50,7 ppm den α -C-Atomen von Mercapto-, Disulfid- und Sulfoxid-Funktion zugeordnet werden können.^[37, 38] Zudem ist bei ca. 40 ppm kein Signal für die Sulfensäure zu erkennen, welche durch Tautomerie mit dem Sulfoxid im Gleichgewicht steht.^[39] Daher wird davon ausgegangen, dass das chemische Gleichgewicht in CD_2Cl_2 stark auf der Seite des Sulfoxids liegt.

Da die zuvor beschriebenen Zersetzungsreaktionen ein bekanntes Problem von Mercapto-Verbindungen sind^[31, 40] und sich das Gemisch mit den GPC- oder LC-Methoden nicht trennen ließ, musste auch diese Reaktion modifiziert werden. Dies gelang, indem die Reaktionslösung nach 30 Minuten in einem Überschuss an 37 %iger HCl unter Kühlen neutralisiert wurde. Das Produkt wurde durch Extraktion mit DCM aus der organischen Phase isoliert, und das beispielhafte ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 3-5 B zeigt nur Signale, welche ausschließlich α -Mercapto- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) **5b** zugeordnet werden können. Die Entdeckung der Notwendigkeit für die schnelle Neutralisation der Reaktionslösung in dem beschriebenen Zusatzschritt ermöglichte die vollständige Hydrolyse der Thioester hin zu den Thiolen **5a,b,d,e,g,h** in hohen Ausbeuten (73-99 %) frei von Verunreinigungen an Disulfid oder Sulfensäure.

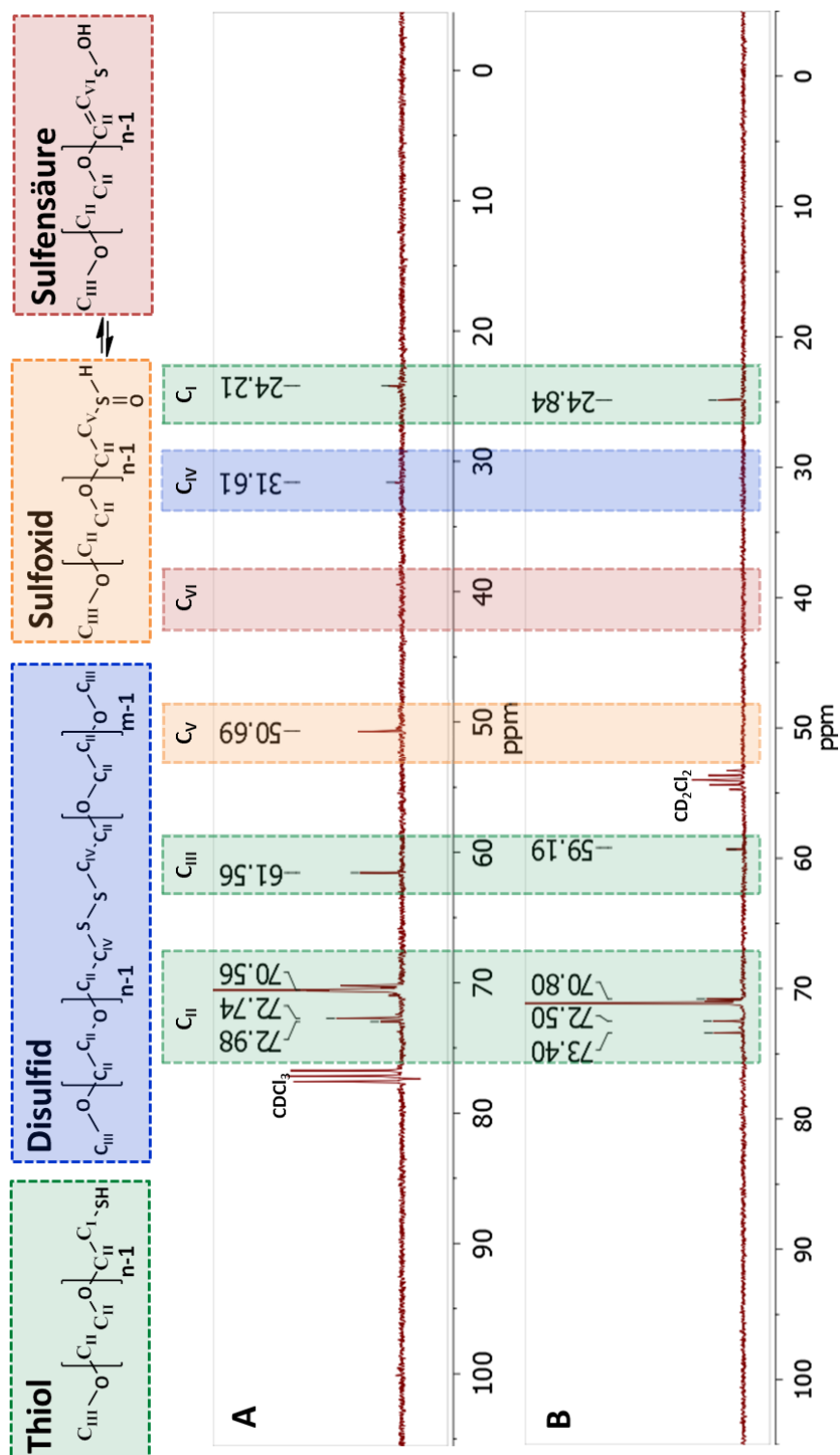


Abb. 3-5: Vergleich der Aufarbeitungen nach der basischen Hydrolyse von **8b** mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie: A) Extraktion mit H_2O und B) Neutralisation mit 37 %iger HCl und anschließender Extraktion.

Neben den beiden polydispersen α -Mercapto- ω -methoxypoly(ethylenglykol)en **5a,b**, welche einen DP von 8 und 12 haben, wurde das Derivat **5c** mit DP = 22 kommerziell bezogen. Die MGW der drei Substanzen wurde mit GPC ermittelt, und D lag jeweils bei 1.4. Die streng monodispersen PEGs wurden ebenfalls durch das käuflich erhältliche α -Mercapto- ω -methoxydeca(ethylenglykol) (**5f**) ergänzt, und **5d,f-h** setzen sich aus genau 4, 10, 12 und 14 Ethylenglykol-Wiederholeinheiten zusammen.

3.2.4 Mercaptane mit mehreren kurzen PEG-Ketten

Neben der Synthese von linearen, hydrophilen Blöcken bestand die Zielsetzung darin, Systeme mit mehreren PEG-Ketten zu untersuchen, da solche Systeme ein deutlich von den linearen Strukturen abweichendes Packungs- und Aggregationsverhalten zeigen.^[41] Die Synthesen von 2,3-(Bis(α -methoxy-hexa(ethylenglykol)oxy)-propane-1-thiol (**11**) und 3-(((α -Methoxy-tetra(ethylenglyco)l)oxy)methyl)-2,2-bis((α -methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)-methyl)propyl-3-thiol (**12**) mit zwei bzw. drei α -Methoxy-oligo(ethylenglykol)yl-Gruppen sind in Abb. 3-5 und Abb. 3-7 gezeigt.

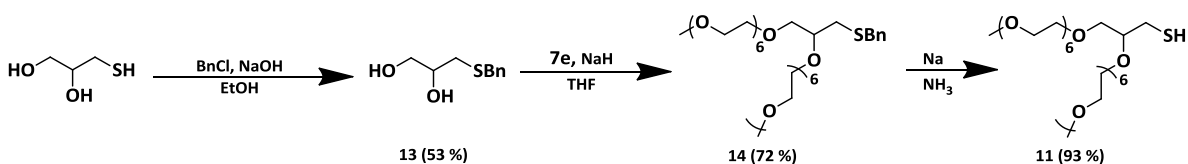


Abb. 3-5: Synthese von 2,3-(Bis(α -methoxyhexa(ethylenglykol)-oxy)-propane-1-thiol (**11**).

1-Thioglycerin wurde zum S-Thiobenzylether **13** geschützt (53 %)^[42] und anschließend mit dem Tosylat **7e** zweifach verethert (72 %). Die Entschützung des benzylischen Thioethers verlief in Na/NH₃ bei -40 °C in einer guten Gesamtausbeute (93 %), jedoch sind im MALDI-ToF-MS Spektrum (Abb. 3-6 A) neben den Signalen für die Na-, K- und Li-Addukte von Thiol **11** ($[M_{11}+Na]^+$, $[M_{11}+Li+Na]^+$ und $[M_{11}+K]^+$) auch die von oxidierten Spezies zu sehen. Diese wurden durch das Massenspektrum identifiziert.

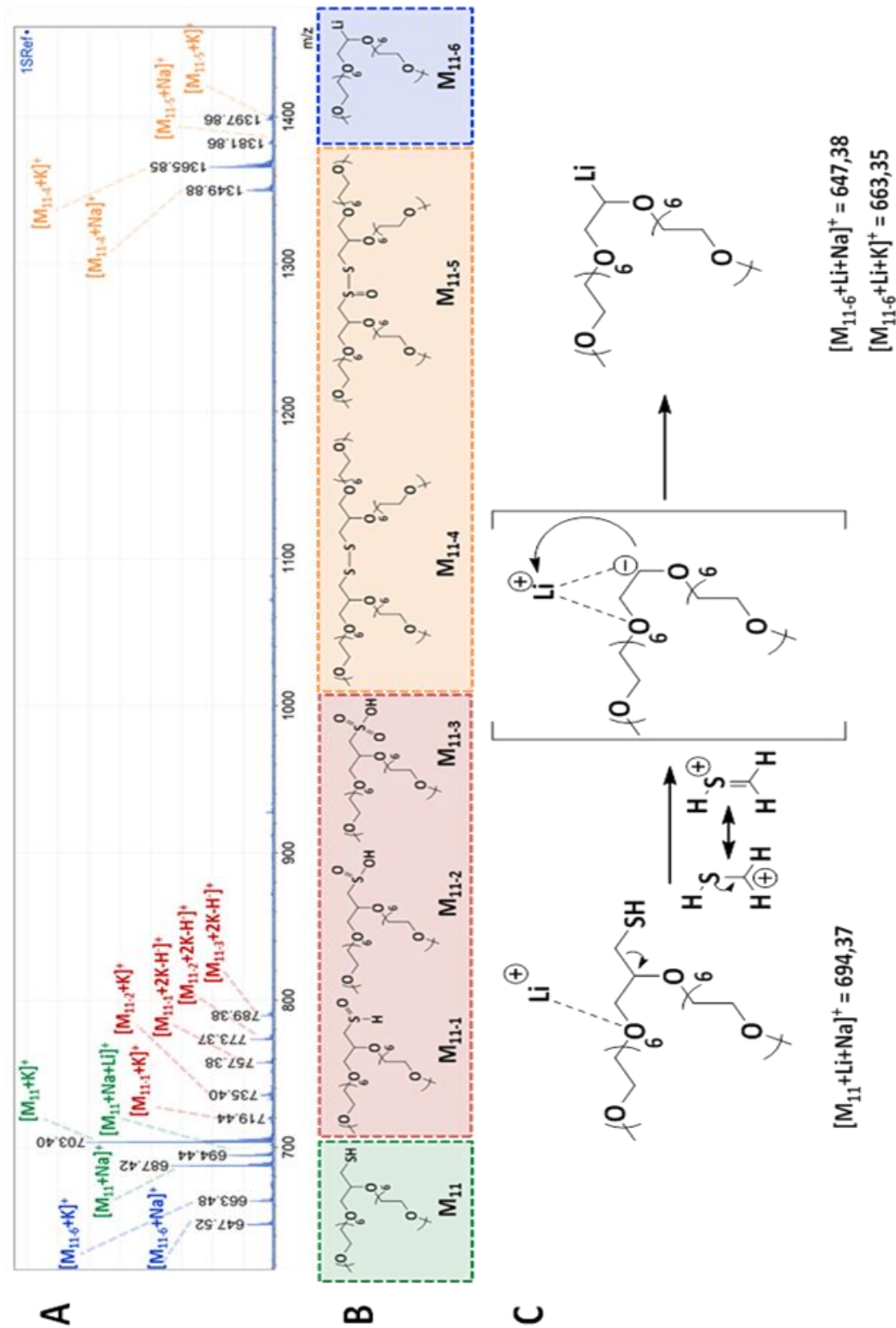


Abb. 3-6: MALDI-ToF-MS-Analyse des Reaktionsprodukts zu **11** (M_{11}) A) Zuordnung der Signale zu möglichen Nebenprodukten (M_{11-1} - M_{11-5}) und B) Fragmentierungsreaktion von M_{11-1} zu M_{11-6} .

Da zum einen das bei der Reaktion von NH_3 und Na entstehende NaNH_2 als peroxidbildender Stoff bekannt ist,^[43] lassen sich die Signale für die korrespondierenden Zersetzungsprodukte Sulfensäure (\mathbf{M}_{11-1} , $[\text{M}_{11-1}+\text{K}]^+$ und $[\text{M}_{11-1}+2\text{K}-\text{H}]^+$), Sulfinsäure (\mathbf{M}_{11-2} , $[\text{M}_{11-2}+\text{K}]^+$ und $[\text{M}_{11-2}+2\text{K}-\text{H}]^+$) und Sulfonsäure (\mathbf{M}_{11-3} , $[\text{M}_{11-1}+2\text{K}-\text{H}]^+$) erklären. Des Weiteren erkennt man neben den Signalen für Disulfid (\mathbf{M}_{11-4} , $([\text{M}_{11-4}+\text{Na}]^+$ und $[\text{M}_{11-4}+\text{K}]^+$) bei ca. m/z 1500 noch die von dem Thiosulfin-S-Ester (\mathbf{M}_{11-5} , $[\text{M}_{11-5}+\text{Na}]^+$ und $[\text{M}_{11-5}+\text{K}]^+$), dessen Synthese ebenfalls mit H_2O_2 beschrieben ist^[44]. Auf der anderen Seite konnten die Signale bei m/z 647 und 663 nicht durch Oxidationsreaktionen erklärt werden, jedoch deutete der Abstand von $\Delta m/z$ 16 auf die Na- und K-Addukte eines Fragmentierungsproduktes hin. Die präparative Ausbeute des Mercaptans **11** mit zwei α -Methoxyhexa(ethylenglykol)yl-Gruppen lag bei 93 % und die Reinheit, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, bei 75 %.

Das Thiol mit drei PEG-Armen wurde ausgehend von der statistischen Veretherung von 1,3-Dibrom-2,2-bis(brommethyl)propan mit **6d** (DP = 4) dargestellt (Abb. 3-7).^[45] Das Monobromid **15** mit drei α -Methoxytetra(ethylenglykol)yl-Gruppen konnte in einer 24 %igen Ausbeute über eine LC von der Dibrom- und Tribrom-Spezies abgetrennt werden. Die Folgereaktion von **15** zum Thioester **16** verlief quantitativ. Anschließend wurde zum Thiol **12** nach der in 3.2.3 verbesserten Methode entschützt (87 %).

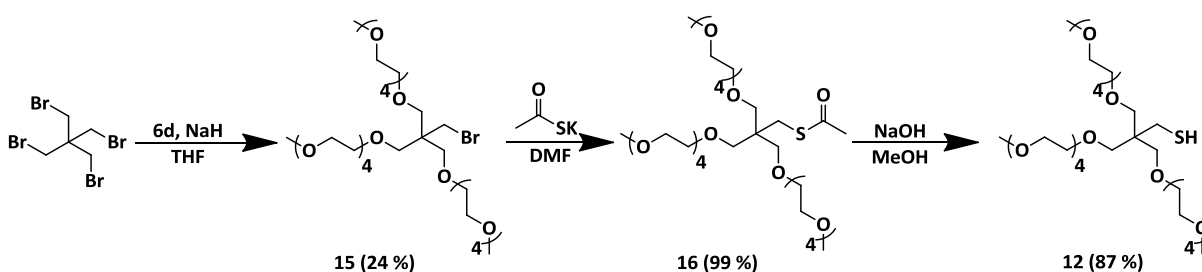


Abb. 3-7: Synthese 3-(((α -Methoxytetra(ethylenglyco)l)oxy)methyl)-2,2-bis((α -methoxytetra(ethylenglykol)oxy)methyl)-propyl-3-thiol (**12**).

3.2.5 Verknüpfung von hydrophiler und fluorierter Gruppe über Michael-Addition

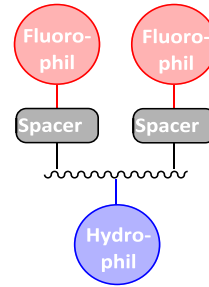
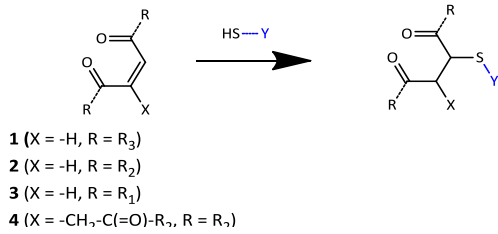
Zum Aufbau verschiedener Fluortenside wurden die in 3.2.3 und 3.2.4 beschriebenen hydrophilen Nucleophile mit den verzweigten fluorierten Estern in einer Michael-Addition^[46, 47] versetzt. Die Synthese der α -Thiosuccinylester **17**, **18** und **19** ($R^F = 2, 3$ bzw. $3+2$) erfolgte aus

den symmetrischen Maleinsäure-Akzeptoren **1-3**, welche mit dem polydispersen **5b** reagierten und so durchschnittlich 12 EO-Wiederholungseinheiten in das amphiphile Molekül einführten. Des Weiteren wurde **4** (drei R^F₃) mit **5b-d,f-h**, **11**, und **12** zu den 2-Thioethan-1,1,2-tricarboxylat-Derivaten **20a-d,f-h**, **21** und **22** umgesetzt. Das allgemeine Syntheschema, die (mittleren) DP_{PEG} und die Ausbeuten sind in Abb. 3-8 gezeigt. Dieses Vorgehen ermöglichte später den Vergleich der Fluortensidstrukturen:

- a) R^F-Länge durch Variation der Maleate **17b**, **18b** und **19b**;
- b) Verzweigung der fluorierten Gruppe (= höhere Anzahl der kurzen R^F-Ketten) mittels Austausch der Maleat- durch Aconitester-Ausgangsverbindung wie im Fall von **20b**;
- c) Molekulargewicht des hydrophilen Blocks durch verschiedene DP_{PEG}, (z.B. **17a** und **17b** oder **19b** und **19c** oder **20b** und **20c**),
- d) Polydispersität der hydrophilen Gruppe durch polydisperse (**5a-c**) und monodisperse (**20d,f-h**) mit gleichem DP_{PEG}.
- e) Verzweigung der hydrophilen Molekülteils bei gleichem DP_{PEG,gesamt} = 12 (**20h**, **21** und **22**) auf die Fluortensideigenschaften.

im 10 mol%igen Überschuss relativ zur Thiol-Komponente konnte letztere quantitativ abreagieren. Dies vereinfachte die chromatographische Trennung bzw. bei den polydispersen Systemen wurde sie erst ermöglicht. Zur Vermeidung von Hydrolyse wurde die Reaktionsmischung, bestehend aus Michael-Akzeptor und nucleophilem Reagenz, durch dreifache azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet, denn der Zusatz von Base, K₂CO₃ (pK_B = 3,6), konnte zur Spaltung der Ester führen (s. 3.2.2). Diese starke Base war jedoch nötig, denn beim Austausch mit schwächerem NaHCO₃ (pK_B = 7,5) sank der Umsatz von 83 % auf 10 % im Fall der Reaktion von **4** mit **5d**. Da Thiole azide Verbindungen sind (Vgl. pK_A(Mercaptoethanol) = 9,4), ist davon auszugehen, dass diese während der Additionsreaktion zunächst deprotoniert werden und die entstandenen Thiolat-Ionen im zweiten Schritt an den Michael-Akzeptor addieren.

Allgemeine Route A:



Typ A Fluortenside:

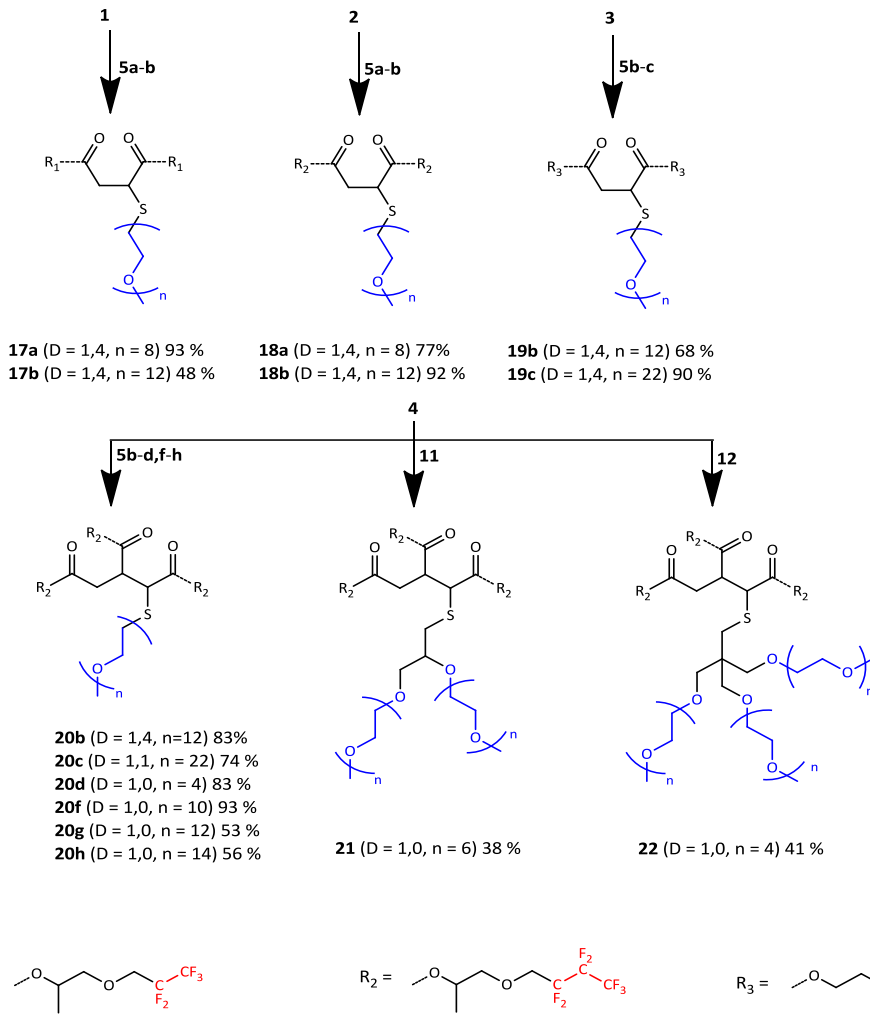


Abb. 3-8: Synthese von Typ A-Fluortensiden verschiedener Struktur durch die Addition von hydrophilen Thiolen **5b-d,f-h**, **11** und **12** an die Maleinsäureester **1-3** und den Aconitester **4** unter Zusatz von K₂CO₃ bei 40 °C in THF für 24 h.

Entscheidend für den vollständigen Umsatz zu den amphiphilen Produkten innerhalb von 24 h bei 40 °C in THF waren die im Folgenden diskutierten Parameter. Durch den Einsatz von **1-4**

Um die Zersetzung bei der Aufreinigung zu vermeiden, erfolgte nach der Reaktion die schnelle Neutralisation und ein Einstellen von $5 < \text{pH} < 8$ durch Zugabe von HCl. Der eingangs gewählte, überschüssige Einsatz der Ester-Komponente erwies sich bei der SiO₂-adsorptionschromatographischen Aufarbeitung als vorteilhaft, weil lediglich die unreaktierte, unpolare Ester-Komponente von dem relativ polaren amphiphilen Produkt zu separieren war. Dieses Vorgehen ermöglichte die Rückgewinnung des Edukts aus der unpolaren DCM-Fraktion und die Isolierung des Produkts aus der polaren EtOH/MeOH-Fraktion durch eine Gradientenelution (Vgl. Synthese Tosylat in 3.2.4). Im Gegensatz dazu wäre bei einer äquimolaren Stöchiometrie das Problem der Trennung von polarem PEG und Produkt auf diese Weise nicht möglich. Die Ausbeuten der Fluortenside variierten zwischen 38 und 93 %, typischerweise lagen sie bei Werten größer als 70 %, und die niedrigeren wurden auf Verluste während der Aufarbeitung z.B. unvollständige Elution von der Chromatographiesäule zurückgeführt.

Die Aufklärung der Strukturen **17-22**, welche als Typ A-Fluortenside bezeichnet werden, erfolgte mit NMR-Spektroskopie. Die Zuordnung der Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3-9) wird exemplarisch für die 1-Thiosuccinate anhand **19b** diskutiert. Im aliphatischen Bereich zwischen ca. 2,5 und 3,0 ppm überlagern jeweils die Methylen-Signale des 1-Thiolsuccinyl-Verzweigungskerns (e) und die der beiden Protonen der PEG-Kette in α-Position zum Thioether (f). Die breiten Peakmuster treten aufgrund von ³J- bzw. ⁴J-Kopplungen der zuvor genannten Kerne mit dem Methin-Proton am chiralen C-Atom (1-Thiolsuccinyl-Kern, d) auf, welches selbst bei 3,6 – 3,7 ppm erscheint. Die Aufspaltungen sind δ: 2,97 (dd, *J* = 17,1; 10,0 Hz, 1H); 2,91 (dt, *J* = 13,0; 6,4 Hz, 1H); 2,82 (dt, *J* = 13,3; 6,4 Hz, 1H) und 2,73 (dd, *J* = 17,1; 5,4 Hz, 1H). Aus der C,H-COSY-Messung lassen sich die beiden dd- und dt-Resonanzen jeweils einem C-Atom zuordnen. Die Methylenprotonen (e) unterscheiden sich durch ihre räumliche Anordnung zum d-Kern, chemisch und es wird von einer Rotationsbarriere durch die Schwefelsubstitution als Grund für die unterschiedlichen Kopplungskonstanten ausgegangen. Dies ist weniger stark für die f-Protonen der flexibleren PEG-Kette ausgeprägt, da beide dt-Resonanzen dichter

zusammenliegen. Die restlichen Protonen der hydrophilen Kette, g-i und j erscheinen weiter hochfeldverschoben bei 3,5 - 3,7 ppm bzw. 3,3 ppm. Die b-Protonen haben bei 3,9 ppm ihre Resonanz und zeigen eine Kreuzkupplung mit denen in α -Position (c) zum Ester bei 4,2 - 4,4 ppm. Zwischen diesen beiden befindet sich das Signal der a-Protonen bei 4,1 ppm, welche nicht über die Oxy-Brücke mit benachbarten Kernen koppeln. Die ^{13}C -Resonanzen, gemessen in CD_2Cl_2 , sind der Struktur **19b** wie folgt zuzuordnen (Vgl. Struktur in Abb. 3-9): δ 31,80 (f); 36,82 (e), 42,16 (d und b); 59,18 (j); 63,99 – 64,64 (c); 68,87 (t, 26,8 Hz, b); 70,77 – 72,46 (g-i); 116,18 ($\text{CF}_2\text{-O}$); 116,90 (CF-CF_3); 118,70 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$); 120,50 (CF-CF_3); 133,89 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$); 170,92 – 171,97 (C=O).

Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren der Derivate **19b-c** ist die Situation bei den anderen 1-Thiosuccinaten- z.B. **17b** und den 2-Thioethane-1,1,2-tricarboxylaten z.B. **20b** komplexer, da pro Ester ein zusätzliches chirales C-Atom in der fluorierten Seitenkette eingeführt wird. Die Anzahl der Enantiomere bzw. Diastereomere beträgt für **17a-b** und **18a-b** 4 bzw. 2. Bei **20b-h** und **22** sind es 3 Diastereomere und **21** hat aufgrund des chiralen Zentrums in dem hydrophilen Molekülteil sogar 4 Bild- und Spiegelbildpaare. Dazu kommen zwei mögliche Michael-Additionsprodukte für **19-21** hinzu, da es im Edukt **4** zwei konkurrierende Michael-Systeme gibt. Es handelt sich dabei um die Reaktion des Schwefels an der 1- oder 2-Position des 1,2,3-Tricarbonylpropen-Grundkörpers (Abb. 3-10).

Im ersten Schritt der Michael-Addition an **4** findet der nucleophile Angriff des Thiolats statt. Dabei ist die tertiäre 2-Position sterisch gehinderter als die sekundäre 1-Position. Die Abspaltung des Protons am Schwefel wird durch die Base katalysiert. Die Übergangszustände beider Wege werden durch die jeweilige Carbonyl-Gruppe in β -Position stabilisiert. Dabei unterscheiden sich jedoch die carbo-anionischen, mesomeren Grenzstrukturen energetisch voneinander: für die Addition in 1-Position lässt sich ein tertiäres Anion formulieren, welches zusätzlich noch mit drei induktiven Effekten stabilisiert wird, wohingegen für die Addition in 2-Position ein sekundäres Anion entsteht, was nur zwei induktive Effekte aufweist und dadurch energetisch höher liegt. Im finalen Schritt der Reaktion erfolgt der nucleophile Angriff des Anions an das Proton zur neutralen β -Thiocarbonyl-Spezies **I** bzw. **II**.

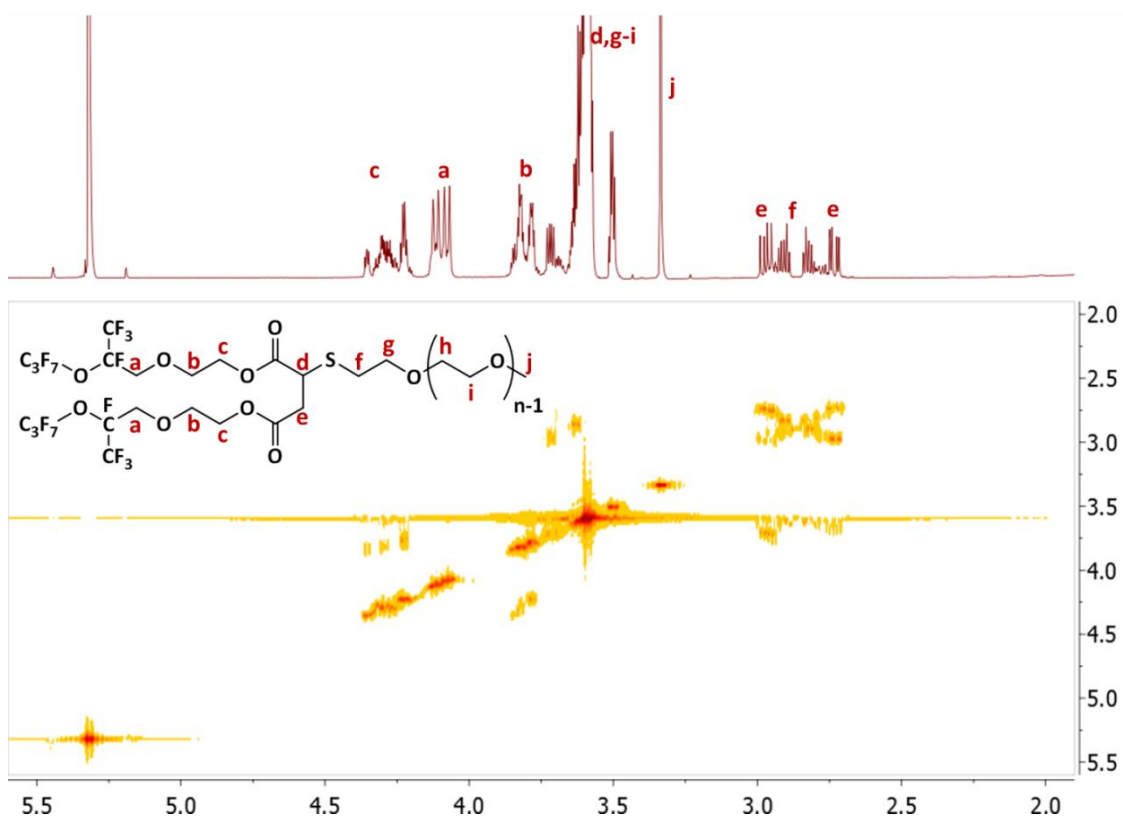


Abb. 3-9: $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY Spektrum von Fluortensid **19b**, gemessen in CD_2Cl_2 .

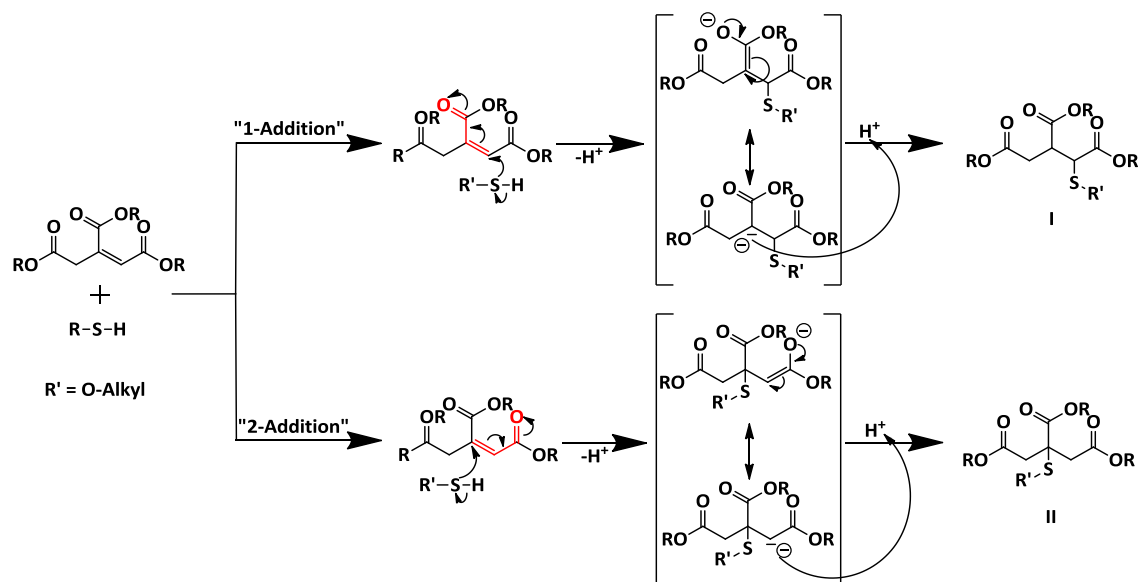


Abb. 3-10: Mechanismus der Addition von Alkylmercaptanen an 1- und 2-Position des Propen-Kerns von Aconitsäureestern

Obwohl beide Reaktionsprodukte theoretisch möglich sind, war bei der Synthese von **20b-h**, **21** und **22** das Auftreten des Konstitutionsisomers **II** auszuschließen, da in den ^{13}C -NMR-Spektren kein Peak bei ca. 38 ppm für das tertiäre C-Atom mit Schwefelsubstitution^[21] zu erkennen war. Zudem erklärte die symmetrische Struktur **II** die Signalmuster und Kreuzkopplungen im H,H-Cosy (Vgl. Analyse von **19b** in Abb. 3-9) nicht.

Neben dem Nachweis der Zusammensetzung und der chemischen Identität der Fluortenside erfolgte die Analyse der Reinheit mittels MALDI-ToF-MS, wobei bei den in Abb. 3-11 gezeigten Spektren die Anwesenheit von fluoriertem Michael-Akzeptor oder PEG-Derivaten ausgeschlossen werden konnte. Die Nachweisgrenze von Poly(ethylenglykol)en in einer Fluortensidmatrix wurde zwar nicht bestimmt, jedoch liegt diese erfahrungsgemäß niedriger als 1 Gew.%, sodass von einer Reinheit von mindestens 99 % ausgegangen werden konnte. Anhand der Spektren sind deutliche Unterschiede in der MGW der Fluortenside zu erkennen. Für jede EO-Wiederholeinheit erkennt man zusätzlich zu den $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Addukten auch für $[\text{M}+\text{K}]^+$ -Addukte und $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}-\text{H}]^+$ -Addukte. Während bspw. **18b** und **20b** eine Verteilung für die unterschiedlichen EO-Wiederholeinheiten ($\Delta m/z = 44$) zusammensetzt, sind die Spektren von **20f**, **21** und **22** weniger komplex. Diese monodispersen Fluortenside setzen sich ausschließlich aus PEG-Ketten mit einer Länge von 12 (Wiederholungseinheiten) zusammen, wobei **21** eine verzweigte hydrophile Gruppe mit zwei Hexa(ethylenglykol)yl und **22** eine mit drei Tetra(ethylenglykol)yl-Gruppen haben.

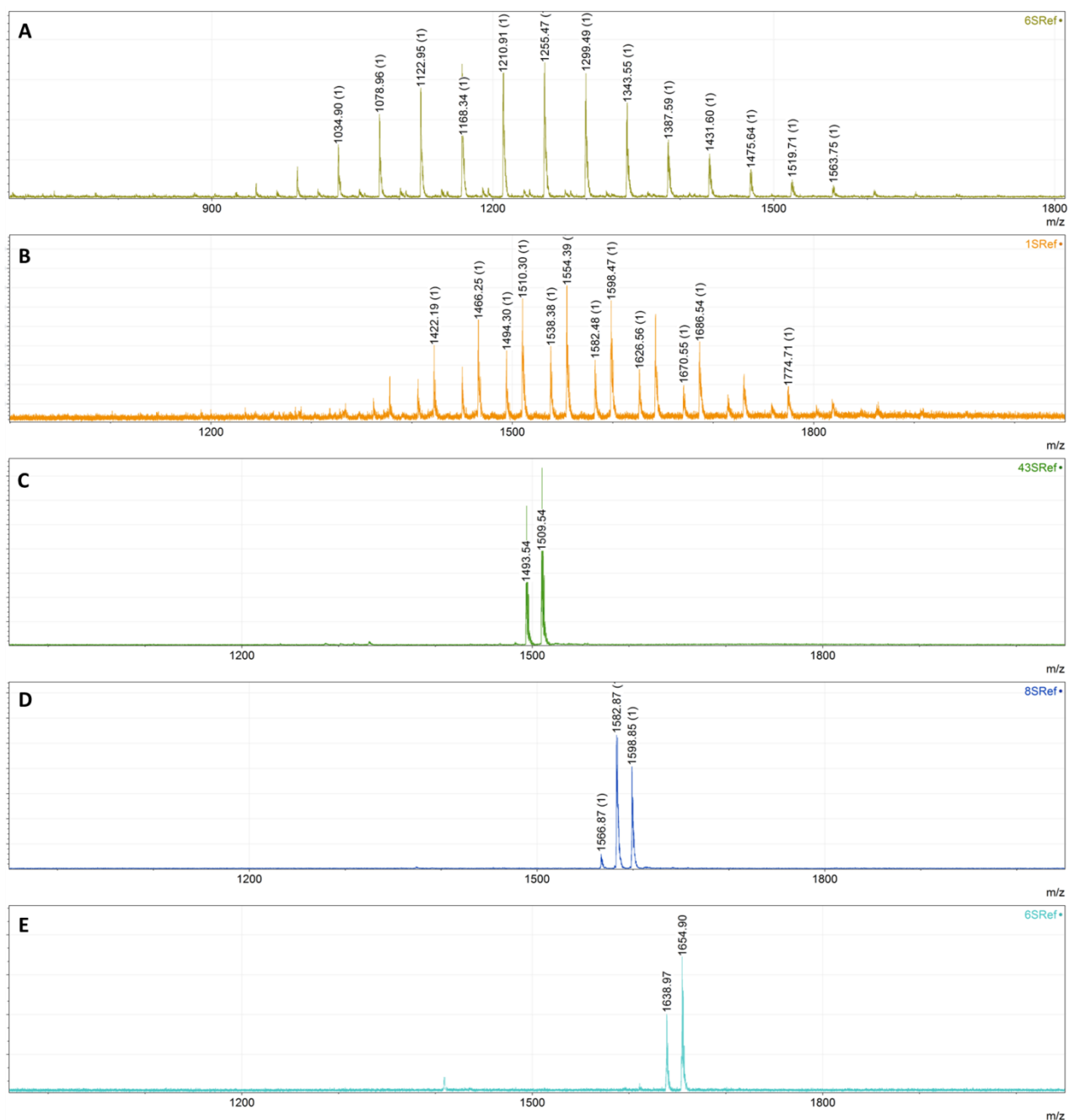


Abb. 3-11: MALDI-ToF-MS Spektren von A) **18b**, B) **20b**, C) **20g**, D) **21** und E) **22**.

3.3 Route B: 1,3-dipolare Cycloaddition

Nachdem in 3.2 die Synthese von Thio-Spacer-haltigen Amphiphilen in hoher Reinheit und guter Ausbeute beschrieben wurde, diese sich jedoch auf aprotische Gruppen wie PEG beschränkte, war das Aufpfropfen von unterschiedlichen, auch protischen hydrophilen Blöcken Gegenstand des Vorgehens in Route B. Dazu wurde die Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Alkine genutzt, welche unter dem Begriff der „Click-Chemie“ nach *Sharpless et al.*, gemeinsam mit bspw. der Diels-Alder-Reaktion oder der nucleophilen ringöffnenden Addition an Epoxide, zusammengefasst wurden.^[48] Diese Reaktionen erzielen hohe Ausbeuten und hohe Reaktionsgeschwindigkeiten unter milden Reaktionsbedingungen. Die genannten Voraussetzungen sind bei der von *Huisgen* entdeckten^[49] Cyclisierung von Aziden und Alkinen unter Katalyse von Cu(I)-Salz erfüllt. Der von *Rodionov, Fokin* und *Finn* postulierte Mechanismus^[50] ist in Abb. 3-12 gezeigt.

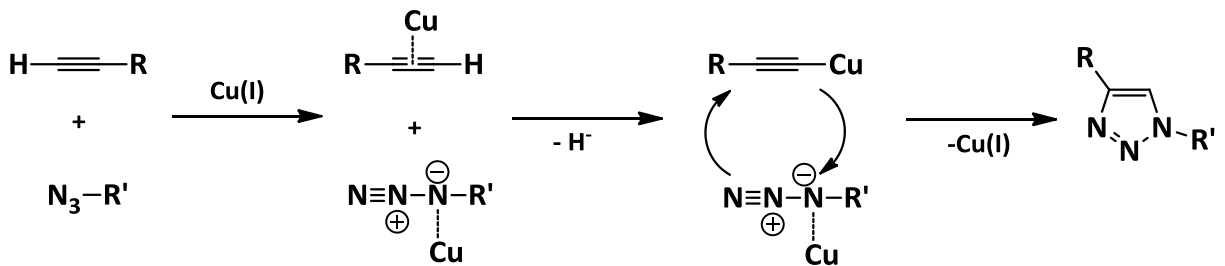


Abb. 3-12: Allgemeiner Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden und Alkinen.^[50]

Obwohl die simplifizierte Darstellung die Rolle der Liganden nicht zeigt, verdeutlicht das gezeigte Schema die doppelte Funktion des Cu(I)-Katalysators bei der Cycloaddition:^[51] zum einen koordiniert das Übergangsmetall an die Azid-Gruppe für dessen Aktivierung, und zum anderen bildet sich ein π -Komplex zwischen Alkin und Cu(I)-Komponente aus, welcher unter Deprotonierung im Folgeschritt in das Kupferacetylid übergeht. Die beiden Kupferspezies gehen dann die Cyclisierung ein und bilden einen 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol-Ring unter Rückgewinnung des Katalysators.

Um diese Reaktion für die in 3.2.1 beschriebenen Maleate und Aconitsäureester **1-4** zu etablieren, erfolgte als erstes die Einführung der Alkinyll-Funktion mit 2-Propin-1-thiol (**26**). Die

Synthese von **26** verlief analog zu 3.2.3 durch nucleophile Substitution von Propargylbromid (**27**) mit Kaliumthioacetat zum S-Thiolester **28**, gefolgt von der Entschützung mit NaOH in MeOH (Abb. 3-13 A). Das stark riechende und flüchtige Produkt konnte nach extraktiver Aufarbeitung nicht isoliert werden, da es sich bereits bei zu hoher Konzentration oder zu hoher Temperatur (>30 °C) zersetzt. Dies deckte sich mit Berichten in der Literatur, welche die unkontrollierte Polymerisation, die Disulfidbildung und die intramolekulare Zyklisierung zum 2,3-Dihydrothiophen beschrieben.^[52, 53] Aus diesem Grund erfolgte die weitere Verwendung und Handhabung ausschließlich im Abzug bei Raumtemperatur und als Lösung in Et₂O.

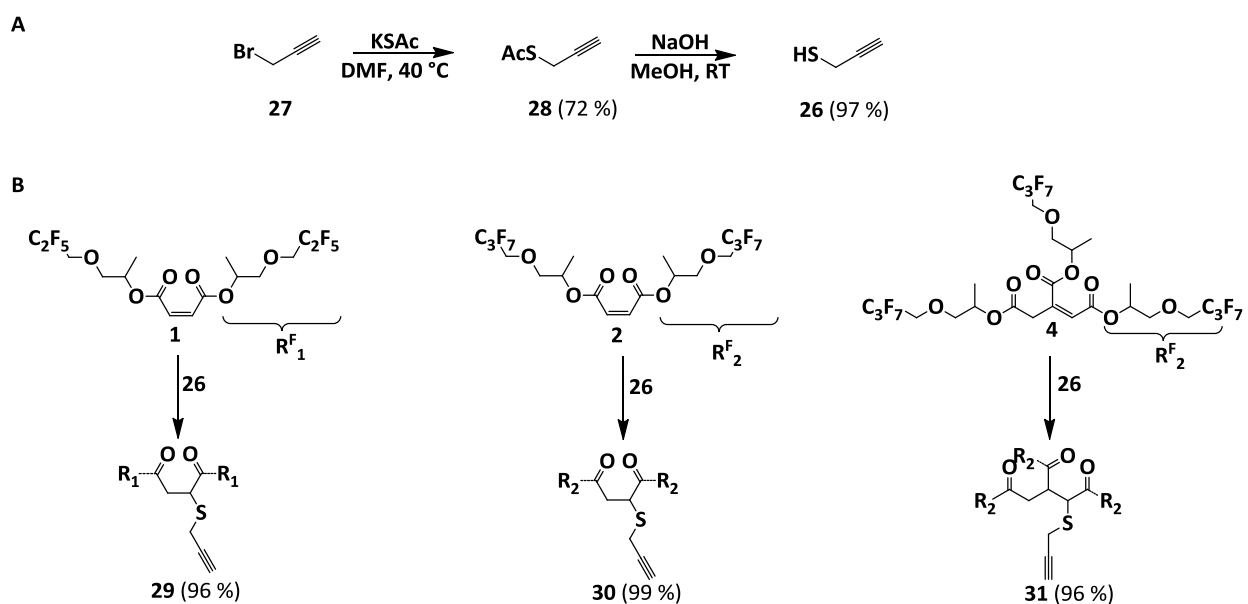


Abb. 3-13: A) Synthese von 2-Propin-1-thiol (**26**) und B) dessen Michael-Addition an die Maleate **1** und **2** und den Aconitester **4** (K₂CO₃ in THF für 24 h bei RT).

Die Maleate und Aconitester **1**, **2** und **4** wurden mittels der Michael-Addition von **26** Alkin-funktionalisiert. Die Reaktionen zu den 2-(Prop-2-on-1-ylthio)succinaten **29** und **30** sowie dem 2-(Prop-2-yn-1-ylthio)ethan-1,1,2-tricarboxylat **31** waren jeweils nach 24 h vollständig und nahezu quantitativ (> 95 %). Die ¹H-NMR-Analyse bestätigte die erfolgreiche Umwandlung, da die Peakintensitäten der Methyl-Protonen der fluorierten Estergruppen ($\delta = 1,1 - 1,4$ ppm), des Protons vom terminalen Alkin ($\delta = 2,3$ ppm) und der Methylen-Protonen des reagierten Malein- bzw. Aconitesters ($\delta = 2.6 - 3.1$ ppm, Vgl. NMR-Analyse von **19b** und **20f** in 3.2.5) im errechneten Verhältnis von 6 : 1 : 4 bzw. 9 : 1 : 4 ermittelt wurden.

Im zweiten Cycloadditionsschritt erfolgte die Verknüpfung der hydrophoben Gruppen mit den hydrophilen Aziden, α -Azido- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) (**23a-b** mit DP = 8 bzw. 12), 1-Desoxygalactose (**24**, 1-DOG) und 1-Desoxylactose (**25**, 1'-DOL). Die fluorophil-hydrophilen Strukturen des Typs B wurden dabei mit drei unterschiedlichen nicht-ionischen Gruppen dargestellt: Poly(ethylenglykol)yl (**32a-b**, **35a-b** und **37b**), 1-Desoxygalactosyl (**33** und **38**) sowie 1'-Desoxylactosyl (**34**, **36** und **39**). Die Derivate der beiden Zucker haben 4 bzw. 7 solubilisierende Hydroxy-Funktionen. Im Vergleich zu den Typ A-Fluortensiden zeichnen sich die in Abb. 3-14 gezeigten des Typs B durch einen zusätzlichen 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol-Ring aus.

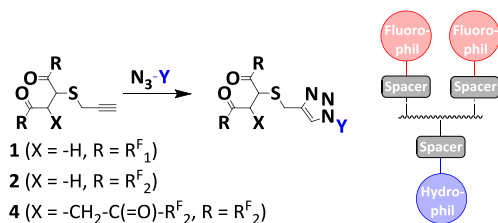
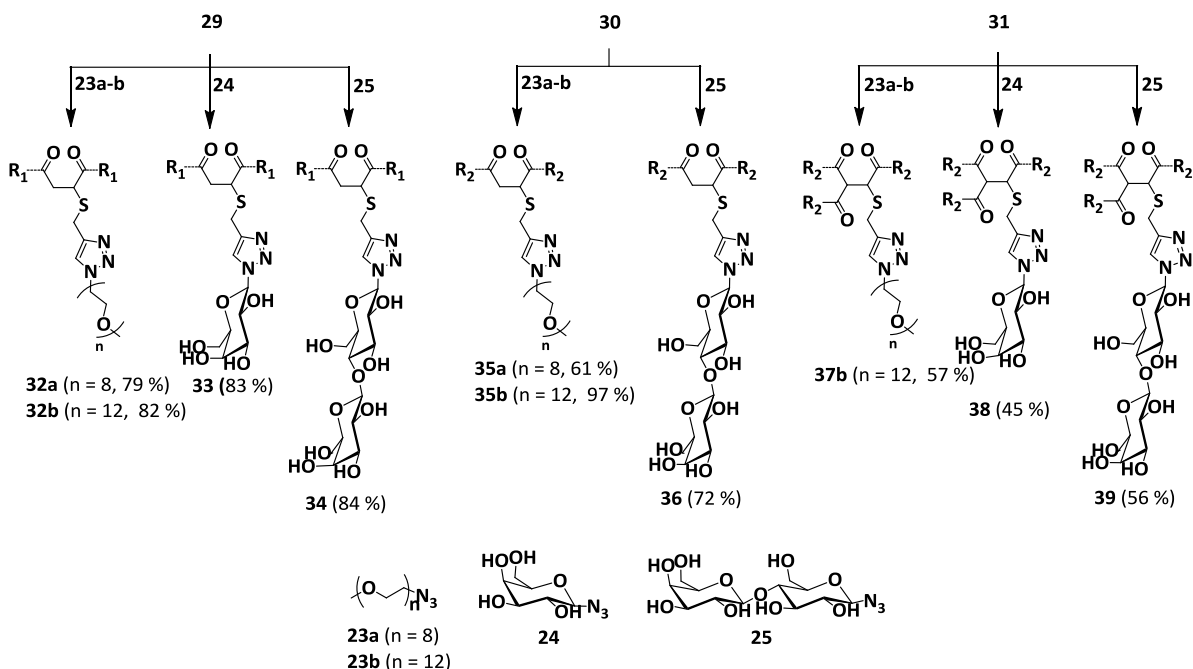
Allgemeine Route B:

Typ B Fluortenside:


Abb. 3-14: Synthese von Typ B-Fluortensiden durch 1,3-dipolare Cycloaddition von hydrophilen Aziden **23a-b**, **24**, **25** an die Alkynyl-funktionalisierten Maleinsäureester bzw. Aconitester **29**, **30** und **31** unter Zusatz von [Cu(AcN)₆]PF₆, 2,6-Lutidin in ACN für 24 h bei RT.

Die Umsetzungen unterschieden sich nach der 24-stündigen Reaktionszeit deutlich, je nach Verzweigung der hydrophoben Gruppe. Während die 1-Thiosuccinat-Derivate typischerweise in Ausbeuten > 70 % isoliert wurden, sank das Ergebnis auf Werte zwischen 45 und 57 %, unter identischen Bedingungen für die 2-Thioethan-1,2,3-Tricarboxylat-Strukturen. Dieser Unterschied kann auf die größere sterische Abschirmung von **31** im Vergleich zu **29** und **30** zurückzuführen sein, sodass sich der π -Komplex zwischen Cu(I)-Katalysator und Alkin nur relativ langsam ausgebildet hat^[51]. Für höhere Umsätze würde eine längere Reaktionszeit benötigt werden.

Abb. 3-15 A und B zeigt beispielhaft das ¹H-NMR-Spektrum und die Zuordnung der Resonanzen von dem PEG-basierten Fluortensid **35b** und dem 1'-DOL-basierten Fluoramphiphil **36**. Die Signale für **35b** liegen für die Methylprotonen der fluorierten Arme bei 1,2 - 1,4 ppm, die Methyleninheit des 1-Thiosuccinyl-Kerns bei 2,6 – 2,8 ppm, die Methoxyprotonen der Endgruppe bei 3,3 ppm, die Methylenprotonen der PEG-Kette bei 3,5 – 3,8 ppm sowie die Resonanz des Triazol-Rings bei 7,6 – 7,8 ppm.

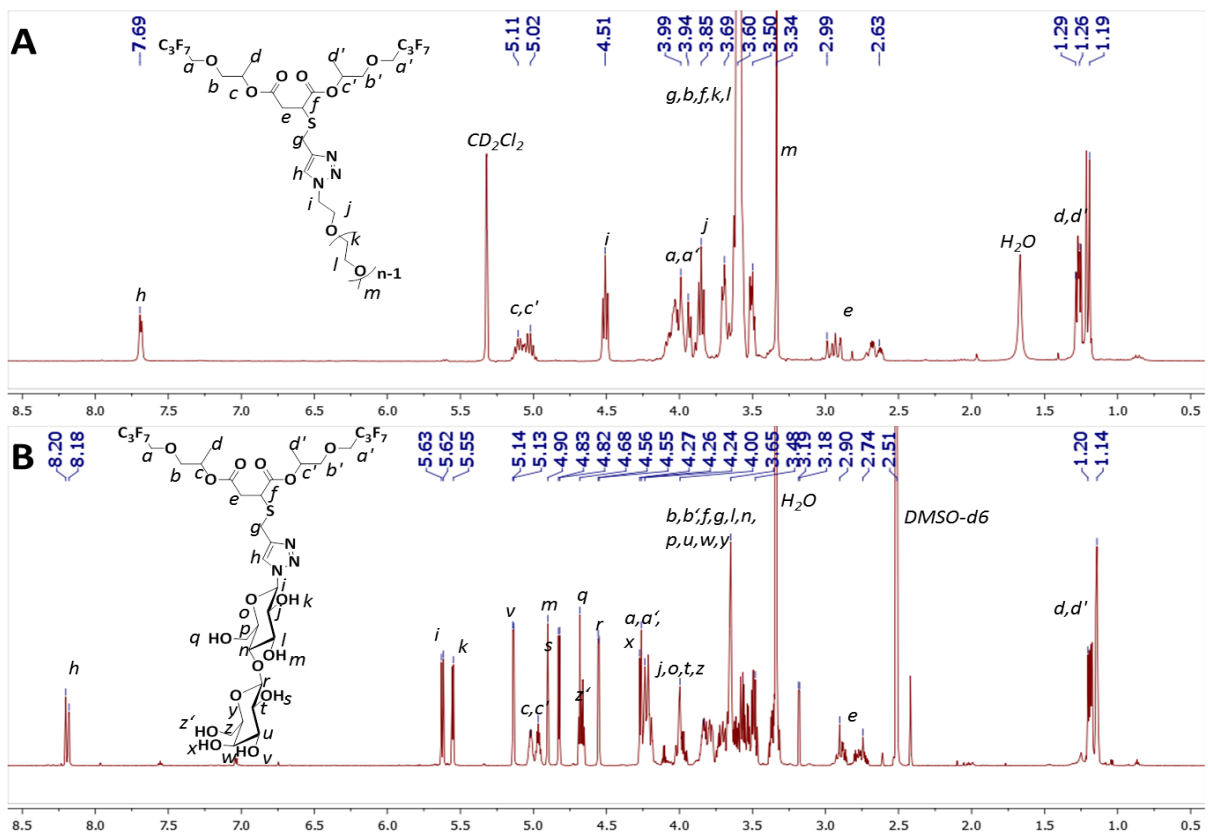


Abb. 3-15: ¹H-NMR-Spektrum von A) **35b** in CD₂Cl₂ und B) **36** in DMSO-d₆.

Dementsprechend zeigten sich für **36**, zusätzlich zu den charakteristischen Resonanzen bei 1,1 – 1,2 ppm, 2,6 – 3,0 ppm und 8,2 ppm für die Methylprotonen in β -Position zum fluorierten Ester, 1-Thiosuccinyl Methylprotonen und Triazol-Ring, die 7 Hydroxyl-Reste bei $\delta = 5,55, 5,13, 4,89, 4,81, 4,68, 4,66$ und 4,55 ppm, welche durch Protonenaustausch D_2O bestimmt wurden. Die β -Konfiguration des anomeren C_1 -Atoms der 1'-Desoxylactosyl-Blöcke wurde durch die $^3J_{i,j}$ -Kopplungskonstante von 9,3 Hz bei 5,6 ppm bestimmt.^[54]

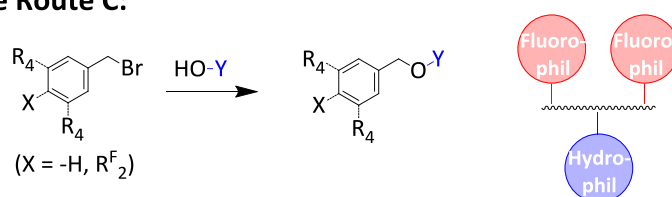
Indem sie die hydrophile und die fluorierte Gruppe im finalen Schritt miteinander verknüpft, ordneten sich die bisher untersuchten Routen A und B als konvergente Fluortensidsynthese ein. Letztere eignete sich sogar für den Aufbau von Saccharid-basierten, fluorierten Amphiphilen^[55-58]. Besonders für die Kohlenhydrat-Derivate sind in der Literatur Pfropfreaktionen beschrieben, die typischerweise zu O- und S-glycosidischen, Ether-, Ester-, Amid-, Harnstoffbrücken- bzw. Carbamat-Bindungen führen.^[55, 59] Diese bringen jedoch zum Aufbau verzweigter Tensidstrukturen Nachteile mit sich, wie etwa die unvollständige Substitution im Fall der S_N2 -Reaktion von Alkylhalogenid und Hydroxy-Gruppe des Zuckers aufgrund des starken induktiven Effekts der R^F -Reste.^[60] Zudem ist in diesem Zusammenhang bekannt, dass die *Königs-Knorr*-Reaktion üblicherweise zum 1,2-Orthoester und nicht zur 1-O-glycosidischen Verbindung als Hauptprodukt verläuft.^[61] Aus diesen Gründen stellt die angewendete 1,3-dipolare Cycloaddition nicht nur einen neuen Weg dar, um mehrere R^F -Ketten mit einer hydrophilen Gruppe zu konjugieren (Typ B Fluortenside), sondern erweitert zudem auch die Bandbreite zur Erzeugung von fluorierten und nicht-fluorierten Saccharid-Amphiphilen im Allgemeinen.

3.4 Route C: Veretherung als Pfropfreaktion

Die in diesem Abschnitt diskutierte Syntheseroute C nutzte eine Folge von zwei nucleophilen Substitutionsreaktionen (S_N) zur Einführung der fluorierten Arme in den hydrophilen Molekülteil sowie des hydrophilen Blocks (Abb. 3-16). Da in beiden Fällen Hydroxyl-Komponenten eingesetzt wurden, führte diese Route zu Typ C-Fluortensiden, welche ausschließlich Etherbindungen aufwiesen. Dies hatte den Hintergrund, dass die in den Typen A

und B enthaltenen Ester zwar zum schnellen biologischen Abbau der Strukturen führen sollte, diese jedoch unter sauren, basischen oder elektrochemischen aggressiven Bedingungen bereits während der Anwendung auftreten kann. Die ausschließlich veretherten Typ C-Amphiphile sind thermisch, biologisch und chemisch beständiger und die Aktivierungsenergie für die hydrolytische Spaltung liegt mit ca. 100 kJ/mol (Benzylphenyl-Ether, Lewis-Säure-katalysiert)^[62] um etwa das Doppelte höher als die der Zersetzung von Estern (EtOAc, ca. 50 kJ/mol, Base-katalysiert^[63]). Somit haben Typ C-Fluortenside eine längere Lebensdauer und eignen sich für Spezialanwendungen wie bspw. beim Ätzen von Metalloberflächen für Verchromungsprozesse in der Galvanik.^[64, 65]

Allgemeine Route C:



Type C Fluortenside:

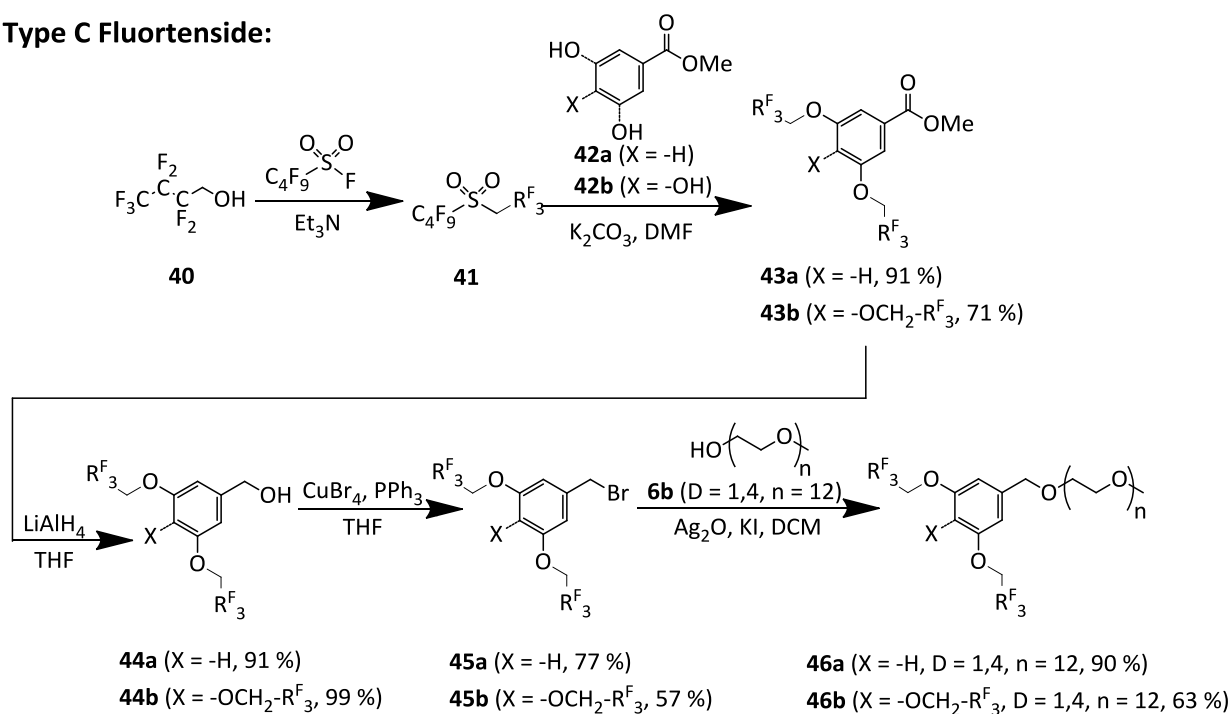


Abb. 3-16: Synthese von Typ C-Fluortensiden **45a** und **45b** mit zwei bzw. drei R^F = 3 Ketten.

Im ersten Schritt wurde 1*H*,1*H*-Perfluorbutanol (**40**) zum Nonaflat **41** aktiviert, und dieses reagierte dann im Folgenden mit 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**42a**) und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester (**42b**) zu den Methylbenzoaten **43a** und **43b** mit zwei bzw. drei R^F = 3 Ketten. Dabei erwiesen sich die zu **41** analogen Tosylat- und Trimethansulfonat-Reste als nicht reaktiv genug, um das Phenoether-Produkt zu bilden. Dahingegen ist der starke induktive Effekt der Perfluorbutansulfonyl-Abgangsgruppe^[66] für **41** und dessen Stabilisierung im aprotischen, polaren Lösungsmittel (hier DMF) im Vergleich zu Trifluormethansulfonat- und Tosylatanionen vermutlich der Grund für das Ablaufen der Reaktion und die guten Ausbeuten (> 70 %).

Der Reaktionsmechanismus beginnt mit dem Rückseitenangriff des nucleophilen Phenolats auf der gegenüberliegenden Seite der Abgangsgruppe am sp³-hybridisierten Methylen-Kohlenstoffatom von **41**.^[67] Im Fortgang nähert sich das Nucleophil dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom, und es bildet sich eine trigonale Bipyramide mit den axialen Liganden, Perfluorbutansulfonyl-Rest und Nucleophil, aus. In diesem Übergangszustand sind die σ -Bindungen sowohl zwischen Kohlenstoff und Nucleophil als auch Kohlenstoff und Abgangsgruppe jeweils stark geschwächt. Es folgt schließlich die sogenannte *Walden-Umkehr*^[68], bei der das Perfluorbutansulfonyl-Anion frei wird und bei chiralen Molekülen eine Inversion der der Konfiguration am reaktiven C-Atom stattfindet.

Die Methylester **43a-b** wurden zu den Benzylalkoholen **44a-b** reduziert und anschließend mit der Appel-Reaktion^[69] in die Benzylbromide **45a-b** umgewandelt. Zum konvergenten Aufbau der amphiphilen Strukturen erfolgte deren Umsetzung im letzten Schritt durch die zweite nucleophile Substitution mit α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) (**6b**, 1,4, DP_{PEG} = 12), und die Gesamtausbeute lag bei 57 % und 21 % für die Typ C Fluortenside mit zwei bzw. drei R^F-Armen. Die niedrigen Umsätze unter identischen Bedingungen bestätigten den Trend der Routen A und B, dass die Umsetzung von stärker verzweigten fluorierten Bausteinen aufgrund der Sterik langsamer ist.

Durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums wurde die erfolgreiche Verknüpfung von **46a** bestätigt. Die Signalintensitäten der aromatischen Protonen (δ 6,7, d (C_{ar,ortho}-H) und 6,5, t (C_{ar,para}-H)) relativ zu denen der Methylenheiten in α -Position zu den R^F-Ketten, den

benzyliischen Protonen ($\delta = 4,6 - 4,4$ ppm, m), den der Ethylenglykol-Wiederholungseinheiten ($\delta = 3,6 - 3,4$, m) und dem der Methoxy-Endgruppe ($\delta = 3,3$ ppm, s) entsprechen dem theoretischen Wert von 3 : 6 : 48 : 3 für **46a** und 2 : 8 : 48 : 3 für **46b**.

Während die Typ C-Fluortenside **46a** und **46b** sich durch ihre Anzahl der R^F_3 -Arme von zwei und drei voneinander unterscheiden, haben sie den aus der ausschließlichen Etherverbrückung resultierenden, minimalistischen Aufbau gemeinsam: Verzweigungskern ist ein tri- bzw. tetrasubstituierter Benzol-Ring, und die R^F -Ketten haben nur einen kurzen Methylen-Spacer.

3.5 Route D: Lineare Synthese via Veretherungsreaktionen

Die Fluortenside vom Typ A–C basieren alle auf R^F -Seitenarmen mit 2 und 3 perfluorierten Kohlenstoffatomen. Diese sind, im Gegensatz zu den langkettigen Derivaten, zwar nicht-toxisch und nicht-bioakkumulativ, jedoch bauen sie sich nur bis zur Perfluorpropan- und Perfluorbutancarbonsäure ab.^[14] Obwohl es einige wenige Nachweise der mikrobiologischen Derfluorierung von Fluortelomeralkoholen ($R^F = 6$ und 8) gibt, haben diese keine allgemeine Gültigkeit, da sie nur unter streng anaeroben Bedingungen ablaufen, lediglich zur Verkürzung der R^F -Kette und wiederum zu terminalen, inerten Perfluoralkylcarbonsäuren führen. Wie eingangs diskutiert, können CF_3 -basierte Strukturen komplett mikrobiologisch umgewandelt werden, und Fluortenside mit linearen bis dreifach verzweigten R^F_1 -Kopfgruppen wurden kürzlich beschrieben,^[4, 70] allerdings zeigen diese eine unzureichende Oberflächenaktivität, vergleichbar mit Silikontensiden^[71].

Um mehr R^F_1 -Arme in die Moleküle einzubringen, zielt Route D auf die Darstellung von verzweigten Fluortensiden mit mehr als drei CF_3 -Resten. Die durchgeführte Synthese ist in Abb. 3-16 gezeigt. Dazu wurden die PEGs **6b** und **6i** ($D = 1,4$ und $DP_{PEG} = 12$ bzw. $D = 1,1$ und $DP_{PEG} = 17$) durch die Substitution mit **27** zu **47a-b** Alkynyl-funktionalisiert. Es schloss sich die 1,3-dipolare Cycloaddition mit 1-Azido-1-DOG und 1'-Azido-1'-DOL (s. 3.3) zu den PEG-Saccharid Konjugaten **48a,i** bzw. **51a,i** an.

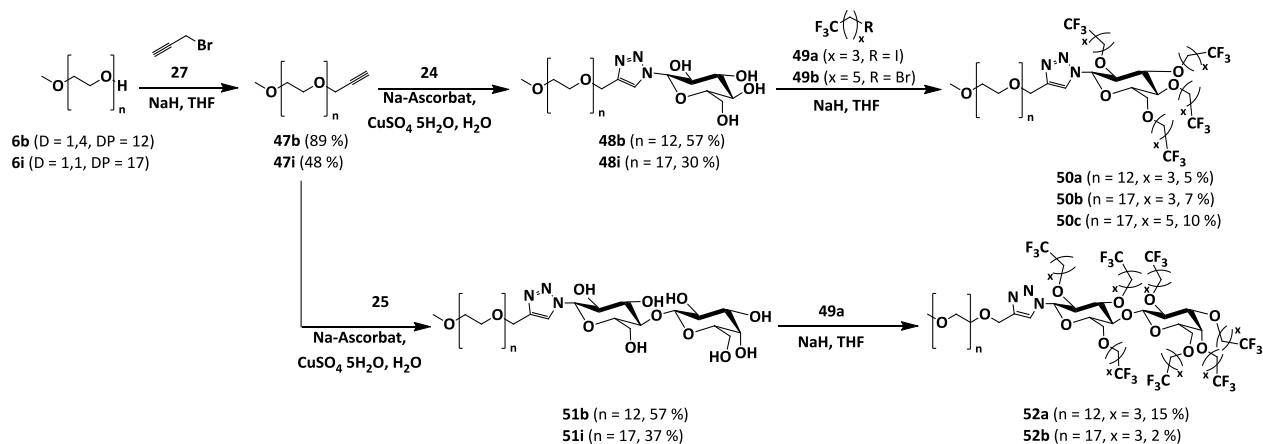


Abb. 3-17: Lineare Synthese von Typ D-Fluortensiden **50a-c** und **52a-b**.

Der finale Reaktionsschritt, die vierfache bzw. siebenfache Veretherung der Hydroxyl-Gruppen mit 1,5-facher Überschuss an Alkylierungsagensatz (4,4,4-Trifluorbutyliodid, **49a** und 6,6,6-Trifluorhexylbromid, **49b**), führte stets zu einem Produktgemisch aus Edukt, unvollständig reagierten, mono-, di-, usw. substituiertem Zwischen- und dem Endprodukt (Abb. 3-18 am Beispiel der Synthese von **50b** aus **48i**). Der erneute Zusatz von Alkylierungsagensatz und Base, Wahl des aprotischen Lösungsmittels sowie längere Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen beeinflussten das Verhältnis der Substitutionsprodukte nicht merklich. Daher erfolgte auch hier die chromatographische Fraktionierung. Die Mischung aus Tetra- oder Heptaol-Ausgangssubstanz, Intermediaten und Produkt wurde im Anschluss erneut der Alkylierungsreaktion unterzogen.

Der unvollständige Umsatz dieses Syntheseschrittes ist dem chemischen Gleichgewicht der Substitutionsreaktion geschuldet: die Salze, NaBr bzw. NaI, welche als anorganisches Produkt auftreten, lösen sich relativ gut in mittelpolaren Lösungsmittel wie DMF oder THF.^[72, 73] Es tritt der umgekehrte Fall wie bei der *Finkelstein*-Reaktion auf. Hier fällt das Salz, typischerweise NaCl, durch seine geringe Löslichkeit in Aceton aus, wodurch es nach dem Massenwirkungsgesetz der Reaktion entzogen wird^[74]. Daher kann im Fall der Multisubstitution möglicherweise auch die Rückreaktion auftreten. Das Abtrennen der anorganischen Komponente während der zwischenzeitlichen Aufarbeitung löste das Problem. Zwar sanken durch dieses Vorgehen, aufgrund von chromatographischen Verlusten, die Ausbeuten an Typ D

Fluortensiden auf unter 10 %, jedoch zeigt das MALDI-ToF-Massenspektrum in Abb. 3-18 B eine einzelne MGV, die dem Produkt der vollständigen Tetrasubstitution, **50b**, zuzuordnen ist.

