

# **Synthese und Charakterisierung von Polymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen-Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Diplom-Chemiker  
Christian Teuchert

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums:	08.11.2013
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Gerhard Wenz Prof. Dr. Andreas Speicher
Vorsitz:	Prof. Dr. Johann Jauch
Akad. Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Dr. Anne Jung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2009 bis zum Juli 2013 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerhard Wenz an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung von zylindrischen Polymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen.

Hierzu wurden zunächst Polyrotaxane aus Polyethylenglycol (10000 Da),  $\alpha$ -Cyclodextrin und verschieden großen Stoppermolekülen mit einem Belegungsgrad von bis zu 47 % hergestellt.

Durch Veresterung der Hydroxylgruppen der aufgefädelten  $\alpha$ -Cyclodextrine mit 2-Bromisobuttersäurebromid konnten lösliche Makroinitiatoren hergestellt werden, die anschließend mittels Kupfer katalysierter ATRP (Atom transfer radical polymerisation) mit Methylmethacrylat zu Polyrotaxan Polymerbürsten mit einem Molekulargewicht von bis zu 1,7 MDa führen.

Da die Polymerbürsten empfindlich auf Temperatur und Scherkräfte reagieren, kann die „klassische“ Polymeranalytik mittels Gel-Permeations-Chromatographie oder Feld-Fluß-Fraktionierung nicht alleine zum Strukturnachweis herangezogen werden. Erst durch Kombination mit anderen Analysemethoden wie der Atomic Force Microscopy (AFM) und der Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) ist es möglich, die bürstenartige Struktur nachzuweisen.

In einem weiteren Schritt konnten Block-Copolymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen hergestellt werden, indem an die noch aktiven Kettenenden der Polymerbürsten mittels erneuter ATRP Poly-tert-Butylmethacrylat polymerisiert wurde. Durch das Abspalten der tert-Butyl Gruppe konnten schließlich amphiphile Block-Co-Polymerbürsten hergestellt werden.

## Summary

The present thesis discusses the synthesis and characterization of cylindrical polymer brushes which are based upon polyrotaxanes.

Initially, polyrotaxanes were synthesized from polyethylene glycol (10000 Da),  $\alpha$ -cyclodextrin und different bulky end groups with coverage up to 47 %.

Soluble macroinitiators were synthesized from polyrotaxanes by esterfication of the hydroxyl groups of the threaded  $\alpha$ -cyclodextrin with 2-bromoisbutyryl bromide. After that copper mediated ATRP (atom transfer radical polymerization) of methyl methacrylate leads to polyrotaxane polymer brushes with a molecular weight up to 1.7 MDa.

The polymer brushes are sensitive to temperature and shear forces and therefore "classical" polymer analytics like gel permeation chromatography or field-flow-fractionation are not adequate to verify the complex structure of the polymer brushes. But by combination of them with different analysis methods like AFM and diffusion ordered spectroscopy (DOSY), the brush like structure could be verified.

Furthermore, polyrotaxane block copolymer brushes were synthesized by an additional ATRP of tert-butyl methacrylate. Finally, amphiphilic block copolymer brushes were prepared by removing the tert butyl group.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Cyclodextrine und Polyrotaxane.....	1
1.1.1	Cyclodextrine .....	1
1.1.2	Cyclodextrin Einschlußverbindungen.....	2
1.1.3	Rotaxane, Polyrotaxane .....	3
1.1.4	Cyclodextrin-Polyrotaxane .....	4
1.1.5	Struktur der Cyclodextrin-Polyrotaxane.....	5
1.2	Polymerbürsten .....	7
1.2.1	Planare und sphärische Polymerbürsten.....	8
1.2.2	Zylindrische Polymerbürsten.....	8
1.3	Methoden zur Synthese von Polymerbürsten.....	9
1.3.1	Grafting through.....	9
1.3.2	Grafting onto.....	10
1.3.3	Grafting from.....	11
1.4	Atom Transfer Radical Polymerisation.....	12
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>17</b>
3.1	$\alpha$ -Cyclodextrin-Polyethylenglykol-Polyrotaxane .....	17
3.1.1	Herstellung von $\alpha$ -Cyclodextrin-Polyethylenglykol-Polyrotaxanen.....	18
3.1.2	Synthese von Bistosyl-Polyethylenglykol PEG-Ts <sub>2</sub> .....	21
3.1.3	Synthese der Polyethylenglykol - $\alpha$ CD - Polyrotaxane .....	22
3.2	Polyrotaxan Makroinitiatoren .....	26
3.3	Polyrotaxan-Homo-Polymerbürsten .....	29
3.3.1	Charakterisierung der Polymerbürsten mittels Gel Permeations Chromatographie (GPC).....	34
3.3.2	Charakterisierung mittels Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung.....	39
3.3.3	Charakterisierung mittels DOSY <sup>1</sup> H-NMR.....	42
3.3.4	Charakterisierung mittels Atomic Force Microscopy .....	47
3.4	Polyrotaxan Block-Co-Polymerbürsten .....	48
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>53</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>55</b>
5.1	Materialien .....	55
5.2	Methoden und Geräte .....	56

5.3	Präparativer Teil .....	58
5.3.1	Bistosyl-Polyethylenglykol PEG-Ts <sub>2</sub> (1).....	58
5.3.2	Bistosyl-Polyethylenglykol-Pseudopolyrotaxan (2).....	59
5.3.3	Bisnaphthyl-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3e).....	59
5.3.4	Bis(methoxynaphthyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3a-3c).....	60
5.3.5	Bis(9-hydroxymethylantracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3d) .....	61
5.3.6	Bis(dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3f) .....	62
5.3.7	Polyethylenglycol-(bismethoxynaphthyl)-rotaxa-(2-bromiso-butyryl)- $\alpha$ -Cyclodextrin (4a-4d) .....	63
5.3.8	Polymerbürsten mittels ATRP (5a-5d'').....	64
5.3.9	Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-tert-BuMA) (6).....	65
5.3.10	Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-MAS) (7).....	66
5.3.11	2-Bromiso-butyryl- $\alpha$ -CD (8).....	67
5.3.12	$\alpha$ CD Sternpolymer mittels ATRP (9).....	67
5.3.13	9-Hydroxymethylantracen <sup>[119]</sup> .....	68
5.3.14	Diacetoxyanthracen.....	69
5.3.15	9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyanthracen.....	70
5.3.16	9,10-Dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracen .....	70
<b>6</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>DANKSAGUNGEN .....</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>81</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Cyclodextrine und Polyrotaxane

### 1.1.1 Cyclodextrine

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide mit  $\alpha$ -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucopyranoseeinheiten. Das kleinste bekannte Cyclodextrin mit 6 Glucose Einheiten wird  $\alpha$ -CD genannt während die beiden größeren mit 7 bzw. 8 Glucoseeinheiten als  $\beta$  bzw.  $\gamma$ -CD bezeichnet werden. Die Cyclodextrin Struktur wurde mittels Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten als Torus mit  $C_n$ -Symmetrie charakterisiert<sup>[1]</sup>. Mit steigender Anzahl der Glucoseeinheiten wächst entsprechend des Aufbaus der Innendurchmesser von 4.7 Å auf 8.3 Å während die Höhe konstant bei 8.0 Å bleibt<sup>[2]</sup>.

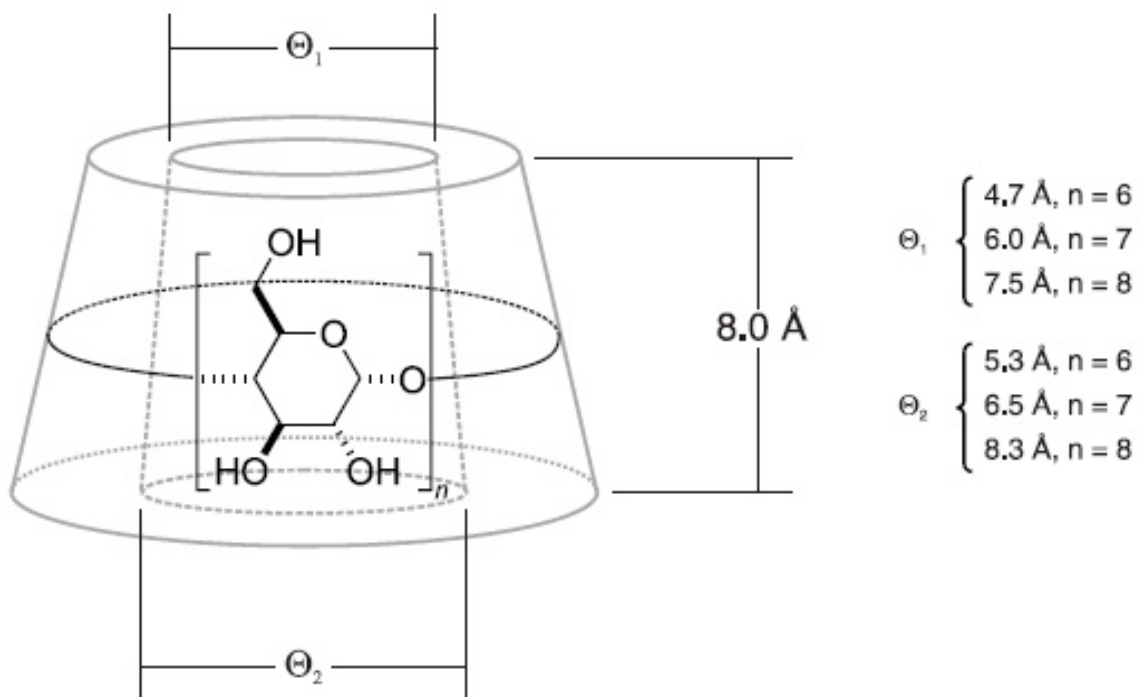


Abbildung 1-1 Schematische Struktur der Cyclodextrine<sup>[3]</sup>



Die primären Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten bilden die schmale Seite des Torus, die deshalb auch als primäre Seite bezeichnet wird. Entsprechend wird die aus den sekundären Hydroxylgruppen bestehende breitere Seite als sekundäre Seite bezeichnet.

Da diese über doppelt so viele OH-Gruppen verfügt wie die primäre Seite, wird ein Dipolmoment von ca. 10-15 D in Richtung der C<sub>n</sub>-Achse hervorgerufen<sup>[1]</sup>. Die einzelnen Glucosebausteine liegen in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Sesselkonformation vor, wobei die OH-2 Hydroxylgruppen nach Innen zeigen, während die OH-3 Hydroxylgruppen nach außen stehen (Abbildung 1-2). Obwohl die Cyclodextrine aufgrund der Hydroxylgruppen gut wasserlöslich sind, ist ihre Kavität wegen der nach außen gerichteten OH-Gruppen und der glykosidischen Sauerstoffatome hydrophob<sup>[4-6]</sup>.

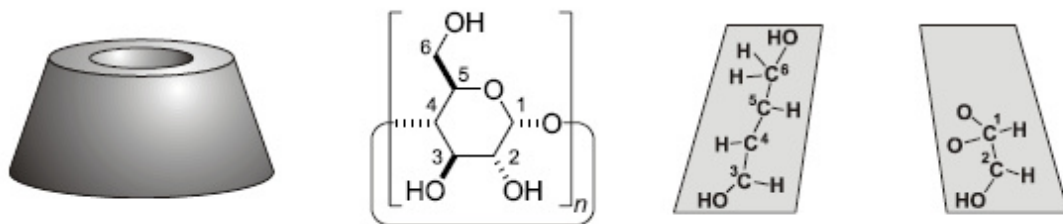


Abbildung 1-2 Anordnung der OH-Gruppen im CD <sup>[3]</sup>

### 1.1.2 Cyclodextrin Einschlußverbindungen

Cyclodextrine sind prinzipiell in der Lage, Gastmoleküle in ihrer Kavität einzuschließen. Diese Einschlußverbindungen können aufgrund von hydrophoben-, Dipol-Dipol-, van-der-Waals, elektrostatischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen entstehen<sup>[7, 8]</sup>. Hierzu muss die „Dicke“ des Gastes kompatibel zum Innendurchmesser des Cyclodextrins sein, da bei einem zu „dünnen“ Gast die Wechselwirkungen und damit die Komplexbildung wegen der größeren Distanz schwächer werden. Umgekehrt kann ein zu großer Gast nicht komplexiert werden. Bei der Komplexbildung muss das Gastmolekül zunächst die Wassermoleküle aus der Kavität verdrängen und seine eigene Hydrathülle abstreifen<sup>[5]</sup>. Aufgrund der Entropiezunahme der Wassermole-

leküle durch die gewonnenen Freiheitsgrade trägt dies neben den hydrophoben Wechselwirkungen zur Komplexstabilität bei. Der Entropiegewinn ist in Wasser am größten und Connors et al. zeigten 1992, dass bereits kleine Mengen organischer Lösemittel zu deutlich niedrigeren Komplexbildungskonstanten führen<sup>[9]</sup>.

### 1.1.3 Rotaxane, Polyrotaxane

Generell sind Rotaxane Verbindungen, bei denen ein oder mehrere Makrozyklen, auf ein oder mehrere lineare Moleküle aufgefädelt sind. Entsprechend der unterschiedlichen Konstellationen zeigt Abbildung 1-3 eine Auswahl verschiedener Varianten von Rotaxanen.

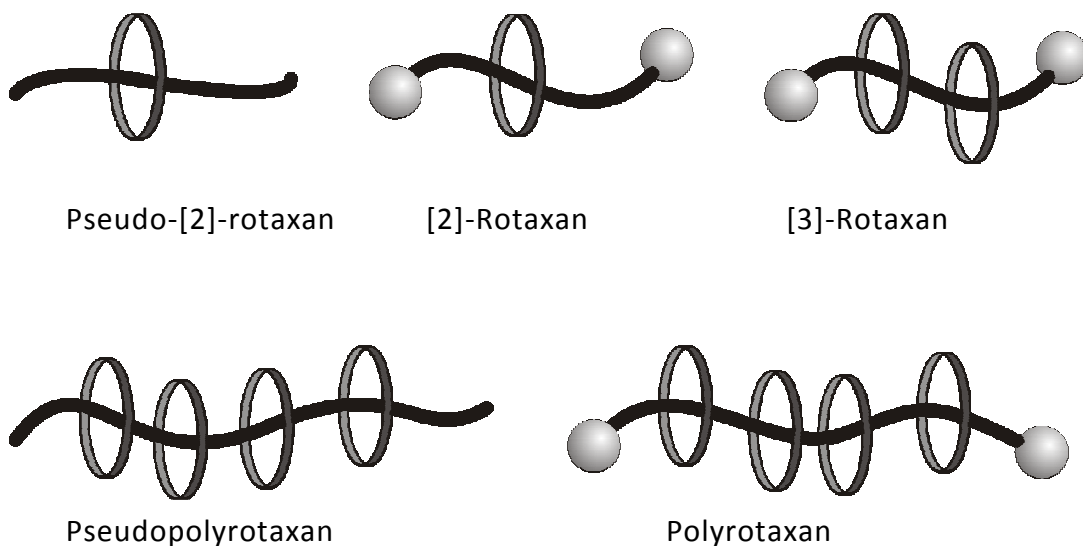


Abbildung 1-3 Rotaxanvarianten

Erstmals stellten 1960 Wassermann et al.<sup>[10]</sup> das Konzept der Rotaxane vor und 1969 prägten Schill et al.<sup>[11]</sup> den Begriff Rotaxan, der sich aus den lat. Begriffen rota = das Rad und axis = die Achse zusammensetzt.

Solange eine Dissoziation des Makrozyklus und des linearen Moleküls möglich ist, spricht man von Pseudorotaxanen. Erst wenn die Enden des linearen Moleküls mit

sterisch anspruchsvollen Gruppen modifiziert werden, die eine Dissoziation effektiv verhindern, spricht man von Rotaxanen<sup>[12]</sup>. Um Pseudopolyrotaxane bzw. Polyrotaxane handelt es sich, wenn das Gastmolekül ein Oligomer bzw. Polymer ist und mehrere ringförmige Moleküle aufgefädelt sind. Da zwischen den Komponenten keine kovalenten Bindungen bestehen, können die Makrozyklen sich auf dem Polymerrückgrat frei bewegen und rotieren.

#### 1.1.4 Cyclodextrin-Polyrotaxane

Aufgrund ihrer Fähigkeit, hydrophobe Gäste zu komplexieren, eignen sich Cyclodextrine besonders zur Polyrotaxansynthese. Erstmals konnte Ogino et al.<sup>[13]</sup> 1981 die Synthese von Cyclodextrin Rotaxanen aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -CD und Diaminoalkanen mit Cobaltkomplexen als Endgruppen nachweisen. Da Cyclodextrine neben ihren positiven Eigenschaften als Wirt Moleküle auch noch eine Vielzahl von Funktionalisierungsmöglichkeiten aufgrund der Hydroxylgruppen bieten und eine gute Verfügbarkeit aufweisen, entwickelten sie sich zu den am häufigsten verwendeten Makrozyklen bei der Polyrotaxansynthese<sup>[14]</sup>.

Zur Synthese von Cyclodextrin Polyrotaxanen sind prinzipiell zwei verschieden Ansätze bekannt. Zum einen kann ein bereits von CD komplexiertes Monomer polymerisiert werden (Abbildung 1-4 b), zum anderen können CD auf ein lineares Polymer aufgefädeln und entlang der Polymerkette wandern und somit Platz für weitere CD schaffen (Abbildung 1-4 a).

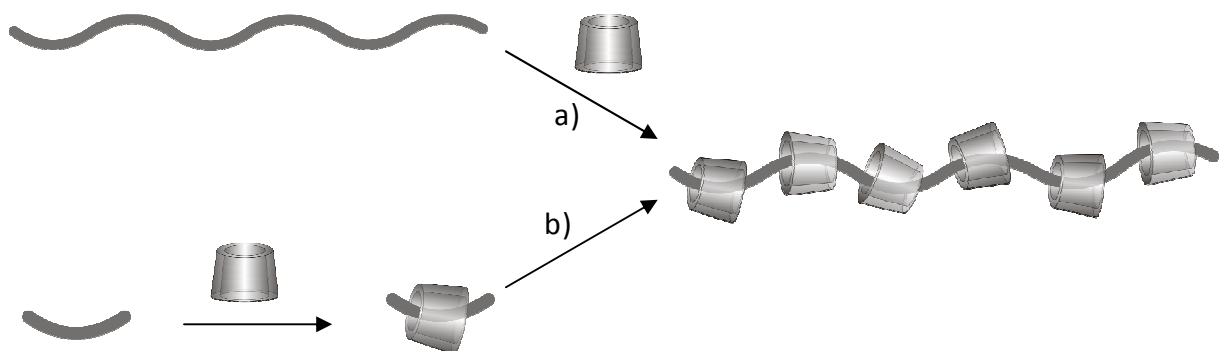


Abbildung 1-4 Polyrotaxansyntheserouten

Entsprechend Route b) konnten Uyar et al. <sup>[15]</sup> durch Polykondensation von komplexierten Dicarbonsäurechloriden und Diaminen und durch Polymerisation von komplexiertem Styrol Pseudopolyrotaxane herstellen. Aufgrund der starken Dissoziation der Pseudopolyrotaxane in inerten Lösemitteln, die bei Polymerisationen häufig Verwendung finden, stellte sich Route a) als die erfolgreichere dar. Hierbei ist es auch möglich, den Polymerisationsschritt einzusparen, da auch mit einer Vielzahl von kommerziell erhältlichen Polymeren wie z.B. Polyethylenglykol, Poly(ethylen-2,6-naphthalat) und Polyethylenterephthalat Polyrotaxane hergestellt werden können<sup>[14, 16-18]</sup>. Speziell bei der Bildung von Polyrotaxanen spielen die Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle, da sich dadurch die Cyclodextrine vororientieren. Auf diese Weise zieht ein komplexiertes Cyclodextrin ein weiteres nach sich und beschleunigt dessen Komplexierung<sup>[19]</sup>. Dieser Vorgang, der bevorzugt in konzentrierten Lösungen stattfindet, wird auch „all at once“ Prozess genannt<sup>[20]</sup>.

Ein wichtiger Parameter für die Komplexbildung ist der Space-filling Quotient. Er ist definiert als Quotient der Querschnittsflächen des beteiligten Polymers und des Cyclodextrins.

$$\Phi = A_{\text{poly}}/A_{\text{CD}} \quad [14]$$

Bei stabilen Polyrotaxanen liegt  $\Phi$  zwischen 0,9 und 1,2. Das bedeutet, dass die Stabilität des Komplexes steigt, je besser der Gast in die Kavität des Cyclodextrins passt. Das liegt daran, dass die hydrophoben und van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen Polymer und Cyclodextrin, die das Auffädeln erst ermöglichen, nur kleine Distanzen überbrücken können<sup>[21]</sup>. Daher muss zu jedem Cyclodextrin der geeignete Gast gewählt werden<sup>[22]</sup>. So bildet z.B. PEG nur mit  $\alpha$ -Cyclodextrin stabile 1:1 Komplexe, während Polyisobutylene nur mit  $\gamma$ -CD Komplexe bildet<sup>[14, 23]</sup>.

### 1.1.5 Struktur der Cyclodextrin-Polyrotaxane

Okumura et al. berechneten, dass komplexierte Cyclodextrine in einer dichtesten Packung (head to head bzw. tail to tail) vorliegen, wenn sie sich ungehindert anordnen können<sup>[24]</sup>, da dann die Wasserstoffbrücken Bindungen am stärksten sind. In die-

ser alternierenden Anordnung (Abbildung 1-5) sind die Abstände der benachbarten Hydroxylgruppen am geringsten, und somit die Wasserstoffbrücken Bindungen zwischen den Cyclodextrinen am größten.

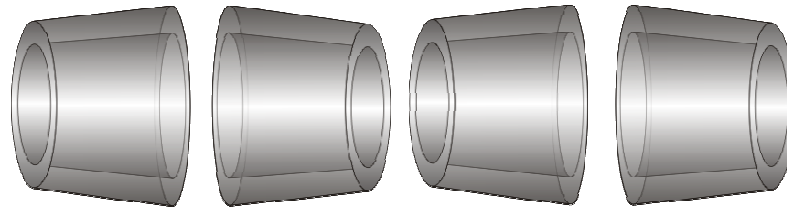


Abbildung 1-5 Head to Head bzw. Tail to Tail Anordnung von Cyclodextrine

Die Ausbildung dieser Wasserstoffbrücken Bindungen erhöht zwar die Komplexstabilität, verringert aber zugleich die Wechselwirkungen zum Lösemittel. Daher sind Polyrotaxane häufig unlöslich. Lediglich in stark polaren organischen Lösemitteln wie DMSO und DMF sind sie löslich, oder ähnlich wie Cellulose in Lösemitteln mit Salz Zusatz (DMAc mit LiCl) und wässrigen Basen. <sup>[25-28]</sup>. Hierbei werden die Wasserstoffbrückenbindungen entweder durch Wechselwirkungen mit dem Salz geschwächt, oder durch Deprotonierung aufgelöst. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen konnte von Okada et al. <sup>[29, 30]</sup> durch Teilsubstitution der Hydroxylgruppen unterbunden werden, da der Abstand der Cyclodextrine aufgrund des Raumbedarfs der Methyl Substituenten vergrößert wird. Die daraus resultierenden Pseudopolyrotaxane waren zwar wasserlöslich, aber nicht stabil.

Es hat sich gezeigt, dass Polymere, die sowohl einen „kleinen“ hydrophilen als auch einen „größeren“ hydrophoben Bereich in der Monomereinheit aufweisen, am besten von Cyclodextrinen komplexiert werden können. Hierbei trägt der hydrophile Teil zur besseren Löslichkeit in Wasser bei, in dem üblicherweise aufgefädelt wird, was die Auffädeldkinetik stark beschleunigt, aber den Einschluss in die hydrophobe Kavität behindert <sup>[14]</sup>. Hierunter fallen z.B. die Polyether wie Polyethylenglykol. Weder bei stark hydrophilen Polymeren wie Polyethylenimin <sup>[31]</sup>, Polyvinylalkohol oder Polyacrylamid, noch bei rein hydrophoben Polymeren wie Polyethylen oder Polytetrafluorethylen konnten Cyclodextrin-Einschlussverbindungen nachgewiesen werden.