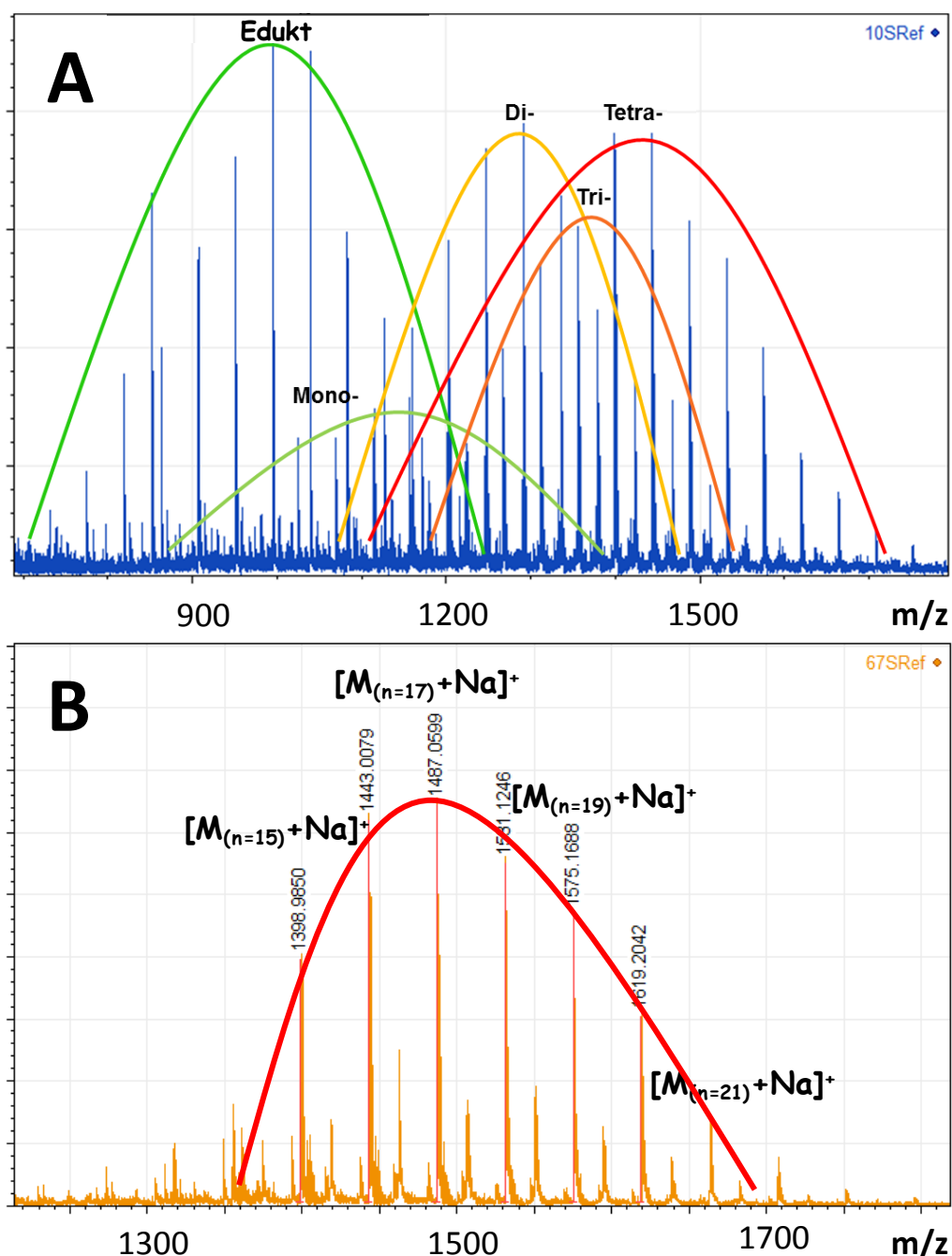


Abb. 3-18: MALDI-ToF-MS-Spektren von A) Reaktionsgemisch **50b**; zu sehen sind die MGV vom Edukt **48i**, mono-, di- und trisubstituiertes Intermediat sowie tetrasubstituiertes Produkt **50b**; B) Produkt **50b** nach Aufarbeitung und erneuter Reaktion der Fünfkponentenmischung.

Durch dieses Vorgehen war es erstmals in der Literatur möglich, die Typ D-Fluortenside **50b** und **50c** mit vier 4,4,4-Trifluorbut-1-oxyl- bzw. 6,6,6-Trifluorhex-1-oxyl-, R_1^F -Seitenketten darzustellen, welche sich durch die Länge der Alkyl-Spacer zwischen CF_3 -Gruppe und Verzweigungskern unterschieden. Der Einsatz der 1'-Desoxylactosyl-Gruppe ermöglichte es sogar, sieben der zuvor genannten R_1^F -Arme in die Amphiphile **52a** und **52b** einzuführen. Eine weitere Strukturvariation stellte die Länge des hydrophilen PEGs dar, welche für **50a** und **50b** bei 12 bzw. 17 EO-Wiederholungseinheiten lang waren.

3.6 Route E: Synthese von statistischen, Gradient- und Blockcopolymeren via Freier und Kontrollierter Radikalischer Polymerisation

Neben dem Aufbau von oligomeren Amphiphilen mit definierten Verzweigungsgraden sollte auch die kontrollierte und freie radikalische Polymerisation (KRP und FRP) genutzt werden, um in einem einzigen Schritt hochmolekulare Fluortenside aufzubauen. Die Wahl der Monomere fiel dabei auf zwei Methacrylatester, α -Methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol) (**53**, $DP_{PEG} = 22$ und 1,4) und 1*H*,1*H*-Perfluorbutylmethacrylat (**54**), da die daraus resultierenden Polymere erstens durch die Ester einen Vergleich mit den Succinaten und Tricarboxylaten von Typ A und B ermöglichten und zweitens sowohl die KRP- als auch die FRP-Polymerisationstechniken für die einzelnen Komponenten beschrieben sind.^[75-77] Dabei wird für jede der ω -Methoxy-poly(ethylenglykol)yl- oder 1*H*,1*H*-Perfluorbutyl-Derivaten von einer Verzweigung ausgegangen. Die Wahl der Copolymerisationsreaktion oder die Abfolge der Zugabe der Monomere entscheidet dabei über die Architektur der fluorierten Tenside (Abb. 3-19).

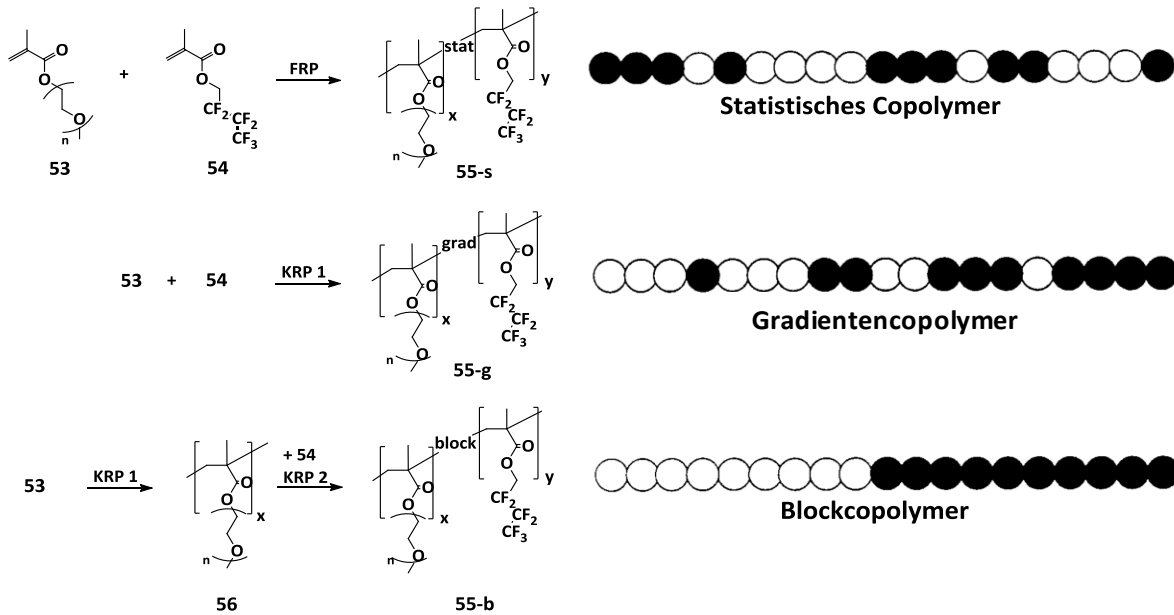


Abb. 3-19: Hydrophil-fluorophile statistische, Gradient- und Blockcopolymere (**55-S**, **55-G** und **55-B**), zugänglich durch FRP und CRP von **53** und **54**, Schema teilweise entnommen aus Referenz.^[77]

Das Besondere bei der FRP ist, dass sich während der Polymerisation stetig neue Radikale bilden, diese sehr schnell sehr viele Monomermoleküle addieren (sodass diese über das Oligomer- zum Polymerradikal anwachsen) und schließlich nach einer kurzen Lebensdauer wieder terminieren (Rekombination, Kettenübertragung und Disproportionierung). Bei Zusatz von zwei unterschiedlichen Monomeren erfolgt die Differenzierung der relativen Reaktivität für den Radikalangriff anhand von sterischen und elektronischen Effekten. Die Reaktivitätsunterschiede z.B. von **53** und **54** führen zu verschieden schnellen Monomerverbräuchen, sodass sich das Konzentrationsverhältnis der Komponenten mit dem Umsatz ändert. Durch die zeitliche Konzentrationsänderung in Kombination mit der kurzen Lebensdauer der Radikale relativ zur Reaktionszeit entsteht ein statistisches Gemisch aus verschiedenen Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung, welche man als statistische Copolymere bezeichnet.

Im Gegensatz zur FRP ist die Konzentration freier Radikale bei der KRP wesentlich geringer, typischerweise 10^{-7} mol/L, was zur Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeiten von Kettenabbruchreaktionen durch Disproportionierung und Rekombination führt.^[78] Dies wird

durch das chemische Gleichgewicht zwischen der aktiven, propagierenden Radikalfunktion und einer inaktiven, nicht-radikalischen Funktion am Polymerende erreicht. Bekannte präparative Methoden für die KRP fassen sich unter den Begriffen NMRP (*Nitroxide Mediated Radical Polymerization*),^[79] ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*)^[77] und RAFT (*Reversible-Addition-Fragmentation Chain Transfer*)^[80] zusammen. Da während des Reaktionsverlaufs die Terminierungsreaktionen praktisch keine große Rolle spielen, wachsen alle Polymermoleküle gleich lang (von Anfang bis Ende der Reaktionszeit); bei einer sich zeitlich ändernden Monomierzusammensetzung treten Gradientencopolymere auf.

Dem Prinzip folgend ermöglicht die KRP auch die Synthese von blockcopolymeren Strukturen durch bspw. die sequentielle Monomerzugabe. Abb. 3-19 zeigt die Synthese des Homopolymers **56**, auf welches im zweiten Schritt durch den kontrollierten Polymerisationscharakter unter Hinzufügen von **54** die Blockstruktur **55-b** aufgepfropft wird.

Sind dahingegen beide Monomere bei der KRP gleichzeitig anwesend, so tritt deren Einbau in die kontinuierlich wachsenden Polymerketten über die gesamte Zeit ein. Da idealerweise alle Ketten von Anfang bis Ende wachsen und sich u. U. die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch die Copolymerisationsparameter mit der Zeit ändern, wird ein Gradientencopolymer produziert.

3.6.1 Freie Radikalische Copolymerisation (FRP)

Indem man Monomerverhältnisse von **53** und **54** bei der FRP mit thermischem Initiator Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) in PhCH₃ bei 65 °C variierte, wurde das statistische Copolymer **55-S** mit verschiedenen Zusammensetzungen (x : y) zugänglich. Ein Teil der Polymerisation wurde nach 1 h durch Entnahme terminiert und die Reaktionslösung mit ¹H-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Monomergesamtumsätze und Copolymerzusammensetzungen analysiert. Dabei erfolgte die relative Integration jeweils der α-Protonen zum Ester für die Monomere (**54**: tt bei 4,6 ppm mit 13,5 und 1,5 Hz; **53**: m bei 4,2 ppm) sowie die Multipletts des Polymers bei 4,4 - 4,3 ppm für y- und 4,0 – 3,9 ppm für x. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3-1.

Tab. 3-1: Ergebnis der freien radikalischen Copolymerisation von **53** und **54**; ¹H-NMR-Proben gemessen nach 1 h zur Bestimmung von Umsatz und Copolymerzusammensetzung.

Probe	Molares Ausgangsverhältnis	Gesamtumsatz (1 h)	Copolymerzusammensetzung
	F = [53]/[54]	[%]	55-S, f = x/y
55-S-I	0,11 : 1	12	0,23 : 1
55-S-II	0,33 : 1	13	0,78 : 1
55-S-III	1 : 1	11	2,23 : 1
55-S-IV	3 : 1	11	3,07 : 1
55-S-V	9 : 1	12	2,96 : 1

Aus den Daten ist zu erkennen, dass die Copolymerzusammensetzung nicht dem Ausgangsmonomerverhältnis entspricht, was auf unterschiedliche Copolymerisationsparameter, r_{53} und r_{54} , der beiden Monomere hindeutet. Um diese zu bestimmen, erfolgte die weitere Auswertung nach der Methode nach *Fineman* und *Ross*, bei welcher der Umsatz 10 % nicht überschreiten durfte.^[81] Im Rahmen des Messfehlers der NMR-Methode war diese Voraussetzung erfüllt, und Gl. 3-1 konnte angewendet werden:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad \text{Gl. 3-1}$$

wobei sich F auf das Verhältnis der molaren Konzentrationen von [53] : [54] vor der Initiierung und f auf den Quotienten der Integrale für eingebauten Monomere x : y im Copolymer (x→53 und y→54) bezieht. Zur graphischen Auswertung von r_{54} erfolgte das Auftragen von $\frac{f-1}{F}$ gegen $-\frac{f}{F^2}$ für die Polymerisationsansätze **55-S-I** bis **55-S-V**. Für r_{54} wurde der Term umgeformt, und dieser Parameter ebenfalls aus der Steigung bestimmt (Abb. 3-20). Gefunden wurde $r_{53} = 0,41$ und r_{54} ist mit 0,76 etwa doppelt so groß.

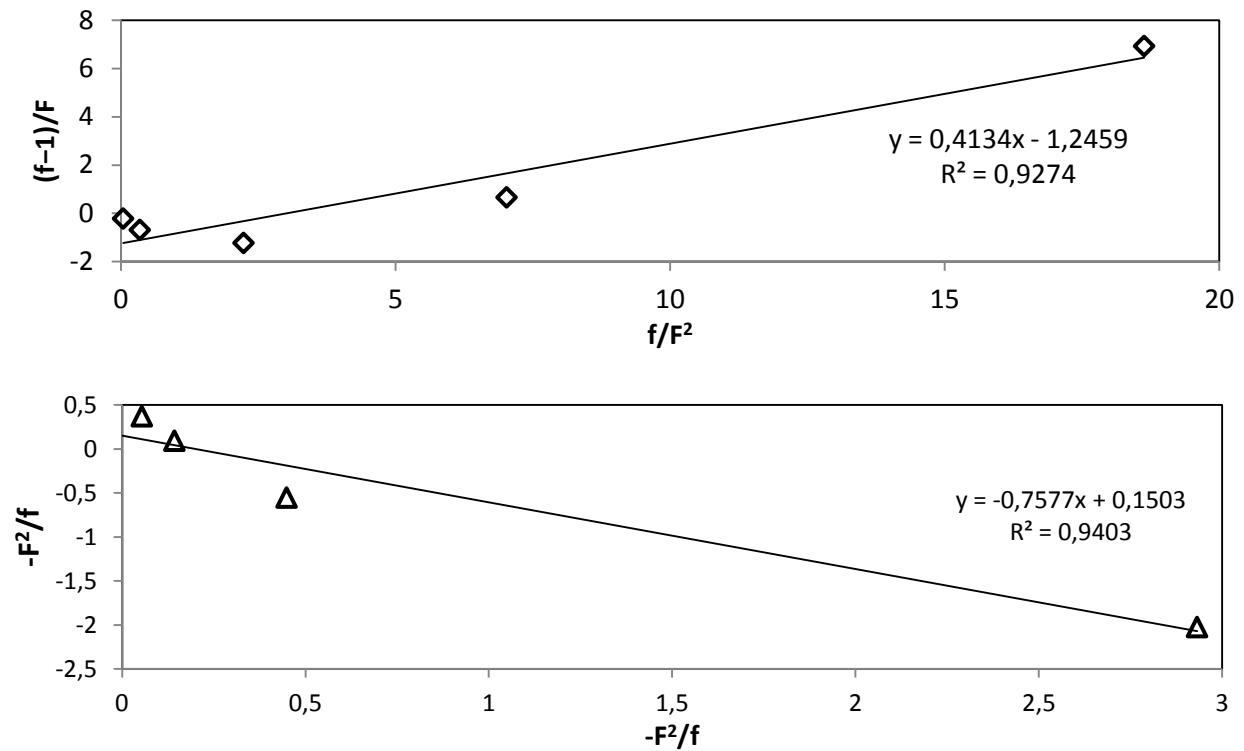


Abb. 3-20: Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_{53} und r_{54} .

Da die r -Werte nicht stark voneinander abweichen, ergab sich aus diesen Ergebnissen, dass die Copolymerisation von **53** und **54** einem nahezu idealen, statistischen Charakter hatte und die Sequenz der Wiederholeinheiten in der Polymerkette bevorzugt alternierend war.^[82] Da $r_{54} \approx 2 \cdot r_{53}$, war die Addition von **54** begünstigt. Als Folge dessen verarmte die Polymerisationslösung im Laufe der Zeit an fluoriertem Monomer, sodass der γ -Anteil in den entstehenden Polymerketten im Laufe der Reaktionszeit sank. Dieses Verhalten ähnelt dem der Comonomere Styrol und Methylmethacrylat^[83] und die Fluortenside des Typs **55-S** haben eine Zusammensetzungsverteilung, die durch die Umsätze bestimmt wurden

Um präparative Mengen zu erhalten, wurden polymere Fluortenside **55-S-I** bis **55-S-IV** nach 24 h isoliert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-2 und Abb. 3-21 anhand der gravimetrischen Umsätze und der mit NMR ermittelten Copolymerzusammensetzungen dargestellt. Im direkten Vergleich der Werte nach 1 h und 24 h Polymerisationszeit, welche mit 10 bzw. mehr als 56 % Monomerumsatz korrelierten, war ein Abweichen der Mittelwerte von einander lediglich für sehr hydrophile Polymerisationsansätze ($[\mathbf{53}] : ([\mathbf{53}] + [\mathbf{54}]) > 0,5$) zu beobachten. Wie durch die

r_{53} - und r_{54} -Werte beschrieben, erfolgte im Mittel verstärkt der Einbau fluorierter Komponente im Gegensatz zu der PEG-Komponente, welche für **55-S-I** bis **IV** um den Faktor 1 - 1,5-fach weniger einpolymerisierte. Diese Eigenschaft ist vermutlich dem sterischen Effekt der PEG-Kette geschuldet: die Doppelbindung von **53** wird stärker abgeschirmt als die von **54**.

Tab. 3-2: Ergebnisse der freien radikalischen Copolymerisation von **53** und **54**; $^1\text{H-NMR}$ -Proben gemessen nach 24 h zur Bestimmung von Umsatz und Copolymerzusammensetzung.

Probe	Molares Ausgangsverhältnis	Gesamtumsatz (24 h)	Copolymerzusammensetzung
	[53]/[54]	[%]	$f = x/y$
55-S-I	0,11 : 1	56	0,05 : 1
55-S-II	0,33 : 1	76	0,13 : 1
55-S-III	1 : 1	66	0,42 : 1
55-S-IV	3 : 1	85	1,2 : 1
55-S-V	9 : 1	71	5,0 : 1

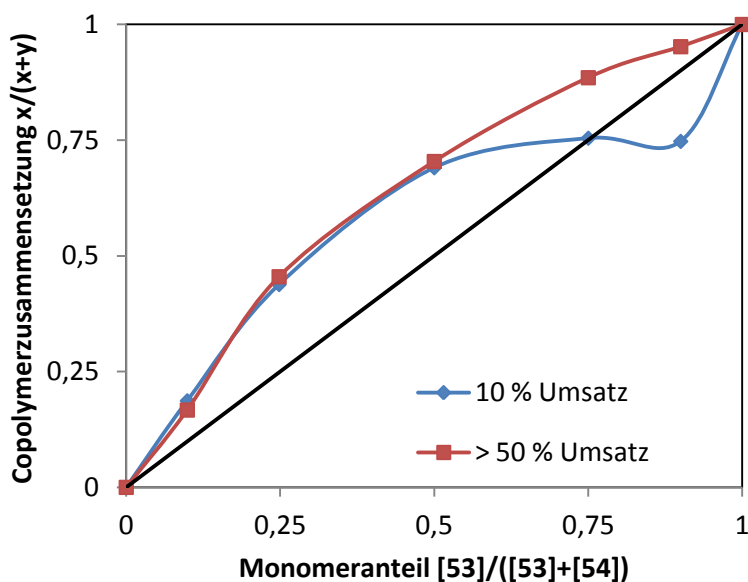


Abb. 3-21: Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung vom Monomerumsatz.

3.6.2 Kontrollierte Radikalische Polymerisation (KRP)

Um die strukturelle Vielfalt der polymeren Fluortenside weiter zu erhöhen, erfolgte im nächsten Schritt die Copolymerisation nach der RAFT-Methode. Da jedes Initiatormolekül im Idealfall eine Polymerkette startet, welche die Monomere **53** und **54** bis zum Ende der Reaktionszeit addieren (und nicht irreversibel terminieren), reichte sich die fluorierte Wiederholeinheit bevorzugt am Anfang des Polymers an. Es entsteht ein Gradientenpolymer bei dem zusätzlich die Konzentrationen von Monomer und Initiator sowie der Umsatz den Polymerisationsgrad, $DP_{theoretisch}$, nach Gl. 3-2 bestimmen (Annahme: 100 % Initiatoreffizienz).

$$DP_{theoretisch} = \frac{[Monomer(t=0)]}{[Initiator(t=0)]} \cdot \% \text{ Umsatz} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die RAFT-Polymerisation von **53** und **54** erfolgte mit 2-Cyanopropan-2-yl-benzodithioat (**57**) als Terminierungs- und Kettenübertragungsreagenz sowie dem thermischen Initiator AIBN bei 60 °C für 50 h mit $[53] : [54] : [57] [AIBN] = 1 : 1 : 50 : 100$ (Tab. 3-3). Die mittlere Copolymerzusammensetzung wurde durch Integration der fünf aromatischen (7,9 – 7,3 ppm) relativ zu den Resonanzen der α -CH₂-Protonen zum Ester bei 4,4 – 4,3 ppm für y- und 4,0 – 3,9 ppm für x auf 1 : 36 : 37 bestimmt. Das relative Molekulargewicht und die Polydispersität wurden gegen Poly(styrol) (PS) in THF ermittelt und betragen ca. 7000 g/mol bzw. 1,4.

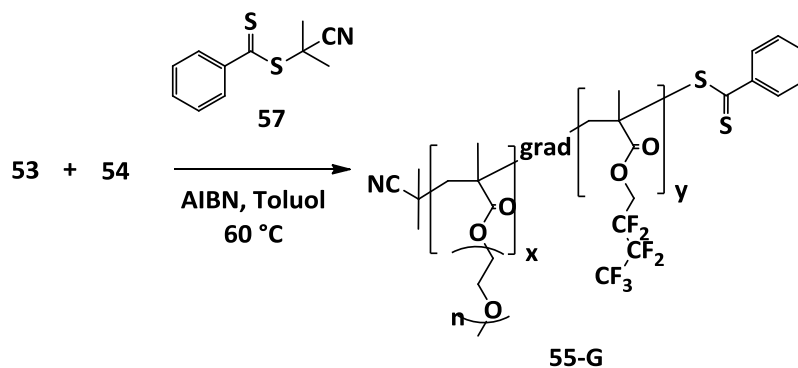


Abb. 3-22: RAFT-Copolymerisation von **53** und **54** zu dem Gradientencopolymer **55-G**.

Demgegenüber lief die Synthese der Blockstruktur **55-B** in zwei Schritten ab (Abb. 3-23). Zunächst wurde α -(2-Cyanopropan-2-yl)- ω -(S-benzodithionyl)-poly(α -methoxy-poly(ethylenglykol)ylmethacrylat) (**56**) als Makroinitiator dargestellt. Der folgende Schritt nutze

die Möglichkeit der Reaktivierung von **56** zur wachsenden Polymerkette in Anwesenheit von Initiatorradikalen und dem fluorierten Monomer **54**. Die Reaktion wurde bei einem Umsatz von 54 % nach 49 h abgebrochen, und das Blockverhältnis $x : y$ betrug laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 33 : 46 Wiederholungseinheiten, unter Verwendung von $\text{PhCF}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 90/10 \text{ Vol.}\%$ als teilweise fluoriertes Lösungsmittel. Die relative GPC-Analyse war aufgrund des unzureichenden Lösungsverhaltens in den gängigen Eluenten wie THF, DMF, Chloroform oder Trichlorbenzol nicht möglich. Für das Gradientenpolymer **55-G** hingegen wurde eine gute Löslichkeit in den zuvor genannten Lösungsmitteln beobachtet. Für das Blockcopolymer wird die Unlöslichkeit auf das ausgeprägte Aggregationsverhalten der hochmolekularen Blockstrukturen zurückgeführt. Dabei lagerten sich die fluorierten Blöcke mit einer hohen Packungsdichte nach innen ein und werden von den PEG-Gruppen umgeben^[84, 85] und nicht durch Eintrag von Ultraschall und thermischer Energie aufgebrochen werden konnte. Sind die hydrophilen und hydrophilen Gruppen statistisch über die Polymerkette verteilt, so wird diese Aggregation unterdrückt, und das Polymer lässt sich lösen.

Tab. 3-3: Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Analyse von Gradientencopolymer **55-G** und Blockcopolymer **55-B** (k.E.: kein Ergebnis, da unglöslich im Eluenten THF).

Polymer	Konzentrations- verhältnis [57] : [53] : [54]	Grav. Umsatz [%]	Copolymerzusammensetzung (NMR) [57] : [53] : [54]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	D
55-G	1 : 50 : 50	88	1 : 36 : 37	6700	1,4
56	1 : 50 : 0	54	1 : 33 : 0	9800	1,3
55-B	1 : 33 : 50	75	1 : 33 : 46	k.E.	k.E.

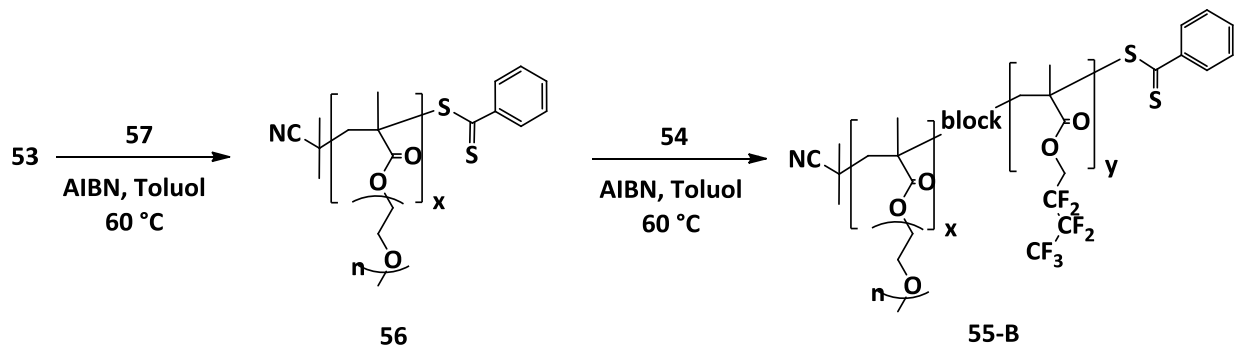


Abb. 3-23: Synthese von Blockcopolymer **55-G** durch Herstellung von RAFT-Makroinitiator **56** und anschließender Reaktion mit **54**.

Es ist festzustellen, dass durch die FRP und die KRP, im Gegensatz zu den literaturbekannten Synthesen zu polymeren Fluortensiden (z.B. der von fluorierten, blockartigen Poly(oxetanen)^[7, 8]), eine Variation der Polymerarchitektur und des Molekulargewichts möglich ist. Somit stellen FRP und KRP einen potentiellen Zugang zu polymeren Fluortensiden dar, wobei die Polymerzusammensetzung durch die Zusammensetzung der RK-Lösung bestimmt werden kann.

3.7 Zusammenfassung und Vergleich der Fluortensidsyntheserouten und –typen A-E

In dem Kapitel 3 wurde die Entwicklung von Synthesewegen zu nicht-ionischen Tensiden behandelt, welche mehrere gleichlange, aber kurze R^F-Ketten in der hydrophoben Gruppe aufwiesen. Dieses umfangreiche Vorgehen ist gegensätzlich zu den literaturbekannten Syntheseansätzen, welche sich meist auf eine Substanzklasse und Herstellungsmethode oder ausgewählte Eigenschaften fokussierten^[8, 86-90]. Die beschriebenen Route unterschieden sich jedoch im Ablauf des finalen Reaktionsschrittes signifikant voneinander. Dies wird im Folgenden u.a. hinsichtlich ihrer Effektivität (Ausbeute), Vielseitigkeit und in den Fluortensidtypen enthaltenen Strukturelemente diskutiert. Die Schlussfolgerungen sind in Tab. 3-4 nach den Gesichtspunkten der Verknüpfungchemie, Vorteilen und Anforderungen an die Reaktion bzw. Reaktanden veranschaulicht und können auch als Richtlinie für die präparative Darstellung zukünftiger Fluortensidkandidaten genutzt werden. In der letzten Spalte befinden sich die für jeden Syntheseweg durchgeführten Strukturvariationen, welche als

Grundlage für die folgende physikochemische Charakterisierung der Oberflächenaktivität dienen.

Die konvergenten Routen A, B und C zeichneten sich durch ihre hohe Flexibilität bei der Herstellung von verzweigten Fluortensidstrukturen aus, da die hydrophilen und fluorierten Bausteine im letzten Schritt miteinander verknüpft wurden und so eine große, strukturelle Vielfalt an Fluortensiden dargestellt werden konnte. Sowohl die Addition von Thiolen an Michael-Systeme als auch die Klick-Reaktion von Azid und Alkin waren effizient, ermöglichten somit hohe Umsätze, die Edukte konnten zurückgewonnen werden, und das amphiphile Produkt hatte nach der meist kurzen Aufarbeitung eine hohe Reinheit. Durch die vernachlässigbaren Nebenprodukte sind für die ersten beiden Reaktionen dadurch die höchsten Atomeffizienzen^[91] anzumerken. Während es jedoch bei der Michael-Addition in Anwesenheit von protischen Funktionen eine Hydrolyse der Ester zu beobachten war, ermöglichte die *Huisgen*-Cycloaddition sogar die Synthese von protischen Zucker-Derivaten als hydrophile Gruppe zusätzlich zu den PEG-haltigen Molekülen. Mit dieser Methode kann man praktisch alle Azid-funktionalisierten, hydrophilen Gruppen mit den fluorierten Kopfgruppen umsetzen, was einen neuartigen und universellen Weg zu Fluortensiden darstellt.

Im Gegensatz dazu verlief die ein- bzw. vier- bis siebenfache S_N2 -Reaktion bei den Routen C und D nicht quantitativ, was eine relativ aufwändige Reinigung und Ausbeuteverluste mit sich führte. Durch die Natur der Mehrfachsubstitution erforderte D sogar ein ein- bis mehrmaliges Wiederholen der Aufarbeitung und erneute Reaktion. Die Kombination dieser Problematik von D mit der linearen Reaktionsabfolge machte die breite Variation von strukturellen Parametern durch den hohen Arbeitsaufwand vergleichsweise impraktikabel. Trotzdem sind durch die Route C die neuen Fluortensidstrukturen, die sich ausschließlich aus Etherverknüpfungen aufbauen, zugänglich. Andererseits ermöglichte Route D die erstmalige Darstellung von minimal fluorierten Tensiden mit mehr als drei R^F_1 -Gruppen.

Die Polymerisationsroute E ermöglichte die einfache Synthese von hochmolekularen, linearen Polymerstrukturen mit geringem Syntheseaufwand in ein bis zwei Schritten. Durch die Anpassung der Polymerisationsbedingungen konnte die Abfolge der hydrophilen und

hydrophoben Gruppen von der statistischen zur graduellen bis hin zur blockartigen Abfolge der Wiederholungseinheiten variiert werden.

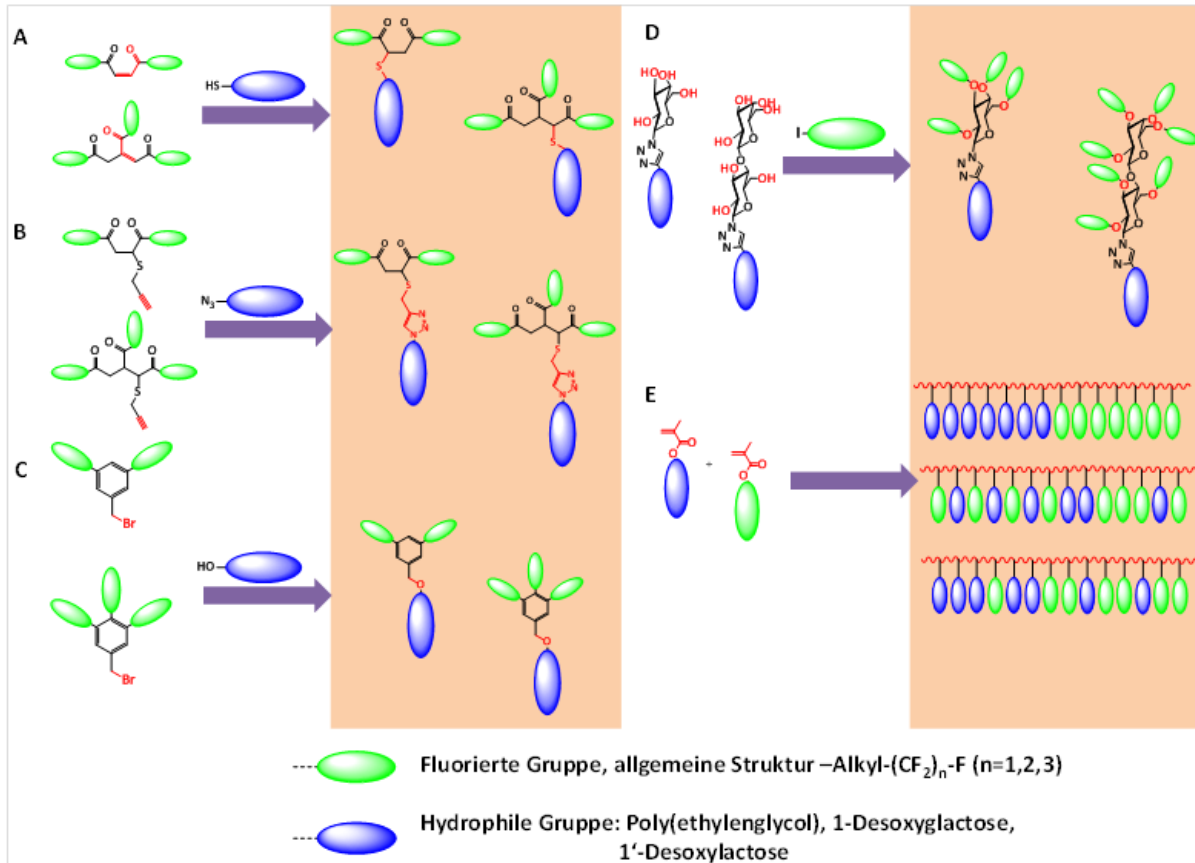


Abb. 3-24: Syntheserouten zu verzweigten Fluortensiden, geordnet nach finalem Verknüpfungsschritt: A) Michael-Addition, B) 1,3-dipolare Cycloaddition, C) und D) nucleophile Substitution sowie radikalische Polymerisationsmethoden in E).

Tab. 3-4: Übersicht zu den Fluortensidsyntheserouten A-E.

Reaktanden → Strukturmerkmale	Vorteile	Anforderungen/ Probleme	Varierte Strukturparameter
Route A: Thiol + Michael-System → Alkyl- und Thioether- Spacer	+ Hohe Ausbeuten möglich + Rückgewinnung der Edukte + Einfache Strukturänderung durch Wahl der Bausteine	- Wasserfreiheit, aprotische Komponenten, Reinheit der hydrophilen Reaktanden - Starke Base - Hydrolyse/ Umesterung	- R ^F -Länge - R ^F -Anzahl - M _n , D d. hydrophilen Gruppe - Verzweigung d. hydrophilen Gruppe
Route B: Azid + Alkin → Alkyl-, Thioether- und Triazol-Spacer	+ Gute bis hohe Ausbeuten + Rückgewinnung von Edukt + Einfache Strukturänderung durch Wahl der Bausteine	- Alkin-Funktionalisierung - Cu-Katalysator benötigt - Längere Reaktionszeit für verzweigte Bausteine	- R ^F -Länge - R ^F -Anzahl - Chem. Beschaffenheit d. hydrophilen Kette
Route C: Benzylisches Bromid + Alkohol → Nur Etherbrücken	+ Einfache Strukturänderung durch Wahl der Bausteine	- Unvollständiger Umsatz, Auftrennung von Edukt- und Produktgemisch - Niedrige Ausbeute; sinkt mit Verzweigung	- R ^F -Anzahl
Route D: Zucker/PEG-Konjugat + Alkylhalogenid → Triazol- + Alkyl-Spacer	+ Mehr als 3 Verzweigungen möglich durch Wahl des Azid-Zuckers	- Unvollständige Reaktion - Mehrfacher Reaktionsansatz und Aufarbeitung - Niedrige Ausbeute - Aufwändige Strukturvariation durch lineare Synthese	- R ^F -Anzahl - Länge Alkyl-Spacer
Route E: Copolymerisation von Methacrylaten → Methacrylat- Polymerrückgrat, Methylenspacer	+ Ein- und zweistufige Reaktionen + Statistische, Block- und Gradientenpolymere, je nach Polymerisationsmethode	- Ggf. Monomersynthese - Keine streng monodispersen Systeme	- Verhältnis R ^F -Ketten zu hydrophile Wiederholungseinheiten - Abfolge Wiederholungs- einheiten

Neben den synthetischen Aspekten weisen die molekularen Strukturen der einzelnen Tensidtypen strukturelle Übereinstimmung auf, welche durch die Art der Verknüpfungsreaktion sowie durch die Wahl der Edukte festgelegt wurden und z.T. auch beeinflussbar waren. Die Amphiphile des Typs A und B haben jeweils eine Esterbindung und einen Alkyl-Spacer zwischen Verzweigungskern und R^F -Arm gemeinsam aufgrund des Einsatzes von ungesättigten Di- und Tricarbonsäureestern. Die hydrophile Gruppe war hierbei über eine Thioether-Brücke verknüpft. Dahingegen unterscheiden sich Typ B und D von den restlichen Architekturen durch einen zusätzlichen Triazol-Spacer, welcher die hydrophilen und hydrophoben Molekülbereiche voneinander separiert.

Moleküle des Typs E sind nur schwer mit den anderen zu vergleichen, da die Syntheseprodukte nicht von definierter Verzweigung und oligomerer Beschaffenheit waren. Bedingt durch die Kettenpolymerisationsreaktion entstanden amphiphile Polymere, welche sich typischerweise aus Makromolekülen mit u.a. ähnlichem, aber nicht gleichem Molekulargewicht, Wiederholeinheitenverhältnis oder MGW zusammensetzen. Aus diesem Grund diente daher Typ E als Referenz, um den Stellenwert von hochmolekularen Fluortensiden bewerten zu können.

Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass sich die Balance von strukturellen Gemeinsamkeiten und Abweichungen zwischen den Fluortensidkandidaten für einen Vergleich des oberflächenaktiven Verhalten, und auf die definierte Molekülstruktur zurückgeführt werden konnten. Dies ist in der Literatur so nicht durchgeführt worden. Zusammenfassend unterteilen sich die verschiedenen Aspekte der Strukturvariationen in die der hydrophoben Gruppe durch chemische Modifikation der:

- I. Spacer als strukturelles Produkt der Verknüpfungsreaktionen oder der Bausteine
- II. R^F -Kettellänge im nichttoxischen Bereich von R^F_1 bis R^F_3 ,
- III. Anzahl der R^F -Arme, eingeführt durch Verzweigungen im Bereich von zwei bis sieben Armen und

sowie die der hydrophilen Gruppe anhand der:

- IV. Länge des lösungsvermittelnden Molekülteils bzw. dessen Polymerisationsgrades,
- V. Polydispersität des Moleküls, hervorgehend aus der MGW des hydrophilen Blocks,

- VI. Anzahl der hydrophilen Arme in einem Molekül durch Verzweigungen im Bereich von ein bis drei Armen und
- VII. chemische Beschaffenheit der hydrophilen Gruppe anhand von Austausch dieser.

3.8 Literatur

- [1] A. Zaggia, B. Ameduri, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 188.
- [2] R. K. Lange, "Surfactants - A Practical Guide", Hanser Verlag, München, 1999.
- [3] B. Fabry, *Chem. unserer Zeit* **1991**, *25*, 214.
- [4] M. Peschka, T. Frömel, N. Fichtner, W. Hierse, M. Kleineidam, E. Montenegro, T. P. Knepper, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1187*, 79.
- [5] S. Schellenberger, J. Pahnke, R. Friedrich, G. Jonschker, *ECJ* **2012**, *12*, 32.
- [6] E. Claus, M. Kleineidam, W. Hierse, A. Bathe "Fluorinated Tensides" WO Patent 2011/082770 A2.
- [7] C. M. Kausch, J. E. Leising, R. E. Medsker, V. M. Russell, R. R. Thomas, A. A. Malik, *Langmuir* **2002**, *18*, 5933.
- [8] C. M. Kausch, Y. Kim, V. M. Russell, R. E. Medsker, R. R. Thomas, *Langmuir* **2003**, *19*, 7182.
- [9] R. Friedrich, G. Jonschker, F. Schooren, C. Depner, S. Schellenberger "Fluorosurfactants" WO Patent 2014012661 A1, 2014.
- [10] F. Molinari, R. Gandolfi, F. Aragozzini, *Biotechnol. Tech.* **1996**, *10*, 103.
- [11] R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, P. D. I. Fletcher, H. Giddings, P. A. Kingston, A. Pitt, *Colloids Surf.* **1991**, *59*, 97.
- [12] H. Stupel, A. V. Segesser, *Textilrundschau*, *6*, 1951.
- [13] M. Kleineidam, "Synthese und Verhalten von abbaubaren Fluortensiden", 2010, Dissertation Universität Potsdam.
- [14] T. Frömel, "Biotransformation, trace analysis and effects of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances", Dissertation TU Berlin, 2012.
- [15] A. Wick, M. Wagner, T. A. Ternes, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3374.
- [16] M. Bernhard, J. P. Eubeler, S. Zok, T. P. Knepper, *Water Res.* **2008**, *42*, 4791.
- [17] K. P. Das, B. E. Grey, R. D. Zehr, C. R. Wood, J. L. Butenhoff, S. C. Chang, D. J. Ehresman, Y. M. Tan, C. Lau, *Toxicol. Sci.* **2008**, *105*, 173.
- [18] V. Truong, I. Blakey, A. K. Whittaker, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 4012.
- [19] S.-D. Xiong, L. Li, S.-L. Wu, Z.-S. Xu, P. K. Chu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4895.
- [20] L. H. Flett, W. H. Gardner, "Maleic Anhydride Derivatives - Reactions of the Double Bond", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952.
- [21] Y. Okada, T. Banno, K. Toshima, S. Matsumura, *J. Oleo Sci.* **2009**, *58*, 519.
- [22] K. Rahme, L. Chen, R. G. Hobbs, M. A. Morris, C. O'Driscoll, J. D. Holmes, *Rsc. Adv.* **2013**, *3*, 6085.
- [23] W. Y. Chen, M. Y. Hsu, C. W. Tsai, Y. Chang, R. C. Ruaan, W. H. Kao, E. W. Huang, H. Y. Chuan, *Langmuir* **2013**, *29*, 4259.

- [24] F. M. Veronese, *Biomaterials* **2001**, *22*, 405.
- [25] N. N. Reed, K. D. Janda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5843.
- [26] K. Ishizu, T. Furukawa, *Polymer* **2001**, *42*, 7233.
- [27] J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3201.
- [28] M. S. Thompson, T. P. Vadala, M. L. Vadala, Y. Lin, J. S. Riffle, *Polymer* **2008**, *49*, 345.
- [29] S. Krakert, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Terfort, *PCCP* **2010**, *12*, 507.
- [30] E. C. Dreaden, S. C. Mwakwari, Q. H. Sodji, A. K. Oyelere, M. A. El-Sayed, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 2247.
- [31] J. Ohlsson, P. Somfai, P.-M. Åberg, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 480.
- [32] V. M. Negrimovsky, V. M. Derkacheva, E. A. Luk'yanets, A. Weitemeyer, D. Wöhrle, G. Schneider, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *104*, 161.
- [33] J. A. Baird, R. Olayo-Valles, C. Rinaldi, L. S. Taylor, *J. Pharm. Sci.* **2010**, *99*, 154.
- [34] M. Spitzer, E. Sabadini, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12448.
- [35] A. C. French, A. L. Thompson, B. G. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1248.
- [36] D. Niculescu-Duvaz, J. Getaz, C. J. Springer, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 973.
- [37] F. Freeman, C. N. Angeletakis, *Org. Magnet. Resonance* **1983**, *21*, 86.
- [38] E. J. Crane, 3rd, J. Vervoort, A. Claiborne, *Biochemistry* **1997**, *36*, 8611.
- [39] R. Tripolt, F. Belaj, E. Nachbaur, *Zeitschrift für Naturforschung* **1993**, *48B*, 1212.
- [40] M. Trivedi, J. Laurence, T. Siahaan, *Current Protein and Peptide Science* **2009**, *10*, 614.
- [41] G. Mantovani, F. Lecolley, L. Tao, D. M. Haddleton, J. Clerx, J. J. L. M. Cornelissen, K. Velonia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2966.
- [42] G. W. Gokel, D. M. Dishong, C. J. Diamond, *Chem. Commun.* **1980**, 1053.
- [43] D. E. Clark, *Chem. Health Saf.* **2001**, *8*, 12.
- [44] S. Oae, T. Takata, Y. H. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2484.
- [45] K. Li, L. Ran, Y.-H. Yu, Y. Tang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3986.
- [46] T. Tokoroyama, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2009.
- [47] F. B. Zienty, B. D. Vineyard, A. A. Schlepplnik, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3140.
- [48] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056.
- [49] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
- [50] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250.
- [51] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51.
- [52] C. Dupuy, J.-M. Surzur, *Bull. Soc. Chim. France* **1980**, *7*, 353.
- [53] S. Braverman, M. Cherkinsky, D. Meridor, M. Sprecher, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1925.
- [54] S. S. Chang, C. C. Lin, Y. K. Li, K. K. Mong, *Carbohydr Res* **2009**, *344*, 432.
- [55] J. G. Riess, J. Greiner, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 147.
- [56] D. J. Holt, R. J. Payne, C. Abell, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 398.
- [57] R. Plantier-Royon, C. Portella, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 119.
- [58] R. Kaplánek, R. Polák, O. Paleta, K. Kefurt, J. Moravcová, I. Křenová, M. Kodíček, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 1008.
- [59] M. Hein, R. Miethchen, D. Schwabisch, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *98*, 55.
- [60] J. Kvičala, B. Dolenský, O. Paleta, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *85*, 117.
- [61] A. F. Z. Bochkov, G. E., "Chemistry of the O-Glycosidic Bond: Formation and Cleavage", Pergamon, Oxford, 1979.

- [62] L. Yang, Y. Li, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2633.
- [63] B. Rabinovitch, C. H. Schramm, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 627.
- [64] G. A. Lausmann, J. N. M. Unruh, "Die galvanische Verchromung", E. G. Leuze, Bad Saulgau, 2006.
- [65] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Z. Khan, *Int. J. Electrochem. Sc.* **2011**, *6*, 1927.
- [66] M. B. Smith, J. March, "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 7. Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007.
- [67] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, "Organic Chemistry", OUP Oxford, 2012.
- [68] P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 133.
- [69] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801.
- [70] K.-D. Franz, P. Kirsch, A. Ruhl, Use of trifluoromethoxy- or pentafluorosulfuranyl terminal groups as hydrophobic terminal groups in surface active compounds, which are useful as e.g. surfactants, hydrophobic agents, foam stabilizers and emulsifying agents, DE Patent 102005000858 A1 (2006).
- [71] N. Quinete, F. Orata, A. Maes, M. Gehron, K. H. Bauer, I. Moreira, R. D. Wilken, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2010**, *59*, 20.
- [72] S. A., "Solubilities of inorganic and metal organic compounds", 3. Edition, D. Van Nostrand Company, New York, 1940.
- [73] J. J. Kowalczyk, "Sodium Iodide", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2001.
- [74] A. Streitwieser, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 571.
- [75] H. J. Yu, Z. H. Luo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 174.
- [76] Y. N. Zhou, H. Cheng, Z. H. Luo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3647.
- [77] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [78] K. Matyjaszewski, J. Qui, "Handbook of Radical Polymerization", Wiley-VHC, New York, 2002.
- [79] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- [80] E. Rizzardo, J. Chiefari, T. A. Mayadunne Roshan, G. Moad, H. Thang San, "Synthesis of Defined Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", in *Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society, 2000.
- [81] M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259.
- [82] B. Tieke, "Makromolekulare Chemie", 1. Edition, Wiley-VHC, Weinheim, 2005.
- [83] J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2. Edition, Wiley-Interscience, New York, 1975.
- [84] O. Théodoly, M. Jacquin, P. Müller, S. Chhun, *Langmuir* **2008**, *25*, 781.
- [85] T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- [86] K. Matsuoka, Y. Moroi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 227.
- [87] S. S. Jang, M. Blanco, W. A. Goddard, G. Caldwell, R. B. Ross, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331.
- [88] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- [89] Q. Zhou, Y. F. Wu, M. J. Rosen, *Langmuir* **2003**, *19*, 7955.

[90] N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, *Langmuir* **2004**, *20*, 8496.

[91] M. Eissen, J. O. Metzger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3580.

4 Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen von verzweigten Fluortensiden

Nach ausführlicher Behandlung der Herstellung von neuen, nicht-ionischen Fluortensiden mit verzweigten hydrophoben Gruppen widmet sich das folgende Kapitel deren physikochemischer Charakterisierung. Dazu geschah die Messung der Oberflächenspannungen vor dem Hintergrund, dass die fluorierten Amphiphile als Alternative zu den umweltproblematischen LPDs für oberflächenspannungsreduzierende Anwendungen in wässriger Lösung eingesetzt werden sollten. Die vollständige synthetische Neuentwicklung der Strukturen ermöglichte nun auch die Untersuchungen der Einflüsse der molekularen Architektur auf die Oberflächenaktivität. Dies kann nachfolgende Arbeiten insoweit positiv beeinflussen, da die empirische Neuentwicklung der Fluortenside auf eine rationale Basis gestellt wird.

Analog dazu wurden für nicht-fluorierte Tenside bereits in der Literatur ausführliche Zusammenhänge zwischen Struktur und Äquilibrium-/ kinetischen (dynamischen) Eigenschaften berichtet.^[1-3] Dahingegen gibt es für Fluortenside ausschließlich spezielle Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für den Gleichgewichtszustand, die zudem auf isolierten Betrachtungen basieren.^[4-6] So verursacht die terminale CF_3 -Gruppe einer R^{F} -Kette (R^{F}_4 und R^{F}_6) im Vergleich zu CHF_2 -Derivaten maßgeblich die niedrigere statische (Äquilibrium-) Oberflächenspannungsspannung ($\Delta\gamma_{\text{E},\text{min}} = 9 \text{ mN/m}$).^[4] Zudem waren im CF_3 -Fall die CMC-Werte um den Faktor 4 niedriger sowie die Packung an der Grenzfläche um den Faktor 1,3 dichter.^[4] In einer anderen Versuchsreihe fand sich, dass die lineare Blockstruktur gegenüber Bolaform-Fluortensiden weniger oberflächenaktiv war, was für Verzweigungen in der Architektur spricht.^[5]

Im Gegensatz zum Gleichgewichtszustand fanden kinetische Untersuchungen von neu entwickelten Tensidkandidaten bisher nur geringe Beachtung. In vielen Anwendungen ist jedoch ein niedriger $\gamma_{\text{E},\text{min}}$ -Wert für die Bewertung ungenügend, denn die Dynamik der Systeme entscheidet über die erfolgreiche Stabilisierung der Grenzfläche, bspw. Wasser-Luft.^[7] In der Praxis erfolgt das Rollendruckverfahren bei hohen Bandgeschwindigkeiten, sodass im Prozess ständig neue flüssig-gasförmige Grenzflächen generiert werden, die wiederum das Drucksubstrat (flüssig-fest) benetzen müssen.^[8] Deshalb wird vorausgesetzt, dass die Diffusion,

Adsorption und Orientierung der in der Formulierung enthaltenen Amphiphile an der Grenzfläche erfolgt, bevor der Film trocknet. Diese wichtige Eigenschaft ist Grundlage für eine Vielzahl an weiteren technischen Anwendungen wie wässrigen Lacken und Polituren,^[7, 9, 10] Sprühbeschichtungen^[11] oder die *in situ*-Stabilisierung von Nanopartikeln^[12]. Da Fluortenside bei allen zuvor genannten technischen Gebieten zum Einsatz kommen, ist es von grundlegender Wichtigkeit, die Eigenschaften des Tensids sowohl mit statischen als auch mit dynamischen Oberflächenspannungsmessungen (SOM und DOM) in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Struktur zu untersuchen. Dazu wurde in Teilkapitel 3.7 eine Liste von Architekturvariationen aufgestellt, dessen Punkte im Folgenden adressiert werden.

Zugegebenermaßen trägt jede Variation einer Architektur zu den dynamischen und statischen Tensideigenschaften gleich mehrfach bei, was die strukturellen Ursachen der einzelnen Effekte schwierig gestaltet. Dies wäre ohne die Darstellung der Fluortensidtypen A-E unmöglich gewesen. Um den Vergleich zu erleichtern, folgt nach der Erläuterung der jeweiligen Datenanalyse für SOM und DOM die separate Diskussion von isolierten Parametern zur Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Diese unterteilen sich jeweils in die Abschnitte der hydrophoben und die der hydrophilen Gruppe. Am Ende schließt sich eine zusammenfassende Bewertung der einzelnen Strukturänderungen an. Eine Übersicht der Fluortenside zum Ausklappen befindet sich in Abschnitt 4.6 auf S. 110 und soll den Rückbezug zu den molekularen Strukturen der Typen A - E vereinfachen.

4.1 Oberflächenaktivität im äquilibrierten Zustand

4.1.1 Durchführung und Auswertung der statischen Oberflächenspannungsmessungen (SOM)

Die Bestimmung von statischen Oberflächenspannungswerten (SOS) an der Wasser-Luft-Grenzfläche im thermodynamisch äquilibrierten Zustand erfolgte mittels SOM in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Durch unterschiedlich starkes Verdünnen einer konzentrierten Lösung wurde die Menge an Amphiphil in der Lösung variiert und die Oberflächenspannungswerte kontinuierlich gemessen. Dabei bezeichnet man den Wert als SOS der zugehörigen Konzentration, welcher sich unabhängig von der Experimentzeit nicht mehr ändert. Die Lösung

ist vollständig äquibriert, und der SOS-Wert korreliert mit maximalen Grenzflächenpackung, welche nur durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Konzentration oder das Amphiphil selbst, verändert wird.^[13] Ein typisches Beispiel einer solchen Messung findet sich für **20f** in Abb. 4-1.

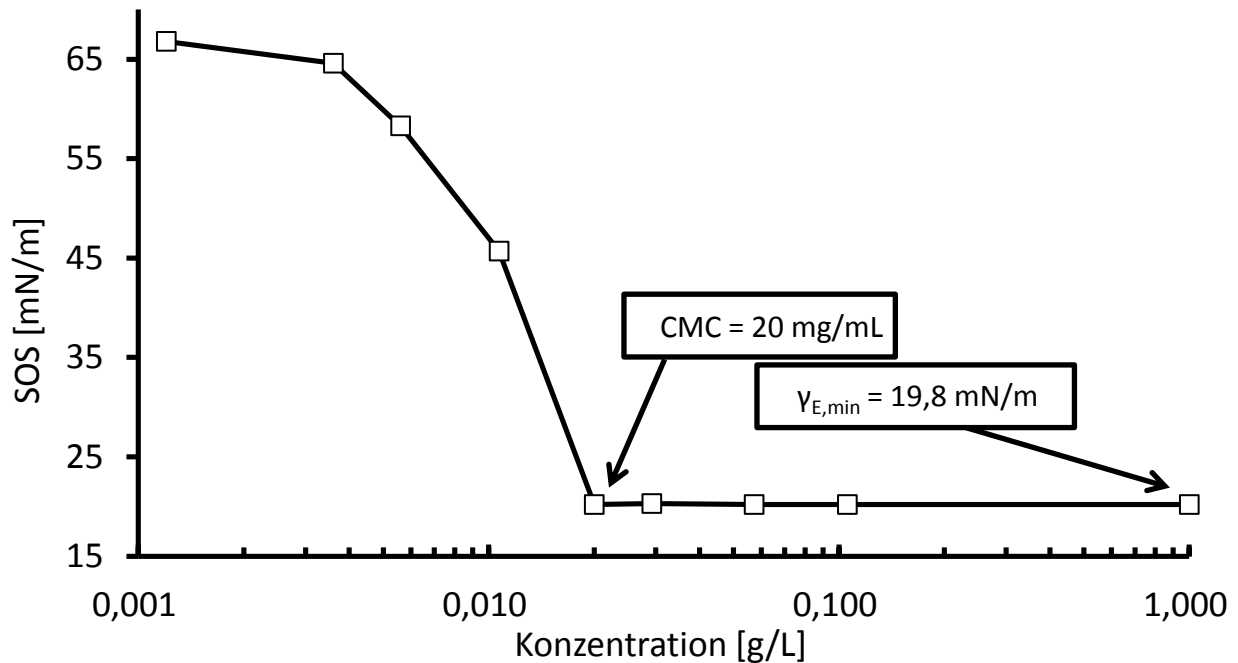


Abb. 4-1: SOM von Fluortensid **20f** in Wasser.

Zu sehen ist die SOS-Reduktion bis auf einen Wert von 20 mN/m bei 20 mg/L. Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration über die kritische Mizellkonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) ändert die SOS-Werte nicht mehr signifikant, was sich durch den Knick im Kurvenverlauf äußert. Die Menge an überschüssigen Amphiphilen, berechnet aus $C_{\text{Experiment}} - \text{CMC}$, stehen nicht zur Packung an der Luft-Wasser Grenzfläche bereit und somit auch nicht zur Oberflächenspannungsreduktion. Vielmehr fügen sich die Tensidmoleküle oberhalb der CMC zu Aggregaten zusammen und stehen (im thermodynamischen) Gleichgewicht mit nicht-aggregierten (freien) Amphiphilen, sogenannten Unimeren (Vgl. 1.1.1).

Den niedrigste Wert einer Titrationsreihe bezeichnet man typischerweise als $\gamma_{E,\min}$ des jeweiligen Tensids und die maximale Packungsdichte von **20h** an der Grenzfläche, A_{CMC} , steht mit der Oberflächenkonzentration, Γ , und der *Avogadro*-Konstante, N , über Gl. 4-1 in Relation.

$$A_{CMC} = \frac{1}{\Gamma \cdot N} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Aus den aufgenommenen Datenpunkten ließ sich Γ sich mittels des Zusammenhangs in Gl. 4-2 graphisch bestimmen.

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{d\gamma}{d\log(\text{Konz.})} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Dazu wurden die SOS-Werte gegen $\log(\text{Konz.})$ aufgetragen und die Geradensteigung ($d\gamma/d\log(\text{Konz.})$) mit einer linearen Regression umgerechnet (Abb. 4-2). Γ betrug in diesem Fall $3,6 \cdot 10^6 \text{ mol/m}^2$, was $A_{CMC} = 33 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ entspricht.

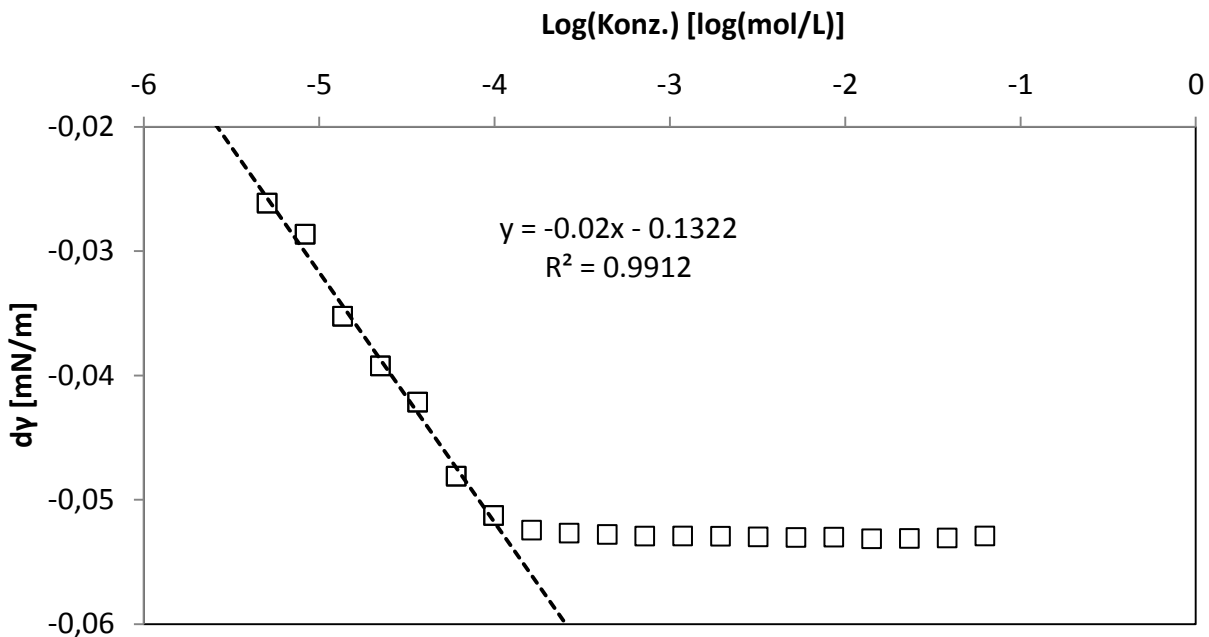


Abb. 4-2: Auftragung von dy gegen $\log(\text{Konz.})$ für die SOM von **20f**.

Für die folgende Diskussion werden strukturähnliche Amphiphile in Sätzen zusammengefasst. Einige Daten werden zum Vergleich an späterer Stelle wiederholt werden.

4.1.2 Isolierte Effekte bei der Variation des hydrophoben Molekülteils

Tab. 4-1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Oberflächenaktivitätsanalyse unter äquilibrierten Bedingungen. Um die Auswirkung des hydrophoben Block untersuchen zu können, wurden Fluortenside mit einer linearen PEG-Kette herangezogen, welche einen mittleren Polymerisationsgrad von 12 und 1,4 hatten. Substanzen **17b** und **32b** wurden zu Satz /

zusammengefügt, da sie eine einfach verzweigte hydrophobe Gruppe mit zwei R^F_2 Seitenarmen gemeinsam haben (Abb. 4-3). Diese unterschieden sich im Gegensatz zur zweiten und dritten Gruppierung (II, III) von **18b**, **35b** und **46a**, bzw. von **19b** welche anstelle von zwei R^F_2 - die längeren R^F_3 - bzw. $R^F_3OR^F_2$ -Ketten aufwiesen. Die Amphiphile **20b**, **37b** und **46a** mit drei R^F_3 Armen fügen sich zu Satz IV zusammen. Als Referenzmessung wurde in Satz V das kommerzielle nicht-ionische Fluortelomerethoxylat **57** mit dem Produktnamen Zonyl FSH und der durchschnittlichen chemischen Formel $F(CF_2)_x-(OCH_2CH_2)_y-OH$ mit $x = R^F = 6$ und $y = DP_{PEG} = 7$ angeführt.^[14, 15]

Tab. 4-1: Vergleich der statischen Oberflächenspannungswerte der Fluortenside mit unterschiedlicher R^F -Länge und Anzahl; die hydrophilen Arme ist für alle Verbindungen lineares PEG mit DP = 12 und 1,4; n.b.: nicht beobachtet.

Satz	Fluorierte Gruppe	Typ	Verbindung	CMC [$10^{-3} \cdot g/L$]	$\gamma_{E,min}$ [mN/m] (g/L)	A_{CMC} [$\text{\AA}^2/\text{Molekül}$]
I	$2 \cdot C^F_2$	A	17b	n.b.	24,8 (1,0)	210
		B	32b	n.b.	23,6 (1,0)	210
II	$2 \cdot C^F_3$	A	18b	30	20,5 (0,03)	240
		B	35b	50	20,3 (1,0)	240
		C	46a	10	21,9 (0,03)	220
III	$2 \cdot C^F_3OC^F_2$	A	19b	50	18,1 (10,0)	160
IV	$3 \cdot C^F_3$	A	20b	10	19,5 (0,01)	60
		B	37b	20	19,5 (0,03)	55
		C	46b	15	19,8 (0,05)	50
V	$1 \cdot C^F_6$	Linear	57	20	17,4 (1,00)	70

Die $\gamma_{E,min}$ -Werte der Amphiphile mit kurzen Perfluorethyl-Gruppen (R^F_2) liegen im Bereich von 23 - 24 mN/m und damit um 1 - 2 mN/m unter dem von doppelt so langen R^F_4 -Resten (25 mN/m für Perfluorbutancarbonsäure^[16] oder 26 mN/m für α -Hydroxy- ω -(1H,1H,2H,3H-Perfluorbutyl)-hexa(ethylenglykol)^[17]). Stark vereinfacht beschrieben ersetzen somit zwei kurze R^F -Ketten der Länge n eine einzelne mit der Länge 2n. Das oberflächenaktive Verhalten der

verzweigten Fluortenside lässt sich durch die Entropie des Systems erklären, ähnlich dem Chelateffekt bei der Komplexierung mit multifunktionalen Liganden (z.B. Ca^{2+} -Ionen mit Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA).^[18]

Lagert sich ein verzweigtes Amphiphil an der Wasser-Luft Grenzfläche an, wird aufgrund der Sterik zunächst eine Gruppe an der Grenzfläche adsorbieren und richtet sich in Richtung Gasphase aus. Der höhere Ordnungszustand der grenzflächenaktiven Substanz wird durch das Freiwerden von Wassermolekülen kompensiert. Da diese zuvor als hochgeordnete Schicht an der Grenzfläche saßen, trugen sie durch ihre eingeschränkten Freiheitsgrade zu einem entropisch ungünstigen Zustand bei.^[19] Im Gegensatz zu einem linearen (mit nur einem hydrophoben Arm) kann bei einem verzweigten Tensid im folgenden Schritt die zweite R^{F} -Gruppe, welche bisher in Richtung der Subphase zwischen Grenzfläche und Lösungsmittel zeigte, nun adsorbieren und die Unordnung des Systems durch die Freisetzung weiterer Wassermolekülen weiter erhöhen. Dieser Schritt läuft exergonisch ab, denn die Entropie für die Adsorption des Amphiphils wurde bereits bei dem Adsorbieren der ersten hydrophoben Gruppe aufgebracht.

Der **Effekt der Perfluoralkyl-Kettenlänge** lässt sich u.a. beim Vergleich der Sätze I und II mit III beobachten und verhält sich unabhängig von den Strukturtypen A, B oder C (Tab. 4-1 und Abb. 4-3). $\gamma_{\text{E,min}}$ sinkt für R^{F}_2 von 23 - 24 mN/m auf 20 – 22 mN/m für R^{F}_3 und für $\text{R}^{\text{F}}_3\text{OR}^{\text{F}^2}$ sogar auf 18 mN/m. Die beobachteten Oberflächenaktivitäten für **19b** liegen im Bereich des linearen LPD Referenzsystems (17,4 mN/m für **57**). Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, multiarmigen Strukturen stellen somit sogar eine effektive Alternative zu diesen für umweltproblematisch erklärten LPD-basierten Fluortensiden dar. Zudem können höhere R^{F} -Längen genutzt werden, um das Aggregationsverhalten und die Effizienz der Amphiphile zu beeinflussen. Während bei Satz I keine CMC bis 1 g/L bestimmbar war (die lineare Reduktion von γ und kein Knick in der SOS-Kurve), aggregierten die Tenside mit längeren R^{F} -Ketten (Satz II und III) bereits bei Konzentrationen von 0,01 – 0,05 g/L (8 – 40 $\mu\text{mol/L}$), und die SOS-Werte bleiben danach auf einem konstant niedrigen Stand. Daher quantifiziert die CMC hier nicht nur die Aggregationstendenz, sondern auch Unterschiede in der Effizienz der Fluortenside (wie viel Substanz benötigt wird um den niedrigsten SOM-Wert zu erreichen). Dass keine CMC für das

R^F_2 -Tensid beobachtet wurde, liegt vermutlich an der höheren Hydrophilie und der damit verbundenen höheren Wasserlöslichkeit. Dies wurde auf das geringere Molekulargewicht der hydrophoben Gruppe zurückgeführt und ist bereits für nicht-fluorierte Tenside beschrieben.^[20]

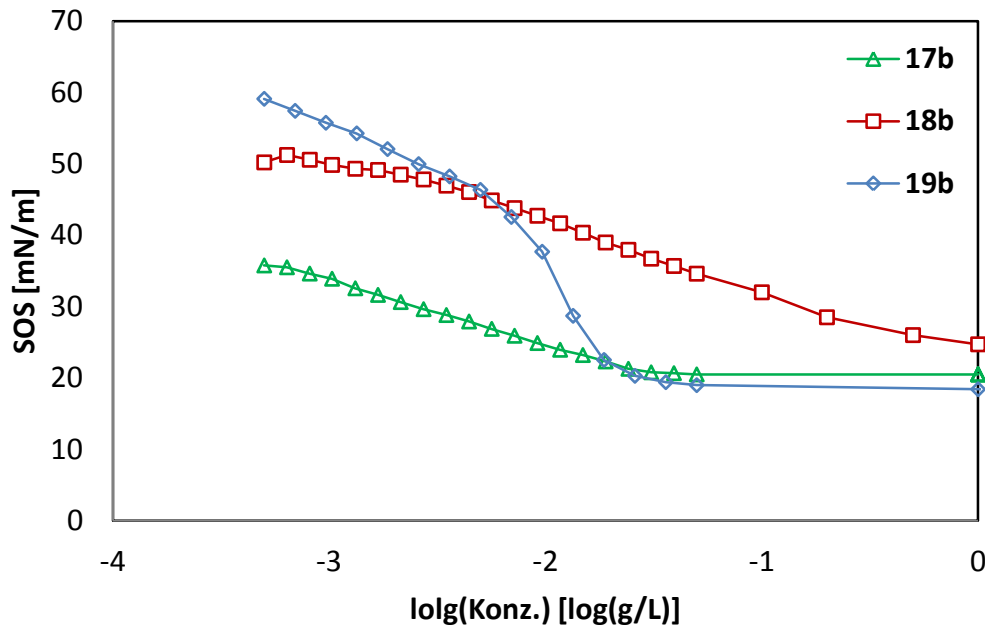


Abb. 4-3: SOM von Typ B Fluortensiden mit zwei R^F -Armen und $DP_{PEG} = 12$: **17b** (R^F_2), **18b** (R^F_3) und **19b** ($R^F_3OR^F_2$).

Wie bei der Veränderung der R^F -Länge sieht man anhand des Vergleichs der Sätze II und IV (Tab. 4-1) den großen **Einfluss der Anzahl an fluorierten Armen** auf die $\gamma_{E,min}$ -Werte unabhängig davon, welcher Strukturtyp betrachtet wird. Mit zunehmender Anzahl nimmt auch die Oberflächenaktivität zu. Ein zusätzlicher R^F_3 -Arm im Molekül bewirkt, dass $\gamma_{E,min}$ um 1 mN/m für die Tenside in Satz IV auf einen Wert unter 20 mN/m sinkt. Des Weiteren wird die höhere Effektivität der Fluortenside mit drei Armen durch die signifikant dichtere Packung an der Grenzfläche unterschützt ($50 - 60 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$). Da dies eine in Bezug auf die chemische Struktur (Typ A, B oder C) unspezifische Beobachtung ist, kann das Verhalten nur auf dichte Packung der R^F -Arme zurückgeführt werden. Für die Fluortenside mit den zweiarmigen hydrophoben Gruppen ist weniger stark ausgeprägt, denn hier beträgt der Platzbedarf das drei- bis vierfache mit ca. 210, 240 und $160 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ für I, II bzw. III. In der Literatur gib es gegenläufige Erkenntnisse über den Effekt der R^F -Länge auf die Packungsdichte, A_{CMC} , wobei einige einen

Anstieg berichteten^[21-23] und andere^[24, 25] hingegen das genaue Gegenteil. Obwohl es keine Referenzdaten für kurz-kettige Multiarmfluortenside gibt, ist es allgemein akzeptiert, dass kleine Flächenwerte mit einer dichten Packung der Amphiphile an der Grenzfläche korrelieren.^[21]

Nach den deutlichen Differenzen zwischen den Gruppen mit ähnlichen Strukturen fallen bei weiterer Betrachtung von Tab. 4-1 auch leichtere Unterschiede innerhalb eines Satzes auf, welche sich durch das **Vorhandensein und die Anzahl von Spacern** voneinander abgrenzen. Bei *II* und *IV* haben die Fluortenside mit Abstandshaltergruppen typischerweise die niedrigeren $\gamma_{E,\min}$ -Werte als die des Typs C. Dahingegen ist die Packung der zwei- und dreiarmligen Amphiphile um 10 und 20 % dichter. Folglich können Fluortenside mit Spacern zwar weniger dicht packen, da sie kleiner sind, aber die R^F -Ketten können die Oberflächenspannung nicht ganz so effektiv reduzieren. Zur Begründung lassen sich die zuvor angesprochenen Orientierungseffekte heranziehen, denn die Amphiphile müssen für eine niedrige SOS die Grenzfläche nicht nur vollständig besetzen, sondern die R^F -Reste müssen sich auch dort hin ausrichten. Hier zeigt sich ein Nachteil der verzweigten Architektur im Vergleich zur linearen in Satz V: da sich die mehreren hydrophoben Arme behindern, werden Platzhalter im Molekül benötigt, um die Ausrichtung zu verbessern und so tiefere $\gamma_{E,\min}$ zu erreichen.

4.1.3 Kombinierte Effekte bei der Variation der hydrophoben Gruppe

Bisher wurden die Verzweigung der hydrophoben Gruppe bzw. längere R^F -Ketten und das Vorhandensein von Spacern zur Verbesserung der Oberflächenaktivität der Amphiphile separat voneinander diskutiert. Dahingegen sollte anhand des hochverzweigten, aber minimal fluorierten (R^F_1) Typ D-Fluortenside untersucht werden, wie sich die **drei kombinierten Effekte** auf die SOS-Eigenschaften auswirken und ob auf diesem Wege LPD-alternative Systeme zugänglich waren. Unerwarteterweise war die Untersuchung von **50a** und **52a** mit $DP_{PEG} = 12$ aufgrund von unzureichender Löslichkeit nicht möglich. Daher erfolgten die SOS-Charakterisierung und Bewertung anhand der hydrophileren Moleküle **50b**, **50c** und **52c** mit $DP_{PEG}=17$, und die SOM-Daten sind in Tab. 4-2 gezeigt.

Tab. 4-2: Vergleich der statischen Oberflächenspannungswerte der R^F_1 -basierten Fluortenside mit unterschiedlicher R^F -Anzahl; n.b.: nicht beobachtet; ^a: Probe unlöslich.

Satz	Fluorierte Gruppe	DP _{PEG}	Typ	Spacer	Verbindung	CMC [10 ⁻³ · g/L]	$\gamma_{E,min}$ [mN/m] (g/L)	A _{CMC} [Å ² /Molekül]
VI	4 · C ^F ₁	12		C ₃ H ₆	50a	- ^a	- ^a	- ^a
		17	D	C ₃ H ₆	50b	n.b.	37,0 (1,0)	173
		17		C ₅ H ₁₀	50c	1	27,7 (1,0)	148
VII	7 · C ^F ₁	12		C ₃ H ₆	52a	- ^a	- ^a	- ^a
		17	D	C ₃ H ₆	52b	n.b.	31,1 (0,3)	164

Entgegen anfänglichen Vermutungen erreichte das Derivat **50b** lediglich einen $\gamma_{E,min}$ -Wert von 37 mN/m. Da bei der Titration keine CMC zu beobachten war, lag sie über der Löslichkeitsgrenze von ca. 1 g/L oder der Konz.-Bereich war zu breit, um eine Krümmung der Kurve zu erkennen. Durch Austausch der Propylen- durch Pentylen-Abstandshaltergruppen entstand das effektivere und effizientere Fluortensid **50c** (Vgl. 1.1.1). Der minimale Wert sank im direkten Vergleich um 9 mN/m, und die CMC betrug lediglich 1 mg/mL, was ein weiterer experimenteller Nachweis dafür ist, dass die R^F -Ketten genug Freiheitsgrade für die Ausrichtung haben müssen. Diese Beobachtung stellte die Bedeutung von Spacern heraus.

Die Erhöhung der R^F_1 -Anzahl von 4 auf 7 im Fall von **52b** bewirkte zwar eine noch weiter gesteigerte Oberflächenaktivität ($\gamma_{E,min}$ =31 mN/m), jedoch erreichen die CF₃-Amphiphile keine zu den LPDs konkurrenzfähigen Oberflächenaktivitäten. Vielmehr verhalten sich CF₃-basierte Amphiphile wie Kohlenwasserstoffderivate mit $\gamma_{E,min}$ -Werten > 25 mN/m. Dieser Befund steht im direkten Gegensatz zu der Klassifizierung von CF₃-Gruppen als „superdichter, fluorophiler“ Bausteinen mit einem hohen Fluoranteil.^[26]

Um die überraschenden Resultate zu diskutieren, wird zunächst das zu Beginn angesprochene Löslichkeitsproblem von **50b** und **52b** aufgegriffen, denn **50b** besitzt sowohl eine hydrophobe als auch hydrophile Gruppe, welche beide vergleichbares Molekulargewichte

haben wie die von bspw. **20b** (mit drei·R^F₃ und DP_{PEG}=12). Letzteres lässt sich im Gegensatz zu den höher verzweigten Derivaten gut in Wasser lösen (> 10 g/L). Beim Vergleich des Lösungsmechanismus mit linearen Amphiphilen, z.B. Polymeren, ist jedoch eine Begründung für das sich verschlechternde Lösungsverhalten mit steigender Verzweigung der hydrophoben Kette anzubringen. Dazu zeigt Abb. 4-4 den Vorgang exemplarisch für eine Mizelle (aber er ist auch auf nicht-mizellbildende Substanzen anwendbar).

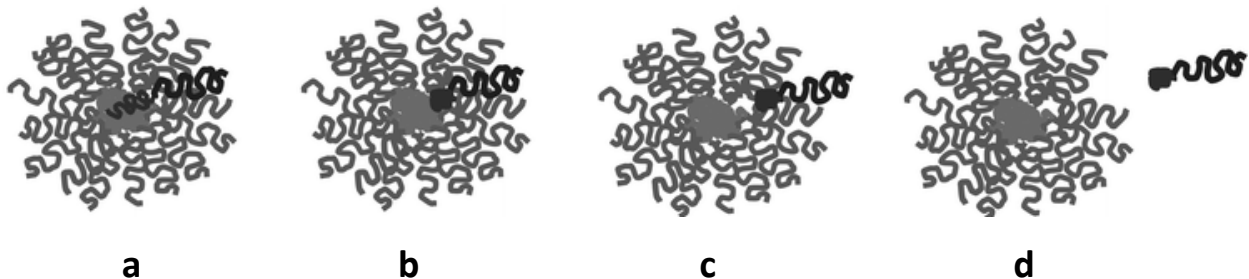


Abb. 4-4: Mechanismus des Austritts eines (polymeren) Amphiphils aus einer Mizelle: a) Ausgangszustand, b) kollabierter solvophober Block, c) Diffusion durch die Korona und d) freies Unimer; entnommen aus Referenz.^[27]

Der hydrophobe Block, welcher im Ausgangszustand gestreckt vorliegt, entflechtet sich zunächst von den benachbarten Molekülen und kollabiert an der Korona-Kern-Grenzfläche (b). Anschließend diffundiert das Amphiphil in diesem Zustand durch die Korona (c), um schließlich als Unimer in Lösung vorzuliegen (d).^[27] Da die Strukturen **50b** und **52b** bereits durch ihre hochverzweigte Beschaffenheit kompakter als ein lineares, gestrecktes Molekül vorliegen, können sie vereinfacht als bereits kollabiert betrachtet werden. Der hauptsächliche Energieaufwand liegt bei dem Austritt des Moleküls aus der Mizelle in Schritt c und wird durch die freie Hydratisierungsenergie der hydrophilen PEG-Gruppe kompensiert (21 kJ/mol für 1,2-Dimethoxyethan, das PEG mit dem niedrigsten Molekulargewicht^[28]). Wenn jedoch Wechselwirkungen innerhalb des Kerns auftreten, erhöht sich die Austrittsarbeit.

Ein möglicher Grund, der sowohl die Interaktion der hydrophoben Arme untereinander als auch die geringe Oberflächenaktivität der CF₃-Tenside erklärt, stellt der induktive Effekt der Trifluormethyl-Arme dar. Die elektronenziehende Wirkung verursacht, dass die C-C-Bindung der benachbarten Methyleneinheit eine positive Partialladung am Kohlenstoffatom trägt. Beim

Versuch des Lösens in Wasser bieten sich solche Stellen im Molekül für intramolekulare Wechselwirkungen an, welche die Löslichkeit durch festeres Zusammenhalten (Abb. 4-5).

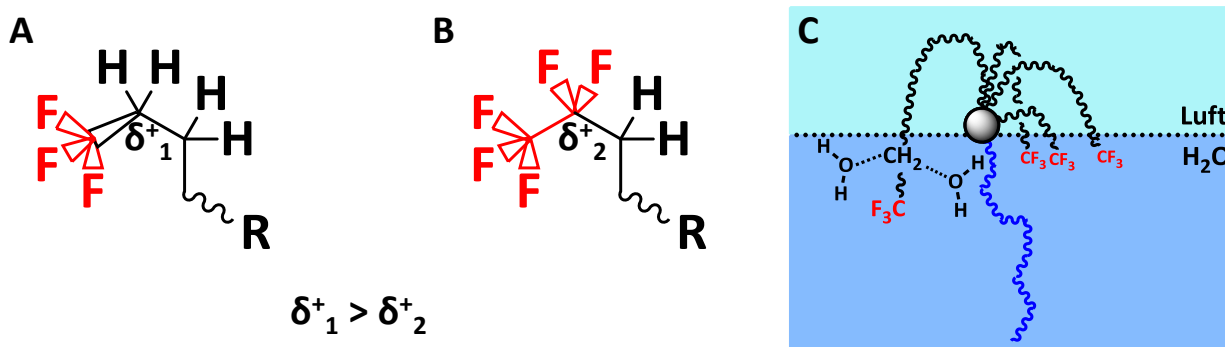


Abb. 4-5: Polarisierung der C-C-Bindung zwischen CF_3 - (A) bzw. CF_2 - (B) mit der benachbarten Methylengruppe, welche bei den CF_3 -Tensiden zum Wiedereintauchen der hydrophoben Ketten in die Wassersubphase führt.

Weiterführend wird vermutet, dass die R_1^{F} -Ketten, nicht wie für ein Fluortenside typisch, aus der wässrigen Phase in die Gasphase herausragen^[29], sondern in einer Art Schlaufe zurück in das Lösungsmittel eintauchen, da die Gruppen mit den Wassermolekülen wechselwirken (Abb. 4-5 C). Dass die Moleküle nicht in gestreckter Form die Grenzfläche besetzten, wird auch mit den hohen A_{CMC} -Werten ($> 150 \text{ \AA}^2$) angezeigt. Folglich verhält sich das CF_3 -Tensid wie ein nicht-fluoriertes Amphiphil, indem der Kohlenwasserstoff-Spacer in die Gasphase zeigen. Der Befund, dass separierte CF_3 -Gruppen sich nicht als ausreichend hydrophob genug verhalten, deckt sich mit dem empirischen Bericht aus der Katalyse, wo 2,6-Bis(trifluormethyl)benzol-basierte Liganden keine ausreichende Löslichkeit in perfluorierten Lösungsmittelsystemen aufgrund der geringeren Fluorophilie.^[30]

Im Gegensatz dazu tritt bei $\text{R}^{\text{F}} > 1$ der Effekt der Polarisierung der α -Methylengruppe weniger stark in Erscheinung, da er erstens durch die zusätzlichen CF_2 -Einheiten im Molekül „verdünnt“ wird und sich zudem die Polarisierung der CF_2 - CH_2 -Bindung im Fall von R_1^{F} durch die elektronenziehende Wirkung des Trifluormethyl-Nachbarns reduziert. Diese Theorie stützt sich auf die experimentelle Ermittlung der Dipolmomente von Trifluormethylmethylether und Pentafluorethylmethylether^[31], wobei ein 1,4-fach stärkerer elektronenziehender Effekt des R_1^{F} -Rests beobachtet wurde.

Wenngleich ein einzigartiger Abbau der CF₃-basierte Fluortenside im Gegensatz zu allen anderen R^Fs in der Umwelt stattfindet,^[32] lassen sich effiziente und effektive Fluortenside, die nicht-toxisch und nicht-bioakkumulativ sind, lediglich aus Perfluorethyl- und Perfluorpropyl-Derivaten aufbauen.

Ein anderer Weg, um die Struktur und damit die Anzahl der hydrophoben R^F-Gruppen weiter durch die Architektur zu variieren, war deren Einbau in statistische, Gradient- und Blockcopolymer (Tab. 4-3). Das Blockcopolymer **55-B** in Satz VIII zeigte eine wenig effiziente Reduktion der Oberflächenspannung von Wasser ($\gamma_{E,\min} = 52 \text{ mN/m}$). Da aus der Literatur bekannt ist, dass hochmolekulare Blockstrukturen bereits bei geringen Konzentrationen (10⁻⁵ g/L) Mizellen^[33, 34] bilden, welche zudem sehr stabil sind,^[35, 36] lassen sie sich nur indirekt mit den niedermolekularen Architekturen der Sätze I-VII vergleichen. Letztere besitzen in der wässrigen Phase eine gewisse Löslichkeit,^[37] was bei dem vorliegenden Blockcopolymer nicht der Fall war. Damit erklärt sich, dass die Amphiphile in den Aggregaten verbleiben, anstatt an die Wasser-Luft Grenzfläche zu adsorbieren.

Tab. 4-3: Vergleich der statischen Oberflächenspannungswerte von polymeren Fluortenside des Strukturtyps E mit R^F₃ und DP_{PEG} = 22; $\gamma_{E,\min}$ gemessen bei 1 g/L, ^{a)} Bestimmung zu unsicher.

Satz	Copolymer- typ	Verbindung	Monomerverhältnis $x_{RF} = y_{PEG}$	$\gamma_{E,\min}$ [mN/m]	A_{CMC} [Å ² /Molekül]
VIII	Block	55-B	1,4 : 1,0	52,3	440
IX	Statistisch	55-S1	0,05 : 1,0	65,0	- ^a
		55-S2	0,13 : 1,0	51,9	390
		55-S3	0,42 : 1,0	33,5	280
		55-S4	1,2 : 1,0	44,1	310
		55-S5	5,0 : 1,0	43,3	330
X	Gradient	55-G	1,0 : 1,0	30,0	200

Beim Vergleich der obigen Resultate mit denen der statistischen Copolymer zeigte sich ein ähnliches, wenig oberflächenaktives Verhalten wie bei den R^F₁-Tensiden. In Abhängigkeit

ihrer Zusammensetzung belief sich die Oberflächenaktivität auf $\gamma_{E,\min}$ von 34 - 52 mN/m. Die höchste Affinität zur Adsorption an die Grenzfläche hatte das Gradientencopolymer **55-G** mit 30 mN/m. Jedoch lag dieser Wert um 10 mN/m zu höher als die der linearen LPD und KPD-Multiarmamphiphile. Folglich haben polymere Amphiphile die Tendenz, sich in der wässrigen Lösung aufzuhalten, anstatt an die Grenzfläche zu adsorbieren.

Interessanterweise zeigten alle drei polymeren Tensidtypen eine lineare Reduktion der SOS mit $\log(\text{Konz.})$. Es lag also keine typische CMC vor. Dies ist auf die Herstellungsmethode zurückzuführen, da die Strukturen aus den Sätzen VIII, IX und X mittels FRP und KRP dargestellt wurden (Vgl.3.6). Im Gegensatz zur lebenden anionischen Polymerisation waren aufgrund von Nebenreaktion im Fall der RAFT^[38] und der Polydispersität des hydrophilen Monomers ein relativ polydisperses Produkt zu erwarten. In diesem Zusammenhang untersuchten bereits *Moffitt, Khougaz* und *Eisenberg* die Aggregationstendenz von Blockcopolymeren in Abhängigkeit der Polydispersität (s. Abb. 4-6).^[39]

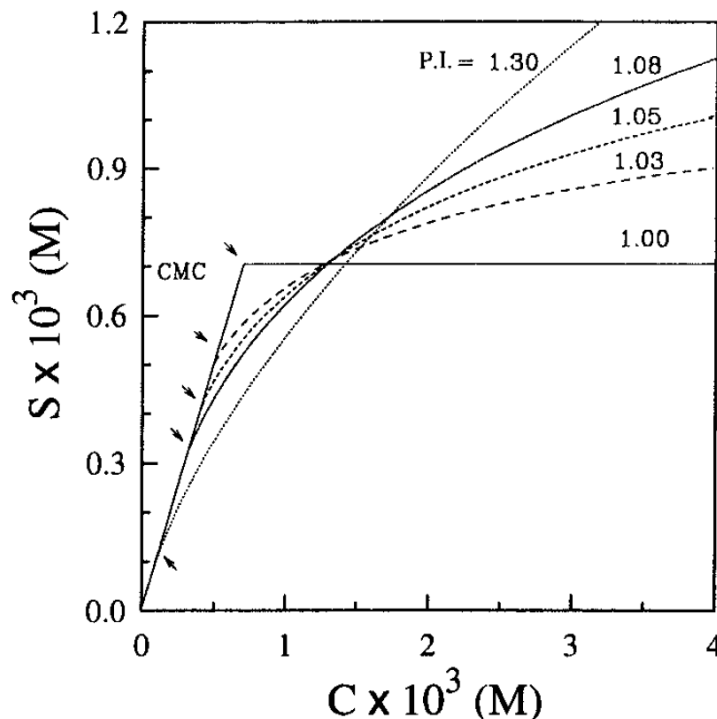


Abb. 4-6: Auftragung der Unimer-Konzentration (S) gegen die Gesamtkonzentration (C) für Poly(styrol-*b*-isopren) in n-Hexadecan für ansteigende Polydispersitäten; die Pfeile zeigen die CMCs an; entnommen aus Referenz.^[39]

Die obige Darstellung verdeutlicht, dass bei einem monodispersen Amphiphil eine klar definierte Mizellbildungskonzentration vorliegt. Wie bei den niedermolekularen Amphiphilen bleibt die Unimerkonzentration (und damit die SOS) auf einem konstanten Wert. Jedoch bereits bei geringfügig breiteren MGV (z.B. 1,03) nimmt der Wert für die freien Ketten im Vergleich zum perfekt monodispersen System zu. Dies gilt auch für den Konzentrationsbereich oberhalb der CMC. Da sich also die hydrophoben Blöcke, welche sich zum Kern einer Mizelle zusammenlagern, nicht gleich lang sind, ist ihre Tendenz zur Wechselwirkung niedriger, und die einzelnen Ketten können leichter solvatisiert werden. Die Aggregationstendenz wird weiterhin bei der statistischen oder Gradientenverteilung von der Abfolge der hydrophilen und hydrophoben Wiederholeinheiten abgesenkt.^[40] Wenngleich sich die untersuchten polymeren Fluortenside für die Adsorption an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche als ungeeignet erwiesen, wird deren Struktur-Eigenschaftsprinzipien weiterhin als hochmolekulare Referenz herangezogen und sogar in den folgenden Diskussionskapiteln 5 und 6 für die Stabilisierung von Lösungsmittel-Lösungsmittel sowie Lösungsmittel-Festkörper-Grenzflächen weiter vertieft.

4.1.4 Variation des hydrophilen Molekülteils

Da sich die Diskussion der statischen Oberflächenaktivität von verzweigten Fluortensiden bisher fast ausschließlich mit der Architektur des hydrophoben Segments beschäftigte, erfolgt in diesem Abschnitt die Betrachtung der Einflüssen durch die hydrophile Gruppe. Die Untersuchung der Amphiphobizität wurde zunächst anhand des Amphiphil-Typs A mit drei R^F₃-Armen durchgeführt, da diese Architektur bisher eine der höchsten Oberflächenaktivitäten mit $\gamma_{E,\min} \approx 20$ mN/m zeigte (Satz XI).

Der Einfluss verschieden langer hydrophiler Einheiten auf die Oberflächenaktivität des Moleküls ist in Tab. 4-4 dargestellt. Für DP_{PEG} = 10, 12 und 14 war die Steigerung der Effizienz zur Oberflächenspannungsreduktion mit steigendem **Molekulargewicht/ Länge der hydrophilen Gruppe** zu beobachten ($\gamma_{E,\min} = 20,2 - 19,8$ mN/m). Bei einer deutlich längeren PEG-Kette (DP = 22) tritt jedoch der entgegengesetzte Effekt ein, und die Oberflächenaktivität sinkt wieder. Obwohl die Optimierung des Polymerisationsgrades nicht weiter verfolgt wurde, impliziert dies, dass es zwischen 14 und 22 Einheiten einen Wert, DP_{opt}, gibt, der zu maximaler

Oberflächenaktivität führt. Ein Vergleich der Packungsdichten untereinander ergab, dass sich A_{CMC} mit steigendem PEG-Molekulargewicht von 30 auf $170 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ stark erhöht. Das zu erwartende $\gamma_{E,min}$ -Minimum sowie das A_{CMC} -Verhalten der Reihe deuten auf einen Übergang des limitierenden Faktors für die Packung an der Wasser-Luft-Grenzfläche hin. Für $DP < DP_{opt}$ begrenzt der hydrophobe Molekülteil, wohingegen für $DP > DP_{opt}$ der hydrophile Block die dichte Anordnung limitiert (Abb. 4-7).

Tab. 4-4: SOM-Ergebnisse der Variation des hydrophilen Molekülteils bei den verzweigten Fluortenside für unterschiedliche R^F 's, R^F -Anzahl und Verzweigungen der hydrophoben Gruppe; ^a: 1,0; ^b: 1,0; n.b.: nicht beobachtet.

Satz	Fluorierte Gruppe	Hydrophile Gruppe	Typ	Verbindung	CMC [$10^{-3} \cdot \text{g/L}$]	$\gamma_{E,min}$ [mN/m] (g/L)	A_{CMC} [$\text{\AA}^2/\text{Molekül}$]
XI	$3 \cdot C^F_3$	PEG ₁₂ ^{a)}		20b	10	19,5 (0,01)	60
		PEG ₂₂ ^{a)}		20c	20	21,1 (1,0)	170
		PEG ₁₀ ^{b)}	A	20f	20	20,2 (1,0)	30
		PEG ₁₂ ^{b)}		20g	10	20,2 (0,01)	30
		PEG ₁₄ ^{b)}		20fh	15	19,8 (0,02)	45
XII	$2 \cdot C^F_2$	PEG ₈ ^{b)}	A	17a	n.b.	29,4 (0,05)	200
			B	32a	n.b.	38,6 (0,05)	280
		PEG ₁₂ ^{b)}	A	17b	n.b.	24,8 (1,0)	210
			B	32b	n.b.	23,6 (1,0)	210
XIII	$2 \cdot C^F_3$	PEG ₈ ^{b)}	A	18a	n.b.	24,4 (0,05)	270
			B	35a	n.b.	33,1 (0,05)	280
		PEG ₁₂ ^{b)}	A	18b	30	20,5 (0,03)	240
			B	35b	50	20,3 (1,0)	240
XIV	$2 \cdot C^F_3OC^F_2$	PEG ₁₂ ^{b)}	A	19b	50	18,1 (10,0)	160
		PEG ₂₂ ^{b)}	A	19c	50	19,4 (5,0)	55

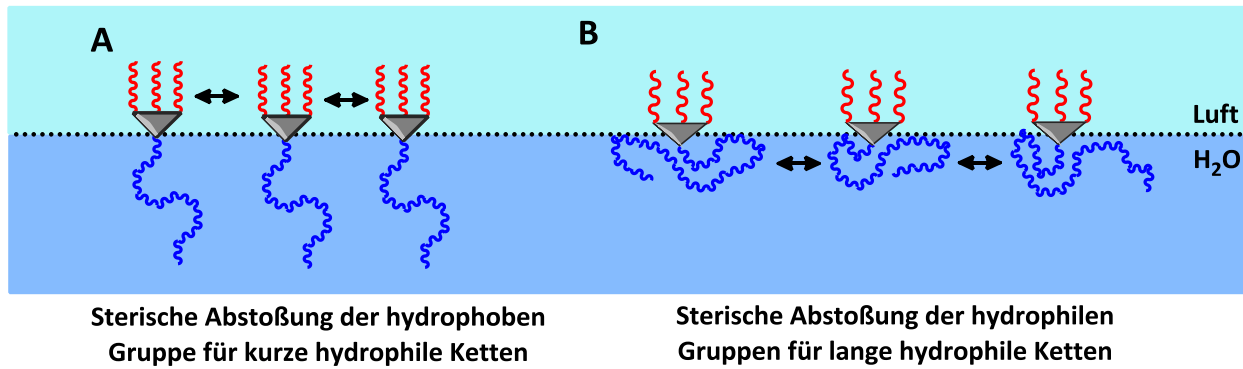


Abb. 4-7: Platz-begrenzende Wirkung der hydrophoben (A) und hydrophilen Gruppe (B) in Abhängigkeit hydrophoben Blocklänge, angedeutet durch Pfeile.

Der **Effekt der Polydispersität** lässt sich durch die Untersuchung des polydispersen Fluortensids **20b** mit dem monodispersen **20g** diskutieren. Das Amphiphil **20b** bestand aus einer Mischung von längeren und kürzeren PEG-Ketten mit einer mittleren Länge von 12. Dahingegen hat **20g** ausschließlich hydrophile Gruppen mit $DP_{\text{PEG}} = 12$ (Vgl. MGV in Abb. 3-11). Wie zuvor waren auch hier die Ergebnisse gegenläufig: während sich das polydisperse Derivat um $0,7 \text{ mN/m}$ oberflächenaktiver verhielt, nahm es gleichzeitig eine doppelt so große Fläche bei der Adsorption ein. Analog zur oben entwickelten Hypothese führten die u.a. in **20b** enthaltenen längeren PEGs mit DP_{opt} zu dem niedrigen γ_{Emin} -Wert. Auf der anderen Seite bewirken die noch hydrophileren Bestandteile, dass der durchschnittliche Platzbedarf anstieg.

Obwohl anhand der polymeren Fluortenside in 4.1.2 beobachtet und diskutiert, hatten die mit 1,0 und 1,4 stark unterschiedliche D-Werte in diesem Fall keine direkte Auswirkung auf die relative Lage der CMCs zueinander. Die beiden Mizellbildungskonzentrationen betragen jeweils 10 mg/mL (ca. $7 \mu\text{mol}$) und waren der von **20c** mit $DP_{\text{PEG}} = 22$ (15 mg/L bzw. $7 \mu\text{mol}$) sehr ähnlich. Daher ist von einem veränderten Aggregationsverhalten der verzweigten niedermolekularen Tenside im Vergleich zu den Blockcopolymeren auszugehen. In ersten Fall kann die (Un-) Einheitlichkeit der Kettenlänge nach *Moffitet al.*^[39] nicht zur Erklärung der hohen Aggregationstendenz herangezogen werden. Durch die vielen R^{F} -Arme und dem daraus resultierenden, voluminösen hydrophoben Molekülteil fügen sich die Unimere der verzweigten Fluortenside in asymmetrische Aggregate und nicht in symmetrische Mizellen zusammen. Dies bewirkt, dass mehrere hydrophobe Gruppen im Kern des Aggregats durch ihre räumliche

Trennung u.U. nicht wechselwirken können, was unabhängig von dem Molekulargewicht oder der MGW des hydrophilen Molekülteils geschieht.

Die Variation der Kettenlänge für die Tenside mit zwei hydrophoben Armen zeigte (Sätze XII, XIII und XIV), dass die kurzen PEGs mit DP = 8 weniger gut für den Einbau in Fluortensidemoleküle eignen. Die Löslichkeit ist mit 50 mg/L begrenzt, und die $\gamma_{E,min}$ -Werte liegen für alle Derivate oberhalb von 24 mN/m. Auch im Fall der sehr langen PEG-Kette bei **19c** zeigte sich wieder eine geringere Oberflächenaktivität im Vergleich zur kürzeren (DP = 12). Aus einem zunächst nicht erklärbaren Grund stellte polydisperses PEG mit 12 Wiederholungseinheiten bisher das geeignetste hydrophile Tensidteil dar (für die Diskussion der Derivate **17b**, **18b** und **19b** mit $DP_{PEG} = 12$ wird zurück auf 4.1.2 verwiesen).

Um dies eingehender zu untersuchen, wurden neben der Variation der Länge die SOS-Eigenschaften in Abhängigkeit von der **Anzahl von hydrophilen Gruppen** untersucht (Tab. 4-5). Diese Amphiphile im Satz *XI* sind vom Strukturtyp A und haben drei C^F_3 -Arme. Das Verhältnis zwischen den Molekulargewichten des hydrophilen und hydrophoben Blocks blieb in allen drei Fällen konstant, da diese Strukturen nahezu identische HLB-Werte^[41] hatten. Dies begründet, warum die Strukturen **21** und **22**, trotz höher verzweigter hydrophiler Molekülteile, zu **20b** vergleichbare CMCs haben. Im Gegensatz zu einzelnen PEG-Ketten nimmt jedoch bei zunehmender Verzweigung dieser die Oberflächenaktivität geringfügig ab.

Tab. 4-5: Statische SOS-Werte für die Typ A-Fluortenside mit $3 \cdot R_F^3$ und unterschiedlicher Anzahl von monodispersen PEG-Ketten (1,0) mit $DP_{gesamt} = 12$.

Satz	Hydrophile Gruppe	Verbindung	CMC [$10^{-3} \cdot g/L$]	$\gamma_{E,min}$ [mN/m] (g/L)	A_{CMC} [$\text{Å}^2/\text{Molekül}$]
<i>XI</i>	1 · PEG ₁₂	20e	10	20,2 (0,01)	30
	2 · PEG ₆	21	10	20,5 (0,10)	40
	3 · PEG ₄	22	10	20,8 (0,05)	35

Die $\gamma_{E,min}$ -Werte ordnen sich wie folgt: linear < zweiarmig < dreiarmig. Da A_{CMC} mit der Verzweigung ebenfalls anstieg, korrelieren hier die Packungsdichten mit dem zunehmenden Platzbedarf durch die Verzweigungen des hydrophilen Molekülteils. Zwar hat sich zuvor gezeigt,

dass bei $DP_{\text{PEG}} = 12$ die hydrophile Gruppe nicht ursächlich für die Packungsdichten der Tensidschicht ist, jedoch unterscheiden sich die ω -Methoxy-hexa(ethylenglykol)yl- und die kürzeren ω -Methoxy-tetra(ethylenglykol)yl- Ketten als Bestandteile der Verzweigungen in **21** und **22** durch eine abweichende Hydrophobizität.^[42, 43] Zudem liegen die genannten Derivate im Bereich von $2 < DP < 7$, für die eine helikale Konformation anstatt einer Zigzag-Anordnung nachgewiesen wurde.^[44] Wie in Abb. 4-8 A zu sehen, zeigen die Sauerstoff-Atome (rot) bei der Helix nach innen, die somit schlechter mit den H_2O -Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können als im gestreckten Zustand (B). Die geringere Zugänglichkeit für die Hydratisierung bedingt wiederum, dass eine steifere hydrophile Gruppe vorliegt, was somit die Packungsdichte des gesamten Tensids reduziert.^[45, 46]

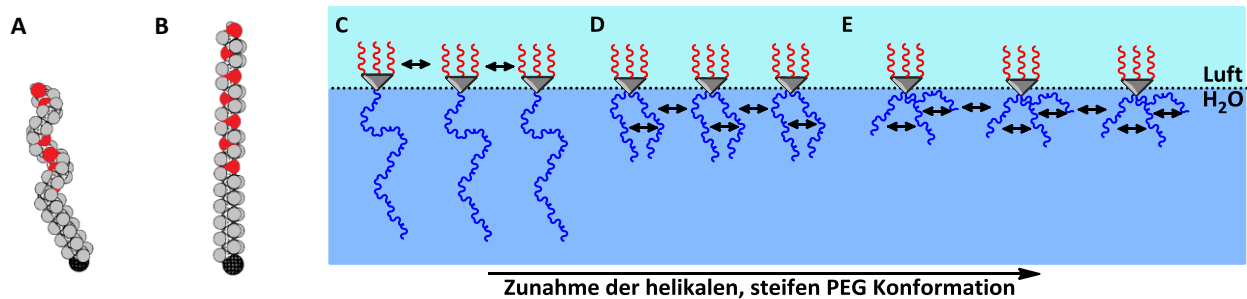


Abb. 4-8: Steifigkeit von kurzen PEG-Ketten und Hydrophobizität: Helix- (A) und Zigzag-Konformationen von ω -Methoxy-tri(ethylenglykol)yl-Amphiphilen^[44] (A und B); man beachte die projizierten Querschnittsflächen von 21 bzw. 17 \AA^2 und die nach außen abgeschirmten O-Atome (rot) im ersten Fall; daraus resultierende Steifigkeit und Unzugänglichkeit für Hydratisierung bei D und E; teilweise entnommen aus Referenz.^[44]

Um herauszufinden, inwieweit sich die Oberflächenaktivität auch mit anderen nicht-ionischen hydrophilen Bausteinen beeinflussen lässt, folgte im letzten Schritt der Vergleich von PEG (**33b**, **35b**, **37b**) mit 1-DOG- (**33** und **38**) und 1'-DOL-Derivaten (**34**, **35**, **36**) des Typs B mit speziellem Blick auf veränderte chemische Zusammensetzungen. Die Löslichkeit aller Tenside aus den Sätzen XV und XVI war gut, sodass die Konzentration bei den SOM bis auf 1 g/L (ca. 1 mmol/L) erhöht werden konnte. Aus dem annähernd linearen Abfall von $\gamma_{\text{E,min}}$ gegen $\log(\text{Konz.})$ war sowohl für die PEG- als auch Zuckerderivate keine CMC erkennbar (Abb. 4-9). Im Gegensatz dazu erwiesen sich die stärker verzweigten Zucker-Derivate **38** und **39** mit jeweils drei R_3^{F} -Ketten als unlöslich, während sich die analoge PEG-Verbindung **37b** löste (Satz XVII).

Vergleicht man daraufhin das Verhältnis von hydrophilen OH-Gruppen zu hydrophoben Armen, so liegt der Wert für **39** mit 2,3 OHs pro R^F -Rest unter dem für **39** mit 3,5, aber über dem von **33b** mit 0,5. Somit erklärt sich die gefundene Unlöslichkeit der Zucker-Amphiphile durch die Kombination aus der stärker verzweigten hydrophoben Gruppe mit den relativ kurzen hydrophilen Zuckereinheiten. Die weiteren Ergebnisse der SOM sind in Tab. 4-6 zusammengefasst.

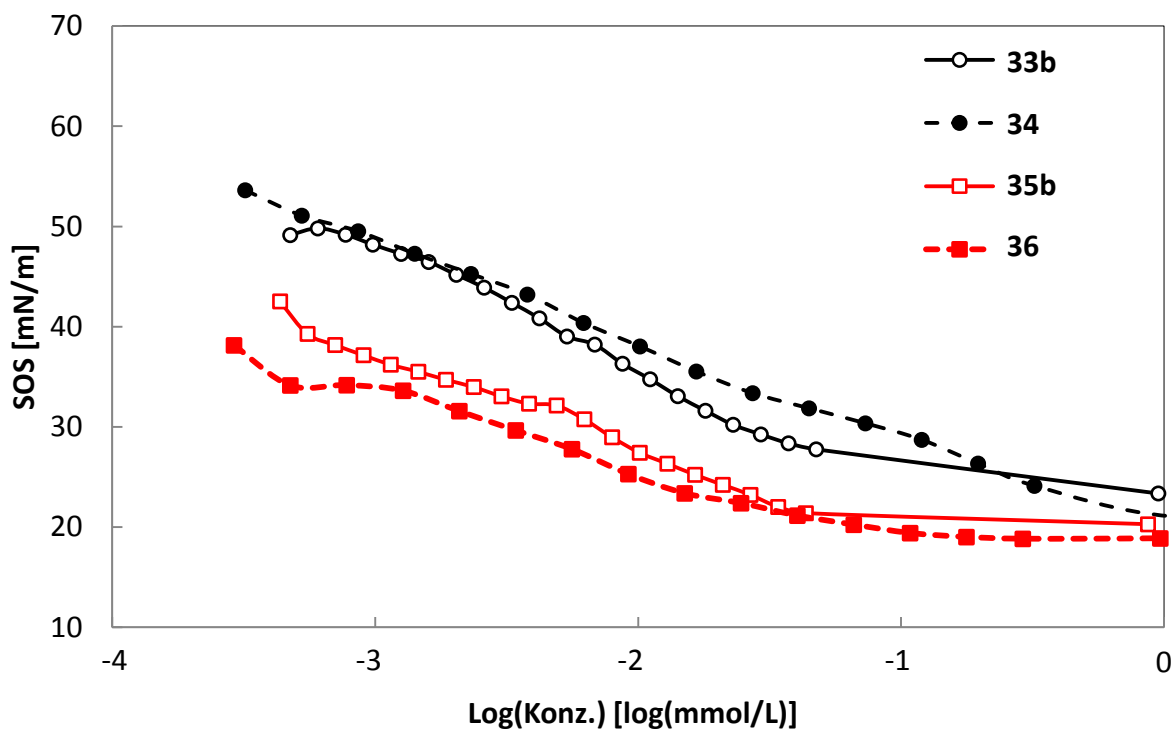


Abb. 4-9: Konzentrationsabhängige SOM der Typ B-Fluortenside in Wasser für zwei unterschiedliche hydrophile Molekülteile: PEG-Derivate \circ **33b** (R^F_2) und \square **35b** (R^F_3) sowie 1-Desoxylactose-Derivate \bullet **34** (R^F_2) und \blacksquare **36** (R^F_3).

Überraschenderweise sind andere 1-DOG-- und 1'-DOL -Derivate im Vergleich zu den bereits in 4.1.2 diskutierten PEG-Derivaten sehr potente Fluortenside. Die $\gamma_{E,min}$ -Werte lagen mit 21,1 und 18,8 mN/m für R^F_2 bzw. R^F_3 -Ketten sogar um 2,5 bzw. 1,5 mN/m niedriger als die der Poly(ethylenglykol)-basierten Fluortenside (Vgl. Abb. 4-3). Diese Eigenschaften werden selbst von den literaturbekannten Zuckerfluortensiden mit einzelnen, aber langen R^F_4 - und R^F_8 -Resten nicht übertroffen, wie zwei Trehalose-Derivaten oder einem 1-Desoxylactitol-Derivat (R^F_8). Diese erreichen lediglich 24, 22 und 20 mN/m.^[47, 48] Des Weiteren verhält sich **36** in der

Oberflächenaktivität gut vergleichbar zu dem Inisitol-Derivat mit den ökologisch bedenklichen R_6^F -Rest, das unverzweigt ist und unter den Zuckerderivaten die höchste Oberflächenaktivität ($\gamma_{E,min} = 17,4 \text{ mN/m}$) aufweist.^[49] Somit stellen die verzweigten Zucker-Derivate mit kurzen, multiarmigen fluorierten Ketten eine potentielle Alternative zu den LDPs dar. Anzumerken bleibt jedoch, dass die Konzentrationen, um $\gamma_{E,min}$ zu erreichen, mit 1 mmol/L zwar bei der typischen Anwendungskonzentration liegt,^[50] diese jedoch im Vergleich zu den oben erwähnten Amphiphilen um mindestens den Faktor 5 höher ist.

Tab. 4-6: Vergleich der SOM der Typ B-Fluortenside für hydrophile Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, PEG, 1-Desoxygalactosyl (1-DOG) und 1'-Desoxylactosyl (DOL); n.b.: nicht beobachtet.

Satz	Hydrophile Gruppe	Fluorierte Gruppe	Verbindung	CMC [$10^{-3} \cdot \text{g/L}$]	$\gamma_{E,min}$ [mN/m] (g/L)	A_{CMC} [$\text{\AA}^2/\text{Molekül}$]
XV	PEG ₁₂ ^a		33b	n.b.	23,6 (1,0)	210
	1 - DOG	2 · C ₂ ^F	33	n.b.	20,8 (1,0)	220
	1' - DOL		34	n.b.	21,1 (1,0)	220
XVI	PEG ₁₂ ^a		35b	n.b.	20,3 (1,0)	240
	1' - DOL	2 · C ₃ ^F	36	n.b.	18,8 (1,0)	230
XVII	PEG ₁₂ ^a		37b	20	19,5 (0,03)	55
	1 - DOG	3 · C ₃ ^F	38	-	-	-
	1' - DOL		39	-	-	-
V	PEG ₇	2 · C ₆ ^F	56	20	17,4 (1,0)	70

Mit dem Ziel, die Ursache für die außerordentlich hohe Oberflächenaktivität der Zuckerfluortenside herauszufinden, wurde das Packungsverhalten für die DOL- mit den PEG-Derivaten verglichen. Die A_{CMC} -Werte stimmen jedoch im Rahmen der Messabweichungen der SOM miteinander überein und liegen bei 220 und 210 bzw. 230 und 240 $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ für R_2^F und R_3^F (Vgl. Satz I und II in 4.1.2). Diese Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass die PEG- und Zucker-Derivate ähnlich dicht an der Grenzfläche packen. Wie bereits für die Variation von DP_{PEG}

verdeutlicht, wird der Abstand der Amphiphile an der Grenzfläche für relativ kleine hydrophile Blöcke hauptsächlich von der hydrophoben Gruppe festgelegt.

Die Oberflächenspannung stellt jedoch ein Maß für Kontraktionstendenz einer gasförmig-flüssigen Grenzfläche parallel zur Oberfläche dar. Daher verstärken die Hydroxyl-Funktionen der Zuckerfluortenside diesen Effekt, und er ist stärker als der für aprotisches PEG. Eine solche Möglichkeit stellt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken dar, was für die Hydroxyl-Gruppen von Sacchariden bekannt ist.^[51] Diese polare Wechselwirkung tritt einerseits intramolekular und andererseits auch intermolekular auf, sowohl zwischen zwei Zuckern als auch zwischen Saccharid- und Wassermolekülen. Weiterhin ist bekannt, dass je nach Hydratisierung die Flexibilität variiert und die Freiheitsgrade sich wiederum auf die Konformation der Zucker in wässriger Umgebung auswirken.^[52] Zwar beträgt der Entropieaufwand für die vollständige Solubilisierung aller Hydroxyl-Gruppen bis zu 21 kJ/mol. Dies wird jedoch durch die Reaktionsenthalpie der Ausbildung von H-Brücken kompensiert (idealerweise 23 kJ/mol für reines Wasser).^[51, 53] Auch dieser Aspekt tritt dem Anschein nach weniger stark für PEG-Ketten auf, sodass in diesem Fall die Wassermoleküle aus der flüssigen Subphase untereinander stärker wechselwirken und so die Kohäsion der Oberfläche in geringem Maße aufrechterhalten (Abb. 4-10).

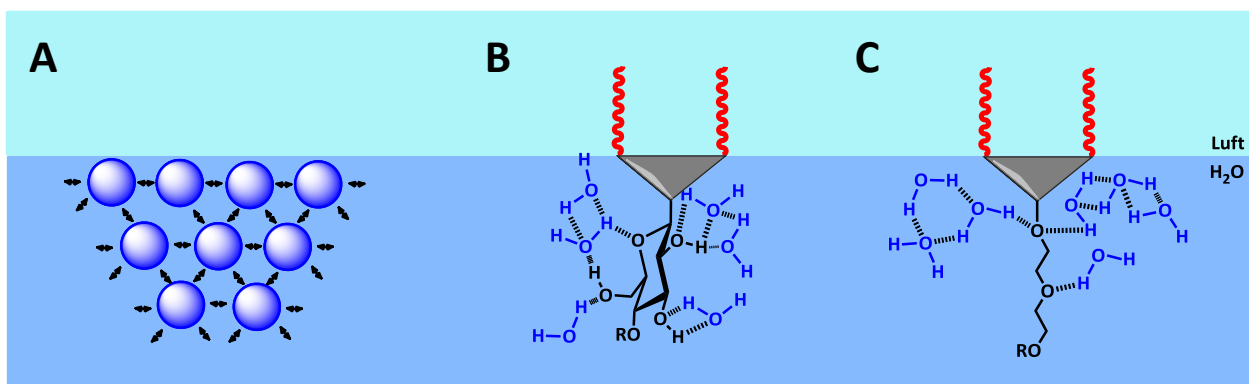


Abb. 4-10: Kohäsion an der Wasser-Luftgrenzfläche A) reines Wasser, B) Zuckertensid und C) PEG-Tensid; man beachte die Ausbildung von mehr H-Brücken zwischen den Wassermolekülen für B.

Bisher bezog sich die Diskussion der Strukturparameter mit den eingeführten Beobachtungen und Erklärungen auf das Verhalten der fluorierten Amphiphile unter

thermodynamisch äquilibrierten Bedingungen. Die Adsorptionskinetik wird im folgenden Teilkapitel abgehandelt, woran sich die Zusammenfassung der Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen anschließt.

4.2 Untersuchung der Adsorptionskinetik

4.2.1 Durchführung und Auswertung der dynamischen Oberflächenspannungsmessungen (DOM)

Die Untersuchung des Verhaltens der Fluortenside unter nicht-äquilibrierten Bedingungen erfolgte mit der Blasendruckmethode^[54] bei einer für die Anwendung als grenzflächenaktives Additiv relevanten Konzentration von 1 g/L^[50]. Da die CMCs der Substanzen in wässriger Lösung i.d.R. unterhalb dieses Wertes lagen, war zudem davon auszugehen, dass nach ausreichend langer Experimentdauer die minimale statische Oberflächenspannung, $\gamma_{E,min}$, erreichbar ist. Aufgenommen wurde die Reduktion der Wasser-Luft-Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Grenzflächenalters im Bereich von 10 ms bis 60 s.

Um die Kurvenverläufe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ vergleichbar zu machen, erfolgte die Datenanalyse nach dem für nicht-fluorierte Tenside empirisch entwickeltem Modell von *Hua* und *Rosen*^[55], welches selbst 25 Jahre nach seiner Einführung noch Anwendung in der gegenwärtigen Tensidliteratur^[56, 57] findet. Der Verlauf einer DOM-Kurve unterteilt sich demzufolge in vier Regionen: i) Induktionsphase, ii) schneller Abfall von γ , iii) Quasi-Äquilibrium und iv) Äquilibrium (Abb. 4-11). Innerhalb der einminütigen Messdauer wurde für fast alle untersuchten Tenside der Bereich iv) nicht erreicht. Allerdings deckte sich dies mit zuvor vorangegangenen Untersuchungen^[58, 59] und stellt die Wichtigkeit der Adsorptionskinetik (DOM) neben dem thermodynamisch äquilibrierten Zustand (SOM) heraus. Nach Auftragung der dynamischen Grenzflächenspannung, $\gamma(t)$, gegen die Zeit, t , konnten die Kurven nach der *Rosen*-Gleichung:

$$\gamma(t) = \frac{\gamma_0 - \gamma_E}{1 + \left(\frac{t}{t_{50}}\right)^n} \quad \text{Gl. 4-3}$$

mathematisch angepasst werden, wobei γ_0 die Oberflächenspannung von Wasser (72,0 mN/m bei 20 °C^[60]), $\gamma_{E,\min}$ die Gleichgewichtsoberflächenspannung aus dem SOM Messungen, t^{50} die Zeit mit der 50 %igen Reduktion von γ_0 auf $\gamma_{E,\min}$ und n ein dimensionsloser Parameter ist. Der Exponent steht jedoch zudem im Zusammenhang mit den Energien für den Ad- und Desorptionsvorgang der Tenside.^[55, 61] Die auf diesem Wege errechneten Regressionskurven hatten ein durchschnittliches Bestimmtheitsmaß, R^2 , von 0,99 und nur Werte mit $R^2 > 0,97$ werden diskutiert.

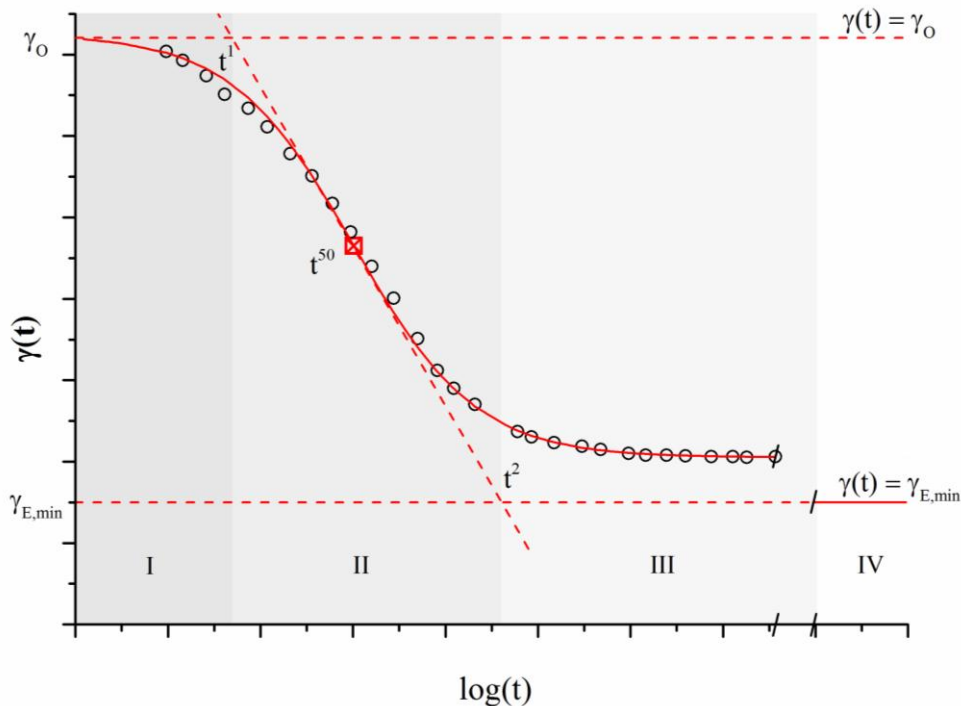


Abb. 4-11: Analyse der DST-Daten nach der Rosen-Gleichung von **17b**: \circ experimentelle Daten und $-$ angepasste Kurve; Unterteilung des Verlaufs in I) Induktionsphase, II) schneller Abfall von γ , III) Quasi-Äquilibrium und IV) Äquilibrium.

Des Weiteren erfolgte im Rahmen der mathematischen Analyse die Einführung der neuen Zeitcharakteristika, t^1 und t^2 , um eine aussagekräftigere Beschreibung für Anfang bzw. Ende des entscheidenden Adsorptionsprozesses der Tenside (Bereich II) zur Verfügung zu stellen. Zur Bestimmung zeichnete man die Tangente der oben beschriebenen Regressionskurve durch den Punkt $(t^{50}; \gamma(t^{50}))$ ein, und die Schnittpunkte mit den beiden Geraden (parallel zur Zeitachse) mit

$\gamma(t) = \gamma_0$ und $\gamma(t) = \gamma_{E,\min}$ markierten das Ende der Induktions- bzw. den Anfang der Quasi-Äquilibriumphase. Die t^1 -, t^{50} -, t^2 - und n - Werte sind in den folgenden beiden Abschnitten für die Variation der hydrophoben und hydrophilen Gruppe tabellarisch zusammengefasst (Tab. 4-7).

4.2.2 Variation der hydrophoben Gruppe

Zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Struktur des hydrophoben Teils der Fluortensidmoleküle wird erneut auf die Sätze I-IV zurückgegriffen, welche bereits in 4.1.4 diskutiert wurden (Tab. 4-7).

Dabei hatte die hydrophile PEG-Gruppe für alle Derivate einen DP = 12 und 1,4. Mit der **Auswirkung von Abstandshaltergruppen** beginnend, zeigte sich zwischen den Typen A und B kein signifikanter Unterschied (Satz I und II), wohingegen die minimalistische Struktur C (**46a**, ohne Spacer) schneller äquilibrierte. Anzumerken bleibt, dass die Induktionsphase für alle drei Amphiphile mit zwei hydrophoben Armen bereits nach 40 -70 ms endete. Die Marke von $0,5 \cdot \gamma_{E,\min}$ sowie der Beginn vom Meso-Äquilibrium wurden nach Zeiten zwischen 140 – 320 ms bzw. 0,6 - 2,1 s erreicht. Hier war die Reihenfolge der Adsorptionsgeschwindigkeit: C > A > B.

Im Gegensatz dazu steigen bei den Tensiden aus Satz IV, die **stärker verzweigte hydrophobe Ketten** ($3 \cdot C^F_3$) aufwiesen, die Zeiten für die Übergänge zu den einzelnen DOM-Bereichen sehr stark an. Die Induktionsphase endete für **20b** erst nach 4 s, was einen Unterschied um das Einhundertfache im Vergleich zu **18b** bedeutet. Allgemein verhalten sich die Fluortenside mit lediglich zwei hydrophoben Gruppen relativ zum linearen Referenzsystem **57** sehr ähnlich, indem sie schnell adsorbieren, wohingegen bereits ein dritter fluorierter Arm zu einem deutlich verlangsamten Adsorptionsverhalten führt (Abb. 4-12). Die t^{50} -Zeiten ordneten sich für die Gruppierung IV mit absteigender dynamischer Grenzflächenaktivität: A (35 s) > C (49 s) > B (57 s).

Diese Beobachtungen erschienen zunächst überraschend, da einhergehend mit der Erweiterung der Tensidstrukturen mit Abstandshaltern die Erhöhung des Molekulargewichts erfolgte, was wiederum zu molaren Konzentrationen von 0,64, 0,68 und 0,80 mmol/L für **20b**, **37b** und **46b** bei den DOM führte. Obwohl jedoch die molare Konzentration bei der Messung von **46b** am höchsten war, adsorbierte es nicht am schnellsten. Die gleiche Tendenz wiesen die

Fluortenside **18b** (0,85 mmol/L) und **35b** (0,80 mmol/L) in Satz II auf, dessen t^{50} -Zeiten nahezu identisch waren.

Tab. 4-7: Analyse der DOM von Fluortensiden mit unterschiedlicher R^F -Länge und Anzahl; die hydrophilen Arme sind für alle Verbindungen jeweils lineares PEG mit DP = 12 und 1,4; ^a: Regression nicht möglich, da $R^2 < 0,97$.

Satz	Fluorierte Gruppe	Typ	Verb.	$\gamma_{E,min}$ [mN/m]	t^{50} [s]	n	t^1 [s]	t^2 [s]
I	$2 \cdot C^F_2$	A	17b	24,8	$0,04 \pm 0,002$	$0,67 \pm 0,03$	0,001	1,4
		B	32b	23,6	$0,05 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$	0,006	0,3
II	$2 \cdot C^F_3$	A	18b	20,5	$0,32 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,01$	0,07	1,4
		B	35b	20,3	$0,32 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$	0,04	2,1
		C	46a	21,9	$0,14 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,01$	0,03	0,6
III	$2 \cdot C^F_3OC^F_2$	A	19b	18,1	22 ± 2	$0,52 \pm 0,01$	0,5	970
IV	$3 \cdot C^F_3$	A	20b	19,5	35 ± 1	$0,97 \pm 0,01$	4,4	250
		B	37b	19,5	57 ± 1	- ^a	- ^a	- ^a
		C	46b	19,8	49 ± 8	$1,40 \pm 0,02$	12	200
V	$1 \cdot C^F_6$	-	57	17,4	$0,42 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	0,03	6,8

Im Rahmen der weiteren Untersuchungen wurde keine Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von der molaren Konzentration gefunden. Dies wird auf die Verwendung von Lösungen oberhalb der CMC zurückgeführt, in welchen die Anzahl an freien, zur Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche verfügbaren Tensidmoleküle maximal ist und dessen Reduktion durch den Zerfall von Aggregaten kompensiert wird (Abb. 4-13 B).^[62] Bei einer „frischen“, unbesetzten Grenzfläche ($t = 0$) adsorbieren die Amphiphile mit maximaler Geschwindigkeit, wohingegen die Desorptionsrate minimal ist. Bei dem Einstellen des chemischen Gleichgewichts bildet sich eine Mizellen-freie Zone zwischen Gas-Flüssigkeits-Übergang und Flüssigphase aus. Bei der Diffusion in Richtung Grenzfläche zerfallen die nachdiffundierenden Aggregate und setzen weitere Amphiphile (Unimere) zur Adsorption an der Grenzfläche frei.

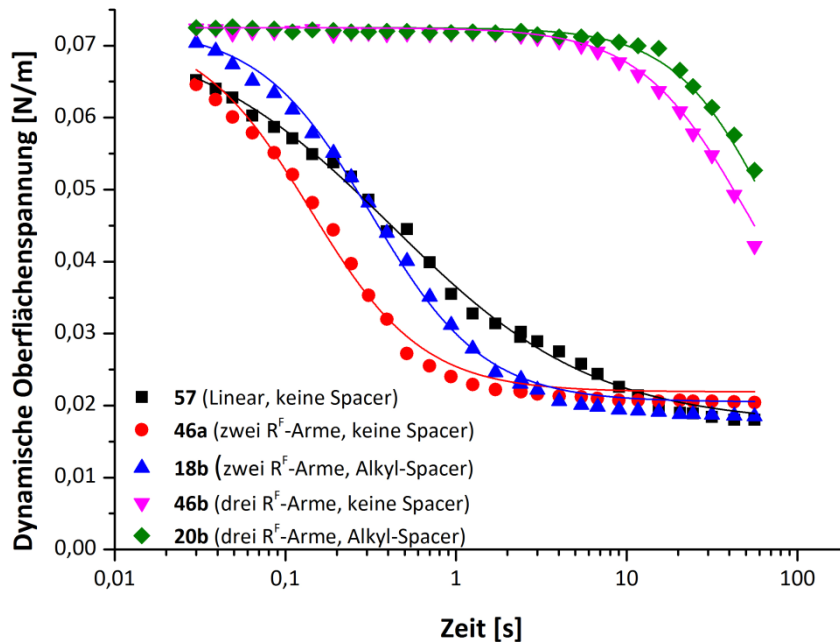


Abb. 4-12: DOM von Fluortensiden bei 1 g/L in Wasser: lineare Struktur ohne Spacer (**57**), zweiarmige hydrophobe Gruppe (**46a** mit bzw. **18b** ohne Spacer) sowie dreiarmige hydrophobe Gruppe (**46b** mit bzw. **20b** ohne Spacer).

Aus den Untersuchungen von Song et al. für nicht-fluoriertes α -Hydroxy- ω -tetradecylhexa(ethylenglycol) ging hervor, dass bei ausreichend hohen Konzentrationen der diffusive Transport von Mizellen (und Unimeren) aus der flüssigen Phase um ein Vielfaches schneller als der Zerfall der Aggregate abläuft, sodass die Adsorptionsrate oberhalb der CMC in guter Näherung ausschließlich von der Aggregatstabilität abhängt.^[62] Im Gegensatz dazu erfolgt bei Konzentrationen unterhalb der CMC der Transport der Amphiphile ausschließlich durch die Diffusion aus der Lösung in die Subphase, da hier keine Aggregate existieren (Abb. 4-13 A).^[63] Der Zustand wurde jedoch aufgrund der im Teilkapitel 4.2.1 angeführten Argumente nicht weiter untersucht, sondern vielmehr eine Charakterisierung unter vergleichbaren, hohen Gewichtskonzentrationen angestrebt.

Im Gegensatz zu den Abstandshaltergruppen in dem Molekül wirkte sich eine **längere R^F-Ketten** sehr stark auf die Dynamik der Amphiphile aus und kann durch den Vergleich der Sätze I, II und III in Tab. 4-7 nachvollzogen werden. So stiegen in der Reihenfolge **17b**, **18b** und **19b** die t^1 -Zeiten von 1 auf 70 auf 500 ms an, wenn R^F₂ durch R^F₃ und R^F₃OR^F₂ ersetzt wurde (Abb. 4-14).

Ebenfalls änderte sich die t^2 -Zeit um fast eine Größenordnung von ca. 1 s auf 250 bzw. 970 s. Dieser Trend äußerte sich unabhängig vom Tensidtyp.

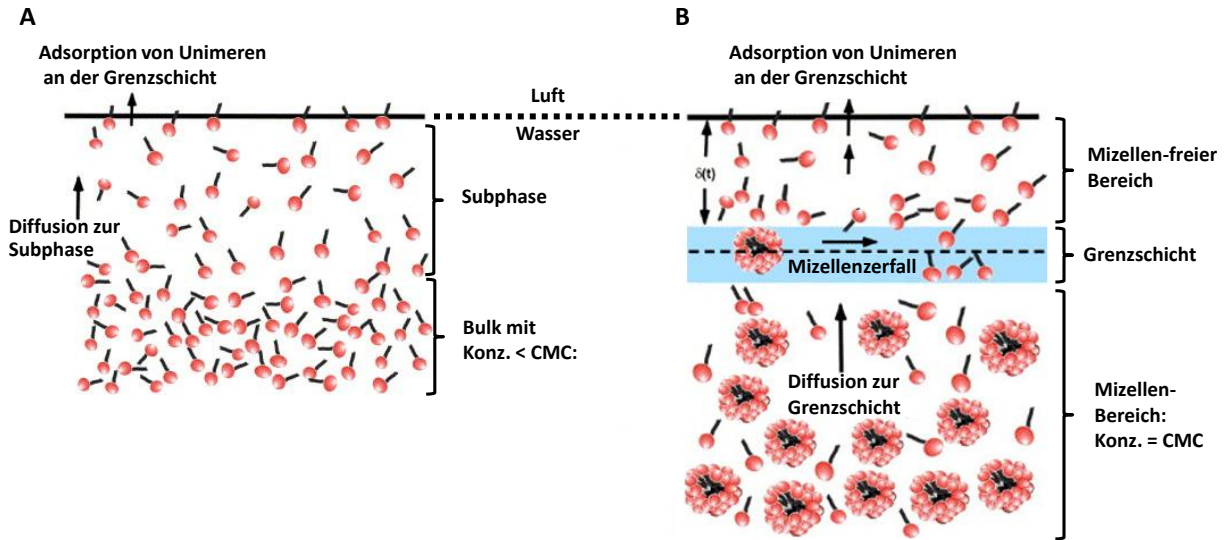


Abb. 4-13: Mechanismen der Tensidadsorption der unbesetzten Wasser-Luft für A) Konz. <math>< CMC</math> und B) Konz. $> CMC$; übersetzt aus Referenz.^[62]

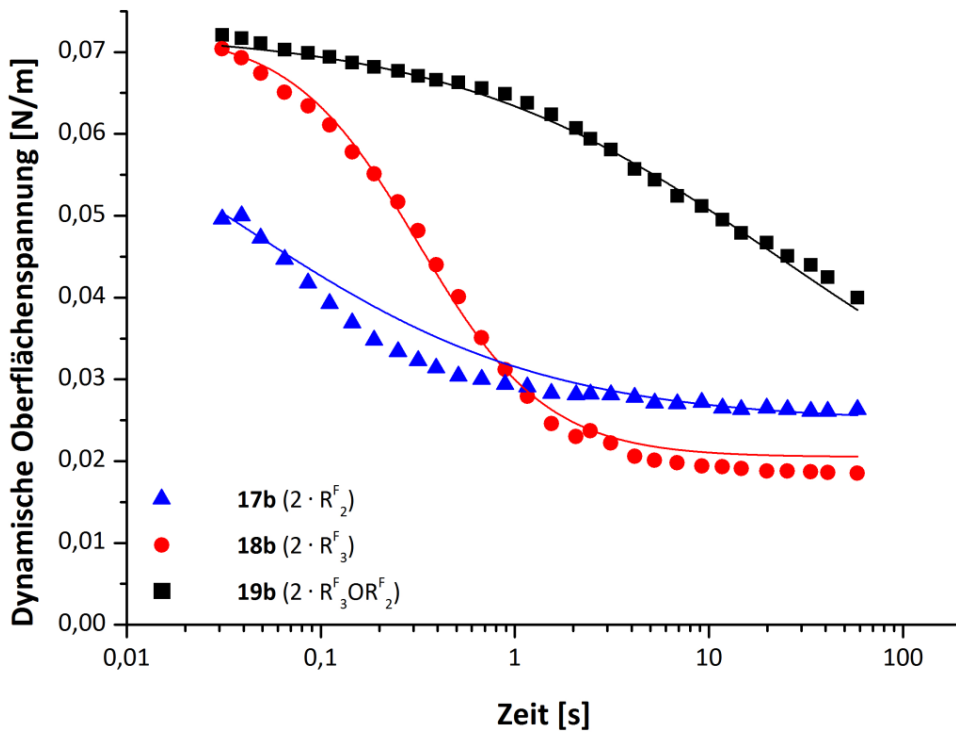


Abb. 4-14: DOM bei 1 g/L von Fluortensiden mit zwei hydrophoben Armen und ansteigender R^F -Länge: **17b** R_2^F , **18b** R_3^F und **19b** $R_3^F OR_2^F$.

Zusammenfassend ist in diesem Teilkapitel für die hydrophobe Gruppe festzuhalten, dass die R^F -Anzahl und deren Länge eine dominante Rolle bei der Beeinflussung der Adsorptionskinetik spielen, während Abstandshalter in der Architektur nahezu effektlos sind. Um ein vollständiges Bild zusammenzustellen, folgt im anschließenden Teilkapitel die Diskussion des hydrophilen Molekülteils.

4.2.3 Variation der hydrophilen Gruppe

Die Struktur des polaren Teils der Fluortenside bestimmt deren Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen, und für die Eigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht fand sich bereits eine starke Abhängigkeit der Oberflächenaktivität (Abschnitt 4.1.4). Die Kurvenverläufe der DOM sind in Abb. 4-18 und deren Analyse in Tab. 4-8 gezeigt. Sowohl für die polydispersen Derivate **20b** und **20c** als auch für die monodispersen **20f-h**, welche jeweils drei R^F_3 -Arme hatten, wurde das Erreichen des *Quasi*-Äquilibrium innerhalb von 60 s nicht beobachtet. Dennoch konnten die t^2 -Zeiten durch die Regressionskurven bis auf den Fall **20f** ermittelt werden.

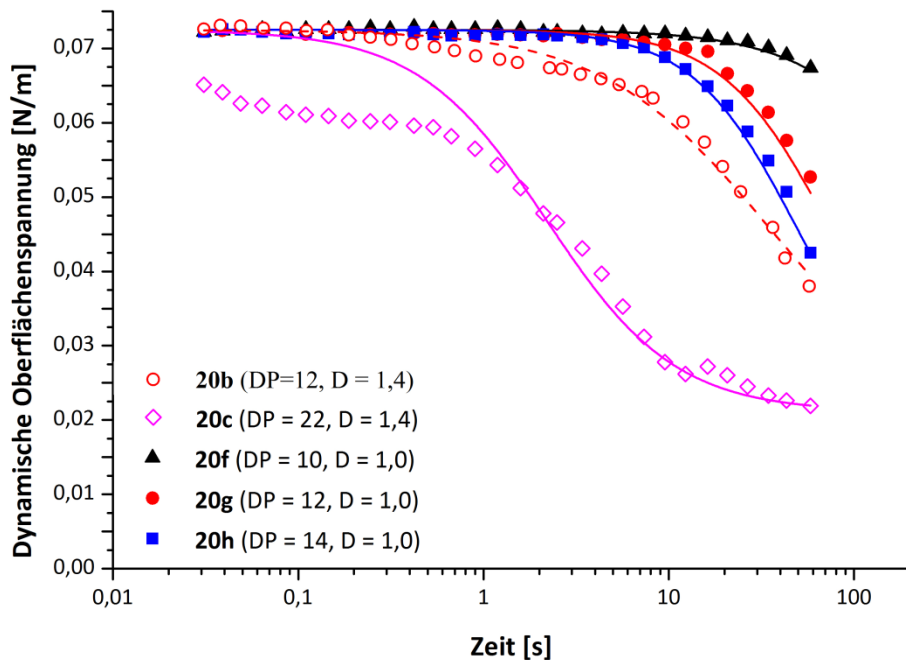


Abb. 4-15: DOM von $3 \cdot R^F_3$ -Fluortensiden mit hydrophilen Blöcken unterschiedlicher Länge und MGW.

Bei der Betrachtung der Resultate für **20f-h** fällt auf, dass der hydrophilere Bereich der Amphiphile die dynamischen Eigenschaften sehr stark beeinflusst. Die t^{50} -Zeit sinkt beim Hinzufügen von zwei bzw. vier hydrophilen Ethylenglykol-Wiederholungseinheiten von 330 s für **20f** um 80 % bzw. 85 % für **20g** und **20h** auf 70 bzw. 50 s. Gleiche Tendenzen zeichneten sich auch für polydisperse **20b** und **20c** mit 1,4 bzw. 1,1 ab.

Tab. 4-8: DOM-Ergebnisse der Variation des hydrophilen Molekülteils bei den verzweigten Fluortenside für $3 \cdot C^F_3$ und Typ A, ^a: 1,0; ^b: 1,0, ^c: Ermittlung unsicher.

Satz	Fluorierte Gruppe	Hydrophile Gruppe	Typ	Verb.	$\gamma_{E,min}$ [mN/m]	t^{50} [s]	n	t^1 [s]	t^2 [s]
XI	$3 \cdot C^F_3$	PEG ₁₂ ^{a)}	A	20b	19,5	35 ± 1	0,97 ± 0,01	4,4	250
		PEG ₂₂ ^{a)}		20c	21,1	2,2 ^{c)}	1,25 ^{c)}	0,44	11
		PEG ₁₀ ^{b)}	A	20f	20,2	330 ± 20	1,23 ± 0,1	- ^{c)}	- ^{c)}
		PEG ₁₂ ^{b)}		20g	20,2	73 ± 4	1,51 ± 0,04	20	270
		PEG ₁₄ ^{b)}		20h	19,8	48 ± 1	1,55 ± 0,02	13	170

Stellt man die monodisperse Verbindung **20g** mit dem polydispersem **20b** gegenüber, so verdeutlichen sich auch hier der **Effekt der MG** der Tenside. Die t^{50} -Zeit sank auf die Hälfte, wenn D von 1,0 auf 1,4 erhöht wurde. Dies wurde bereits anhand von Literatursagen, dass polydisperse Systeme stabilere Aggregate bilden, erwartet.^[39] Interessanterweise fand sich jedoch aus den t^2 -Zeiten, dass die Dauer bis zum Erreichen des *Quasi*-Äquilibrium mit etwa 250 s unverändert blieb. Dies war zunächst unerwartet. Im Rückbezug auf die Variation der PEG-Länge stellte sich aber heraus, dass die in der Mischung enthaltenen Amphiphile mit höherem DP_{PEG} bei Beginn der Messung (kleines Oberflächenalter) bevorzugt adsorbieren (Abb. 4-16 A). Deren erhöhte Verfügbarkeit als Unimere entsteht vermutlich durch die größere Hydrophilie bzw. Wasserlöslichkeit. Zurück bleiben die langsameren (kürzerkettigen) Tensidmoleküle, welche stabilere Aggregate bilden und wiederum erst nach und nach zur Grenzschicht diffundieren. Durch weiteren Zerfall werden die oberflächenaktiveren Spezies zur Verfügung gestellt, welche die schnellen Amphiphile von der Grenzfläche verdrängen bzw. ergänzen (Abb. 4-16 B).

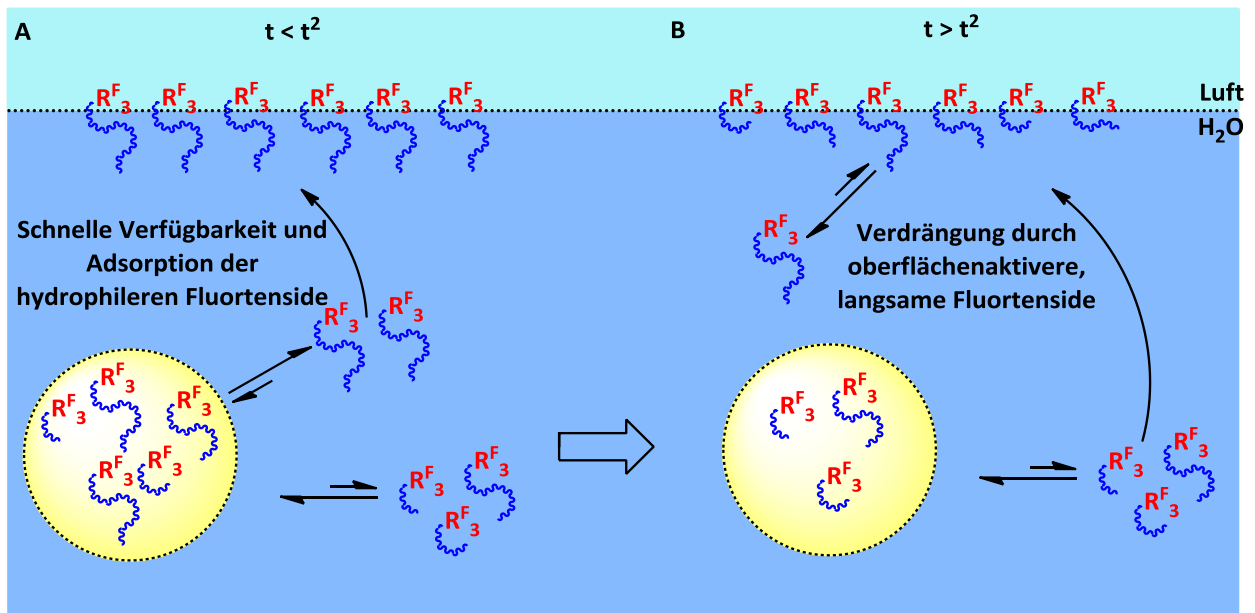


Abb. 4-16: Mechanismus der Adsorption von polydispersen Amphiphilen für $t < t^2$ und $t > t^2$: A) Verarmung der hydrophileren Tenside in den Aggregaten sowie Adsorption und B) Verdrängung dieser von der Grenzfläche.

Für die Untersuchung der **Variation an hydrophilen Armen** bei konstantem HLB-Wert wurden die Messungen für die monodispersen Fluortenside **20g**, **21** und **22** des Typs A herangezogen (Abb. 4-17). Die in Tab. 4-9 zusammengefassten Daten zeigen, dass **21** mit zwei hydrophilen Armen am schnellsten adsorbiert und das *Quasi*-Äquilibrium innerhalb von 50 s erreicht ist. Dahingegen brauchen die Strukturen mit nur einem und drei hydrophilen PEG-Gruppen das Fünf- bzw. Zweifache der Zeit. Ähnliches gilt für die Dauer der Induktionsphase (t^1).

Ursprünglich wurde für das Derivat **22** eine weiter gesteigerte Adsorptiongeschwindigkeit erwartet, da die kürzeren PEG-Ketten beim Aggregieren (oberhalb der CMC) weniger verschlaufen und sich durch die anspruchsvollere Sterik behindern. Daraufhin sollte sich die Verfügbarkeit der Unimere zur Adsorption erhöhen, was auch für Amphiphil **21** beobachtet wurde. Vermutlicherweise führte jedoch die sich reduzierende Hydrophilie der Tetra(ethylenglykol)- im Vergleich zu den Hexa(ethylenglykol)-Derivaten wieder zum Gegenteiligen, nämlich dem Verringern der Löslichkeit (vgl. SOM 4.1.4)^[42, 43]. Dies begründete sich jedoch durch die Zugänglichkeit der Wassermoleküle, die mit zunehmender Verzweigung abnimmt, ähnlich zur Hydratation von quervernetzten (verzweigten) Hydrogelen^[64, 65].

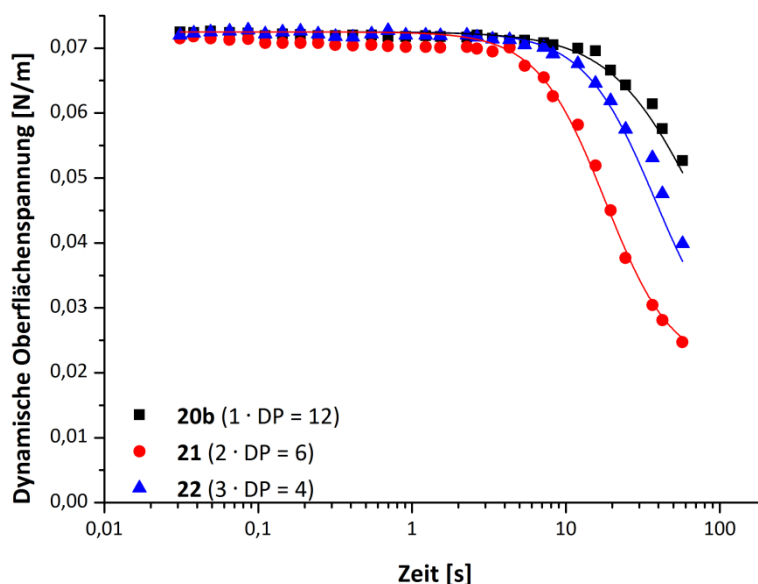


Abb. 4-17: DOM von monodispersen $3 \cdot R^F_3$ -Fluortensiden mit unterschiedlicher Anzahl an hydrophilen Armen

Tab. 4-9: DOM der Typ A-Fluortenside mit $3 \cdot R^F_3$ und unterschiedlicher Anzahl von monodispersen PEG-Ketten (1,0) mit $DP_{\text{gesamt}} = 12$.

Satz	Hydrophile Gruppe	Verb.	$\gamma_{E,\text{min}}$ [mN/m]	t^{50} [s]	n	t^1 [s]	t^2 [s]
XI	1 · PEG ₁₂	20g	20,2	73 ± 4	1,51 ± 0,04	20	270
	2 · PEG ₆	21	20,5	18 ± 1	1,97 ± 0,06	6,5	52
	3 · PEG ₄	22	20,8	38 ± 2	1,87 ± 0,08	14	105

Viel stärker war jedoch der Unterschied beim Vergleich von **hydrophilen Gruppen, PEG, 1-DOG und 1'-DOL, welche andere chemische Zusammensetzungen** aufweisen. Die Induktionsphase (t^1) verzehnfachte bzw. verfünzfachte sich beim Wechsel von dem PEG- auf das 1-DOG-Derivat bzw. auf das 1'-DOL-Derivat (Satz I in Tab. 4-10). Der Faktor zwischen aprotischem PEG und protischem 1'-DOL betrug innerhalb von Satz II sogar 50. Das in dieser Reihe oberflächenaktivste Amphiphil, **36**, erreichte die Quasi-Äquilibriumphase erst nach 27 s. Diese wichtige Entdeckung wird in dem folgenden Abschnitt wieder aufgegriffen.