## 1.2 Polymerbürsten

Bereits 1982 beschrieben Takahashi et al.<sup>[32]</sup> makromolekulare Strukturen, bei der die an ein Rückgrat angeknüpften Polymere sich nicht knäulten, sondern in gestreckter Konfiguration nebeneinander vorlagen. Tritt dieses Phänomen auf, spricht man heutzutage von Polymerbürsten. Hierfür muss die Packungsdichte der Polymeren, die mit einem Ende an ein Rückgrat gebunden sind, so hoch sein, dass sie sich aus sterischen Gründen nicht knäulen können.<sup>[33]</sup> Dies ist der Fall, wenn der mittlere Abstand der Polymere zueinander kleiner als der Trägheitsradius der Polymere ist.<sup>[34]</sup> Generell werden die Polymerbürsten in verschiedene Kategorien unterteilt (Abbildung 1-6). Hierbei kann zum einen nach Art des Rückgrates in zylindrische (lineares Rückgrat, 1D), planare (Oberfläche, 2D) und sphärische (sphärische Partikel, 3D) Polymerbürsten unterschieden werden und zum anderen nach dem Aufbau des Polymers (lineares Polymer, Blockcopolymer oder verzweigtes Polymer).<sup>[35]</sup>

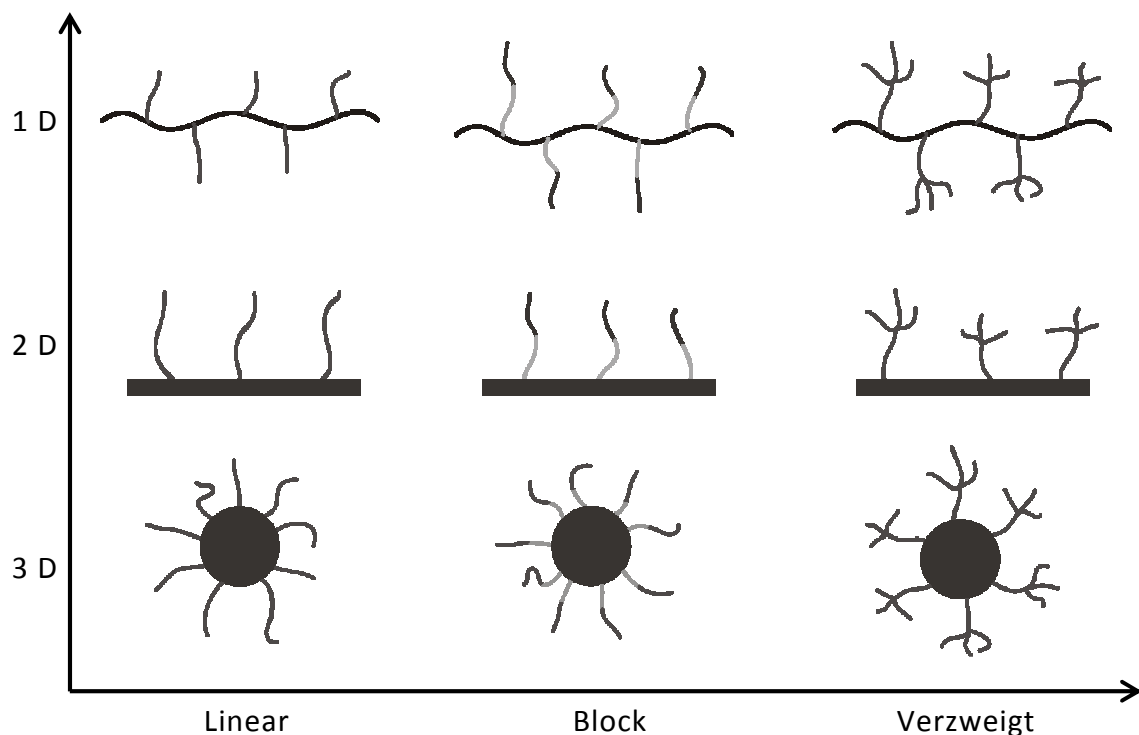


Abbildung 1-6 Übersicht verschiedener Polymerbürsten

### 1.2.1 Planare und sphärische Polymerbürsten

Planare und sphärische Polymerbürsten bestehen aus „ultradünnen“ Polymerbeschichtungen auf einem meist festen Substrat (planare Oberfläche bzw. Partikel)<sup>[36]</sup>, womit die Oberflächeneigenschaften modifiziert werden können. Die häufigste Methode zur Herstellung dieser Polymerbürsten geht von einer funktionalisierten Oberfläche aus, die einen Polymerisationsinitiator trägt. Von diesem ausgehend können mittels kontrollierter Polymerisationsverfahren definierte Polymere von der Oberfläche weg polymerisiert werden. Auf diese Weise konnten 1997 Huang et al. erstmals mittels ATRP Polyacrylamid von Benzylchlorid funktionalisierten Silica Partikeln polymerisieren<sup>[37]</sup> und 1998 Ejaz et al. Polymethylmethacrylat an eine Silikon Oberfläche polymerisieren<sup>[38]</sup>. Aufgrund der Möglichkeit definierte Polymerbürsten herzustellen, können den Oberflächen neue Eigenschaften beigebracht werden. So wurden bereits „intelligente“ Oberflächen hergestellt, die auf externe Reize, wie verschiedene Lösemittel<sup>[39]</sup> oder Temperaturen<sup>[40]</sup> reagieren. Ebenso können Oberflächen hergestellt werden, die antibakteriell wirken<sup>[41]</sup>.

### 1.2.2 Zylindrische Polymerbürsten

Bei zylindrischen Polymerbürsten geht man von einem linearen Polymer als Rückgrat aus, an das Seitenketten angeknüpft werden. Hierbei ist es wichtig, dass die Seitenketten kürzer als das Rückgrat sind, da nur dann die zylindrische Form entsteht<sup>[42]</sup>. Ist das Rückgrat zu kurz gewählt, entstehen sogenannte Sternpolymere. Erst 1997 gelang es erstmals Dziezok entsprechende Polymere aufzubauen und die zylindrische Form nachzuweisen. Das Polymerrückgrat bestand aus Polymethacrylat und die Seitenketten aus Polyvinylpyridin<sup>[43]</sup>. Die Struktur der Polymerbürsten konnte mittels AFM nachgewiesen werden, wobei auf den AFM Aufnahmen die typische „Wurm“-ähnliche Struktur der Polymerbürsten zu erkennen ist (Abbildung 1-7).

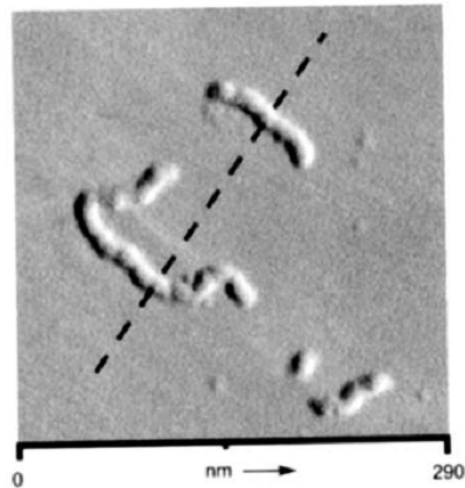


Abbildung 1-7 AFM Aufnahme einer Polymerbürste<sup>[43]</sup>

Aufgrund der Abstoßung der Seitenketten untereinander wird das Rückgrat gestreckt und steif. So konnte nachgewiesen werden, dass die Länge des Zylinders bei gleichem Polymerisationsgrad der Hauptkette mit zunehmender Seitenkettenlänge steigt<sup>[44]</sup>. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften haben die zylindrischen Polymerbürsten seitdem eine wichtige Stellung im Bereich der Polymerforschung eingenommen. Entsprechend sind nicht nur einfache homopolymer Bürsten bekannt, sondern auch Block-Co-polymerbürsten, die ein breites Anwendungsgebiet bieten. So konnten unter anderem Goldnanodrähte mit Hilfe von Block-Copolymerbürsten als Templat hergestellt werden<sup>[45]</sup>.

## 1.3 Methoden zur Synthese von Polymerbürsten

### 1.3.1 Grafting through

Bei der „Grafting through“ Methode werden zunächst die Seitenketten hergestellt und mit polymerisationsfähigen Endgruppen, wie z.B. Vinyl, versehen. Während der anschließenden Polymerisation dieser sogenannten Macromonomere wird entsprechend das Polymer Rückgrat aufgebaut (Abbildung 1-8).



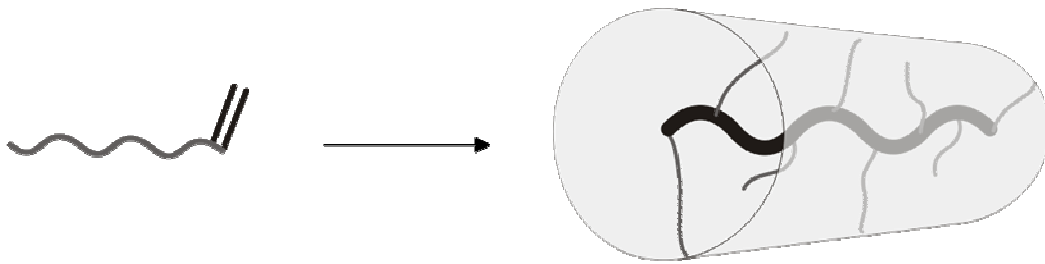


Abbildung 1-8 Schema der „Grafting through“-Methode

Auf diese Weise konnten Tsukahara et al.<sup>[46]</sup> bereits 1989 mittels radikalischer Polymerisation Styrolmacromonomere mit Methacrylat-Endgruppe polymerisieren. Auch wenn hierbei eine hohe Seitenkettendichte (1 Seitenkette/ Hauptkettenmonomer) erreicht wird, liegen die Nachteile auf der Hand. Zum einen ist es aufgrund der geringen Konzentration von polymerisationsfähigen Gruppen und der sterischen Hinderung schwierig, einen hohen Polymerisationsgrad zu erzielen. Zum anderen erhält man wegen der niedrigen Reaktionskontrolle bei der radikalischen Polymerisation Polymerbürsten mit sehr breiten Molmassenverteilungen und es ist zudem sehr schwierig, nicht umgesetzte Macromonomere zu entfernen. Auch der Versuch, Macromonomere mittels lebender und oder kontrollierter Polymerisationen wie anionische<sup>[47]</sup>, kationische<sup>[48]</sup> oder ATRP<sup>[49]</sup> herzustellen schlug fehl. Auch hier konnten nur niedrige Polymerisationsgrade erzielt werden.

### 1.3.2 Grafting onto

Anders als bei der „grafting through“ werden bei der „grafting onto“ Methode Rückgrat und Seitenketten separat hergestellt und anschließend über funktionelle Gruppen aneinander geknüpft (Abbildung 1-9).

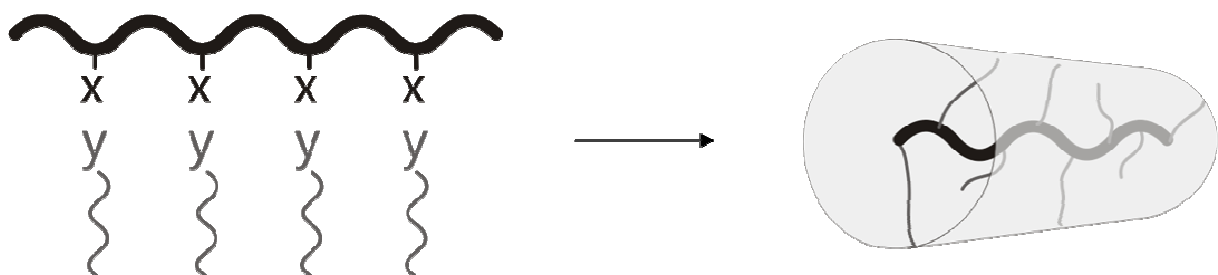


Abbildung 1-9 Schema der „Grafting onto“-Methode

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sowohl das Rückgrat, als auch Seitenketten mittels kontrollierter lebender Polymerisationstechniken hergestellt werden können, und die daraus resultierende Polymerbürste klar definiert ist. Auf diese Weise konnten z.B. Schappacher et al.<sup>[50]</sup> Polystyrollithium an ein Poly(2-chlorethylvinylether) Rückgrat koppeln. Der größte Nachteil ist jedoch, dass die Seitenkettendichte aufgrund sterischer und kinetischer Gründe limitiert ist. Zum einen wird die Diffusion von Seitenketten zum Rückgrat mit zunehmender Seitenkettendichte erschwert, zum anderen müssen die Seitenketten zunehmend von der geknäulten, in die entropisch ungünstigere gestreckte Konformation wechseln. Daher kann nur durch einen hohen Überschuss an Seitenketten eine hohe „grafting“ Dichte erzielt werden, was jedoch die Aufreinigung erschwert. Außerdem findet auch immer ein Halogen-Metall Austausch statt was zu Dimerisierung während der lebenden Polymeranionen führen kann<sup>[51]</sup>.

### 1.3.3 Grafting from

Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Methoden werden beim „grafting from“ die Seitenketten nicht vorab synthetisiert. Die Seitenketten werden von den am Rückgrat gebundenen Initiatorgruppen ausgehend polymerisiert (Abbildung 1-10)

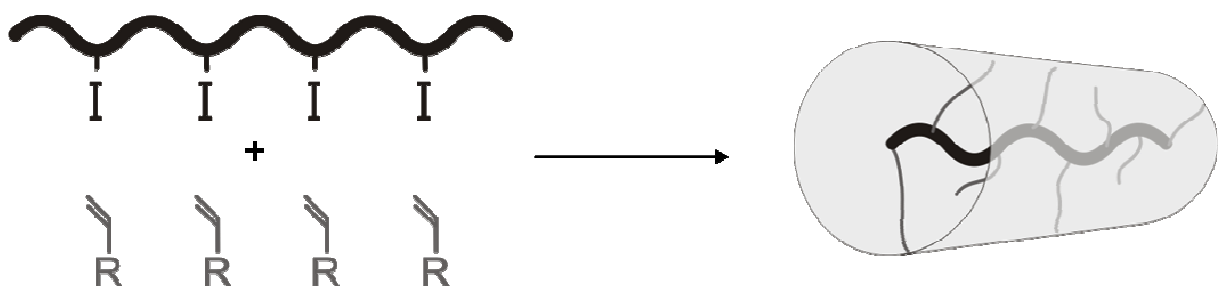


Abbildung 1-10 Schema der „Grafting from“-Methode

Der Vorteil dieser Methode ist, dass klar definierte Polymerbürsten hergestellt werden können, da sowohl das Rückgrat als auch die Seitenketten lebend kontrolliert polymerisiert werden können. Außerdem trägt im Normalfall jede Monomereinheit

des Rückgrates mindestens eine Initiator Gruppe, was zu einer sehr hohen Seitenketten Dichte führt. Matyjaszewski et al.<sup>[52]</sup> konnten 1998 erstmals definierte Polymerbürsten mit einer Seitenkette pro Monomereinheit herstellen. Hierzu wurde zunächst Hydroxyethylmethacrylat mittels ATRP als Rückgrat synthetisiert und anschließend mit Bromisobutyrylbromid modifiziert, um Styrol und Butylacrylat anzupolymerisieren. Auch wenn zur Synthese des Rückgrates verschieden lebende Polymerisationen benutzt werden, wie z.B. ATRP<sup>[52-54]</sup>, RAFT<sup>[55]</sup> oder die anionische Polymerisation<sup>[56]</sup>, hat sich zur Synthese der Seitenketten die ATRP etabliert. Sie ermöglicht den Zugang zu den verschiedensten Monomeren und ist relativ unempfindlich gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen.

#### 1.4 Atom Transfer Radical Polymerisation

Die „Atom Transfer Radical Polymerisation“ (ATRP) ist neben der „Reversible addition–fragmentation chain transfer Polymerisation“ (RAFT) und der „Nitroxide-mediated radical polymerization“ (NMRP) ein Verfahren zur kontrollierten lebenden radikalischen Polymerisation. Mittels dieser Verfahren ist es möglich, definierte Polymere bzw. Block-Copolymere aufzubauen. Der Vorteil gegenüber anderen lebenden Polymerisationsarten wie z.B. der anionischen Polymerisation liegt in dem breiteren Anwendungsspektrum der radikalischen Polymerisationen. Zum einen steht eine viel größere Auswahl an Monomeren zur Verfügung, zum anderen ist speziell die ATRP deutlich unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff (bei geeigneter Reaktionsführung).

Die Reaktionskontrolle bei der ATRP basiert auf dem Reaktionsgleichgewicht zwischen einem aktiven Radikal und einer inaktiven Spezies. Um eine hohe Kontrolle zu erhalten, muss während der gesamten Polymerisationsdauer die aktive Radikalkonzentration niedrig gehalten werden, um Abbruchreaktionen zu verhindern<sup>[57-59]</sup>, denn die durch Rekombination oder Disproportionierung bedingten Abbruchreaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung, während das Kettenwachstum einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration unterliegt. Daher sind die Abbruchreaktionen von einer niedrigeren Radikalkonzentration

stärker betroffen als die Wachstumsreaktion<sup>[57, 60]</sup>, auch wenn man eine nicht unerhebliche Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Kauf nehmen muss.

Bei der ATRP wird das Gleichgewicht zwischen aktiver R• und inaktiver Spezies R-X über einen reversiblen Redoxprozess mit einem homogenen Übergangsmetallkatalysator  $Mt^n\text{-Y/Ligand}$  gesteuert (Abbildung 1-11).

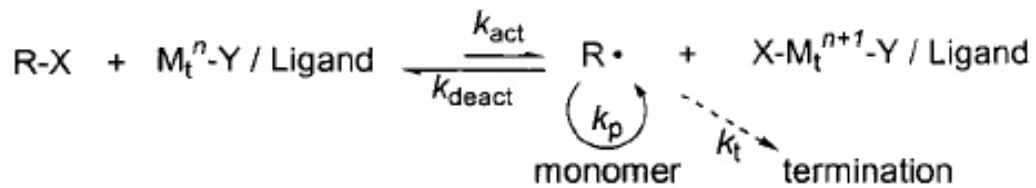


Abbildung 1-11 Reaktionsschema der ATRP<sup>[49]</sup>

Als Initiator (R-X) werden meist Alkylhalogenide verwendet, welche durch homolytischen Zerfall die Polymerisation starten. Das entstandene Alkylradikal R• kann ein Monomer addieren, während das Halogenradikal unter Oxidation des Übergangmetalls an dieses koordiniert ( $Mt^{n+1}\text{-Y/Ligand}$ ). Um eine hohe Reaktionskontrolle zu erzielen, ist es notwendig, dass das Reaktionsgleichgewicht weit auf der Seite der inaktiven Spezies liegt. Daher muss die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{deact}}$  deutlich größer sein als  $k_{\text{act}}$ . Da die Geschwindigkeitskonstanten von einer Vielzahl von Parametern bestimmt werden, hat sich eine enorme Anzahl von verschiedenen ATRP Systemen entwickelt. Den größten Einfluss haben hierbei jedoch die Wahl des Übergangmetalls, des Liganden, des Initiators, aber auch die Reaktionstemperatur und das Lösemittel<sup>[61]</sup>.

Prinzipiell eignen sich alle Übergangsmetalle, deren stabile Oxidationsstufen sich um ein Elektron unterscheiden und deren Ligandensphäre durch ein Halogenatom erweitert werden kann. Als Praktikabel haben sich unter anderem Cu<sup>[61, 62]</sup>, Ni<sup>[63-65]</sup>, Ru<sup>[66, 67]</sup>, Re<sup>[68]</sup>, Cr<sup>[69]</sup>, Mo<sup>[70]</sup>, Fe<sup>[71, 72]</sup> und Pd<sup>[73]</sup> erwiesen. In Tabelle 1-1 ist eine Auswahl der gängigsten Systeme (Ligand, Monomer) für die jeweiligen Übergangsmetalle bei der ATRP dargestellt.

Tabelle 1-1 Übersicht von Ü-Metall-Monomer-Ligand-Kombinationen

Ü-Metall	Monomere	Liganden	Ref.
Kupfer	Styrol	2,2-Bipyridin	[60, 61]
	Methylmethacrylat	Tetramethylethylendiamin	[74]
	Methylmethacrylat	Pentamethyldiethylentriamin	[75]
	Hydroxyethylmethacrylat	Hexamethyltriethylentetramin	[60]
	tert-Butylmethacrylat n-Butylacrylat		[76] [60]
Nickel	Methylmethacrylat	(CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	[63]
	n-Butylmethacrylat	Tributylphosphin	[64]
	Butylacrylat	Triphenylphosphin	[65]
	Methylacrylat		[65]
Ruthenium	Styrol	Indenyl	[67]
	Methylmethacrylat	Cyclopentadienyl	[77]
		Triphenylphosphin	[66]
Eisen	Styrol	4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin	[72]
	Methylmethacrylat	Triphenylphosphin	[72]
		Tributylphosphin	[78]
Palladium	Methylmethacrylat	Triphenylphosphin	[73]

Als Initiatorsysteme finden überwiegend Alkylhalogenide Verwendung. Vor allem die Bromide und Chloride gewährleisten einen schnellen und selektiven Austausch des Halogenatoms zwischen Metallkomplex und reaktiver Spezies. Da Faktoren, die das Alkylradikal stabilisieren, die Homolyse der C-X Bindung weiter begünstigen<sup>[60]</sup>, eignen sich  $\alpha$ -Halogen-carbonsäurederivate besonders gut für die ATRP. Durch die zusätzliche Carboxyl-Funktionalität eignen sie sich auch hervorragend zur Synthese so genannter Makroinitiatoren. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, verzweigte Copolymere, wie z.B. Bürsten- oder Sternpolymere herzustellen<sup>[79-84]</sup>.

Das mit Abstand am häufigsten verwendete System bei der ATRP basiert auf Kupfer. Das Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>-Redoxsystem hat aufgrund der großen Anzahl an potentiellen Liganden und einem sehr großen Monomerspektrum bei gleichzeitig geringen Kosten deutliche Vorteile gegenüber den übrigen Systemen. Bei den Monomeren haben sich unter anderem Acrylate, Methacrylate<sup>[69, 85, 86]</sup>, Styrol und Acrylamide als geeignet erwiesen. Kombinierbar sind sie z.B. mit multidentale Aminderivaten (Alkyl – oder Arylamini-

ne, sowie Pyridylderivate)<sup>[87, 88]</sup>. Die höchste Kontrolle erhält man jedoch bei Liganden mit Donoreffekten. Diese verringern das Reduktionsvermögen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und verschieben somit das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der inaktiven Spezies, was eine höhere Reaktionskontrolle zur Folge hat. Hierbei haben sich lineare N-Alkyliganden wie, N, N', N'', N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) oder N, N, N', N'', N''', N'''-Hexamethyltriethylentetraamin (HMTETA) (Abbildung 1-12) bewährt. Mit ihnen konnten unter anderem definierte Graftpolymerer hergestellt werden.

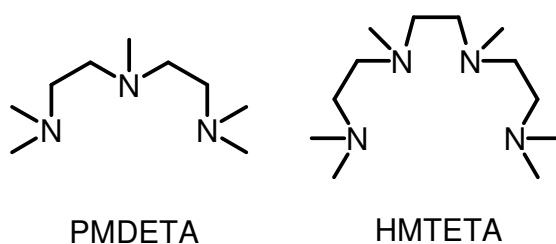


Abbildung 1-12 Strukturen von PMDETA und HMTETA

## 2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zylindrische Polymerbürsten, die auf  $\alpha$ -Cyclodextrin-Polyrotaxanen basieren, hergestellt und charakterisiert werden. Hierzu sollen im Vorfeld verschiedene  $\alpha$ -Cyclodextrin Polyrotaxane mit unterschiedlichen aromatischen Stoppergruppen synthetisiert und auf ihre Belegung hin untersucht werden. Die  $\alpha$ -Cyclodextrine werden anschließend mit  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren verestert, um lösliche Makroinitiatoren für die „Atom Transfer Radical Polymerisation“ zu erhalten. Ausgehend von diesen sollen sowohl verschiedene definierte zylindrische Homopolymerbürsten (Abbildung 2-1), als auch Co-Block-Polymerbürsten synthetisiert und erstmals nachgewiesen und charakterisiert werden.

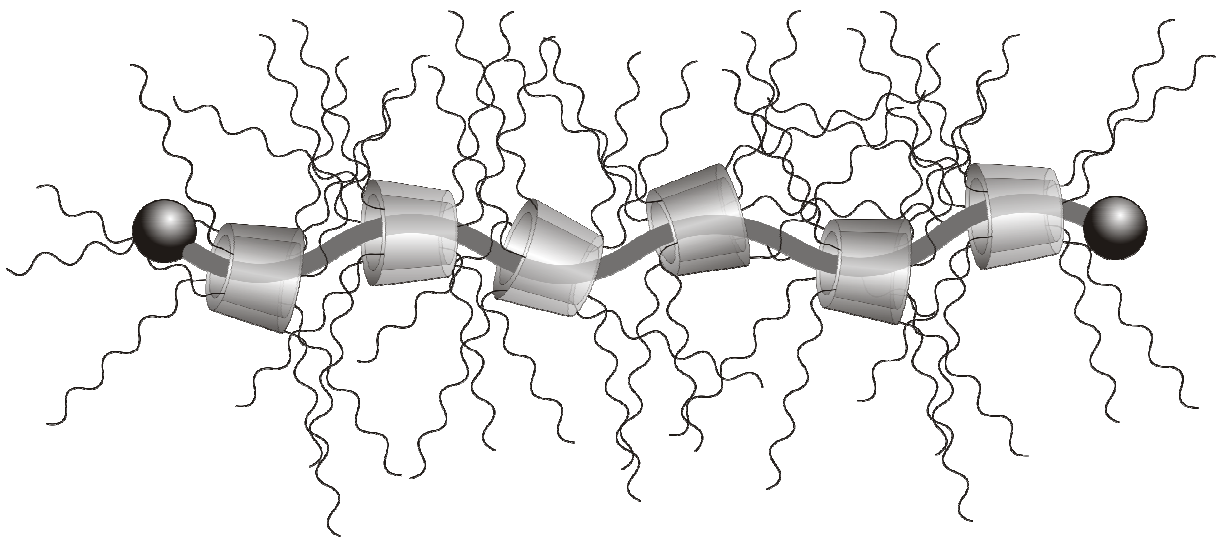


Abbildung 2-1 Skizze einer zylindrischen Polyrotaxan Polymerbürste

### 3 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 $\alpha$ -Cyclodextrin-Polyethylenglykol-Polyrotaxane

Zur Synthese der Cyclodextrin Polyrotaxane wurde Polyethylenglykol und  $\alpha$ -CD ausgewählt, da diese aufgrund ihres Space-filling Quotienten in der Lage sind, stabile Komplexe zu bilden. Um die verschiedenen Polyrotaxane dieser Arbeit miteinander vergleichen zu können, ist es jedoch notwendig, zunächst den Begriff des Belegungsgrades zu definieren. Er gibt die prozentuale Belegung des PEG mit  $\alpha$ -CD an. Der Quotient ( $q_{\text{theo}}$ ) aus der Länge eines  $\alpha$ -CD ( $L_{\text{CD}}$ ) und der Länge einer PEG Monomereinheit ( $L_{\text{PEG}}$ ) gibt an, wie viele Wiederholeinheiten von einem Cyclodextrin komplexiert werden können.