Tab. 4-10: DOM der Typ B-Fluortenside für hydrophile Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, PEG, 1-Desoxygalactose (DOG) und 1'-Desoxylactose (DOL).

Satz	Hydrophile Gruppe	Fluorierte Gruppe	Verb.	$\gamma_{E,min}$ [mN/m]	t^{50} [s]	n	t^1 [s]	t^2 [s]
XV	PEG ₁₂ ^a		33b	23,6	0,05 ± 0,01	1,07 ± 0,01	0,006	0,3
	1' - DOG	2 · C ₂ ^F	33	20,8	0,16 ± 0,01	2,04 ± 0,01	0,06	0,3
	1' - DOL		34	21,1	0,32 ± 0,01	1,55 ± 0,02	0,09	1,2
XVI	PEG ₁₂ ^a		35b	20,3	0,32 ± 0,02	0,98 ± 0,01	0,04	2,4
	1' - DOL	2 · C ₃ ^F	36	18,8	7,3 ± 0,3	1,55 ± 0,05	2,0	27

4.3 Vergleich der kinetischen und statischen Einflüssen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Wie bereits im Fortschritt der Diskussion an einigen Stellen angemerkt, ist bei der beschriebenen Neuentwicklung der kurz-kettigen, verzweigten Fluortensidstrukturen eine Rückkopplung der physikochemischen Kenntnis des grenzflächenaktiven Verhaltens auf die Tensidsynthese nötig, um das für die jeweilige Anwendung geeignete Tensid zu finden. Aus den SOM- und DOM-Messungen zeigte sich, welche der Kandidaten in wässriger Lösung besonders oberflächenaktiv waren bzw. schnell zur Wasser-Luft-Grenzfläche diffundierten. Da dieses Wissen jedoch bei Antritt der experimentellen Entwicklungsarbeiten nicht zur Verfügung stand und für nachfolgende Arbeiten als wertvoller Erfahrungsschatz eingestuft wird, folgt hier die Gegenüberstellung der Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen sowohl für die kinetischen als auch die statischen Einflüsse.

Ein wichtiger Gesichtspunkt ist, dass ohne die bereits im Kapitel 3 beschriebenen synthetischen Methoden die Untersuchung der molekularen Architektur auf so vielfältige Art und Weise nicht möglich gewesen wäre. Zugegebenermaßen stellt dies einen ausschließlich experimentellen Ansatz dar, jedoch decken sich viele Effekte mit anderen Untersuchungen,

hauptsächlich solchen über Kohlenwasserstoff-basierte Tenside, die sich meist nur auf ein einzelnes Attribut der Architektur fokussieren^[17, 20, 23, 59, 66-72].

Über die Einflüsse von Spacern (1) im Molekül existieren viele Erfahrungen, meist im Zusammenhang mit nicht-fluorierten Gemini-Tensiden und SOM.^[3, 24, 43, 61, 72, 73] Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Abstandshaltergruppen zu leicht niedrigeren $\gamma_{E,min}$ -Werten führt, da sich die flexiblen Einheiten besser ausrichten und so das Packungsverhalten der R^F -Reste an der Grenzfläche verbessern. Diese Beobachtung wurde ebenfalls für anionische Fluortenside gemacht, wobei anstelle von unpolaren Gruppen polare Ethylenglykol-Spacer Verwendung fanden.^[74] Gleiches fand sich auch für Kohlenwasserstoff-Geminitenside.^[8, 73] Zwar sind die Unterschiede zwischen den Strukturklassen relativ geringfügig im Vergleich zu den folgenden Punkten, jedoch erklären sich durch die Steifigkeit z.B. der Phenyl-Verzweigungsgruppe in Typ C-Tensiden die höheren $\gamma_{E,min}$ -Werte (SOM). Die starre molekulare Architektur würde außerdem die schnellere Adsorptionskinetik dieser Klasse relativ zu den Typen A und B erklären, die weniger stabile Aggregate aufbauten, jedoch wird diese Vermutung nicht durch die CMC und A_{CMC} -Daten belegt.

Die Rolle der R^F -Länge (2) ist in der Literatur über den thermodynamisch äquilibrierten Zustand ausführlich untersucht worden,^[4] und die Beobachtungen im Rahmen dieser Arbeit stimmen damit überein. Es wurde erwiesen, dass längere R^F s zu, in ihrer Gesamtheit, hydrophoberen Amphiphilen führten, welche geordneter an den Wasser-Luft-Grenzflächen saßen und somit die niedrigeren SOS-Werten verursachten. Auf der anderen Seite gab es bisher keine Studien zu der Adsorptionskinetik von verzweigten Fluortensiden. Für den Fall von nicht-fluorierten Strukturen ist die Verlangsamung der dynamischen Eigenschaften mit längeren hydrophoben Gruppen zu beobachten und führte auf eine niedrigere durchschnittliche Diffusionskonstante^[74] (Summenparameter aus Unimeren und Aggregaten) zurück. Da hier der gleiche Effekt beobachtet wurde und die Analyse der Transportfaktoren im Rahmen der Untersuchungen nicht weiter erfolgte, ist für die verzweigten Strukturen allgemein zu schlussfolgern, dass die Löslichkeit der hydrophileren Fluortenside zum gesteigerten diffusiven Transport führte. In dem skizzierten Fall (kurzes R^F) liegt eine höhere Konzentration an Unimeren vor, welche zur Adsorption bereitstehen. Auf diese Weise lassen sich auch die großen

A_{CMC} - und CMC-Werte erklären, die auf eine weniger dichte Packung an der Oberfläche hindeuten. Des Weiteren lässt sich das Argument der Löslichkeit bzw. Hydrophilie sowohl auf die Anzahl der R^F -Arme (3) als auch die Größe der hydrophoben Gruppe (4) anwenden. Hydrophilere Amphiphile erreichen zwar eine weniger niedrige $\gamma_{E,min}$, jedoch äquilibrieren sie viel schneller.

Bei der Kombination der Aspekte 1 – 3, bestehend aus der Verkürzung der R^F -Kette auf CF_3 Erhöhung der hydrophoben Armanzahl sowie langen Platzhaltergruppen, fand sich ein für Fluortenside untypisches Verhalten mit einer geringen Oberflächenaktivität. Gleiches wurde auch für die polymeren fluorierten Amphiphile beobachtet, unabhängig davon, ob eine statistische, Gradient- oder Blockcopolymer-Architektur vorlag. An dieser Stelle bleibt jedoch anzumerken, dass mehr Verzweigungen einen größeren hydrophilen Molekülteil benötigen, um eine Wasserlöslichkeit zu erreichen.

Bereits von anderen Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Polydispersität (5) von Substanzen stark auf die Verbesserung der statischen und dynamischen Oberflächenaktivitäten auswirkt^[39, 75] und bspw. eine dichtere Packung an Grenzflächen begünstigt.^[75] Die Steigerung der Adsorptionskinetik von poly- gegenüber der monodispersen Fluortensiden im Fall von **20b** und **20g** kann der geringeren Aggregatstabilität für uneinheitlichere Verteilungen zugeordnet werden.^[39] Obwohl die streng monodispersen Substanzen eine detaillierte Untersuchung der Effekte der Hydrophilie ermöglichten, zeigten polydisperse Derivate sowohl bei den dynamischen Eigenschaften als auch unter äquilibrierten Bedingungen die günstigeren Eigenschaften, d.h. niedrigere $\gamma_{E,min}$ -Werte und schnelle Adsorption.

Während das Verhalten für die vorher genannten Fluortenside durch die HLB-Methodik (abgeleitet von *hydrophilic-lipophilic balance*)^[76] erklärt werden konnte, bedeutete dies jedoch nicht, dass sich Moleküle mit gleichem HLB auch gleich verhielten. Solche Beobachtungen entstanden bei den Strukturen mit mehrarmigen hydrophilen Gruppen (6). Die Oberflächenaktivität der linearen und der verzweigten Tenside sind nahezu gleich (wenn auch $\gamma_{E,min}$ mit deren Anzahl leicht ansteigt), wohingegen die Adsorption für die Bis- und Tris(PEG)-Derivate schneller als die der Mono(PEG)-Verbindung abläuft. Daher stellt die Anzahl der

lösungsvermittelnden Gruppen ein Parameter dar um (fast) ausschließlich die Adsorptionskinetik zu variieren.

Die Verwendung von hydrophilen Gruppen mit einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung (7) hat verständlicherweise eine große Auswirkung auf beide Eigenschaften. Im Fall von PEG, 1-DOG und 1'-DOL begründet sich der Unterschied in der Stärke der Wechselwirkung mit ihrer wässrigen Umgebung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Zwar haben Zuckerfluortenside durch die Wechselwirkung mit den Wassermolekülen an der Grenzfläche eine niedrigere $\gamma_{E,min}$, aber der Zusammenhalt in den Aggregaten untereinander ist höher als die der PEG-Derivate, und somit können diese langsamer zur Adsorption zur Verfügung gestellt werden: die Adsorption der Tenside verzögert sich. Obwohl dies eine sehr spezifische Modifikation darstellt, ist sie vor dem Hintergrund der ökologischen Effekte von Fluortensiden eine besonders wichtige, denn Zuckerderivate zeigen im Allgemeinen eine niedrige Toxizität und gute Abbaubarkeit in der Umwelt,^[77] was bei dem Zulassungsverfahren von LDPs nach EU- oder US-Recht in der Gefährdungsbeurteilung von neuen Fluortensidkandidaten gründliche Berücksichtigung findet.^[78, 79]

4.4 Zusammenfassung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Die folgende Zusammenfassung der Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen ist in Teilen in guter Übereinstimmung mit der etablierten Literatur zu Kohlenwasserstoff-Tensiden^[80] und stellt eine Basis für das Hervorsagen der oberflächenaktiven Eigenschaften (Vgl. 1.1.1 für Effizienz und Effektivität) von verzweigten Fluortensiden in wässriger Umgebung dar, die keine bedenklichen Effekte auf die Natur ausüben, wie es die zu ersetzenden LPD bis zu ihrem Verbot getan haben.^[81]

1. Spacer verbessern die Oberflächenaktivität der Fluortenside marginal und haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf deren Adsorptionskinetik.
2. Längere R^F -Ketten erhöhen die Effektivität, aber führen zu einer langsameren Äquilibrierung der Systeme. R^F_1 -Gruppen eignen sich nicht für oberflächenaktive Fluortenside.

3. Analog dazu steigert eine größere Anzahl von R^F-Gruppen im hydrophoben Molekülteil die Oberflächenaktivität und Effektivität, reduziert aber gleichzeitig die Adsorptionsrate. Polymere Fluortenside mit vielen R^Fs haben jedoch keine große Oberflächenaktivität.
4. Dahingegen führen hydrophilere Gruppen zur schnellen Adsorption, aber limitieren die Effizienz durch den Platzbedarf der lösungsvermittelnden Gruppen, d.h. $\gamma_{E,min}$ ist höher.
5. Polydisperse Fluortenside sind effektiver im Reduzieren der SOS und stellen zudem schneller Unimere durch den vereinfachten Aggregatzerfall zur Verfügung als die monodispersen. Davon bleibt jedoch das Erreichen des Quasi-Äquilibrium unverändert.
6. Größere Anzahl an hydrophilen Ketten in einem Molekül reduziert die Effektivität der Fluortenside leicht (d.h. $\gamma_{E,min}$ wird bei niedrigeren Konzentrationen erreicht), bieten jedoch den Vorteil, die Adsorptionskinetik zu beschleunigen.
7. Die Wahl der hydrophoben Gruppen beeinträchtigt die Eigenschaften sehr stark. Solche lösungsvermittelnden Molekülteile, die stark mit ihrer Umgebung wechselwirken, wie Saccharide durch Wasserstoffbrückenbindungen, erhöhen auf der einen Seite die Effizienz, indem sie Kohäsion von Wasser an der Grenzfläche unterdrücken und machen die Tenside auf der anderen Seite langsamer, da sie auch die Wechselwirkung dieser untereinander ebenfalls steigert.

4.5 Literatur

- [1] A. Mohamed, M. Sagisaka, M. Hollamby, S. E. Rogers, R. K. Heenan, R. Dyer, J. Eastoe, *Langmuir* **2012**, *28*, 6299.
- [2] P. Müller, E. Weber, C. Helbig, H. Baldauf, *J. Surfact. Deterg.* **2001**, *4*, 407.
- [3] D.-Y. Zhu, F. Cheng, Y. Chen, S.-C. Jiang, *Colloids Surf., A* **2012**, *397*, 1.
- [4] J. Eastoe, A. Paul, A. Rankin, R. Wat, J. Penfold, J. R. P. Webster, *Langmuir* **2001**, *17*, 7873.
- [5] J. Eastoe, S. E. Rogers, L. J. Martin, A. Paul, F. Guittard, E. Guittard, R. K. Heenan, J. R. P. Webster, *Langmuir* **2006**, *22*, 2034.
- [6] A. Dramé, E. Taffin de Givenchy, S. Y. Dieng, S. Amigoni, M. Oumar, A. Diouf, T. Darmanin, F. Guittard, *Langmuir* **2013**, *29*, 14815.
- [7] J. Schwartz, *J. Coat. Technol.* **1992**, *64*, 65.
- [8] J. A. Howarter, K. L. Genson, J. P. Youngblood, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2022.
- [9] D. O. Shah, "*Micelles, Microemulsions and Monolayers*", Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [10] D. E. Hirt, R. K. Prud'Homme, B. Miller, L. Rebenfeld, *Colloids Surf.* **1990**, *44*, 101.

- [11] C. Taylor, K.V. Schubert, R.D. Koehler "Reduction of Surface Tension" US Patent 6506806 B2 (2003).
- [12] S. H. Stelzig, C. Menneking, M. S. Hoffmann, K. Eisele, S. Barcikowski, M. Klapper, K. Müllen, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 662.
- [13] K. Szymczyk, B. Janczuk, *Langmuir* **2007**, *23*, 4972.
- [14] T. Fromel, T. P. Knepper, *Chemosphere* **2010**, *80*, 1387.
- [15] T. Frömel, "Biotransformation, trace analysis and effects of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances", Dissertation TU Berlin, 2012.
- [16] F. Han, Y.-y. Deng, Y.-w. Zhou, B.-c. Xu, *J. Surf. Deterg.* **2012**, *15*, 123.
- [17] N. Patel, M. Marlow, M. J. Lawrence, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *258*, 345.
- [18] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344.
- [19] M. Chaplin, *Water Journal* **2009**, *1*, 1.
- [20] K. Esumi, M. Ueno, "Structure-Performance Relationships in Surfactants", Taylor & Francis, New York, 2003.
- [21] T. H. V. Ngo, C. Damas, R. Naejus, R. Coudert, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *400*, 59.
- [22] B. C. Stephenson, K. J. Beers, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19393.
- [23] K. Matsuoka, N. Chiba, T. Yoshimura, E. Takeuchi, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 624.
- [24] P. A. R. Pires, O. A. El Seoud, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 474.
- [25] T. Asakawa, K. Ishikawa, S. Miyagishi, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 365.
- [26] L. E. Kiss, I. Kövesdi, J. Rábai, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *108*, 95.
- [27] T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- [28] W. Y. Chen, M. Y. Hsu, C. W. Tsai, Y. Chang, R. C. Ruaan, W. H. Kao, E. W. Huang, H. Y. Chuan, *Langmuir* **2013**, *29*, 4259.
- [29] J. Eastoe, "Surfactant Aggregation and Adsorption at Interfaces", in *Colloid Science*, Blackwell Publishing, Oxford, 2009, S. 50.
- [30] D. J. Adams, J. A. Bennett, D. J. Cole-Hamilton, E. G. Hope, J. Hopewell, J. Kight, P. Pogorzelec, A. M. Stuart, *Dalton T* **2005**, 3862.
- [31] W. Eltringham, O. J. Catchpole, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1095.
- [32] N. Wang, B. Szostek, R. C. Buck, P. W. Folsom, L. M. Sulecki, J. T. Gannon, *Chemosphere* **2009**, *75*, 1089.
- [33] K. Khougaz, Z. Gao, A. Eisenberg, *Langmuir* **1997**, *13*, 623.
- [34] K. Khougaz, I. Astafieva, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7135.
- [35] A. Desjardins, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5779.
- [36] A. Desjardins, T. G. M. Van de Ven, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2412.
- [37] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, "Dispersionen und Emulsionen", Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997.
- [38] B. Charleux, M. J. Monteiro, H. Heuts, "Living Radical Polymerisation in Emulsion and Miniemulsion", in *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2013, S. 105.
- [39] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95.
- [40] F. Schwager, "Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite" Dissertation Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2009.
- [41] V. Verdinelli, P. V. Messina, P. C. Schulz, B. Vuano, *Colloids Surf., A* **2008**, *316*, 131.

- [42] R. Aveyard, D. A. Haydon, "An Introduction to the Principles of Surface Chemistry", Cambridge University Press, Oxford, 1973.
- [43] A. Laschewsky, *Colloid. Polym. Sci.* **1991**, 269, 785.
- [44] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 426.
- [45] L. K. Ista, G. P. López, *Langmuir* **2012**, 28, 12844.
- [46] R. L. C. Wang, J. H. Kreuzer, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3613.
- [47] V. Emmanouil, M. El Ghoul, C. Andre-Barres, B. Guidetti, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *Langmuir* **1998**, 14, 5389.
- [48] S. Abouhilale, J. Greiner, J. Riess, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 1.
- [49] R. Aggarwal, V. Kumar, A. Bansal, D. Sanz, R. M. Claramunt, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 140, 31.
- [50] D. Perry, "Silicone Surface Active Agents", in *Additives in water-borne coatings*, G. Davison and B. Lane, Editor(en), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003, S. 80.
- [51] G. M. Mrevlishvili, *Thermochim. Acta* **1998**, 308, 49.
- [52] K. N. Kirschner, R. J. Woods, *PNAS* **2001**, 98, 10541.
- [53] S. J. Suresh, V. M. Naik, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9727.
- [54] K. Holmberg, "Handbook of applied surface and colloid chemistry", John Wiley, New York, 2001.
- [55] X. Y. Hua, M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 124, 652.
- [56] M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4225.
- [57] K. Du, C. R. Knutson, E. Glogowski, K. D. McCarthy, R. Shenhar, V. M. Rotello, M. T. Tuominen, T. Emrick, T. P. Russell, A. D. Dinsmore, *Small* **2009**, 5, 1974.
- [58] H. Diamant, G. Ariel, D. Andelman, *Colloids Surf., A* **2001**, 183, 259.
- [59] D. P. Acharya, J. M. Gutiérrez, K. Aramaki, K.-i. Aratani, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 236.
- [60] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, "CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013", CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [61] S. B. Gotmukle, S. S. Bhagwat, *J. Surf. Deterg.* **2013**, 16, 63.
- [62] Q. Song, A. Couzis, P. Somasundaran, C. Maldarelli, *Colloids Surf., A* **2006**, 282–283, 162.
- [63] S.-Y. Lin, Y.-C. Lee, M.-J. Shao, C.-T. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 244, 372.
- [64] L. Ren, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, *Biomaterials* **2002**, 23, 4765.
- [65] Y. Hou, C. A. Schoener, K. R. Regan, D. Munoz-Pinto, M. S. Hahn, M. A. Grunlan, *Biomacromolecules* **2010**, 11, 648.
- [66] M. Sagisaka, A. Ito, Y. Kondo, N. Yoshino, K. O. Kwon, H. Sakai, M. Abe, *Colloids Surf., A* **2001**, 183, 749.
- [67] N. Anoune, M. Nouriri, Y. Berrah, J.-Y. Gouvrit, P. Lanteri, *J. Surf. Deterg.* **2002**, 5, 45.
- [68] C. M. Kausch, J. E. Leising, R. E. Medsker, V. M. Russell, R. R. Thomas, A. A. Malik, *Langmuir* **2002**, 18, 5933.
- [69] M. Pabon, J. M. Corpart, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 149.
- [70] C. M. Kausch, Y. Kim, V. M. Russell, R. E. Medsker, R. R. Thomas, *Langmuir* **2003**, 19, 7182.
- [71] N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, *Langmuir* **2004**, 20, 8496.
- [72] M. J. Rosen, L. D. Song, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 179, 261.

- [73] S. Zhu, L. Liu, F. Cheng, *J. Surf. Deterg.* **2011**, *14*, 221.
- [74] V. M. Sadtler, F. Giulieri, M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1952.
- [75] O. Terreau, C. Bartels, A. Eisenberg, *Langmuir* **2004**, *20*, 637.
- [76] Y. Yoo, H. W. Shin, B. G. Nam, *Macromol. Res.* **2003**, *11*, 283.
- [77] D. Balzer, H. Luders, "Nonionic Surfactants, Alkyl Polyglycosides, Surfactant Science Series", Marcel Dekker, New York, 2000.
- [78] T. Hartung, C. Rovida, *Nature* **2009**, *460*, 1080.
- [79] B. L. Johnson, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2009**, *15*, 214.
- [80] M. In, R. Zana, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2007**, *28*, 143.
- [81] R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury, S. P. J. van Leeuwen, *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2011**, *7*, 513.

4.6 Übersicht der hergestellten Fluortenside

Abb. 4-18 gibt eine Übersicht über die in Kapitel 4 charakterisierten Fluortenside.

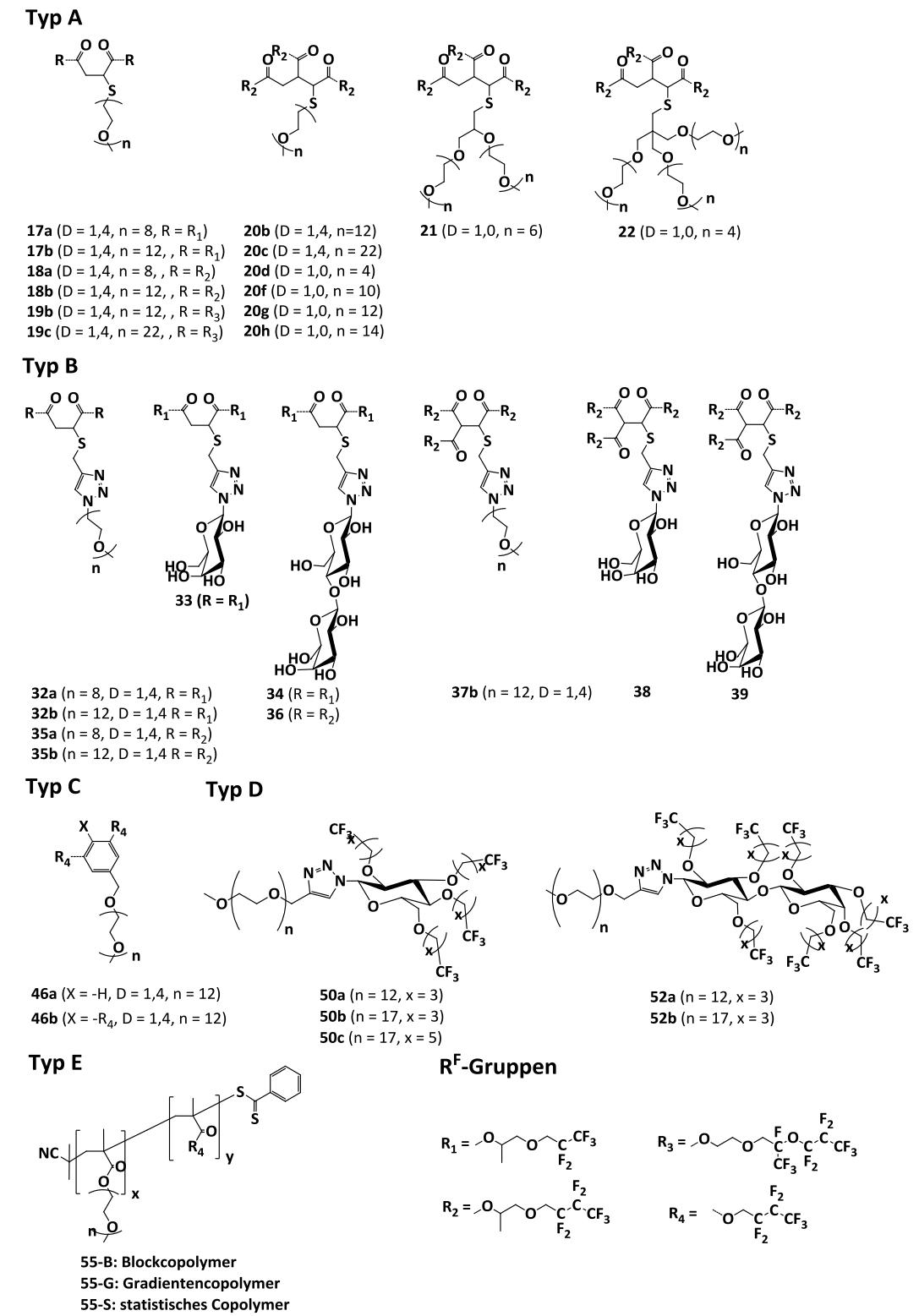


Abb. 4-18: Übersicht über die untersuchten fluorierten Tenside.

5 Emulsionspolymerisation von Isobutylen

5.1 Allgemeines und Einführung

In der chemischen Industrie spielen heterogene Polymerisationen, v.a. radikalische Kettenwachstumsreaktionen, die auf Emulsionen basieren, eine große Rolle.^[1] Unter diesen Bedingungen ist es bspw. möglich, (Meth-) Acrylsäure, deren Ester, Butadien, Vinylacetat und Styrol zu den entsprechenden Polymeren umzusetzen. Die Vorteile dieser Reaktionsführung liegen in dem guten Abtransport der Reaktionswärme über die kontinuierliche, meist wässrige Phase, der dadurch besseren Temperaturkontrolle in dem Reaktor und die Reduzierung von Ablagerungen. Zudem kann die Polymerdispersionen direkt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden, z.B. als Dispersionsfarbe.^[2] Einen weiteren wichtigen Punkt der Emulsionen stellt die Zugänglichkeit von (organischen) Polymernanopartikeln dar, welche durch ihr großes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis besondere Eigenschaften mit sich bringen und u.a. als Beschichtungsmaterialien, funktionale Zusatzstoffe in Kunststoffkompositen oder in der Kosmetik zum Einsatz kommen.^[2]

Die klassische wässrige Emulsionspolymerisation ist jedoch bezgl. der verwendeten Komponenten und Reaktionen limitiert. Die kürzlich entwickelte nicht-wässrige Emulsionspolymerisation erlaubt hingegen die Durchführung von wassersensitiven Polymerisationen unter heterophasigen Bedingungen.^[2] Hierbei werden zwei organische, nicht-mischbare, aprotische Lösungsmittel verwendet. Wie bei der wasserbasierten Emulsion zuvor wird ein Polaritätsunterschied beider Phasen benötigt sowie eine amphiphile Substanz, welche die Grenzflächenspannung herabsetzt. Laut *Cameron* und *Sherrington* eignen sich jedoch niedermolekulare Tenside nur bedingt für die Stabilisierung dieser Grenzfläche.^[3] Aus den genannten Untersuchungen lässt sich allerdings weitergehend ableiten, dass polymere Emulgatoren für die sterische Abschirmung der erzeugten Emulsionströpfchen vorteilig sind, da sie die Emulsionsalterung durch Koaleszenz unterdrücken.

In den Arbeiten von *Müller et al.* erfolgte unter Verwendung eines Poly(isopren-*b*-methylmethacrylat)-Emulgators erstmals die Untersuchung der Reaktionen wie Polyaddition mit

Isocyanaten^[4], die Polykondensation mit Säurechloriden^[5] oder katalytischen Polymerisationen^[6], welche mindestens eine wassersensitive Monomer- bzw. Katalysatorkomponente aufwies. Dieses Vorgehen führte in einem einstufigen Syntheseprozess zu Poly(urethan)-, Poly(ester)- und Poly(acetylen)-Nanopartikeln. *Haschick* erweiterte das Konzept mit der ebenfalls sensitiven ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP)^[7] sowie die Kombinationen davon zur Erzeugung von Kern-Schale Morphologien^[8]. Zudem wurde die Synthese von Poly(L-lactid)-Nanopartikeln mit elektronenreichen Carbenen^[9] in nicht-wässrigen Emulsionen und dessen Eignung als biokompatibles Wirkstofftransportsystem^[10] von *Dorresteyn et al.* kürzlich berichtet.

Während in der angeführten Auswahl an Beispielen jeweils Lösungsmittel und Emulgatoren verwendet wurden, die nicht-fluoriert waren, erwies sich die Öl-in-Perfluoralkan-Emulsion sogar als geeignet, Metallocen-katalysierte Polyolefinsynthesen durchzuführen.^[11, 12] Das Schema in Abb. 5-1 zeigt das Vorgehen für diesen speziellen Fall: das Dispergieren eines amphiphilen, fluorierten Blockcopolymers in der kontinuierlichen, fluorierten Phase (Perfluormethylcyclohexan) führt zur Mizellbildung. Es folgt das Einkondensieren von Propylen-Monomer unter Ausbildung der Emulsion. Mit dem Hinzufügen des aktivierten Metallocens startet die Umsetzung zum Poly(olefin) hin zu Poly(propylen)-Nanopartikeln.

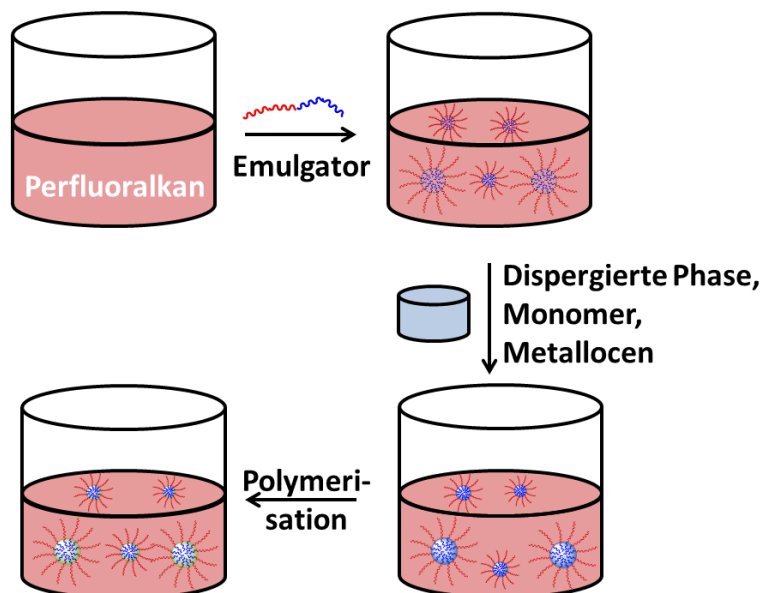


Abb. 5-1: Herstellung einer Polyolefin-Dispersion mit nicht-wässriger, fluorierter Emulsion (das Monomer, Propylen, dient hier als dispergierte Phase).

Ein weiteres Polymer aus der Klasse der Polyolefine stellt Poly(isobutylen) (PIB) dar, welches je nach Molekulargewicht z.B. als Viskositätsmodifizierer bei Schmiermitteln, Ölen und Treibstoffen oder als Binder in Kaugummi, Sprengstoffen und Adhesivklebern zum Einsatz kommt.^[13] Zuerst wurde PIB von *Otto* und *Müller* im Jahr 1931 patentiert^[14] und seitdem von der BASF großtechnisch produziert. Daneben stellte der bei *Standard and Oil* entwickelte Prozess zur Copolymerisation von Isobutylen (IB) und Isopren einen maßgeblichen Fortschritt dar, denn das resultierende ungesättigte Copolymer ersetzt seitdem natürlichen Kautschuk.^[15] Derzeit beträgt die weltweite Jahresproduktion an PIB-Derivaten 10^9 kg.^[16]

Die Eigenschaften von PIB werden von *Kunal et al.* in der Summe als „höchst ungewöhnlich“ beschrieben^[17] und stellen sich in der Tat als einzigartig heraus: im Vergleich zu den anderen kohlenwasserstoffbasierten Polymeren hat PIB eine der niedrigsten Glasübergangstemperaturen, ($T_g < -60$ °C) und keinen Schmelzpunkt, d.h. es liegt vollständig amorph vor.^[18, 19] Durch das gesättigte Rückgrat widersteht PIB chemisch aggressiven Stoffen wie Säuren, Basen, Halogenen und sogar UV-Strahlung.^[13] Dazu kommen noch andere ausgeprägte Barriereigenschaften wie ein niedriger Koeffizient der Gaspermeabilität ($2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s für O₂)^[20] und ebenfalls eine minimale elektrische Leitfähigkeit ($< 10^{-14}$ S/cm)^[21] sowie Biokompatibilität^[22] und das niedrige Reptationsmolekulargewicht (9000 g/mol)^[23, 24]. Neben der Metallocen-katalysierten Polymerisation von Isobutylen (IB)^[25] stellt die carbo-kationische Route die gängigste präparative Methode dar.^[26, 27]

Typischerweise erfolgt die Initiierung der Polymerisation in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln mit *Brønsted*- oder *Lewis*-Säuren wie H₃PO₄, AlCl₃ oder TiCl₄, und geringen (Rest-) Mengen an protischen Substanzen wie Alkoholen oder Wasser.^[28] Die entstehenden Carbeniumionen reagieren als sehr starke Elektrophile schnell mit den Alkenen (IB) in der Lösung.^[29] Die Kettenwachstumsrate (k_p) in der carbo-kationischen Polymerisation liegt typischerweise bei $10^{5\pm 1}$ L/(mol·s) bei 20 °C.^[30] Unter der Annahme, dass [Carbeniumion] = 1 mmol/L und [Monomer] = 1 mol/L, wird entsprechend der Formel $t_{0,5} = \ln 2 / (k_p \cdot [IB])$ die Hälfte an Monomer innerhalb von 0,01 s umgesetzt.^[30] Da in dieser kurzen Zeit mehr Reaktionswärme freigesetzt wird (ca. -50 kJ/mol für IB^[31]) als dem Reaktionssystem entzogen werden kann, kommt es in der Folge zu unkontrollierten

Nebenreaktionen wie Eliminierungsreaktionen. Bei der kationischen Polymerisation von IB hängt der Logarithmus des erzielten Molekulargewichts umgekehrt proportional mit der Reaktionstemperatur zusammen.^[17] Demzufolge wird niedermolekulares PIB ($M_n < 5000$ g/mol) bei -10 °C synthetisiert. Hingegen muss für das Erreichen von hochmolekularem PIB (hmPIB, $M_n < 10^5$ g/mol) die Polymerisationslösung auf Temperaturen von -80 bis -100 °C gekühlt werden.^[28]

Mit dem Ziel, die IB Polymerisation besser zu kontrollieren, forschte die Gruppe um *Kenndey* ab den 1980ern auf dem Gebiet der carbo-kationischen Polymerisation und machte u.a. definierte Molekulargewichte, enge MGW und Telechele von PIB zugänglich.^[32] Für den hervorgehenden Initiator-Transfer-Agenz-Ansatz (Inifer) wurde der Anspruch einer kontrollierten kationischen Polymerisation erhoben. Analog zur KRP beruht dieser auf der reversiblen Deaktivierung der wachsenden (kationischen) Polymerketten, jedoch können Kettenübertragungs- und Umlagerungsreaktionen meist nicht vollständig vermieden werden^[33].

In dem in Abb. 5-2 skizzierten Beispiel erfolgt die Initiierung durch Aktivierung von Cumylchlorid (CumCl) mit $TiCl_4$, gefolgt von Kettenwachstum mittels Addition an IB (Propagation). Die Kettenübertragungsreaktionen zum Inifer führen zu einer vorübergehend deaktivierten Polymerkette und dem Wachstumsbeginn einer neuen. Zusätzlich kann auch die reversible Terminierung der propagierenden Spezies mit dem Gegenion $Ti_2Cl_9^-$ unter Rückgewinnung des Katalysators auftreten. Die Konzentration an Carbeniumionen liegt typischerweise zwischen 10^{-7} und 10^{-9} mol/L und deren durchschnittliche Lebensdauer zwischen 1 min und 3 h.^[30] Beim Abbruch der Polymerisation, z.B. durch Fällung von PIB in MeOH und der raschen Zersetzung der *Lewis*-Säure, liegt ein Großteil der Endgruppen als Cl-terminierte Spezies vor. Durch Nebenreaktionen während der Polymerisation oder thermische Zersetzung/Behandlung der deaktivierten Spezies im Anschluss kommt es zur Eliminierung von HCl unter Ausbildung von *endo*- und *exo*-Doppelbindungen.^[34] Einhergehend mit dieser Entwicklung war es im Folgenden möglich, PIB in definierte Architekturen wie Block-, Stern- oder Kammcopolymere einzufügen.^[35-37]

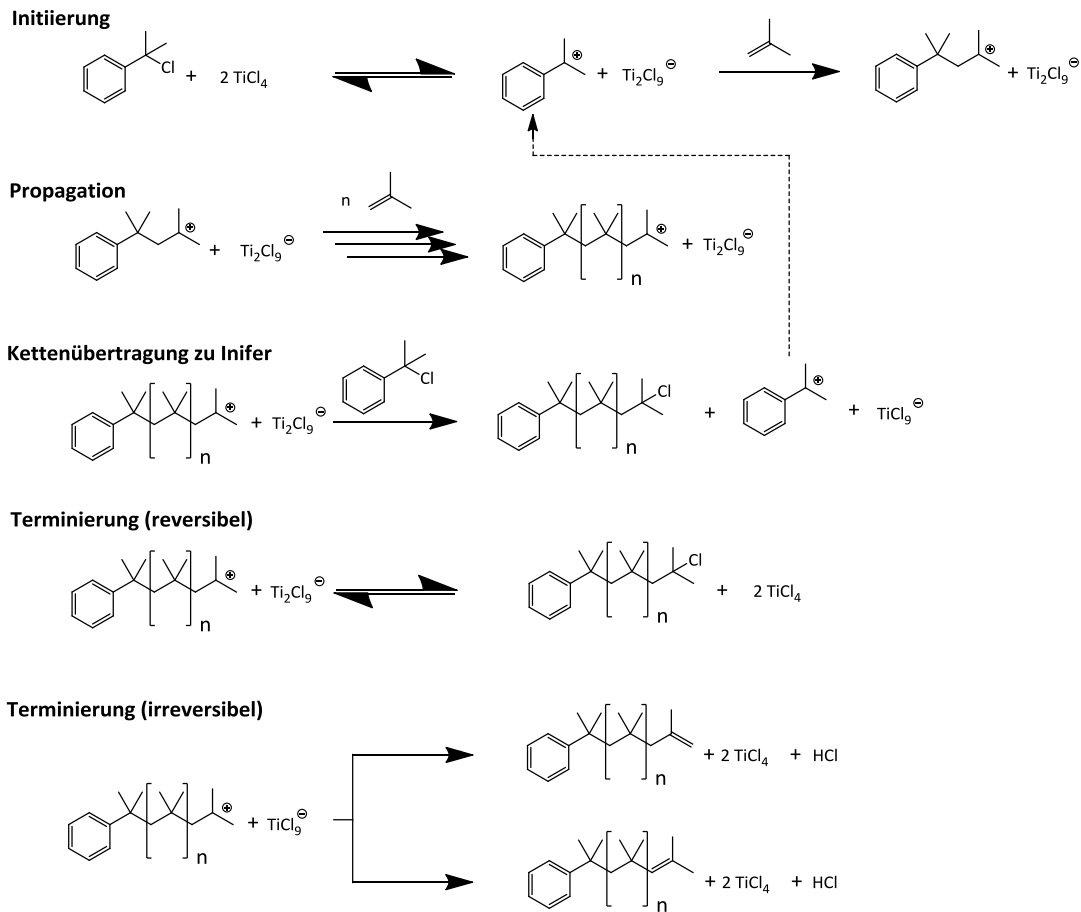


Abb. 5-2: Inifer-kontrollierte kationische Polymerisation von IB mit Cumylchlorid/ TiCl_4 Katalysatorsystem.

Bisher wurde die heterophasige Synthese von PIB ausschließlich in einer wässrigen Emulsion durchgeführt, jedoch benötigte die kontinuierliche Wasserphase eine konzentrierte Elektrolytlösung, um die tiefen Polymerisationstemperaturen zu erreichen.^[38-40] Diese Experimente zeichneten sich jedoch durch die Verwendung von synthetisch aufwändigen Borat-Katalysatoren aus. Die Zugabe von jeglichen oberflächenaktiven Substanzen, vermutlich zur Generierung einer Emulsion, führte zu verschwindend geringen Umsätzen durch die irreversible Terminierungsreaktion mit Wasser in den Tropfen.^[38] Im Vergleich zu der synthetischen Vielfalt der IB-Polymerisation ist die heterogene Variante zur Darstellung von PIB-Nanopartikeln bisher nicht untersucht.

Im Gegensatz zu den wässrigen Systemen haben Perfluoralkane als kontinuierliche Phase den Vorteil eines niedrigen Schmelzpunkts. Daher kann z.B. *n*-Perfluorhexan (PFH), das bei

-95 °C schmilzt, ohne weitere Additive eingesetzt werden. Analog dazu schlugen *Bachman et al.* bereits 1949 die Verwendung einer fluorierten Emulsion vor, jedoch war es den Autoren nicht möglich, einen geeigneten Emulgator für deren Stabilisierung zu finden, und nutzten dahingegen starke Scherkräfte durch Rühren, um die Tröpfchenoberfläche zu erhöhen.^[41] Andernfalls „trat sofortige Koagulation auf, welche das Rühren behinderte; das resultierende Polymer hatte ein niedriges Molekulargewicht und unzureichende physikalische Eigenschaften“ (frei übersetztes Zitat von Referenz).^[41]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde davon ausgegangen, dass die bereits eingangs beschriebenen, nicht-wässrigen Emulsionen das Potential haben, die Inkompatibilität der bisherigen biphasigen Systeme zu überwinden. Da die Metallocen-katalysierte Polymerisation bereits für ein Toluol-in-Perfluoralkan-System etabliert wurde, stellte dies den Ausgangspunkt zu Untersuchungen dar. Ausgehend davon wurde vor Beginn der experimentellen Arbeiten ein geeigneter Emulgator konzipiert und anschließend synthetisiert (5.2). Nach Begutachtung der emulgierenden Eigenschaften schließen sich die Diskussion der Emulsionspolymerisation von IB sowie die Untersuchung der Partikelmorphologie an (5.3). Zum Schluss werden die Versuche zur Generierung von PIB-umhüllten PS-Partikeln durch den Emulsionsansatz in 5.5 beschrieben.

5.2 Das Amphiphil zur Stabilisierung der flüssig-flüssigen Grenzfläche

5.2.1 Kriterien zur Auswahl

Für die Auswahl der Emulsionsphasen zur heterogenen IB-Polymerisation muss zunächst die hohe Reaktivität des dabei auftretenden Carbo-kations hinsichtlich Kettenübertragungs- oder Terminierungsreaktionen berücksichtigt werden:^[27] es reagiert schnell mit nucleophilen Reagenzien. Aus diesem Grund sind nur spezielle Öl-in-Öl-Emulsionen geeignet, und die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems legt wiederum die Polarität des Emulgators fest. Als dispergierte Phase wurde eine Mischung aus Alkan und Chloralkan, speziell *n*-Hexan und DCM, selektiert, welche für die carbo-kationische Polymerisationen etabliert sind.^[42] Da eine polare kontinuierliche Phase mit großer Wahrscheinlichkeit zum nucleophilen

Angriff auf das Kation führt, fiel die Wahl auf perfluorierte Systeme. Besonders für Perfluoralkane ist bekannt, dass sie von den zuvor genannten nicht-fluorierten Mischungen phasenseparieren^[43] und chemisch inert gegenüber empfindlichen Reaktionen, wie Elektrophilen, sind^[11, 12, 44]. Damit erfüllen sie die Anforderungen als zweites Lösungsmittel. Um aus diesen Komponenten jedoch eine nicht-wässrige, fluorierte Emulsion aufzubauen, wird ein geeigneter Emulgator benötigt, welcher sowohl lipophile als auch fluorophile Molekülteile enthält.

Die Auswahl erfolgte anhand der *Hansen*-Löslichkeitsparameter, dessen Gesamtwechselwirkung (δ_t) sich aus Energien für die dispersiven, intramolekularen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammensetzen.^[2] Der δ_t -Wert für PFH beträgt $12 \text{ MPa}^{0,5}$. Für die Mischungen aus DCM und *n*-Hexan reicht δ_t von 15 bis $20 \text{ MPa}^{0,5}$ je nach Mischungsverhältnis.^[45, 46] Demzufolge wurden zwei Blöcke zur Stabilisierung der lipophilen Phase ausgewählt: PIB mit $\delta_{t, \text{PIB}} = 15 \text{ MPa}^{0,5}$ und PS mit $\delta_{t, \text{PS}} = 22 \text{ MPa}^{0,5}$.^[45] Letzterer ist bereits als Poly(styrol-*b*-PFS(alkox.))-Emulgator beschrieben, wobei der Pentafluorstyrol-Block (PFS) durch eine Perfluoralkyl-Kette alkoxyliert ist.^[12] Daneben ist für das PIB-Blockcopolymer die passende Polarität und die eingangs erwähnte chemische Beständigkeit^[13], besonders gegenüber Carbo-Kationen, und die Nähe von T_g ($< -60 \text{ }^\circ\text{C}$) zur Reaktionstemperatur anzuführen. Dies motivierte zusätzlich die Synthese des bisher nicht beschriebenen Poly(isobutylene-*b*-pentafluorstyrol)-Blockcopolymer (Poly(IB-*b*-PFS)) und den Vergleich zum etablierten PS-basierten Emulgator nach einer nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktion. Es bleibt allerdings anzumerken, dass die zuvor diskutierten δ -Werte streng genommen nur bei Raumtemperatur gültig sind und daher die Ausbildung einer stabilen Emulsion bei tiefen Temperaturen experimentell bestätigt werden musste. Dafür wurde im Folgeschritt an der Herstellung des PIB-Emulgators gearbeitet.

5.2.2 Synthese des Emulgators Poly(IB-*b*-PFS(alkox.))

Die Synthese des Emulgators zielte zunächst auf die Brom-Endfunktionalisierung von PIB, von welchem der PFS-Block mittels ARTP aufgepfropft und im finalen Schritt perfluoralkoxyliert werden sollte. Dafür war es jedoch von grundlegender Wichtigkeit, eine reaktive Endgruppe

möglichst vollständig in den PIB-Block einzuführen. Abb. 5-3 zeigt schematisch das Vorgehen bei der Allyl-Terminierung durch β -Desilylierung von Allyltrimethylsilan im Anschluss an die homogene IB-Polymerisation.^[47, 48] Alle in Tab. 5-1 angeführten Ergebnisse wurden unter Schlenkbedingungen erzielt. Aus den Daten geht hervor, dass es möglich ist, annähernd hmPIB ($M_{n,hmPIB} > 10^5$ g/mol^[28]) durch Anpassung des Initiator-zu-Monomer-Verhältnisses bei -78 °C zu erhalten (Eintrag 1). Weiterhin lag die Standardabweichung von M_n des Polymers mit einem theoretischen DP von 400 mit 5 % sehr niedrig (Einträge 2-4).

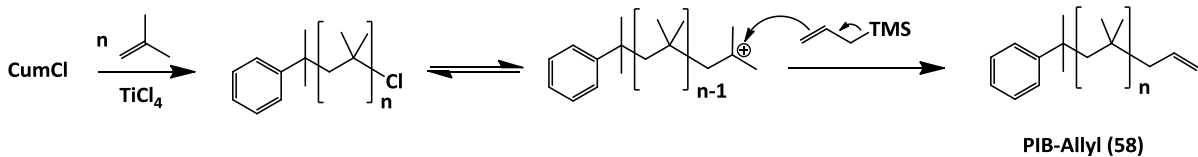


Abb. 5-3: β -Desilylierung von Allyltrimethylsilan im Anschluss an die carbo-kationische IB Polymerisation.

Tab. 5-1: Ergebnisse der Synthese von PIB bei -78 °C in Hexan/DCM (60:40 Vol.%); GPC gemessen gegen PS in THF, Endgruppenanalyse durch Integralverhältnis von Cumyl- und Allyl-Endgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Verb.	[IB] : [TiCl ₄] : [CumCl]	$M_{n,theo.}$ [g/mol]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	D_{GPC}	$M_{n,NMR}$	Allyl-Endgruppe [%]
58-1	900 : 600 : 1	50400	82100	3,7	- ^a	- ^a
58-2	400 : 40 : 1	22400	25100	1,7	- ^a	- ^a
58-3	400 : 40 : 1	22400	22600	1,7	25600	99
58-4	400 : 40 : 1	22400	22800	2,1	15800	90
58-5	100 : 10 : 1	5600	8500	1,3	7600	89

^anicht bestimmt.

Das Polymer **58-5** zeichnete sich durch eine relativ niedrige D, und zusätzlich durch die annähernde Übereinstimmung von $M_{n,GPC}$ und $M_{n,NMR}$ aus. Die Bestimmung des letzteren Werts sowie die der mittleren Anzahl von Allyl-Endgruppen erfolgten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, gemessen in CD_2Cl_2 . Bei relativer Integration der fünf aromatischen Initiatorprotonen

(δ 7,3 - 7,0 ppm) zu denen der PIB-Kette (δ 1,9 – 1,1 ppm) bzw. den allylischen (δ 5,8 ppm (1H) und 5,0 – 4,8 ppm (2H)) betrug das Verhältnis 1220 : 3 und 1220 : 5.

Zur weiteren Funktionalisierung des Polymers **58-5** mit $DP \approx 150$ schloss sich die Konversion zu PIB-OH (**59**) durch die Hydroborierung mit 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan an (Abb. 5-4).^[32] Die Synthese von PIB-Br **60** erfolgte durch die statistische, nucleophile Substitution mit 1,4-Bis(brommethyl)benzol. Der dabei eingesetzte 100-fache Überschuss an Dibrom-Komponente erforderte jedoch eine sorgfältige Abtrennung vom Polymer, um den folgenden ATRP-Schritt nicht durch dessen Reaktion als niedermolekularen Initiator zu behindern. Dies gelang, indem die niedermolekularen Anteile des Reaktionsgemisches in $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem *n*-Hexan zunächst kristallisiert und danach durch Filtration von **60** abgetrennt wurden. Um die Reinheit weiter zu steigern, schloss sich die Fraktionierung mittels GPC in den höhermolekularen PIB-Anteil an. Der Gesamtschritt lief in einer nahezu quantitativen Gesamtausbeute (99 %) ab.

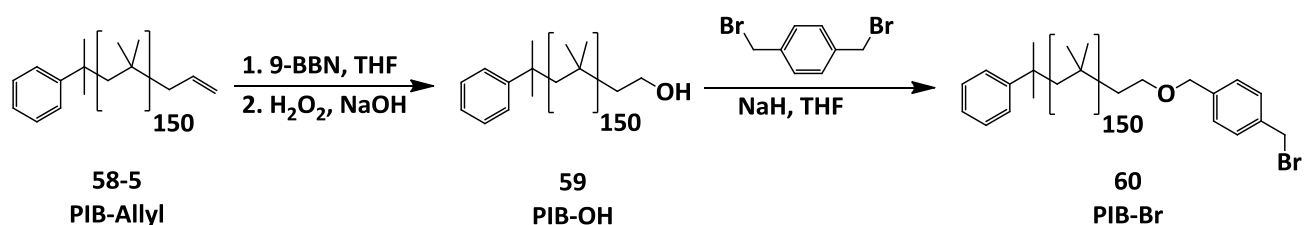


Abb. 5-4: Polymer-analoge Funktionalisierung von **58** zum Makroinitiator **60**.

Durch dieses Vorgehen war es nun möglich, **60** im folgenden Schritt als Makroinitiator für die ATRP von PFS nach der Methode von *Jankova et al.* durchzuführen.^[49, 50] Die Verhältnisse von [**60**] : [CuBr] : [2,2'-Bipyridyl] : [PFS] waren 1 : 1 : 2 : 500 (Abb. 5-5). Aus den Untersuchungen ergab sich jedoch zunächst, dass bei vorschriftsmäßiger Verdünnung der Reaktionslösung mit *p*-Xylol keine Reaktion innerhalb von 36 h und bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ auftrat. Dahingegen fand sich bei ausschließlichem Einsatz von Monomer als Lösungsmittel unter identischen Bedingungen ein mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelter PFS-Umsatz von 25 %. Die GPC-Elugramme vor und nach der Reaktion zeigen einen deutlichen Anstieg des Molekulargewichts an (Abb. 5-6), wohingegen *D* mit 1,3 nahezu unverändert blieb.

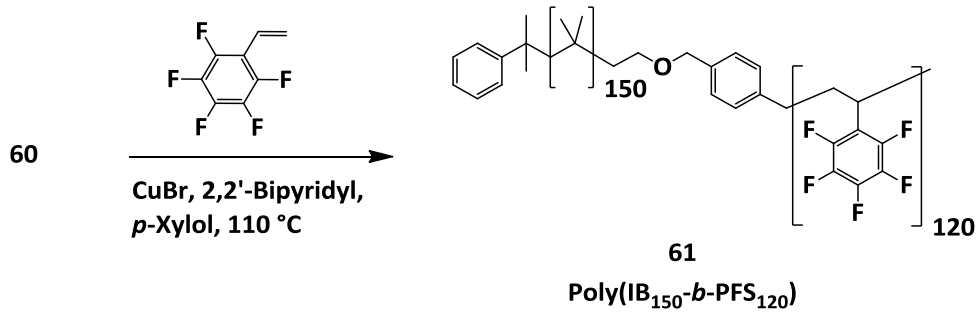


Abb. 5-5: ATRP von PFS mit **60**.

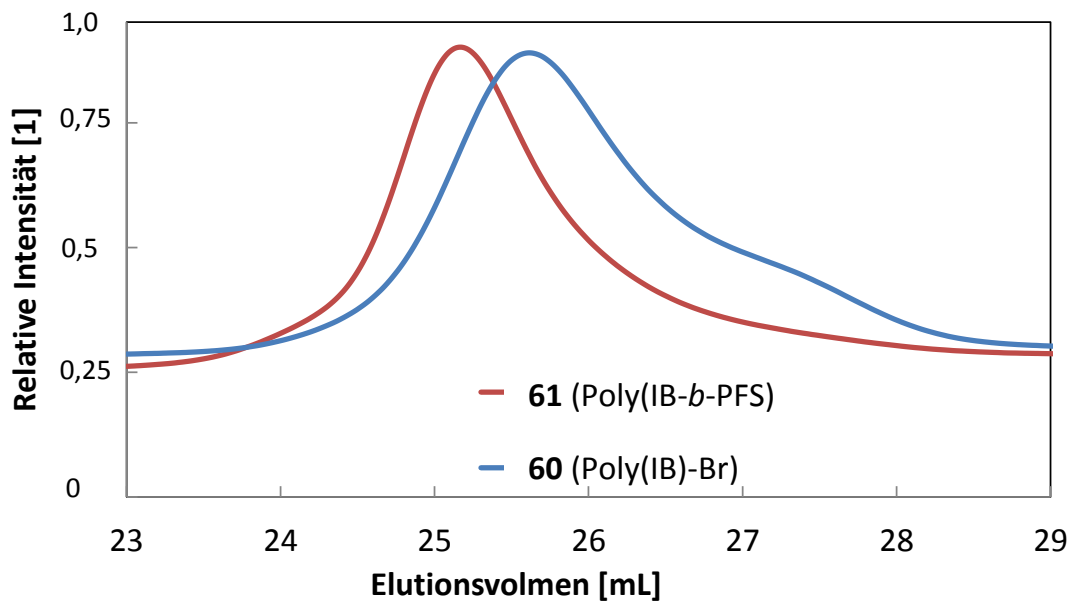


Abb. 5-6: GPC-Elugramme von Poly(*IB*)-Br **60** und daraus resultierendem Poly(*IB-b*-PFS) **61**.

Die Integration des NMR-Spektrums mit $\delta_{\text{Rückgrat}}(\text{PFS}): 2,8 - 1,8$ und $\delta_{\text{Rückgrat}}(\text{PIB}): 1,7 - 0,9$ ergab ein Verhältnis von 370 : 1220 Protonen, was der mittleren Blockcopolymerzusammensetzung Poly(IB_{150} -*b*-PFS $_{120}$) entspricht. In ersten Versuchen konnte jedoch gezeigt werden, dass sich dieses fluorierte Blockcopolymer nicht in der designierten Phase, PFH, löste und auch die angestrebte Öl-in-Perfluoralkan-Emulsion ebenfalls nicht stabilisierte. Der Grund für dieses, für hochfluorierten Derivaten untypische, Verhalten ist die starke Polarisierung der elektronenarmen Pentafluorphenyl-Ringe. Diese bilden durch die fünf Fluorsubstituenten starke quadrupolare elektrostatische Anziehungskräfte sogar mit vergleichsweise polaren Molekülen wie Benzol aus.^[51] Da Perfluoralkane im Allgemeinen keine

starken attraktiven intermolekularen Kräfte haben (Vgl. 1.2.1), findet auch keine Vereinzelung der Blockcopolymere bei den Lösungsversuchen statt.

Mit dem Ziel, die Affinität zur perfluorierten Phase durch Einbringen von Perfluoralkyl-Gruppen in **61** zu erhöhen, erfolgte die nucleophile aromatische Substitution am Pentafluorphenyl-Ring mit den Li- und Na-Salzen von 1*H*,1*H*-Perfluoroktanol und 1*H*,1*H*-Perfluordodecanol bei 65 °C in THF (Abb. 5-7).^[50, 52-54] Anhand der Gewichtszunahme bei der Reaktion zu **62** deutete sich an, dass jede der PFS-Wiederholungseinheiten eine Perfluoralkyl-Kette trug (Tab. 5-2). Andererseits war die Analyse mit ¹H-NMR-Spektroskopie in Lösung durch die starke Aggregation unmöglich, und selbst teil- oder perfluorierte Lösungsmittel, wie PhCF₃ bzw. PFH (mit 10 Vol.% C₂D₂Cl₄) sowie Heizen auf 100 °C führten nicht zur Messbarkeit der Proben. Dies deckte sich mit den Beobachtungen von *Hoffmann*^[55] und den Charakterisierungen in der einschlägigen Literatur^[12, 50]: entweder wurden nur die ¹⁹F-NMR-Resonanzen der unsubstituierten Ausgangsverbindung oder die der Perfluoralkyl-Kette für ähnliche PFS(alkox.)-Derivate diskutiert. In den vorliegenden Fällen **62-1** und **62-2** ist ebenfalls von einer erschwerten Messbarkeit mit der Lösungs-NMR-Methode auszugehen. Ein weiterer Hinweis für den Erfolg der Reaktion konnte durch Lösungsversuche in PFH erbracht werden, wobei sich lediglich der Emulgator **62-2** mit den längeren 1*H*,1*H*-Perfluordodecyl-Ketten in PFH dispergieren ließ.

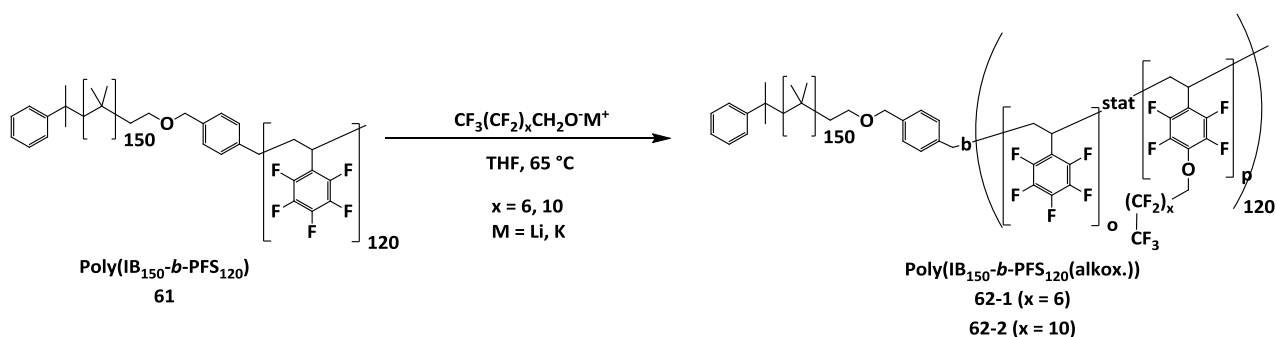


Abb. 5-7: Nucleophile aromatische Substitution von **61** zur Einführung einer 1*H*,1*H*-Perfluoralkoxy-Gruppe in den PFS-Block.

Tab. 5-2: Variation der Reagenzien für die nucleophile aromatische Substitution am PFS-Block in **61** bei 65 °C in THF für 24 h.

Poly(IB ₁₅₀ - <i>b</i> -PFS ₁₂₀ (alkox.))	Nucleophil (Kation)	Substitutionsgrad (gravimetrisch) ^a	Dispergierbarkeit in PFH ^b
62-1a	CF ₃ (CF ₂) ₆ CH ₂ O ⁻ (Li ⁺) ^d	0,97	< 0,01 g/L
62-1b	CF ₃ (CF ₂) ₆ CH ₂ O ⁻ (Na ⁺) ^e	1,02	< 0,01 g/L
62-2	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ CH ₂ O ⁻ (Na ⁺) ^e	1,03	>3 g/L

^a) Berechnet durch $[m_{\text{Produkt}} - m_{\text{Poly(IB-b-PFS)}}] \cdot n_{\text{Poly(IB-b-PFS)}} / M_{\text{Nucleophil}}$; ^b) ermittelt durch Ultraschallbehandlung von 1 mg Copolymer in 10 mL PFH für 30 min; ^d) Hergestellt durch Deprotonierung mit *n*-C₄H₉Li; ^e) Hergestellt durch Deprotonierung mit NaH.

Die gemeinschaftliche experimentelle Arbeit zusammen mit *Dr. Manfred Wagner* und *Dr. Robert Graf* ermöglichten im Rahmen dieser Arbeit, **62-2** als erstes alkoxyliertes PFS-Polymer mit Festkörper-NMR-Spektroskopie vollständig zu charakterisieren. Die Ergebnisse der ¹⁹F-, ¹H¹⁹F- und ¹H¹³C-*Magic-Angle-Spinning*- (MAS-) NMR-Messungen sind in Abb. 5-8 A-C exemplarisch gezeigt und bestätigen die chemische Zusammensetzung der derivatisierten PFS-Blockcopolymeren. In dem ¹⁹F-MAS-Spektrum (A) sind alle Resonanzen der *p*-(1*H*,1*H*-Perfluordodecyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl-Gruppe zu sehen mit δ_{CF_3} : -82, $-\text{CF}_2$:-122, $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$: -127, $C_{\text{meta-F}}$: -144 und $C_{\text{ortho-F}}$: -157 ppm. Da bei -160 bis -170 ppm das Signal für das F-Atom in *para*-Position der unreaktierten Pentafluorphenyl-Ringe nicht beobachtet wurde, ist von einem annähernd vollständigen Substitutionsgrad auszugehen, wie bereits durch die gravimetrischen Ergebnisse angedeutet. Aufgrund der nicht quantifizierten Nachweisgrenze dieser NMR-Methode und der breiten Banden kann jedoch nicht mit letzter Sicherheit von einer vollständigen Reaktion ausgegangen werden. Des Weiteren lässt das ¹³C-Spektrum in Abb. 5-8 B vier Peakgruppen erkennen: das PFS- und PIB-Rückgrat zwischen 25 und 40 ppm (CH₃, CH und CH₂), die CH₂-Gruppe in α -Position zum aromatischen Ether bei 70 ppm, die CF₂-Einheiten der Perfluoralkyl-Kette bei 110 - 120 ppm und die aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 140 und 150 ppm.

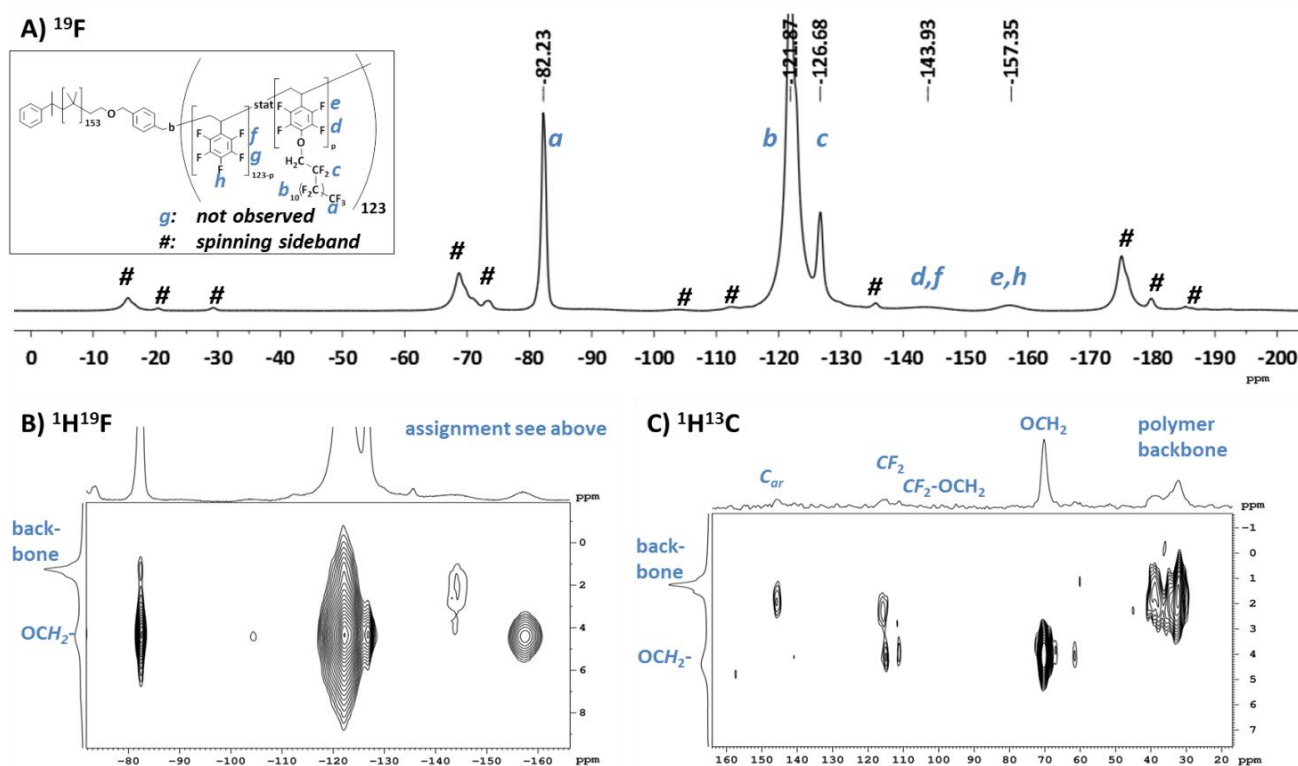


Abb. 5-8: Festkörper-MAS-NMR-Messungen von Emulgator **62-2**: A) ^{19}F , B) $^1\text{H}^{19}\text{F}$ Korrelation und C) $^1\text{H}^{13}\text{C}$ Korrelation (Rotorfrequenz: 25 kHz); #: Rotationsseitenbanden.

5.2.3 Emulgatoreigenschaften

Um das Mizellierungs- und Emulgatorverhalten von **62** zu untersuchen, wurden die Derivate in der kontinuierlichen Phase PFH dispergiert und mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) vermessen. Da ein Anlösen sogar mit Ultraschallbehandlung für **62-1a** und **62-1b** mit der kürzeren $1H,1H$ -Perfluorooctyloxy-Kette nicht möglich war, erfolgte die weitere Charakterisierung nur für **62-2**, welches die längere $1H,1H$ -Perfluordodedyloxy-Kette hatte. Abb. 5-9 A stellt die Entwicklung der hydrodynamischen Durchmesser mit der Konzentration dar. Im Bereich zwischen 10^{-4} und 3 g/L sind Aggregate mit einer gleichbleibenden Größe von 200 - 300 nm zu sehen, jedoch keine CMC. Dies wird auf das für Blockcopolymer ausgeprägte Aggregationsverhalten zurückgeführt.^[56-58] Vereinzelt wurden bei den Messungen relativ schwache Signale im Bereich von 30 nm beobachtet, sodass zudem von einer Koexistenz von Mizellen neben den größeren Aggregaten ausgegangen werden kann.

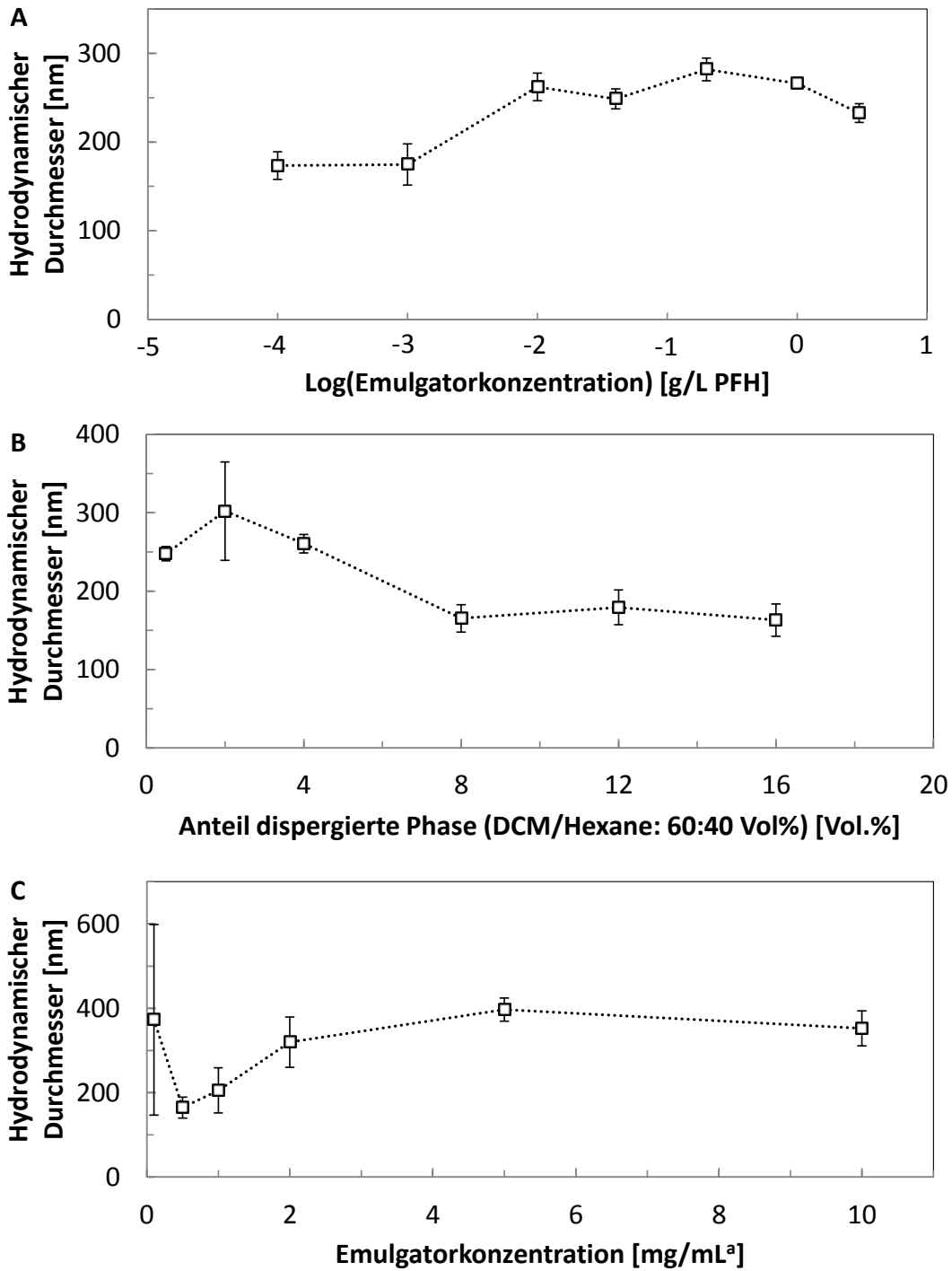


Abb. 5-9: Untersuchung der Emulgatoreigenschaften von **62-2**;
^a)PFH+8 Vol. % DCM/Hexane: 60/40.

Im nächsten Schritt wurden der Emulgatordispersion mit jeweils 3 g/L ansteigende Volumina an dispergierter Phase (DCM/Hexan: 60/40 Vol.%) während der Ultraschallbehandlung hinzugegeben. Ab einem Anteil von 5 Vol.% sank der hydrodynamische Durchmesser leicht von 230 ± 10 nm auf 170 ± 17 nm (Abb. 5-9 B). Es ist anzunehmen, dass die lipophilen PIB-Segmente durch das DCM/Hexan-Gemisch angelöst wurden, was deren Mobilität erhöht. Somit können die Blockcopolymere dichter an der Grenzfläche zwischen Perfluorhexan- und DCM/Hexan-Phase packen und kleinere Emulsionstropfen erzeugen. Die Größe der Emulsionströpfchen blieb während einer sechswöchigen Lagerzeit im Kühlschrank bei 4 °C unverändert. Positiv anzumerken ist ebenfalls, dass die langsame Dynamik und die starke sterische Abschirmung des hochmolekularen Blockcopolymers **62-2** wahrscheinlich zur reduzierten Koaleszenz führten. Im Gegensatz dazu ist dies bekannterweise bei niedermolekularen Amphiphilen stärker ausgeprägt.^[59] Die als „stabil“ zu bezeichnenden Emulsionen wiesen bei Raumtemperatur zwar eine leichte Trübung auf, waren aber noch ausreichend transparent für DLS. Im Gegensatz dazu veränderte sich die Erscheinung der Proben beim Kühlen auf -78 °C hin zu milchig-trüb, sodass eine Charakterisierung mittels Lichtstreuung mit den verfügbaren Messgeräten unmöglich wurde.

5.3 Heterogene Polymerisation von Isobutylen

Die Durchführung der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation erfolgte analog zu der etablierten Route für die Metallocen-katalysierte Poly(propylen)-Synthese (Vgl. Schema in Abb. 5-1).^[11] der Emulgator wurde zunächst durch Bestrahlung im Ultraschallbad in PFH dispergiert. Es schloss sich das Hinzugeben der dispergierten Phase und das der Reagenzien für die carbokationische Polymerisation bei starkem Rühren an. Nach dem Kühlen auf die Polymerisationstemperatur (z.B. -78 °C) wurde verflüssigtes IB hinzugegeben und die Reaktion im direkten Anschluss durch Injizieren der Lewis-Säure gestartet. Die durch dieses Vorgehen erzielten Ergebnisse wurden in Tab. 5-3 zusammengefasst.

Tab. 5-3: Ergebnisse der carbo-kationischen Emulsionspolymerisation von IB (Einträge 1-8) und die der Vergleichsexperimente unter homogenen Bedingungen mit $V_{PFH} : V_{n\text{-Hexan}} : V_{DCM} : V_{IB} = 1 : 0,032 : 0,048 : 0,01$, $[IB] : [TiCl_4] = 1 : 10$ und $[Initiator] : [2,6\text{-Di}(tert\text{-butyl})pyridin] = 1 : 1$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Eintrag	$M_{n,theo}^a$ [$10^3 \cdot \text{g/mol}$]	$M_{n,GPC}$ [$10^3 \cdot \text{g/mol}$]	D_{GPC}	$DM_{h,DLS}$ [nm]	DM_{REM} [nm]	T_g^b [$^\circ\text{C}$]
I	1,3	1,6	1,4	170 ± 10	112 ± 30^c	-66,3
II	11,2	8,1	1,5	80 ± 10	35 ± 10^c	-64,3
III	17,9	19,7	1,6	100 ± 20	95 ± 30	-65,2
IV	56,0	26,7	1,8	120 ± 20	65 ± 40	-62,5
V	280,0	27,3	1,8	190 ± 10	75 ± 40	-62,5
VI ^d	56,0	10,0	$> 7^e$	- ^f	330 ± 100^c	-62,8
VII ^g	280,0	29,4	3,5	150 ± 60	45 ± 20	-63,9
VIII ^h	-	26,0	> 10	- ^f	131 ± 60	-68,4
IX ⁱ	280,0	40,0	1,2	-	-	- ^j
X ^{g,i}	280,0	53,5	2,5	-	-	- ^j
XI ^{h,i}	-	162,4	3,7	-	-	- ^j

^{a)} Berechnet von $[CumCl] : [IB]$; ^{b)} 2. Heizkurve bei 10 K/min; ^{c)} Partikel waren nicht-formstabil bzw. nicht-sphärisch; ^{d)} Poly(S-b-PFS(alkox.)) Emulgator **(63)**^[12]; ^{e)} bimodale MG; ^{f)} Standardabweichung > durchschnittlicher Partikeldurchmesser; ^{g)} 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (CTMP) als Initiator, *n*-Perfluorpentan (PFP) als kontinuierliche und *n*-Pentan/DCM als dispergierte Phase bei $-115\text{ }^\circ\text{C}$; ^{h)} Initiierung durch $H_2O / 1,2\text{-Dimethoxybenzol}^{[27]}$ (DMB), $[IB] : [AlCl_3] : [DMB] : [H_2O] = 1500 : 10 : 9 : 3$, Lösungsmittel: DCM/*n*-Hexan (33/67 Vol%); ⁱ⁾ homogene Polymerisation ohne PFG und Emulgator **62-2**; ^{j)} nicht bestimmt.

Die Daten der Einträge I-V stammen von den Emulsionsexperimenten, welche mit dem Emulgator **62-2** generiert wurden, wobei neben dem Initiator (CumCl) zur Variation des

Monomer-Initiator-Verhältnisses auch 2,6-Di(*tert*-butyl)pyridin zum Abfangen von protischen Verunreinigungen hinzugegeben wurde. Die Eintragungen VI-VIII zeigen die Resultate von alternativen Emulsionssystemen. Genauer wurde bei VI der Emulgator Poly(*S-b*-PFS(alkox.)) **63** verwendet, welcher bei der Propylen-Emulsionspolymerisation zum Einsatz kam.^[11] Bei Eintrag VII wurden lediglich die kontinuierliche und dispergierte Phasen *n*-Perfluorhexan bzw. *n*-Hexan/DCM durch *n*-Perfluorpentan bzw. *n*-Pentan/DCM ausgetauscht, welche bei der Polymerisationstemperatur von -115 °C nicht einfroren (**62-2** Emulgator). Bei Eintrag VIII kam das Gemisch von 1,2-Dimethoxybenzol (DMB), H₂O und AlCl₃ als Initiatorsystem zur Anwendung. Dahingegen wurden als Vergleichsexperimente die Versuchsreihen IX-XI unter homogenen Bedingungen durchgeführt, bei denen jeweils Emulgator und kontinuierliche Phase entfielen.

Bei der Untersuchung aller Ansätze im Trockenen war in den dynamischen Differenzkalorimetrie-Messungen (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) typische Glasübergangstemperaturen für PIB zwischen -66,3 und -62,5 °C zu sehen. Für anfängliche Experimente wurden PS-basierte Emulgatoren **63** von *Florian Golling* herangezogen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Emulsionspolymerisation von IB mit **63** reproduziert (siehe Abb. 5-7), jedoch zeigte sich bei der GPC-Messung eine bimodale MGV mit $D > 7$, und der Hauptpeak hatte mit 7000 g/mol sein globales Maximum bei relativ niedrigen Molekulargewichten (Eintrag VI). Als Grund wurde die hohe Reaktivität des im Emulgator enthaltenen PS-Segments vermutet, welches die Molekulargewichte durch Nebenreaktionen begrenzte.

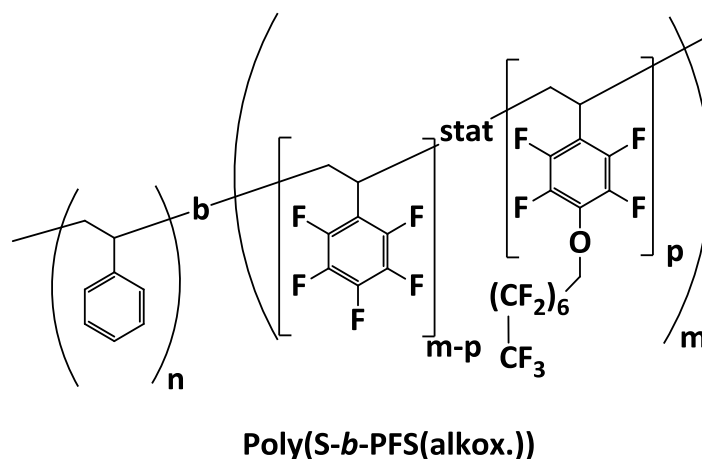


Abb. 5-10: Struktur von Poly(*S-b*-PFS(alkox.)) **63**.

Um dies zu überprüfen, zielten Kontrollexperimente auf die Untersuchung des vermuteten Aufpfropfens des PIB-Kations auf die Phenyl-Ringe in engverteilten PS (Abb. 5-11). Zwar gibt es in der Literatur keine Berichte über die Reaktion beider Reaktionspartner zusammen, jedoch enthalten einige Beiträge Hinweise dafür. So lässt sich einerseits PS nach *Friedel-Crafts* in Anwesenheit von den *Lewis*-Säuren TiCl_4 und AlCl_3 quervernetzen.^[60, 61] Auf der anderen Seite kann das bei der IB-Polymerisation auftretende Carbo-Kation durch die Alkylierungsreaktion mit Aromaten gezielt abgefangen werden, sodass eine nahezu quantitative Endfunktionalisierung beobachtet wurde.^[62] Nach Durchführung der Reaktion von PS und nicht-terminierter PIB-Reaktionslösung in Gegenwart von *Lewis*-Säure fand sich allerdings bei der Analyse des Produkts keine Veränderung der MGW beider Edukte. Es entstand lediglich eine physikalische Mischung unter den für die Emulsionspolymerisation typischen Reaktions- und Aufarbeitungstemperaturen (-78 bis 25 °C). Da ein Aufpfropfen auszuschließen ist, kann davon ausgegangen werden, dass andere Nebenreaktionen wie Kettenübertragung durch Hydrid-Abstraktion durch die Anwesenheit von PS bevorzugt abliefen. Diese Vorversuche waren letztendlich ausschlaggebend für die Synthese des neuartigen Poly(IB-*b*-PFS(alkox.))-Emulgators, welcher eingangs beschrieben wurde.

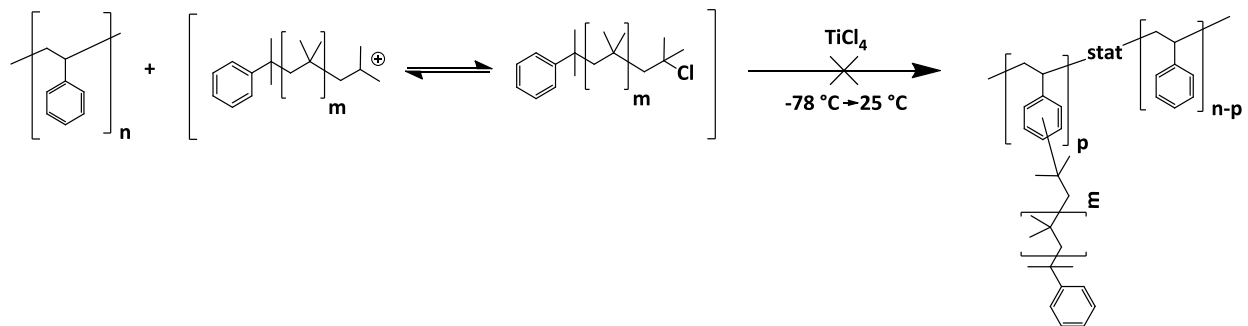


Abb. 5-11: Pfropfreaktion des PIB-Kations auf PS.

Unter identischen Bindungen wie zuvor (Eintrag IV) konnte mit dem Amphiphil **62-2** erstmals erfolgreich ein höhermolekulares PIB-Homopolymer in der fluorierten Emulsion dargestellt werden. Dieses hatte ein $M_{n,GPC} = 26700\text{ g/mol}$ und $D = 1,8$. Des Weiteren war es für dieses Emulsionssystem möglich, gezielt die Molekulargewichte einzustellen: M_n stieg bis ca. 20000 g/mol linear mit $[\text{IB}] : [\text{CumCl}]$ an (Einträge I-III). Für größere Verhältnisse waren jedoch Werte zu verzeichnen, welche bei ca. 27000 g/mol stagnierten, und zudem stieg D von $1,4$ auf $1,8$.

1,8 an (Einträge IV und V). Im Vergleich dazu war das Molekulargewicht der unter homogenen Bedingungen hergestellten PIB-Probe in Eintrag IX um 50 % höher und hatte mit 1,2 eine engere MG. Für die Aufklärung sind zwei Argumente anzubringen: zum einen ist bekannt, dass die lokale Verarmung der Reaktionslösung an IB für das Auftreten von Nebenreaktionen und damit breite MG ursächlich ist.^[19] Zum anderen tritt bei den nicht-wässrigen, fluorierten Emulsionen eine langsame Monomerdiffusion durch die kontinuierliche Phase auf,^[11] was in der Folge die Verfügbarkeit von IB für die propagierenden Polymerketten begrenzt und Terminierungsreaktionen wahrscheinlicher macht.

Als nächstes erfolgte der Versuch, das Polymerisationssystem unreaktiver zu gestalten, indem der aliphatische Initiator 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (CTMP) bei einer Temperatur von -115 °C zum Einsatz kam (Eintrag VII). Unter diesen Bedingungen konnte ein Molekulargewicht erzielt werden, das mit $M_{n,GPC} = 29400$ g/mol allerdings nur ca. 10 % höher lag als bei der Verwendung des Aromaten CumCl. Auf der anderen Seite war es bei der homogenen Polymerisation mit CTMP möglich, $M_n > 50000$ g/mol zu erhalten, jedoch war die MG ebenfalls breiter (2,5) als unter den Bedingungen bei -78 °C mit CumCl. Als Grund hierfür ist das lokale Gefrieren bzw. Auskristallisieren des DCM-Anteils in der dispergierten Phase anzuführen, wobei reines DCM einen Schmelzpunkt von -96 °C hat^[63]. Daraufhin sinkt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, sodass das PIB-Carbo-Kation und das $[Ti_2Cl_9]^-$ -Anion weniger gut solvatisiert werden kann und so das Verhältnis von Kettenabbruch- bzw. Kettenübertragungsreaktionen relativ zur Polymerisationsgeschwindigkeit steigt.^[27, 64] Da keine alternativen Chloralkane existierten, welche unterhalb von -100 °C noch flüssig sind, ist dies eine intrinsische Einschränkung der kationischen Polymerisation.

Als drittes erfolgte die Untersuchung eines nicht-kontrollierten, H₂O-initiierten Polymerisationssystems bei -78 °C, für welches in der Literatur sogar hmPIB berichtet ist ($M_n > 10^5$ g/mol).^[28] Hierbei wurde gleichzeitig die dispergierte Phase auf höhere Anteile von Hexan (67 anstelle von 40 Vol.%) umgestellt, damit das entstehende hmPIB nicht während der Polymerisation ausfiel. Bei den Experimenten unter homogenen Reaktionsbedingungen, ohne Emulgator und PFH, wurde hmPIB erwartungsgemäß gefunden (Eintrag XI: $M_{n,GPC} = 162000$ g/mol und 3,7). Bei der Übertragung auf die fluoridierte Emulsion sank M_n jedoch

wieder auf einen Wert, welcher dem der vorigen beiden Polymerisationssysteme sehr ähnlich war (26,000 g/mol, Eintrag VIII).

Somit lässt sich für die Ergebnisse der Versuchsreihen I-VIII zusammenfassend schlussfolgern, dass in der DCM/Alkan-in-Perfluoralkan-Emulsion Molekulargewichte bis leicht unter 30000 g/mol möglich sind und sich diese Werte unabhängig von Veränderungen des katalytischen Systems oder Absenkung der Reaktionstemperatur einstellen lassen. Des Weiteren stimmen die PIB-Molekulargewichte mit den von *Bachman et al.* berichteten überein (viskositätsmittleres Molekulargewicht: 27000 g/mol), welcher ebenfalls eine fluorierte, wenn auch instabile, emulgatorfreie Emulsion anwendete.^[41] Die Ähnlichkeit und Temperaturunabhängigkeit der beobachteten M_n s widerlegte die anfängliche Vermutung, dass eventuell auftretende Nebenreaktionen allein für die Begrenzung des Polymerisationsgrades verantwortlich sind. Vielmehr könnte das Phänomen der partiellen Löslichkeit von Alkanen ($\delta_{t,n\text{-Hexan}} = 7,3$ und $\delta_{t,n\text{-Pentan}} = 7,0$) in Perfluoralkanen ($\delta_{t,\text{PFH}} = 5,6$ and $\delta_{t,\text{PFP}} = 5,5$) zugeschrieben werden^[65, 66], was zur Verarmung der dispergierten Emulsionsphase (Alkan) und letztendlich zum Ausfallen von PIB führt. Der Anpassung des Emulsionssystems hin zu kürzerkettigen oder verzweigten Alkanen wurde in diesem Zusammenhang nicht als Lösungsansatz versucht, da bekannt ist, dass die Löslichkeit dieser Substanzen in Perfluoralkanen sogar größer ist.^[65, 66]

Um die Hypothese der Löslichkeitsbegrenzung zu überprüfen, erfolgten Lösungsexperimente eines PIB-Homopolymers ($M_{n,GPC} = 20100$ g/mol, 1,7) bei -78 °C in DCM/*n*-Hexan-Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, und Abb. 5-12 zeigt das Erscheinungsbild der Lösungen direkt nach dem Kühlen. Für die Ausgangszusammensetzung der dispergierten Phase (60 : 40 Vol.%) war kein Niederschlag zu erkennen, wohingegen bei geringeren Alkan-Anteilen, wie 20 und 10 %, das Polymer teilweise ausfiel. Für höhere Molekulargewichte ist sogar davon auszugehen, dass sie bereits bei geringeren Abweichungen von der Ausgangszusammensetzung unlöslich werden, was die Vermutung weiter untermauerte.

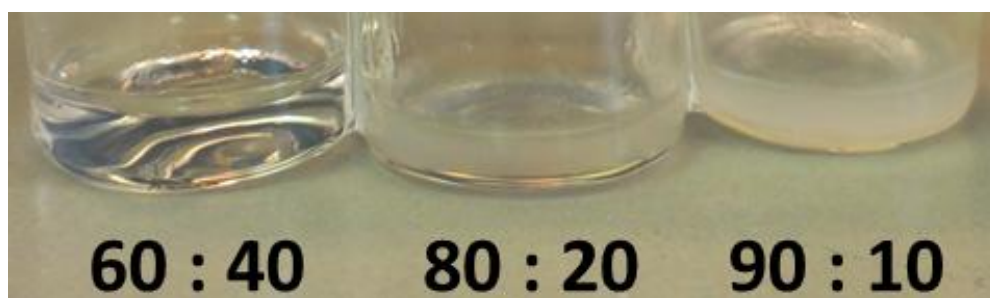


Abb. 5-12: Lösungsversuche von PIB in der dispergierten Phase ($M_{n,GPC} = 20100 \text{ g/mol}$, 1,7) bei gleicher Konzentration wie bei den Emulsionspolymerisationen (70 g/L) mit ansteigenden Verhältnissen von DCM : *n*-Hexan (Vol.%).

5.4 Morphologie der Poly(isobutylen)-Partikel

Da es nun durch die vorangegangenen Untersuchungen erstmalig möglich war, IB in nicht-wässriger, fluorierter Emulsion zu polymerisieren, erfolgte die eingehende Charakterisierung der PIB-Dispersionen im zweiten Schritt. Dazu wurden der mittlere hydrodynamische Durchmesser in verdünnter Dispersion mittels DLS und der Partikeldurchmesser auf einem Si-Substrat mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5-13 A-F gezeigt, und die draus ermittelnden durchschnittlichen Durchmesser korrespondieren mit den Einträgen I-VI von Tab. 5-3.

Für die PIB-Proben mit niedrigem Molekulargewicht sind in den Abbildungen A und B jeweils verschmolzene und verlaufene Objekte zu sehen, welche die Oberfläche des Substrats benetzten. Dass keine festen Partikel zu sehen waren, gilt auch für die Dispersionen, welche mithilfe des Poly(*S-b*-PFS(alkox.))-Emulgators (**63**) hergestellt wurden (F). Auf der anderen Seite ließen sich formstabile, nahezu sphärische PIB-Partikel für die höheren Molekulargewichte ab ca. 20000 g/mol beobachten mit Durchmessern zwischen 50 nm und 130 nm. Dass die Partikel in der Zeit zwischen Probenvorbereitung und Vermessen nicht zerliefen, wurde auch durch wiederholtes Vermessen mit REM nach einigen Tagen bestätigt.

Die mit DLS ermittelnden Durchmesser in Dispersion reichten typischerweise von 100 nm bis 145 nm (Einträge III-V, VII und VIII) und lagen somit höher als die der elektronenmikroskopischen Untersuchung. Dies konnte auf das Quellen der Partikel und

Emulgatorhülle in Anwesenheit der dispergierten bzw. kontinuierlichen Phase zurückgeführt werden.

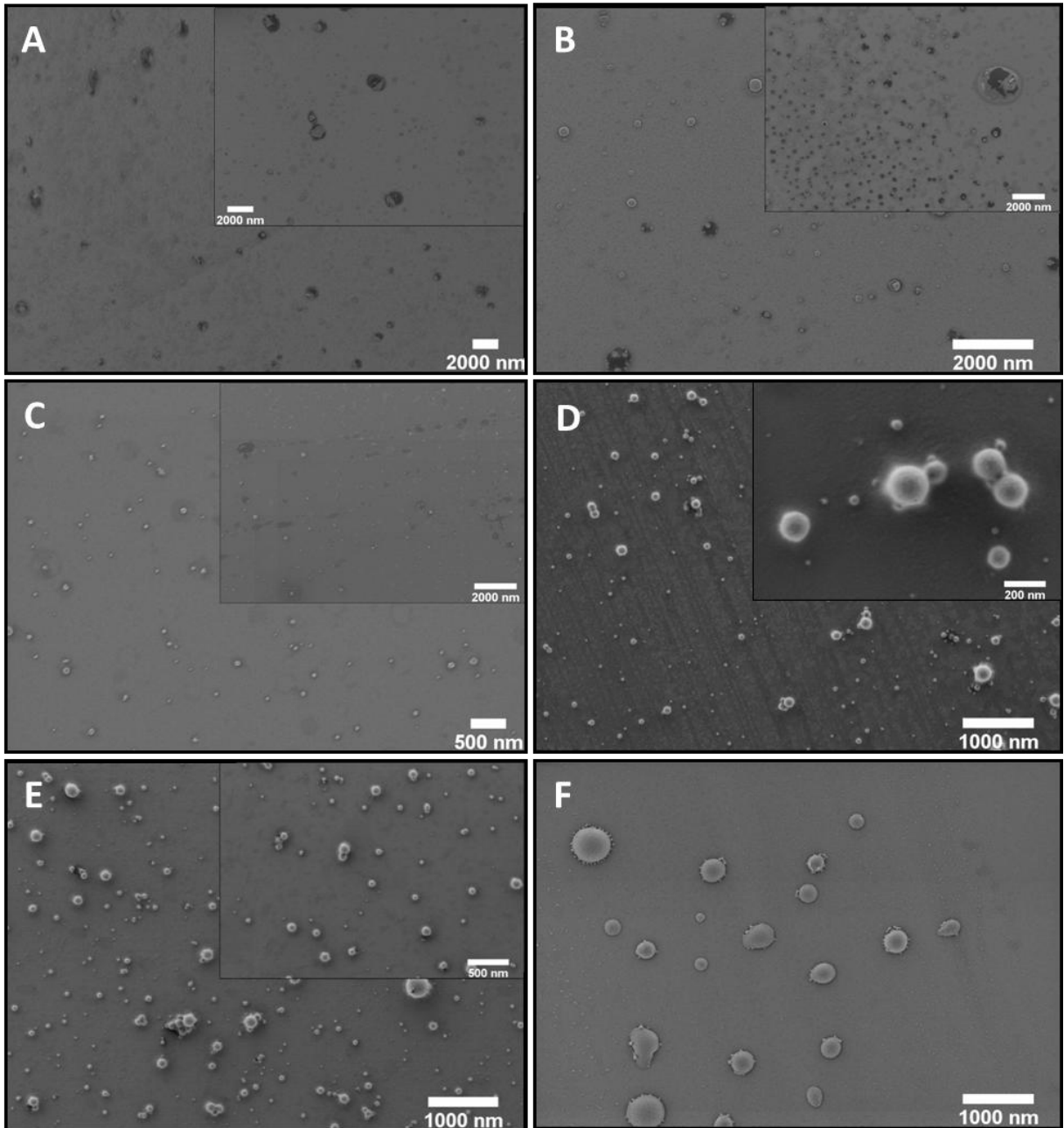


Abb. 5-13: REM-Aufnahmen von getrockneten PIB-Emulsionen mit unterschiedlichen Molekulargewichten (vgl. Tab. 5-3); A-E: stabilisiert durch Poly(*IB-b*-PFS(alkox.))Emulgator **62-2** und F) durch Poly(*S-b*-PFS(alkox.))-Emulgator **63**; Proben hergestellt durch Verdünnen der Dispersion mit PFH und Auftropfen auf einen Si-Wafer; $M_{n,GPC}$: A) 1600, B) 8100, C) 19700, D) 26700, E) 27300 und F) 10000 g/mol.

Die T_g s aller Proben I-V lagen unterhalb von $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Daher war das PIB-Material als weich anzusehen, und das thermische Verhalten konnte nicht für die beobachtete Formstabilität der Partikel ursächlich sein. Andererseits hat PIB eine hohe Schmelzviskosität, welche mit dem Molekulargewicht ansteigt. Dies liegt an dem Verschlaufen mehrerer PIB-Ketten durch die flexible, schlecht packenden IB-Wiederholungseinheiten.^[13, 17]

Zur weiteren Betrachtung kann einerseits das kritische Schmelzmolekulargewicht herangezogen werden. Der charakteristische Übergang im Schmelzviskosität-Molekulargewichtsdiagramm, bei dem sich der Exponent von 1 auf 3,4 ändert, liegt bei 13000 g/mol , sodass die Viskosität sich bei M_n s darüber hinaus noch stärker erhöht. Eine weitere wichtige Größe stellt das Reptationsmolekulargewicht (M_e) dar, und dieser Wert beträgt 9000 g/mol ^[67]. Damit befinden sich jeweils beide Werte unter dem für formstabile PIB-Partikel benötigten, experimentellen Molekulargewicht von ca. 20000 g/mol . Folglich sind die Polymerketten stark ineinander verhakt. Weitergehend kann über die M_n -Unabhängigkeit des Schubmoduls (G_0') argumentiert werden. Die G_0' -Messungen zeigen, dass oberhalb von ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ ein von der Temperatur und den Molekulargewichten unabhängiger G_0' -Wert erhalten wird, wenn $M_n > M_e$ ist.^[23] Unterschiede zeigen sich lediglich bei Temperaturen $> 80\text{ }^\circ\text{C}$, da G_0' für die hochmolekularen Proben weniger stark abfällt. Für $M_n > M_e$ und $0\text{ }^\circ\text{C} < T < 80\text{ }^\circ\text{C}$ ist $G_0' > 1\text{ MPa}$ und damit über der von *Drahlquist* für ein klebriges Material definierten Marke (zum Vergleich G_0' für Polystyrol liegt bei 1 GPa).^[68] Folglich sind die PIB-Proben der Einträge III-V mit M_n -Werten oberhalb von M_e elastisch und verlaufen bzw. verkleben nicht^[23, 69, 70], sodass sie dem Experimentator als einzelne Partikel auffallen.

5.5 Hart-weiche Hybridpartikel aus PS und PIB

Die folgenden Untersuchungen zielten auf die Umhüllung von hartem PS mit weichem PIB, denn für die Mischung beider Polymere war eine Phasenseparation zu erwarten.^[71] Diese Strukturen fallen unter den Begriff der „Kern-Schale-Partikel“, wobei die zwei Phasen der partikulären Hybridstruktur aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut sind.^[72] Solche Eigenschaftskombinationen von zwei organischen Polymermaterialien werden beispielsweise in

Anstrichen und Farben verwendet, wobei das Hüllenmaterial bei Raumtemperatur zu einem glatten Film verläuft und der Kern seine Form beibehält.^[73, 74] Durch die großen internen Oberflächen können zudem Kräfte bei mechanischem Beanspruchung sehr gut abgeleitet werden. Die (Kerb-) Schlagzähigkeit bzw. Reißfestigkeit von solchen Kompositen ist typischerweise höher als die der reinen weichen Hüllen- und flexibler als die der harten Kernmaterialien.^[75] Bei diesen beiden mechanischen Belastungen wird eingebrachte Energie an den Grenzflächen absorbiert bzw. führt zur Unterbrechung von Rissen an der Grenzfläche. Gängige Beispiele stellen PS-Poly(butadien) oder PS-Poly(butylacrylat) Kern-Schale Partikel dar.^[76, 77]

Entweder werden solche Hybridstrukturen direkt aus der Dispersion angewendet oder in Polymermatrixen eingemischt, wobei im ersten Fall die Kompatibilität der Partikel mit dem Lösungsmittel und im zweiten mit der Matrix durch die Wahl des Hüllenmaterials sichergestellt werden muss.^[78] Dies geschieht in der Regel durch die Wahl der passenden Polarität des Emulgators oder die strukturelle Übereinstimmung von Hüllen- und Matrixpolymeren.

Zur Herstellung von Hybridstrukturen auf Basis von PIB durch die nicht-wässrigen fluorierten Emulsionen musste jedoch zunächst die Herstellungsweise berücksichtigt werden. Fänden die Polymerisation von Kern- und Hüllenpolymer zum gleichen Zeitpunkt statt, so wäre es möglich, einen thermodynamisch äquilibrierten Zustand der Phasenseparation zu erhalten.^[72] Hier können Kern-Schale-, hemisphärische oder separierte Partikel entstehen, da hierfür die Gesamtenergie des Systems minimal ist.^[79] In Abhängigkeit des Verhältnisses der Grenzflächenspannungen zwischen Matrix bzw. Lösungsmittel (A), Hüllen- (B) und Kernmaterial (C) ermöglicht das Modell nach *Torza* und *Mason* die Bewertung der Struktur (Abb. 5-14).^[80]

Handelt es sich auf der anderen Seite um unterschiedliche Polymerisationsmethoden, bei der Kern- und Schale in einer Sequenz hergestellt werden, kann dies zusätzlich zu kinetisch kontrollierten Morphologien führen wie die Ausbildung von „himbeerartigen“ oder multischichtigen Partikeln.^[79] Dies hängt sehr stark von der Reaktionsführung wie der Viskosität der Reaktionsmischung ab. Da sowohl IB als auch Styrol unter carbo-kationischen Polymerisationsbedingungen reagieren, waren sowohl eine ein- als auch zweistufige Synthese möglich.

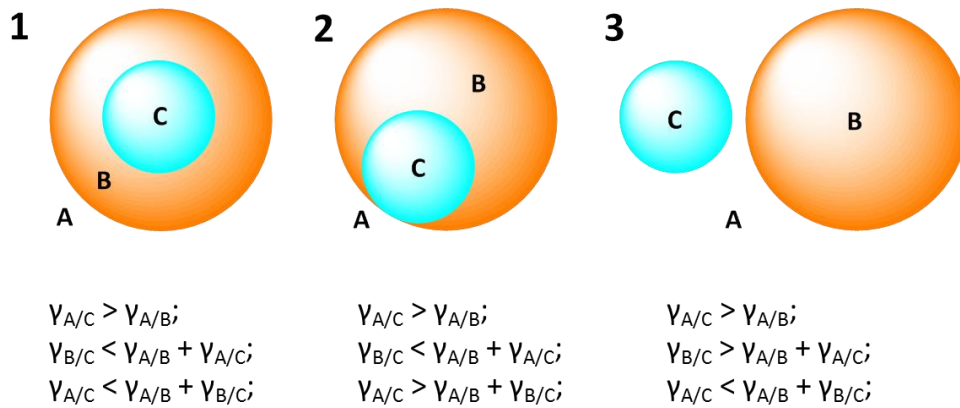


Abb. 5-14: Morphologien von Hybridpartikeln unter thermodynamischer Äquilibriumierung in Abhängigkeit der Verhältnisse der Grenzflächenspannungen der Phasen A, B und C zu einander; 1) Kern-Schale, 2) hemisphärische und 3) separierte Partikel.^[80]

Zusätzlich musste jedoch für eine Emulsionspolymerisation berücksichtigt werden, dass bei einer hohen Emulgatorkonzentration „leere“ Mizellen vorhanden sind, in welchen sogenannte sekundäre Nukleierung auftreten kann.^[81] Da dies aufgrund der Komplexität der kinetischen Einflüsse generell schwer vorherzusagen ist, erforderte dies die experimentelle Ermittlung. Aus diesem Grund wurde sich für die Herstellung von Kern-Schale in zwei Schritten entschieden, wobei hierzu zunächst der PS-Kern dargestellt und in einem zweiten Schritt die Partikel mit dem PIB umhüllt wurden (Abb. 5-15). Dieses Vorgehen sollte sicherstellen, dass die gesamte Menge an Emulgator bereits auf der Oberfläche der Partikel gebunden vorliegt und keine separaten PIB-Partikel durch sekundäre Nukleierung entstehen.

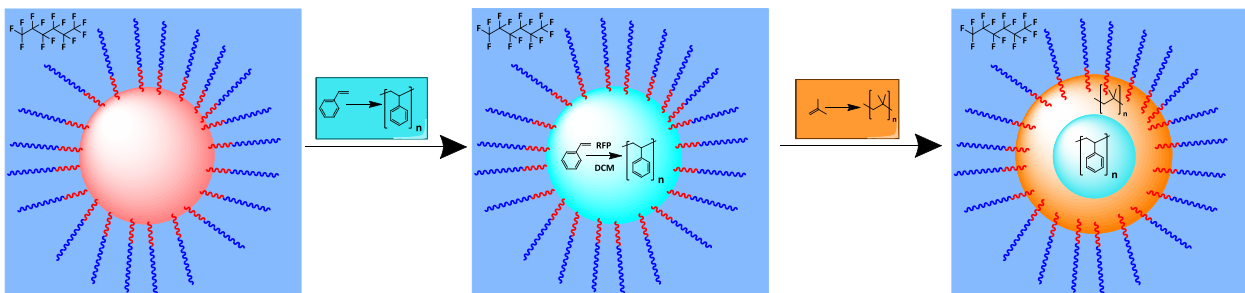


Abb. 5-15: Zweistufige Synthese von Hybridpartikeln mit hartem PS-Kern und weicher PIB-Hülle.

5.5.1 Synthese der Poly(styrol)-Kern-Partikel

Der erste Teilschritt bestand in der heterogenen Polymerisation von Styrol in nicht-wässriger, fluorierter Emulsion unter Verwendung des Emulgators **62-2**. Dies gelang durch FRP mit DCM als dispergierte Phase und Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator, wobei der Monomerumsatz nach 24 h bei 60 °C laut ¹H-NMR-Analyse quantitativ war. In *n*-Hexan gelöstes PIB konnte jedoch noch nicht hinzu gegeben werden, denn in Vorversuchen zeigte sich, dass lineares PS (**63-1**) in allen Mischungen von DCM und *n*-Hexan bei -78 °C löslich war. Um die sphärische Form des Kerns zu erhalten, musste man diesen also unlöslicher gestalten.

Hierzu fiel die erste Wahl auf eine Quervernetzungsreaktion durch Copolymerisation von Styrol und *p*-Divinylbenzol (DVB). Erstaunlicherweise führte jedoch die Zugabe des Quervernetzers zum Ausfallen der gesamten PS-Dispersion. Dies geschah unabhängig von der Reaktionstemperatur im Bereich von 40–60 °C und bei für eine Verknüpfung der Polymere sinnvollen DVB-Konzentration oberhalb von 1 mol.%. Als ursächlich dafür wurde die geringe, aber ausreichende Löslichkeit der Oligomerradikale in die kontinuierliche Phase, PFH, vermutet, welche zwei Emulsionströpfchen quervernetzen konnten. Um die Polarität der propagierenden Spezies zu erhöhen, wurde zunächst von der FRP auf die carbo-kationische Route gewechselt. Die CumCl/TiCl₄-initiierte Reaktion von Styrol und DVB erzeugte jedoch stark uneinheitliche Polymerpartikel, die zudem größtenteils unlöslich waren. Eine Copolymerisation mit DVB schied damit als Lösungsansatz aus und es wurde sich für ein zweistufiges Verfahren für die Kern-Synthese entschieden: erst Polymerisation, dann Quervernetzung.

Dazu erfolgte der Versuch der statistischen Copolymerisation von Styrol und *p*-(Brommethyl)styrol. Jede Kette des Copolymers Poly(styrol-*stat-p*-(brommethyl)benzol) hatte 5 mol% reaktive Gruppen für die *Friedel-Crafts*-Alkylierung (Abb. 5-16 A). Die Vernetzungsreaktion geschah zunächst unter homogenen Bedingungen. Die GPC-Analyse nach Zugabe der *Lewis*-Säure TiCl₄ zeigte jedoch keine Unterschiede in der MGW zwischen den Proben. Dies blieb auch bei Austausch der *Lewis*-Säure TiCl₄ durch BCl₃ und BF₃ unverändert. Als Grund wurde vermutet, dass das im Laufe der Reaktion gebildete, benzyliche Carbeniumion im Fall der *p*-Brommethylbenzyl-Gruppen eine starke Mesomeriestabilisierung aufwies und dies zur

ungenügenden Reaktivität für den elektrophilen Angriff am Phenyl-Ring unter den gewählten Bedingungen führte.

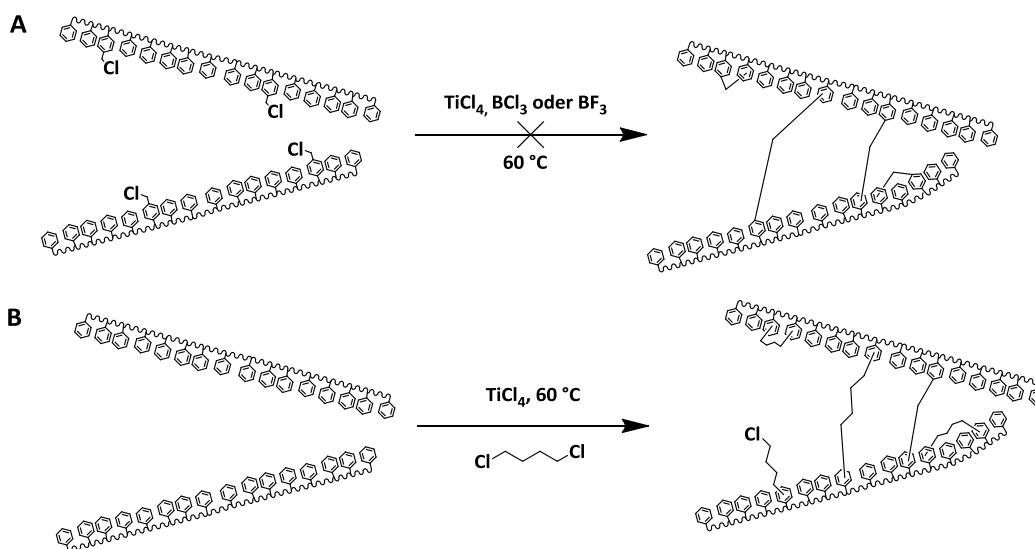
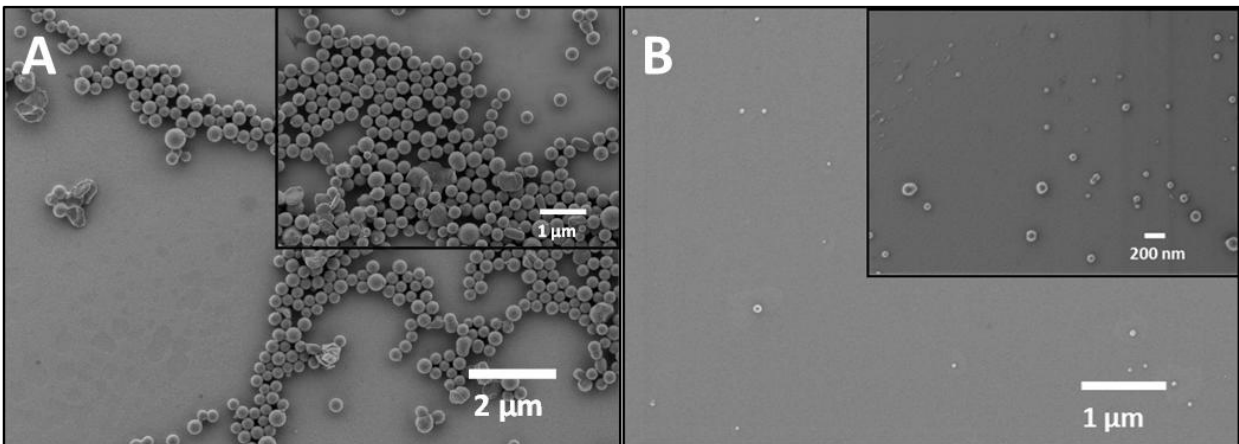


Abb. 5-16: Friedel-Crafts-Alkylierung als Quervernetzungsreaktion von A) Poly(styrol-*stat-p*-(brommethyl)-styrol) und B) PS mit 1,4-Dichlorbutan.

Daher wurde die ursprüngliche FRP von Styrol (**63-1**) durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion mit 1,4-Dichlorbutan und TiCl_4 bei 60 °C für 96 h im zweiten Schritt erweitert (Abb. 5-16 B). Die Ergebnisse der heterogenen Emulsionspolymerisation von Styrol und der anschließenden Quervernetzungsreaktion sind anhand der Mittelwerte von GPC-, DLS- und REM-Analyse in Tab. 5-4 zusammengefasst sowie die Partikel in den REM-Aufnahmen (Abb. 5-17) dargestellt. Im Vergleich von **64-1** vor und **64-2** nach der Quervernetzungsreaktion nimmt das Molekulargewicht stark ab, und es sind nur noch Oligomere messbar. Die Quervernetzung fand folglich nicht nur intra-, sondern auch intermolekular statt, sodass der Hauptbestandteil der Kern-Partikel unlöslich wurde. Die hydrodynamischen Durchmesser der Partikel bleiben mit ca. 200 nm zu den Ausgangskernpartikeln annähernd unverändert, was durch die REM-Aufnahmen in Abb. 5-17 bestätigt wird. Die Quervernetzung lief intrapartikulär und nicht interpartikulär ab. Wie bereits bei den PIB-Homopolymer-Partikeln zuvor fiel hier wieder $\text{DM}_{\text{h,DLS}} > \text{DM}_{\text{REM}}$ auf, was erneut durch das Quellen der Partikel in Dispersion erklärbar war.

Tab. 5-4: GPC- und DLS-Analyse von dem PS-Kern **64-1** vor und **64-2** nach der *Friedel-Crafts*-Quervernetzung.

PS-Polymer	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	D_{GPC}	$DM_{h,DLS}$	DM_{REM}
			[nm]	[nm]
64-1	6000	1,9	190 ± 10	160 ± 30
64-2	1300	2,6	220 ± 50	170 ± 50


 Abb. 5-17: REM-Aufnahmen von PS-Kernpartikel-Dispersionen: A) PS **64-1** und B) quervernetztes PS **64-2**.

5.5.2 Umhüllung der Kern-Partikel mit Poly(isobutylen)

Um die Kern-Partikel mit PIB zu umhüllen, wurde die Dispersion **63-2** mit ansteigenden Mengen von PIB-Reaktionslösung ($M_n = 24900$ g/mol) versetzt und für 1 h bei -78 °C und anschließend für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Materialien **65-1**, **65-2** und **65-3** mit GPC ergab Molekulargewichte < 2000 g/mol. Eine MGW für PIB-Homopolymer wurde bei dem Vermessen von allen drei Proben nicht detektiert. Dies war zunächst sehr überraschend vor dem Hintergrund, dass die Pfpfreaktion von PIB-Kationen auf reines PS nicht ablief (Vgl. Abb. 5-11). Für den vorliegenden Fall war anzunehmen, dass durch die *Friedel-Crafts*-Alkylierung an einigen Phenyl-Ringen ein zweiter Alkyl-Substituent eingeführt wurde, welcher typischerweise die Eigenschaft hat, weitere Alkylierungsreaktionen zu begünstigen.^[82] Folglich wurde davon ausgegangen, dass die PIB-

Carbo-kationen durch den unlöslichen PS-Kern abgefangen wurde und es zu einer Pfropfreaktion kam. Mangels Löslichkeit konnte dies jedoch nicht weiter untersucht werden.

Der Großteil der in Abb. 5-18 abgebildeten Objekte wiesen bei der REM-Analyse eine annähernd sphärische äußere Struktur auf. Bei dem Ermitteln der mittleren Partikeldurchmesser, DM_{REM} , fiel auf, dass der Wert mit der zugegebenen PIB-Menge kontinuierlich stieg (Tab. 5-5). Dies war ein erstes Anzeichen für das Eindringen von PIB in die bereits in der Dispersion befindlichen PS-Kernpartikel und nicht für sekundäre Nukleierung in Emulgatormizellen, welche eingangs diskutiert wurde. Für den letzteren Fall hätte sich DM_{REM} bei niedrigen Konzentrationen nicht geändert, da hierbei kleinere PIB-Partikel neben den PS-Kernen entstünden.

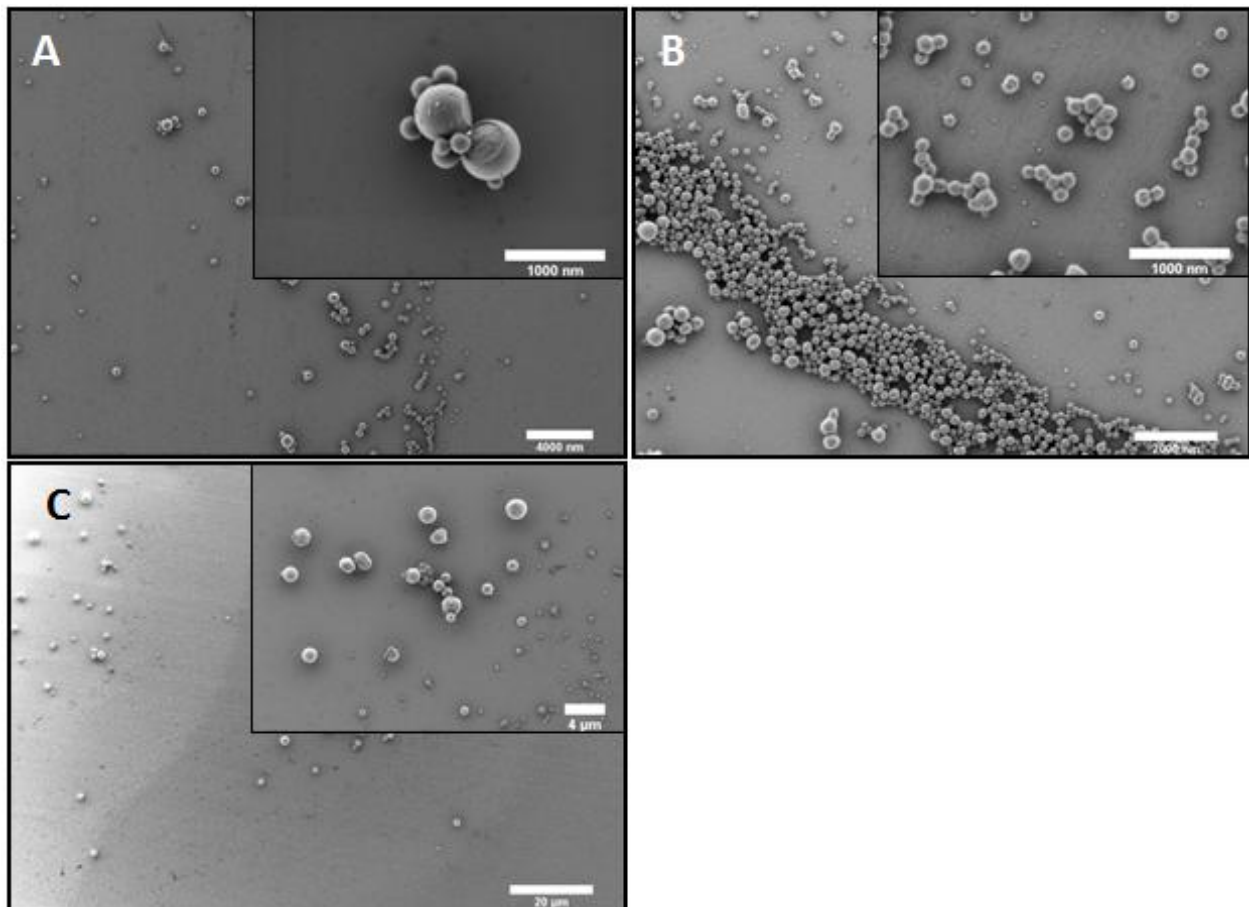


Abb. 5-18: REM-Aufnahmen von PS-PIB-Hybridpartikeln A) 65-1, B) 64-2 und C) 64-3; Proben hergestellt durch Verdünnen der Dispersionen mit PFH und Auftropfen auf einen Si-Wafer.

Im Vergleich der REM-Mittelwerte mit denen der DLS-Messungen, $DM_{h,DLS}$, bestätigt sich der zunehmende Partikeldurchmesser, jedoch ist keine signifikante Diskrepanz zwischen beiden Messmethoden zu verzeichnen – anders als bspw. bei den reinen PIB-Homopolymer-Partikeln. Für die DLS-Messungen der Proben **65-1** und **65-3** ist zusätzlich anzumerken, dass neben der angeführten Größenverteilung auch eine vergleichsweise weniger intensive bei ca. 200 nm erschien. Dies lässt sich auf das gemeinsame Vorliegen eines geringen Anteils an PS-Kernpartikeln und des Hauptbestandteils an PS-PIB-Hybridpartikeln zurückführen.

Tab. 5-5: Ergebnisse der Zugabe von PIB-Reaktionslösung zur quervernetzten PS-Kernpartikeldispersion; ^{a)} Mittelwert der dominanten Größenverteilung.

Polymer	Gewichtsverhältnis	$M_{n,GPC}$	D_{GPC}	$DM_{h,DLS}$	DM_{REM}
	PS : PIB	[g/mol]		[nm]	[nm]
64-2	1 : 0 ^a	1300	2,6	220 ± 50	170 ± 50
65-1	1 : 0,26	1700	2,3	230 ± 20	200 ± 50 ^a
65-2	1 : 0,52	1700	2,0	360 ± 50	380 ± 130
65-3	1 : 1,26	1800	2,4	450 ± 240	450 ± 200 ^a

Bei näherer Betrachtung einiger Objekte wurden zudem Unterschiede zu den PS-Kernpartikeln (**64-2**) deutlich. Diese Beobachtung ist bspw. im Ausschnitt von Abb. 5-18 A gezeigt. Diese zeichneten sich durch eine ebene Fläche an einer Stelle der sonst sphärischen Struktur aus und waren auch durch wiederholtes Vorbereiten und Vermessen der Proben reproduzierbar. Unter der Annahme, es liegen Hybridpartikel mit einem harten Kern und einer weichen Schale vor, erklärte sich die vorliegende Beobachtung wie folgt (Abb. 5-19): bei der Präparation der REM-Proben lagern sich zunächst einzelne partikuläre Objekte auf der Oberfläche an (A). Die PIB-Hülle deformiert sich durch die Gravitations- bzw. Adhäsionskräfte unter Ausbildung einer zweiten Grenzfläche zwischen Kern und Si-Substrat (B). Aufgrund der Adhäsionskräfte zwischen dem ursprünglichen und den in direkter Nachbarschaft abgelagerten Partikeln findet ein Rollen statt, wodurch die Kern-Oberfläche dem Experimentator als ebene Fläche sichtbar wird. Da die Partikel, welche sich zuerst abgelagert haben, am meisten Zeit für

den Verformungsprozess haben und dieser wahrscheinlich durch die Verdunstung der Lösungsmittel, PFH und Hexan/DCM, zum Erliegen kommt, weisen nicht alle Partikel einer Probe diese Besonderheit auf.

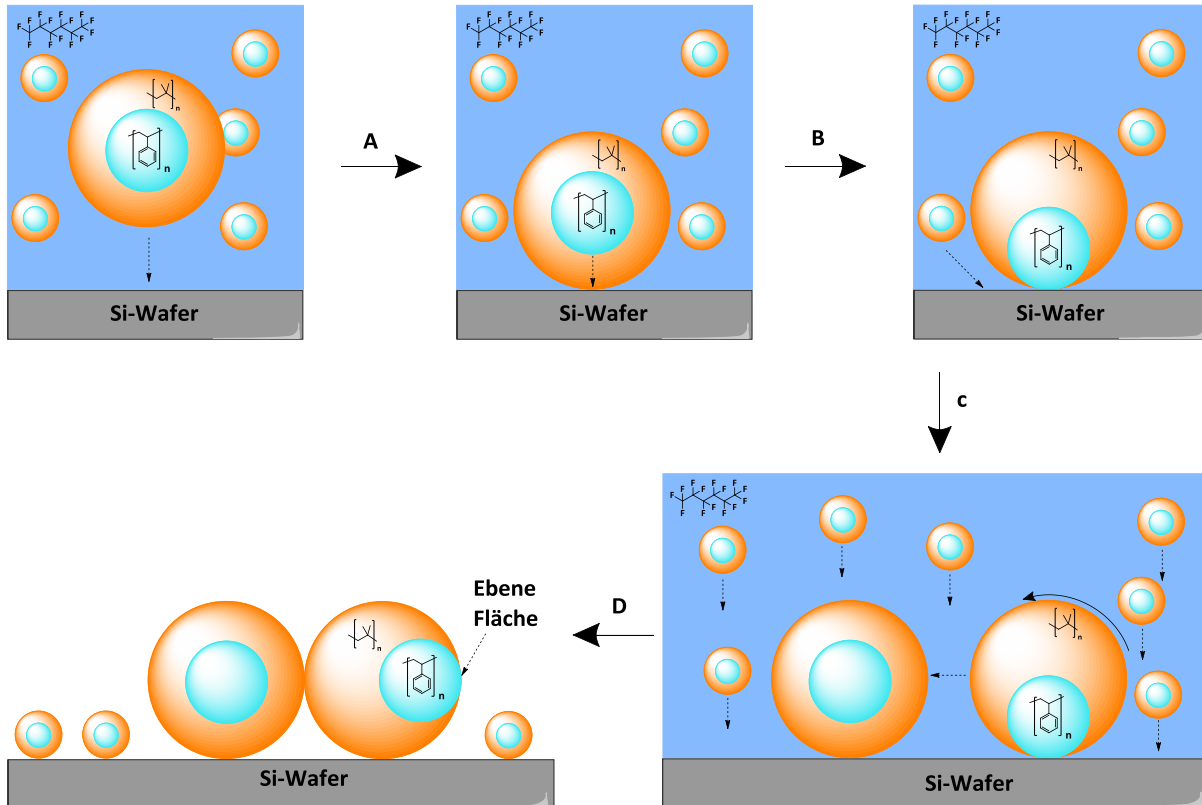


Abb. 5-19: Verhalten von Hybridpartikeln am Beispiel von hartem PS-Kern und weicher PIB-Hülle während der REM-Probenvorbereitung: A) Ablagerung erster Partikels aus der Dispersion, B) Deformation und Adsorption des PS-Kerns an der Si-Grenzfläche, C) Ablagerung weiterer Partikel während der Trocknung und D) Abrollen des ersten Partikels durch Adhäsionskräfte mit benachbarten Partikeln: Endzustand Vgl. Abb. 5-18 A.

Weiterhin wurde das Vorliegen von separierten PIB- und PS-Phasen mit DSC untersucht. Das thermische Verhalten der getrockneten Dispersionen ist anhand der Probe **65-3** (mit dem höchsten PIB-Gehalt) beispielhaft als schwarze Kurve in Abb. 5-20 dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Messung einer Mischung aus PIB und PS. Da im ersten Fall die zwei T_g s für PIB und PS (-66 und 122 °C) zu sehen waren, bestätigte sich die von *Kaszas et al.* berichtete Phasenseparation der beiden Polymere.^[71] Eine gemittelte T_g , die auf eine teilweise Mischbarkeit der Polymere hingedeutet hätte, wurde nicht beobachtet. Gleiches gilt auch für

die Messung der partikulären Systeme, jedoch wurde zusätzlich noch die Kristallisation der Perfluoralkyl-Ketten des Emulgators **62-2** bei 78 °C beobachtet. Dass für den quervernetzten PS-Kern eine Glasübergangstemperatur zu erkennen war, spricht für dessen relativ geringen Vernetzungsgrad und deutete sich bereits durch das Quellen der PS-Kern-Partikel in Dispersion an.

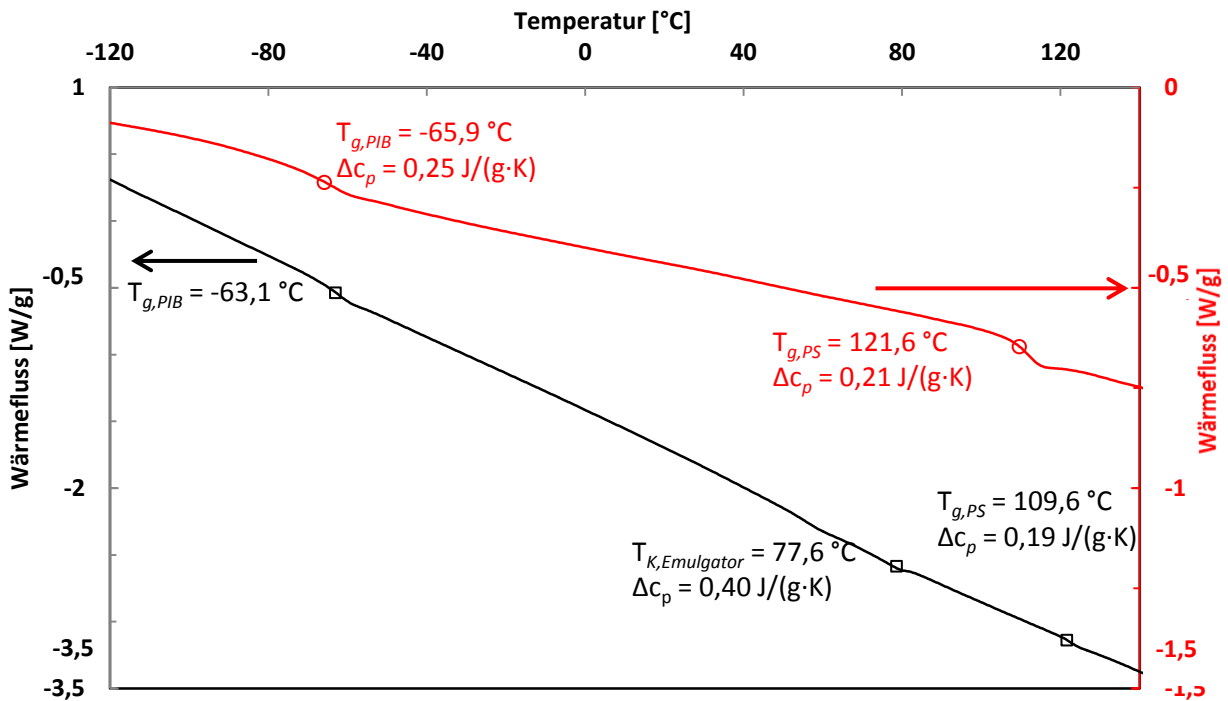


Abb. 5-20: DSC-Kurve von einer PS-PIB-Mischung (**rot**) und PS-PIB-Hybridpartikeln **64-3** (**schwarz**) Heizkurve bei 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre.

Die experimentellen Befunde hinsichtlich der äußeren Morphologie, Partikeldurchmesser und Oberflächenbeschaffenheit deuteten auf das Vorhandensein einer phasenseparierten Hybrid-Struktur hin, jedoch war dies nur ein indirekter Beweis. Dem zweifelsfreien Nachweis der Hybridstruktur kam eine große Bedeutung zu. Da es sich jedoch um Strukturen aus zwei ausschließlich kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren handelte, wurden in diesem Fall selektive Methoden, im Speziellen die bildgebende Verfahren Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM), zur Bestätigung herangezogen.

Zur Vorbereitung erfolgte die Einbettung der Dispersionen **64-1**, **64-2** und **64-3** zunächst in eine Epoxid-Matrix, welche thermisch ausgehärtet und anschließend in sehr dünne Scheiben (60 nm) bei Raumtemperatur mit einem Mikrotom geschnitten. Die so erhaltenen Proben wurden für die TEM-Analyse mit RuO₄-Dampf angefärbt, und die TEM-Bilder sind in Abb. 5-21 gezeigt. Für diese sogenannte positive Markierung der Partikel sind helle und dunkle Bereiche in den Partikeln zu erkennen, welche mit mehr oder weniger Aufnahme von Markierungsagens korrespondieren. Dies ist auf dessen unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit in den PIB- und PS-Bereichen zurückzuführen. Alle Aufnahmen haben gemeinsam, dass im Zentrum der Partikel meist dunkle Bereiche und in der Peripherie hellere zu beobachten waren. Da für den aromatischen PS-Kern durch seine Doppelbindungen eine erhöhte Wechselwirkung mit RuO₄ erwartet wurde, bestätigte diese Beobachtung das Vorliegen von PIB- und PS-Phasen in einem Hybridpartikel. Andererseits war abschließend nicht eindeutig zu klären, ob nun Kern-Schale oder hemisphärische Strukturen entstanden waren.

Als alternative Methode fiel die Wahl auf AFM, da sich die PIB- und PS-Phasen durch ihre sehr weichen bzw. sehr harten Eigenschaften unterschieden. Daraufhin erfolgte die Untersuchung von unbehandelten Querschnitten der Proben **64-1** und **64-2**. Bei den Messungen ließ sich jedoch, trotz zeitaufwändiger Experimente, kein einziger Partikel visualisieren. Da bereits mit TEM der Nachweis von Hybrid-Strukturen erfolgt war, ist dieser Sachverhalt auf die Limitierung der AFM-Methode zurückzuführen. Während idealerweise bei der Elektronenmikroskopie nach erfolgter Fokussierung das Substrat in jede beliebige x- und y-Richtung verschoben und die Vergrößerung schnell angepasst werden konnte, um ein partikuläres Objekt zu finden, dauerte die Aufnahme einer Fläche mit wenigen Mikrometern Kantenlänge bei der Rasterkraftmikroskopie mehrere Minuten.^[83, 84] Dies machte sich bei den stark vereinzelt Hybridpartikeln in den vorliegenden Proben bemerkbar.

Eine Erhöhung der Partikelkonzentration in der Epoxid-Matrix war nicht möglich, weil die Polaritäten von fluoriertem Emulgator und nicht-fluoriertem Polymer zu unterschiedlich waren. Der Hauptbestandteil wäre als Aggregat ausgefallen und damit unmessbar geworden. Zur Lösung dieses Problems wurde versucht, die kontinuierliche Phase, PFH, durch Zugabe von 1*H*,1*H*-Perfluorooctylmethacryl und Ethylenglykoldimethacrylat zu polymerisieren. Zwar gelang

es, die Dispersion in einen festen Probenkörper zu überführen und mit dem Mikrotom zu schneiden, jedoch gestaltete sich die Messung auch hier sehr schwierig. Die typische weiche, wachsartige Beschaffenheit der Fluorpolymermatrix wies eine große Kriechwirkung auf. Somit verschob sich die Probe kontinuierlich unter dem AFM, und es war unmöglich, aussagekräftige Bilder zu generieren, welche eine Kern-Schale-Struktur auf dem direkten Weg hätten nachweisen können.

Aus der Gesamtheit der bisherigen Ergebnisse aus TEM- und AFM-Untersuchungen wurde daher geschlossen, dass der direkte Nachweis der Hybridpartikel-Morphologie nicht möglich ist. Alternativ wurde die indirekte Methode verwendet. Dazu erfolgte die AFM-Analyse der unbehandelten Partikel, welche bereits mit REM vermessen wurden (Abb. 5-22). Hier konnte durch die Menge an aufgetropfter (verdünnter) Dispersion sichergestellt werden, dass sich genügend Objekte auf der Oberfläche befanden.

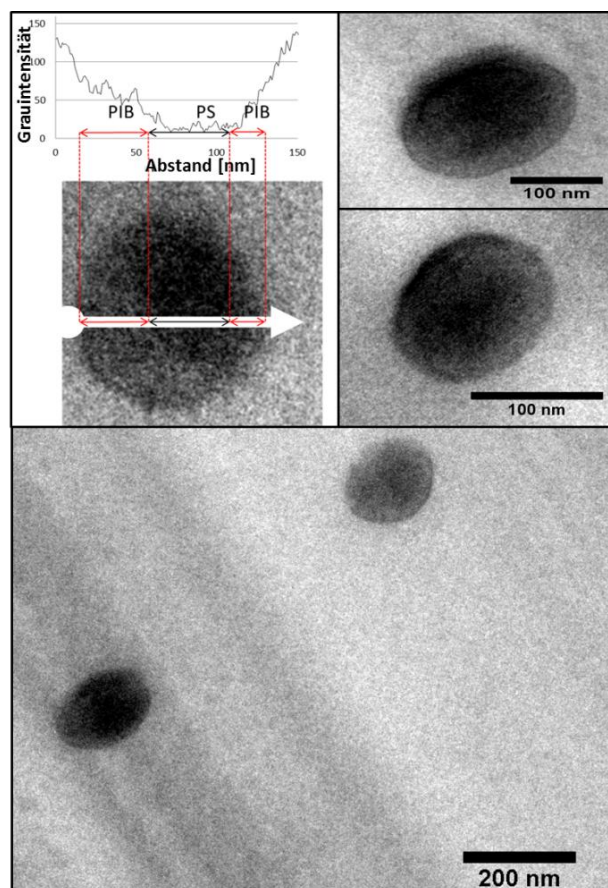


Abb. 5-21: TEM-Aufnahmen von **64-1** und **64-2**, Proben hergestellt durch Einbetten in Epoxy-Matrix, Mikrotomschneiden und Anfärben mit RuO_4 -Dampf.

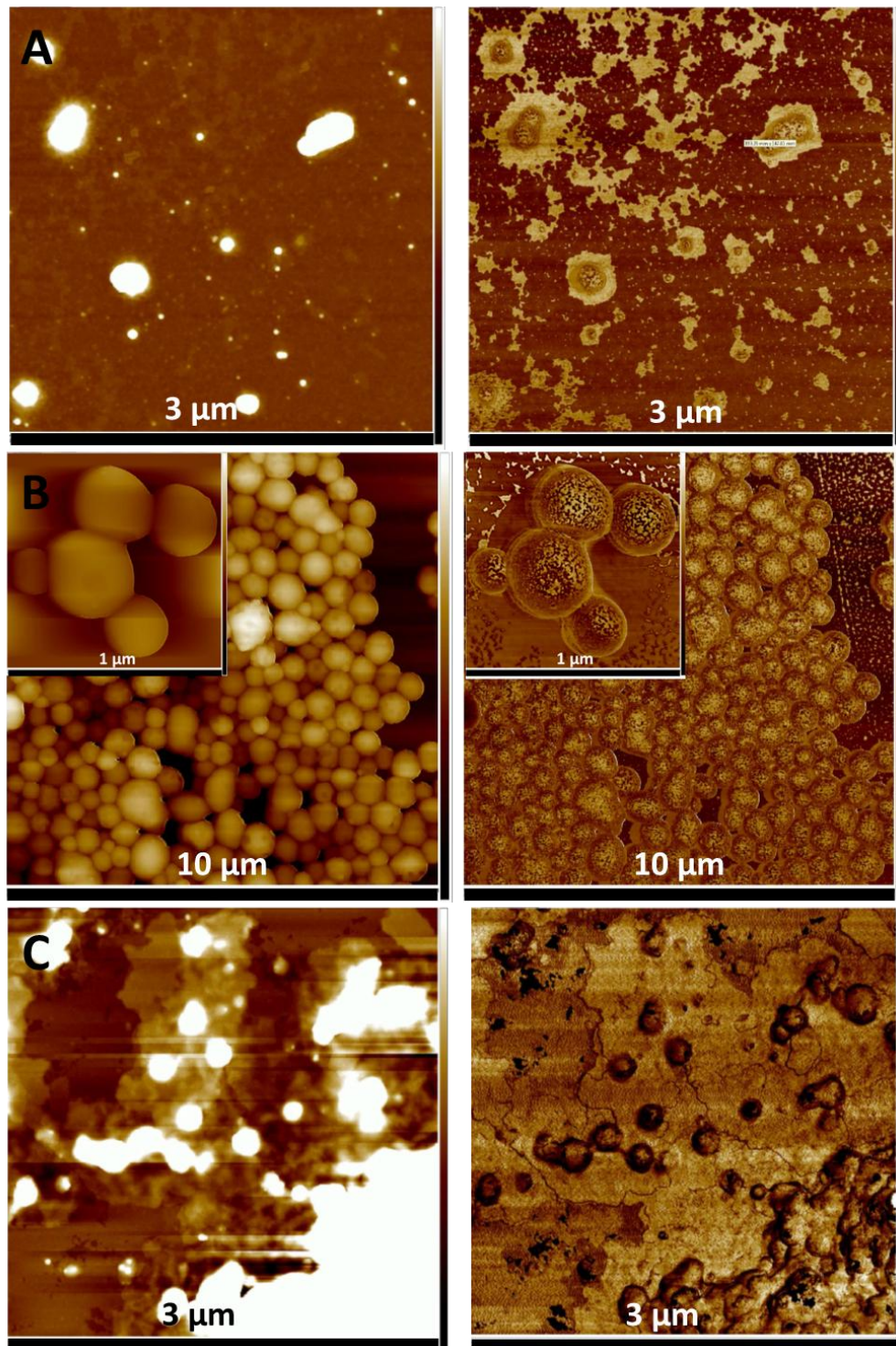


Abb. 5-22: Ergebnisse der AFM-Messungen von PS-PIB Hybridpartikeln **64-1** (jeweils links Höhenunterschied/ rechts Phasenbild) auf Si-Wafer: A) und B) hergestellt durch Auftropfen einer 1 : 100 verdünnten Dispersion, Messung an Stellen mit vereinzelt bzw. akkumulierten Partikeln; C) Filmbildungsexperiment mit einer 1 : 10 verdünnten Dispersion; aufgenommen im intermittierenden Modus.

In dem Teil A von Abb. 5-22 sind die Bereiche der Probe **64-1** gezeigt, an denen die PS-PIB-Hybridpartikel stark vereinzelt vorlagen. Hier belief sich der Abstand dazwischen auf ca. 1-3 μm . Der Höhenunterschied (links) lässt hauptsächlich die Partikel selbst als Erhöhung auf dem Substrat erkennen, jedoch fällt im Phasenbild (rechts) anhand der hellen Areale um diese herum auf, dass der Partikel von einem weichen Material umgeben wird. Da diese annähernd symmetrisch um den Partikel verteilt sind (und nicht nur in eine Richtung), ist dies als Bestandteil der Probe und nicht als Artefakt durch das Messen der relativ hohen Partikeln zu betrachten. Die weichen Bereiche wurden dem PIB-Hüllenmaterial zugeordnet, welches in der Zeit zwischen Probenvorbereitung und Messung herunterlief.

Die Zonen mit einer höheren Partikeldichte sind im Teil B von Abb. 5-22 abgebildet, wobei klar separierte sphärische Objekte durch die Höhendifferenzen zu sehen sind. Die Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Partikel sind im Rahmen der Auflösungsgrenze von AFM $< 1 \text{ nm}^{[85]}$ als glatt zu bezeichnen (links). Erstaunlicherweise zeigte das Phasenbild (rechts) ein völlig anderes Bild, was besonders in der Vergrößerung deutlich wird: die Partikel bestehen an der Oberfläche aus zwei Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. PIB und PS liegen phasensepariert an der Oberfläche vor. Aus der Kombination der beiden Beobachtungen von Teil A und B lässt sich schlussfolgern, dass sich in den Hybridpartikeln hauptsächlich weiches PIB an der Oberfläche befindet, welches wegen der niedrigen T_g zerfließen und einen Film bilden können.

Indem eine zehnfach konzentriertere Dispersion auf das Substrat aufgetragen wurde, erfolgte die weitergehende Untersuchung der Filmbildungseigenschaften. In Teil C von Abb. 5-22 ist ein vollständig bedecktes Substrat zu sehen, aus dessen Oberfläche einzelne Partikel heraus ragen. Anhand der Größe von ca. 200 nm sind diese Erhöhungen den ursprünglichen Kern-Partikeln zuzuordnen. Es wird jedoch vermutet, dass sich im eigentlichen Film noch mehr Partikel aufhalten, welche von der PIB-Matrix umgeben sind. Somit zeigte sich für die PIB-PS-Partikel in Abhängigkeit deren Bedeckungsdichte auf der Oberfläche sowohl formstabiles Verhalten als auch die Fähigkeit zur Filmbildung.

5.6 Zusammenfassung und Bewertung

Im zurückliegenden Kapitel wurde die von *Nenov* eingeführte und von *Hoffmann* weiterentwickelte nicht-wässrige fluoridierte Emulsion hinsichtlich der Synthese von PIB weiterentwickelt. Zur Stabilisierung der inerten Öl-in-Perfluoralkan-Emulsion musste das neue Blockcopolymer Poly(IB-*b*-PFS) erstmals dargestellt und in einem zweiten Schritt der PFS-Block mit einer langen Perfluoralkyl-Kette (R_F^7 und R_F^{11}) derivatisiert werden. Die Charakterisierung der alkoxylierten Spezies gelang zum ersten Mal mit Festkörper-NMR-Messungen, welche die bisher in der Literatur angenommene *para*-Substitution bestätigte.^[12, 50, 55] Weiterhin verdeutlichten die Versuche zum Aufbau der angestrebten DCM/ *n*-Hexan-in-Perfluoralkan-Emulsion, dass eine R_F^{11} -Kette benötigt wird, um eine stabile Emulsion aufzubauen, wohingegen R_F^7 sich als unzureichend fluorophil erwies.

Die Fähigkeit des inerten Lösungsmittel-Emulgator-Systems die carbo-kationischen Polymerisationsbedingungen von IB, typischerweise -78 °C und $TiCl_4$, zu tolerieren, konnte im Fall von Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)) demonstriert werden: das Molekulargewicht des PIB-Homopolymers konnte auf bis zu 29000 g/mol gesteigert werden. Allerdings wurde dies unabhängig von der Polymerisationsmethode oder Reduktion der Reaktionstemperatur beobachtet. Die bei der Variation der Reaktionsbedingungen gewonnenen Erkenntnisse stützten die Hypothese, dass die Löslichkeit von Alkan in Perfluoralkan die Zusammensetzung der dispergierten Phase so verändert, dass PIB bei einem M_n -Wert von ca. 30000 g/mol ausfällt. Im Gegensatz zum PIB-basierten Emulgator war die Emulsionspolymerisation von IB mit Poly(S-*b*-PFS(alkox.)) wegen molekulargewichtsbegrenzenden Nebenreaktionen nicht möglich.

Die Ergebnisse verdeutlichen die Weiterentwicklung der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisationen, indem das Portfolio der durchführbaren Reaktionen um die carbo-kationische Kettenwachstumsreaktion erweitert wurde. Durch den PIB-Emulgator sind nun auch die Polymerisationen anderer Monomere wie (α -Methyl-) Styrol oder Vinylether für die carbo-kationische Variante zugänglich. Weiterhin sind nun auch die Ring-öffnenden Polymerisationsmethoden z.B. von Epoxiden oder Oxazolinen in fluoridierten Emulsionen zugänglich und können zukünftig untersucht werden.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der PIB-Dispersionen im Trockenen gelang es, die Ergebnisse in zwei Kategorien einzuordnen: die Proben mit $M_n < 20000$ g/mol zeigten in der REM-Analyse verlaufene, nicht-formstabile Objekte. Hingegen wiesen die Proben mit $M_n < 20000$ g/mol annähernd sphärische, formstabile und ca. 100 nm große Partikel auf. Dies ist der erstmalige Nachweis von PIB-Nanopartikeln. Da die T_g von PIB unter -60 °C lag, war das Erscheinungsbild durch die extreme hohe Schmelzviskosität der PIB-Proben und das Verhaken der Polymerketten zu begründen.

Nachdem PIB-Nanopartikel erreicht werden konnten, wurde die Herstellung von Hybridstrukturen mit weicher PIB-Hülle und hartem PS-Kern in fluorierter Emulsion im letzten Abschnitt erarbeitet. Neben einer anorganisch-organischen SiO_2 -PIB Kern-Schale Morphologie^[35] ist dieser Ansatz zu rein organischen Hybridpartikeln neu.

Es stellte sich heraus, dass die Darstellung nach dem Zulauf-Verfahren erfolgen musste, bei dem zunächst durch FRP von Styrol im Kern, dessen Quervernetzung mittel *Friedel-Crafts*-Alkylierung und anschließender Umhüllung der Kern-Partikel mit ungequenchter PIB-Reaktionslösung. Eine simplere, sequentielle Reaktionsführung in einem reinen Eintopf-Verfahren war nicht möglich. Die für beide Monomere, Styrol und IB, kompatible kationische Variante führte im ersten Reaktionsschritt zu keinen stabilen und einheitlichen Kernpartikeldispersionen und musste zugunsten der FRP von Styrol verworfen werden.

Bei Durchführung der alternativen Route deuteten die Zunahme der Partikeldurchmesser mit der Zugabe von Poly(IB)-Lösung im letzten Schritt sowie die Oberflächenbeschaffenheit, bestimmt durch DLS- und REM-Messungen, indirekt auf eine Kern-Schale oder hemisphärische Morphologie hin. Anhand der DSC- und AFM-Messungen der Partikel wurde weiterhin geschlussfolgert, dass an dessen Oberfläche PIB- und PS-Bereiche im Trockenen phasensepariert vorliegen. Diese haben also eine alternierende hart-weiche Oberflächenstruktur unter den angewendeten Messbedingungen durch Auftropfen.