$L_{\text{PEG}}$  wird gemäß den Formeln (3-1) – (3-4) aus den korrekten Bindungswinkeln und Bindungslängen berechnet. Geht man vom halben Tetraederwinkel ( $54,74^\circ$ ) für ( $\gamma$ ) und  $90^\circ$  für ( $\beta$ ) aus und nimmt für die Länge einer C-C-Bindung  $1,54\text{\AA}$  ( $b_1$ ) sowie einer C-O-Bindung  $1,43\text{\AA}$  ( $b_2$ ) an, kann man mit Hilfe der Kongruenzsätze ( $c_1$ ), ( $c_2$ ) und ( $c_3$ ) ausrechnen, wobei  $c_2$  und  $c_3$  gleich sind (Abbildung 3-1).

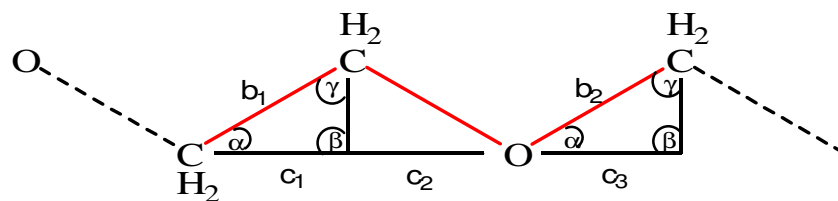


Abbildung 3-1 Längenberechnung einer PEG-Einheit

$$\alpha = 180^\circ - \beta - \gamma = 35,265^\circ \quad (3-1)$$

$$c_1 = b_1 \times \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = 1,26\text{\AA} \quad (3-2)$$



$$c_{2,3} = b_2 \times \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = 1,17 \text{ \AA} \quad (3-3)$$

$$L_{PEG} = c_1 + c_2 + c_3 \quad (3-4)$$

Entsprechend Formel (3-4) ist  $L_{PEG}$  somit  $c_1 + c_2 + c_3 = 3,60 \text{ \AA}$ . Daraus folgt für  $q_{\text{theo}} = L_{CD} / L_{PEG} = 7,8 \text{ \AA} / 3,60 \text{ \AA} = 2,17$ . Dies bedeutet, dass ein Cyclodextrin mindestens 2,17 Monomereinheiten im PEG komplexiert. Vergleicht man diesen Wert nun mit dem experimentell ermittelten Wert, so kann man die Packungsdichte beurteilen:

$$q_{\text{exp}} = \frac{[\text{Wiederholeinheit}]}{[\text{CD}]} \geq q_{\text{theor}} \quad (3-5)$$

Das Verhältnis zwischen  $q_{\text{theor}}$  und  $q_{\text{exp}}$  wird in dieser Arbeit darüber hinaus auch zur Bestimmung des prozentualen Belegungsgrades herangezogen.  $q_{\text{theor}}$  entspricht dabei einem maximal möglichen Belegungsgrad von 100 %.

$$\text{Belegungsgrad}[\%] = \frac{q_{\text{theor}}}{q_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (3-6)$$

### 3.1.1 Herstellung von $\alpha$ -Cyclodextrin-Polyethylenglykol-Polyrotaxanen

Wie bereits erwähnt besitzen Pseudopolyrotaxane lediglich in stark polaren Lösemitteln wie DMSO, DMF oder DmAc/LiCl eine ausreichend hohe Löslichkeit, um Folgereaktionen durchzuführen. Da in diesen Medien allerdings die Dissoziation des Komplexes begünstigt wird, ist es notwendig, diese zu verhindern. Hierzu kann man sterisch anspruchsvolle Gruppen, so genannte „Stopper“, die größer als die Kavität des entsprechenden Cyclodextrins sind, an den Enden der Polymerkette anbringen (Abbildung 3-2).

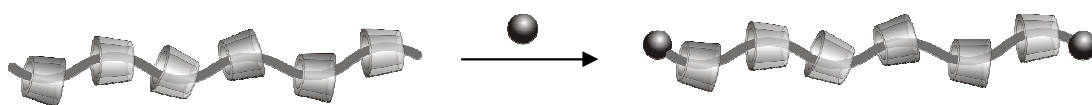


Abbildung 3-2 Abstopp-Reaktion der Polyrotaxan

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Abstopp-Reaktion möglichst schnell verläuft, damit die Komplexe nicht dissoziieren, bevor die Umsetzung erfolgt ist. Außerdem muss die Reaktion nahezu quantitativ verlaufen, da nur beidseitig abgestoppte Polymerketten stabile Polyrotaxane bilden. Denn selbst bei 50% Umsatz sind statistisch gesehen nur 25% der Polymerketten vollständig abgestoppt. Trotz dieser Einschränkungen wurden bereits zahlreiche Reaktionen mit verschiedenen funktionalisierten Polymeren und „Stoppere“ veröffentlicht. Eine Auswahl zeigt Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1 Polyrotaxanvarianten mit Cyclodextrinen

Polymer	Reaktive Gruppe	CD-Derivat	Stopper	Referenz
PEG	Amin	$\alpha$ -CD	2,4-Dinitrofluorbenzol	[26]
PEG	Amin	$\alpha$ -CD	Geschütztes L-phenylalanin	[89]
PEG	Amin	$\alpha$ -CD	Adamantanessigsäure	[90]
PEG	Tosylat	$\alpha$ -CD	3,5-Dimethylphenol	[91]
PEG	COOH	$\alpha$ -CD	1-Adamantanamin	[90]
PEG	Methacrylat	$\alpha$ -CD	1-Pyrenbuttersäure- <i>N</i> -hydroxysuccinimidester	[92]
PTHF	Amin	$\alpha$ -CD	3,5-Dimethylphenyl-isocyanat	[93]
PEG-PPG-PEG	Amin	$\beta$ -CD	Fluorescein-4-isothiocyanat	[94]
PEG-PPG-PEG	N-succinimid ester	$\beta$ -CD	2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure-mononatrium Salz	[95]
PEG-PPG-PEG	Bromisobutyryl	$\alpha$ -CD	Polyhydroxypropylmethacrylat	[96]
PEG-PPG-PEG	Bromisobutyryl	$\beta$ -CD	Polyhydroxypropylmethacrylat	[96]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die  $\alpha$ -Cyclodextrin Polyethylenglykol Polyrotaxane entsprechend der von Beckham et al. <sup>[91]</sup> entwickelten Syntheseroute hergestellt. Hierbei geht man von einem  $\alpha,\omega$ -tosyliertem PEG aus. Auf dieses wird im wässrigen Medium  $\alpha$ -CD aufgefädelt. Anschließend wird das Pseudopolyrotaxan in DMF mit

dem Stopper Reagenz gekoppelt, um ein stabiles Polyrotaxan zu erhalten (Abbildung 3-3).

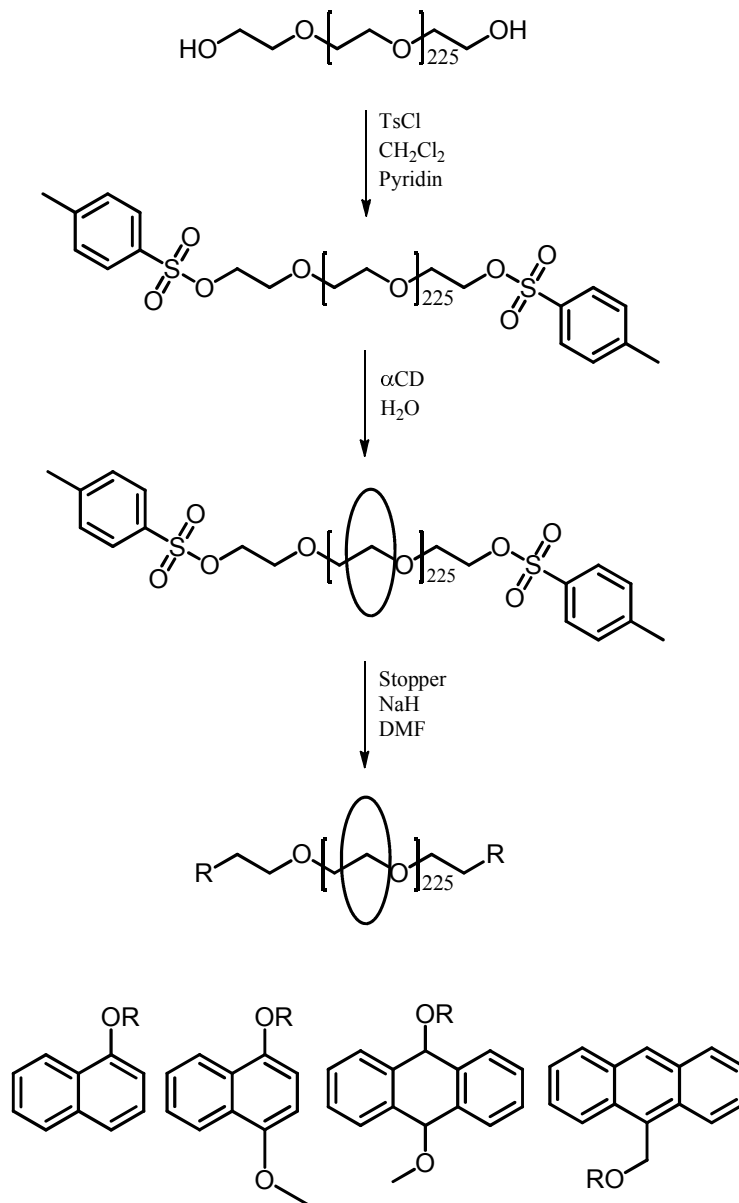


Abbildung 3-3 Polyrotaxan Syntheseroute

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Gegensatz zu den Arbeiten von Beckham lediglich Polyethylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10000 g/mol als Rückgrat verwendet. Und statt 3,5-Dimethylphenol wurden die kommerziell erhältlichen 1-Naphthol und 4-Methoxynaphthol verwendet. Darüber hinaus wurde 9-Hydroxymethylantracen, dass aus Anthracen-9-carbaldehyd und Dihydro-9-hydroxy-

10-methoxyanthracen, dass aus Anthracen hergestellt wurde, als Stoppergruppen verwendet, da diese sterisch anspruchsvoller sind und ein Abfädeln der  $\alpha$ -Cyclodextrine effektiv verhindern.

### 3.1.2 Synthese von Bistosyl-Polyethylenglykol (PEG-Ts<sub>2</sub>)

Das  $\alpha,\omega$ -tosylierte PEG wurde durch die Umsetzung von PEG mit Tosylchlorid in Anwesenheit von Pyridin als Base hergestellt. In Abbildung 3-4 ist entsprechend das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von PEG<sub>10kDa</sub>-Ts<sub>2</sub> (**1**) dargestellt. Man erkennt deutlich die Signale der umgesetzten Tosylgruppe bei 2,42, 7,48 und 7,78 ppm. Darüber hinaus sind auch noch Signale von nicht umgesetzten Tosylchlorid zu erkennen. Da dieses die weitere Umsetzung jedoch nicht stört, wurde zugunsten der Ausbeute auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

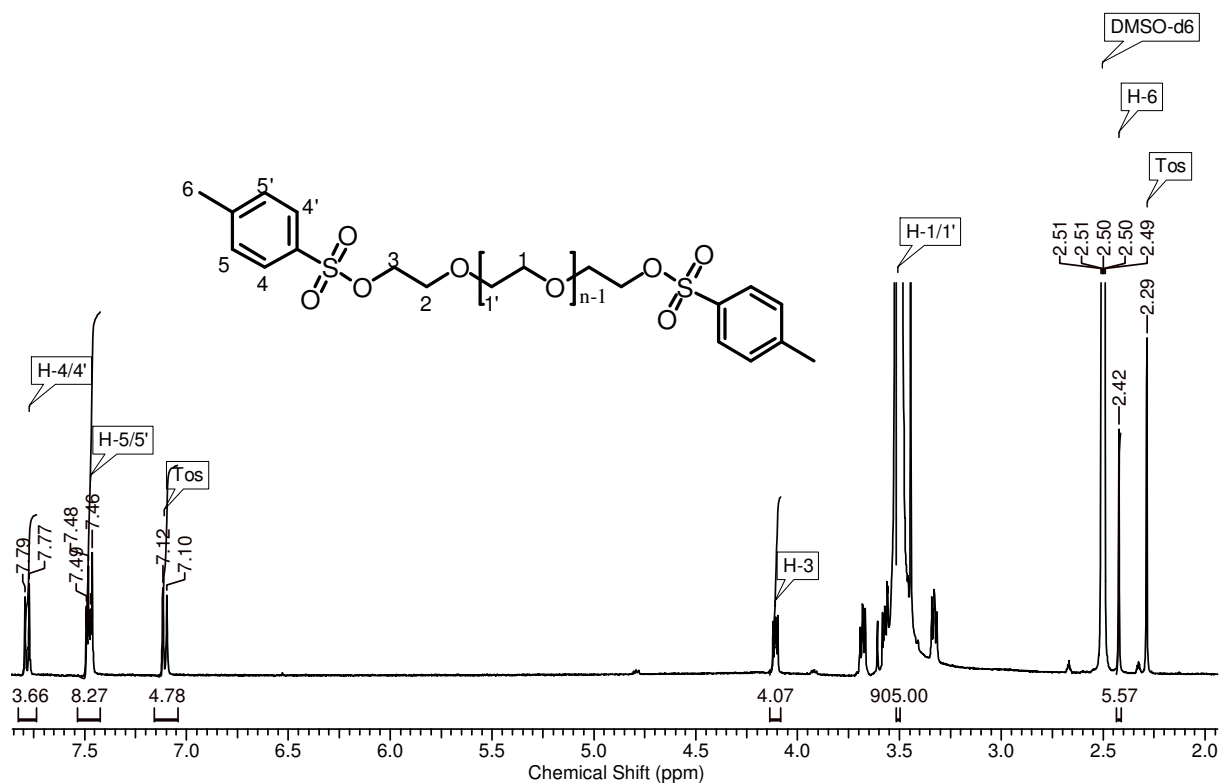


Abbildung 3-4 <sup>1</sup>H-NMR von PEG-Ts<sub>2</sub> (**1**) in DMSO-d<sub>6</sub>

Entscheidend für die weitere Umsetzung ist allerdings der Substitutionsgrad, der möglichst über 90 % liegen sollte, damit ausreichend beidseitig abgestoppte Polyrotaxane vorliegen.

Der Substitutionsgrad berechnet sich aus dem Verhältnis des tatsächlichen Integrals (5,57 H) zu dem Soll Integral (6 H) der Methylgruppe des Tosylats (2,42 ppm). Zuvor wird zur Normierung das Integral der PEG<sub>10kDa</sub> Rückgrates (3,51 ppm) auf 905 H gesetzt.

$$\%DS = \frac{\int \text{Substituent}(Ist)}{\int \text{Substituent}(Soll)} \quad (3-7)$$

Entsprechend Formel 3-7 erhält man ein DS von 93 % bei einer Ausbeute von 92 %.

### 3.1.3 Synthese der Polyethylenglykol - $\alpha$ CD - Polyrotaxane

Das Auffädeln des  $\alpha$ -CD auf das Bistosyl-Polyethylenglykol erfolgt durch die Vereinigung gesättigter wässriger Lösungen der beiden Komponenten gemäß Harada et al.<sup>[26]</sup>. Bereits nach wenigen Minuten beginnt die Agglomeration der Pseudopolyrotaxane und die charakteristische Trübung der Lösung setzt ein<sup>[97]</sup>. Der nach 24 Stunden entstandene Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und nicht weiter aufgearbeitet um eine Dissoziation der Pseudopolyrotaxane zu verhindern. Das Pseudopolyrotaxan wird anschließend gemäß Abbildung 3-5 in DMF heterogen mit den verschiedenen Reaktanten abgestoppt.

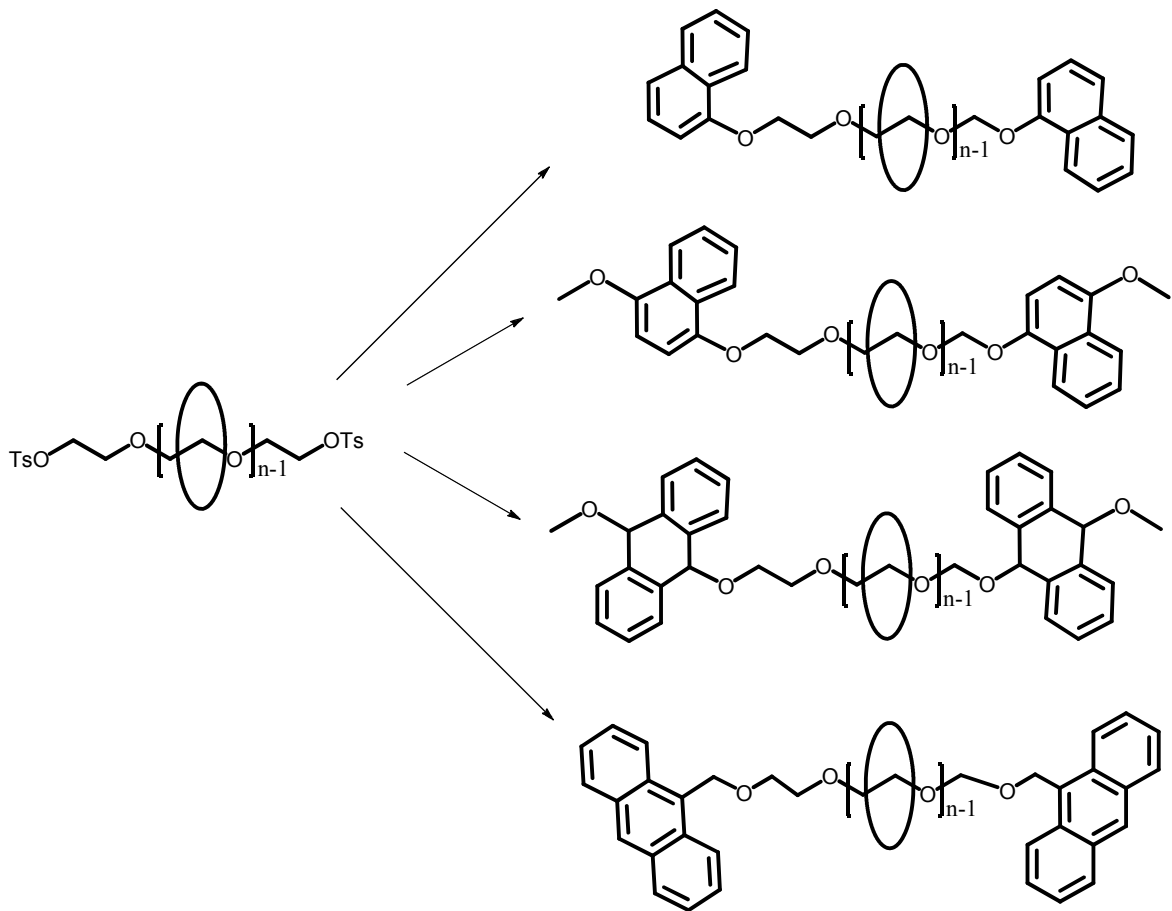
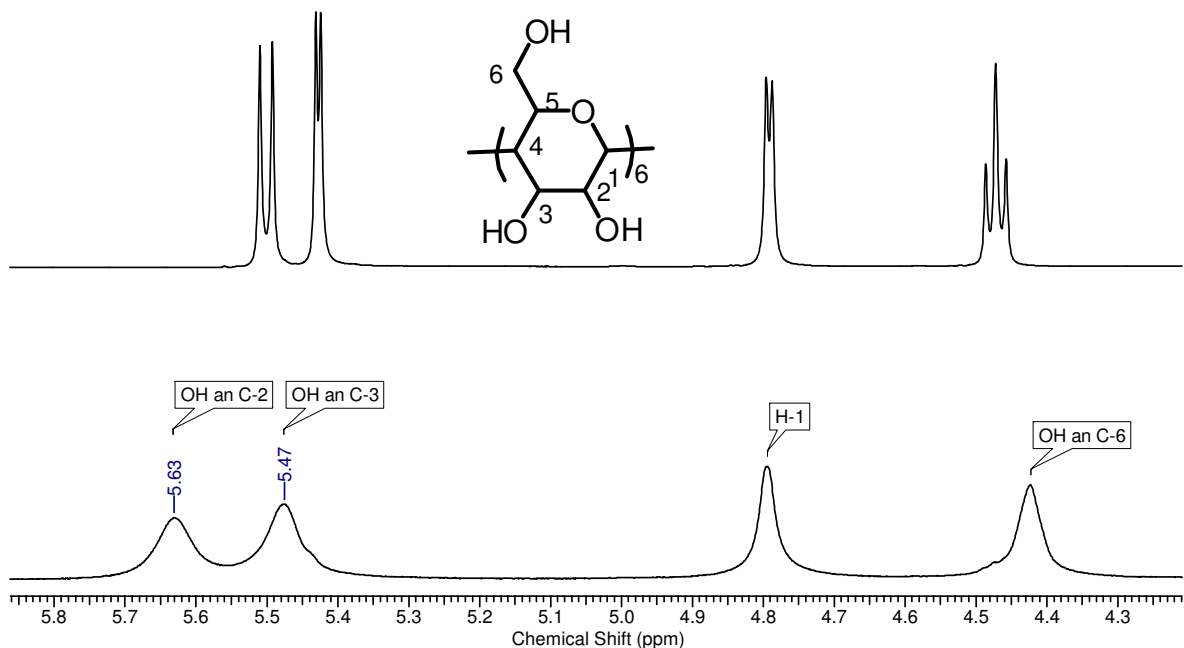


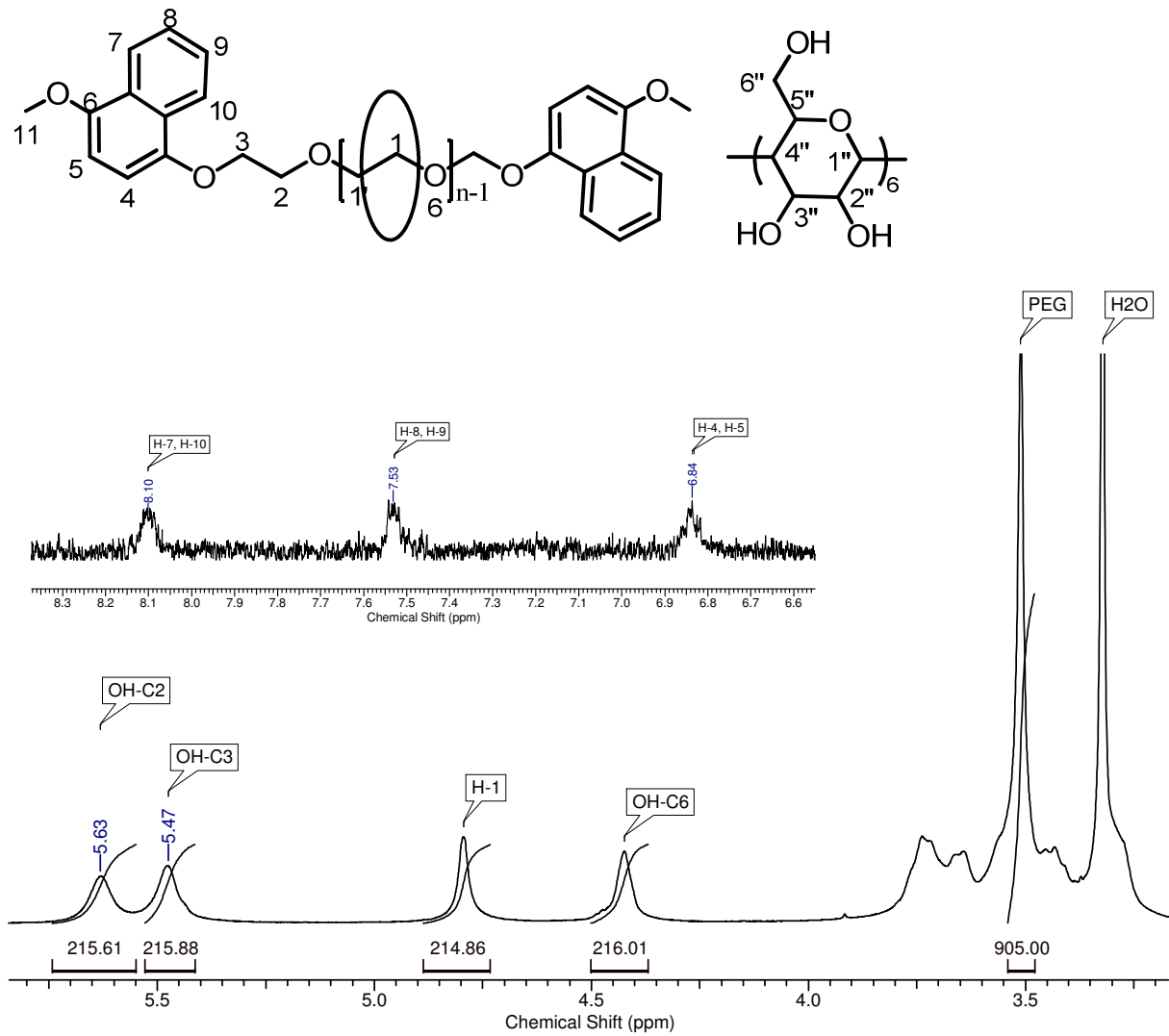
Abbildung 3-5 Abstopp Varianten der Polyrotaxane

Die entstandenen Polyrotaxane können mittel  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden. Beim Auffädeln des  $\alpha\text{-CD}$  auf PEG, verbreitern und verschieben sich die Signale der Hydroxylgruppen des  $\alpha\text{-CD}$  <sup>[91]</sup> und können so von freiem  $\alpha\text{-CD}$  unterschieden werden.. In Abbildung 3-6 ist der deutliche Unterschied zwischen freiem und komplexiertem  $\alpha\text{-CD}$  in einem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum dargestellt.