Weiterhin konnte der direkte Nachweis einer Hybridstruktur mit TEM mittels Anfärben des PS-Bereichs von geschnittenen Proben erbracht werden. Eine Bestätigung der Kern-Schale-Struktur war allerdings nicht eindeutig möglich. Dahingegen wurden mit AFM überhaupt keine

sektionierten Partikel gefunden, da sie aufgrund des Polaritätsunterschieds zwischen Partikeln und Epoxid-Matrix nicht vereinzelt, sondern aggregiert und somit nicht-messbar vorlagen.

Nichtsdestotrotz stellt die untersuchte Entwicklung der organischen Hybrid-Strukturen mit PIB als weiche Komponente eine interessante Alternative zu den existierenden und gängigen hart-weichen Systemen wie den Poly(styrol)-Poly(butadien) oder Poly(styrol)-Poly(butylacrylat) Kern-Schale Partikel dar.^[76, 77] Die entwickelten Partikelsysteme können zukünftig als Eigenschaftsmodifizierer für die Erhöhung der Schlagenergieabsorption^[75] oder als filmbildende Komponenten in Druck-sensitiven Klebmaterialien zum Einsatz kommen^[13].

5.7 Literatur

- [1] H. G. Elias, "Makromoleküle: Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen", Wiley VHC, Weinheim, 2009.
- [2] M. Klapper, S. Nenov, R. Haschick, K. Müller, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1190.
- [3] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1543.
- [4] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1157.
- [5] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1101.
- [6] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 586.
- [7] R. Haschick, M. Klapper, K. B. Wagener, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2547.
- [8] R. Haschick, K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5077.
- [9] R. Dorresteyn, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1996.
- [10] R. Dorresteyn, R. Ragg, G. Rago, N. Billecke, M. Bonn, S. H. Parekh, G. Battagliarin, K. Peneva, M. Wagner, M. Klapper, K. Müllen, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 1572.
- [11] S. Nenov, C. G. Clark, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1362.
- [12] S. Nenov, M. S. Hoffmann, W. Steffen, M. Klapper, K. Müllen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1724.
- [13] N. L. Willenbacher, O., "Polyisobutene-Based Pressure-Sensitive Adhesives", in *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Products*, I.F. Benedek, M.M., Editor(en), Taylor and Francis, Boca Raton, 2009.
- [14] M. Otto, M. Müller-Cunradi "A Process for the Preparation of High Molecular Weight Hydrocarbons of Isobutylene" DE Patent 641284 (1931).
- [15] W.J. Sparks, R. Thomas "Mixed olefinic polymerization process and product" US Patent 2,356,128 (1940).
- [16] K. Nagar, "Handbook on Rubber and Allied Products", NIIR Project Consultancy Services, New Delhi, 2013.
- [17] K. Kunal, M. Paluch, C. M. Roland, J. E. Puskas, Y. Chen, A. P. Sokolov, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1390.
- [18] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 221.

- [19] R. M. Kell, B. Bennett, P. B. Stickney, *Rubber Chem. Technol.* **1958**, *31*, 499.
- [20] Y. Rharbi, A. Yekta, M. A. Winnik, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5045.
- [21] G. W. V. Strate, D. J. Lohse, "Polymer Data Handbook", J.E. Mark, Editor(en), Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [22] G. T. Lim, E. A. Foreman-Orlowski, S. E. Porosky, P. Pavka, J. E. Puskas, C. Götz, V. Altstädt, *Rubber Chem. Technol.* **2009**, *82*, 461.
- [23] A. E. O'Connor, N. Willenbacher, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2004**, *24*, 335.
- [24] A. Zosel, *J. Adhes.* **1989**, *30*, 135.
- [25] F. Barsan, A. R. Karam, M. A. Parent, M. C. Baird, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8439.
- [26] B. Ivan, J. P. Kennedy, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2880.
- [27] Q. Huang, P. He, J. Wang, Y. X. Wu, *Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 1139.
- [28] F. E. DuPrez, E. J. Goethals, R. Hoogenboom, "Cationic Polymerizations", in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2013.
- [29] W. O. Choi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. J.* **1987**, *19*, 889.
- [30] K. Matyjaszewski, "Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis & Applications", Taylor & Francis, New York, 1996.
- [31] D. E. Roberts, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1950**, *44*, 221.
- [32] B. Iván, J. P. Kennedy, V. S. C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 3177.
- [33] R. J. Young, P. A. Lovell, "Introduction to Polymers, Third Edition", Taylor & Francis, New York, 2011.
- [34] J. Kennedy, V. C. Chang, R. Smith, B. Iván, *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 575.
- [35] R. Zirbs, W. Binder, M. Gahleitner, D. Machl, *Macromol. Symp.* **2007**, *254*, 93.
- [36] W. H. Binder, R. Zirbs, D. Machl, M. Gahleitner, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7379.
- [37] D. Roy, C. M. Roland, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9403.
- [38] S. P. Lewis, L. D. Henderson, B. D. Chandler, M. Parvez, W. E. Piers, S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 46.
- [39] J. N. Coker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1975**, *13*, 2473.
- [40] S. P. Lewis, J. Chai, S. Collins, T. J. J. Sciarone, L. D. Henderson, C. Fan, M. Parvez, W. E. Piers, *Organometallics* **2008**, *28*, 249.
- [41] G. B. Bachman, H. B. Hass, E. J. Kahler, *J. Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 135.
- [42] A. Tsukamoto, O. Vogl, *Prog. Polym. Sci.* **1971**, *3*, 199.
- [43] L. Lepori, E. Matteoli, A. Spanedda, C. Duce, M. R. Tiné, *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *201*, 119.
- [44] G. C. Saunders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2615.
- [45] C. M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook", 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 283.
- [46] F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 35.
- [47] J. P. Kennedy, J. S. Shim "Star-block polymers having multiple polyisobutylene-containing diblock copolymer arms radiating from a siloxane core and method for the synthesis thereof" US Patent 6214937 B1 (1999).
- [48] W. H. Binder, M. J. Kunz, C. Kluger, G. Hayn, R. Saf, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1749.
- [49] K. Jankova, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1753.
- [50] S. Borkar, K. Jankova, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2004**, *37*, 788.

- [51] P. Kirsch, "Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications", Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [52] M. S. Hoffmann, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen, "Oil-in-Oil-Emulsions: Tailor-Made Amphiphilic Emulsifiers", in *Amphiphiles: Molecular Assembly and Applications*, American Chemical Society, 2011, S. 91.
- [53] S. H. Stelzig, C. Menneking, M. S. Hoffmann, K. Eisele, S. Barcikowski, M. Klapper, K. Müllen, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 662.
- [54] K. W. Chi, G. G. Furin, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 641.
- [55] M. S. Hoffmann "Polymerisation in perfluorierter Emulsion" Dissertation Johannes Gutenberg Universität Mainz (2011).
- [56] K. Khougaz, Z. S. Gao, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6341.
- [57] O. Théodoly, M. Jacquin, P. Müller, S. Chhun, *Langmuir* **2008**, *25*, 781.
- [58] T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- [59] G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
- [60] H. Yao, M. A. McKinney, C. Dick, J. J. Liggat, C. E. Snape, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72*, 399.
- [61] G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 191.
- [62] C.-L. Zhang, Y.-X. Wu, X.-Y. Meng, Q. Huang, G.-Y. Wu, R.-W. Xu, *Chin. J. Polym. Sci.* **2009**, *27*, 551.
- [63] NTP 2011 Report on Carcinogens, Twelfth Edition. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, S. 499. <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=03C9AF75-E1BF-FF40-DBA9EC0928DF8B15> (zugegriffen am 17.06.2014).
- [64] V. C. Chang, J. Kennedy, B. Ivan, *Polym. Bull.* **1980**, *3*, 339.
- [65] M. J. P. de Melo, A. M. A. Dias, M. Blesic, L. P. N. Rebelo, L. F. Vega, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *242*, 210.
- [66] M. Vanderpuy, A. J. Poss, P. J. Persichini, L. A. S. Ellis, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *67*, 215.
- [67] L. J. Fetters, D. J. Lohse, R. H. Colby, "Chain Dimensions and Entanglement Spacings", in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. Mark, Editor(en), Springer New York, 2007, S. 447.
- [68] C. A. Drahlquist, "Adhesion fundamentals and practice", McLaren and Sons Ltd., London, 1996, S. 143.
- [69] A. Zosel, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1998**, *18*, 265.
- [70] J. J. Higgins, F. C. Jagisch, N. E. Stucker, "Butyl Rubber and Polyisobutylene", in *Handbook of adhesives, 3rd edition*, I. Skeist, Editor(en), Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [71] G. Kaszas, J. E. Puskas, J. P. Kennedy, W. G. Hager, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 427.
- [72] A. Musyanovych, K. Landfester, "Core-Shell Particles", in *Macromolecular Engineering: precise synthesis, materials properties, applications*, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, and L. Leibler, Editor(en), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [73] M. J. Devon, J. L. Gardon, G. Roberts, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 2119.
- [74] V. I. Eliseeva, *Prog. Org. Coat.* **1985**, *13*, 195.
- [75] Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou, Z.-N. Qi, G.-H. Hu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1987.

- [76] T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2845.
- [77] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- [78] R. Haschick "Nicht-wässrige Emulsionen zur Erzeugung neuer Nanopartikel" Dissertation Johannes Gutenberg Universität Mainz (2011).
- [79] B. Li, Y. Xu, M. Wang, X. Ge, *Langmuir* **2013**, *29*, 14787.
- [80] S. Torza, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 67.
- [81] G. Kanig, N. Neff, *Colloid. Polym. Sci.* **1975**, *253*, 29.
- [82] K. J. Wallace, R. Hanes, E. Anslyn, J. Morey, K. V. Kilway, J. Siegel, *Synthesis* **2005**, *12*, 2080.
- [83] G. Schitter, M. J. Rost, *Mater. Today* **2008**, *11*, 40.
- [84] R. V. Lapshin, O. V. Obyedkov, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 2883.
- [85] N. A. Geisse, *Mater. Today* **2009**, *12*, 40.

6 Superamphiphobe Oberflächen

Die auf anorganische Oberflächen gerichtete Adsorption von Amphiphilen, im Speziellen die von statistischen Copolymeren, kann dazu genutzt werden, um Nanopartikel zu hydrophobieren^[1], ein formanisotropes Wachstum derselben bei der Synthese zu erzielen^[2] oder diese anschließend homogen in eine Polymermatrix einzubetten^[3]. Dabei wechselwirken die solvophoben Einheiten mit dem anorganischen Material, wohingegen die solvophilen Gruppen die Dispersion in Lösung oder der polymeren Matrix bewirken. Eine zusätzliche Nutzung von Amphiphilen ist möglich, indem sie zunächst auf einer anorganischen Grenzfläche adsorbieren und damit dessen Eigenschaften hin zu wasserabweisend modifizieren. Wegen ihrer niedrigen Oberflächenenergie werden bevorzugt fluorierte Derivate verwendet. Die Benetzbarkeit mit Lösungsmitteln stellt eine grundlegende Eigenschaft von jeder festen Oberfläche dar und ist in vielen technischen Prozessen genutzt. Zum Beispiel werden Farb- und Lackoberflächen von Anstrichen hin zu niedrigeren Oberflächenspannungswerten verändert, dass sie Regentropfen abperlen lassen und Feuchtigkeit nicht aufnehmen.^[4]

6.1 Benetzungsverhalten rauer Oberflächen

Der Kontaktwinkel, θ , zwischen einem Tropfen und einer festen Oberfläche kann u.a. durch ein anderes Lösungsmittel mit niedrigerer Oberflächenspannung abgesenkt werden (Vgl. 1.1.3). Wird das Substrat andererseits durch eines mit einer niedrigeren Oberflächenspannung ersetzt oder mit einem hydrophobisierendem Amphiphil beschichtet, steigt der θ -Wert. Auf einer glatten PTFE-Oberfläche nähert sich θ_{Wasser} seinem Maximalwert von 120° .^[5] Zusätzlich zum Lösungsmittel und Oberflächenmaterial ist jedoch auch die Rauigkeit des festen Substrats entscheidend sowohl für die Solvophilizität als auch die Solvophobizität.^[6] Neben der Benetzung einer glatten Oberfläche nach *Young* im Jahr 1805^[7] wurden die beiden thermodynamisch stabilen Zustände nach *Wenzel* (1936)^[6] und nach *Cassie* und *Baxter* (1944)^[8] fast zeitgleich untersucht und mathematisch beschrieben (Abb. 6-1).

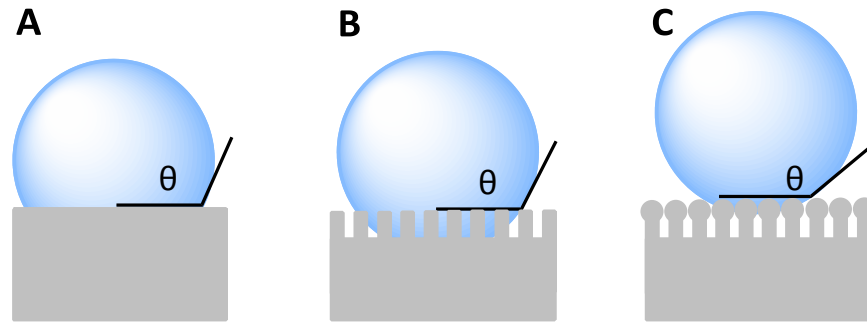


Abb. 6-1: Benetzung von Oberflächen: A) glatt, B) *Wenzel*-Zustand und C) *Cassie-Baxter*-Zustand.

Der *Young*-Kontaktwinkel (Gl. 1-5 in 1.1.3) wurde mit dem Rauigkeitsfaktor, r , durch *Wenzel* erweitert, wobei dieser für eine glatte Oberfläche den Wert 1 und für eine raue den Wert $1 > r > 1,7$ annimmt (Gl. 6-1).^[8]

$$\cos(\theta_{\text{Experimentell}}) = r \cdot \cos(\theta_{\text{Young}}) \quad \text{Gl. 6-1}$$

Dies ausbauend berücksichtigten *Cassie* und *Baxter*, dass ein Tropfen auf einer rauhen, solvophoben Oberfläche auf mehreren, lokalen Oberflächenerhebungen sitzt. In den Kavitäten ist Luft eingeschlossen, welche mit der Flüssigkeit einen Kontaktwinkel von 180° ausbildet.^[9] Zudem befindet sich ein Teil der Flüssigkeit in der Grenzschicht zwischen Tropfen und Substrat. Dies wird in Gl. 6-2 durch den Parameter Φ beschrieben, welcher sich auf den Anteil des Lösungsmittels bezieht, der im Kontakt mit der festen Grenzfläche steht: je mehr lokale Grenzflächen (Φ steigt), desto höher der experimentelle Kontaktwinkel ($\theta_{\text{Experimentell}}$).

$$\cos(\theta_{\text{Experimentell}}) = -1 + \Phi \left(1 + \cos(\theta_{\text{Young}}) \right) \quad \text{Gl. 6-2}$$

Daraus lässt sich ableiten, dass man durch die Manipulation der beiden Einflussgrößen, Rauigkeit und Oberflächenmaterial (θ_{Young}), den Kontaktwinkel hin zu besonders hohen Werten manipulieren kann. Die als „superhydrophob“ bezeichneten Oberflächen zeigen u.a. ein $\theta_{\text{Experimentell}} > 150^\circ$ mit Wasser.^[10, 11] Des Weiteren hat der Tropfen eine niedrige Adhäsion auf dieser Oberfläche, welche sogar für Kippwinkel $> 10^\circ$ kleiner ist als die Hangabtriebskraft. Als Folge rollt der Tropfen ab, anstatt zu haften.^[9] Diese Eigenschaft von Oberflächen ist bereits aus der Natur als „Lotus-Effekt“ bekannt,^[12] jedoch zeigen auch mehrere andere Pflanzen, wie die Kapuzinerkresse, das Schilfrohr, der Weißkohl oder der Wassersalat dieses Verhalten.^[13]

Alle Oberflächen haben bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung eine hierarchische, mikro- und nanometerskalige Rauigkeit in Kombination mit einer Grenzflächenbeschichtung mit niedriger Oberflächenspannung gemeinsam. Bspw. baut sich die mikroskopische Unebenheit des Lotusblattes aus ca. 20 μm hohen Papillen in einem Abstand von ca. 10 μm auf der Oberfläche auf. Diese tragen wiederum ca. 100 nm lange Wachsröhren auf der Oberfläche. Wassertropfen, die auf dem Lotusblatt abgesetzt werden, bilden einen Kontaktwinkel von ungefähr 160° , und dieser befindet sich aufgrund der Luftpinschlüsse im *Cassie-Baxter*-Zustand.^[14, 15] Wie bereits beim theoretischen Hintergrund erwähnt, kann neben der Wahl der möglichst solvophoben Oberflächenbeschichtung die sogenannte multiskalige Rauigkeit genutzt werden, um flüssigkeitsabweisende Oberflächen darzustellen.

Im Gegensatz zu Wasser bilden jedoch Öltropfen keinen besonders großen Kontaktwinkel auf den natürlichen superhydrophoben Oberflächen wie dem Lotusblatt, sondern benetzen diese partiell bis vollständig ($\theta_{\text{Experimentell}} < 150^\circ$). Dies liegt daran, dass die öligen Flüssigkeiten eine niedrigere Oberflächenspannung haben ($\gamma < 30 \text{ mN/m}$), bevorzugt in den *Wenzel*-Zustand übergehen anstatt im *Cassie-Baxter*-Zustand zu verbleiben. Der Begriff „superamphiphobe“ Oberflächen fasst jene zusammen, die neben Wasser auch von wässrigen Tensid- oder Proteinlösungen oder Alkanen nicht benetzt werden; sie sind superhydrophob und superoleophob zugleich.^[16-19] Um zu gewährleisten, dass Tropfen mit niedriger Oberflächenspannung im *Cassie-Baxter*-Zustand verbleiben, muss die raue Oberfläche überhängende Strukturen aufweisen. Das Benetzen dieser mit Lösungsmittel ist ein thermodynamisch ungünstiger Zustand.^[20-23]

In der Natur existieren praktisch keine ölabweisenden Oberflächen. Der erste Bericht geht auf *Shibuchi et al.* zurück, wobei eine Aluminiumplatte zunächst oxidiert und anschließend mit *1H,1H,2H,2H*-Perfluordecylphosphat solvophobiert wurde.^[24] Dem folgten in der letzten Decade eine Vielzahl von Herstellungsmethoden^[25-28] welche in „*top-down*“- oder „*bottum-up*“-Verfahren eingeteilt werden können.^[10] Ersteres schließt den lithographischen und templatbasierten Aufbau ein und unter der zweiten Kategorie werden die chemische Gasphasenabscheidung, der schichtweise Aufbau oder die Sedimentation von Partikeldispersionen geführt. Fast alle Methoden haben jedoch gemeinsam, dass im finalen

Schritt ein fluoriertes Amphiphil auf der Oberfläche adsorbiert wird, um das superamphiphobe Verhalten zu generieren. Beispielsweise nutzen *Yabu et al.* die Selbstorganisation von amphiphilen Fluorpolymeren im wässrigem Medium.^[24]

6.2 Adsorption auf Oberflächen von „himbeerartigen“ Partikeln

Die von *D'Acunzi et al.* entwickelte Generierung der Rauigkeit basiert auf der Sedimentation von himbeerförmigen SiO₂-Partikeln, die aus einem Sol-Gel-Prozess stammen (*bottum up* Kategorie).^[29] Hierfür wurden Poly(styrol-*stat*-acrylsäure) in einer tensidfreien Emulsionspolymerisation hergestellt, auf dessen Oberfläche im Folgeschritt mit der *Stöber*-Reaktion erst kleine SiO₂-Partikel aufgepfropft. Diese wurden dann vollständig mit einer SiO₂-Hülle ummantelt, sodass ein himbeerförmiges Erscheinungsbild zu verzeichnen war. Die Dispersionen dieser Partikel wurden im nächsten Schritt auf ein Substrat sedimentiert. Die so erhaltenen Oberflächen sind, analog zum Lotusblatt, durch eine zweifache Rauigkeit gekennzeichnet: der Himbeerpartikel im Mikrometerbereich und die aufgepfropften Erhebungen auf dessen Oberfläche im Nanometerbereich (Abb. 6-2). *Geidel* konnte zeigen, dass man durch die einfache Behandlung mit Lösungen von statistischen Fluorpolymeren die Eingangs hydrophilen, anorganischen Oberflächen zu superhydrophoben Oberflächen modifizieren kann. Der Kontaktwinkel für Wasser war $> 150^\circ$ und der Abrollwinkel $< 10^\circ$.^[30] Jedoch benetzte bereits der Tropfen aus Diiodmethan mit $\gamma = 51 \text{ mN/m}$ die Oberfläche, und die Kontaktwinkel sanken auf Werte von knapp unter 150° . Die Oberflächen waren somit nicht superamphiphob nach dem zu Beginn definierten Kriterium. Dies wurde im Nachgang auf die zu hydrophile Zusammensetzung des fluorierten Methacrylatcopolymer zurückgeführt, welches eine statistische Verteilung von einer *1H,1H*-Perfluorocyl- und einer polaren, Poly(ethylenglykol)yl- oder 2-Phosphonylethyl-, Seitenketten aufwies.

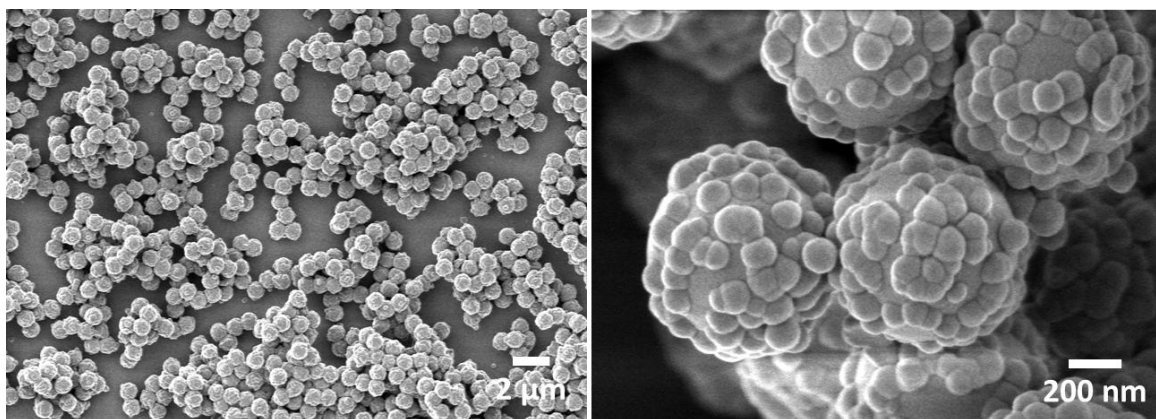


Abb. 6-2: REM-Aufnahme der eingesetzten Oberflächen beschichtet mit Himbeerpartikeln.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig der Einfluss von sehr hohen Anteilen von fluoriertem Monomer (> 85%) untersucht. Dazu musste die freie radikalische Copolymerisation nach dem Protokoll von *Geidel* von 1*H*,1*H*-Perfluorooctylmethacrylat (**66**) mit α -Methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol) (**54**) oder 2-(Methacryloyloxy)ethylphosphonsäure (**67**) abgewandelt werden. Dies geschah durch den Zusatz von fluorierten Lösungsmitteln (α,α,α -Trifluortoluol und Perfluormethylcyclohexan) zum ursprünglichen Lösungsmittel, Toluol, um die Löslichkeit der sehr fluorophilen Polymere (**68** und **69**) während der Synthese zu gewährleisten. Die Entschützung der Dimethylphosphonsäureester von **69** erfolgte mit Trimethylsilylbromid in einer polymeranalogen Reaktion als zweiter Syntheseschritt.

Zur Beschichtung der SiO₂-Oberflächen wurden die Derivate **68** und **70** erneut in Perfluormethylcyclohexan (1 g/L) gelöst und das Substrat mit den Himbeerpartikeln für 5 min eingetaucht. In dieser Zeit konnten die polaren Gruppen der Copolymere auf der anorganischen Oberfläche der SiO₂-Partikel adsorbieren. Überschüssiges Copolymer wurde im Anschluss durch Waschen mit fluoriertem Lösungsmittel entfernt.

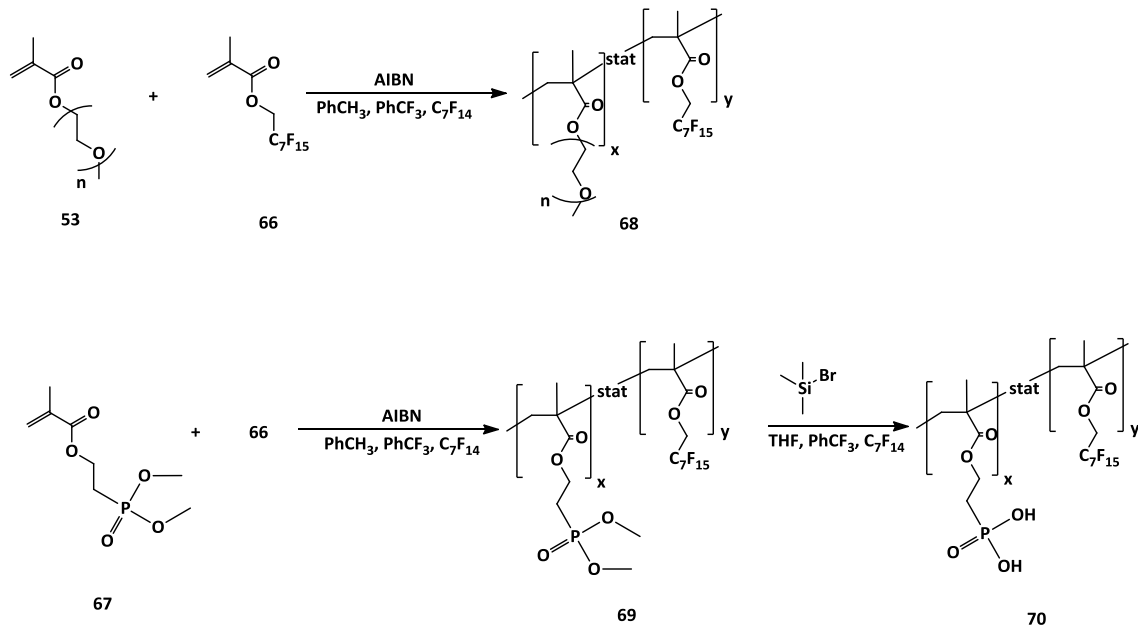


Abb. 6-3: Synthese der amphiphilen Fluorpolymere **68** und **70** zur Adsorption auf SiO_2 -Oberflächen.

In Kontakt mit Wasser zeigten die Filme mit **70** (80, 90 und 95 % fluoriertem Monomeranteil) Kontaktwinkel größer 155° , wohingegen das Polymer **68** mit 85 % einen um 5° niedrigeren Wert aufwies, was sich an der unteren Grenze zum superhydrophoben Verhalten befand. Da der strukturelle Unterschied beider Polymere in der chemischen Natur der polaren Ankergruppe bestand, war zu schlussfolgern, dass für den speziellen Fall der Adsorption von Fluoropolymeren auf SiO_2 -Oberflächen aus Perfluoralkanlösungen die nicht-ionischen PEG- gegenüber den ionischen Phosphonsäure-Gruppen eine Oberfläche schlechter hydrophobieren. Dies wurde zunächst auf die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der beiden fluorierten Amphiphile zurückgeführt, welche für PEG zu einer geringeren Oberflächenfunktionalisierung führte. Dieser Befund wurde ebenfalls von *Chiad et al.* durch ITC-Messungen für die gleichen Ankergruppen, aber eine abweichende Lösungsmittelpolarität sowie eine andere, nicht-fluorierte Copolymerzusammensetzung beschrieben und bestätigt: die Bindungskonstante von Poly(2-ethylhexylmethacrylat-stat- α -methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol)) war mit $2,5 \cdot 10^5$ ca. um den Faktor 2 niedriger als der von (Poly(2-ethylhexylmethacrylat-stat-2-(methacryloyloxy)ethylphosphonsäure)).^[31] Beide Polymere hatten ein Verhältnis hydrophober zu hydrophilen Wiederholeinheiten von 85 : 15.

Tab. 6-1: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen nach der Adsorption von fluorierten Amphiphilen **68** und **70** auf Himbeerpartikel-Oberflächen.

Fluoropolymer	x : y	Statischer Kontaktwinkel	
		H ₂ O	Tetradecan
68	85 : 15	150 ± 2°	101 ± 3°
	80 : 20	160 ± 1°	80 ± 3°
70	90 : 10	161 ± 2°	73 ± 3°
	95 : 5	156 ± 3°	98 ± 5°

Auf der anderen Seite benetzte Tetradecan mit $\gamma = 28 \text{ mN/m}^{[24]}$ alle untersuchten Oberflächen. Der Winkel von **70** mit 95 % Fluoranteil war ähnlich hoch wie der von **68**: im Vergleich zu den anderen Fluoropolymeren lag dieser zwar im oleophoben Bereich ($> 90^\circ$), jedoch ist keine der untersuchten Oberflächen superoleophob. Zudem deutete sich hier an, dass PEG-Gruppen für das ölabweisende Verhalten vorteilig sind, da sie bereits bei niedrigerem Fluoranteil den gleichen (hohen) Kontaktwinkel erzeugen.

Da die Phosphonsäure-Polymere sehr fest an der Grenzfläche sitzen und somit fast jede Ankergruppe das Fluorpolymer entlang des Rückgrades fixiert, hat es wenig Freiheitsgrade, um sich zu einem Lösungsmitteltropfen hin auszurichten: die freie Energie des Gesamtsystems kann nicht vollständig minimiert werden. Dahingegen sind die PEG-haltigen Fluorpolymere zwar auf der Oberfläche fest verankert, haben aber vergleichsweise mehr Freiheitsgrade. Beim Benetzen mit Wasser können sich die PEG-Gruppen zwar teilweise zum Tropfen hin ausrichten - die Oberfläche von **68** erscheint weniger hydrophob als die des Polymers **70**. Auf der anderen Seite können sich die polaren PEG-Gruppen bei Kontakt mit dem Tetradecan-Lösungsmittel wegdrehen und so als eine oleophobere Grenzflächenbeschichtung erscheinen. Die Triebkraft hierbei stellten die polaren Wechselwirkungen der hydrophilen Polymerseitenketten dar, welche für R^F-Gruppen minimal sind.

Ähnliches wurde von *Kota et al.* berichtet, die hydrophile Poly(α,ω -dimethacryl-poly(ethylenglykol))-Polymere verwendeten, um superoleophobe Oberflächen zu erzeugen, die von polaren Solventien benetzt wurden.^[32] Bei $DP_{\text{PEG}} > 12$ (wie bei **68**) waren nicht alle Ethylenglykol-Wiederholungseinheiten von der Grenzfläche weggedreht und fest adsorbiert,

sodass sie sich relativ flexibel orientieren und mit Wassertropfen eine Wechselwirkung eingehen konnten. Bei Kontakt mit Öl dagegen kollabierten die polaren Bereiche und die Grenzfläche wurde stark ölabweisend mit Kontaktwinkeln $> 150^\circ$.

Zusammenfassend ließen sich mit einem höheren Fluoranteil im Copolymer keine vollständig ölabweisenden Oberflächen aus den Substraten mit Himbeer-förmigen Partikeln darstellen. Weil bereits *Geidel* für Anteile des fluorierten Monomers von 80 % superhydrophobes, aber kein vollständig superoleophobes Verhalten beschrieb^[30], wurde dies auf die Art der Rauigkeit der Oberflächen zurückgeführt und weniger auf die Zusammensetzung des fluorierten Amphiphils: annähernd sphärische Partikel und deren Aggregate schließen beim Benetzen wenig bis keine Luft ein, sodass Öflüssigkeiten diese im *Wenzel*-Zustand benetzen. Zur Herstellung von superamphiphoben Oberflächen wurde daher im Folgeschritt eine andere Geometrie mit mehr Überhangstrukturen verwendet.

6.3 Adsorption auf rußtemplierten SiO₂-Oberflächen ohne Quervernetzung

Die kürzlich von *Vollmer et al.* berichteten superamphiphoben Oberflächen nutzen Kerzenruß, welcher sich auf jedem bis 600 °C stabilen Substrat großflächig aufbringen lässt.^[28] Wurde ein Substrat, z.B. Glas oder ein feinmaschiges Metallnetz, kurzzeitig über eine Kerzenflamme gehalten, schied sich eine 20 – 30 µm dicke und hochporöse Rußschicht auf dem Substrat ab. Im nächsten Schritt erfolgte die mechanische Stabilisierung der Kohlenstoffschicht durch den bekannten *Stöber*-Prozess^[33], der die labilen Kohlenstoffpartikel mit einer dünnen SiO₂-Schicht umhüllte und so weiter prozessierbar machte (Abb. 6-4). In der bisherigen Vorschrift wurde niedermolekulares 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-1-trichlorsilan zur Hydrophobisierung mittels chemischer Gasphasenabscheidung verwendet. Die Kontaktwinkel für Wasser und Hexadecan betragen Werte $> 150^\circ$, und die Abrollwinkel $< 10^\circ$ erfüllten die Anforderungen für Superamphiphobizität.^[28]

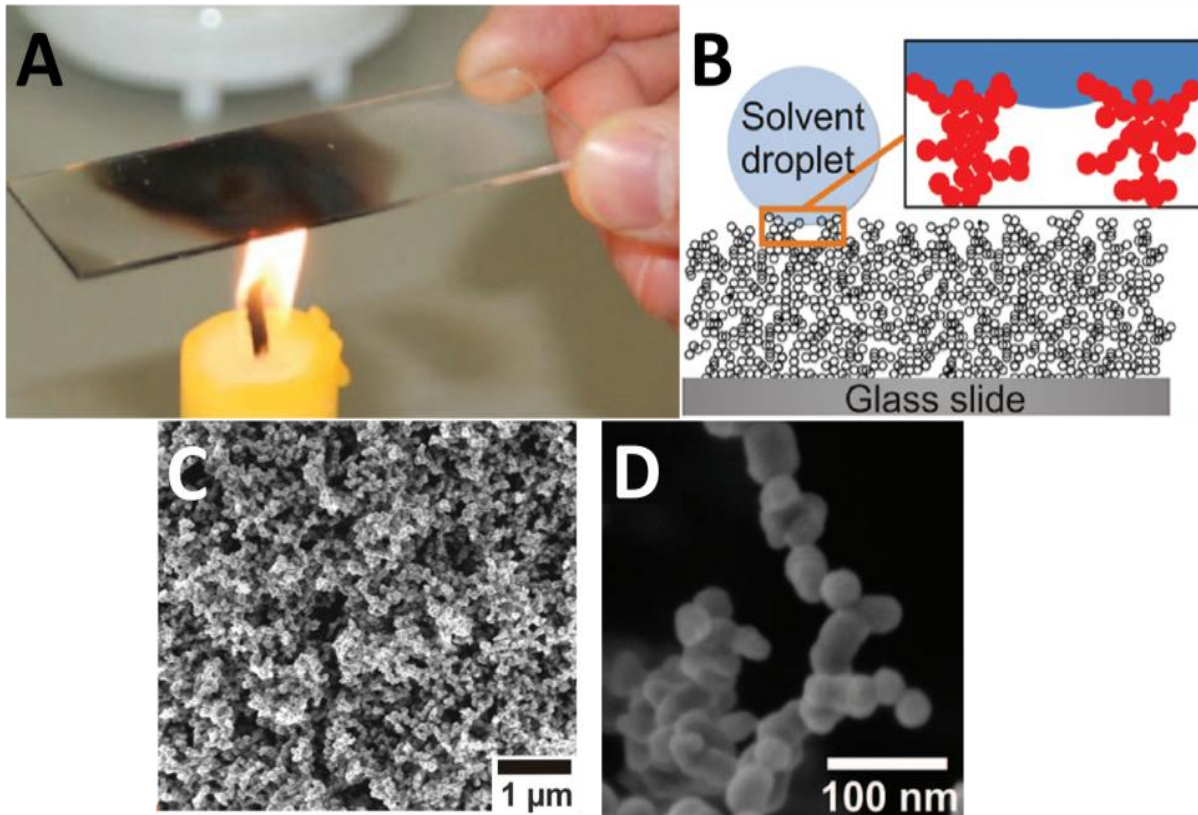


Abb. 6-4: Poröse Oberflächen auf Basis von rußtemplierten SiO₂-Partikeln: A) Aufbringen von Kerzenruß, B) Schema sowie C und D) REM Aufnahmen der SiO₂-stabilisierten Oberflächenstrukturierung. Entnommen aus Referenz.^[28]

Bei der experimentellen Handhabung der beschichteten Substrate war jedoch die ungenügende mechanische Stabilität auffällig, sodass im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Eignung von polymeren Fluorpolymeren zu untersuchen war. Diese sollten neben den solvophobierenden Eigenschaften auch eine Möglichkeit zur kovalenten Quervernetzung besitzen. Dazu wurden die in Abb. 6-5 gezeigten reaktiven Fluoropolymere **71-74** durch statistische freie radikalische Copolymerisation dargestellt und durch mehrmaliges Ausfällen in Ether/ DCM-Gemischen von den Monomeren abgetrennt.

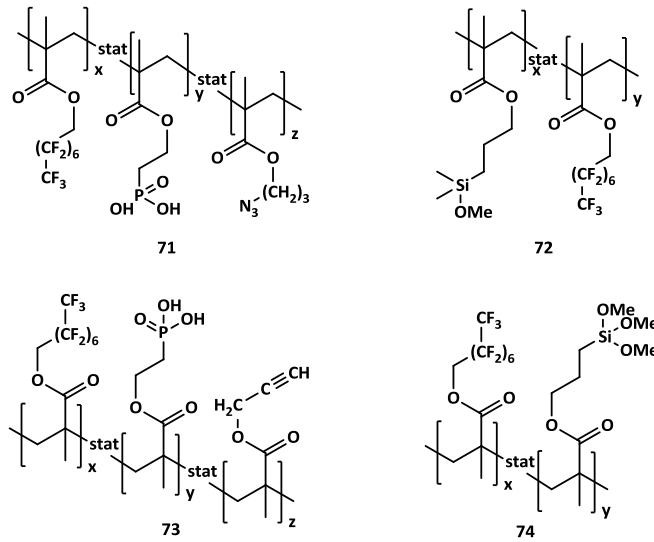


Abb. 6-5: Reaktive Fluoropolymere **71-74** zur kovalenten Oberflächenmodifizierung von SiO₂-Oberflächen.

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde mit ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei als Lösungsmittel ein Gemisch von α,α,α-Trifluortoluol, PFMCH und CD₂Cl₂ (10:1:1) verwendet wurde. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 6-2 gezeigt. Die statistischen Copolymere (**71-74**) hatten jeweils mehr als 77 mol% fluoriierte Monomer eingebaut. IR-spektroskopische Untersuchungen von **71** und **73** zeigten Banden bei 2100 cm⁻¹ sowie und 3300 cm⁻¹, welche auf das Vorhandensein von Azid-Gruppen bzw. Alkin-Gruppen in die Fluoropolymere bestätigte.

Tab. 6-2: Zusammensetzung der reaktiven Fluoropolymere **71 – 74**.

Fluoropolymer	Monomer Zusammensetzung (x : y : z)	Polymer Zusammensetzung (x : y : z)	Anteil fluoriertes Monomer im Polymer [mol%]
71	10 : 1,5 : 1,0	7,8 : 1,3 : 1	77 %
72	10 : 1,5 : 1,0	20,0 : 3,7 : 1	81 %
73	10 : 1 : -	3,5 : 1 : -	78 %
74	10 : 1 : -	5,9 : 1 : -	86 %

6.4 Quervernetzung der Fluoropolymere 71-74 im Polymerfilm

Zur chemischen Quervernetzung von Fluoropolymeren auf Oberflächen war zum Zeitpunkt der experimentellen Durchführung keine Literatur bekannt. Solche Reaktionen wurden jedoch als besonders schwierig erachtet, da fluorierte Gruppen die Löslichkeit/Quellbarkeit erschweren und sterisch die Peripherie abschirmen: die Diffusion von z.B. Katalysatoren wird verlangsamt.

Die angestrebte 1,3-dipolare Cycloaddition von Azid- und Alkin-Gruppen, welche in Fluoropolymeren **71** und **73** eingebaut sind, kann entweder mit Cu-Katalysator oder thermisch durchgeführt werden.^[34] **71** und **73** wurden zu 50 : 50 Gew.% in PFCM-Gemischen gelöst und anschließend unter Ar-Atmosphäre mit Cu-Katalysator versetzt. Versuche zur Quervernetzung in Lösung waren ohne sichtlichen Erfolg, da die Polymere z.B. noch lösten und keine Änderungen im IR- bzw. ¹H-NMR-Spektrum zu sehen waren. Dies war ebenfalls für das spätere Ablösen im adsorbierten Film an der SiO₂-Oberfläche zu erwarten, sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Die gleiche Mischung wie zuvor wurde ohne Zugabe von Katalysator eingedampft, für 2 d getrocknet und anschließend mit TGA und DSC unter N₂-Atmosphäre vermessen. Während die DSC-Kurven von **71** und **73** einzeln keine signifikanten Phasenübergänge zeigten, war bei der Vermessung der Mischung ein deutlicher, exothermer Übergang zu beobachten, was möglicherweise mit dem Quervernetzen zusammenhing (Abb. 6-6).

Die Charakterisierung mit IR-Spektroskopie zeigt, dass der mögliche Quervernetzungsprozess in der DSC-Probe nach dem Heizen noch nicht vollständig war. Neben den Banden für Azid- und Alkin-Gruppen trat jedoch eine Gruppe von sehr breiten Banden im Bereich 2300 - 2700 cm⁻¹ auf, welche auf die Ausbildung von –N=N-Gruppen im Triazol-Ring hindeutete. Da sowohl die Alkin- als auch die Azid-Banden noch im getemperten Polymergemisch von **71** und **73** zu erkennen waren, hatten noch nicht alle Gruppen reagiert.

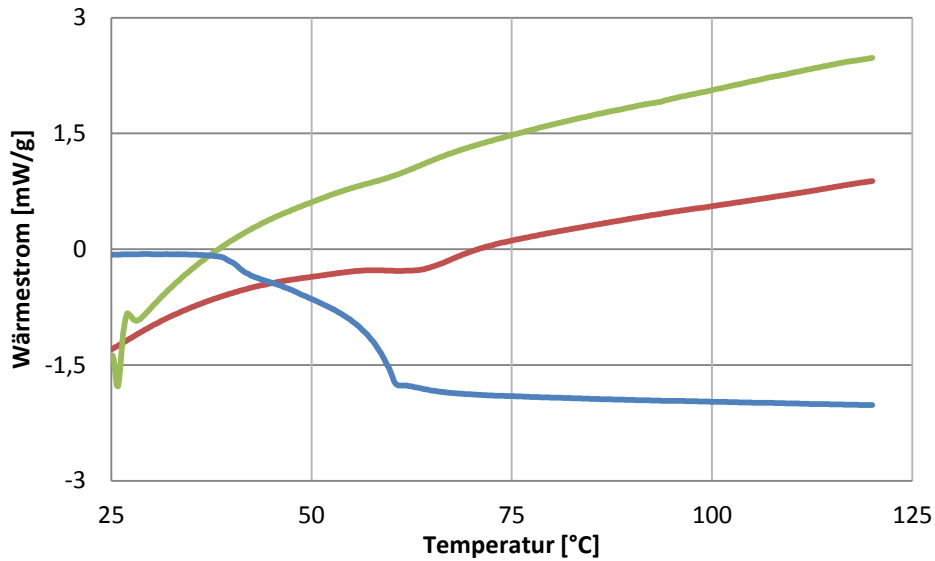


Abb. 6-6: DSC-Kurven der Fluoropolymere **71** (rot) und **73** (grün) sowie deren Mischung (**blau**); erste Heizkurve.

Mit dem Ziel, eine katalysatorfreie Quervernetzungsreaktion möglichst vollständig zu gestalten, wurde daher ausschließlich das Azid-haltige Polymer **71** verwendet, welches unter UV-Bestrahlung reaktive Nitrene bildet. Diese reagieren wiederum in Abstraktions-, Insertations- und Disproportionierungsreaktionen^[35] mit den funktionellen Gruppen des Polymers bzw. mit sich selbst, was zur kovalenten intra- und intermolekularen Verknüpfung des fluorierten Amphiphils führt (Abb. 6-7). Diese Möglichkeit wurde unabhängig von den durchgeführten Arbeiten kürzlich von *Zhao et al.* im Zusammenhang mit der Fabrikation von superhydrophoben Baumwollebeschichtungen beschrieben.^[36] Die Substrate behielten im Fall der Photolyse der Azidgruppen ihre wasserabweisenden Eigenschaften für deutlich mehr Waschzyklen als ohne Quervernetzungsreaktion.

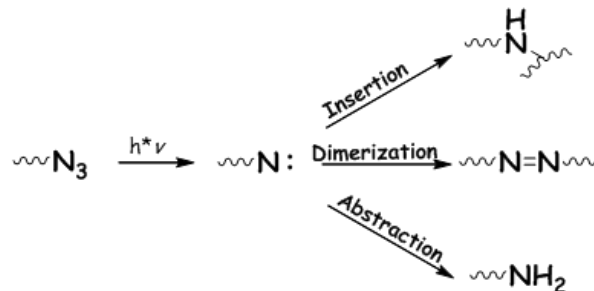


Abb. 6-7: Reaktionswege von Nitrenen nach deren Generierung aus Aziden durch UV-Strahlung.

Zum Aushärten wurde ein Film von **71** für 200 min mit einer UV-Lampe (365 nm) bestrahlt, und Abb. 6-8 zeigt die IR-Spektren der Probe vor bzw. nach der Behandlung. Nach 200 min Bestrahlung war keine Azid-Bande mehr bei 2100 cm^{-1} zu erkennen, was auf das zuvor angesprochene photochemische Bilden und Abreagieren von Nitrenen zurückzuführen war. Das Auftreten von Amin- und Amid-Schwingungen für die gehärtete Probe war durch Insertions- und Abstraktionsreaktionen zu erklären und stellt einen weiteren Nachweis für die erfolgte Quervernetzung dar.

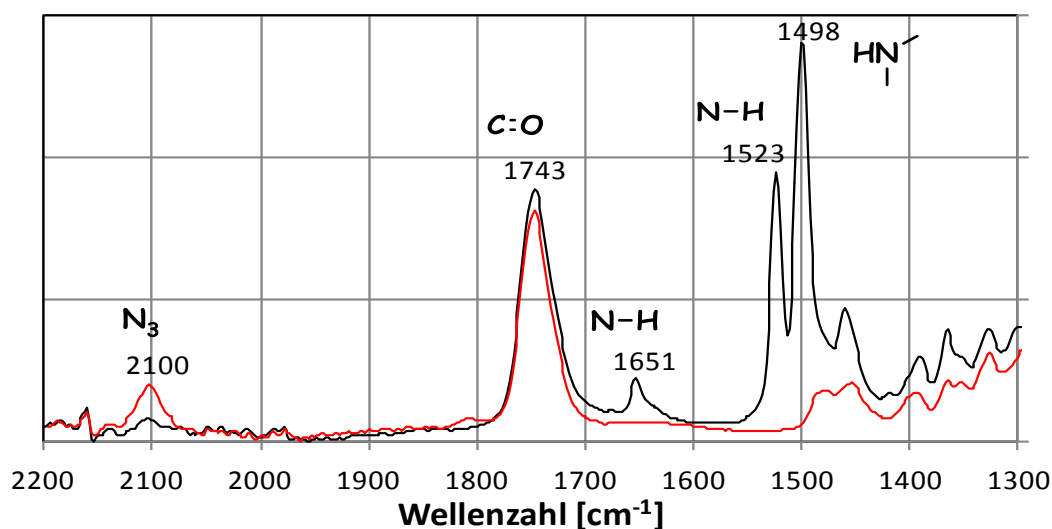


Abb. 6-8: IR-Spektren von **71** vor (rot) und nach (schwarz) der Quervernetzungsreaktion (Bestrahlung mit einer UV-Lampe für 200 min).

Ein weiterer Ansatz zur kovalenten Quervernetzung stellte die *Stöber*-Reaktion der Mono- und Trimethoxysilan-haltigen Fluorpolymere dar. Die Untersuchung dessen erfolgte, indem die Filme von **72** und **74** für 24 h einer Ammoniak-Atmosphäre ausgesetzt wurden. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Ausbildung von Si-O-Si-Brücken bekannt.^[37] Bei der IR-spektroskopischen Analyse, die in Abb. 6-9 repräsentativ für **74** abgebildet ist, wurde jedoch das Auftreten oder Verschwinden von den charakteristischen Si-O-Schwingungen nicht beobachtet. Ebenfalls konnte man für beide Fluorpolymere auch keine breite Bande bei ca. 3500 cm^{-1} erkennen, sodass eine detektierbare Menge an Si-OH-Gruppen ausgeschlossen werden konnte. Da sich das Polymermaterial nach der *Stöber*-Behandlung beim Berühren qualitativ als nicht mehr weich, sondern als hart und brüchig herausstellte, war von einer erfolgten

Quervernetzungsreaktion auszugehen. Folglich unterschieden sich Edukte und Produkte IR-spektroskopisch nicht signifikant voneinander.

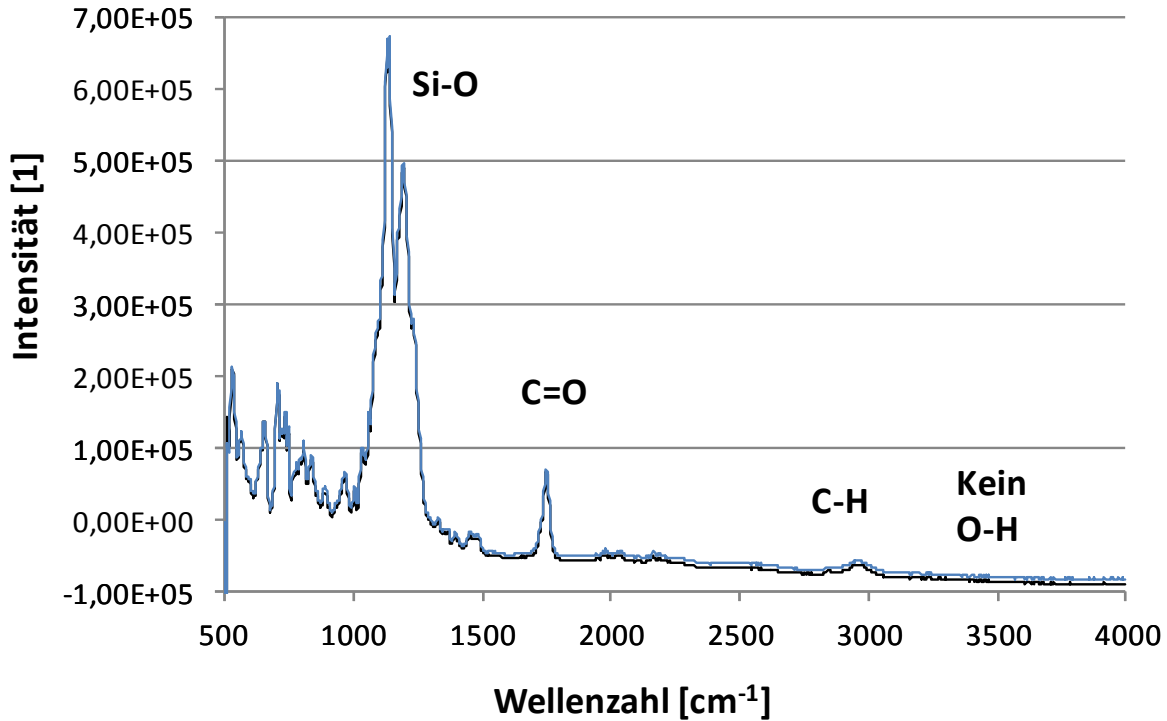


Abb. 6-9: IR-Spektren von **74** vor (schwarz) und nach (blau) der Quervernetzungsreaktion (24 h in Ammoniak-Atmosphäre bei Raumtemperatur).

6.5 Adsorption von **71-74** auf rußtemplierten SiO₂-Partikeln und anschließende Quervernetzung

Nach der erfolgten Entwicklung der kovalenten Quervernetzung von Fluorpolymeren wurde die Eignung dieser zur Erzeugung von superamphiphoben Oberflächen untersucht. Dazu wurden SiO₂-Substrate nach der Methode von *Vollmer et al.* auf flexiblen Metallgittern dargestellt.^[28] Die Wahl des Substrates sollte verdeutlichen, dass erstens superamphiphobe Oberflächen auch auf metallischen Materialien erzeugt und zweitens leicht verformbare Probenträger für eine spätere Anwendung zur Verfügung gestellt werden können. Dazu wurden die rußtemplierten SiO₂-Substrate mit den Fluoropolymeren **71** – **74** durch Eintauchen (*dip coating*) beschichtet. In allen Fällen wurde beobachtet, dass die Oberfläche so wasserabweisend war, dass der Tropfen bei geringster Neigung abrollt – alle Oberflächen sind als superhydrophob mit Kontaktwinkel > 150° zu bezeichnen.

Die Charakterisierung der ölabweisenden Eigenschaften erfolgte durch Messung des Kontaktwinkels mit Hexadecan. Die unterschiedlichen Kontaktwinkel für die adsorbierten Fluoropolymere **71-74** sind in Abb. 6-10 gezeigt. Generell war eine exakte Fehleranalyse nicht möglich, da die Biegung des Metalls, verursacht durch die thermische Verformung beim Wegbrennen des Rußtemplats, ein genaues Anlegen der Grundlinie verhinderte. Durch Kippen der Oberfläche war jedoch eine gute Aussage über den Abrollwinkel möglich: haftete der Tropfen an der Oberfläche, so wurde die Oberfläche als nicht superoleophob eingestuft. Während die Öltropfen für **71** und **74** einen Kontaktwinkel $< 150^\circ$ einnahmen, lag der für **73** und **74** größer als 150° . Der Tropfen rollte erst bei $30 - 40^\circ$ Neigung der Oberfläche ab. Die letzteren beiden Oberflächen waren als superhydrophob und olephob einzuordnen, und die Substrate, welche mit **72** und **73** modifiziert wurden, stellten sich sogar als superamphiphob heraus.

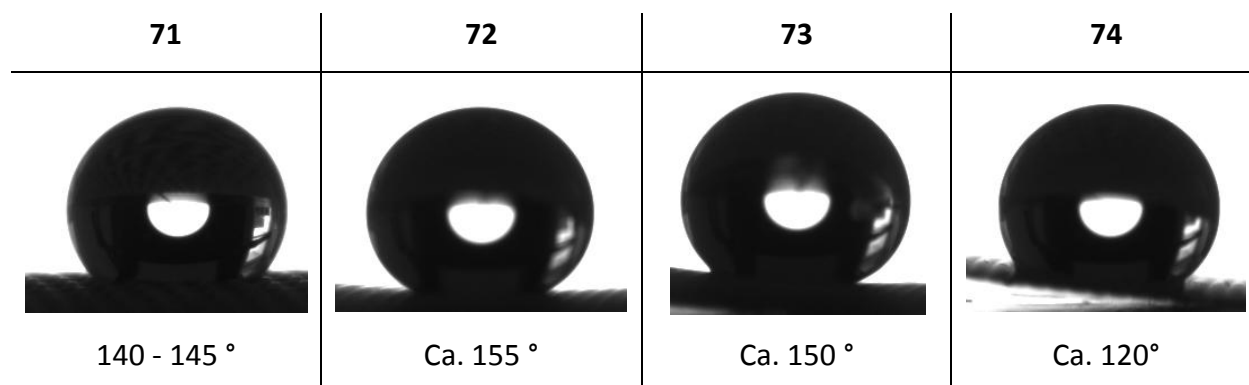


Abb. 6-10: Kontaktwinkel von Hexadecan nach Fluoropolymeradsorption.

Im finalen Schritt erfolgte die Quervernetzung der fluorierten Amphiphile **71+73**, **71** sowie **72** und **74** durch die in 6.4 entwickelten Reaktionswege, 1,3-dipolare Cycloaddition, Insertion und Dimerisierung von Nitrenen bzw. die *Stöber*-Kondensation. Im Anschluss wurde die Oberfläche z.B. mit dem Fingernagel, einer Pinzette oder einem Poly(propylen)-Stab berührt. Es schloss sich die qualitative Begutachtung der Benutzungseigenschaften von Wasser und Öl an den beanspruchten Stellen an. Überraschenderweise ließ sich das gesamte SiO_2 an den beanspruchten Stellen abtragen. Zudem stellte sich heraus, dass bei keinem der quervernetzten Substrate der ölabweisende Effekt erhalten blieb. Vielmehr benetzte Hexadecan die Oberflächen vollständig, sodass sich in Schlussfolgerung die superamphiphobe Beschichtung auf

Basis der rußtemplierten SiO₂-Partikeln unabhängig von dem Konzept der kovalenten Stabilisierung nicht merklich abriebfester gestalten ließ.

6.6 Zusammenfassende Bewertung und Perspektiven

Bei der Adsorption von amphiphilen Fluorpolymeren zur Solvophobierung von Oberflächen aus SiO₂-Himbeerpartikeln stellte sich heraus, dass ein Anteil an fluoriertem Monomer über 80 mol% keinen verbesserten Effekt auf die abweisenden Eigenschaften hatte. Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen von *Geidel* waren die beschichteten Substrate superhydrophob mit Kontaktwinkeln für Wasser > 150° und nicht superoleophob: bei dem Kontakt mit Hexadecan lag der Kontaktwinkel bei 70 - 100°. Weiterhin waren leichte Effekte der chemischen Zusammensetzung der Ankergruppen zu verzeichnen: während die Amphiphile mit einer Phosphonsäure-Ankergruppe im Allgemeinen hydrophilober waren als die mit PEG-Ketten, ordnete sich die Reihenfolge für ansteigende Ölabweisung umgekehrt.

In der Literatur ist bekannt, dass die Konzepte, die zu superamphiphoben Oberflächen führen, jedoch einen entscheidenden Nachteil gemeinsam haben: die mangelhafte mechanische Stabilität. Dies wird zwar in der Literatur angesprochen^[38], aber es werden keine Lösungsansätze zur Stabilisierung diskutiert. Alle Ansätze, die bisher entwickelt wurden, bspw. durch Ätzen von Si-Substraten oder SiO₂-überzogene Partikel, können durch leichte mechanische Beanspruchung ihre abweisenden Eigenschaften verlieren. Dies trifft auch auf die rußtemplierten SiO₂-Partikel nach *Deng* zu.^[28, 39]

Bei den durchgeführten Arbeiten wurde der Einfluss der fluorierten Polymerbeschichtung auf Metallgittern und dessen Eignung für Quervernetzungsreaktionen erstmals evaluiert. Eine Reihe von statistischen Fluorpolymeren mit Azid-, Alkin-, Monomethoxysilan- und Trimethoxysilan-Gruppen wurden der 1,3-dipolare Cycloaddition, Insertion und Dimerisierung von Nitrenen bzw. die *Stöber*-Kondensation zur kovalenten Quervernetzung der solvophobierenden Schicht unterzogen. Die Kontaktwinkel mit Wasser lagen für alle Beschichtungen im superhydrophoben Bereich und für Hexadecan im oleophoben bis superoleophoben. Die Quervernetzung im adsorbierten Zustand zeigte jedoch keinen merklichen Effekt beim Aufrechterhalten dieser besonderen Eigenschaft unter mechanischer Beanspruchung, sodass eine Optimierung z.B. der Zusammensetzungen nicht weiter verfolgt

wurde. Dies wird auf die sehr dünne, monomolekulare Schicht an Fluorpolymer und die intrinsische Labilität von hochporösen Oberflächen im Allgemeinen zurückgeführt, da deren überwiegender Bestandteil die vielen Hohlräume in und um die SiO₂-Partikel darstellen.

Nichtdestotz werden die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltenen superamphiphoben Oberflächen in Zukunft für Polymerisationen genutzt. Da ein (öliger) Monomertropfen einen Kontaktwinkel > 150° ausbildet und bei geringer Neigung des Substrats abrollt, kann in dieser Zeit ein Auspolymerisieren hin zu Polymerpartikeln erfolgen. Hierbei stellen sich derzeit die flexiblen Metallnetze als vorteilig heraus, weil sich daraus große Abrollflächen mit der gewünschten halbkreisförmigen (Rinnen-) Form darstellen lassen. Das Schema und die ersten (vorläufigen) Ergebnisse der Polymerisation von Methylmethacrylaten und Diethylenglykolbisacrylat unter Verwendung des Photoinitiators Kampferchinon ($\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}^{[40]}$) und 4-Dimethylaminobenzaldehyd als Sensibilisator sind in Abb. 6-11 gezeigt.

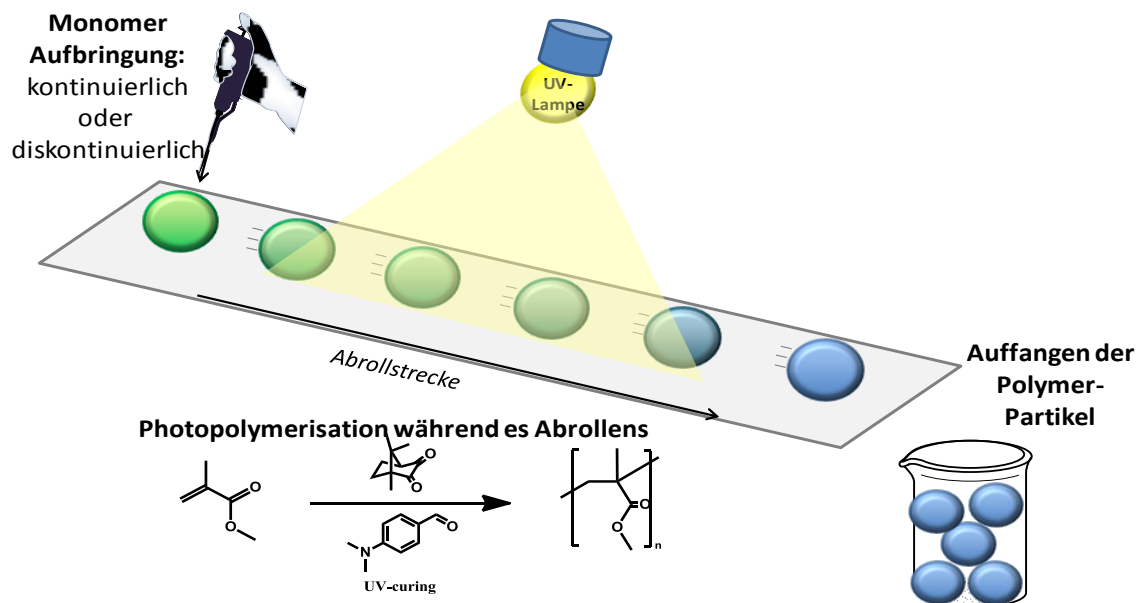


Abb. 6-11: Schema der lösungsmittelfreien Photopolymerisation von von Monomertropfen aus Methylmethacrylat auf superamphiphoben Oberflächen.

6.7 Literatur

- [1] K. Schmidtke, S. H. Stelzig, C. Geidel, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Symp.* **2010**, 296, 28.
- [2] C. Geidel, K. Schmidtke, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2011**, 67, 1443.
- [3] C. Geidel, M. Klapper, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2012**, 290, 1265.
- [4] Q. Q. Shang, M. Y. Wang, H. Liu, L. J. Gao, G. M. Xiao, *J. Coat. Technol. Res.* **2013**, 10, 465.

- [5] R. Blossey, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301.
- [6] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988.
- [7] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65.
- [8] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *T. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 0546.
- [9] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, *Soft Matter* **2008**, *4*, 224.
- [10] X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350.
- [11] X. J. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063.
- [12] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.-E. Melskotte, M. Brede, A. Leder, W. Barthlott, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 137.
- [13] R. Froböse, "Wenn Frösche vom Himmel Fallen: Die verrücktesten Natuphänomene", Wiley-VHC, Weinheim, 2007.
- [14] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1.
- [15] C. Neinhuis, W. Barthlott, *Annals of Botany* **1997**, *79*, 667.
- [16] Q. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. Tang, X. Luo, C. C. Han, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 302.
- [17] W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, T. J. McCarthy, *Langmuir* **1999**, *15*, 3395.
- [18] L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2046.
- [19] X. Yao, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 719.
- [20] A. Tuteja, W. Choi, G. H. McKinley, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *PNAS* **2008**, *33*, 752.
- [21] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Science* **2007**, *318*, 1618.
- [22] L. Joly, T. Biben, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2549.
- [23] H.-J. Butt, C. Semprebon, P. Papadopoulos, D. Vollmer, M. Brinkmann, M. Ciccotti, *Soft Matter* **2013**, *9*, 418.
- [24] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208*, 287.
- [25] S. Pan, A. K. Kota, J. M. Mabry, A. Tuteja, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 578.
- [26] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1011.
- [27] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *PNAS* **2008**, *105*, 18200.
- [28] X. Deng, L. Mammen, H. J. Butt, D. Vollmer, *Science* **2012**, *335*, 67.
- [29] M. D'Acunzi, L. Mammen, M. Singh, X. Deng, M. Roth, G. K. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Faraday Discuss.* **2010**, *146*, 35.
- [30] C. Geidel, "Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Polymere" Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2012.
- [31] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, T. Weil, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7545.
- [32] A. K. Kota, G. Kwon, W. Choi, J. M. Mabry, A. Tuteja, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1025.
- [33] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [34] G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 191.
- [35] J. G. Clayden, N.; Warren, S.; Wothers, P., "Organic chemistry", Oxford University Press, New York, 2001.
- [36] Y. Zhao, Z. Xu, X. Wang, T. Lin, *Langmuir* **2012**, *28*, 6328.
- [37] V. M. Masalov, N. S. Sukhinina, E. A. Kudrenko, G. A. Emelchenko, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275718.

[38] Z. Guo, W. Liu, B. L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 335.

[39] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *PNAS* **2008**, *105*, 18200.

[40] E. Hellwig, J. Klimek, T. Attin, "*Einführung in die Zahnerhaltung*", 6. Edition, Deutscher Zahnärzte-Verlag, Köln, 2013.

7 Resümee und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung von neuen fluorierten Amphiphilen in Hinblick auf deren spätere Anwendung zur Modifikation von Grenzflächen. Zwar existieren in der Literatur verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung von bspw. Fluortensiden oder Fluorpolymeren. Allerdings wiesen die bisher existierenden ein unpassendes Eigenschaftsbild für den Einsatz als oberflächenaktives und zugleich umweltfreundliches Fluortensid, als Emulgator für die carbo-kationische Emulsionspolymerisation von Isobutylen oder für die Solvophobierung von anorganischen Oberflächen auf. Daher richtete sich jedes der drei Themengebiete an eine andere Grenzfläche.

Entwicklung umweltfreundlicher Fluortenside

Die erste Aufgabe bestand in der Darstellung und Charakterisierung des anwendungsspezifischen Verhaltens von neuen Fluortensiden, welche aus wässriger Lösung an die Wasser-Luft-Grenzfläche adsorbierten und so die Oberflächenspannung der Systeme herabsetzten. Diese Substanzklasse steht in der Literatur seit Beginn des 21. Jahrhunderts unter kritischer Begutachtung, da den langkettigen Perfluoralkyl-Derivaten die Persistenz und Akkumulation in allen Ökosystemen der Welt nachgewiesen werden konnte. Bei den derzeitigen Konzentrationen in der Biosphäre treten sogar human-toxische Effekte (PBT-Eigenschaften) auf. Vor dem Hintergrund des Chemikalienverbots der langkettigen Perfluoralkyl-Derivate, Perfluoroktansulfonsäure und Perfluoroktancarbonsäure (PFOS und PFOA) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit an kürzerkettigen Alternativen gearbeitet. In einigen Literaturansätzen wurde bisher dazu übergegangen, die Perfluoralkyl-Kette um 1 bis 2 Kohlenstoffatome zu verkürzen, sodass die für eine kommerzielle Anwendung und Produktion erforderlichen Richtlinien erfüllt sind. Bekannt ist jedoch, dass bspw. die berichteten Perfluorhexyl-Ketten u.U. immer noch PBT-Eigenschaften haben können.

Im Gegensatz dazu untersuchte der vorliegende Ansatz die Verwendung von Perfluoralkyl-Ketten, die so kurz wie möglich waren, speziell im Bereich zwischen 1–3 perfluorierte

Kohlenstoffatome am Stück. Hierfür konnte bereits im Vorfeld der Arbeit gezeigt werden, dass es keine toxischen oder bioakkumulativen Effekte für diese kurzkettigen Perfluoralkyl-Derivate als Bedenken anzuführen gibt. Da anhand von Literaturdaten jedoch anzuleiten war, dass die fluorierten Amphiphile mit nur einer kurzen Perfluoralkyl-Kette in der Anwendung keine ausreichende Oberflächenaktivität haben, wurde der Fluorgehalt durch den Einbau von mehreren, kurzen Perfluoralkyl-Ketten in den hydrophoben Molekülteil durchgeführt. Als hydrophile Einheit erfolgte das Einbringen von nicht-ionischen Gruppen durch die Michael-Addition, 1,3-dipolare, S_N2 -Reaktion oder die Copolymerisation mit einem fluorierten Monomer.

Während die Ansätze in der Literatur meist nur einen synthetischen Ansatz verfolgen, wurde sich hier speziell auf die Generierung einer breiten Strukturvielfalt von Fluortensiden mit kurzen Perfluoralkyl-Gruppen fokussiert. Im Speziellen wurde die hydrophobe Gruppe anhand ihrer Verzweigung, der Perfluoralkyl-Kettenlänge oder der chemischen Zusammensetzung z.B. aus Alkyl-Abstandshaltergruppen zwischen Verzweigungskern und fluorierter Gruppe variiert. Dazu ermöglichte die Synthese auch den Vergleich von unterschiedlichen Polymerisationsgraden, Polydispersitäten, Verzweigungsgraden oder chemischen Zusammensetzungen von den hydrophilen Gruppen, Poly(ethylenglykol), 1-Desoxygalactose oder 1-Desoxylactose.

Da in der Literatur bisher keine Struktur-Oberflächenaktivitäts-Beziehungen für verzweigte Fluortenside existierten, erfolgte im nächsten Schritt die Gruppierung der Fluortensidstrukturen und deren systematische physikochemische Charakterisierung. Dabei war nicht nur der finale, thermodynamisch äquilibrierte Zustand der Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche von großem Interesse, sondern auch die Aussage über die Kinetik dieses Vorganges. Bisher gab es in der Literatur auch keine Untersuchungen von beiden Eigenschaften in Abhängigkeit der Tensidstruktur, und zudem sind die kinetischen Messungen stark auf nicht-fluorierte Modellsysteme beschränkt. Daher erfolgte die Untersuchung und Bewertung der Fluortensideigenschaften mit statischer und dynamischer Oberflächenspannungsmessung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Fluortensidstrukturen mit kurzen oder einer geringen Anzahl an Perfluoralkyl-Ketten für weniger oberflächenaktiv, aber schneller äquilibrierend (innerhalb von wenigen Sekunden) gefunden. Im Gegensatz dazu hatten jene

Strukturen mit mehr oder längeren Perfluoralkyl-Ketten eine hohe Oberflächenaktivität und äquilibrierten jedoch viel langsamer (> 60 s). Der empirische Zusammenhang zwischen hoher Oberflächenaktivität und langsamer Kinetik ist in Abb. 7-1 anhand von ausgewählten Strukturen dargestellt.

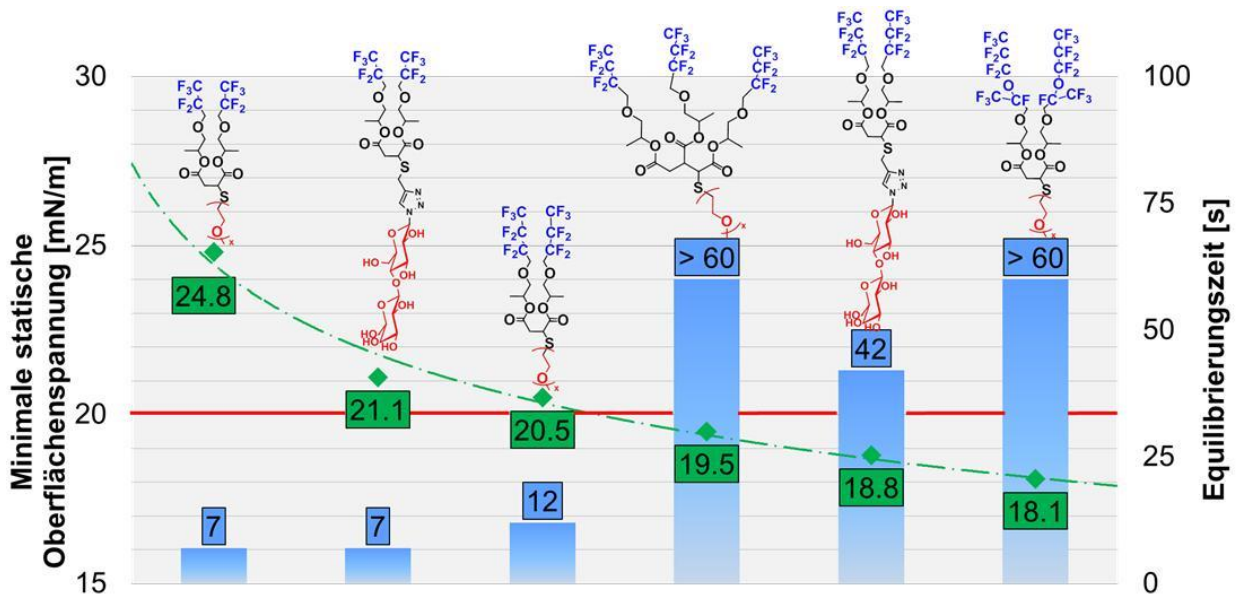


Abb. 7-1: Überblick von Fluortensidstrukturen und ihren oberflächenaktiven Eigenschaften

Einerseits konnte gezeigt werden, dass sich die links abgebildeten Derivate für zukünftige Anwendungen eignen, wo neue Grenzflächen sehr schnell von Amphiphilen besetzt und die Oberflächenspannung reduziert werden muss. Solche Bereiche stellen bspw. das Sprühlackieren und/ oder das Rollendruckverfahren dar. Andererseits fand sich, dass bei ausreichend vielen, aber kurzen Perfluoralkyl-Ketten eine Oberflächenaktivität erzielt wurde, die gut vergleichbar mit den langkettigen PBT-Fluortensiden ist, was bei Streichlacken entscheidend ist.

Die Perspektiven der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen gehen jedoch noch deutlich über die in der Arbeit präsentierten hinaus. Die weitere Eignung der Strukturen können (und werden) in der anwendungstechnischen Seite z.B. in Lackformulierungen auf ihre Anti-Krater-Wirkung eingehend getestet werden. Neben der synthetischen Umsetzung von Tensidstrukturen bringt hier die Formulierung der Lackkomponenten neuen Spielraum für die Entwicklung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. So können zum Beispiel Mischungen aus

den präsentierten Fluortensiden zu einer synergistischen Eigenschaftskombination, wie schneller Adsorption und niedrigem Endwert führen. Da weiterhin die fluorierten Gruppen mit verschiedenen chemischen Verknüpfungen wie Ethern oder Estern aufgebaut wurden, stellt dies eine Möglichkeit dar, um die Struktur-Metabolisierungseigenschaften zum Abbau der neuen verzweigten, kurzkettigen Fluortensidklasse zu untersuchen. Dies kann wahlweise in Umweltproben z.B. in der Kläranlage oder *in vivo* erfolgen. Letzteres hat den Hintergrund, dass wenn sich einige Amphiphile der Stabilisierung von Perfluoralkan-in-Wasser-Emulsionen fähig zeigen, sie als Alternative zum menschlichen Blut zum Sauerstofftransport zum Einsatz kommen können.

Emulgator für die carbocationische Polymerisation von Isobutylen in fluorierter Emulsion

Der zweite Fokus lag auf der Stabilisierung von fluorierten Emulsionen, die sich für die carbo-kationische Polymerisation von Isobutylen eignete. Die Arbeiten griffen auf die Erfahrungen zu den von *Müller et al.* entwickelten nicht-wässrigen, nicht-fluorierten Emulsionen zurück und orientierten sich an der von *Nenov* und *Hoffmann* erarbeiteten Variante. Im Rahmen der Arbeit wurde das neue Blockcopolymer Poly(isobutylen-*b*-pentafluorstyrol) dargestellt und durch die Substitution in *para*-Position des fluorierten Aromaten perfluoralkoxyliert. Hier gelang erstmals die vollständige ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Charakterisierung der hergestellten Spezies. Durch den annähernd quantitativen Verlauf der Reaktion wurde die Fähigkeit zur Stabilisierung der DCM/Alkan-in-Perfluoralkan-Emulsionen in das Molekül eingeführt.

Die Eignung des Stabilisator-Emulsionssystems für die carbo-kationische Polymerisation von Isobutylen wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zugabe von *Lewis*-Säure demonstriert. Molekulargewichte bis ca. 30.000 g/mol wurden erreicht, und diese waren unabhängig von der Polymerisationsmethode. Im Gegensatz zu den wenigen Suspensionspolymerisationen von Isobutylen, waren die erhaltenen Poly(isobutylen)- (PIB-) Dispersionen auch nach dem Syntheseprozess und auch bei Raumtemperatur stabil. Weiterhin waren bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung ab zahlenmittleren Molekulargewichten von

ca. 20.000 g/mol formstabile, annähernd sphärische PIB-Nanopartikel mit Größen von etwa 100 nm zu erkennen (Abb. 7-2 links). Die Molekulargewichtsbegrenzung steht im Gegensatz zur klassischen (wässrigen) Makro- oder Mini-Emulsionspolymerisation, welche typischerweise M_n -Werte erzielt, die über denen von homogenen Bedingungen liegt. Weiterhin begründet sich die Molekulargewichtsbegrenzung in der fluorierten Emulsion an der Löslichkeit von PIB in der dispergierten Phase. Dass die PIB-Partikel im Rahmen der Untersuchungen formstabil waren, wurde auf die hohe Schmelzviskosität durch das Verhaken der Polymerketten zurückgeführt. Die vorliegenden Ergebnisse stellen den ersten Bericht und Nachweis für die Existenz von PIB-Nanopartikeln dar.

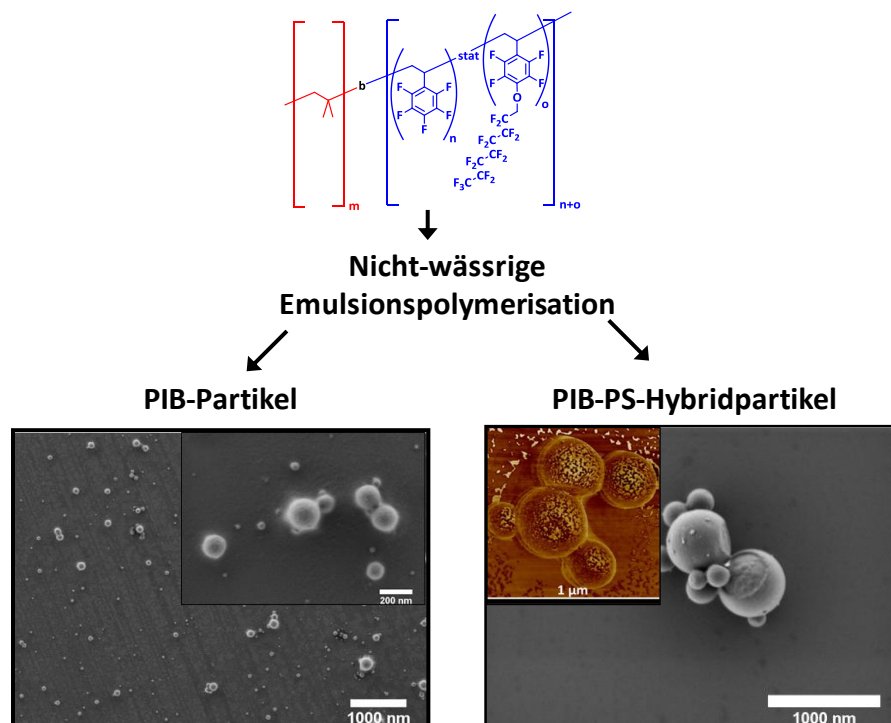


Abb. 7-2: Überblick zur Anwendung des fluorierten Blockcopolymer Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)).

Neben den PIB-Homopolymer-Partikeln wurde die Darstellung von hart-weichen PS-PIB-Hybridpartikeln erfolgreich untersucht. Dazu erfolgte die Synthese von quervernetzten PS-Kernpartikeln und der anschließenden Umhüllung durch PIB in einem weiteren Schritt. Die Zunahme der Partikeldurchmesser mit der Zugabe von Poly(IB)-Lösung im letzten Schritt sowie die Oberflächenbeschaffenheit wurden durch DLS- und REM-Messungen bestimmt und deuteten indirekt auf eine Kern-Schale- oder hemisphärische Morphologie hin. Anhand der

TEM-Untersuchung an geschnittenen Partikeln konnte das Vorliegen einer Hybrid-Struktur bestätigt, jedoch nicht eindeutig der hemisphärischen oder Kern-Schale-Morphologie zugeordnet werden. Anhand der DSC- und AFM-Messungen der Partikel wurde weiterhin gefolgert, dass an dessen Oberfläche PIB- und PS-Bereiche im Trockenen phasensepariert vorliegen. Diese haben also eine alternierende hart-weich-Oberflächenstruktur erzeugt, welche durch das Verlaufen des PIB-Hüllenmaterials hervorgerufen wurde. In diesem Fall verhakte PIB mit dem PS-Kern nicht und war mobil.

Die durchgeführten Arbeiten erweiterten das Einsatzgebiet der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation auf die carbo-kationische Kettenwachstumsreaktion und mit dem Emulgator Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)) können nun auch andere Monomere wie Styrol-Derivate oder Vinylether auf diese Weise polymerisiert werden. Weiterhin sind mit den durchgeführten Arbeiten auch die Ring-öffnenden Polymerisationsmethoden z.B. von Epoxiden oder Oxazolinen zugänglich und können zukünftig untersucht werden. Zudem stellen die PIB-Hybridpartikel einen ersten Ausgangspunkt zur rheologischen Eigenschaftsmodifikation von Polymeren dar. Mit der präsentierten emulsionsbasierten Methode können auch andere Kernpolymere dargestellt und anschließend mit PIB umhüllt werden, was bisher mangels Emulgator noch nicht realisierbar war.

Neben der Polymerisation von IB können die untersuchten Emulgatoren die Metallocen-katalysierte Copolymerisation von Ethylen und Norbornen in Emulsion zum Einsatz kommen und auf einem neuen Weg neuartige Polyolefin-Partikel mit einer attraktiven Morphologie erzeugen. Das Besondere bei der Wahl des in Abb. 7-3 gezeigten Katalysators ist, dass dieser Norbornen nicht homopolymerisieren kann, wohingegen die Copolymerisation von Norbornen und Ethylen möglich ist, welches durch die fluorierte Phase nachdiffundiert.^[1] Die Emulsionspolymerisation von Olefinen wurde hinsichtlich der diffusiven Widerstände von *Hoffmann* eingehend untersucht.^[2]

Werden Norbornen und der Katalysator in einem fluorierten Lösungsmittel emulgiert und liegt Ethylen in der Gasphase vor, bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von Ethylen in die Emulsionströpfchen die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit über den Gasdruck niedrig genug, entsteht zu Beginn ein alternierendes Copolymer. Im Laufe der

Reaktion verringert sich die Konzentration an Norbornen, sodass statische Copolymere gebildet werden. Ist Norbornen völlig verbraucht, findet die Homopolymerisation von Ethylen statt. Dies resultiert in der Umhüllung der Copolymere im Kern mit einer Poly(ethylen)-Schale. Dieses Herstellungsverfahren läuft in einem Schritt ab und ermöglicht die Untersuchung von neuartigen Partikelsystemen.

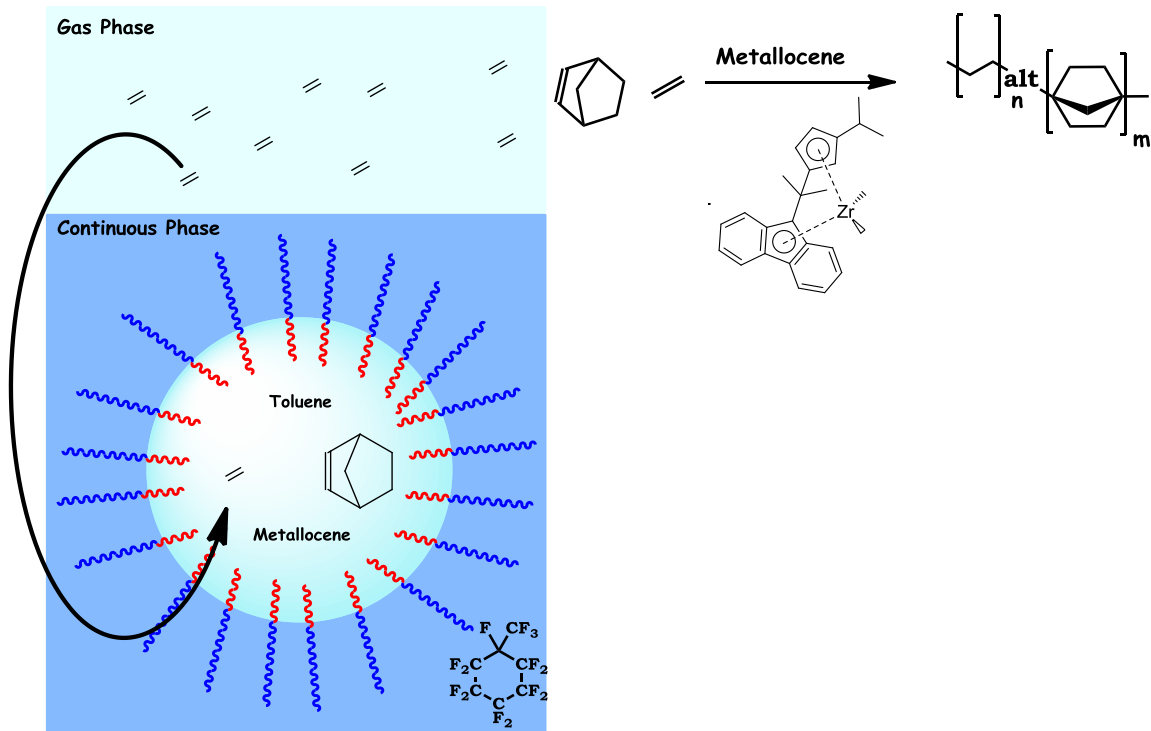


Abb. 7-3: Copolymerisation von Norbornen und Ethylen in fluorierter Emulsion.

Fluorpolymere zur Solvophobierung von anorganischen Oberflächen

Bei der Adsorption von amphiphilen Fluorpolymeren zur Solvophobierung von Oberflächen aus SiO_2 -Himbeerpartikeln stellte sich erstmals heraus, dass ein Anteil an fluoriertem Monomer über 80 mol% keinen verbesserten Effekt auf die abweisenden Eigenschaften hatte. Die Oberflächen waren superhydrophob und oleophob. Die Filme hatten Kontaktwinkel mit Ölen, die zwischen 70 und 100° lagen (Abb. 7-4). Im Gegensatz dazu wurden nach der Adsorption der fluorierten Amphiphile auf rußtemplierten SiO_2 -Partikeln sowohl superhydrophobe als auch superoleophobe Eigenschaften gemessen. Neben der Demonstration, dass Polymere genauso wie niedermolekulare Amphiphile superamphiphobe

Oberflächen generieren können, wurde erstmals die chemische Quervernetzung zur mechanischen Stabilisierung untersucht. Dies hatte den Hintergrund, dass die Konzepte, die zu superamphiphoben Oberflächen führen, generell einen entscheidenden Nachteil haben: die mangelhafte mechanische Stabilität. Dies wird zwar in der Literatur angesprochen, aber es werden keine Lösungsansätze zur Stabilisierung diskutiert.

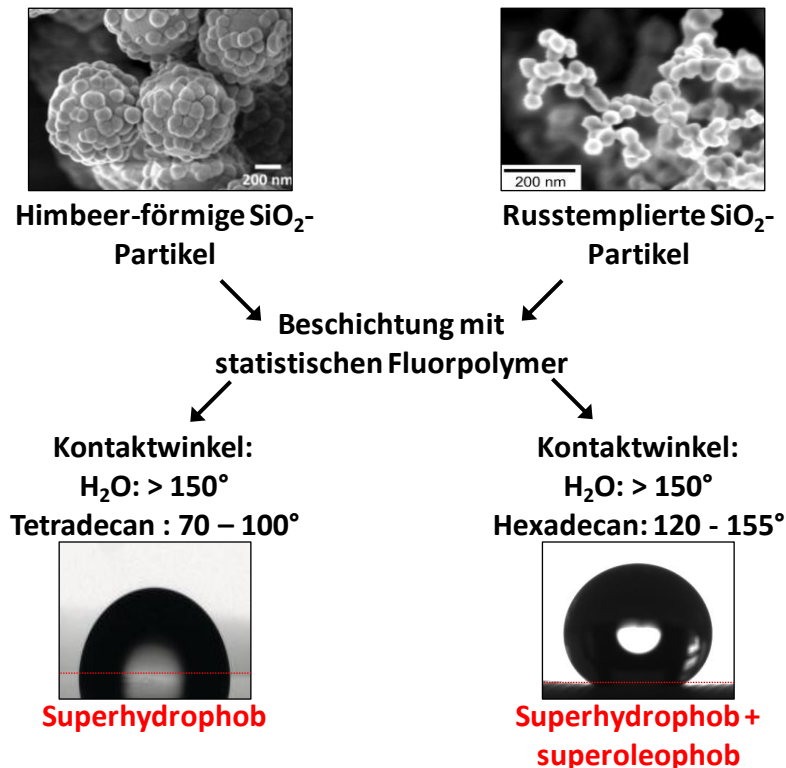


Abb. 7-4: Überblick zur Solvophobierung von rauen, anorganischen SiO₂-Oberflächen für lösungsmittelabweisende Effekte.

Es wurden die thermische 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion von Azid und Alkin-, die *Stöber*-Reaktion von Mono- und Trimethoxysilanen sowie die thermische Quervernetzung von Azid-Polymeren zu Nitrenen auf den SiO₂-Oberflächen untersucht, jedoch wurde auf diese Weise keine ermittelbare Steigerung der mechanischen Widerstandsfähigkeit z.B. gegenüber Kratzen festgestellt. Die Beschichtung mit dem fluorierten Amphiphil ist zu dünn, um einen signifikanten Beitrag zur Stabilisierung der fragilen Oberflächenstrukturierung bereit zu stellen.

Daher sollten in zukünftige Anwendungen die superamphiphoben Oberflächen in möglichst geringem Maße mechanisch beansprucht werden. Dies stellt die im Anschluss an

diese Arbeit durchgeführten radikalischen Photopolymerisationen auf superamphiphoben Oberflächen dar. Hierbei rollt der Monomertropfen die Oberfläche herab, ohne dass die Oberfläche Schaden nimmt. Die Besonderheit dieses Prozesses im Vergleich zu den anderen in der Literatur (z.B. Emulsionspolymerisation) ist, dass sich Polymerpartikel ohne die Anwendung von Lösungsmitteln darstellen lassen. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist, dass die Partikel kein oberflächenaktives Agens auf der Oberfläche der Partikel tragen. Dieses sitzt in Form der Fluorpolymere fest gebunden auf der SiO₂-Oberfläche und muss nicht recycelt werden. Der Prozess ist also sehr umweltfreundlich.

Literatur

- [1] M. Andt, I. Beulich *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*,1221-1232.
- [2] M. S. Hoffmann "Polymerisation in perfluorierter Emulsion" Dissertation Johannes Gutenberg Universität Mainz (2011).

8 Experimenteller Teil

8.1 Materialien

Die α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol)e wurden von folgenden Herstellern erworben: **6a** (DP = 8, 1,39), **6b** (DP = 12, 1,41), **6c** (DP = 17, 1,13) von der Firma Janssen Chimica sowie **6d** und **6e** (DP = 4, 1,00) von ABCR. α,ω -Bishydroxy-hexa(ethylenglykol) (**9a**) und α,ω -Bishydroxy-octa(ethylenglykol) (**9b**) stammen ebenfalls von ABCR. α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit DP = 22 und D = 1,9 (**5c**) wurde von Sigma-Aldrich und α -Methoxy- ω -thio-deca(ethylenglykol) (**5f**) von Biomatrik erhalten.

Isobutylen (IB) wurde von der Gerling Holz GmbH in einer Gasdruckflasche gekauft, vor jedem Experiment über eine Säule mit Molekularsieben (3 Å) geleitet und in einem getrockneten 25 mL Schlenkkolben bei -78°C einkondensiert. Zur Vorbereitung und Regeneration des Säulenmaterials erfolgte das Aufheizen mittels eines Heißluftföhns bei einem Druck $< 10^{-3}$ mbar.

Trockene Lösungsmittel und Reagenzien wurden von Sigma-Aldrich bezogen, im Fall der carbo-kationischen Polymerisation über Na (THF, n-Hexan, n-Pentan) bzw. CaH (DCM, PFH, PFP, Styrol) 24 h lang getrocknet und im Anschluss destilliert. Alle weiteren Chemikalien wurden von Fluka, Sigma-Aldrich und ABCR bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet, wenn es nicht explizit in der experimentellen Vorschrift beschrieben ist.

8.2 Instrumentelle Analytik

8.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (englisch: nuclear magnetic resonance, NMR)

Die Aufnahme von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung erfolgte mit den DPX 250-, DRX 300-, DRX 500- und DRX 700-Spektrometern der Firma Bruker in deuteriertem Lösungsmittel. Das Signale für den ^1H -Restanteil bzw. das der ^{13}C -Kerne im Solvenz wurde als interner Standard^[1] verwendet, und die chemischen Verschiebungen, δ , sind in ppm (*parts per*

million) angegeben. ^{19}F -NMR-Spektren wurden ausschließlich mithilfe des Bruker DRX 500 aufgenommen.

Die Festkörper NMR-*Magic-Angle-Spinning* (MAS) Messungen wurden mit der Bruker Avance III Konsole mit einem kommerziellen 2,5 mm MAS Probenkopf (separates Abstimmen der ^1H - und ^{19}F -Kanäle) bei einer ^1H -Larmor-Frequenz von 500 MHz, einer 25 kHz MAS Rotationsfrequenz und 100 kHz Nutationsfrequenz auf beiden Radiofrequenz-Kanälen aufgenommen. Die Messung der ^{19}F - ^1H -Korrelationen erfolgte unter der Verwendung von REDOR-basierten (*rotational-echo, double-resonance*) Polarisationstransfer.^[2] Das ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum wurde an einem Bruker Avance III bei ^1H Larmor Frequenz von 850 MHz, 18 kHz MAS-Frequenz und 100 kHz Nutationsfrequenz aufgenommen. Der Probenkopf und das experimentelle Schema ist in der Literatur abgebildet.^[3] Die Kontaktzeit betrug 2 ms für den orthogonalen Polarisationstransfer unter *Lee-Goldburg*-Bedingungen.^[3] Dies ermöglichte sowohl starke Kopplung von benachbarten Kernen als auch schwache Korrelationenssignale von weiter entfernten Kernen zu messen.

8.2.2 Massenspektrometrie (MS)

Matrix Assisted Laser Desorption/ Ionization – Time of Flight (MALDI-TOF) MS wurde an einem Bruker Reflex II TOF Spektrometer mit einem 337 nm N_2 -Laser durchgeführt. 5 μL der Analysenlösungen (Analytkonzentration 1 g/L) wurden 15 μL einer gesättigten 1,8-Dihydroxy-10H-anthracen-9-on (Dithranol) bzw. 2,6-Dihydroxybenzoesäure-Lösung zugesetzt und ca. 1 μL der Mischung auf den Probenträger aufgebracht.

Feld-desorptions- (FD-) MS-Spektren wurden mit dem VG Instrument ZAB 2-SEFPD aufgenommen.

8.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die relativen Molekulargewichte und die MGW wurden mit GPC gegen PS- und PEG-Standards bei 30 °C in THF gemessen. Zur Separation wurden die MZ-Gel Säulen SDplus 10E6, E0E4 und 500 verwendet. Die Detektion erfolgte mithilfe der Brechungsindex- und UV-Detektoren der Firmen Waters, ERC, Rheodyne und Soma. Alle Proben wurden zunächst im

Ultraschallbad im Eluenten gelöst und mittels Filtration durch einen 0,2 µm Teflonfilter (Milipore) von eventuell unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Die Molekulargewichte der PIB-Homopolymere wurden über die universelle Kalibrierung mit $\alpha_{\text{PIB}} = 0,661$, $k_{\text{PIB}} = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, $\alpha_{\text{PS}} = 0,712$, $k_{\text{PIB}} = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ umgerechnet.

8.2.4 Thermische Analyse

Die thermische Charakterisierung wurde mit *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) vorgenommen und die Geräte waren DSC-822 bzw. TGA-851 stammen von der Firma Mettler. Die Messung erfolgte jeweils unter einer N₂-Atmosphäre und, falls nicht explizit angegeben, bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min. Aus der TGA-Kurve wurde die Temperatur von 50 Gew.% Masseverlust ($T_{50\%}$) und aus der 1. DSC-Heizkurve wurden der Schmelzpunkt (T_m) sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) bestimmt.

8.2.5 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgte mit einem Gemini-1530-Mikroskop von Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 100 V. Die Proben wurden aus verdünnter Dispersion auf einem Si-Wafer aufgetropft. Für Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM-) Aufnahmen wurde ein Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 V verwendet. Hier erfolgte die Präparation durch Einbetten in eine Epoxyd-Matrix (EpoFix Kit, Struers), thermischen Aushärten bei 60 °C und anschließendem Schneiden der Probe mit einem Mikrotom (Leica EM TRIM) bei Raumtemperatur. Die 60 nm dünnen Scheiben wurden mit RuO₄-Dampf markiert und anschließend zur Messung in das Gerät eingeschleust.

8.2.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Der hydrodynamische Radius (D_h) von dispergierten Objekten > 50 nm wurde mit dem Zetasizer 3000 von Malvern mit einem He/Ne-Laser (Emissionswellenlänge: 633 nm) bei einem festen Streuwinkel von 90° bestimmt. Die Dispersionen wurden soweit verdünnt, dass sie dem Experimentator nahezu transparent erschienen.

8.2.7 Infrarotspektroskopie (IR)

Fourier-Transformations-IR-Spektren wurden an einem Nicolet 730 Spektrometer aufgenommen. Dieses war mit einem „single-reflection“ ATR-IR Probenkopf (ATR: „attenuated total reflection“) der Firma Thermo-Spectra-Tech ausgestattet und die Proben wurden sowohl aus Lösung als auch als fein gemahlener Feststoff auf dem Kristall aufgebracht und vermessen.

8.2.8 Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*)

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde mit dem Gerät Dimension 3100 CL der Firma Bruker mit ein Olympus *Non-Contact Mode* OMCL-AC160TS-WS und OMCL-AC1240TS-W2 Kantilevern gemessen.

8.2.9 Statische Oberflächenspannungsmessung (SOM)

Die Messung der statischen Oberflächenspannungen wurde mit der *Wilhelmy-Platte* nach DIN EN 14370 an der Wasser-Luft-Grenzfläche durchgeführt.^[4] Dabei bestimmte eine Mikrowaage die Kraft, welche aus dem Benetzungsprozess der Plattenoberfläche resultiert, die orthogonal zur Wasseroberfläche orientiert war. Die Rauigkeit der Pt-Oberfläche gewährleistete dabei die vollständige Benetzung der Platte und der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Platte (θ) nähert sich 0. Für diesen Fall konnte mithilfe der *Wilhelmy-Gleichung* die Gleichgewichtsoberflächenspannung (γ_E) berechnet werden:

$$\gamma_E = \frac{F}{L \cdot \cos(\theta)} = \frac{F}{L} \quad \text{Gl. 8-1}$$

Hierbei war L die benetzte Umfangslänge der *Wilhelmy-Platte* und F die Kraft, um diese in die Flüssigkeit zu drücken. Die Messungen wurden mit einem Tensiometer DCAT 11 der Firma Dataphysics und einer Pt-Platte mit $L=2w+2d$, $w = 19,9 \text{ mm}$ und $d = 0,2 \text{ mm}$ bei $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Messungen für jedes Amphipil und jede Konzentration liefen so lange, bis die Standardabweichung der letzten 50 Datenpunkte $< 0,03 \text{ mN/m}$ und unabhängig von der Verzögerungszeit waren. Jede Lösung wurde dreimal vermessen und die mittlere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse war $< 0,1 \text{ mN/m}$.

8.2.10 Dynamische Oberflächenspannungsmessung

Die Kinetik der Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche der Amphiphile wurde mit einem SITA t60 Tensiometer bestimmt, welches die Blasendruckmethode verwendet.^[4] Bei diesem Messgerät wurden Luftblasen durch eine Kapillare mit bekanntem Durchmesser in die zu vermessende Lösung gedrückt. Im Laufe des Messzyklus wuchs die Luftblase so lange, bis sie sich schließlich von der Kapillare ablöst. Dabei stieg der Druck an ($p_{gesamt} = p_{hydrodynamisch} + \Delta p$) und war genau maximal, wenn die Blase und die Kapillare den gleichen Radius hatten (Abb. 8-1). Das allgemeine Kräftegleichgewicht:

$$p_{gesamt} = p_{hydrodynamisch} + \Delta p \quad \text{Gl. 8-2}$$

konnte auch auf p_{max} angewendet werden:

$$p_{max} = \rho_{Wasser} \cdot g \cdot h + \left(2 \cdot \frac{\gamma}{r}\right). \quad \text{Gl. 8-3}$$

Somit ergab sich für die Oberflächenspannung (γ):

$$\gamma = \frac{r}{2} \cdot (p_{max} - \rho_{Wasser} \cdot g \cdot h) \quad \text{Gl. 8-4}$$

mit p_{max} der gemessene Maximaldruck, ρ die Dichte der Flüssigkeit (Wasser), h die Eintauchtiefe und r der Radius der Kapillare sowie g die Erdbeschleunigung.

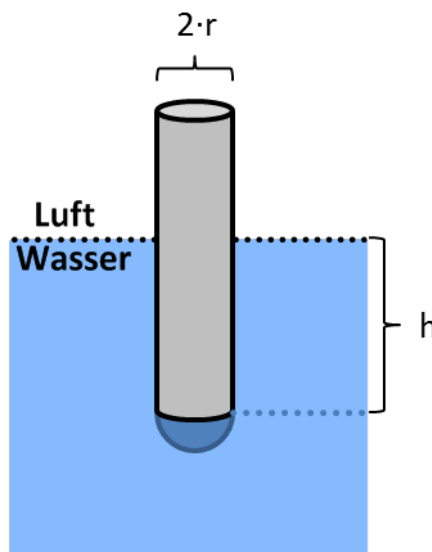


Abb. 8-1: Schematische Darstellung eines Blasendrucktensiometers.

Wird der Volumenstrom an Luft durch die Kapillare erhöht, steigt gleichzeitig die Frequenz der Luftblasenablösung sowie die des periodischen Auftretens von p_{max} . Das Lebensalter der generierten Oberflächen ist die reziproke Frequenz. Die im System befindlichen Amphiphile diffundierten ausschließlich in dieser Zeit zur Grenzfläche und adsorbierten dort. Zur Messung mit diesem Versuchsaufbau wurden Konzentrationen von 1 g/L bei $20 \pm 0,2$ °C verwendet und es war möglich die Blasenlebensdauer zwischen 30 ms und 60 s zu variieren.

8.3 Synthese der fluorierten Malein- und Aconitsäureester

Die literaturbekannten Ester der ungesättigten der Malein- und Aconitsäure wurden von der Firma *Merck* bereitgestellt.^[5]

8.3.1 1: Bis(1-(1H,1H-perfluorpropoxy)propan-2-yl)-maleat

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.04 – 6.87 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.37 – 4.85 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 4.25 – 3.83 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 3.77 – 3.44 (m, 4H, $\text{CH-CH}_2\text{-O}$), 1.48 – 0.92 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 16,11 (CH_3), 67,68 - 68,38 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 70,24 (CH-CH_3), 74,67 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 116,29 - 117,37 (CF_2), 120,23 - 121,16 (CF_3), 130,04 ($\text{CH}=\text{CH}$), 164,38 - 165,02 ($\text{C}=\text{O}$). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -123,60 (s, 2F, CF_2), -83,72 (s, 3F, CF_3).

8.3.2 2: Bis(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-maleat

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6,90 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5,38 – 4,80 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 4,30 – 3,78 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 3,79 – 3,48 (m, 4H, $\text{CH-CH}_2\text{-O}$), 1,56 – 0,82 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 16,01 (CH_3), 67,61 - 68,30 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 69,79 - 70,78 (CH-CH_3), 74,69 - 74,79 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 111,39 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 114,78 – 115,78 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 119,54 (CF_3), 129,16 ($\text{CH}=\text{CH}$) 164,53 - 169,19 ($\text{C}=\text{O}$). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -127,91 (s, 2F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -120,76 (s, 2F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -81,16 (s, 3F, CF_3).

8.3.3 3: Bis(2-(2,3,3,3-tetrafluor-2-(perfluorpropoxy)propoxy)ethyl)-maleat

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6,20 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,37 – 4,16 (m, 2H, $\text{C}(\text{=O})\text{O-CH}_2$), 4,11 – 3,90 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 3,83 – 3,70 (m, 2H, $\text{C}(\text{=O})\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 63,91 (CF-H_2 -

O-CH₂), 68,30 (C(=O)O-CH₂), 68,68 - 70,39 (CH₂-CF), 106,77 (O-CF₂), 110,13 (CF), 117,01 (CF₂-CF₃), 119,19 (CF₂-CF₃), 121,22 (CF-CF₃), 129,93 (CH=CH), 165,05 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -133,90 (s, 1F, CF), -129,97 (s, 2F, CF₂-CF₂), -82,71 (s, 3F, CF-CF₃), 82,66 (s, 2F, CF₂-O), -81,52 (s, 3F, CF₂-CF₃).

8.3.4 4: (Z)-Tris(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl) prop-1-en-1,2,3-tricarboxylat

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6,87 – 6,80 (m, 1H, C=CH), 5,09 (s, 3H, CH(CH₃)), 3,92 – 3,85 (m, 8H, CH₂-CF₂, C(=O)-CH₂), 3,67 – 3,53 (m, 6H, CH-CH₂), 1,19 – 1,12 (m, 9H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 16,16 (CH₃), 33,38 (CH₂-C=O), 67,78 - 68,47 (CH₂-CF₂), 69,98 - 70,97 (CH-CH₃), 74,96 - 77,16 (CH-CH₂), 114,95 (CH₂-CF₂), 115,99 (CF₂-CF₃), 119,72 (CF₃), 129,34 (C=CH), 140,27 (C=CH), 164,72 - 169,39 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,95 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,80 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,21 (s, 3F, CF₃).

8.4 Synthese von α-Methoxy-ω-tosyl-poly(ethylenglykol) 7

8.4.1 Allgemeine Vorschrift

1.0 Äquiv. α-Hydroxy-ω-methoxy-poly(ethylenglykol) (6) wurden in einem Einhalskolben durch dreifache azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet. Das Reaktionsgefäß wurde im sofortigen Anschluss unter Argon-Atomsphäre versetzt, mit einem Gummiseptum verschlossen und während der Reaktion aufrechterhalten. Unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer erfolgte das Lösen in DCM (10 mL pro 1 g PEG), gefolgt von Kühlen auf 0 °C und der schrittweisen Zugabe der weiteren Reagentien: 1,5 Äquiv. Ag₂O, 0,2 Äquiv. KI und 1,1 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsCl). Nach dem Entfernen des Eisbades wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung folgte die Filtration zur Abtrennung der Salze und überschüssiges *p*-TsCl wurde durch Hinzugeben von Pyridin (2 mL pro mmol *p*-TsCl) zersetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelblich verfärbte Reaktionslösung unter Kühlen vorsichtig in einen 1,1-fachen Überschuss an 10 M HCl getropft. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige dreimal mit 50 mL DCM (10 mL pro 1 g PEG) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit entionisiertem Wasser

gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die Konzentration *in vacuo* ergab das Produkt, α -Methoxy- ω -tosyl-poly(ethylenglykol) (**7**).

8.4.2 **7a**: α -Methoxy- ω -Tosyl-poly(ethylenglykol) mit DP = 8 und 1,4

Ausbeute: 2,84 g (55 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,77 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 7,36 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 4,20 – 4,01 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2$), 3,85 – 3,40 (m, 30H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,32 (s, 3H, O- CH_3), 2,43 (s, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 21,87 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 59,11 (O- CH_3), 69,09 - 72,42 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 128,38 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 130,39 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 133,52 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 145,57 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+ 561,2$. Gef.: 561,1. $[\text{M}+\text{K}]^+ 577,2$. Gef.: 576,9.

8.4.3 **7b**: α -Methoxy- ω -Tosyl-poly(ethylenglykol) mit DP = 12 und 1,4

Ausbeute: 1,20 g (99 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,79 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 7,33 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 4,21 – 4,08 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2$), 3,77 – 3,45 (m, 46H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,37 (s, 3H, O- CH_3), 2,44 (s, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21,75 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 59,14 (O- CH_3), 68,82 - 72,08 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 128,11 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 129,94 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 133,23 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 144,88 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_{15}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+ 737,3$. Gef.: 737,2. $[\text{M}+\text{K}]^+ 753,3$. Gef.: 753,3.

8.4.4 **7d**: α -Methoxy- ω -Tosyl-tetra(ethylenglykol)

$\text{DP}_{\text{PEG}} = 4$, Ausbeute: 2,26 g (45 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,79 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 7,34 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 4,25 – 4,07 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2$), 3,74 – 3,47 (m, 14H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,37 (s, 2H, O- CH_3), 2,44 (s, 2H, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 21,94 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 59,17 (O- CH_3), 67,61 - 72,46 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 128,43 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 130,43 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 133,51 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 145,65 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$). MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ 363,2$. Gef.: 363,1. $[\text{M}+\text{Na}]^+ 385,1$. Gef.: 385,1.

8.4.5 **7e**: α -Methoxy- ω -Tosyl-hexa(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 6, Ausbeute: 4,25 g (93 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,79 (d, J = 8,3 Hz, 2H, C_{ar}H-C_{ar}-SO₂), 7,34 (d, J = 8,0 Hz, 2H, C_{ar}H-C_{ar}-CH₃), 4,28 – 4,05 (m, 2H CH₂-O-SO₂), 3,85 – 3,50 (m, 22H, CH₂-CH₂-O), 3,34 (s, 3H, O-CH₃), 2,44 (s, 3H, C_{ar}-CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 21,76(C_{ar}-CH₃), 61,87 (O-CH₃), 68,81 - 72,62 (CH₂-CH₂-O), 128,11 (C_{ar}H-C_{ar}-SO₂), 129,94 (C_{ar}H-C_{ar}-CH₃), 133,16 (C_{ar}-SO₂), 144,91 (C_{ar}-CH₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₂₀H₃₄O₉S, [M+Na]⁺ 473,2. Gef.: 473,1. [M+K]⁺ 489,2. Gef.: 489,1.

8.5 Synthese von α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol)e **6g** und **6h** und direkte Umsetzung zu **7g** und **7h**

α,ω -Bishydroxy-hexa(ethylenglykol) (**9a**) bzw. α,ω -Bishydroxy-octa(ethylenglykol) (**9b**) wurde mit **7e** nach einer Literaturvorschrift reagiert, um die monodispersen α -Hydroxy- ω -methoxy-dodeca(ethylenglykol) **6g** und α -Hydroxy- ω -methoxy-tetradeca(ethylenglykol) **6h** zu erhalten.^[6] Dafür wurden 1,0 Äquiv. Tosylat mit 1,0 Äquiv. Bisalkohol in einem Schlenkcolben durch azeotrope Destillation getrocknet. Nach Lösen in THF (25 mL pro 1 g Tosylat) erfolgte die Zugabe von 0,1 Äquiv. Bu₄NBr und 1,1 Äquiv. NaH. Die Reaktionsmischung wurde 24 h refluxiert, anschließend mit Et₂O verdünnt, dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend *in vacuo* getrocknet. Die Rohprodukte wurden ohne weitere Aufarbeitung der Tosylierungsreaktion (siehe 8.4.1) unterzogen, SiO₂-säulenchromatographisch aufgetrennt (Eluent EtOAc/MeOH: 5/1) und die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf beide Reaktionen.

8.5.1 **7g**: α -Methoxy- ω -Tosyl-dodeca(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 12, Ausbeute: 0,79 g (49 %)

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7,80 (d, J = 8,4 Hz, 2H, C_{ar}H-C_{ar}-SO₂), 7,34 (d, J = 8,0 Hz, 2H, C_{ar}H-C_{ar}-CH₃), 4,25 – 4,02 (m, 2H, CH₂-O-SO₂), 3,85 – 3,49 (m, 46H, CH₂-CH₂-O), 3,38 (s, 3H, O-CH₃), 2,45

(s, 3H $C_{ar}-CH_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 21,78 ($C_{ar}-CH_3$), 59,18 (O- CH_3), 68,85 - 72,12 (CH_2-CH_2-O), 128,16 ($C_{ar}H-C_{ar}-SO_2$), 129,98 ($C_{ar}H-C_{ar}-CH_3$), 133,77 ($C_{ar}-SO_2$), 144,34 ($C_{ar}-CH_3$)

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{32}H_{58}O_{15}S$, $[M+Na]^+$ 737,3. Gef.: 737,1. $[M+K]^+$ 753,3. Gef.: 753,3.

8.5.2 **7h**: α -Methoxy- ω -Tosyl-tetradeca(ethylenglykol)

$DP_{PEG} = 14$, Ausbeute: 1,20 g (31 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,78 (d, J = 8,3 Hz, 2H, $C_{ar}H-C_{ar}-SO_2$), 7,37 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $C_{ar}H-C_{ar}-CH_3$), 4,19 – 4,07 (m, 2H, CH_2-O-SO_2), 3,84 - 3,45 (m, 54H, CH_2-CH_2-O), 3,33 (s, 3H, O- CH_3), 2,44 (s, 3H, $C_{ar}-CH_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 21,94 ($C_{ar}-CH_3$), 59,18 (O- CH_3), 69,17 - 72,48 (CH_2-CH_2-O), 128,44 ($C_{ar}H-C_{ar}-SO_2$), 130,44 ($C_{ar}H-C_{ar}-CH_3$), 134,57 ($C_{ar}-SO_2$), 145,64 ($C_{ar}-CH_3$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{36}H_{66}O_{17}OS$, $[M+Na]^+$ 825,4. Gef.: 826,3. $[M+K]^+$ 842,4. Gef.: 842,5.

8.6 Synthese von α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) **8**

8.6.1 Allgemeine Vorschrift

Kaliumthioacetat (1,2 Äquiv.) wurde schrittweise zu einer Lösung von α -Methoxy- ω -tosyl-poly(ethylenglykol) (**7**) in DMF (5 mL pro 1 g PEG) hinzugeben, wobei die Reaktionslösung mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Die Suspension wurde auf 40 °C für 20 h erhitzt und anschließend in 1 mol/L HCl gegeben (15 mL pro 1 g PEG) getropft. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert (10 mL pro 1 g PEG). Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Verdampfung der Lösungsmittel ergab den S-Thiolester **8** als leicht gelbliches Öl.

8.6.2 **8a**: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) mit $DP = 8$ und 1,4

Ausbeute: 1,36 g (83 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,59 – 3,40 (s, 32H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 3,06 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 2,31 (s, 3H, S-CO-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 29,41 (S-CO-CH_3), 30,91 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 59,16 (O-CH_3), 69,35 - 72,47 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 195,71 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{S}$ ($n=8$), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 465,2. Gef. 465,2.

8.6.3 **8b**: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-poly(ethylenglykol) mit $DP = 12$ und 1,4

Ausbeute: 2,03 g (98 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,58 – 3,38 (d, $J = 5,2$ Hz, 46H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,32 (s, 3H, O-CH_3), 3,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 2,31 (s, 3H, S-CO-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 29,39 (S-CO-CH_3), 30,89 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 59,15 (O-CH_3), 70,21 - 72,45 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 196,95 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_{13}\text{S}$ ($n=12$), $[\text{M}+\text{K}]^+$ 657,3. Gef. 657,2.

8.6.4 **8d**: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-tetra(ethylenglykol)

$DP_{\text{PEG}} = 4$, Ausbeute: 1,20 g (99 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,66 – 3,43 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 3,06 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 2,32 (s, 3H, S-CO-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 29,42 (S-CO-CH_3), 30,91 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 59,17 (O-CH_3), 70,24 - 72,49 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 195,72 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{S}$, $[\text{M}+\text{K}]^+$ 305,1. Gef. 305,3.

8.6.5 **8g**: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-dodeca(ethylenglykol)

$DP_{\text{PEG}} = 12$, Ausbeute: 0,50 g (74 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,74– 3,48 (m, 46H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,38 (s, 3H, O-CH_3), 3,09 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 2,33 (s, 3H, S-CO-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 29,01 (S-CO-CH_3), 30,70 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 59,17 (O-CH_3), 69,93 - 72,11 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 194,59 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_{13}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 641,3 Gef. 641,2. $[\text{M}+\text{K}]^+$ 657,3. Gef. 657,3.

8.6.6 **8h**: α -Methoxy- ω -(thioacetyl)-tetradeca(ethylenglykol)

$DP_{\text{PEG}} = 14$, Ausbeute: 0,85 g (95 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,64– 3,45 (m, 54H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 3,06 (t, J = 6,4 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 2,32 (s, 3H, S-CO-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 29,44 (S-CO-CH_3), 30,94 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 59,19 (O-CH_3), 70,25 - 72,50 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 195,74 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_{15}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 745,3. Gef. 746,2.

8.7 Synthese von α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol)e 5

8.7.1 Allgemeine Vorschrift

8 (1,0 Äquiv.) wurde in 30 mL MeOH (pro 1 g PEG) gelöst und für 30 min mit Argon entgast. 5,0 Äquivalente NaOH wurden bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Suspension 30 min lang gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung tropfenweise in 1 mol/L HCl (1,1 mL pro 1 mmol NaOH) gequencht. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert (10 mL pro 1 g PEG). Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen sowie über MgSO_4 getrocknet. Die Verdampfung der Lösungsmittel ergab das Thiol **5** als leicht gelbliches Öl.

8.7.2 **5a**: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit $DP = 8$ und $DP = 1,4$

Ausbeute: 0,84 g (73 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,76 – 3,43 (m, 30H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 2,67 (dt, J = 8,2, 6,4 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 1,61 (t, J = 8,2 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-SH}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 24,83 ($\text{CH}_2\text{-SH}$), 59,18(O-CH_3), 70,79 - 73,39 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{S}$ ($n=8$), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 423,5. Gef. 423,1.

8.7.3 **5b**: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit $DP = 12$ und $DP = 1,4$

Ausbeute: 1,32 g (94 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,69 - 3,48 (m, 46H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 2,68 (dt, J = 8,2, 6,4 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 1,61 (t, J = 8,2 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-SH}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 24,84 ($\text{CH}_2\text{-SH}$), 59,19(O-CH_3), 70,80 - 73,39($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{25}H_{52}O_{12}S$ ($n=12$), $[M+Na]^+$ 599,3. Gef. 599,4. $[M+K]^+$ 615,3. Gef. 615,4.

8.7.4 **5c**: α -Methoxy- ω -thio-poly(ethylenglykol) mit DP = 22 und DP = 1,4

Kommerziell.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,99 – 3,41 (m, 86H, CH_2-CH_2-O), 3,26 (s, 3H, O- CH_3) 2,68 (dt, $J = 8,1, 6,4$ Hz, 2H, CH_2-SH), 1,62 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, CH_2-SH).

8.7.5 **5d**: α -Methoxy- ω -thio-tetra(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 4, Ausbeute: 1,04 g (82 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,65 – 3,46 (m, 14H, CH_2-CH_2-O), 3,31 (s, 14H, O- CH_3), 2,60 (dt, $J = 8,1, 6,4$ Hz, 2H, CH_2-SH), 1,54 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, CH_2-SH). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 24,84 (CH_2-SH), 59,18(O- CH_3), 70,80 - 73,39(CH_2-CH_2-O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{11}H_{22}O_5S$, $[M+H]^+$ 225,1. Gef. 225,1. $[M+Na]^+$ 247,3. Gef. 247,1.

8.7.6 **5f**: α -Methoxy- ω -thio-deca(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 10, kommerziell.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,75 – 3,48 (m, 38H, CH_2-CH_2-O), 3,36 (s, 3H, O- CH_3), 2,70 (dt, $J = 8,2, 6,4$ Hz, 2H, CH_2-SH), 1,65 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, CH_2-SH). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 24,80 (CH_2-SH), 59,15(O- CH_3), 70,75 - 73,35 (CH_2-CH_2-O).

8.7.7 **5g**: α -Methoxy- ω -thio-dodeca(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 12, Ausbeute: 0,49 g (99 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,66 – 3,48 (m, 46H, CH_2-CH_2-O), 3,34 (s, 3H, O- CH_3), 2,68 (dt, $J = 8,2, 6,4$ Hz, 2H, CH_2-SH), 1,62 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, CH_2-SH). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 24,84 (CH_2-SH), 59,19 (O- CH_3), 71,11 - 73,40(CH_2-CH_2-O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{25}H_{52}O_{12}S$, $[M+Na]^+$ 599,3. Gef. 598,8. $[M+K]^+$ 615,3. Gef. 614,7.

8.7.8 **5h**: α -Methoxy- ω -thio-tetradeca(ethylenglykol)

DP_{PEG} = 14, Ausbeute: 0,85 g (99 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 3,69 – 3,46 (m, 54H, CH₂-CH₂-O), 3,33 (s, 3H, O-CH₃), 2,68 (dt, J = 8,2, 6,4 Hz, 2H, CH₂-SH), 1,61 (t, J = 8,2 Hz, 1H, CH₂-SH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 24,85 (CH₂-SH), 59,20 (O-CH₃), 70,81 - 73,40(CH₂-CH₂-O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₂₉H₆₀O₁₄S, [M+Na]⁺ 687,4, Gef. 686,9. [M+K]⁺ 703,3. Gef. 703,0.

8.8 Thiol mit zwei ω -Methoxy-hexa(ethylenglykol)yl-Gruppen

8.8.1 3-S-Benzylthio-1,2-propandiol (**13**)^[7]

2,00 g (18,5 mmol) 3-Mercaptopropan-1,2-diol wurde in 50 mL 95 %igen EtOH mit 0,85 g NaOH (21,3 mmol) versetzt. Hinzu tropfte man 2,30 g Benzylchlorid (18,5 mmol) und die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel verdampft und das Produktgemisch über eine SiO₂-Chromatographiesäule mit EtOAc/MeOH: 20/1 aufgetrennt. Die Ausbeute an 3-S-Benzylthio-1,2-propandiol (**13**) betrug 2,00 g (53 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,57 – 7,00 (m, 5H, C_{ar}-H), 3,79 – 3,37 (m, 5H, CH₂-C_{ar}, CH₂-OH, CH-OH), 2,82 (s, 1H, CH-OH), 2,65 – 2,43 (m, 2H, S-CH₂-CH), 2,25 (s, 1H, CH₂-OH). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 34,76 (S-CH₂-C_{ar}), 36,39 (S-CH₂-CH), 65,37 (CH₂-OH), 69,96 (CH-OH), 127,27 (C_{para}-H), 128,65 (C_{ortho}-H), 128,89 (C_{meta}-H), 137,88 (C_{ar}-CH₂).

8.8.2 1,2-Bis(methoxy-hexa(ethylenglykol)-oxy)-propyl-3-S-benzylether(**14**)^[8]

0,44 g von **13** (2,2 mmol) wurden in einen 100 mL Schlenkkolben gegeben, unter Argon-Atmosphäre gesetzt und in 40 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wurde mit 0,53 g NaH (22,2 mmol) bei Raumtemperatur für 30 min deprotoniert. 2,00 g (4,4 mmol) **7e** wurden hinzu gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Kühlen wurde überschüssiges NaH durch vorsichtiges Eintropfen von 5 mL MeOH, gefolgt von 50 mL H₂O,

zersetzt. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit 20 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 50 mL entionisiertem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden verdampft und das Produktgemisch über eine SiO_2 -Chromatographiesäule mit EtOAc/MeOH: 5/2 aufgetrennt. Die Ausbeute an 1,2-Bis(methoxy-hexa(ethylenglykol)-oxy)-propyl-3-S-benzylether (**14**) betrug 1,21 g (72 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,44– 7,11 (m, 5H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 3,84 – 3,44 (m, 53H, $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$, $\text{CH-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,34 (s, 6H, O-CH_3), 2,70 – 2,47 (m, 2H, $\text{S-CH}_2\text{-CH}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 35,01 ($\text{S-CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$), 36,54 (CH-O), 59,18 (O-CH_3), 70,79 - 73,42 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 127,30 ($\text{C}_{\text{para}}\text{-H}$), 128,66 ($\text{C}_{\text{ortho}}\text{-H}$), 128,91 ($\text{C}_{\text{meta}}\text{-H}$), 137,86 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_{14}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 777,4. Gef. 777,9. $[\text{M}+\text{K}]^+$. 793,4. Gef. 793,9.

8.8.3 2,3-(Bis(α -methoxyhexa(ethylenglykol)-oxy)-propane-1-thiol (**12**)^[8]

14 (1,20 g, 1,6 mmol) wurde in 1 mL *n*-Butanol gelöst und in einen 250 mL Dreihalskolben mit Thermometer transferiert. Nachdem der Kolben bis auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, erfolgte das Kondensieren von ca. 100 mL NH_3 , gefolgt von der vorsichtigen Zugabe von 1,83 g Na (79,5 mmol). Die bläuliche Reaktionsmischung wurde 1 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann langsam aufgewärmt, wobei NH_3 verdampfte. Überschüssiges Na, das sich in elementarer Form am Kolbenrand absetzte, wurde vorsichtig mit 20 mL *i*-Propanol zersetzt. Erst wurden tropfenweise 20 mL Wasser, anschließend 100 mL an 1 mol/L HCl hinzugefügt und die wässrige Lösung wurde dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Es folgte das dreifache Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 50 mL entionisiertem Wasser, das Trocknen über MgSO_4 und das Einrotieren. Die Ausbeute an Rohprodukt (**12**) betrug 93 % (0,98 g) und dieses wurde ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,91 – 3,42 (m, 51H, $\text{CH-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,34 (s, 6H, O-CH_3), 2,82 – 2,55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 1,71 (dd, $J = 8,9, 7,8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{-SH}$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}_{14}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 687,4. Gef. 687,4. $[\text{M}+\text{K}]^+$ 703,3. Gef. 703,3.

8.9 Thiol mit drei ω -Methoxy-tetra(ethylenglykol)yl-Gruppen

8.9.1 1-Brom-3-(((methoxy-tetra(ethylenglykol))oxy)methyl)-2,2-bis(((methoxy-tetra(ethylenglykol))oxy)methyl)propan (**15**)^[9]

5,0 g α -Hydroxy- ω -methoxy-tetra(ethylenglykol) (**6d**, 24,0 mmol) wurde in einem 100 mL Schlenkkolben durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet und der Apparat wurde unter Ar-Atmosphäre gesetzt. Nach dem Kühlen auf 0 °C erfolgte die Zugabe von 30 mL Bis(2-methoxyethyl)ether und 0,58 g NaH (24,0 mmol), gefolgt von 2 h Rühren unter Eisbadkühlung. Als nächstes wurden 2,7 g 1,3-Dibrom-2,2-bis(brommethyl)propane (6,8 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. An die Verdampfung der Lösungsmittel schloss sich eine SiO₂-Chromatographie mit EtOAc/MeOH: 5/1 als Eluent an und die Ausbeute an Monobromid **15** betrug 1,5 g (24 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 3,66– 3,47 (m, 50H, CH₂-CH₂-O, C-CH₂-O-CH₂), 3,44 (s, 6H, C-CH₂-O), 3,33 (s, 9H, O-CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 36,17 (CH₂-Br), 59,00 (CH₃), 70,22 - 71,48 (CH₂-CH₂-O, C-CH₂).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₃₂H₆₅BrO₁₅, [M+Na]⁺ 791,3. Gef. 791,3. [M+K]⁺ 807,3. Gef. 807,2.

8.9.2 S-(3-(1-(((ω -Methoxy-tetra(ethyleneglykol))oxy)methyl)-2,2-bis((ω -methoxy-tetra(ethylenglykol))oxy)methyl)propyl))ethanthionat(**16**).

Die Herstellung des Thioesters **16** erfolgte analog zur Methode in 8.6 und die Ausbeute betrug 1,19 g (99 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 3,67– 3,46 (m, 48H, CH₂-CH₂-O), 3,45 (s, 2H, C-CH₂-S), 3,37 (s, 6H C-CH₂-O), 3,33 (s, 9H, O-CH₃), 2,30 (s, 3H, S-CO-CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 30,26 (CH₂-S), 30,92 (C(=O)-CH₃), 59,19 (O-CH₃), 70,46 - 72,51 (CH₂-CH₂-O, C-CH₂), 195,83 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₃₄H₆₈O₁₅S, [M+Na]⁺ 787,4. Gef. 787,3. [M+K]⁺ 803,4. Gef. 803,3.

8.9.3 3-(((ω -Methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)methyl)-2,2-bis((ω -methoxy-tetra(ethylenglykol)oxy)methyl)propyl-3-thiol (**12**).

Die Herstellung des Thiols **12** erfolgte analog zur Methode in 8.7 und die Ausbeute betrug 1,13 g (87 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,65 – 3,47 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,45 (s, 2H, $\text{C-CH}_2\text{-S}$), 3,39 (s, 6H, $\text{C-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 9H, O-CH_3), 2,57 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 1,47 (t, $J = 9,2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 25,99 ($\text{CH}_2\text{-SH}$), 59,19 (O-CH_3), 70,45 - 72,50 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, C-CH_2).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_{15}\text{S}$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 745,4. Gef. 745,7. $[\text{M}+\text{K}]^+$ 761,4. Gef. 761,7.

8.10 Addition der hydrophilen Thiole **5**, **11**, **12** an die Maleate **1-3** und den Aconitester **4** zu Typ A Fluortensiden

8.10.1 Allgemeine Vorschrift^[10]

Das Thiol (1,1 Äquiv.) wurde in einem Rundkolben durch dreifache azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet und dann unter Ar -Atmosphäre gesetzt. THF (10 mL pro 1 g PEG) und 1,2 Äquivalente K_2CO_3 wurden zur Deprotonierung im Ar -Gegenstrom hinzu gegeben. Nach 10 min Rühren folgte das schrittweise Zutropfen des ungesättigten Esters und im Anschluss wurde die Reaktionsmischung auf 40°C für 24 h geheizt. Die Base wurde durch Eintropfen in 1 mol/L HCl zersetzt und der pH-Wert auf 6 – 8 eingestellt. Nach der Verdampfung der Lösungsmittel folgte eine SiO_2 -Chromatographie mit Gradientenelution (EtOAc/MeOH) oder präparative GPC in DCM.

8.10.2 Thiosuccinate mit R_2^{F} -Ketten

17a: $\text{DP}_{\text{PEG}} = 8, 1,4$

Ausbeute: 0,83 g (93 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,20 – 4,93 (m, 2H, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)$), 4,15 – 3,85 (m, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,79 – 3,43 (m, 31H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, CO-CH-S), 3,33 (s, 3H, O-CH_3), 3,05 – 2,59 (m, 4H, S-CH-CH_2 , $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$), 1,37 – 1,11 (m, 6H, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 16,10 (CH-CH_3), 30,92 ($\text{CH}_2\text{-}$

S), 36,52 (S-CH-CH₂), 41,76 (S-CH), 58,93 (O-CH₃), 67,64 - 68,06 (CH₂-CF₂), 69,60 - 74,54 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 112,85 (CH₂-CF₂), 119,75 (CF₃), 169,99 - 170,95 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -123,53 (s, 2F, CF₂), -83,67 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₃₃H₅₄F₁₀O₁₄S (DP_{PEG}=8), [M+Na]⁺ 919,8. Gef. 919,0. [M+K]⁺ 935,9. Gef. 935,1.

17b: DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: (0,62 g) 48 %

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,19 – 4,94 (m, 2H, O-CH(CH₃)), 4,14 – 3,79 (m, 4H, O-CH₂-CF₂), 3,79 – 3,43 (m, 47H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,33 (s, 3H, O-CH₃), 3,06 – 2,56 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,33 – 1,14 (m, 6H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 16,09 (CH-CH₃), 30,87 (CH₂-S), 36,46 (S-CH-CH₂), 41,58 (S-CH), 58,98 (O-CH₃), 67,48 - 68,19 (CH₂-CF₂), 69,50 - 74,51 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 116,61 (CH₂-CF₂), 120,41 (CF₃), 169,79 - 170,95 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -123,49 (s, 2F, CF₂), -83,59 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₁H₇₀F₁₀O₁₈S (DP_{PEG}=12), [M+Na]⁺ 1095,4. Gef. 1095,9. [M+K]⁺ 1111,4. Gef. 1109,9.

8.10.3 Thiosuccinate mit R^F₃-Ketten

18a: DP_{PEG} = 8, 1,4

Ausbeute: 0,77 g (77 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,17 – 4,97 (m, 2H, O-CH(CH₃)), 4,26 – 3,90 (m, 4H, O-CH₂-CF₂), 3,82 – 3,41 (m, 31H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,33 (s, 3H, O-CH₃), 3,04 – 2,61 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,34 – 1,17 (m, 6H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 16,25 (CH-CH₃), 31,15 (CH₂-S), 36,66 (S-CH-CH₂), 41,80 (S-CH), 59,11 (O-CH₃), 67,80 - 68,46 (CH₂-CF₂), 69,88 - 77,16 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 115,83 (CH₂-CF₂), 118,29 (CF₂-CF₃), 119,65 (CF₃), 170,12 - 171,40 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,78 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,65 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,00 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₃₅H₅₄F₁₄O₁₄S (DP_{PEG}=8), [M+Na]⁺ 1019,8. Gef. 1019,5. [M+K]⁺ 1035,8. Gef. 1035,5.

18b: DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: 1,15 g (92 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,19 – 4,94 (m, 2H, O-CH(CH₃)), 4,14 – 3,79 (m, 4H, O-CH₂-CF₂), 3,79 – 3,43 (m, 47H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,33 (s, 3H, OCH₃), 3,06 – 2,56 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,33 – 1,14 (m, 6H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 16,31 (CH-CH₃), 31,46 (S-CH₂), 36,99 (CH-C=O), 42,25 (CH-S), 59,00 (O-CH₃), 68,35 - 75,28 (CH₂-CF₂, CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 113,82 (CH₂-CF₂), 115,31 (CF₂-CF₃), 116,22 (CF₃) 170,31 - 171,32 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -127,95 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,81 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,21 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₃H₇₀F₁₄O₁₈ (DP_{PEG}=12) [M+Na]⁺ 1195,4. Gef. 1195,0. [M+K]⁺ 1211,0. Gef. 1211,4.

8.10.4 Thiosuccinate mit R^F₃OR^F₂-Ketten

19b: DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: 2,17 g (68 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 4,39 – 4,19 (m, 4H, CO-O-CH₂-CH₂), 4,10 (m, 2H, O-CH₂-CF), 3,80 (m, 4H, CO-O-CH₂-CH₂), 3,75 – 3,46 (m, 47H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,34 (s, 3H, OCH₃), 3,10 – 2,54 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 31,80 (CH₂-S), 36,82 (CH₂-C(=O)), 42,16 (CH-S), 59,18 (O-CH₃), 64,32 (CH₂-CF), 68,72 - 72,46 (CH₂-CH₂-O), 116,17 (O-CF₂), 118,70 (CF), 120,49 (CF-CF₃), 133,89 (CF₂-CF₃), 171,97 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -133,77 (s, 1F, CF-CF₃), -129,74 (s, 2F, CF₃-CF₂), -82,45 (s, 3F, CF₃-CF), -82,54 (s, 2F, CF₂-O), -81,26 (s, 3F, CF₂-CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₅H₆₆F₂₂O₂₀S (DP_{PEG}=12), [M+Na]⁺ 1399,3. Gef. 1399,5. [M+K]⁺ 1415,3. Gef. 1415,5.

19c: DP_{PEG} = 22, 1,4

Ausbeute: 0,25 g (90 %)

¹H NMR (700 MHz, , CD₂Cl₂) δ 4,47 – 4,19 (m, 4H, CO-O-CH₂-CH₂), 4,19 – 4,00 (m, 4H, O-CH₂-CF), 3,89 – 3,76 (m, 4H, CO-O-CH₂-CH₂), 3,76 – 3,47 (m, 87H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,34 (s, 3H, OCH₃), 3,07 – 2,63 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 31,80 (CH₂-S),

36,82 (CH₂-C(=O)), 42,16 (CH-S), 59,18 (O-CH₃), 64,32 (CH₂-CF), 68,72 - 72,46 (CH₂-CH₂-O), 116,17 (O-CF₂), 118,70 (CF), 120,49 (CF-CF₃), 133,89 (CF₂-CF₃), 171,97 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -133,61 (s, 1F, CF-CF₃), -129,84 (s, CF₃-CF₂), -82,30 (CF₃-CF), -82,50 (s, 2F, CF₂-O), -81,19 (s, 3F, CF₂-CF₃).

8.10.5 1-Thio-1,3,3-tricarboxlate mit R^F₃-Ketten

20b: DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: 1,59 g (83 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 5,22 – 4,94 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,17 – 3,85 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,82 – 3,46 (m, 47H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,44 – 3,16 (m, 4H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,06 – 2,53 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,40 – 1,11 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 15,96 - 16,55 (CH-CH₃), 30,79 - 31,77 (S-CH₂), 33,45 - 34,12 (CH-S), 42,05 - 48,10 (CH-S), 59,03 (O-CH₃), 67,72 - 68,33 (CH₂-CF₂), 69,70 - 74,91 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 114,91 (CH₂-CF₂), 116,57 (CF₂-CF₃), 118,86 (CF₃), 169,89 - 171,62 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,80 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,70 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,01 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₅₂H₇₉F₂₁O₂₁S (DP_{PEG}=12), [M+Na]⁺ 1494,4. Gef. 1494,1. [M+K]⁺ 1510,4. Gef. 1510,0.

20c: DP_{PEG} = 22, 1,1

Ausbeute: 0,84 g (74 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,24 – 4,87 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,28 – 3,76 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,77 – 3,43 (m, 87H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,41 – 3,17 (m, 4H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,04 – 2,58 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,41 – 1,04 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 16,05 (CH-CH₃), 30,98 (S-CH₂), 31,53 (CH₂-C=O), 33,44 (CH-S), 42,21 - 46,81 (CH-S), 59,04 (O-CH₃), 67,68 – 68,41 (CH₂-CF₂), 69,68 - 74,68 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 77,16 (CH-CH₂-O), 114,90 (CH₂-CF₂), 118,29 (CF₂-CF₃), 119,61 (CF₃), 170,65 - 171,60 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,86 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,72 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,07 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₇₂H₁₁₉F₂₁O₃₁S (DP_{PEG}=22), [M+Na]⁺ 1933,5. Gef. 1933,7. [M+K]⁺ 1949,7. Gef. 1949,5.

20d: DP_{PEG} = 4, 1,0

Ausbeute: 1,25 g (83 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,20 – 4,93 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,23 – 3,86 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,81 – 3,46 (m, 17H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,37 – 3,12 (4H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,07 – 2,56 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,38 – 1,08 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 16,09 (CH-CH₃), 30,85 - 32,01 (CH₂-C=O), 33,51 - 34,18 (CH-S), 42,22 - 48,12 (CH-S), 59,05 (O-CH₃), 67,88 - 68,29 (CH₂-CF₂), 69,76–74,75 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 114,96 (CH₂-CF₂), 116,93 (CF₂-CF₃), 118,91 (CF₃), 169,92 – 171,69 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,89 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,78 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,11 (s, 2F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₃₆H₄₇F₂₁O₁₃S, [M+Na]⁺ 1141,8. Gef. 1141,1. [M+K]⁺ 1157,8. Gef. 1156,8.

20f: DP_{PEG} = 10, 1,0

Ausbeute: 1,05 g (93 %)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5,38 – 4,87 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,07 – 3,88 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,85 – 3,45 (m, 39H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,40 – 3,19 (m, 4H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,06 – 2,51 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,41 – 1,14 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 16,06 - 16,25 (CH-CH₃), 29,39 - 30,86 (S-CH₂), 31,06 - 31,76 (CH₂-C=O), 33,52 - 34,16 (CH-S), 42,12- 48,17 (CH-CH-S), 59,14 (O-CH₃), 67,90-74,99 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃, CH₂-CF₂), 112,72-113,21 (CH₂-CF₂), 114,75-117,26 (CF₂-CF₃), 118,66 - 121,48 (CF₂-CF₃), 169,91-171,69 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,82 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,68 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,03 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₈H₇₁F₂₁O₁₉S, [M+Na]⁺ 1405,1. Gef. 1405,4. [M+K]⁺ 1421,3. Gef. 1421,4.

20g: DP_{PEG} = 12, 1,0

Ausbeute: 0,77 g (53 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 5,24 – 4,96 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,31 – 3,83 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,84 – 3,50 (m, 47H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,50 – 3,20 (m, 4H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,11 – 2,54 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,47 – 1,10 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 15,96 (CH-

CH₃), 30,69 - 30,89 (S-CH₂), 33,36 - 33,53 (C(=O)-CH₂), 38,36 (CH-CH-S), 42,13 - 48,00 (CH-S), 58,94 (O-CH₃), 67,72 - 68,13 (CH₂-CF₂), 69,60 - 74,82 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 114,82 (CH₂-CF₂), 116,48 (CF₂-CF₃), 118,76 (CF₃), 169,75 - 171,53 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,88 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,75 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,10 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₅₂H₇₉F₂₁O₂₁S, [M+Na]⁺ 1494,4. Gef. 1494,8. [M+K]⁺ 1510,4. Gef. 1510,1.

20hDP_{PEG} = 14, 1,0

Ausbeute: 0,97 g (56 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 5,20 – 4,94 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,17 – 3,87 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,68 - 3,48 (m, 51H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S), 3,39 - 3,17 (m, 4H, O-CH₃, S-CH-CH), 2,96 - 2,67 (m, 4H, S-CH-CH₂, O-CH₂-CH₂-S), 1,28 - 1,18 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 15,91 - 16,20 (CH-CH₃), 30,76 - 31,61 (S-CH₂), 33,58 - 34,06 (C(=O)-CH₂), 42,13 - 48,13 (CH-S), 58,98 (O-CH₃), 67,63 - 68,31 (CH₂-CF₂), 69,64 - 74,87 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 114,87 (CH₂-CF₂), 115,77 (CF₂-CF₃), 119,58 (CF₃), 169,83 - 171,56 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,93 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,82 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,16 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₅₆H₈₇F₂₁O₂₃S, [M+Li]⁺ 1565,5. Gef. 1567,3. [M+Na]⁺ 1581,5. Gef. 1583,3. [M+K]⁺ 1597,5. Gef. 1599,3.

21: 2·DP_{PEG} = 6, 1,0

Ausbeute: 0,54 g (38 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,22 – 4,91 (m, 3H, O-CH(CH₃)), 4,18 – 3,88 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 3,88 – 3,44 (m, 52H, CH₂-CH₂-O, CO-CH-S, S-CH₂-CH, S-CH₂-CH-CH₂), 3,43 – 3,15 (m, 7H, O-CH₃, S-CH-CH), 3,07 – 2,50 (m, 4H, S-CH-CH₂, CH-CH₂-S), 1,40 – 1,12 (m, 9H, O-CH(CH₃)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 15,99 (CH-CH₃), 32,58 – 33,44 (CH₂-C=O), 42,07 (CH-S), 46,96 (S-CH₂), 48,30 (CH-CH-S), 58,95 (O-CH₃), 67,62 - 68,28 (CH₂-CF₂), 69,57 - 74,81 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃), 114,84 (CH₂-CF₂), 115,73 (CF₂-CF₃), 119,53 (CF₃), 169,82 - 171,52 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,88 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,73 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,10 (s, 3F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{52}H_{79}F_{21}O_{21}S$, $[M+Li]^+$ 1565,5. Gef. 1566,8. $[M+Na]^+$ 1581,5. Gef. 1582,8. $[M+K]^+$ 1597,5. Gef. 1598,8.

22: $3 \cdot DP_{PEG} = 4, 1,0$

Ausbeute: 0,48 g (41 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,20 – 4,93 (m, 3H, O-CH(CH_3)), 4,23 – 3,86 (m, 6H, O- CH_2 - CF_2), 3,81 – 3,46 (m, 51H, CH_2 - CH_2 -O, CO-CH-S), 3,37 (s, 6H, C- CH_2 -O), 3,37 – 3,12 (m, 10H, O- CH_3 , S-CH-CH), 3,07 – 2,56 (m, 4H, S-CH- CH_2 , C- CH_2 -S), 1,38 – 1,08 (m, 9H, O-CH(CH_3)). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 16,04 (CH- CH_3), 32,41 - 33,86 (S- CH_2), 38,40 (S-CH-CH), 42,04 - 49,05 (S-CH), 58,96 (O- CH_3), 67,73 - 68,13 (CH_2 - CF_2), 69,48 - 74,82 (CH_2 - CH_2 -O, CH- CH_3), 114,84 (CH_2 - CF_2), 116,50 (CF_2 - CF_3), 118,78 (CF_3), 170,03 - 171,54 (C=O). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -127,85 (s, 2F, CF_2 - CF_3), -120,66 (s, 2F, CH_2 - CF_2), -81,05 (s, 3F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{52}H_{79}F_{21}O_{21}S$, $[M+Li]^+$ 1565,5. Gef. 1566,8. $[M+Na]^+$ 1581,5. Gef. 1582,8. $[M+K]^+$ 1597,5. Gef. 1598,8.

8.11 Synthese von α -Azido- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) 23

1,0 Äquiv. α -Methoxy- ω -tosyl-poly(ethylenglykol) (**7**) und 1,5 Äquiv. NaN_3 wurden in trockenem DMF (30 mL pro 1 g PEG) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 30 min mit Argon entgast und anschließend für 20 h auf 50 °C geheizt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser (50 mL pro 1 g PEG) verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM (jeweils 30 mL pro 1 g PEG) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit Wasser (jeweils 100 mL pro 1 g PEG) gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel verdampft und α -Azido- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) (**23**) wurde als farbloses Öl erhalten.

23a: $DP_{PEG} = 8, 1,4$

Ausbeute: 0,36 g (82 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,59 – 3,46 (m, 30H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,41 – 3,35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 51,39 ($\text{CH}_2\text{-N}_3$), 59,17 (O-CH_3), 70,45 - 72,48 ($\text{CH}_2\text{-O}$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}$ ($n=8$):432,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Gef. 432,1; 448,2 $[\text{M}+\text{K}]^+$; Gef. 447,9.

23b: $\text{DP}_{\text{PEG}} = 12, 1,4$

Ausbeute: 0,83 g (99 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,69 – 3,52 (m, 44H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,52 – 3,46 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 3,40 – 3,34 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$), 3,33 (s, 3H, O-CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 51,37 ($\text{CH}_2\text{-N}_3$), 59,16 (O-CH_3), 71,08 - 71,18 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}$: 608,3 $[\text{M}(n=12)+\text{Na}]^+$ Gef. 608,2; 624,3 $[\text{M}+\text{K}]^+$; Gef. 624,1.

8.12 Alkynyl-Funktionalisierung von 1-4

8.12.1 2-Propin-S-thioacetat (**28**)

6,8 g 3-Brompropin-1 (**27**, 45,4 mmol, 80 Gew.% in Toluol) wurden in 60 mL DMF verdünnt und auf 0 °C gekühlt. 5,8 g Kaliumthioacetat (50,4 mmol) wurden über 30 min verteilt hinzugegeben, sodass die Temperatur < 5 °C blieb. Das Eisbad wurde im Anschluss entfernt und die Reaktionslösung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Ansatz durch Hinzufügen von 50 mL 1 mol/L HCl terminiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit jeweils 100 mL entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Vacuumdestillation bei 0,1 mbar und 40 °C ergab 4,7 g 2-Propin-S-thioacetat (**28**) als stark unangenehm riechende Flüssigkeit (72 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 3,63 (d, $^4\text{J} = 2,7$ Hz, 2H, $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2$), 2,35 (s, 3H, S-CO-CH_3), 2,21 (t, $^4\text{J} = 2,7$ Hz, 1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 17,93 (S-CH_2), 30,54 (CH_3), 71,02 (CH), 79,57 (C-CH_2), 194,19 (C=O).

8.12.2 2-Propin-1-thiol (**26**)

Die Entschützung des Thiols wurde analog zur Vorschrift in 8.7 durchgeführt. Die Ausbeute an **26** betrug 0,61 g (97 % vorliegend als Et₂O-Lösung).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 3,27 (dd, ³J = 7,5, ⁴J = 2,6 Hz, 2H, CH≡C-CH₂), 2,30 (t, ⁴J = 2,6 Hz, 1H, CH≡C), 2,08 (t, ³J = 7,5 Hz, 1H, SH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 12,60 (CH₂), 70,98 (CH), 84,10 (C-CH₂).

8.12.3 Michael-Addition von **26** an **1-4**

Die Et₂O-Lösung von **26** wird analog zur allgemeinen Vorschrift in 8.10 mit den Michael-Akzeptoren **1-4** umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung nach 24 h bei 40 °C einrotiert und mit einer SiO₂-Chromatographie (mit Gradientenelution Hexan -> DCM) gereinigt.