Abbildung 3-6  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von freiem und komplexiertem  $\alpha\text{CD}$  in  $\text{DMSO-d}_6$ 

Zur Entfernung von freiem überschüssigem  $\alpha\text{-CD}$ , nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Methanol gefällt und der Rückstand in  $\text{DMSO}$  gelöst, erneut in Methanol gefällt und  $\text{DMSO}$  gelöst und abschließend in  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt. Abbildung 3-7 zeigt beispielhaft das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum eines auf diese Weise aufgearbeiteten Polyrotaxans mit Methoxynaphthyl Endgruppen. Es ist deutlich zu erkennen, dass kein freies  $\alpha\text{-CD}$  im Produkt vorliegt. Der Belegungsgrad der Polyrotaxane wird ebenfalls mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie bestimmt. Hierzu wird das Signal des PEG Rückgrates (3,51 ppm) als Referenzsignal auf 905 H gesetzt und die Hydroxylgruppen und das H-1 Signals der Glucoseeinheiten in Relation dazu integriert. Anhand von Gleichung 3-8 kann die Anzahl an aufgefädeltm  $\alpha\text{-CD}$  berechnet werden.

$$N_{\alpha\text{CD}} = \frac{\int H_1 + \int OH_{C2} + \int OH_{C3} + \int OH_{C6}}{6 * 4} \quad (3-8)$$

Abbildung 3-7 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Polyrotaxan (3b)

In Tabelle 3-2 sind die durchschnittlichen Belegungen mit  $\alpha$ -CD und die Ausbeuten der einzelnen Polyrotaxansynthesen mit den verschiedenen Endgruppen dargestellt.



Tabelle 3-2 Übersicht der hergestellten Polyrotaxane ausgehend von PEG<sub>10kDa</sub>

Polyrotaxan	Stopper	Anzahl $\alpha$ -CD	Belegung [%]	Ausbeute [%]
3a	4-Methoxynaphthol	49	47	43
3b	4-Methoxynaphthol	38	36	43
3c	4-Methoxynaphthol	28	27	30
3d	9-Hydroxymethylantracen	39	37	36
3e	1-Naphthol	38	36	47
3f	Dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracen	22	21	5

Prinzipiell ist die Synthese der Polyrotaxane mit allen „Stopper“ Molekülen gelungen und sie konnten auch isoliert und charakterisiert werden. Die Belegung mit  $\alpha$ -CD ist ähnlich oder sogar etwas höher, als in den bereits veröffentlichten Daten von Zhao und Beckham<sup>[91]</sup>. Lediglich bei den Polyrotaxanen **3c** und **3f** ist die Belegung deutlich geringer. Das liegt daran, dass bei Polyrotaxan **3c** bewusst weniger  $\alpha$ -CD zugegeben wurde, um eine niedrigere Belegung zu erzielen, während bei **3f** die Substitutionsreaktion vermutlich deutlich langsamer abgelaufen ist, und somit mehr Cyclodextrine während der Reaktion abfädeln konnten. Daher erwies sich speziell Dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracen als wenig geeignet, da es zum anderen auch noch in einer drei stufigen Synthese von Anthracen ausgehend synthetisiert werden musste und eine extrem niedrige Ausbeute liefert. Als geeignete Kandidaten für die weiterführenden Synthesen wurden die Polyrotaxane mit 4-Methoxynaphthol und 9-Hydroxymethylantracen ausgewählt, da sie sterisch anspruchsvoller als Naphthol sind und trotzdem eine ausreichend hohe Belegung und Ausbeute liefern.

### 3.2 Polyrotaxan Makroinitiatoren

Die Synthese der löslichen Polyrotaxan Makroinitiatoren ist notwendig, damit im nächsten Syntheseschritt die Seitenketten der Polymerbürste an die  $\alpha$ -CD anpolymerisiert werden können. Da die Seitenketten mittels ATRP hergestellt werden sollen, müssen entsprechende Initiatoren, wie z.B.  $\alpha$ -Halogensäurederivate im Polyrotaxan

vorhanden sein. Ermöglicht wurde die Modifizierung der Polyrotaxane allerdings erst mit dem Einsatz von Lösemitteln aus der Cellulosechemie, da die Polyrotaxane aufgrund der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken nur eine sehr niedrige Löslichkeit aufweisen. Daher müssen die Wasserstoffbrücken genau wie bei Cellulose vom Lösemittel aufgebrochen werden. Hierbei haben Araki und Ito<sup>[25, 98, 99]</sup> Pionierarbeit geleistet, indem sie erstmals Salzlösungen wie. z.B. LiCl in DMAc oder wässrige Calciumrhodanit Lösungen nutzten, um Polyrotaxane zu derivatisieren. Aufbauend auf diese Arbeiten hat Michel<sup>[100]</sup> 2009 ein System zur Funktionalisierung von Polyrotaxanen mit 2-Bromisobutyrylbromid (2-Bib) und Pyridin in einer 8%igen LiCl-Lösung in DMAc bei Raumtemperatur optimiert. Dieses System wurde weitestgehend übernommen, da 2-Bib sich in der Vergangenheit bereits als guter Initiator für ATRP an Cyclodextrinen zur Synthese von Sternpolymeren erwiesen hat<sup>[82, 101, 102]</sup>.

Auf diese Weise wurden Makroinitiatoren aus den Polyrotaxanen **3a-3d** hergestellt. Der Substitutionsgrad (DS) wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach der Methode von Müller bestimmt<sup>[101]</sup>. Dabei wird das Methylsignal der iso-Propyl-Gruppe des Initiators gegen das gesamte Cyclodextrin Signal integriert, das zuvor auf einen Integralwert von 7 gesetzt wurde. Bei α-CD und einem DS von 100% müsste das Integral der iso-Propyl-Einheit 18 H betragen. Aus dem Verhältnis von dem tatsächlichen Integral zu 18 kann der DS entsprechend der Formel 3-8 berechnet werden.

$$DS_{ini} \% = \frac{\int_{iso-Propyl}}{18} \quad (3-8)$$

Abbildung 3-8 zeigt exemplarisch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Polyrotaxan Makroinitiators, bei dem die stark verbreiterten Cyclodextrin Signale im Bereich von 3,60-5,12 ppm, das PEG bei 3,51 ppm und die iso-Propyl Signale bei 1,70-1,90 zu erkennen sind.

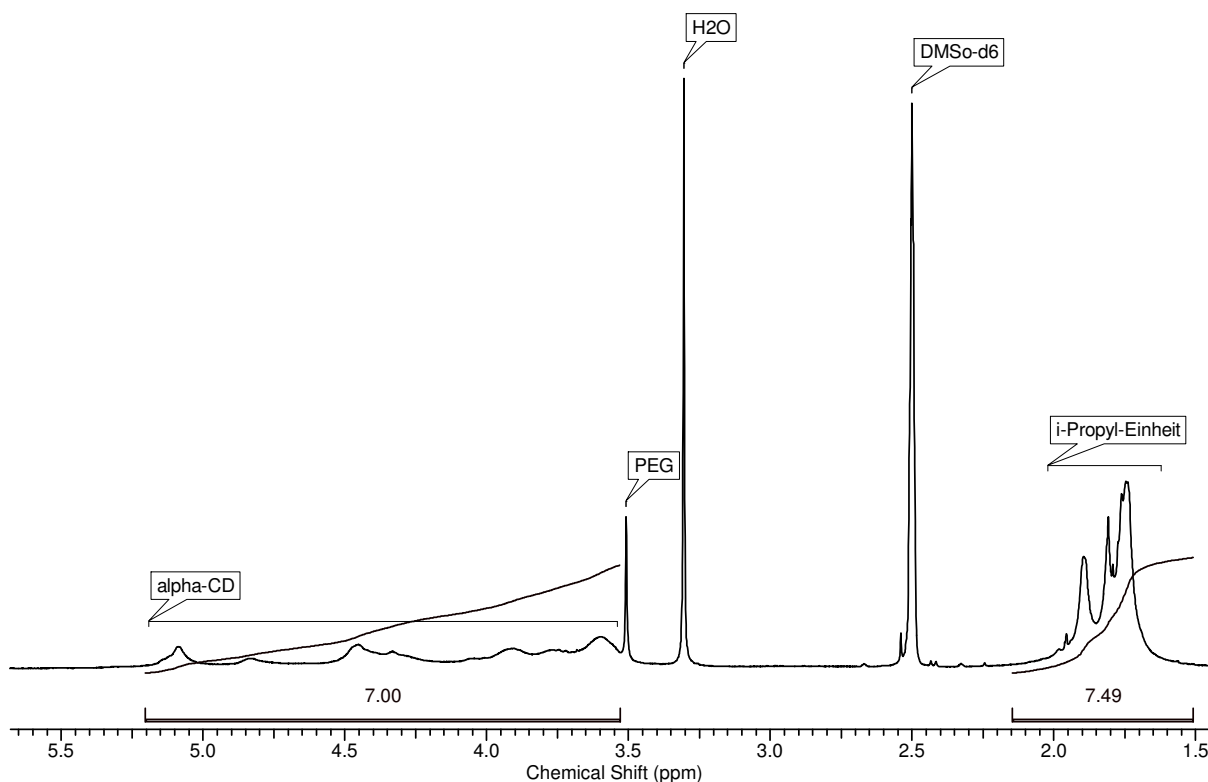
Abbildung 3-8  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Polyrotaxan Makroinitiator (**4b**)

Tabelle 3-3 gibt einen Überblick über die hergestellten Makroinitiatoren und ihre Substitutionsgrade.

Tabelle 3-3 Übersicht der hergestellten Makroinitiatoren

Makroinitiator	Anzahl $\alpha$ -CD	Anzahl Initiator-Gruppen/ $\alpha$ -CD	DS [%]
4a	49	8	44
4b	38	8	42
4c	28	7	40
4d	39	7	41

Der DS bei den hier dargestellten Makroinitiatoren ist durchweg deutlich niedriger als bei freiem  $\alpha$ -CD. Für dieses wurde bereits ein DS von 83% mit 2-Bib von Müller et al.<sup>[101]</sup> erzielt. Aufgrund der sterischen Hinderung und der eingeschränkten Beweglichkeit der Cyclodextrine auf dem Polyrotaxan und der damit einhergehend schlech-

teren Zugänglichkeit der OH-Gruppen war der niedrigere DS jedoch zu erwarten. Allerdings ist die Anzahl an Initiatoren im Makroinitiator für die folgende Polymerisation absolut ausreichend.

### 3.3 Polyrotaxan-Homo-Polymerbürsten

Polymerbürsten auf Polyrotaxan Basis unterscheiden sich wesentlich von klassischen zylindrischen Polymerbürsten. Zum einen sind die Seitenketten nicht direkt mit dem Rückgrat verknüpft und zum anderen sind die Seitenketten auf dem Rückgrat beweglich. Diese so genannten „sliding graft copolymere“ (SGC) wurden erstmals von Araki et al. <sup>[103]</sup> 2007 mittels der „grafting from“ Methode versucht zu synthetisieren. Hierbei ging Araki von einem PEG (35 kDa) - hydroxypropyliertem  $\alpha$ -CD (90-100  $\alpha$ -CD/PEG) Polyrotaxan aus, an das mittels Ringöffnender Polymerisation  $\epsilon$ -Caprolactam Seitenketten anpolymerisiert werden sollten. Jedoch zeigt Abbildung 3-9, dass neben dem SGC während der Polymerisation auch  $\alpha$ -CD-Sternpolymere und freie PCL-Polymere entstanden sind, die im Rahmen der Aufarbeitung, nicht voneinander getrennt werden konnten.

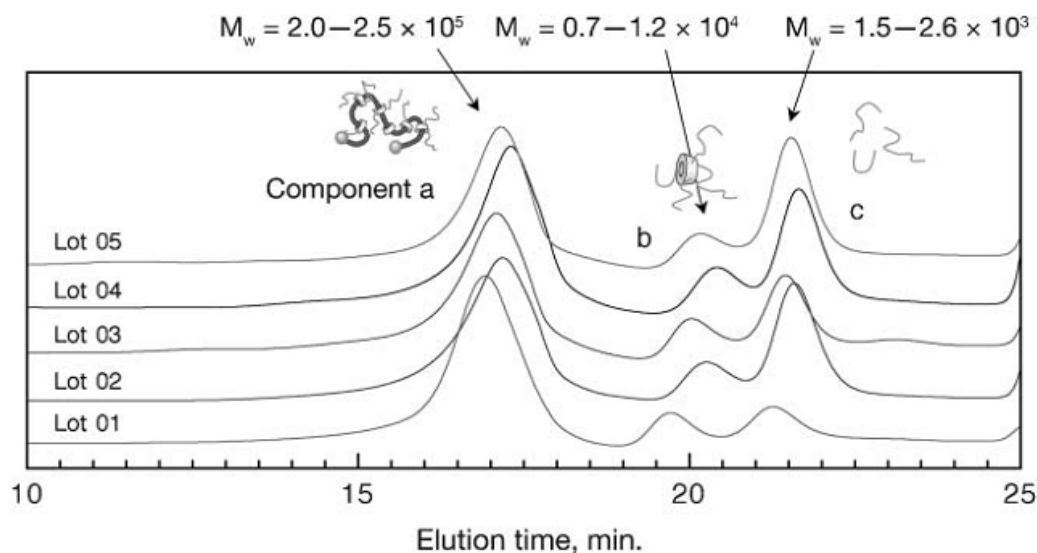


Abbildung 3-9 GPC der Sliding Graft Polymere von Araki <sup>[103]</sup>

Ein zusätzliches Problem war, dass die Länge der Seitenketten aufgrund der Verunreinigungen nicht bestimmt werden konnte. Die postulierte Länge der Seitenketten (berechnet anhand der freien Polymerketten) von 23 Monomereinheiten widerspricht, den gemessenen Daten für das SGC, da dieses dann ein Molekulargewicht von weit über 2 Millionen Da aufweisen müsste (gemessen wurden lediglich 250 kDa). Legt man die gemessenen Molekulargewichte zugrunde, wäre der Polymerisationsgrad, wenn alle Initiatoren starten, lediglich 1,5. Daher kann nicht sicher davon ausgegangen werden, dass die SGC hergestellt wurden.

Einen anderen Ansatz verfolgten Wu et al. <sup>[104]</sup> 2010, als diese SGC mittels der „grafting onto“ Methode herstellten. Hierbei gingen sie von einem PEG  $\alpha$ -CD Polyrotaxan (PEG 4,6 kDa,  $N_{\alpha\text{-CD}}$  33) aus, bei dem die  $\alpha$ -CD's azidofunktionalisiert wurden. Anschließend wurden mittels „Click-Chemie“ die Seitenketten angeknüpft. In diesem Fall wurden hydrophile PEG (350 Da- 750 Da) und hydrophobe C16-Alkylketten verwendet. Hierbei wird ein Substitutionsgrad an Seitenketten am  $\alpha$ -CD von 100 % postuliert. Leider zeigte diese Arbeit nicht, ob die entstanden Polymerbürsten isoliert und stabil vorliegen, da die Beweisführung hauptsächlich auf 1D NMR Daten aufbaut, die einen Abbau der Bürsten und damit freigesetzte Sternpolymere wie bei Araki et al. nicht zeigen können. Die gemessenen GPC Daten, die diese Frage klären könnten, wurden von Wu et al bisher allerdings nicht vollständig veröffentlicht. Daher ist der Nachweis der SGC auch in dieser Arbeit kritisch zu sehen, da wesentliche Daten nicht zugänglich sind.

Einen anderen Ansatz verfolgte 2009 Michel im Rahmen seiner Dissertation <sup>[100]</sup>. Hierbei sollten SGC mittels ATRP an Polyrotaxanen hergestellt werden. Jedoch gelang es ihm nur ein einziges Mal, mögliche SGC anhand einer GPC Messung (Abbildung 3-10) nachzuweisen. Hierbei wurde für das SGC eine extrem breite Molekulargewichtsverteilung von 700 kDa bis 8000 kDa gemessen, was vermutlich an dem sehr hohen Polymerisationsgrad liegt, da es zum Ende der Polymerisation zu Vernetzungen kommen kann. Des Weiteren ist eine anteilig größere Fraktion im Chromatogramm zu erkennen, für die es keine schlüssige Erklärung gab.

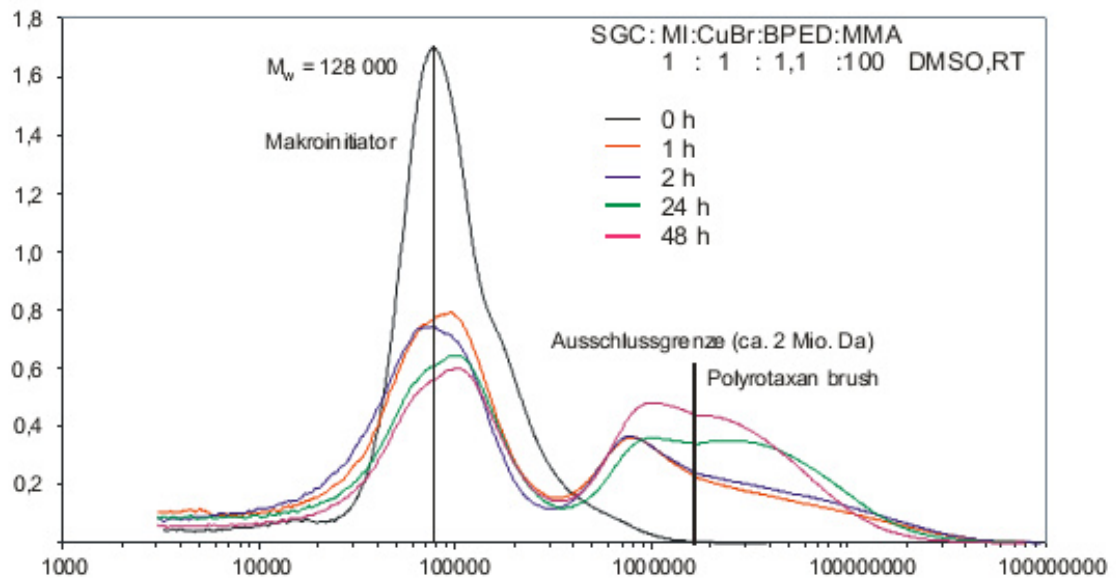


Abbildung 3-10 GPC der Sliding Graft Polymere von Michel<sup>[100]</sup>

Diese vorangegangenen Arbeiten zeigen, dass die Schwierigkeit nicht nur in der Synthese, sondern offenbar auch in dem Strukturnachweis der Polyrotaxan Polymerbürsten liegt.

Trotz der Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese von Polymerbürsten auf Polyrotaxan Basis der Ansatz von Michel wieder aufgegriffen. Es wurden Polymerbürsten mittel der „grafting from“ Methode und ATRP hergestellt. Denn nur durch die „grafting from“ Methode ist es möglich, eine entsprechend hohe Seitenkettendichte zu erzielen. Außerdem hat die ATRP in der Vergangenheit bereits ihre Vorteile bei der Synthese definierter Polymerbürsten bestätigen können<sup>[105, 106]</sup>. Der wesentliche Unterschied zu den Arbeiten von Michel<sup>[100]</sup> bestand jedoch darin, dass die Polymerisationen bei ca. 50 % Monomerumsatz gestoppt wurden, indem Sauerstoff in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde. Dadurch, wurde das Risiko einer Vernetzung aufgrund von Rekombinationreaktionen zwischen den Polymerbürsten minimiert.

Zur Synthese der Polyrotaxan Polymerbürsten wurden die in Kapitel 3.2 vorgestellten Polyrotaxan Makroinitiatoren mit MMA polymerisiert.

Die Polymerisationsbedingungen wurden entsprechend der Optimierung aus meiner Diplomarbeit<sup>[107]</sup> gewählt. Hier wurde gezeigt, dass die gewählten Polymerisati-

onsbedingungen für ATRP ( $\text{Cu}^+$ , HMTETA, MMA) in DMSO keine ausreichende Reaktionskontrolle bietet, da polare Lösemittel die Reaktionskontrolle stören.<sup>[108]</sup> Daher wurde Matyjaszewski et al.<sup>[109]</sup> entsprechend  $\text{Cu}^{++}$  hinzugefügt, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der inaktiven Spezies zu verschieben. Das Ergebnis bei Zugabe von 50%  $\text{Cu}^{++}$  ist eine nahezu perfekte Kinetik erster Ordnung (Abbildung 3-11).

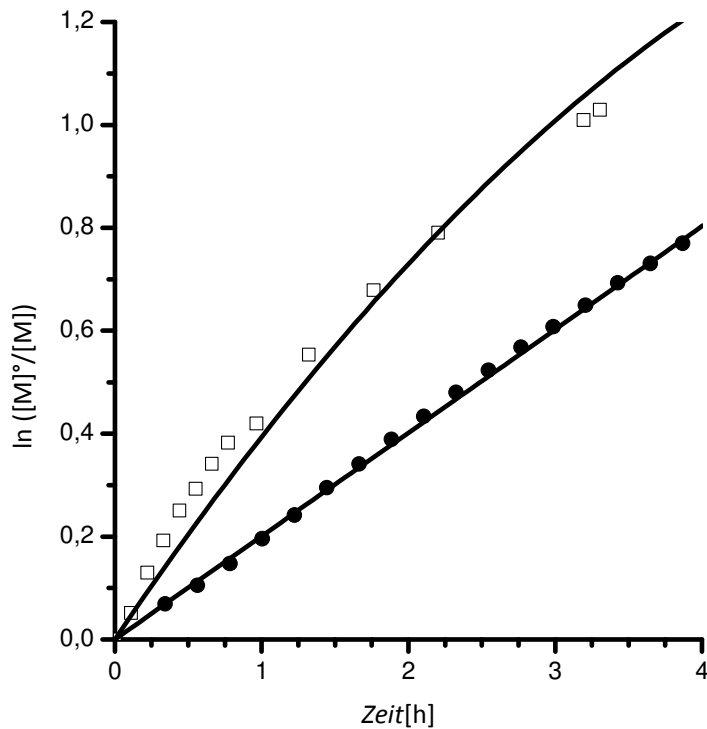


Abbildung 3-11 Polymerisationskinetik von MMA und Makroinitiator 4a in DMSO bei RT mit (●) und ohne (□) 50%  $\text{Cu}^{++}$  Zusatz

Mit Hilfe der zuvor genannten Bedingungen konnten die in Tabelle 3-4 genannten Polyrotaxan Polymerbürsten hergestellt und charakterisiert werden, wobei der Reaktionsfortschritt mittels  $^1\text{H}$ -NMR Messungen kontrolliert wurde, um die Reaktion bei 50 % Monomerumsatz abzurechnen.

Tabelle 3-4 Übersicht der hergestellten und charakterisierten Polymerbürsten;  $P_n$ : Polymerisationsgrad bestimmt aus  $^1\text{H-NMR}$ ;  $P_n^{\text{theo}}$ : Polymerisationsgrad aus dem Umsatz berechnet;  $M_w$ : Molekulargewicht bestimmt durch GPC mit Lichtstredetektor;  $M_w^{\text{theo}}$ : Molekulargewicht berechnet aus Gleichung 3-13

Polymerbürste	Anzahl $\alpha\text{CD}$	Anzahl Initiator Gruppen/ $\alpha\text{CD}$	$P_n$	$P_n^{\text{theo}}$	$M_w$ [MDa]	$M_w^{\text{theo}}$
5a	49	8	44	50	1,75	2,08
5b	38	8	22	30	0,76	1,00
5c	28	7	10	10	0,19	0,26
5d	39	7	50	48	1,93	1,40
5d'	39	7	26	33	1,62	0,99
5d''	39	7	25	22	1,27	0,69

Zunächst ist es jedoch wichtig, festzustellen, ob die hergestellten Polymere überhaupt „Bürstencharakter“ besitzen. Damit dies erfüllt ist, muss der mittlere Anstand der Seitenketten kleiner als der Trägheitsradius der Seitenketten sein <sup>[34]</sup>, damit sich die Seitenketten strecken und nicht geknüllt vorliegen.

Den Trägheitsradius der Seitenketten kann anhand der Formeln 3-9 bis 3-12 berechnet werden:

$$M * [\eta] = \phi * R_G^3 \quad (3-9)$$

$$[\eta] = K * M^\alpha \quad (3-10)$$

$$R_G = \left( \frac{K * M^{\alpha+1}}{3,4 * 10^{24}} \right)^{1/3} = \left( \frac{K * M_1^{\alpha+1}}{3,4 * 10^{24}} \right)^{1/3} * P^{\alpha+1/3} \quad (3-11)$$

Die Werte für K und  $\alpha$  von PMMA in THF wurden von Stickler et al. <sup>[110]</sup> wie folgt bestimmt:

$$\alpha = 0,65$$

$$K = 16,2 * 10^{-3} \text{ ml/g}$$

$$R_G = \left( \frac{16,2 * 10^{-3} * 100,12^{1,65}}{3,4 * 10^{24}} \right)^{1/3} * P^{0,55} = 0,21 \text{ nm} * P^{0,55} \quad (3-12)$$



Für die entsprechenden Polymerisationsgrade der Bürsten erhält man gemäß Gleichung 3-12 folgende Trägheitsradien für die Seitenketten:

Tabelle 3-5 Trägheitsradii der Seitenketten

Pn	R <sub>G</sub> [nm]
50	1,8
30	1,4
10	0,75

Geht man von einer PEG Kettenlänge von 85 nm aus (gestreckt) und 273 Initiatorgruppen pro PEG erhält man 3,2 Initiatorgruppen/nm. Es existiert also ein mittlerer Abstand von 0,31 nm zwischen den Seitenketten. Daher sind in allen Fällen die Bedingungen für die Ausbildung von Polymerbürsten erfüllt.

### 3.3.1 Charakterisierung der Polymerbürsten mittels Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Bei der Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Polyrotaxan-Polymerbürsten mittels GPC mit angeschlossenen Multiwinkel-Lichtstreuendetektor (GPC-MALS) ist eine monomodale Verteilung zu erwarten. In allen Fällen ist aber eine bimodale Verteilung zu beobachten. In Abbildung 3-12 ist eine exemplarische Verteilung dargestellt. Ein Signal bei einem niedrigen Elutionsvolumen von 6,4 ml (kalibriert auf PS mit einem Molekulargewicht entsprechend von  $M=1,0$  MDa) und ein zweites Signal bei einem höheren Elutionsvolumen von 11 ml ( $M=40$  kDa).

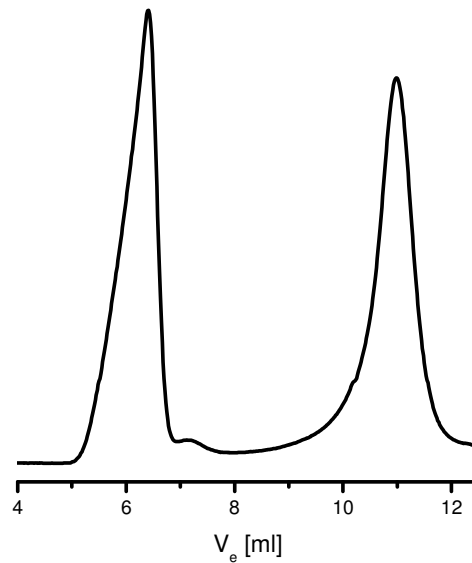


Abbildung 3-12 Molekulargewichtsverteilung von Polyrotaxan Polymerbürste **5a**

Das erste Signal, kann der Polyrotaxan Polymerbürste zugeordnet werden, da das gemessene Molekulargewicht sehr gut mit der theoretisch berechneten Molmasse aus Gleichung 3-13 übereinstimmt (1,75 MDa zu 2,08 MDa) und weitere hochmolekulare Verbindungen aufgrund von Rekombinationsreaktionen ausgeschlossen werden können, da die Polymerisationen nur bis 50 % Monomerumsatz durchgeführt wurden.

$$M_w^{theor.} = N * DS * P_n * 100.1 + 10,350 \quad (3-13)$$

In Abbildung 3-13 ist die Molekulargewichtsverteilung der Polymerbürste **5a**, dem dazugehörigen Makroinitiator **4a** und eines  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymer **9** dargestellt. Das  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymer wurde zuvor aus  $\alpha$ -CD hergestellt und entspricht vom Molekulargewicht in etwa den aufgefädelten  $\alpha$ -CD-PMMA Sternen der Polymerbürsten. Aufgrund der Tatsache, dass der Makroinitiator ein Elutionsvolumen von 10,5 ml aufweist und MMA bei 25°C keine „self-polymerization“ zeigt, kann das Signal bei 11,0 ml nicht von freiem PMMA oder von dem Makroinitiator herrühren. Vergleicht man das zweite Signal aber mit dem, des synthetisierten  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymers, erkennt man diese nahezu identische Elutionsvolumen aufweisen. Daher kann man da-

von ausgehen, dass der zweite Peak von freien  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymeren herührt, welches neben der Polymerbürste vorliegt.

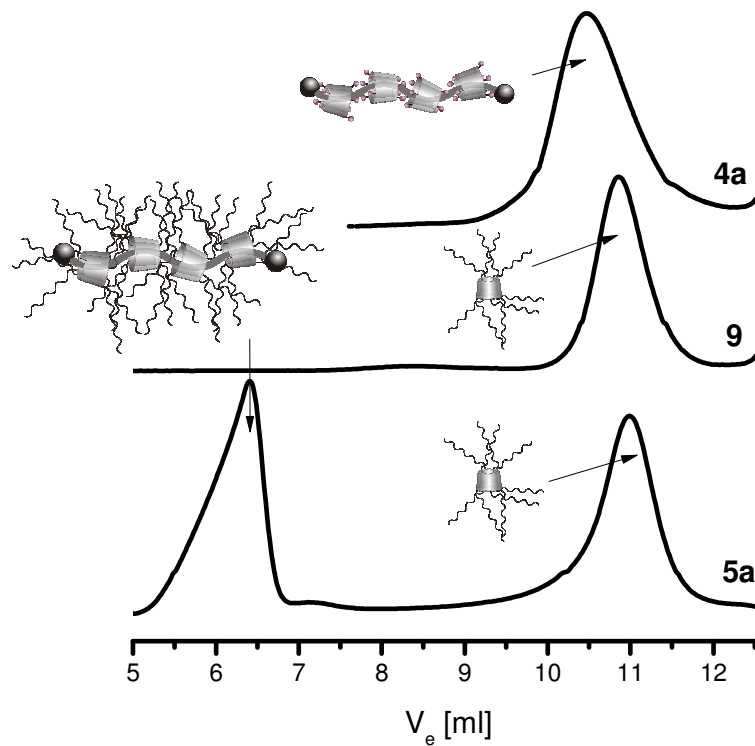


Abbildung 3-13 Molekulargewichtsverteilungen von **4a**, **5a** und **9**

Der Anteil an  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymer beträgt je nach Polymerbürste zwischen 50 - 80 %, obwohl freies  $\alpha$ -CD sorgfältig von den Polyrotaxanen **3a-3d** entfernt wurde, wie in Abbildung 3-7 gezeigt wurde.

Tabelle 3-6 Stopper der Polymerbürsten und deren Anteil an Sternpolymer

Polymerbürste	Stopper	Pn	Anteil Sternpolymer
5a	4-Methoxynaphthol	44	53%
5b	4-Methoxynaphthol	22	80%
5c	4-Methoxynaphthol	10	83%
5d	9-Hydroxymethylantracen	50	77%
5d'	9-Hydroxymethylantracen	26	83%
5d''	9-Hydroxymethylantracen	25	82%

Und auch die entsprechenden Makroinitiatoren wurden von niedermolekularen Verunreinigungen befreit. Da die Größe der Stoppergruppen offensichtlich keinen Einfluss auf den Anteil an freiem  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymer hat (Tabelle 3-6), kann ein Abfädeln der Sterne ausgeschlossen werden. Daher kann lediglich eine Spaltung des PEG Rückgrates das zusätzliche Signal erklären. Eine mögliche Ursache sind die auftretenden Scherkräfte auf der Säule während der GPC Messung. Denn der Zerfall von zylindrischen Polymerbürsten in verschieden große Teile aufgrund von entropischen Effekten wurde bereits von Sheiko et al. <sup>[111]</sup> beschrieben. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Polyrotaxanbürsten und „klassischen“ Polymerbürsten ist jedoch, dass beim Bruch einer kovalenten Bindung die Polyrotaxanbürste vollständig abgebaut wird, da die  $\alpha$ -CD Sternpolymere abfädeln, während die „klassische“ Polymerbürste in zwei große Teile zerbricht. Die in dieser Arbeit gewählten Seitenkettenlängen von 10 – 50 Monomereinheiten haben -wie Tabelle 3-6 zeigt- ebenfalls keinen großen Einfluss auf den Abbau der Polyrotaxanbürste. Im Gegensatz dazu, hat jedoch die Temperatur einen großen Einfluss auf die Stabilität. Abbildung 3-14 zeigt, dass eine Lagerung bei 60°C bzw. 120°C einen signifikanten Anstieg von Sternpolymeren zur Folge hat. Der Anteil steigt von 59 % auf 77 % an. Die geringere Stabilität der Polyrotaxanbürste ist auf den steigenden osmotischen Druck, in Abhängigkeit von der Temperatur, der aufgefädelten Cyclodextrine zurückzuführen, der auf dem PEG Gerüst lastet.

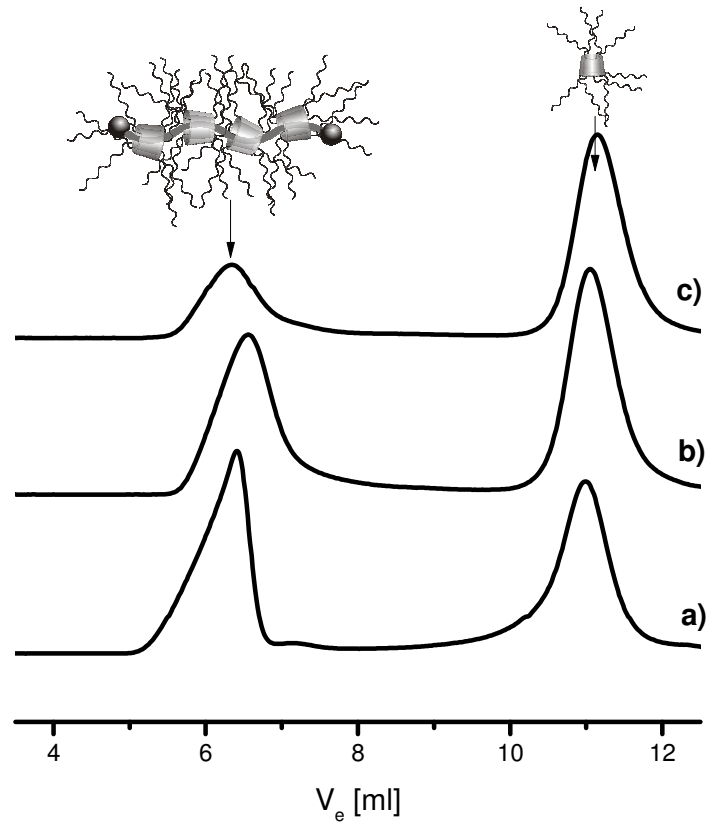


Abbildung 3-14 Molekulargewichtsverteilung von **5a** bei a) RT , b) 60°C und c) 120°C

Aufgrund der Scherbelastung innerhalb der Trennsäule ist die GPC als Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung für Polyrotaxan-Polymerbürsten nur bedingt geeignet. Man kann zwar eindeutig die Polyrotaxan-Polymerbürsten nachweisen, allerdings ist eine Aussage über das Verhältnis von Stern- zu Bürstenpolymer zu Beginn der Messung nicht möglich. Jedoch ist es möglich, unterschiedliche Polyrotaxan-Polymerbürsten miteinander zu vergleichen. Abbildung 3-15 zeigt beispielsweise die Chromatogramme von den Bürsten **5b** und **5c**. **5b** geht von einem höher belegten Polyrotaxan und längeren Seitenketten aus ( $N_{CD}=38$ ,  $P_n=30$ ) als bei **5c** ( $N_{CD}=28$ ,  $P_n=10$ ). Entsprechend früher eluiert **5b** und der dazugehörige  $\alpha$ -CD-Stern im Vergleich zu **5c**.

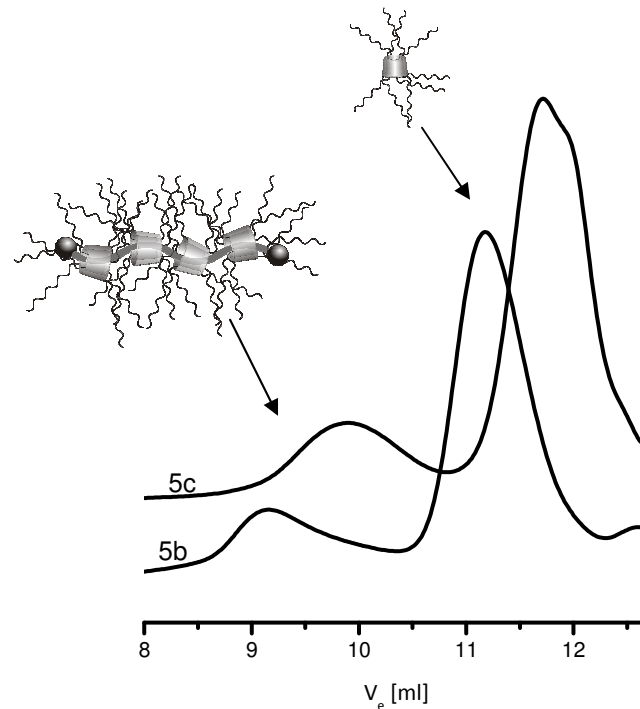


Abbildung 3-15 Vergleich der Molekulargewichtsverteilung von **5b** mit **5c**

### 3.3.2 Charakterisierung mittels Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung

Neben der GPC erlaubt aber auch die Feld-Fluss-Fraktionierung die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung. Hierbei wird das zu untersuchende Polymer nicht über eine stationäre Phase geleitet, wobei hohe Scherkräfte auftreten können, sondern durch einen durchströmten Trennkanal geleitet. Senkrecht zu diesem Strom wird ein Trennfeld angelegt. Am häufigsten wird hierzu ein zweiter Flüssigkeitsstrom eingesetzt. Dem Trennfeld entgegengesetzt ist die Eigendiffusion der Partikel. Deshalb stellen sich im Trennkanal verschiedene Gleichgewichtslagen in Abhängigkeit von der Eigendiffusion ein. Für kleinere Partikel ist diese Gleichgewichtslage im Trennkanal räumlich höher angesiedelt, als für größere Moleküle. Aufgrund des parabolischen Strömungsgeschwindigkeitsprofils werden diese bei richtiger Einstellung entsprechend früher eluiert. Abbildung 3-16 zeigt den schematischen Aufbau und die Trennweise in einer Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierungs (AF4) Anlage.

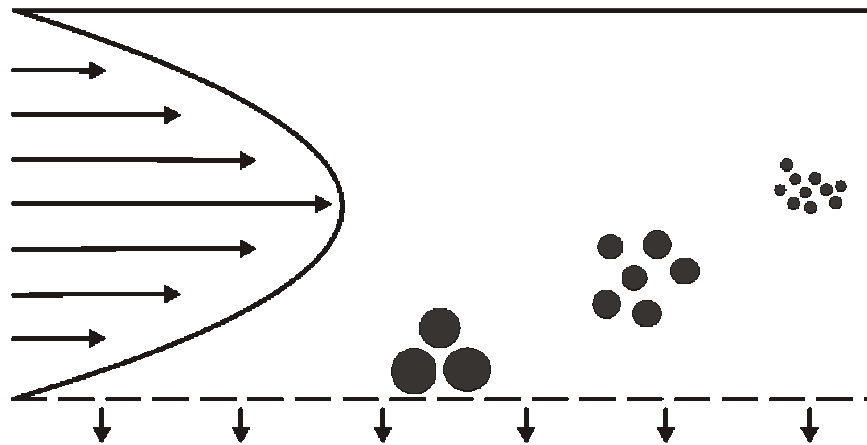
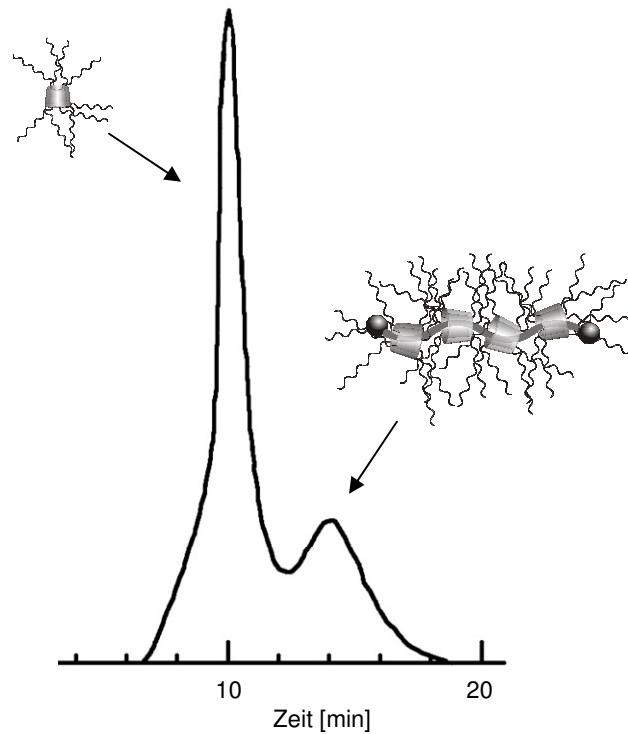


Abbildung 3-16 Skizze des Aufbaus und Trennprinzip einer AF4 Anlage

Hierbei wird das Trennfeld durch den Einsatz einer Membran in der Kanalunterseite erzeugt, durch die das Lösemittel zum Teil abfließen kann und somit einen Cross-Flow erzeugt. Im Gegensatz zur GPC ist bei der AF4 jedoch die Methodenerstellung sehr aufwendig, da der optimale Kanal- und der Cross-Flow für jede neue Probe exakt ermittelt werden muss, um eine hohe Trennleistung zu erzielen.

Die AF4 Messungen, die in Zusammenarbeit mit der Universität von Stellenbosch durchgeführt wurden, brachten jedoch keine neuen Ergebnisse, sondern bestätigte die Daten aus den vorangegangenen GPC Analysen. Abbildung 3-17 zeigt exemplarisch ein AF4 Chromatogramm der Polyrotaxan Polymerbürste **5a**.

Abbildung 3-17 Molekulargewichtsverteilung von **5a** mittels AF4

Es sind abermals die beiden Fraktionen, bestehend aus Bürste und Sternpolymer zu erkennen. Jedoch ist die Trennung der beiden Fraktionen schlechter, als bei der GPC. Auch ist der Anteil der Polymer Bürste deutlich geringer als der des Sternpolymers. Auch nach intensiver Methodenoptimierung war es nicht möglich, die beiden Fraktionen mittels AF4 zu trennen. Um eine gewisse Trennleistung zu erzielen, wie sie in Abbildung 3-16 dargestellt ist, muss der Cross-Flow entsprechend stark gewählt werden. Die führt wahrscheinlich dazu, dass sich die Polymerbürste über die Membran bewegt und zerstört wird, was den hohen Anteil an Sternpolymer erklärt.

Mittels AF4 ist es also auch gelungen, die Polyrotaxan Bürste neben dem Sternpolymer nachzuweisen, jedoch lässt sich nicht das ursprüngliche Verhältnis bestimmen. Hierzu ist eine Methode notwendig, bei der keine bzw. wenig mechanischen Kräfte auf die Probe einwirken.



### 3.3.3 Charakterisierung mittels DOSY $^1\text{H-NMR}$

Daher wurden zur weiteren Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung DOSY  $^1\text{H-NMR}$  (Diffusion Ordered Spectroscopy) Messungen durchgeführt. Diese wurden in Kooperation mit der School of Materials Science and Engineering in Atlanta durchgeführt. Diese Methode hat den Vorteil, dass keine mechanischen Belastungen auf die zu untersuchende Substanz einwirken, da lediglich eine 2 dimensionale NMR Spektren aufgenommen werden. Die „pulse-field-gradient“ NMR oder auch diffusionsaufgelöstes NMR erlaubt die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten  $D$ , von verschiedenen Molekülen innerhalb eines Gemisches, ohne vorangegangene chromatographische Aufreinigung. [91, 112-114]

Abbildung 3-18 zeigt die DOSY  $^1\text{H-NMR}$  Spektren vom Makroinitiator **4b** (links) und der Polyrotaxanbürste **5b** (rechts). Man erkennt deutlich dass der Diffusionskoeffizient  $D$  während der Polymerisation von  $\log D = -10,35$  ( $D = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) auf  $\log D = -10,6$  ( $D = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) sinkt. Im Spektrum des Makroinitiators sind außerdem noch Signale von freiem  $\alpha\text{-CD}$  Initiator bei  $\log D = -9,4$  zu erkennen, die im normalen  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum nicht zu erkennen waren. Auch hier sinkt während der Polymerisation zu Sternpolymeren der Diffusionskoeffizient auf  $\log D = -9,75$ .

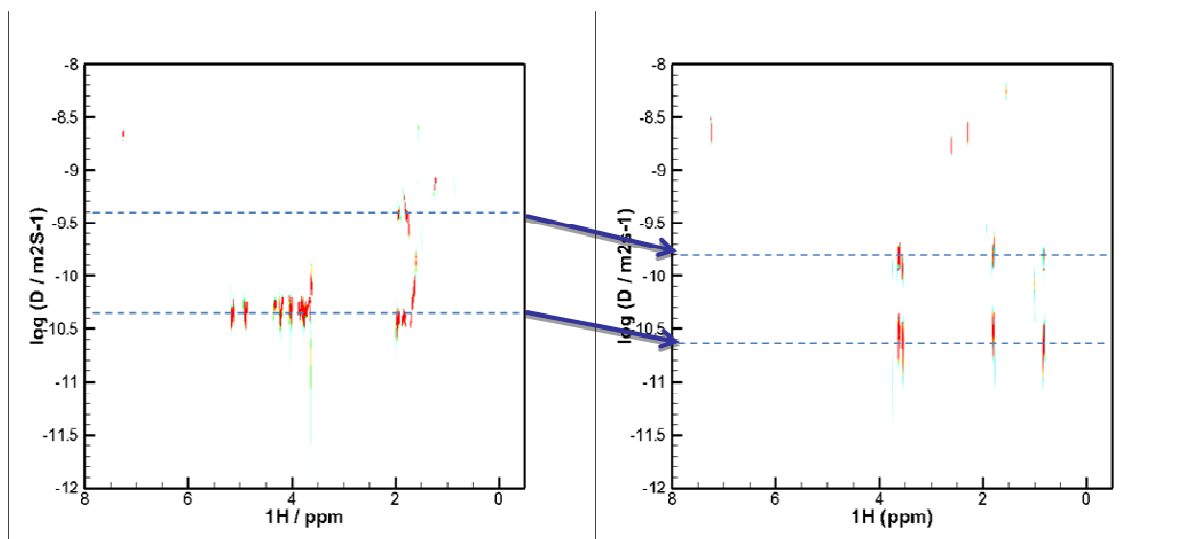


Abbildung 3-18 DOSY Spektren von **4b** und **5b**

Aus der Integration  $^1\text{H}$ NMR Signalen bei 0,8 ppm ( $-\text{CH}_3$  Gruppe des PMMA) kann man das Verhältnis von Polyrotaxanbürste zu Sternpolymer bestimmen. Abbildung 3-19 a) zeigt die Integration des Signals entlang der  $\log D$  Achse.

Hierbei ist der Anteil an Sternpolymer mit 20% deutlich kleiner als bei den vergleichbaren GPC Daten ( $X_{\text{star}} = 80\%$ ) (Abbildung 3-19 b).