8.12.4 Bis(1-(1H,1H-perfluorpropoxy)propan-2-yl)-2-(prop-2-yn-1-ylthio)succinat (**29**)

Ausbeute: 1,15 g (99 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,17 – 4,99 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,13 – 3,80 (m, 5H, O-CH₂-CF₂, S-CH-CH₂-CO), 3,72 – 3,60 (m, 4H, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,59 – 3,24 (m, 2H, CH≡C-CH₂), 3,08 – 2,65 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 2,37 – 2,25 (m, 1H, CH≡C-CH₂), 1,36 – 1,15 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 16,28 - 16,46 (CH-CH₃), 19,91 - 20,04 (CH₂-S), 36,56 (CH₂-C=O), 41,84 - 42,01 (CH-S), 68,42 (CH₂-CF₂), 71,04 - 75,37 (C≡CH, CH-CH₃, CH-CH₂-O), 170,39 - 170,99 (C=O).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für C₁₉H₂₂F₁₀O₆S: 591,1 [M+Na]⁺; gef. 591,4, 607,1 [M+K]⁺; gef. 607,4.

8.12.5 Bis(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-2-(prop-2-yn-1-ylthio)succinat (**30**)

Ausbeute: 1,11 g (97 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,18 – 4,90 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,17 – 3,76 (m, 5H, O-CH₂-CF₂, S-CH-CH₂-CO), 3,72 – 3,60 (m, 4H, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,59 – 3,22 (m, 2H, CH≡C-CH₂), 3,10 – 2,66 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 2,36 – 2,27 (m, 1H, CH≡C-CH₂), 1,33 – 1,18 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $C_{21}H_{22}F_{14}O_6S$: 691,1 $[M+Na]^+$; Gef. 691,1, 707,1 $[M+K]^+$; Gef. 707,0.

8.12.6 *Tris(1-(1H,1H-perfluorbutoxy)propan-2-yl)-1-(prop-2-yn-1-ylthio)propan-1,2,3-tricarboxylat (31)*

Ausbeute: 2,16 g (96 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,23 – 4,88 (m, 3H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,29 – 3,77 (m, 8H, O-CH₂-CF₂, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 3,77 – 3,55 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,56 – 3,21 (m, 2H, CH \equiv C-CH₂), 3,05 – 2,56 (m, 2H, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 2,39 – 2,25 (m, 1H, CH \equiv C-CH₂), 1,38 – 1,12 (m, 9H, O-CH(CH₃)-CH₂).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $C_{30}H_{31}F_{21}O_9S$: 989,1 $[M+Na]^+$; gef. 989,2, 1005,1 $[M+K]^+$; gef. 1005,2.

8.12.7 *Allgemeine Vorschrift für die 1,3-Dipolare Cycloaddition von hydrophilen Aziden an die Alkynyl-Derivate 29-31 zu Typ B Fluortensiden*

1,2 Äquiv. des Alkins (**29-31**) und 1,0 Äquiv. vom Azid (α -Azido- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) **23a,b**; 1-Azido-1-desoxyglactose, **24**, und 1'-Azido-1'-desoxylactose, **25**) wurden in einem 50 mL Schlenkkolben gegeben und 0,3 Äquiv. 2,6-Lutidin und 50 mL AcN hinzugefügt. Nach 30 min entgasen wurden 0,1 Äquiv. Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat im Ar-Gegenstrom zugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur unter O₂-Ausschluss gerührt, um die Glaser-Kupplung^[11] als Nebenreaktion zu unterbinden. Nach der Reaktionszeit wurden die das Lösungsmittel verdampft und das Produkt über eine SiO₂-Chromatographie (Gradientenelution: EtOAc/MeOH: 10:1 -> 1:1 gereinigt).

8.12.8 *Typ B Fluortenside, PEG-Azid-Derivate*

32a: $2 \cdot R^F_2$, DP_{PEG} = 8, 1,4

Ausbeute: 0,11 g (79 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,01 (m, 1H, CH_{Triazol}), 5,20 – 4,86 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,61 – 4,17 (m, 2H, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O), 4,07 – 3,71 (m, 8H, O-CH₂-CF₂, S-CH₂-C_{Triazole}, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O),
208

3,70 – 3,37 (m, 33H, CH_2-CH_2-O , $S-CH-CH_2-CO$, $O-CH(CH_3)-CH_2$), 3,35 (s, 3H, $O-CH_3$), 3,09 – 2,42 (m, 2H, $S-CH-CH_2-CO$), 1,32 – 1,03 (m, 6H, $O-CH(CH_3)-CH_2$). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -123,50 (s, 2F, CF_2), -83,56 (s, 3F, CF_3). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 16,12 ($CH-CH$), 58,98 ($O-CH_3$), 66,39 - 74,71 (CH_2-CH_2-O , $CH-CH_3$, CH_2-CF_2), 115,19 (CF_2), 117,50 ($C_{Triazol}H$), 119,77 (CF_3), 133,72 ($C_{Triazol}-CH_2$), 164,21 - 170,01 ($C=O$). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -127,85 (s, 2F, CF_2-CF_3), -120,66 (s, 2F, CH_2-CF_2), -81,05 (s, 3F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $C_{36}H_{57}F_{10}N_3O_{14}S$: 1000,9 $[M(n=8)+Na]^+$,gef. 1000,6;1016,9 $[M+K]^+$,gef.1016,6.

32b: $2 \cdot R^F_2$, $DP_{PEG} = 12$, 1,4

Ausbeute: 0,69 g (82 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,77 – 7,62 (m, 1H, $CH_{Triazol}$), 5,18 – 4,94 (m, 2H, $O-CH(CH_3)-CH_2$), 4,51 (t, $^3J = 5,1$ Hz, 2H, $N_{Triazol}-CH_2-CH_2-O$), 4,12 – 3,89 (m, 6H, $O-CH_2-CF_2$, $S-CH_2-C_{Triazol}$), 3,85 (t, $^3J = 5,1$ Hz, 2H, $N_{Triazol}-CH_2-CH_2-O$), 3,78 – 3,41 (m, 49H, CH_2-CH_2-O , $S-CH-CH_2-CO$, $O-CH(CH_3)-CH_2$), 3,34 (s, 3H, $O-CH_3$), 3,02 – 2,57 (m, 2H, $S-CH-CH_2-CO$), 1,37 – 1,12 (m, 6H, $O-CH(CH_3)-CH_2$). ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 15,82 – 15,90 ($CH-CH_3$), 58,60 ($O-CH_3$), 67,67 - 74,77 (CH_2-CH_2-O , $CH-CH_3$, CH_2-CF_2), 113,30 (CF_2), 117,90 ($C_{Triazol}H$), 119,53 (CF_3), 133,61 ($C_{Triazol}-CH_2$), 164,16 - 169,95 ($C=O$). ^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2) δ -123,86 (4F, CH_2-CF_2), -83,91 (6F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für $C_{44}H_{73}F_{10}N_3O_{18}S$: 1199,4 $(M(n=12)+2Na-H)^+$,gef. 1198,3; 1215,4 $(M+Na+K-H)^+$,gef. 1216,2.

35a: $2 \cdot R^F_3$, $DP_{PEG} = 8$, 1,4

Ausbeute: 0,53g (61 %)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,35 – 7,98 (m, 1H, $CH_{Triazol}$), 5,22 – 4,87 (m, 2H, $O-CH(CH_3)-CH_2$), 4,67 – 4,47 (m, 2H, $N_{Triazol}-CH_2-CH_2-O$), 4,34 – 3,79 (m, 6H, $O-CH_2-CF_2$, $S-CH_2-C_{Triazol}$), 3,78 – 3,42 (m, 35H, CH_2-CH_2-O , $S-CH-CH_2-CO$, $O-CH(CH_3)-CH_2$), 3,34 (s, 3H, $O-CH_3$), 2,99 – 2,61 (m, 2H, $S-CH-CH_2-CO$), 1,43 – 1,06 (m, 6H, $O-CH(CH_3)-CH_2$). ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 15,83 - 15,91 ($CH-CH_3$), 58,60 ($O-CH_3$), 67,94 - 74,86 (CH_2-CH_2-O , $CH-CH_3$, CH_2-CF_2), 114,98 (CH_2-CF_2), 116,87 (CF_2-

CF₃), 118,51 (CF₃), 166,65 - 169,89 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ -127,98 (4F,CH₂-CF₂), -120,98 (4F,CF₂-CF₃), -81,35(6F,CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für C₃₈H₅₇F₁₄N₃O₁₄S: 1116,6 (M(n=8)+K)⁺, gef. 1116,0; 1222,6 (M+Li+K-H)⁺, gef. 1222,1.

35b: 2·R^F₃, DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: 0,76 g (97 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,76 – 7,61 (m, 1H, CH_{Triazol}), 5,18 – 4,96 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,51 (t, ³J = 5,1 Hz, 2H, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O), 4,17 – 3,89 (m, 6H, O-CH₂-CF₂, S-CH₂-C_{Triazol}), 3,85 (t, ³J = 5,1 Hz, 2H, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O), 3,78 – 3,47 (m, 49H, CH₂-CH₂-O, S-CH-CH₂-CO, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,34 (s, 3H, O-CH₃), 3,04 – 2,58 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 1,35 – 1,16 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 15,83 - 15,91 (CH-CH₃), 58,60 (OCH₃), 67,94 - 74,86 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃, CH₂-CF₂), 108,93 (CH₂-CF₂), 114,98 (CF₂-CF₂), 116,87 (C_{Triazol}H), 118,51 (CF₃), 133,91 (C_{Triazol}-CH₂), 166,65 - 169,89 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ -127,98 (4F,CH₂-CF₂), -120,98 (4F,CF₂-CF₃), -81,35(6F,CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für C₄₆H₇₃F₁₄N₃O₁₈S: 1276,4 [M(n=12)+Na]⁺, gef. 1276,7; 1292,4 [M+K]⁺,gef. 1292,6; 1298,4 [M+2Na-H]⁺,gef. 1298,7.

37b: 3·R^F₃, DP_{PEG} = 12, 1,4

Ausbeute: 0,25 g (57 %) ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,10 – 7,44 (m, 1H, CH_{Triazol}), 5,20 – 4,96 (m, 3H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,67 – 4,39 (m, 2H, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O), 4,16 – 3,78 (m, 9H, O-CH₂-CF₂, S-CH₂-C_{Triazol}, N_{Triazol}-CH₂-CH₂-O, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 3,78 – 3,43 (m, 50H, O-CH(CH₃)-CH₂, CH₂-CH₂-O), 3,43 – 3,19 (m, 4H, OCH₃, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 3,19 – 2,49 (m, 2H, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 1,36 – 1,06 (m, 9H, O-CH(CH₃)-CH₂). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 15,82 (CH-CH₃), 29,64 (S-CH₂), 58,60 (OCH₃), 67,90 - 74,88 (CH₂-CH₂-O, CH-CH₃, CH₂-CF₂), 108,75 (CH₂-CF₂), 113,53 - 115,06 (CF₂-CF₃), 116,95 (C_{Triazol}H), 118,52 (CF₃), 133,61 (C_{Triazol}-CH₂), 168,14 - 171,13 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ -128,03 (s, 6F, CH₂-CF₂), -121,00 (s, 6F, CF₂-CF₃), -81,38 (s, 9F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol) Ber. für C₅₅H₈₂F₂₁N₃O₂₁S: 1628,4 [M(n=12)+2K-H]⁺,gef. 1628,2, 1652,4 [M+K+Cu-H]⁺,gef. 1652,1.

8.12.9 Typ B Fluortenside, 1-Azido-1-deoxy- β -D-galactopyranosid-Derivate**33:** 2·R^F₂

Ausbeute: 0,56 g (83 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8,12 (d, ³J = 5,3 Hz, 1H, CH_{Triazol}), 5,45 (d, ³J = 9,2 Hz, 1H, C¹H-N_{Triazol}), 5,20 (d, ³J = 5,9 Hz, 1H, C²H-OH), 5,08 – 4,84 (m, 3H, C⁴H-OH, O-CH(CH₃)), 4,67 (t, ³J = 5,5 Hz, 1H, C⁶H₂-OH), 4,62 (d, ³J = 5,3 Hz, 1H, C³H-OH) 4,29 – 4,08 (m, 4H, O-CH₂-CF₂), 4,07 – 3,91 (m, 3H, C²H, C⁴H, C⁵H), 3,89 – 3,38 (m, 10H, S-CH₂-CH_{Triazol}, S-CH-CH₂-CO, C⁶H₂, C³H, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,05 – 2,58 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 1,23 – 1,04 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 15,30 - 15,55 (CH-CH₃), 24,88 (CH₂-S), 35,57 (CH₂-C=O), 60,08 (C⁶H₂OH), 66,12 - 73,40 (C²HOH, C³HOH, C⁴HOH, CH-CH₃), 73,52 (CH₂-CF₂), 78,10 (C⁵H), 87,85 (C¹H-N), 113,16 (CF₂), 117,07 (C_{Triazol}H), 119,35 (CF₃), 133,00 (C_{Triazol}-CH₂), 169,39 - 170,01 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-d₆) δ -122,78 (s, 4F, CH₂-CF₂), -82,79 (s, 6F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB) Ber. für C₂₅H₃₃F₁₀N₃O₁₁S: 796,2 [M+Na]⁺, gef. 796,4, 812,1 [M+K]⁺, gef. 811,6.

38b: 3·R^F₃

Ausbeute: 0,36 g (45 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8,16 – 8,05 (m, 1H, CH_{Triazol}), 5,45 (d, ³J = 9,2 Hz, 1H, C¹H-N_{Triazol}), 5,25 – 5,13 (m, 1H, C²H-OH), 5,08 – 4,85 (m, 4H, C⁴H-OH, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,69 (t, ³J = 5,4 Hz, 1H, C⁶H₂-OH), 4,63 (d, ³J = 4,8 Hz, 1H, C³H-OH), 4,34 – 4,08 (m, 6H, O-CH₂-CF₂), 4,06 – 3,73 (m, 4H, C²H, C⁴H, C⁵H, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 3,73 – 3,39 (m, 10H, C⁶H₂, C³H, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO, O-CH(CH₃)-CH₂), 2,88 – 2,58 (m, 2H, S-CH-CH(CO)-CH₂-CO), 1,21 – 1,07 (m, 9H, O-CH(CH₃)-CH₂). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 15,60 (CH-CH₃), 60,25 (C⁶H₂OH), 66,51 - 70,02 (C²HOH, C³HOH, C⁴HOH, CH-CH₃), 73,65- 74,94 (CH₂-CF₂), 78,30 (C⁵H-CH₂OH), 88,08 (C¹H-N), 114,98 (CH₂-CF₂), 116,18 (CF₂-CF₂), 118,46 (CF₃), 122,06 (C_{Triazol}H), 170,21 - 171,04 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO) δ -127,34 (s, 6F, CH₂-CF₂), -120,09 (s, 6F, CF₂-CF₃), -80,65 (s, 9F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB) Ber. für C₃₆H₄₂F₂₁N₃O₁₄S: 1172,2 [M+H]⁺, gef. 1171,4; 1194,2 [M+Na]⁺; gef. 1194,4.

8.12.10 Typ B Fluortenside, 1'-Azido-1'-deoxy- β -D-lactopyranosid-Derivate**34:** 2·R^F₂

Ausbeute: 0,53 g (84 %)

¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 8,18 (d, ³J = 5,3 Hz, 1H, CH_{Triazol}), 5,61 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, C¹H), 5,55 (d, ³J = 5,8 Hz, 1H, C²-OH), 5,13 (d, ³J = 3,9 Hz, 1H, C³-OH), 5,08 – 4,86 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,89 (s, 1H, C³-OH), 4,82 (d, ³J = 4,6 Hz, 1H, C²'-OH), 4,68 (t, ³J = 5,1 Hz, 1H, C⁶-OH), 4,66 (t, ³J = 5,9 Hz, 1H, C⁶'-OH), 4,55 (d, ³J = 4,5 Hz, 1H, C¹'H), 4,34 – 4,07 (m, 5H, O-CH₂-CF₂, C⁴'-OH), 4,06 – 3,43 (m, 18H, S-CH₂-C_{Triazol}, N_{Triazol}-C(OH)H-CH, S-CH-CH₂-CO, C²H, C²'H, C³H, C³'H, C⁴H, C⁴'H, C⁵H, C⁵'H, C⁶H₂, C⁶'H₂, O-CH(CH₃)-CH₂), 3,05 – 2,60 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 1,54 – 0,96 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂), ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 16,04 - 16,27 (CH-CH₃), 25,46 - 25,57 (CH₂-S), 36,26 (CH₂-C=O), 41,91 (S-CH), 60,49 - 60,88 (C⁶H₂OH, C⁶'H₂OH), 65,36 - 75,63 (C²HOH, C³HOH, C⁴HOH, C⁵H, C²'HOH, C³'HOH, C⁴'HOH, C⁵'H), 76,05 - 78,22 (CH₂-CF₂), 80,27 (C¹H-O), 87,45 (C⁴'-O), 104,26 (C¹'-N), 113,60 - 113,91 (CF₂), 117,80 - 118,07 (C_{Triazol}H), 120,08 (CF₃), 133,68 (C_{Triazol}-CH₂), 170,09 - 170,94 (C=O). ¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-d₆) δ -122,77 (s, 4F, CH₂-CF₂), -82,78 (s, 6F, CF₃).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB) Ber. für C₃₁H₄₃F₁₀N₃O₁₆S: 958,2 [M+Na]⁺; gef. 958,3, 974,2 [M+K]⁺; gef. 974,3.

36: 2·R^F₃

Ausbeute: 0,51 g (72 %)

¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 8,18 (d, ³J = 6,5 Hz, 1H, CH_{Triazol}), 5,61 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, C¹H), 5,55 (d, ³J = 5,9 Hz, 1H, C²-OH), 5,13 (d, ³J = 4,4 Hz, 1H, C³-OH), 5,05 – 4,90 (m, 2H, O-CH(CH₃)-CH₂), 4,89 (d, 1H, ³J = 1,2 Hz, C³-OH), 4,82 (d, ³J = 5,1 Hz, 1H, C²'-OH), 4,71 - 4,61 (m, 2H, C⁶-OH, C⁶'-OH), 4,55 (d, ³J = 4,6 Hz, 1H, C¹'H), 4,31 – 4,09 (m, 5H, O-CH₂-CF₂, C⁴'-OH), 4,01 – 3,41 (m, 18H, S-CH₂-C_{Triazol}, N_{Triazol}-C(OH)H-CH, S-CH-CH₂-CO, C²H, C²'H, C³H, C³'H, C⁴H, C⁴'H, C⁵H, C⁵'H, C⁶H₂, C⁶'H₂, O-CH(CH₃)-CH₂), 2,97 – 2,64 (m, 2H, S-CH-CH₂-CO), 1,23 – 1,08 (m, 6H, O-CH(CH₃)-CH₂), ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 16,04 - 16,28 (CH-CH₃), 25,44 - 25,54 (CH₂-S), 36,29 (CH₂-C=O), 41,72 - 41,90 (CH-S), 60,49 - 60,88 (C⁶H₂OH, C⁶'H₂OH), 67,04 - 76,05 (C²HOH, C³HOH,

$C^4\text{HOH}$, $C^5\text{H}$, $C^{2'}\text{HOH}$, $C^{3'}\text{HOH}$, $C^{4'}\text{HOH}$, $C^{5'}\text{H}$, 78,22 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 80,27 ($C^1\text{H-O}$), 87,43 ($C^{4'}\text{-O}$), 104,27 ($C^{1'}\text{-N}$), 115,49 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 116,66 - 117,53 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 118,95 (CF_3), 122,90 (C_{TriazolH}), 143,77 ($C_{\text{Triazol-CH}_2}$), 170,10 - 170,92 (C=O). ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -127,29 (s, 4F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -120,04 (s, 4F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -80,63 (s, 6F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB) Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{F}_{14}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{S}$: 1058,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 1058,3, 1074,2 $[\text{M}+\text{K}]^+$; gef. 1074,3.

39: $3\cdot\text{R}^{\text{F}}_3$

Ausbeute: 0,50 g (56 %)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,24 – 8,10 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Triazol}}$), 5,61 (d, $^3J = 9,2$ Hz, 1H, $C^1\text{H}$), 5,56 – 5,48 (m, 1H, $C^2\text{-OH}$), 5,12 (d, $^3J = 4,2$ Hz, 1H, $C^{3'}\text{-OH}$), 5,06 – 4,85 (m, 4H, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$, $C^3\text{-OH}$), 4,85 – 4,74 (m, 2H, $C^{2'}\text{-OH}$), 4,70 – 4,48 (m, 3H, , $C^6\text{-OH}$, $C^{6'}\text{-OH}$, $C^1\text{H}$), 4,32 – 4,04 (m, 8H, $\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$, $C^{4'}\text{-OH}$), 4,03 – 2,96 (m, 20H, $\text{S-CH}_2\text{-C}_{\text{Triazol}}$, $C^2\text{H}$, $C^{2'}\text{H}$, $C^3\text{H}$, $C^{3'}\text{H}$, $C^4\text{H}$, $C^{4'}\text{H}$, $C^5\text{H}$, $C^{5'}\text{H}$, $C^6\text{H}_2$, $C^{6'}\text{H}_2$, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$, $\text{S-CH-CH}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CO}$, $\text{S-CH-CH}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CO}$, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$) 2,93 – 2,57 (m, 2H, $\text{S-CH-CH}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CO}$), 1,22 – 1,05 (m, 9H, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ 15,93 - 16,07 (CH-CH_3), 33,57 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$), 60,54 - 60,87 ($C^6\text{H}_2\text{OH}$, $C^{6'}\text{H}_2\text{OH}$), 66,99 - 76,00 ($C^2\text{HOH}$, $C^3\text{HOH}$, $C^4\text{HOH}$, $C^5\text{H}$, $C^{2'}\text{HOH}$, $C^{3'}\text{HOH}$, $C^{4'}\text{HOH}$, $C^{5'}\text{H}$), 77,45 - 78,20 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 80,32 ($C^1\text{H-O}$), 87,43 ($C^{4'}\text{-O}$), 104,22 ($C^{1'}\text{-N}$), 115,46 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 116,66 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 118,94 (CF_3), 122,87 (C_{TriazolH}), 128,52 ($C_{\text{Triazol-CH}_2}$), 170,68 - 171,53 (C=O). ^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6) δ -127,35 (s, 6F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -120,16 (s, 6F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -80,66 (s, 9F, CF_3),

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB) Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{F}_{21}\text{N}_3\text{O}_{19}\text{S}$: 1356,3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 1356,3, 1396,2 $[\text{M}+\text{K}]^+$, gef. 1396,4.

8.13 Synthese von Typ C Fluortensiden

8.13.1 3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzoesäuremethylester (**43a**)^[12]

4,5 g 1H,1H-Perfluorbutyl-1-perfluorbutansulfonat (**40**, 8,4 mmol), 0,56 g 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**42a**, 3,4 mmol) und 1,63 g K_2CO_3 (11,8 mmol) wurden in 150 mL DMF gelöst und für 20 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem

Abkühlen mit 50 mL 1 mol/L HCl versetzt und anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit jeweils 100 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Die SiO₂-Chromatographie mit DCM/Hexan: 1/2 ergab 1,62 g **43a** als farbloses Öl (91 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,32 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, C_{ar}H-C=O), 6,80 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, C_{ar}H-C-O-CH₂), 4,54 (tt, *J* = 12,7, 1,4 Hz, 4H, O-CH₂-CF₂), 3,90 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 52,98 (CH₃), 65,49 - 66,22 (CH₂-CF₂), 108,14 (C_{ar,para}), 110,01 (C_{ar,ortho}), 114,92 (CH₂-CF₂), 116,43 (CF₂-CF₃), 120,24 (CF₃), 133,74 (C_{ar}-C=O), 159,08 (C_{ar}-O), 166,26 (C=O).

FD-MS: Ber. für C₁₆H₁₀F₁₄O₄ [M]⁺ 532,0. Gef. 531,3.

8.13.2 3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzoesäuremethylester (**43b**)^[12]

Die Synthese von **43b** wurde analog zu **43a** 8.13.1 mit 4,5 Äquiv. an Nonafat**40**, 5,0 Äquiv. an K₂CO₃ und 1,0 Äquiv. an **42b**. Nach der SiO₂-chromatographischen Aufarbeitung (DCM/Hexan: 2/1) betrug die Ausbeute 1,70 g (71 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,43 (s, 2H, C_{ar}H), 4,59 (tt, *J* = 12,8, 1,3 Hz, 4H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), 4,54 (tt, *J* = 13,8, 1,4 Hz, 2H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), 3,91 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 53,07 (CH₃), 66,78 - 69,27 (CH₂-CF₂), 111,14 (C_{ar,ortho}), 114,81 (CH₂-CF₂), 118,22 (CF₂-CF₃), 120,17 (CF₃), 127,76 (C_{ar}-C=O), 141,66 (C_{ar,para}), 151,29 (C_{ar,meta}), 165,79 (C=O).

FD-MS: Ber. für C₂₀H₁₁F₂₁O₅ [M]⁺ 730,0. Gef. 730,0.

8.13.3 3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylalkohol (**44a**)^[12]

0,40g LiAlH₄ (7,5 mmol) wurden in einen trockenen 250 mL Schlenkkolben gegeben und in 5 mL trockenem THF dispergiert. Nach dem Kühlen auf 0 °C erfolgte die langsame Zutropfen von 1,5 g **43a** (2,8 mmol, gelöst in 5 mL THF). Nach 20 min wurde überschüssiges LiAlH₄ durch die sequentielle Zugabe von 0,4 mL Wasser, 0,4 mL 15 gewichtsprozentiger wässriger NaOH-Lösung und 1,2 mL Wasser zersetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Rohprodukt über eine SiO₂-Chromatographie mit DCM als Eluent gereinigt (1,29 g an **44a** 91 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 6,68 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H, C_{ar}H-C-OH), 6,48 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, C_{ar}H-C-O-CH₂-CF₂), 4,66 (d, *J* = 5,9 Hz, 2H, CH₂-OH), 4,49 (tt, *J* = 12,8, 1,4 Hz, 4H, O-CH₂-CF₂), 1,88 (t, *J* = 6,0

Hz, 1H, CH₂-OH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 64,75 (CH₂-OH), 65,11 - 65,83 (CH₂-CF₂), 101,88 (C_{ar,para}), 107,01 (C_{ar,ortho}), 114,75 (CH₂-CF₂), 118,17 (CF₂-CF₃), 120,08 (CF₃), 145,28 (C_{ar}-CH₂), 159,02 (C_{ar,meta}).

FD-MS: Ber. für C₁₅H₁₀F₁₄O₃ [M]⁺ 504,2. Gef. 504,0

8.13.4 3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylalkohol (**44b**)

Die Synthese von **44b** wurde analog zu **44a** durchgeführt und die Ausbeute betrug 1,43 g (99 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 6,75 (s, 2H, C_{ar}H), 4,65 (d, J = 5,7 Hz, 2H, CH₂-OH), 4,55 (tt, 13,0, 1,3 Hz, 4H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), 4,45 (m, 14,0, 1,4 Hz, 2H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), 1,90 (t, J = 5,8 Hz, 1H, CH₂-OH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 64,72 (CH₂-OH), 66,80 (C_{ar,meta}-O-CH₂-CF₂), 69,22 (C_{ar,para}-O-CH₂-CF₂), 108,29 (C_{ar,ortho}), 114,87 (CH₂-CF₂), 118,27 (CF₂-CF₃), 120,13 (CF₃), 137,02 (C_{ar}-CH₂-OH), 139,62 (C_{ar,para}), 151,59 (C_{ar,meta}).

FD-MS: Ber. für C₁₉H₁₁F₂₁O [M]⁺ 702,3. Gef. 701,4.

8.13.5 3,5-Di(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylbromid (**45a**)

In einem trockenem 100 mL Schlenk Kolben werden 2,37 g CBr₄ (7,1 mmol) in 25 mL trockenem THF unter Ar-Atmosphäre gelöst, auf 0 °C gekühlt und anschließend mit 1,9 g PPh₃ (7,1 mmol) schrittweise versetzt. Nach 15 min werden 3,0 g **44a** (6,0 mmol, gelöst in 5 mL THF) tropfenweise hinzu gegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionslösung für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel ergab die SiO₂-Chromatographie (Hexan/DCM: 4/1) 2,6 g (77 %) an **45a**.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 6,64– 6,59 (m, 2H, C_{ar}H-CH₂-Br), 6,46 – 6,39 (m, 1H, C_{ar}H-C-O-CH₂-CF₂), 4,50 – 4,31 (m, 6H, C_{ar}-O-CH₂-CF₂, CH₂-Br). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 33,07 (CH₂-Br), 65,69 (CH₂-CF₂), 103,08 (C_{ar,para}), 109,95 (C_{ar,ortho}), 114,88 (CH₂-CF₂), 116,38 (CF₂-CF₃), 120,18 (CF₃), 141,67 (C_{ar}-CH₂-Br), 159,17 (C_{ar,meta}).

FD-MS: Ber. für C₁₅H₉BrF₁₄O₂ [M]⁺ 567,1. Gef. 567,0

8.13.6 3,4,5-Tri(1H,1H-perfluorbutoxy)benzylbromid (**45b**)

Die Synthese von **45b** wurde analog zu **45a** durchgeführt und die Ausbeute betrug 0,50 g (57 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,78 (s, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 4,55 (tt, 12,9, 1,3 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 4,47 (tt, 14,0, 1,4 Hz, 2H $\text{C}_{\text{para}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 4,45 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 32,26 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 66,72 ($\text{C}_{\text{ar,meta}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 68,93 ($\text{C}_{\text{ar,para}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 111,30 ($\text{C}_{\text{ar,ortho}}$), 114,26 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 117,64 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 120,09 (CF_3), 135,38 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{Br}$), 137,34 ($\text{C}_{\text{ar,para}}$), 151,23 ($\text{C}_{\text{ar,meta}}$).

FD-MS: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{BrF}_{21}\text{O}_3$ $[\text{M}]^+$ 765,2. Gef. 765,8.

8.13.7 1-(((ω -Methoxy-poly(ethylenglycol)yl-oxy)methyl)-3,5-bis(1H,1H-perfluorbutoxy)benzol (46a)

0,40 g α -Hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylenglykol) (**6b**, 0,71 mmol), 0,25 g Ag_2O (1,06 mmol), 0,02 g KI (0,14 mmol) und 0,40 g **45a** (0,71 mmol) wurden unter Ar-Atmosphäre in 15 mL trockenem DCM gelöst bzw. dispergiert. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend *in vacuo* aufkonzentriert. SiO_2 -Säulenchromatographie mit Gradientenelution (DCM \rightarrow DCM/MeOH: 5/2) ergab 0,66 g an **46a** als farbloses Öl (90 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,67 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H-CH}_2\text{-Br}$), 6,49 (t, $J = 2,3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H-C-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 4,61 – 4,42 (m, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,60 - 3,40 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 58,97 (O-CH_3), 64,98 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 69,74 - 72,49 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 101,68 ($\text{C}_{\text{ar,ortho}}$), 107,39 ($\text{C}_{\text{ar,ortho}}$), 114,18 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 116,47 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 118,75 (CF_3), 141,92 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 158,50 ($\text{C}_{\text{ar,meta}}$). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -127,46 (s, 2F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -120,46 (s, 2F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -80,90 (s, 3F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_{14}\text{O}_{15}$ ($\text{DP}_{\text{PEG}}=12$), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1069,4. Gef. 1069,5. $[\text{M}+\text{K}]^+$ 1085,3. Gef. 1085,5.

8.13.8 1-(((ω -Methoxy-poly(ethylenglycol)yl-oxy)methyl)-3,5-tris(1H,1H-perfluorbutoxy)benzol (46b)

Die Synthese von **46b** wurde analog zu **46a** durchgeführt und die Ausbeute betrug 0,68 g (74 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,76 (s, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 4,66 – 4,38 (m, 8H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,75 – 3,44 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,33 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 57,98 (O-CH_3), 65,41 ($\text{C}_{\text{ar,meta}}\text{-O-CH}_2$), 67,69 ($\text{C}_{\text{ar,para}}\text{-O-CH}_2$), 68,82 - 71,26 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 108,10 ($\text{C}_{\text{ar,ortho}}$), 113,16 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 115,20 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 117,75 (CF_3), 135,21 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 135,98 ($\text{C}_{\text{ar,para}}$), 150,00

(C_{ar,meta}). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -128,05 (s, 2F, C_{ar,para}-O-CH₂-CF₂-CF₂), -127,52 (s, 4F, C_{ar,meta}-O-CH₂-CF₂-CF₂), -122,23 (s, 2F, C_{ar,para}-O-CH₂-CF₂), -120,76 (s, 4F, C_{ar,meta}-O-CH₂-CF₂), -81,02 (s, 3F, C_{ar,para}-O-CH₂-CF₂-CF₂-CF₃), -81,00 (s, 6F, C_{ar,meta}-O-CH₂-CF₂-CF₂-CF₃).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₄H₆₁F₂₁O₁₆ (DP_{PEG}=12), [M+Na]⁺ 1267,4. Gef. 1267,0. [M+K]⁺ 1283,3. Gef. 1283,0.

8.14 Synthese von Typ D Fluortensiden

8.14.1 *α*-Methoxy-*ω*-propargyl-poly(ethylenglykol) (**47**)

1,0 Äquiv. *α*-Hydroxy-*ω*-methoxy-poly(ethylenglykol) (**6**) wurden durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet, in trockenem THF gelöst (4 mL pro 1 g PEG), auf 0 °C gekühlt und anschließend durch schrittweise Zugabe von 1,1 Äquiv. NaH deprotoniert. Nach 30 min werden 1,1 Äquiv. Propargylbromid (**27**) hinzugetropft und es wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Salze abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mittels SiO₂-Chromatographie und Gradientenelution (DCM → EtOAc/MeOH: 5:2) gereinigt.

47b: DP = 12, 1,4

Ausbeute: 2,88 g (89 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 4,17 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, C≡C-CH₂), 3,82 – 3,43 (m, 48H, CH₂-CH₂), 3,33 (s, 3H, O-CH₃), 2,49 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, C≡CH). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 58,75 (C≡C-CH₂), 59,15 (O-CH₃), 69,73 - 72,45 (CH₂-CH₂-O), 74,69 (C≡CH), 80,36 (C≡CH).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₂₈H₅₄O₁₃ (DP_{PEG}=12), [M+Na]⁺ 621,4. Gef. 621,3. [M+K]⁺ 637,4. Gef. 637,4.

47i: DP= 17, 1,4

Ausbeute: 2,20 g (48 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 4,17 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, C≡C-CH₂), 3,85 – 3,40 (m, 68H, CH₂-CH₂), 3,32 (s, 3H), 2,49 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 58,79 (C≡C-CH₂), 59,18 (O-CH₃), 69,77 - 72,44 (CH₂-CH₂), 74,74 (C≡CH), 80,44 (C≡CH).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{38}H_{74}O_{18}$ ($DP_{PEG}=17$), $[M+Na]^+$ 841,5. Gef. 841,6. $[M+K]^+$ 857,5. Gef. 857,5.

8.14.2 (2*R*,3*S*,4*S*,5*R*,6*R*)-2-(Hydroxymethyl)-6-(4-((*ω*-methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)tetrahydro-2*H*-pyran-3,4,5-triol (**48**)

Die Verknüpfung von wurde analog zur allgemeinen Methode in 8.12.7 durchgeführt. Das Rohprodukt wurde mittels SiO_2 -Chromatographie und Gradientenelution (DCM → EtOAc/MeOH: 5:2) und anschließender präparative GPC gereinigt.

48b: DP = 12, 1,4

Ausbeute: 2,88 g (89 %)

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,22 (s, 1H, $CH_{Triazol}$), 5,47 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, $C^1H-N_{Triazol}$), 5,23 (d, $J = 5,9$ Hz, 1H, C^2H-OH), 5,01 (d, $J = 5,1$ Hz, 1H, C^4H-OH), 4,70 (t, $J = 5,5$ Hz, 1H, C^6H_2-OH), 4,61 (d, $J = 5,3$ Hz, 1H, C^3H-OH), 4,25 – 4,03 (m, 3H, C^2H , C^4H , C^5H), 3,81 – 3,66 (m, 2H, C^6H_2 , C^3H), 3,63 – 3,39 (m, 48H, CH_2-CH_2-O), 3,24 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 59,74 (OCH_3), 60,43 (C^6H_2-OH), 63,44 – 78,39 (C^2H-OH , C^3H-OH , C^4H-OH , C^5H , CH_2-CH_2-O , $C_{Triazol-CH_2}$), 88,07 ($C^1H-N_{Triazol}$), 122,76 ($C_{Triazol}H$), 143,92 ($C_{Triazol-CH_2}$).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB): Ber. für $C_{34}H_{65}N_3O_{18}$ ($DP_{PEG}=12$), $[M+K]^+$ 842,4. Gef. 841,4.

48i: DP= 17, 1,4

Ausbeute: 0,21 g (30 %)

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,32 – 8,14 (s, 1H, $CH_{Triazol}$), 5,46 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, $C^1H-N_{Triazol}$), 5,23 (d, $J = 5,9$ Hz, 1H, C^2H-OH), 5,02 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H, C^4H-OH), 4,70 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H, C^6H_2-OH), 4,62 (d, $J = 5,5$ Hz, 1H, C^3H-OH), 4,02 (td, $J = 9,3, 5,9$ Hz, 3H, C^2H , C^4H , C^5H), 3,75 (t, $J = 4,0$ Hz, 1H, C^6H_2), 3,70 (t, $J = 6,2$ Hz, 1H, C^3H), 3,50 (m, 68, CH_2-CH_2-O), 3,24 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 58,03 (OCH_3), 60,41 (C^6H_2-OH), 63,43 – 78,38 (C^2H-OH , C^3H-OH , C^4H-OH , C^5H , CH_2-CH_2-O , $C_{Triazol-CH_2}$), 88,06 ($C^1H-N_{Triazol}$), 122,76 ($C_{Triazol}H$), 143,90 ($C_{Triazol-CH_2}$).

MALDI-ToF-MS (2,6-DHB): Ber. für $C_{34}H_{65}N_3O_{18}$ ($DP_{PEG}=17$), $[M+K]^+$ 1062,6. Gef. 1062,7.

8.14.3 (2S,3R,4S,5R,6R)-2-(((2R,3S,4R,5R,6R)-4,5-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-(4-((ω-methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)tetrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol (**51**)

Die Verknüpfung von wurde analog zur allgemeinen Methode in 8.14.2 durchgeführt.

51b: DP = 12, 1,4

Ausbeute: 2,88 g (57 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 (s, 1H), 5,62 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H), 5,55 (d, *J* = 5,9 Hz, 0H), 5,13 (d, *J* = 4,3 Hz, 0H), 4,89 (s, 0H), 4,81 (d, *J* = 5,0 Hz, 0H), 4,67 (t, *J* = 5,3 Hz, 1H), 4,53 (s, 1H), 4,25 (d, *J* = 7,0 Hz, 0H), 4,10 (q, *J* = 5,2 Hz, 0H), 3,51 (s, 17H), 3,24 (s, 1H), 3,17 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₀H₇₅N₃O₂₃ (DP_{PEG}=17), [M+Na]⁺ 989,0. Gef. 988,7. [M+K]⁺ 1005,0. Gef. 1004,7.

51i: DP= 17, 1,4

Ausbeute: 0,86 g (37 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 (s, 1H), 5,62 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H), 5,56 (d, *J* = 5,8 Hz, 1H), 5,13 (d, *J* = 4,0 Hz, 1H), 4,89 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H), 4,84 – 4,80 (m, 1H), 4,68 (d, *J* = 5,4 Hz, 2H), 4,54 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H), 4,33 – 4,17 (m, 1H), 3,89 – 3,26 (m, 77H), 3,24 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 58,00 (O-CH₃), 60,38 (CH₂-OH), 63,39, 68,11 - 79,78 (CH-OH, CH₂-CH₂-O, C_{Triazol}-CH₂), 86,92 (CH(OH)-CH-N_{Triazol}), 103,76 (C₁-O), 123,07 (C_{Triazol}H), 143,84 (C_{Triazol}-CH₂).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für C₄₀H₇₅N₃O₂₃ (DP_{PEG}=17), [M+Na]⁺ 989,0. Gef. 988,6. [M+K]⁺ 1005,0. Gef. 1004,5.

8.14.4 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion der Tetra- und Heptaalkohole (**48** und **51**) mit 1,1,1-Trifluor-4-iodbutan und 6-Brom-1,1,1-trifluorhexan

1,0 Äquiv. der Alkohol-Komponente wurden durch azeotrope Destillation mit Toluol in einem Schlenkkolben getrocknet und anschließend in DMF gelöst (10 mL pro 1 g PEG). Es wurde durch Zugabe von 1,5 Äquiv. NaH pro OH-Gruppe bei Raumtemperatur deprotoniert. Nach dem

Rühren für 30 min wurde 1,5 Äquiv. pro OH-Gruppe an ω,ω,ω -Trifluorhalogenalkan (4,4,4-Trifluor-1-iodbutan oder 6,6,6-Trifluor-1-bromhexan) hinzu gegeben und es wurde auf 65 °C für 24 h erhitzt. Anschließend wurden die Salze abfiltriert und die Lösung eingengt. Das Produktgemisch wurde über eine SiO_2 -Chromatographie mit Gradientenelution (DCM \rightarrow EtOAc/MeOH: 5/2) fraktioniert. Die gesamte Vorschrift wurde mehrfach wiederholt, bis keine unvollständig substituierten Intermediate mehr mittels MALDI-ToF-MS Analyse detektiert wurden. Es schloss sich eine präparative GPC mit DCM als Eluent an.

8.14.5 4-((ω -Methoxy-poly(ethylenglykol)-yl-methyl)-1-((2R,3R,4S,5R,6R)-3-(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)-4,5-bis((5,5,5-trifluorpentyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-1,2,3-triazol (**50**)

50a: DP = 12, 1,4

Ausbeute: 0,02 g (5 %)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,38 (m, 1H, $\text{C}_{\text{TriazolH}}$), 5,66 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, $\text{N}_{\text{Triazol-CH-CH}}$), 4,69 – 4,29 (m, $\text{C}_{\text{Triazol-CH}_2}$), 4,12 – 3,36 (m, 51H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, C^2H , C^3H , C^4H), 3,33 (s, 3H, OCH_3), 2,46 – 2,21 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 1,86 – 1,58 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{85}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_{18}$ ($\text{DP}_{\text{PEG}}=12$), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1156,5. Gef. 1156,4. $[\text{M}+2\text{Na-H}]^+$ 1178,5. Gef. 1178,4.

50b: DP = 17, 1,1

Ausbeute: 0,3 g (7 %)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,13 – 7,95 (m, 1H, $\text{C}_{\text{TriazolH}}$), 5,66 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, $\text{N}_{\text{Triazol-CH-CH}}$), 4,73 (d, $J = 3,0$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Triazol-CH}_2}$), 4,08 – 3,46 (m, 71H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, C^2H , C^3H , C^4H), 3,38 (s, 3H, OCH_3), 2,44 – 1,98 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 1,94 – 1,74 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 30,21 - 32,67 ($\text{CH-O-CH}_2\text{-CH}_2$), 46,34 - 47,53 ($\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 54,00 - 59,34 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}$), 60,00 (O-CH_3), 69,04 - 83,68 (CH-O , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $\text{C}_{\text{Triazol-CH}_2}$), 87,85 ($\text{CH(OH)-CH-N}_{\text{Triazol}}$), 123,42 - 126,96 (CF_3), 128,92 - 129,05 ($\text{C}_{\text{TriazolH}}$), 144,93 ($\text{C}_{\text{Triazol-CH}_2}$). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -64,63 (t, $J = 11,2$ Hz, 3F, CF_3), -64,76 (t, $J = 11,1$ Hz, 3F, CF_3), -64,86 (t, $J = 11,0$ Hz, 3F, CF_3), 64,87 (t, $J = 11,0$ Hz, 3F, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{74}H_{122}F_{21}N_3O_{26}$ ($DP_{PEG}=15$), $[M+Na]^+$ 1891,7. Gef. 1891,5. $[M+K]^+$ 1909,7. Gef. 1909,3.

8.14.6 1-((2R,3R,4S,5R,6R)-4,5-Bis((7,7,7-trifluorhexyl)oxy)-3-((6,6,6-trifluorhexyl)oxy)-6-(((6,6,6-trifluorhexyl)oxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-4-((ω-methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol

50c: DP = 17, 1,1

Ausbeute: 0,02 g (10 %)

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,75 (m, 1H, $C_{Triazol}H$), 5,45 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, $N_{Triazol}-CH-CH$), 4,70 (s, 2H, $C_{Triazol}-CH_2$), 3,91 (t, $J = 9,3$ Hz, 1H, C^2H), 3,85 – 3,46 (m, 50H, CH_2-CH_2-O , C^3H , C^4H), 3,38 (s, 3H, O- CH_3), 2,22 – 1,81 (m, 8H, CH_2-CF_3), 1,73 – 1,33 (m, 36H, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CF_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 25,33 - 25,38 (O- $CH_2-CH_2-CH_2$), 29,09 - 29,80 (O- CH_2-CH_2 , $CH_2-CH_2-CF_3$), 33,51 - 33,97 (CH_2-CF_3), 59,03 (O- CH_3), 64,61 (O- CH_2-CH), 68,53 - 83,44 (CH-O, CH_2-CH_2-O , $C_{Triazol}-CH_2$), 88,01 (CH(OH)-CH- $N_{Triazol}$), 126,06 - 128,26 ($C_{Triazol}H$), 145,35 ($C_{Triazol}-CH_2$). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -64,61 – 64,95 (m, CF_3).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{68}H_{121}F_{12}N_3O_{23}$ ($DP_{PEG}=17$), $[M+Na]^+$ 1599,7. Gef. 1599,1. $[M+K]^+$ 1615,7. Gef. 1615,1.

8.14.7 1-((2R,3R,4S,5R,6R)-3,4-Bis(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)-5-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-tris(4,4,4-trifluorbutoxy)-6-((4,4,4-trifluorbutoxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-4-((ω-methoxy-poly(ethylenglykol)yl)methyl)-1H-1,2,3-triazol

52a: DP = 12, 1,4

Ausbeute: 0,07 g (15 %)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,75 (s, 1H, $C_{Triazol}H$), 5,58 – 5,28 (m, 1H, $N_{Triazol}-CH-CH$), 4,78 – 4,46 (m, 2H, C^5H , $C^{5'}H$), 4,38 – 4,07 (m, 2H, $C_{Triazol}-CH_2$), 4,09 – 3,34 (m, 54H, CH_2-CH_2-O , C^2H , C^3H , C^4H , $C^{2'}H$, $C^{3'}H$, $C^{4'}H$), 3,31 (s, 3H, O CH_3), 2,40 – 1,97 (m, 4H, 14H, CH_2-CF_3), 1,96 – 1,63 (m, 28H, $CH_2-CH_2-CH_2-CF_3$).

MALDI-ToF-MS (Dithranol): Ber. für $C_{68}H_{111}F_{21}N_3O_{23}$ ($DP_{PEG}=12$), $[M+Na]^+$ 1760,6. Gef. 1759,0. $[M+K]^+$ 1776,6. Gef. 1775,0.

52b: DP = 17, 1,1

Ausbeute: 0,03 g (2 %)

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8,17 – 7,82 (m, 1H, $C_{Triazol}H$), 5,67 – 5,45 (m, 1H, $N_{Triazol}-CH-CH$), 4,78 – 4,18 (m, 3H, C^5H , $C^{5'}H$, $C_{Triazol}-CH_2$), 4,16 – 3,40 (m, 80H, CH_2-CH_2-O , C^2H , C^3H , C^4H , $C^{2'}H$, $C^{3'}H$, $C^{4'}H$), 3,37 (s, 3H, OCH_3), 2,58 – 1,94 (m, 14H, CH_2-CF_3), 1,97 – 1,62 (m, 28H, $CH_2-CH_2-CH_2-CF_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 30,78 - 31,63 ($CH-O-CH_2-CH_2$), 45,59 - 47,59 (CH_2-CF_3), 55,82 - 59,28 ($O-CH_2-CH_2$), 59,72 ($O-CH_3$), 69,92 - 75,56 ($CH-O$, CH_2-CH_2-O , $C_{Triazol}-CH_2$), 102,97 ($O-CH-CH-N_{Triazol}$), 126,90 - 128,99 ($C_{Triazol}H$), 147,88 ($C_{Triazol}-CH_2$). ^{19}F NMR (471 MHz $CDCl_3$) δ -64,53 – -65,08 (m, CF_3).

8.15 Synthese von amphiphilen Polymeren

8.16 Freie radikalische Polymerisation

8.16.1 Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von Homo- und statistischen Copolymeren

In einem Schlenkrohr wurden die Monomere und 2 mol% AIBN in Toluol gelöst und für 30 min mit Argon entgast. Nach dem Erhitzen auf 65 °C für 16 h wurde die Reaktionsmischung in einem zehnfachen Überschuss an Methanol gefällt und abfiltriert. Das isolierte Rohprodukt wurde erneut mit DCM gelöst, wieder gefällt und abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt.

8.16.2 Poly(α -methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol)-stat-1H,1H-perfluorbutylmethacrylat) (55-S)

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 4,57 – 4,28 (m, CH_2-CF_2), 4,16 – 3,85 (m, $C(=O)-O-CH_2-CH_2-O$), 3,85 – 3,34 (m, CH_2-CH_2-O), 3,26 (s, $O-CH_3$), 2,12 – 1,47 (m, $C-CH_2$), 1,33 – 0,61 (m, $C-CH_3$). Umsätze und Integralverhältnisse siehe Tab. 3-2. ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 15,80 – 18,47 (CH_3), 44,98

(C-CH₂), 60,33 (O-CH₃), 62,63 (CH₂-CF₂), 66,32 - 70,49 (CH₂-CH₂-O), 175,11 (C=O).¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -127,66 (s, 2F, CF₂-CF₃), -120,32 (s, 2F, CH₂-CF₂), -81,30 (s, 3F, CF₃).

8.16.3 Poly(2-(dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat-stat-1H,1H-perfluorooctylmethacrylat) (69)

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Toluol : α,α,α-Trifluortoluol : Perfluormethylcyclohexan von 2 : 1 : 1 und zum Ausfällen n-Hexan verwendet.

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂ : α,α,α-Trifluortoluol = 1 : 10): δ = 0,8 - 1,0 (s, C-CH₃), 1,9 (s, C-CH₂), 2,1 (s, CH₂-P(=O)-(CH₃)₂), 3,8 (d, P(=O)(OCH₃)₂), 4,2 (s, C(=O)-O-CH₂-CH₂), 4,4 ppm (s, C(=O)-O-CH₂-CF₂).

8.16.4 Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure-stat-1H,1H-perfluorooctylmethacrylat (70)

Zum Entschützen der Phosphonsäure-Funktion wurden die Dimethoxyphosphorylhaltigen Polymere in α,α,α-Trifluortoluol : DCM-Gemischen (10 mL pro 1 g Polymer) gelöst und mit 6 Äquiv. Trimethylsilylbromid pro 1 Äquiv. Ester gemischt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h auf 60 °C erhitzt und anschließend durch Ausfällen in n-Hexan und Filtration isoliert.

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂ : α,α,α-Trifluortoluol = 1 : 10): δ = 0,8 - 1,0 (s, C-CH₃), 1,9 (s, C-CH₂), 2,1 (s, CH₂-P(=O)-(CH₃)₂), 4,2 (s, CO₂-CH₂-CH₂-P(=O)), 4,4 ppm (s, C(=O)-CH₂-CF₂).

8.16.5 Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure-stat-1H,1H-perfluorooctylmethacrylat-stat-1-(3-azidopropyl)methacrylat (71)

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 5,20 – 4,90 (m, C(=O)-O-CH₂-CF₂), 4,85 – 4,74 (m, C(=O)-O-CH₂-CH₂), 4,33 – 4,11 (m, CH₂-P(=O)(OH)₂), 3,76 – 3,72 (m, CH₂-CH₂-N₃), 2,38 – 2,31 (m, CH₂-C, C(=O)-O-CH₂-CH₂), 1,89 – 1,59 (m, CH₃).

8.16.6 Poly(1H,1H-perfluorooctylmethacrylat-stat-1-(3-(dimethylmethoxysilyl)propyl)methacrylat) (72)

^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,23 – 4,99 (m, C(=O)-O- CH_2 - CF_2), 4,75 – 4,49 (m, C(=O)-O- CH_2 - CH_2), 3,98 – 3,91 (m, O- CH_3), 2,00 – 1,66 (m, CH_2 -C), 1,24 – 1,16 (m, C- CH_3), 0,66 (s, Si- CH_3).

8.16.7 Poly(1H,1H-perfluorooctylmethacrylat-stat-1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylat) (73)

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,20 – 4,90 (m, C(=O)-O- CH_2 - CF_2), 4,85 – 4,74 (m, C(=O)-O- CH_2 - CH_2), 4,33 – 4,11 (m, CH_2 -P(=O)(OH) $_2$), 3,76 – 3,72 (m, CH_2 -C \equiv CH), 2,38 – 2,31 (m, C \equiv CH), 1,89 – 1,59 (m, CH_2 -C).

8.16.8 Mit Trimethoxysilan (74)

^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 5,26 – 4,89 (m, C(=O)-O- CH_2 - CF_2), 4,65 – 4,47 (m, C(=O)-O- CH_2 - CH_2), 4,05 – 3,90 (m, O- CH_3), 1,99 – 1,60 (m, CH_2 -C), 1,26 – 1,13 (m, C- CH_2).

8.16.9 RAFT-Copolymerisation von 53 und 54 zu 55-G

Die Monomere, **53** (1,0 g, 3,3 mmol) und **54** (0,89 g, 3,3 mol), wurden zusammen mit 5,5 mg AIBN (1,5 μmol), 0,03 g 2-Cyanopropan-2-yl-benzodithioat (**57**, 6,6 μmol), 5 mL Toluol und 5 mL α,α,α -Trifluortoluol in ein 25 mL Schlenkrohr gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde durch die dreifache Abfolge von Einfrieren in flüssigem N_2 , unter Vakuum setzen ($< 10^{-3}$ mbar), Auftauen und Fluten des Reaktionsgefäßes mit Argon von Atmosphärensauerstoff befreit („Freeze-Pump-Thaw“-Zyklus). Anschließend wird auf 65 °C für 24 h erhitzt und nach der Reaktionszeit in 50 mL Hexan wiederholt gefällt. Der Umsatz betrug 1,66 g (88 %). Die chemischen NMR-Verschiebungen von **55-G** sind identisch zu **55-S** (0) und für die Integralverhältnisse siehe Tab. 3-3.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,89 – 7,22 (m, 5H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 4,60 – 4,21 (m, 105H, CH_2 - CF_2), 4,21 – 3,91 (m, 107H, C(=O)-O- CH_2 - CH_2), 3,78 – 3,40 (m, 810H, CH_2 - CH_2 -O), 3,31 (s, 158H, O CH_3), 2,04 – 1,58 (m, 252H, C- CH_2), 1,28 – 0,66 (m, 374H, C- CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 16,71 - 18,57 (CH_3), 44,74 - 54,30 (C- CH_2), 59,06 - 60,21 (CH_2 - CF_2), 63,96 (C- CH_2), 68,47 - 72,01 (CH_2 - CH_2 -O), 175,14 -

177,63 (C=O). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -127,44 (s, 2F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -120,06 (s, 2F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -81,00 (s, 3F, CF_3).

8.16.10 Synthese von α -(2-cyanopropan-2-yl)- ω -(S-benzodithionyl)-poly(α -methoxy-poly(ethylenglykol)ylmethacrylat) (**56**)

2,0 g **53** (6,6 mmol) wurde zusammen mit 4,4 mg AIBN (27 μmol), 0,03 g 2-Cyanopropan-2-yl-benzodithioat (133 μmol) und 5 mL in einen 25 mL Schlenkrohr gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde durch die dreifache Abfolge von Einfrieren in flüssigem N_2 , unter Vakuum setzen ($< 10^{-3}$ mbar), Auftauen und Fluten des Reaktionsgefäßes mit Argon von Atmosphärensauerstoff befreit („Freeze-Pump-Thaw“-Zyklus). Anschließend wird auf 60 °C für 24 h erhitzt und nach der Reaktionszeit in 50 mL Hexan wiederholt gefällt. Es konnte 1,86 g des Polymers isoliert werden (92 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 4,24 – 3,84 (m, 2H, C(=O)-O- CH_2), 3,80 – 3,0 (m, 44H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,24 (s, 3H, O- CH_3), 2,05 – 1,55 (m, 2H, C- CH_2), 1,16 – 0,63 (m, 3H, C- CH_3). $M_{n,\text{GPC}} = 9800$ g/mol (1,27, PEG-Kalibrierung).

8.16.11 Poly(α -methoxy- ω -methacryl-poly(ethylenglykol)-block-1H,1H-perfluor-butylmethacrylat) (**55-B**)

1,0 g **56** (0,12 mmol), 4 mg AIBN (24 μmol), 6,0 g **54** (22,4 mmol) wurden in 4 mL Toluol und 14 mL α,α,α -Trifluortoluol gelöst und mit drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 h auf 60 °C erhitzt und anschließend zweifach in jeweils 100 mL n-Hexan gefällt. Es wurde 5,5 g Polymer isoliert, was einem Monomerumsatz von 75 % entsprach.

^1H NMR (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol: 1/10) δ 5,07 – 4,71 (m, 2H, CH_2CF_2), 4,71 – 4,49 (m, 0,8 H, C(=O)-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4,31 – 3,79 (m, 6,3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,70 (s, 1,2H, O- CH_3), 2,84 – 2,19 (m, 2,1H, C- CH_2), 1,89 – 1,31 (m, 6H, C- CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 17,32 - 19,25 (C- CH_3), 45,49 - 51,91 (C- CH_2), 55,35 (C- CH_3), 58,55 (O- CH_3), 60,62 – 60,95 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) 64,52 (C- CH_3), 69,01 - 72,41 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 114,72 ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 117,05 ($\text{CF}_2\text{-CF}_3$), 119,33 (CF_3), 175,15 - 178,18 (C=O). ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -127,75 (s, 2F, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$), -120,37 (s, 2F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -81,66 (s, 3F, CF_3).

Keine GPC-Analyse aufgrund von Unlöslichkeit in THF, DMF und Trichlorbenzol möglich.

8.17 Derivate für die fluorierte Emulsionspolymerisation

8.17.1 Carbo-kationische Polymerisation von Isobutylen unter homogenen Bedingungen zu PIB-Allyl (**58**)^[13]

Alle Polymerisationen wurden in einem getrockneten Schlenkkolben mit Magnetrührer mit Glasummantelung und Gummiseptum durchgeführt. Dazu wurde der Apparat auf einen Druck $< 10^{-3}$ mbar evakuiert und für mindestens 30 min auf > 400 °C erhitzt und anschließend ausschließlich unter Argon betrieben. Ebenso wurden alle Spritzen inkl. Kanülen in einem separaten Kolben bei Raumtemperatur luftleer gemacht und kurz vor dem Transfer von Flüssigkeit mit Argon befüllt. Das Lösungsmittel wurde in den Volumenverhältnissen DCM/Hexan: 60/40 oder 33/67 vorgelegt und die 10 $\mu\text{mol/L}$ Initiator- (CumCl oder TMPCl) sowie Protonenfänger (DTBP) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf -78 °C oder -115 °C mit einem Aceton-Trockeneisbad bzw. Et₂O-Flüssigstickstoffbad gekühlt. Gasförmiges Isobutylen (IB) wurde über eine Säule, die mit 3Å Molekularsieben gepackt ist, geleitet und anschließend in einem separaten Kolben im Kältebad einkondensiert.

Die für die Polymerisation erforderliche Menge an Monomer wurde mit einer Spritze durch einmaliges Aufziehen entnommen und zur gekühlten Reaktionsmischung gegeben (Ergebnisse Vgl. Tab. 5-3). Durch dieses Vorgehen sollte das Einkondensieren von Feuchtigkeit und das Verdampfen des bei > -10 °C gasförmigen Monomers vermieden werden. Nach 10 min Rühren bei der Polymerisationstemperatur wurde die Polymerisation durch rasche Zugabe von der 1 mol/L Lösung an Lewis-Säure (TiCl₄ oder AlCl₃) in DCM imitiert. Der Ansatz wurde 1 h lang bei der Polymerisationstemperatur gerührt und anschließend mit Allyl-TMS [Initiator] : [Allyl-TMS] = 1 : 100 versetzt und weitere 30 min unter Kühlung gerührt. Der Ansatz wurde aufgewärmt und im 10-fachen Überschuss an MeOH gefällt und durch Zentrifugieren und Waschen mit MeOH von den niedermolekularen Bestandteilen abgetrennt. Das Polymerprodukt wurde in *n*-Hexan gelöst und erneut in MeOH ausgefällt. Die Polymerisation mit

[IB] : [TiCl₄] : [DTBP] : [CumCl] : [Allyl-TMS] = 100 : 10 : 2 : 1 : 10 und

V_{DCM} : V_{hexane} : V_{IB} = 600 : 400 : 125 hatte eine Ausbeute von 3,4 g (92 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,34 – 7,23 (m, 2H, C_{ar,ortho}-H), 7,18 (m, 2H, C_{ar,meta}-H), 7,04 (m, 1H, C_{ar,para}-H), 5,78 (m, 1H, CH=CH₂), 5,00 – 4,80 (m, 2H, CH=CH₂), 1,94 - 1,09 (m, CH₂-C(CH₃)₂).
M_{n,NMR} = 7,600 g/mol, M_{n,GPC} = 8,600 g/mol (PDI = 1,31), T_{g,50% dec.} = 386 °C (dec.),
T_{g,DSC} = -65,1 °C.

8.17.2 PIB-OH (**59**)

Die polymeranaloge Hydroborierungsreaktion wurde nach der Literaturvorschrift durchgeführt unter Verwendung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (Ausbeute: 2,5 g, > 99%).^[14]

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,44 – 7,08 (m, 9H, C_{ar,ortho}-H), 4,52 (m, 2H, C_{ar}-CH₂-Br), 4,47 (m, 2H, C_{ar}-CH₂-O), 1,28 (m, 1202H, CH₂-C(CH₃)₂). M_{n,NMR} = 8,400 g/mol.

8.17.3 PIB-Br (**60**), Markoinitiator

1,3 g **59** (0,26 mmol) wurden mit 0,62 g NaH (26 mmol) bei Raumtempertaur in trockenem THF deprotoniert. Anschließend wurden 7,6 g Bis(brommethyl)benzol (29 mmol) in einer Portion hinzugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Dibromid wurde durch verdünnen mit 150 mL -20 °C kaltem *n*-Hexan ausgefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde dreimal in MeOH ausgefällt und mit präparativer GPC (Eluent: DCM) aufgereinigt. Die Ausbeute an **61** betrug 1,1 g (86 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,44 – 7,08 (m, 9H, C_{ar}-H), 4,52 (m, 2H, C_{ar}-CH₂-Br), 4,47 (m, 2H, C_{ar}-CH₂-O), 1,28 (m, 1202H, CH₂-C(CH₃)₂).

8.17.4 Poly(IB-*b*-PFS) (**61**)^[15]

Der Poly(PFS)-Block wurde mit [**60**] : [CuBr] : [2,2'-bipyridyl] : [PFS] von 1 : 1 : 2 : 500 bei 110 °C für 36 h aufgefropft, wobei PFS als alleiniges Lösungsmittel eingesetzt wurde. Dazu wurden alle Bestandteile bis auf die CuBr-Komponente in ein Schlenkrohr gegeben und durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Im Argon-Gegenstrom wurde CuBr hinzu gegeben und es schlossen sich zwei weitere *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen an. Es folgte das Heizen auf 110 °C für

36 h. Der PFS-Umsatz lag bei 25 %, bestimmt durch die ^1H -NMR-Analyse. Nach der Reaktionszeit wurde die Lösung über eine kurze SiO_2 -Säule geleitet, um Katalysatorreste abzutrennen, wobei mit 20 mL DCM gewaschen wurde. Zweifaches Ausfällen in MeOH ergab das Blockcopolymer Poly(IB-*b*-PFS) (**61**) in einer Ausbeute von 1,9 g.

^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,35 – 7,01 (m, 9H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 2,80 – 1,70 (m, 370H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_5)$), 1,77-0,88 (s, 1198H, $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$). ^{19}F NMR (471 MHz, THF-*d*₈) δ -144,59 – -147,50 (m, $\text{C}_{\text{ar,ortho}}\text{-F}$), -156,91 – -159,19 (m, $\text{C}_{\text{ar,para}}\text{-F}$), -163,09 – -166,40 (m, $\text{C}_{\text{ar,meta}}\text{-F}$). $M_{n,\text{GPC}} = 12,500$ g/mol (PDI = 1,29, PS-Kalibrierung). $\text{DP}_{\text{PFS,grav.}} = 125$, $\text{DP}_{\text{PFS,NMR}} = 123$, $T_{g,50\% \text{ dec.}} = 448$ °C (dec.), $T_{g1,\text{DSC}} = -65,0$ °C, $T_{g2,\text{DSC}} = 80$ °C.

8.17.5 Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)) (**62**)^[16]

In einem trockenen Schlenk Kolben wurde 1*H*,1*H*-Perfluoroktanol (oder 1*H*,1*H*-Perfluordodecanol) in trockenem THF (10 mL pro 1 g Alkohol) gelöst und mit der äquimolaren Menge an Base (*n*-BuLi oder NaH) deprotoniert. 10 Äquiv. des Alkoholats wurden bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von **61** in THF (10 mL pro 1 g Polymer) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 72h auf 65 °C erhitzt und anschließend in einem zehnfachen Überschuss an MeOH gefällt. Das Produkt wurde zunächst in α,α,α -Trifluortoluol gelöst und in MeOH erneut gefällt. Dieser Schritt wurde wiederholt, jedoch musste zum Lösen Mischungen von α,α,α -Trifluortoluol/PFH und zum Ausfällen DCM/Hexan: 1:1 verwendet werden. Die Aufarbeitung ergab das Polymer **62** in einer quantitativen Ausbeute (unter der Annahme von Monosubstitution).

^1H MAS NMR (500 MHz) δ 4,2 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 2,6 – 0,8 ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CH-C}_{\text{ar}}$), ^{13}C MAS NMR (500 MHz) δ 150 - 140 (C_{ar}) 116 -115 (CF_2 , CF_3), 111 ($\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 70 ($\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 42 – 28 ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CH-C}_{\text{ar}}$). ^{19}F MAS NMR (850 MHz) δ -82,2 (m, CF_3), -121,9 (m, CF_2), -126,7 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), -143,9 (m, $\text{C}_{\text{ar,meta}}\text{-F}$), -157,4 (m, $\text{C}_{\text{ar,ortho}}\text{-F}$). $T_{g,50\% \text{ dec.}} = 374$ °C (dec.), $T_m = 76$ °C (6,5 J/g).

8.17.6 Durchführung der Emulsionspolymerisation von IB

Für die Emulsionspolymerisation wurde die Vorschrift für die homogene Polymerisation (8.16.11) durch den Emulgator (Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)) und Poly(PS-*b*-PFS(alkox.))) und die

kontinuierliche Phase (PFH oder PFP) erweitert. 50 mg an Emulgator wurde über Nacht im ausgeheizten Schlenkkolben bei Raumtemperatur im Vakuum ($< 10^{-3}$ mbar) getrocknet und im Anschluss durch Ultraschallbehandlung in 50 mL Perfluoralkan dispergiert. Die Komponenten, dispergierte Phase, Initiator und Protonenfänger, werden ebenfalls während der Ultraschallbehandlung hinzugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur unter starkem Rühren gekühlt, mit IB versetzt und die Reaktion durch Hinzufügen der *Lewis*-Säure initiiert. Nach 1 h wird mit Allyl-TMS gequenscht und die Dispersionen wurden ohne weitere Aufarbeitung weiter untersucht.

8.17.7 Durchführung der Emulsionspolymerisation von Styrol (63)

50 mg Poly(IB-*b*-PFS(alkox.)) wurden getrocknet und in 50 mL PFH dispergiert. Die Emulsion wurde durch Hinzugabe von 2,9 mmol getrocknetem Styrol (0,25 mL) und 18 mg 2,2'-(Diazen-1,2-diyl)bis(4-methoxy-2,4-dimethylpentannitril) (58 μ mol gelöst in 1,2 mL trockenem DCM) während der Ultraschallbehandlung erzeugt. Das Reaktionsgemisch wurde mit drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast und anschließend auf 30 °C für 16 h geheizt.

8.17.8 Umhüllung der Poly(styrol)-Partikel mit PIB (64)

IB wird wie in 8.16.11 beschrieben homogen polymerisiert und die nicht-terminierte Reaktionslösung wird mit einer getrockneten Spritze entnommen und rasch zur stark gerührten Dispersion von den PS-Partikeln bei -78 °C getropft. Die Mischung wird weitere 2 h unter Kühlung und anschließend für 48 h bei Raumtemperatur gerührt.

8.18 Literatur

- [1] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [2] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 398.
- [3] B. J. van Rossum, H. Förster, H. J. M. de Groot, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 516.
- [4] K. Holmberg, "*Handbook of applied surface and colloid chemistry*", John Wiley, New York, 2001.
- [5] E. Claus, M. Kleineidam, W. Hierse, A. Bathe "Fluorinated Tensides" WO Patent 2011/082770 A2.

- [6] A. C. French, A. L. Thompson, B. G. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1248.
- [7] G. W. Gokel, D. M. Dishong, C. J. Diamond, *Chem. Commun.* **1980**, 1053.
- [8] T. Nabeshima, N. Tsukada, T. Haruyama, Y. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 227.
- [9] K. Li, L. Ran, Y.-H. Yu, Y. Tang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3986.
- [10] Y. Okada, T. Banno, K. Toshima, S. Matsumura, *J. Oleo Sci.* **2009**, *58*, 519.
- [11] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632.
- [12] D. Sinou, D. Maillard, G. Pozzi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 269.
- [13] W. H. Binder, M. J. Kunz, C. Kluger, G. Hayn, R. Saf, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1749.
- [14] B. Iván, J. P. Kennedy, V. S. C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 3177.
- [15] K. Jankova, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1753.
- [16] M. S. Hoffmann, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen, "Oil-in-Oil-Emulsions: Tailor-Made Amphipolar Emulsifiers", in *Amphiphiles: Molecular Assembly and Applications*, American Chemical Society, 2011, S. 91.

Danksagung

Meinem Doktorvater, *Herrn Prof. Dr.* [REDACTED], danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen im Arbeitskreis und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum zur Bearbeitung dieser ausgesprochen interessanten Themenstellung. Die stete Diskussionsbereitschaft, gezielten Anregungen und Ideen haben mich sehr positiv in dieser spannenden Phase meiner akademischen Laufbahn unterstützt.

Meinem Projektleiter *Herr Dr.* [REDACTED] bin ich dankbar für die enge Zusammenarbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und seine persönliche Unterstützung. Ich empfand die wissenschaftlichen und thematischen Hinweise bei den zahlreichen Diskussionen als sehr bereichernd für das entwickeln von neuen Einfällen.

Den Kooperationspartnern bei der Firma Merck KGaA, *Herr* [REDACTED], *Herr Dr.* [REDACTED] und *Frau Dr.* [REDACTED], danke ich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Prof. Dr. [REDACTED] und [REDACTED] danke ich für die offene und konstruktive Zusammenarbeit und das bereitstellen der anorganischen Substrate sowie die Kontaktwinkelmessungen.

Für die Charaktisierung der hergestellten Proben konnte ich mich in meiner Zeit stets auf die Unterstützung und Mitarbeit von [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] zurückgreifen. Vielen Dank dafür.

Herr [REDACTED] danke ich für die technische Unterstützung bei der Bedienung der Massenspektrometer. Bei *Herrn Dr.* [REDACTED] möchte ich mich für die Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren und die wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Meinen Kollegen des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung, insbesondere den Mitarbeitern des Arbeitskreis [REDACTED], danke ich für gute Atmosphäre und Zusammenarbeit. Die Selbstverständlichkeit für die gegenseitige Unterstützung durch wissenschaftlichen Rat, ein persönliches Gespräch und die Regeneration bei sozialen Veranstaltungen trugen direkt zum Gelingen und Reifen dieser Arbeit bei. An dieser Stelle besonders für das Etablieren dieser Zusammengehörigkeit bei allen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanken. Allen derzeitigen und zukünftigen Mitarbeitern spreche ich meine Dankbarkeit für den Erhalt und das Fortführen dieser Traditionen aus, auch vor dem Hintergrund, dass der wissenschaftliche Alltag jeden einzelnen manchmal überfordern sollte.

Zu guter Letzt richte ich meinen Dank an alle Personen, die mich in den vergangenen Jahren auf meinem Weg begleitet haben: meine Freunde und meine Familie. Mein besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, [REDACTED] und [REDACTED], die mich immer gefördert und mir diese Ausbildung ermöglicht haben. In dieser Zeit habe ich viele gute Ratschläge und Unterstützung von Euch empfangen und konnte diese auch gut verwenden.

Lebenslauf

Thomas Schuster

[REDACTED]

WERDEGANG

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Publikationsliste

Golling, F. E.; Schuster, T.; Geidel, C.; Mammen, L.; Vollmer, D.; Müllen, K.; Klapper, M., The Power of Perfluorinated Amphiphilic Polymers at Interfaces. In *Advances in Fluorine-Containing Polymers*, American Chemical Society: **2012**, *1106*, 111-126.

Butt, H. J.; Vollmer, D.; Deng, X.; Klapper, M.; Paven, M.; Schuster, T.; Papadopoulos, P. Process and device for particle synthesis on a superamphiphobic surface;Anmeldung am 14.02.13; Aktenzeichen 0903-4645-LC-WA. **2013**.

Krumpfer, J. W.; Schuster, T.; Klapper, M.; Müllen, K., Make it nano-Keep it nano. *Nano Today* **2013**, *4*, 417-438.

Deng, X.; Paven, M.; Papadopoulos, P.; Ye, M.; Wu, S.; Schuster, T.; Klapper, M.; Vollmer, D.; Butt, H.-J., Solvent-Free Synthesis of Microparticles on Superamphiphobic Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *43*, 11286-11289.

Schuster, T.; Schellenberger, S.; Friedrich, R.; Klapper, M.; Müllen, K., Branched fluorinated amphiphiles based on carbohydrates. *Journal of Fluorine Chemistry* **2013**, *154*, 30-36.

Schuster, T.; Schellenberger, S.; Krumpfer, J. W.; Friedrich, R.; Klapper, M.; Müllen, K., *Effects of chemical structure on the dynamic and static surface tensions of short-chain, multi-armnonionic fluorosurfactants*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *428*, 276 - 285.

Schuster, T.; Golling, F. E.; Krumpfer, J. W.; Wagner, M.; Graf, R.; Klapper, M.; Müllen, K. Polyisobutylene Nanoparticles via Cationic Polymerization in Non-Aqueous Emulsion, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36*, 204-210.

BEITRÄGE BEI WISSENSCHAFTLICHEN KONFERENZEN:

Schuster, T.; Schellenberger, S.; Friedrich, R.; Klapper, M.; Müllen, K., Alternatives to PFOS: preparation and surface activity of short chain fluorosurfactants. Posterpräsentation bei *4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances - PFAS*, Idstein, Deutschland, **2012**.

Schuster, T.; Schellenberger, S.; Friedrich, R.; Klapper, M.; Müllen, K., The static and dynamic surface activity of dense fluorophilic amphiphiles: towards faster stabilization of interfaces? Posterpräsentation bei *Fluoropolymers*, Las Vegas, USA, **2012**.