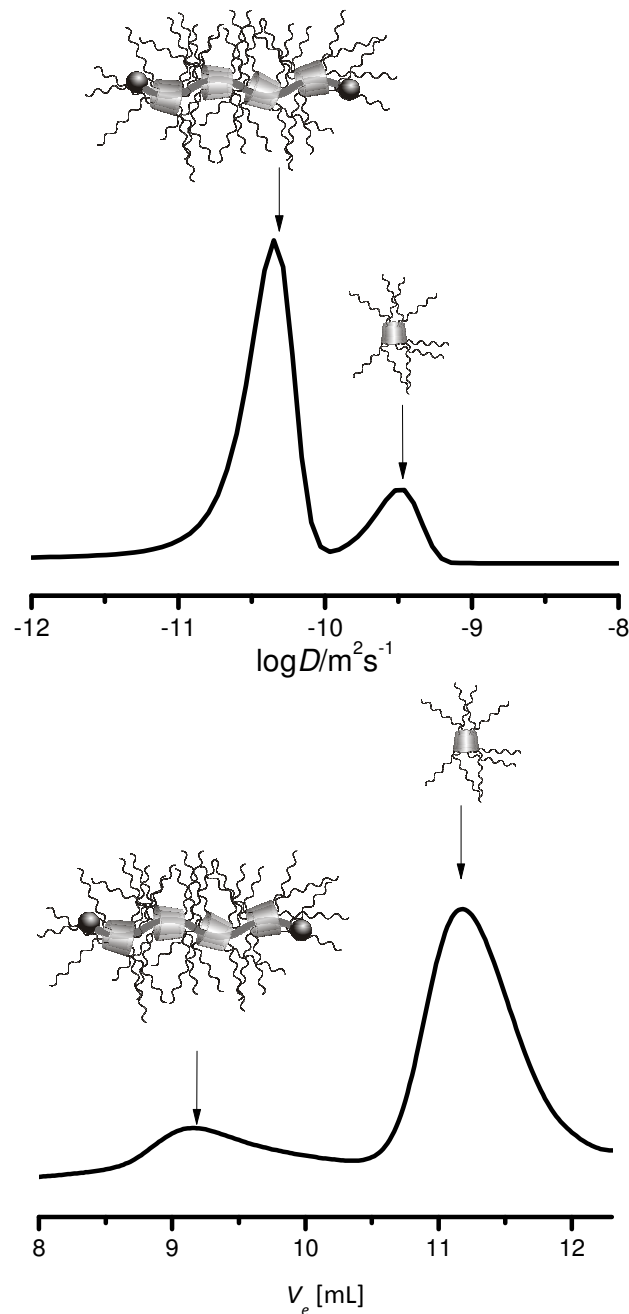


Abbildung 3-19 a) Integration der Bürste **5b** und des Sterns **9** entlang der  $\log D$  Achse; b) Integration der Bürste **5b** und des Sterns **9** entlang des Elutionsvolumen der GPC

Auch bei der Untersuchung unterschiedlich großer Polyrotaxan Bürsten sind diese Ergebnisse reproduzierbar. Auch bei der deutlich kleineren Polyrotaxanbürste **5c** erhält man einen Bürstenanteil von 83 % (Abbildung 3-20).

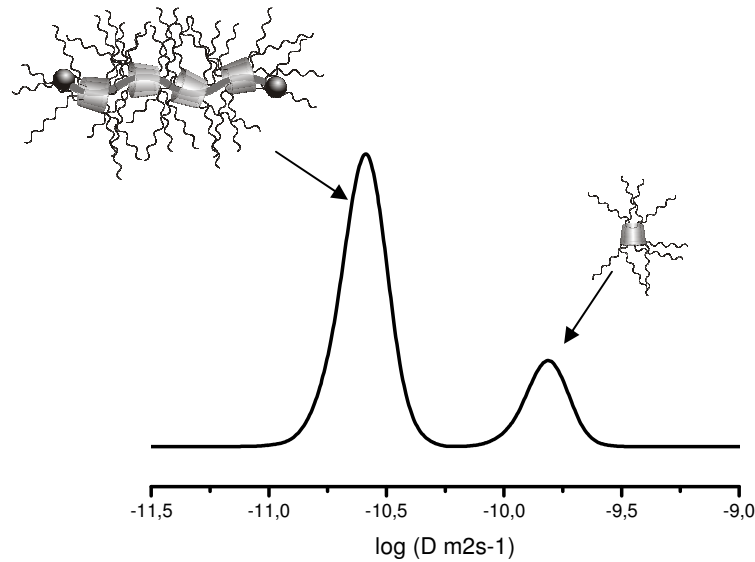


Abbildung 3-20 Integration der Bürste **5c** und des Stern **9** entlang der log D Achse

Im direkten Vergleich der DOSY Spektren der beiden verschieden großen Polyrotaxan Polymerbürsten **5b** und **5c** zeigt sich die Zuverlässigkeit der Methode. Erwartungsgemäß ist der Diffusionskoeffizient der größeren Polymerbürste **5b** kleiner als bei **5c**. Ebenso verhält es sich mit den dazugehörigen Sternpolymeren (Abbildung 3-21). Daraus lässt sich ableiten, dass die ATRP auch für komplexe Systeme eine hohe Kontrolle aufweist, da die verschieden eingestellten Polymerisationsgrade auch in der Realität erzielt wurden. Speziell bei den Sternpolymeren, deren Größe nur von dem Polymerisationsgrad der Seitenketten abhängt, sieht man im DOSY Spektrum den deutlichen Unterschied zwischen 10 und 30 Monomereinheiten.

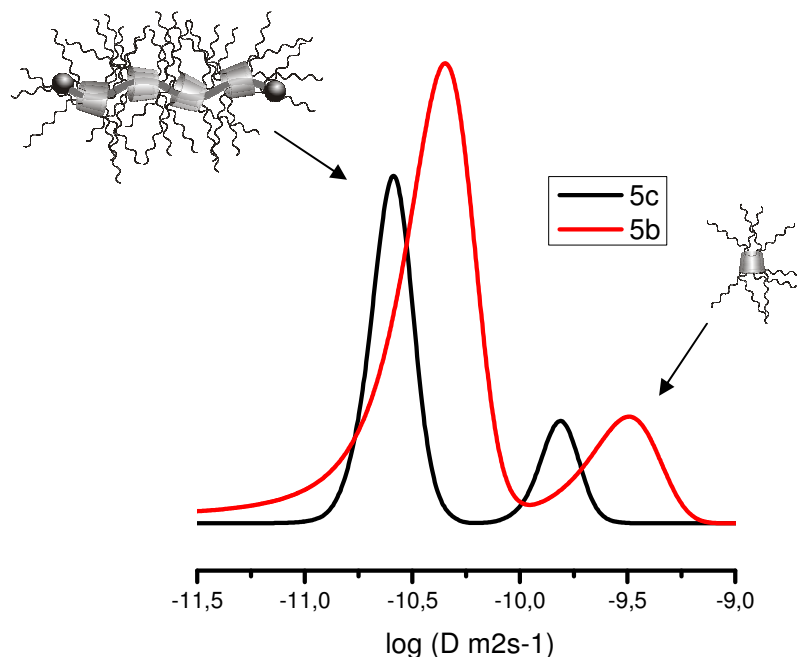


Abbildung 3-21 Vergleich der Polymerbürsten **5b** und **5c** entlang der logD Achse

Anhand der Ergebnisse der DOSY Experimente kann man schlussfolgern, dass die Polyrotaxanbürste zum Großteil auf ihrem Weg durch die GPC Säule -aufgrund der dort auftretenden mechanischen Kräfte- abgebaut wird. Lediglich ein Anteil von ca. 5% Sternpolymer sind auf  $\alpha$ -CD Verunreinigungen im Polyrotaxan zurückzuführen. Der höhere Anteil bei den DOSY Messungen kann man auf die Lager Instabilität bei RT zurückführen, die bei einer Lagerung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  jedoch deutlich länger ist.

Jedoch kann anhand der DOSY Messungen nicht gezeigt werden, ob eine spezielle Bindung, wie z.B. zwischen Stopper und PEG reißt, oder ob der Bindungsbruch zufällig erfolgt. Zur Untersuchung des Bruchverhaltens kann man sich die Eigenschaften des „Stoppers“ zu nutze machen. Da die aromatischen „Stopper“moleküle Fluorophore sind, können sie mittels eines Fluoreszenzdetektors detektiert werden. Somit kann man mit einer Kopplung des Fluoreszenzdetektors mit einem RI Detektor an der GPC die Verteilung der PEG Fragmente, an denen noch ein „Stopper“ gebunden ist, bestimmen. Dazu wurde zunächst ein Fluoreszenzspektrum von Methoxynaphthol in THF aufgenommen, um die zu detektierende Wellenlänge zu bestimmen. Abbildung 3-

22 zeigt, dass das Emmisionsmaximum bei 407 nm liegt, wenn mit einer Wellenlänge von 280 nm eingestrahlt wird.

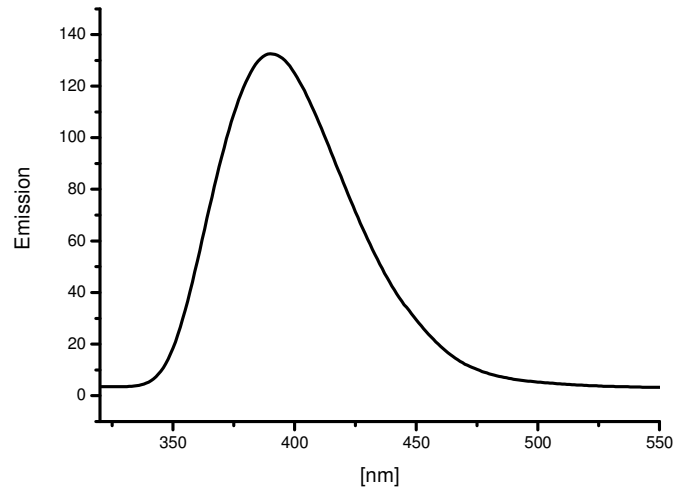


Abbildung 3-22 Fluoreszenzspektrum von Methoxynaphthol in THF

Geht man davon aus, dass die Bindung zum Stopper reißt, müsste man 3 Fluoreszenzsignale erhalten. Im niedermolekularen Bereich für den abgespalteten Stopper, bei ca. 10000 Da für das PEG mit dem verbliebenen Stopper und für die noch intakte Polyrotaxanbürste. Sollte das PEG Rückgrat an einer zufälligen Stelle reißen, müsste man unterschiedliche PEG Bruchstücke von ca. 44 -10000 Da inklusive Stopper nach der GPC finden, was sich in einem breiten Fluoreszenzsignal widerspiegeln würde. Abbildung 3-23 zeigt eine mit RI- und Fluoreszenzdetektor aufgenommene GPC Messung von **5b**. Es ist deutlich das breite Fluoreszenzsignal in dem Molmassenbereich von 100 – 10000 Da und im Bereich der Polyrotaxan Polymerbürste zu erkennen.

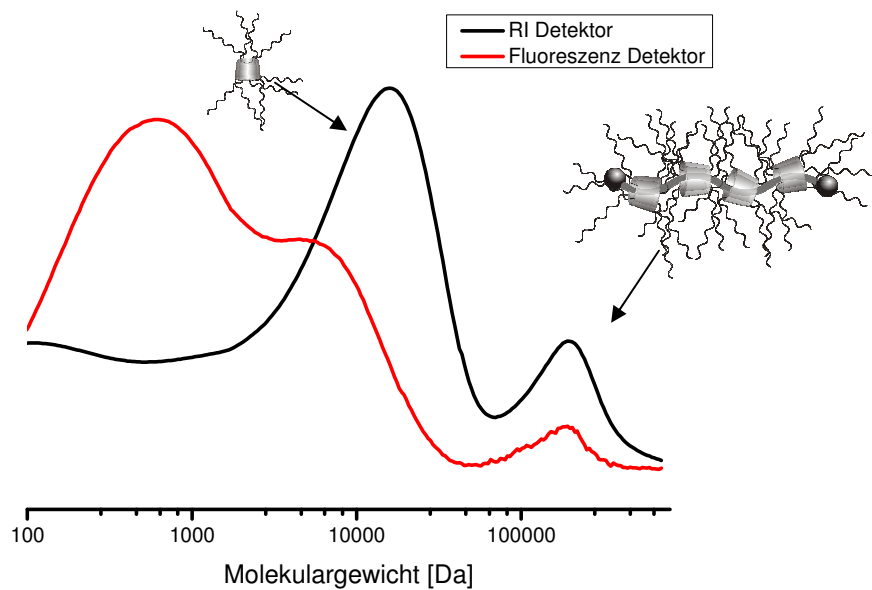


Abbildung 3-23 Molekulargewichtsverteilung von **5b** mittels GPC mit RI und Fluoreszenzdetektor

Das Signal der Polymerbürste ist entsprechend der geringen Konzentration des Stoppers im Molekül deutlich schwächer, als in den PEG Fragmenten. Aufgrund der breiten Verteilung des Fluoreszenzsignals kann also davon ausgegangen werden, dass das PEG Rückgrat an einer zufälligen und nicht an einer definierten Stelle reißt.

### 3.3.4 Charakterisierung mittels Atomic Force Microscopy

Zur Größenbestimmung und Strukturaufklärung von Polymerbürsten hat die AFM einen hohen Beitrag geleistet. Mit ihr ist es möglich, auf geeigneten Oberflächen einzelne Polymerbürsten abzubilden und zu vermessen<sup>[115]</sup>. Daher sollte es auch möglich sein, Polyrotaxan-Polymerbürsten abzubilden. Hierzu wurden Aufnahmen im „tapping mode“ auf hochorientiertem Pyrographit durchgeführt. In Abbildung 3-24 erkennt man die bereits für zylindrische Polymerbürsten bekannte<sup>[116]</sup> „wurmartige“ Struktur der Polyrotaxan Polymerbürsten. Ein einzelnes Molekül hat eine Länge von 125 nm, eine Höhe von 1,5 – 1,7 nm und eine Breite von 25 nm. Die gemessene Länge entspricht in etwa der theoretische Länge einer gestreckten PEG Kette mit PMMA Seitenketten an beiden Enden.

$$L^{\text{theor}} = L_{\text{PEG}} + 2 * L_{\text{PMMA}} = 227 * 3 * 0.125 + P_n * 2 * 2 * 0.125 \text{ nm} = 110 \text{ nm} \quad (3-14)$$

Die gemessene Breite entspricht nahezu perfekt der doppelten Länge der PMMA Seitenketten plus des Durchmessers von  $\alpha$ -CD.

$$W^{\text{theor}} = P_n * 2 * 2 * 0.125 + 1.0 \text{ nm} = 26 \text{ nm} \quad (3-15)$$

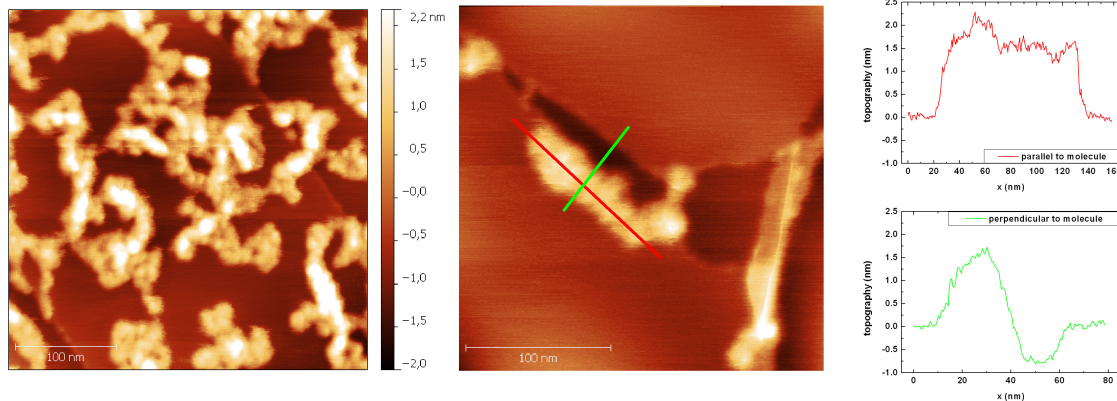


Abbildung 3-24 AFM Aufnahmen (tapping mode) von Polyrotaxan Polymerbürste **5a** auf HOPG

Freie  $\alpha$ -CD Sternpolymere konnten aufgrund ihrer geringen Konzentration und ihrer hohen Mobilität auf HOPG nicht abgebildet werden.

### 3.4 Polyrotaxan Block-Co-Polymerbürsten

Da die ATRP zu den lebenden Polymerisationsarten gehört, ist es möglich, nach dem Verbrauch eines Monomers durch Zugabe eines weiteren Monomers ein Block-Co-Polymer herzustellen. Eine Besonderheit der ATRP im Vergleich zu anderen lebenden Polymerisationen, wie z.B. die anionische Polymerisation, besteht darin, dass auch bereits aufgereinigte und isolierte Polymere weiter polymerisiert werden können, da die aktiven Halogenalkan Endgruppen im Polymer verbleiben, während bei der anionischen Polymerisation die reaktiven Anionen bei der Aufarbeitung neutralisiert werden. Somit ist es möglich, neben Homo-Polymerbürsten auch Polymerbürsten mit Block-Co-Polymer Seitenketten aufzubauen<sup>[54, 117]</sup>. Besonders interessant sind hierbei amphiphile zylindrische Polymerbürsten<sup>[56, 105, 118]</sup>, da sie potentiell als Nano-reaktoren, zur Templatsynthese oder auch zum Wirkstofftransport geeignet sind.

Daher ist es naheliegend, auf Basis der Polyrotaxan-Polymerbürsten ebenfalls amphiphile Polyrotaxan-Block-Co-Polymerbürsten herzustellen. Hierzu wurde von der bereits in dem Kapitel 3-3 charakterisierten Polymerbürste 5b ausgegangen. An den bereits vorhandenen PMMA-Block wird mittels ATRP ein tert-Butylmethacrylat Block anpolymerisiert der anschließend durch Abspalten der tert-Butyl Gruppe zur Polymethacrylsäure umgewandelt wird (Abbildung 3-25 aufgrund der Übersichtlichkeit sind nur 2 Seitenketten der Polyrotaxan Polymerbürste dargestellt). Dadurch erhält man eine amphiphile Polymerbürste mit einem inneren hydrophoben Kern und einer äußeren hydrophilen Schale.

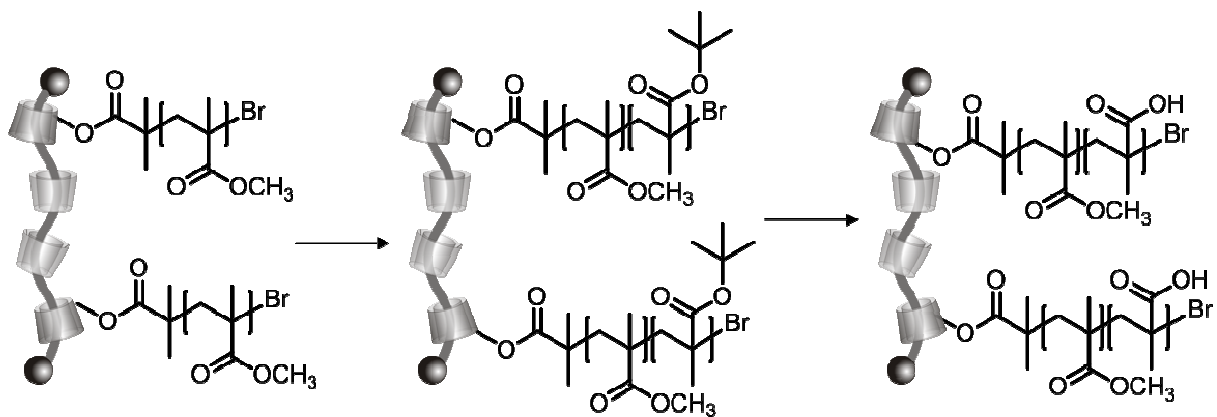


Abbildung 3-25 Schema der Syntheseroute zur Polyrotaxan Block-Co-Polymerbürste (aufgrund der Übersichtlichkeit sind nur 2 Seitenketten der Polyrotaxan Polymerbürste dargestellt)

Das Verhältnis von Block A (PMMA) zu Block B (PtBuMA) wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt. Hierzu wird das Signal der Methoxy Gruppe des PMMA zum Signal der tert-Butyl Gruppe ins Verhältnis gesetzt. Entsprechend Gleichung 3-16 errechnet sich das Verhältnis der beiden Blöcke zueinander.

$$\text{Verhältnis} \frac{\text{PMMA}}{\text{PtBuMA}} = \frac{\int \text{OCH}_3 / 3}{\int \text{tBu} / 9} \quad (3-16)$$

In Abbildung 3-26 ist das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Block-Co-Polymerbürste bestehend aus PMMA und PtBuMA dargestellt. Man erkennt deutlich die Signale der tert-Butylgruppe (PtBuMA) bei 1,42 ppm, der Methoxygruppe (PMMA) bei 3,60 ppm und das gemeinsame Polymerrückgrat bei 1,81-2,06 ppm sowie die Methylgruppen bei



0,85- 1,11 ppm. In diesem Fall ergibt sich nach Gleichung 3-16 ein Verhältnis von PtBuMA zu PMMA von 6:1.

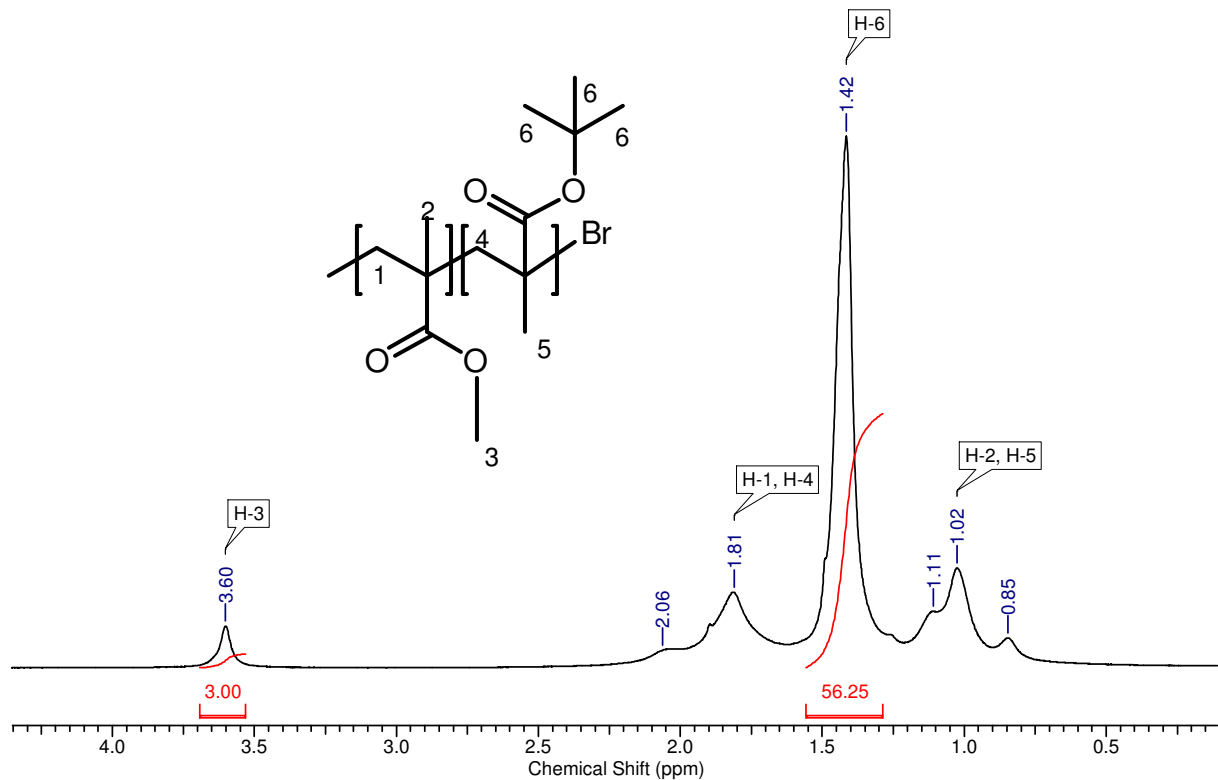


Abbildung 3-26  $^1\text{H-NMR}$  von Block-Co-Polymerbürste **6** in  $\text{CDCl}_3$

Im nächsten Schritt wird das hydrophobe PtBuMA zur hydrophilen Polymethacrylsäure umgesetzt. Hierzu wird die tert-Butyl Gruppe mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan abgespalten. Die erhaltene Substanz ist wie beabsichtigt wasserlöslich. Abbildung 3-27 zeigt, das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum nach der Entschützung in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Signale der tert-Butyl Gruppe bei 1,42 ppm sind nahezu vollständig verschwunden. Lediglich die Signale des Polymer Rückgrates bei 1,5-2,1 ppm, die der Methylgruppen bei 0,8-1,3 ppm und die Methoxygruppe des PMMA bei 3,1 ppm sind noch zu erkennen. Vergleicht man nun die Größe der Polymerblöcke miteinander, erhält man ein Verhältnis von 9:1 statt 6:1 vor der Entschützung. Eine Erklärung dafür ist, dass der innenliegende PMMA Block, bei einem amphiphilen Blockcopolymer aufgrund von Micellenbil-

ung abgeschirmt wird, und deshalb ein schwächeres Signal im  $^1\text{H-NMR}$  zeigt.

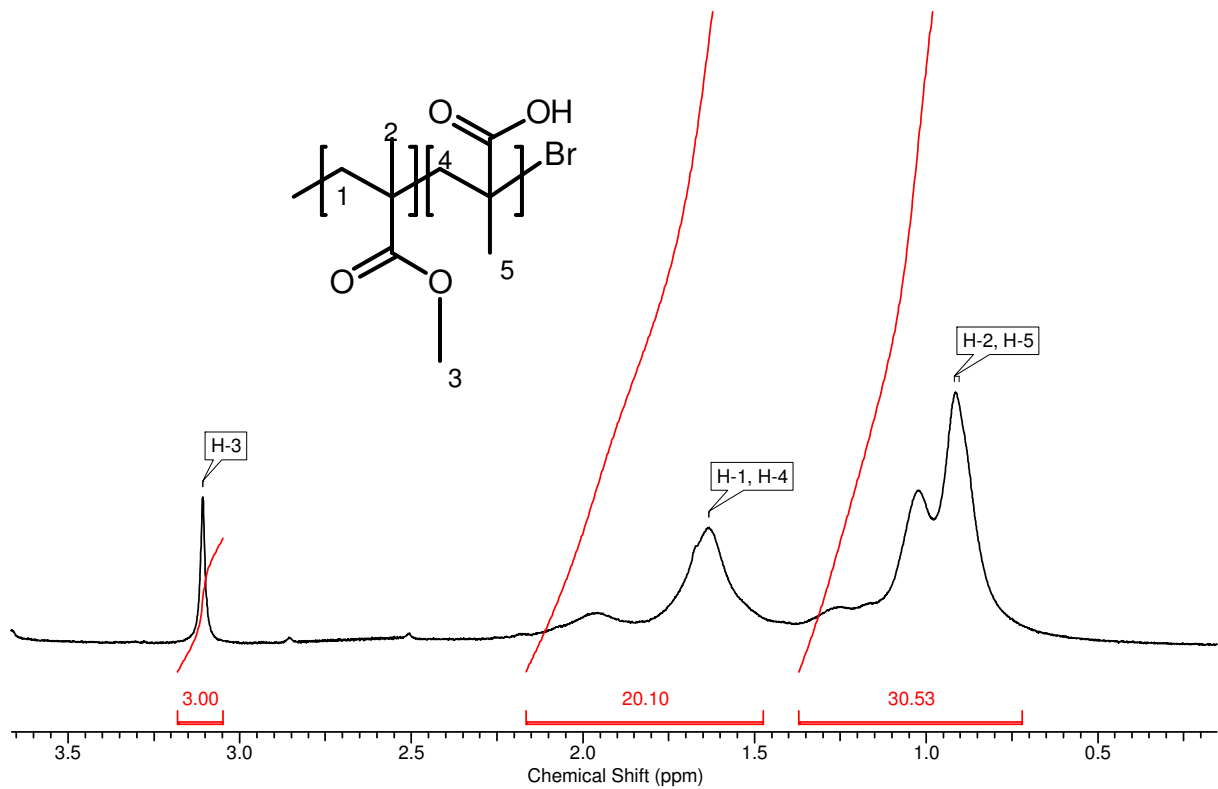


Abbildung 3-27  $^1\text{H-NMR}$  von Block-Co-Polymerbürste **7** in  $\text{D}_2\text{O}$

Untersucht man die Substanz in  $\text{DMSO-d}_6$  statt  $\text{D}_2\text{O}$  erhält man ein Verhältnis von 8:1, zusätzlich sind jedoch die OH-Signale der Carbonsäuregruppe der PMAS bei 12,5 ppm gut zu erkennen (Abbildung 3-28).

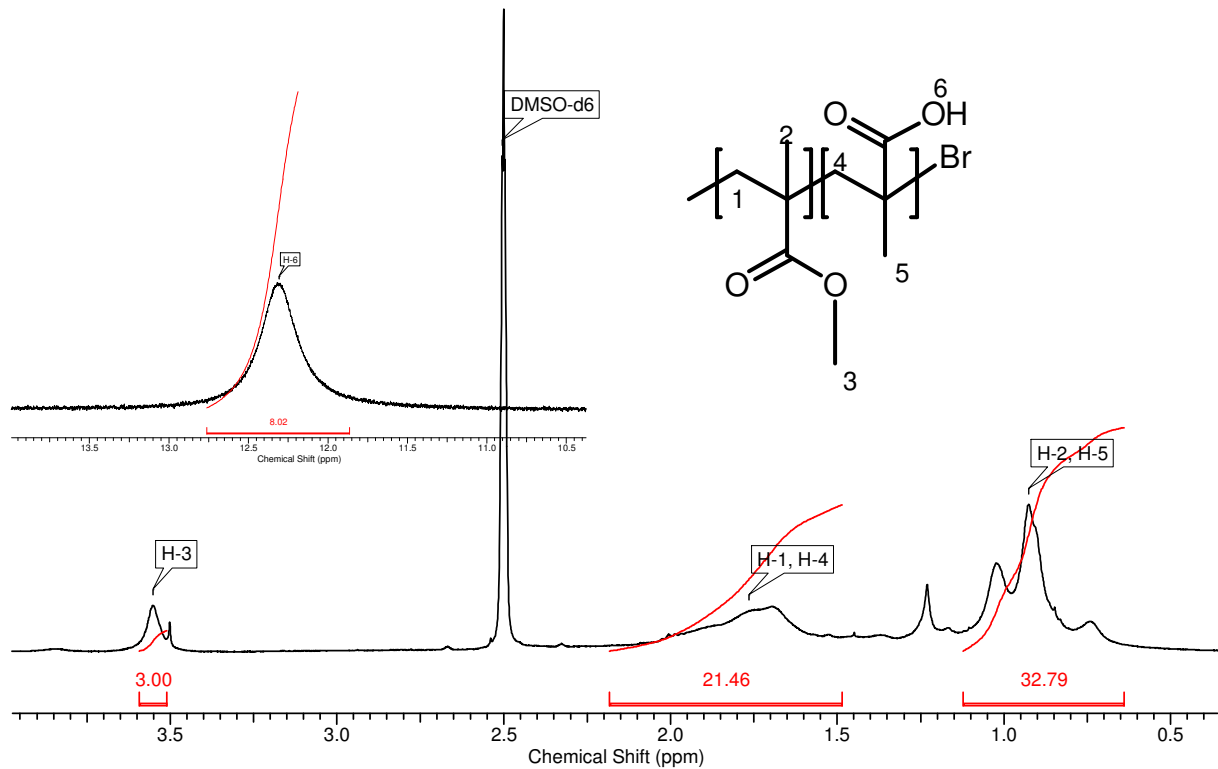


Abbildung 3-28  $^1\text{H-NMR}$  von Block-Co-Polymerbürste **7** in  $\text{DMSO-d}_6$

Eine Charakterisierung der Polyrotaxan-Block-Co-Polymerbürsten mittels GPC war leider nicht möglich, da aus den bereits in Kapitel 3.3.1 genannten Problemen nur Bruchstücke der Polymerbürste zu detektieren waren. Denn aufgrund der deutlich gestiegenen Molekülmasse sind die Block-Co-Polymerbürsten noch anfälliger gegenüber mechanischen Beanspruchungen. Lediglich eine Untersuchung mittels DOSY NMR oder AFM kann Auskunft über die eigentliche Struktur geben. Diese waren jedoch aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchzuführen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, verschiedene neue Polyrotaxane mit herzustellen und zu charakterisieren. So konnten Methoxynaphthol und 9-Hydroxymethylantracen als neue Stoppergruppen zur Polyrotaxansynthese etabliert werden. Hierbei konnten ähnliche oder bessere Belegungsgrade mit  $\alpha$ -CD erzielt werden, als sie bisher in der Literatur bekannt waren. Ebenso war die Synthese der Polyrotaxan Makroinitiatoren für die ATRP mit 2-Bib in DMAc mit LiCl erfolgreich, auch wenn aufgrund der sterischen Hinderung nur niedrigere Substitutionsgrade als bei freiem  $\alpha$ -CD erzielt werden konnten. Jedoch war die Initiatordichte bei einem DS von ca. 44% ausreichend hoch, um entsprechende Polymerbürsten zu synthetisieren.

Ausgehend von diesen konnten erstmals zylindrische Polyrotaxan Polymerbürsten mittels Kupfer katalysierter ATRP in DMSO bei RT mit MMA hergestellt und auch nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den bisher veröffentlichten Ergebnissen ähnlicher Systeme, konnte in dieser Arbeit, sowohl die Existenz, als auch die Struktur der Polyrotaxan Polymerbürsten, mittels GPC, AF4, DOSY und AFM Messungen nachgewiesen werden. Das „niedermolekulare“ Nebenprodukt der Polyrotaxan Polymerbürste konnte eindeutig als  $\alpha$ -CD-PMMA Sternpolymer identifiziert werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Sternpolymer aufgrund mechanischer oder thermischer Belastung unter Zerstörung der Polymerbürste freigesetzt wird. Mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen in Kombination mit GPC wurde gezeigt, dass das PEG Rückgrat zufällig reißt und es keine spezielle Schwachstelle im System vorhanden ist.

Die Tauglichkeit der DOSY Analyse für Polymerbürsten wurde anhand des Vergleiches von unterschiedlichen Polymerbürsten gezeigt. Die Ergebnisse der DOSY Messungen zeigten darüber hinaus, dass die Polyrotaxan Polymerbürsten weitestgehend stabil sind und auch nach der Synthese isoliert werden können. Dies wurde auch von den AFM Aufnahmen bestätigt, die keine Sternpolymer zeigt, sondern nur Polymerbürsten. Ebenso konnte die theoretische „wurmartige“ Struktur ähnlich zu klassischen Polymerbürsten gezeigt werden.

Darüber hinaus konnten amphiphile Block-Co-Polymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen hergestellt werden. Hierzu wurde als innerer hydrophober Block PMMA und als äußerer hydrophiler Block PMAS gewählt. Diese konnten jedoch nur mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden. Eine nähere Charakterisierung der Block-Co-Polymerbürsten mittels DOSY und AFM steht jedoch noch aus.

Hierbei lohnt sich jedoch eine weiterführende Arbeit, denn anders als „klassische amphiphile Polymerbürsten“, die hauptsächlich als Nanoreaktoren oder zur Templatsynthese verwendet werden, bieten die hier vorgestellten Polymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen, aufgrund der Möglichkeit der Freisetzung der Cyclodextrine durch einen mechanischen oder thermischen Impuls neue Verwendungsmöglichkeiten als Wirkstofftransporter oder als selbstheilende Materialien.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Materialien

Das Polyethylenglykol mit der molaren Masse von 10000 g/mol wurde von den Firmen Fluka bezogen und vor der Verwendung durch Destillation mit Toluol als Schleppmittel getrocknet.  $\alpha$ -Cyclodextrin wurden bei der Firma Wacker-Chemie in Pharmaqualität erworben und bei 90°C im Vakuum getrocknet. Die Feinchemikalien (PMDETA, HMTETA, CuBr anhydrous.) wurden mindestens in Reinheiten > 97% und, wenn nichts anderes beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Sie wurden alle von den Firmen Sigma Aldrich, Fluka oder Acros Organics bezogen. Das Methylmethacrylat und tert-Butyl Methacrylat wurde von der Firma Fluka erworben und vor der Polymerisation zur Entfernung der Inhibitoren zuerst über neutralem Aluminiumoxid abfiltriert und anschließend über Calciumhydrid getrocknet und bei 60°C abdestilliert. Alle übrigen Chemikalien wurden vom Zentralen Chemikalienlager der UdS bezogen. Kupfer(I)bromid (CuBr 98%) wurde zur Abtrennung von CuBr<sub>2</sub> über Nacht in Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mehrfach mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter Hochvakuum bei Raumtemperatur wurde CuBr unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Schlenkkolben aufbewahrt. Alle flüssigen Komponenten der Polymerisationen (MMA, tBuMA, DMSO, 1,2-Dichlorbenzol) wurden zuvor entgast, indem sie 3-mal mit flüssigen N<sub>2</sub> eingefroren wurden und sie anschließend im HV auftauen ließ. Die Reaktionen wurden fast alle unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Lediglich die Polymerisationen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

## 5.2 Methoden und Geräte

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Magnet System 400 MHz Ultra shield plus ( $^1\text{H}$ : 400.00 MHz) oder Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.27 MHz) der Firma Bruker BioSpin bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Als interner Standard dienten jeweils die Resonanzen von DMSO- $\text{d}_6$  oder  $\text{CDCl}_3$  die zur Messung verwendet wurde. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde die Software ACD 7.0 bzw. ACD 10.0 der Firma Advanced Chemistry Development Inc. herangezogen.

Die Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) wurde bei 22°C in 5mm NMR Tubes mit einem Bruker AMX 400 durchgeführt. Alle DOSY Spektren wurden mit einer BPP-LED Sequenz aufgenommen. Für die BPP-LED Sequenz betrug der Gradient 5 ms ( $\delta$ ) und die Diffusionszeit betrug 500 ms. Die Verzögerung zwischen den einzelnen Scans betrug 10 s bei 16 Scans pro Messung.

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde zur Untersuchung der Molmassen der Polymere herangezogen. Es wurde hierzu eine SDV Säule der Firma PSS mit einer Partikelgröße von  $10^5 \text{ \AA}$  gewählt (Trennbereich 1.000-1.000000 Da). Zur Detektion wurde ein RI-Detektor, eine Multiwinkel Lichtstreu Detektor und eine Fluoreszenz Detektor verwendet. Der Fluss wurde mit einer HPLC-Pumpe 1515 Isocratic HPLC Pump der Firma Waters auf  $1 \text{ ml min}^{-1}$  (THF) festgelegt. Die Molmassen wurden relativ zu Polystyrolstandards ( $M_n$  1620 Da – 1090 kDa, PDI = 1,04 – 1,06) und aus dem Lichtstreuungssignal gemäß der Zimm Gleichung von dem Programm WinGPC Unity, Build 5403 berechnet ( $\delta n/\delta c = 0,87$  für PMMA in THF).

Die Atomic Force Microscopy wurde auf einem Agilent 5500 AFM an Luft durchgeführt. Eine Lösung der Polymerbürsten in Aceton ( $100 \mu\text{g/ml}$  bzw.  $10 \mu\text{g/ml}$ ) wurde auf eine gereinigte HOPG Fläche aufgetragen und im Argonstrom getrocknet. Die Aufnahmen erfolgten im Tapping Mode mit einem Nanosensor PPP-NCLR Cantilever.

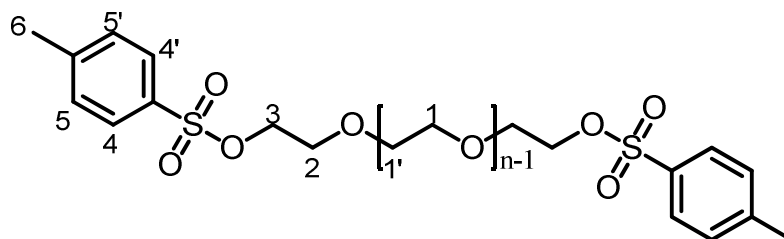
Die asymmetrische Feld Fluß Fraktionierung wurde auf einem AF4-Instrument der Firma Postnova Analytics (Landsberg/Germany) mit angeschlossenem Multiwinkel

Lichtstreu- (Dawn Heleos, Wyatt Technology, Santa Barbara, USA) und RI-Detektor (PN 3140, Postnova Analytics, Landsberg/Germany) durchgeführt.



### 5.3 Präparativer Teil

#### 5.3.1 Bistosyl-Polyethylenglykol PEG-Ts<sub>2</sub> (1)

Abbildung 5-1 PEG-Ts<sub>2</sub>

10 g Polyethylenglykol<sub>10k</sub> (1 mmol) werden unter N<sub>2</sub> in 20 ml Dichlormethan gelöst und 10 Minuten gerührt. Unter Eiskühlung werden 0,67 ml (8,34 mmol) Pyridin und 1,08 g (5,66 mmol) Tosylchlorid zugegeben. Die Lösung wird innerhalb von 3 h auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer auf ca. 10 ml eingengt und in 100 ml Diethylether eingetroppt. Der weiße Niederschlag wird filtriert und 2-mal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und erneut in 100 ml Diethylether getropft, filtriert, 2-mal 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9,51 g (0,92 mmol, 92 %)

**DS:** 93 %

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ/ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 2,41 H-6 (s, 6H); 3,31 H<sub>2</sub>O; 3,50 H-1/1' (bs, 905H); 4,10-4,12 H-3 (m, 4H); 7,47-7,49 H-4/4' (d, 4H); 7,77-7,79 H-5/5' (d, 4H)

### 5.3.2 Bistosyl-Polyethylenglykol-Pseudopolyrotaxan (2)

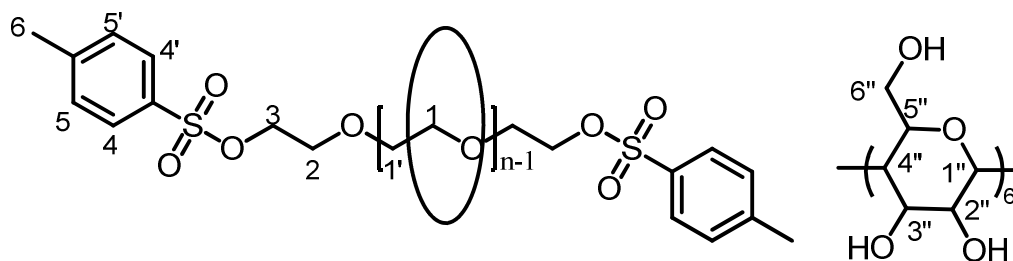


Abbildung 5-2 Bistosyl-Polyethylenglykol-Pseudopolyrotaxan

5 g (0,48 mmol) Bistosyl-Polyethylenglykol werden in 40 ml Wasser, 55 g (56,54 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin in 390 ml Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und 24 h stehen gelassen. Nach ca. 15 min setzt eine Trübung ein. Die entstandene Suspension wird anschließend gefriergetrocknet. Das überschüssige  $\alpha$ -Cyclodextrin wird an dieser Stelle nicht entfernt. Deshalb wurde keine Ausbeute bestimmt und keine NMR-Analyse durchgeführt.

### 5.3.3 Bisnaphthyl-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3e)

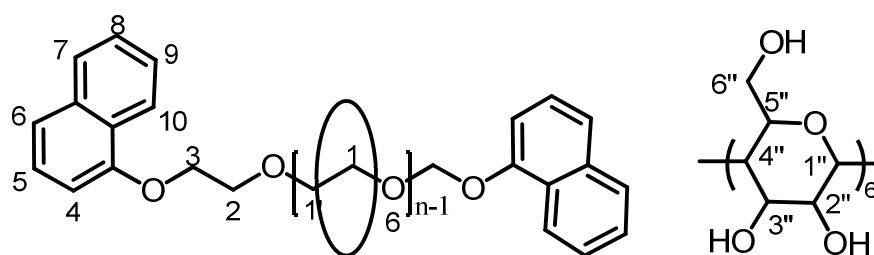


Abbildung 5-3 Bisnaphthyl-Polyethylenglykol-Polyrotaxan

7,7 g (53,41 mmol) 1-Naphthol werden unter  $N_2$  in 60 ml DMF gelöst und zu 2,4 g (100 mmol) NaH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 min gerührt und anschließend 10 g des Pseudopolyrotaxan (2) zugegeben und über Nacht gerührt. Das Polyrotaxan wird anschließend in 250 ml Methanol gefällt, filtriert und 2-mal mit 80 ml Methanol gewaschen. Der Rückstand wird in 50 ml DMSO aufgenommen und erneut in Methanol gefällt, filtriert und gewaschen, in DMSO aufgenommen und in 250 ml Was-

ser gefällt. Der Rückstand wird in der Zentrifuge vom Wasser getrennt und bei 110 °C am HV getrocknet.

**Ausbeute:** 1,92 g (47 % bezogen auf PEG)

**Belegungsgrad:** 36% 38 CD/PEG

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 3,27-3,76 H-2'' H-4'' H-5'' H-6'' H-3'' (m, 6H); 3,31 H<sub>2</sub>O; 3,50 H-1/1' (bs, 905H); 4,41 OH an C-6'' (bs, 1H); 4,78 H-1'' (bs, 1H); 5,48 OH an C-3'' (bs, 1H); 5,62 OH an C-2'' (bs, 1H)

Anmerkung: Die Integration für die Signale der Glycopyranoseeinheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin konnte nicht durchgeführt werden. Die Signale der Glycopyranoseeinheit überschneiden sich mit den Signalen von H-1/1'.

#### 5.3.4 Bis(methoxynaphthyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3a-3c)

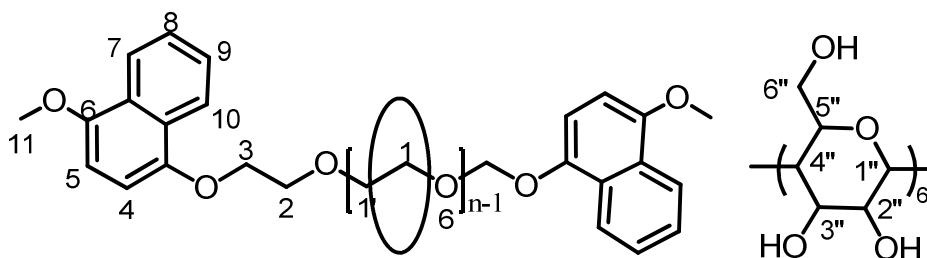


Abbildung 5-4 Bis(methoxynaphthyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan

2,01 g (11,54 mmol) 4-Methoxynaphthol werden unter N<sub>2</sub> in 20 ml DMF gelöst und zu 1,21 g (30,25 mmol) NaH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 min gerührt und anschließend 5 g des Pseudopolyrotaxan zugegeben und über Nacht gerührt. Das Polyrotaxan wird anschließend in 150 ml Methanol gefällt, filtriert und 2-mal mit 40 ml Methanol gewaschen. Der Rückstand wird in 25 ml DMSO aufgenommen und erneut in Methanol gefällt, filtriert und gewaschen, in DMSO aufgenommen und in 150 ml Wasser gefällt. Der Rückstand wird in der Zentrifuge vom Wasser getrennt und bei im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 850 mg (43 % bezogen auf PEG)

**Belegungsgrad:** 36 % (38 CD/PEG)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 3,27-3,77 H-2'' H-3'' H-4'' H-5'' H-6'' (m); 3,31 H<sub>2</sub>O; 3,50 H-1/1' (bs, 905H); 3,92 H-11(s, 6H); 4,41 OH an C-6'' (bs, 216H); 4,79 H-1'' (bs, 216H); 5,48 OH an C-3'' (bs, 216H); 5,62 OH an C-2'' (bs, 216H); 6,83 H-4 H-5(m, 4H); 7,53 H-8 H-9 (m, 4H); 8,10 H-7 H-10 (m, 4H)

Anmerkung: Die Integration für die Signale der Glycopyranoseeinheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin konnte nicht durchgeführt werden. Die Signale der Glycopyranoseeinheit überschneiden sich mit den Signalen von H-1/1'.

### 5.3.5 Bis(9-hydroxymethylantracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3d)

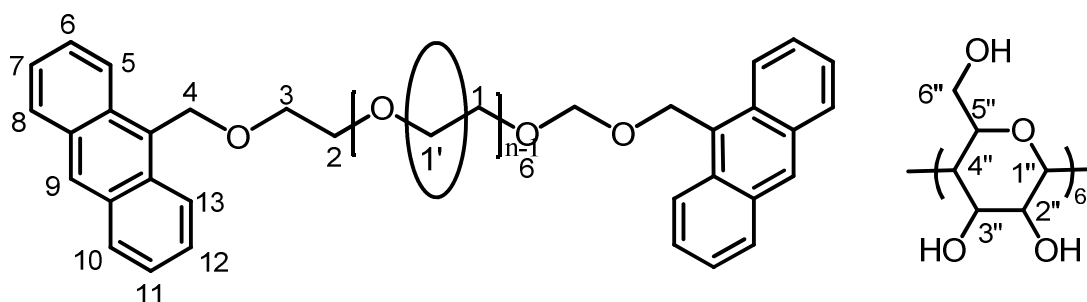


Abbildung 5-5 Bis(9-hydroxymethylantracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan

2,50 g (12 mmol) 9-Hydroxymethylantracen werden unter N<sub>2</sub> in 20 ml DMF gelöst und zu 1,21 g (30,25 mmol) NaH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 min gerührt und anschließend 5 g des Pseudopolyrotaxan zugegeben und über Nacht gerührt. Das Polyrotaxan wird anschließend in 150 ml Methanol gefällt, filtriert und 2-mal mit 40 ml Methanol gewaschen. Der Rückstand wird in 25 ml DMSO aufgenommen und erneut in Methanol gefällt, filtriert und gewaschen, in DMSO aufgenommen und in 150 ml Wasser gefällt. Der Rückstand wird in der Zentrifuge vom Wasser getrennt und bei im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 710 mg (36 % bezogen auf PEG)

**Belegungsgrad:** 37 % (39 CD/PEG)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 3,27-3,77 H-2'' H-3'' H-4'' H-5'' H-6'' (m); 3,33 H<sub>2</sub>O; 3,50 H-1/1' (bs, 905H); 4,45 OH an C-6'' (bs, 236H); 4,79 H-1'' (bs, 231H); 5,48 OH an C-3'' (bs, 234H); 5,62 OH an C-2'' (bs, 236H); 7,5-7,56 H-6 H-7 H-11 H-12 (m, 4H); 8,09 H-5 H-13 (m, 2H); 8,45-8,58 H-8 H-9 H-10 (m, 3H)

Anmerkung: Die Integration für die Signale der Glycopyranoseeinheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin konnte nicht durchgeführt werden. Die Signale der Glycopyranoseeinheit überschneiden sich mit den Signalen von H-1/1'.

### 5.3.6 Bis(dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan (3f)

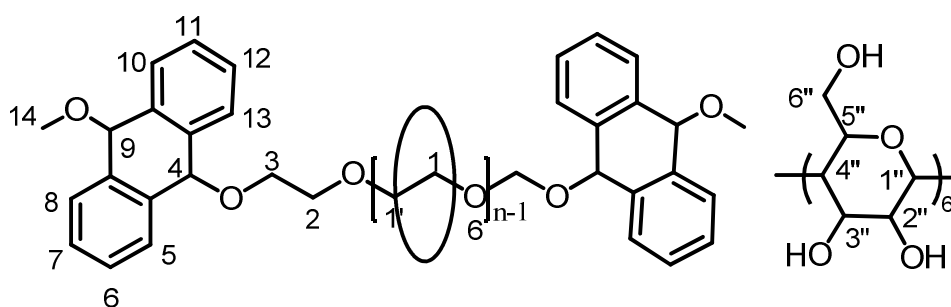


Abbildung 5-6 Bis(dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracenyl)-Polyethylenglykol-Polyrotaxan

2,70 g (11,93 mmol) Dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracen werden unter N<sub>2</sub> in 20 ml DMF gelöst und zu 1,21 g (30,25 mmol) NaH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 min gerührt und anschließend 5 g des Pseudopolyrotaxan zugegeben und über Nacht gerührt. Das Polyrotaxan wird anschließend in 150 ml Methanol gefällt, filtriert und 2-mal mit 40 ml Methanol gewaschen. Der Rückstand wird in 25 ml DMSO aufgenommen und erneut in Methanol gefällt, filtriert und gewaschen, in DMSO aufgenommen und in 150 ml Wasser gefällt. Der Rückstand wird in der Zentrifuge vom Wasser getrennt und bei im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 98 mg (5 % bezogen auf PEG)

**Belegungsgrad:** 21 % (22 CD/PEG)

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  (DMSO- $d_6$ ) = 3,27-3,77 H-2'' H-3'' H-4'' H-5'' H-6'' (m); 3,33 H<sub>2</sub>O; 3,50 H-1/1' (bs, 905H); 4,45 OH an C-6'' (bs, 132H); 4,79 H-1'' (bs, 139H); 5,48 OH an C-3'' (bs, 131H); 5,62 OH an C-2'' (bs, 133H); 7,08-8,01 H-5 H-6 H-7 H-8 H-10 H-11 H-12 H-13(m, 8H);

Anmerkung: Die Integration für die Signale der Glycopyranoseeinheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin konnte nicht durchgeführt werden. Die Signale der Glycopyranoseeinheit überschneiden sich mit den Signalen von H-1/1'.

### 5.3.7 Polyethylenglycol-(bismethoxynaphthyl)-rotaxa-(2-bromiso-butyryl)- $\alpha$ -Cyclodextrin (4a-4d)

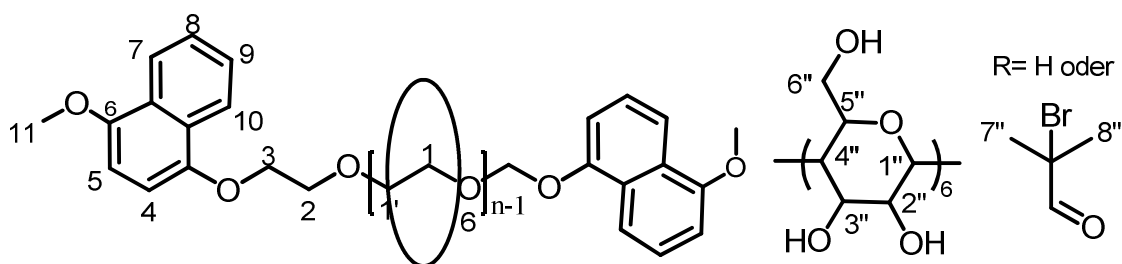


Abbildung 5-7 Polyethylenglycol-(bismethoxynaphthyl)-rotaxa-(2-bromiso-butyryl)- $\alpha$ -Cyclodextrin

1,70 g (40,01 mmol) LiCl werden bei 60 °C unter N<sub>2</sub> in 20 ml DMAc gelöst. Während des Abkühlens auf RT löst man 0,5 g (0,7 mmol  $\alpha$ CD OH Gruppen) Polyrotaxan (3a) und eine Spatelspitze Dimethylaminopyridin darin und gibt 9 g (112 mmol) Pyridin hinzu. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und anschließend tropft man 4,83 g (21 mmol) Bromisobuttersäurebromid langsam zu. Dabei färbt sich die Lösung zunächst gelb und wird später dunkelorange. Rühren der Lösung für 16 h bei RT. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Et<sub>2</sub>O ausgefällt, in Aceton wieder gelöst und 3-mal in Methanol ausgefällt. Der Rückstand wird abfiltriert und im HV getrocknet. Man erhält ein braunes Pulver.

<b>Ausbeute:</b>	480 mg (49 %)
<b>DS:</b>	44 % (8/ $\alpha$ CD)
<b>M<sub>w</sub>:</b>	125 kDa
<b><sup>1</sup>H-NMR:</b>	$\delta$ /ppm (DMSO-d <sub>6</sub> ) = 1,75-1,90 H-7''/8'' (bs, 48H); 3,50 H-1/1' (bs); 3,61 – 4,45 H-2'' H-4'' H-5'' H-6'' H-3'' (bs, 41H); 5,09 H-1'' (bs, 6H); ); 6,44 H-4 H-5(m); 7,15 H-8 H-9 (m); 7,95 H-7 H-10 (m)

Die Makroinitiatoren 4b-4d werden analog zu 4a hergestellt.

### 5.3.8 Polymerbürsten mittels ATRP (5a-5d'')

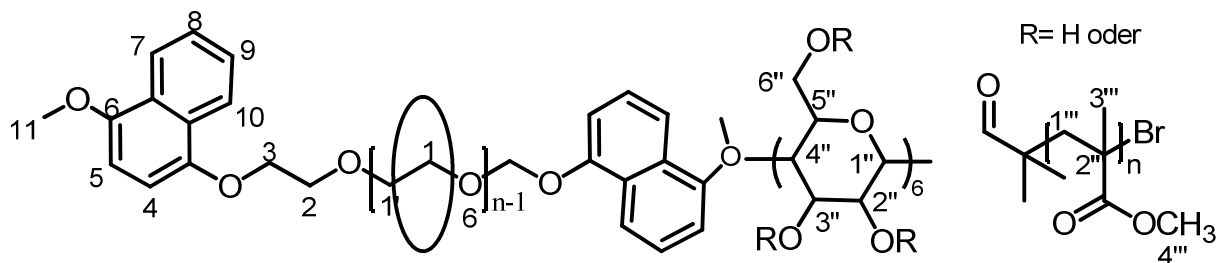


Abbildung 5-8 Polyrotaxan Polymerbürste

#### Allgemeine Vorschrift ATRP:

Zu einer Lösung des Makroinitiators (1 äq. Initiator Gruppen) in DMSO<sub>abs</sub> werden 0,5 äq. CuBr, 0,5 äq. CuBr<sub>2</sub> und 1 äq. HMTETA unter Argon Atmosphäre hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird 3-mal mittels einfrieren und evakuieren entgast. Durch die Zugabe von 100 äq. Entgastem Monomer wird die Polymerisation gestartet. Nach x Minuten (siehe Tabelle 5-1) wird die Polymerisation durch Belüften gestoppt. Das verbleibende Monomer wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird gefriergetrocknet, um das DMSO zu entfernen. Der grüne Rückstand wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit wässriger EDTA Lösung 3-mal gewaschen. Das Lösemittel wird bei vermindertem Druck entfernt und die Polymerbürste als weißes Pulver erhalten.

Tabelle 5-1 Übersicht hergestellter Polymerbürsten

Nr.	Anzahl $\alpha$ CD	DS	Zeit [min]	Mw	Stopper
5a	49	8	180	1,75	Methoxynaphthyl
5b	38	8	115	1,00	Methoxynaphthyl
5c	28	7	35	0,26	Methoxynaphthyl
5d	39	7	194	1,93	Hydroxymethylanthracen
5d'	39	7	116	1,62	Hydroxymethylanthracen
5d''	39	7	75	1,27	Hydroxymethylanthracen

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 0,78 H-3''' (bs, 2H, rr); 0,95 H-3''' (bs, 1H, mr); 1,6–2,1 H-1''' (2 s, 2H, mmm); 3,61 H-4''' (bs, 3H); 3,65 H-1/1' (s, 0,135H); 4,25 (m,  $\alpha$ CD); 4,90 (m,  $\alpha$ CD); 5,15 (m,  $\alpha$ CD);

### 5.3.9 Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-tert-BuMA) (6)

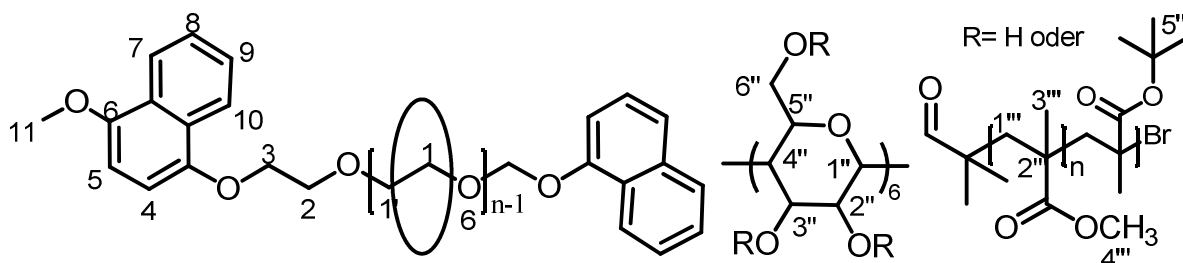


Abbildung 5-9 Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-tert-BuMA)

13 mg ( $5,4 \cdot 10^{-3}$  mmol Initiatorgruppen) Polyrotaxanbürste 5b, 8 mg (0,06 mmol) CuBr, 13,5 mg (0,06 mmol) CuBr<sub>2</sub> und 33  $\mu\text{l}$  (0,12 mmol) HMTETA werden in 5ml DMSO<sub>abs</sub> unter Ar gelöst. Die Lösung wird 3-mal mittels einfrieren und evakuieren entgast. Anschließend wird die Polymerisation durch Zugabe von 525 mg (4 mmol) tert-Butylmethacrylat gestartet. Nach 120 Minuten wird die Polymerisation durch Belüften und fällen der Lösung in H<sub>2</sub>O gestoppt. Der noch leicht grüne Rückstand wird



getrocknet und in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 10 ml wässriger EDTA Lösung 3-mal gewaschen. Das Lösemittel wird bei vermindertem Druck entfernt und die Polymerbürste als weißes Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 18,5 mg (80%)

**$M_w$ :** 400 kDa

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 0,85 – 1,2 H-3''' (m, 20H); 1,42 H-3''' (bs, 52H); 1,60–2,05 H-5''' (m, 14H); 3,60 H-1/1' (s, 3H);

### 5.3.10 Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-MAS) (7)

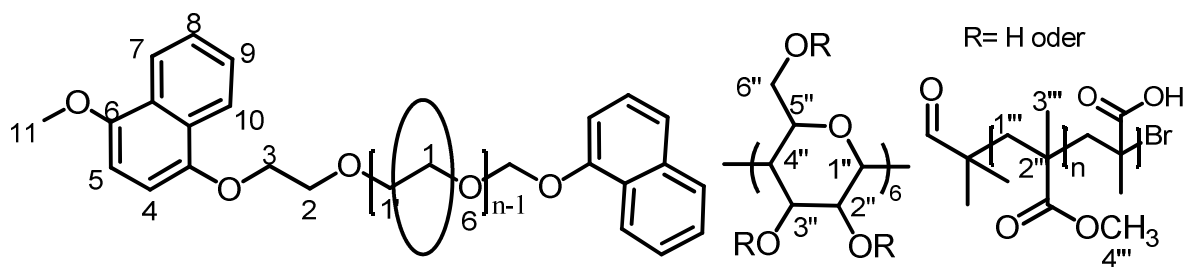
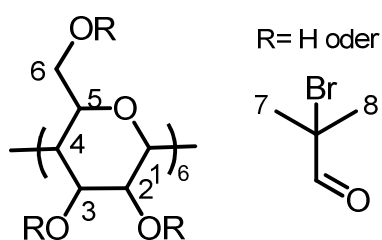


Abbildung 5-10 Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste (MMA-MAS)

9 mg ( $2,28 \cdot 10^{-5}$  mmol) Block-co-polymer-Polyrotaxanbürste 6 werden unter  $\text{N}_2$  in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschließend werden 4 ml (52 mmol) Trifluoressigsäure hinzugegeben und 16 h gerührt. Das Lösemittel der entstandene Suspension wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 4 mg

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) = 0,9 – 1,1 H-3''' (m, 3,8H); 1,6 – 2,05 H-3''' (m, 2,5H); 3,55 H-1''' (s, 0,64H); 12,32 OH (s, 1H);

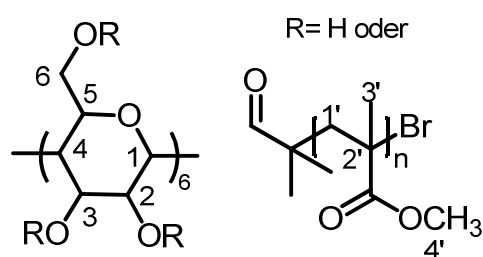
5.3.11 2-Bromiso-butyryl- $\alpha$ -CD (8)Abbildung 5-11 2-bromiso-butyryl- $\alpha$ -CD

1,0 g (1,03 mmol)  $\alpha$ -CD werden in 30 ml wasserfreiem DMAc gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und 7ml (87 mmol) Pyridin und eine SP DMAP unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre hinzugefügt. Nachdem 4,25 g (18,5 mmol) Bromisobutyrylbromid zuge-  
tropft werden wird die Lösung für 16 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird in H<sub>2</sub>O  
gefällt und in Aceton wieder gelöst. Anschließend wird es erneut in H<sub>2</sub>O gefällt, filt-  
riert und im HV getrocknet. Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 730 mg (0,51 mmol, 50%)

**DS:** 17 % (3,4/ $\alpha$ CD)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 1,87-1,95 H-7/8 (bs, 22,6H); 3,35-4,5 H-1 H-2  
H-3 H-4 H-5 H-6 (m); 4,87 H-1 (bs, 6H); );

5.3.12  $\alpha$ -CD Sternpolymer mittels ATRP (9)Abbildung 5-12  $\alpha$ CD Sternpolymer mittels ATRP

0,5 g (0,35 mmol)  $\alpha$ -CD Initiator, 72 mg (0,5 mmol) CuBr, 110 mg (0,5 mmol) CuBr<sub>2</sub>,  
230,4 mg (1 mmol) HMTETA und 2,12 g (20 mmol) Xylol werden in 10 ml DMSO gelöst

und unter wiederholten gefrieren und auftauen unter Argon entgast. 13 g entgastes MMA (130 mmol) werden hinzugefügt und bei RT gerührt. Nach 5 h wird die Polymerisation durch Luftzufuhr abgebrochen. Nachdem der Monomerüberschuss am Vakuum entfernt wurde, wird das DMSO mittels Lyophilization entfernt. Der grüne Rückstand wird in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 3-mal mit 45 ml wässriger EDTA Lösung extrahiert. Die organische Phase wird aufkonzentriert und im Vakuum für 24 h getrocknet. Man erhält das Polymer als weißes Pulver.

**Ausbeute:** 8,3 g (0,26 mmol, 74%)

**$M_w$ :** 32 kDa

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) = 0,75 H-3' (bs, 1,85H, rr); 0,94 H-3' (bs, 1,32H, mr); 1,6–2,1 H-1' (2 s, 2,08H, mmm); 3,56 H-4' (bs, 3H); 4,80 (bs,  $\alpha\text{CD}$ ); 5,59 (bs,  $\alpha\text{CD}$ );

### 5.3.13 9-Hydroxymethylantracen<sup>[119]</sup>

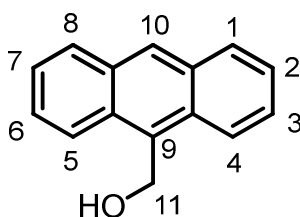


Abbildung 5-13 9-Hydroxymethylantracen

Eine Suspension von 4,5 g (119 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 25 ml  $\text{THF}_{\text{abs}}$  wird zu einer Lösung von 10 g (56 mmol) Anthracen-9-carbaldehyd in 100ml  $\text{THF}_{\text{abs}}$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 min unter Rückfluss gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Produkt wird in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt, abfiltriert und anschließend in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach dem Trocknen im HV erhält man das Produkt in Form von gelben Kristallen.

**Ausbeute:** 10 g (48 mmol, 86 %)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (CDCl<sub>3</sub>) = 5,70 H-11 (d, 2H); 7,48 – 7,61 H-2, H-3, H-6, H-7 (m, 4H); 8,05 H-4, H-5 (d, 2H, J=8Hz); 8,44 H-1, H-8 (d, 2H, J=8Hz); 8,49 H-10 (s, 1H);

### 5.3.14 Diacetoxyanthracen

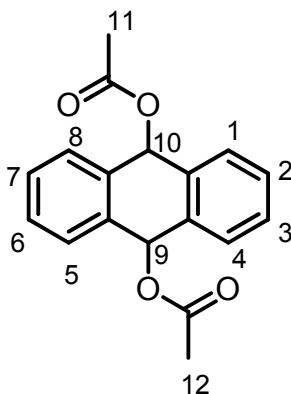


Abbildung 5-14 Diacetoxyanthracen

Zu einer Suspension von 5 g (28 mmol) Anthracen in 150 ml Toluol werden 30 g (68 mmol) Bleitetraacetat gegeben und die Suspension wird für 48 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf 50 ml im Vakuum eingeeengt und 2-mal mit 75 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 2-mal mit 75 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bei 50°C im HV getrocknet. Man erhält das Produkt als braunes Pulver.

**Ausbeute:** 6,9 g (23 mmol, 83 %)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ /ppm (CDCl<sub>3</sub>) = 2,23 H-11, H-12 (s, 6H); 5,13 H-9, H-10 (s, 2H); 7,38 – 7,61 H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8 (m, 8H);

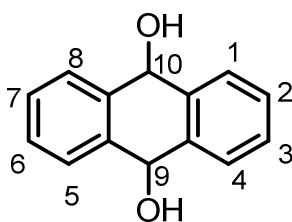
**5.3.15 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyanthracen**

Abbildung 5-15 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyanthracen

6,9 g (23 mmol) Diacetoxyanthracen werden in 60 ml Diethylether<sub>abs</sub> gelöst und zu einer Suspension von 0,97 g (26 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 60 ml Diethylether<sub>abs</sub> mit Rückflusskühler getropft. Nach Abklingen der Reaktion wird mit 20 ml Eiswasser bis zum Ende der H<sub>2</sub> Entwicklung hydrolysiert. Anschließend wird H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) bis zur Auflösung des Niederschlages zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige mit 40 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 90 ml gesättigter NaCl Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Einengen des Lösemittels im Vakuum wird das Produkt über Nacht im HV getrocknet. Man erhält ein braunes Pulver.

**Ausbeute:** 4,66 g (22 mmol, 95 %)

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ/ppm (CDCl<sub>3</sub>) = 5,52 H-9, H-10 (s, 2H); 7,38 – 7,61 H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8 (m, 8H);

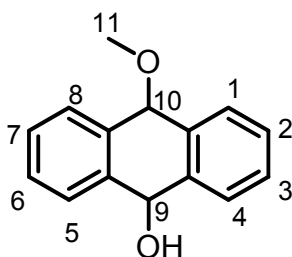
**5.3.16 9,10-Dihydro-9-hydroxy-10-methoxyanthracen**

Abbildung 5-16 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyanthracen

Zu einer Lösung von 4,5 g (21 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyanthracen in 300 ml Methanol werden 15 g (65 mmol)  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 8,5 g (60 mmol) Methyljodid gegeben. Die Suspension wird für 30 min abgedunkelt bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand im HV getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Heptan-Ethylacetat (9:1) aufgereinigt. Man erhält das Produkt als braunes Pulver

**Ausbeute:** 2,8 g (12 mmol, 57 %)

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 3,30 H-11 (s, 3H); 5,29 H-10 (s, 1H); 5,30 H-9 (s, 1H); 7,35 – 7,65 H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8 (m, 8H);

## 6 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
2 - Bib	2 - Bromisobutyrylbromid, 2 - Bromisobutyryl
Abb.	Abbildung
A <sub>CD</sub>	Querschnittsfläche des Cyclodextrins
A <sub>poly</sub>	Querschnittsfläche des Polymers
αCD	α- Cyclodextrin
AF4	Asymmetrische-Feld Feld Fluss Fraktionierung
AFM	Atomic Force Microscopy
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
bs (NMR)	breites Singulett
bzw.	Beziehungsweise
CD	Cyclodextrin
Cu	Kupfer
CuBr	Kupfer(I)bromid
CuBr <sub>2</sub>	Kupfer(II)bromid
DMAc	N, N – Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNFB	2,4-Dinitrofluorbenzol
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
DS	Substitutionsgrad
et. al.	Und andere (lat.: et alii, et aliae)

GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HMTETA	Hexamethyltetraethyltetraamin
HV	Hochvakuum
$k_{act}$	Geschwindigkeitskonstante des Aktivierungsschritts (ATRP)
kDa	Kilodalton
$k_{deact}$	Geschwindigkeitskonstante des Deaktivierungsschritts (ATRP)
Lat	Lateinisch
$L_{CD}$	Länge des Cyclodextrintorus
$L_{Poly}$	Länge der Wiederholeinheit des Polymers
M	Molar, Molmasse (g/mol), Präfix "Mega"
m (NMR)	Multipllett
ml	Milliliter
MHz	Megahertz
min	Minuten
MMA	Methylmethacrylat
$M_{PR}$	Molmasse des Polyrotaxans
$M_{PR-MI}$	Molmasse des Polyrotaxan – Makroinitiators
$N_2$	Stickstoff
NMR	Nuclear Mass Resonance, Kernmagnetische Resonanz
NMRP	Nitroxid mediated radical polymerization
PCL	Polycaprolactam
PEG	Polyethylenglykol
PMDETA	Pentamethyldiethyltriamin
PPG	Polypropylenglykol



PEG-BA	Bisamino-Polyethylenglykol
PEG-Ts <sub>2</sub>	Bistosyl-Polyethylenglykol
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonen-konzentration
P <sub>n</sub>	Polymerisationsgrad
PMAS	Polymethacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million (NMR)
PR – MI	Polyrotaxan – Makroinitiator
PS	Polystyrol
PtBuMA	Polytertbutylmethacrylat
PTHF	Polytetrahydrofuran
q <sub>exp</sub>	experimentell ermitteltes stöchiometrisches Verhältnis
q <sub>theor</sub>	theoretisch ermitteltes stöchiometrisches Verhältnis
RAFT	Reversible addition–fragmentation chain transfer
RT	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
SGC	sliding graft copolymer
SP	Spatelspitze
TMS	Tetramethylsilan
V <sub>e</sub>	Elutionsvolumen

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Sakurai, M. Kitagawa, Y. Inoue, R. Chujo, *Carbohydr. Res.* **1990**, *198*, 181.
- [2] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.
- [3] C. Straßnig, Universität des Saarlandes (Saarbrücken), **2007**.
- [4] W. Saenger, *Structural Aspects of Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Acad. Press ISB 0-12-067101-8, **1984**.
- [5] K. Lindner, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 738.
- [6] K. Lindner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1982**, *99*, 103.
- [7] K. A. Connors, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1325.
- [8] W. Saenger, T. Steiner, *Carbohydrate Research* **1994**, *259*, 1.
- [9] K. A. Connors, M. J. Mulski, A. Paulson, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1794.
- [10] E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433.
- [11] G. Schill, H. Zollenkopf, *Lieb. Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53.
- [12] G. Schill, H. Zöllenkopf, *Lieb. Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53.
- [13] H. Ogino, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1303.
- [14] G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782.
- [15] T. Uyar, M. Rusa, A. E. Tonelli, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1382.
- [16] M. Wei, T. A. Bullions, C. C. Rusa, X. W. Wang, A. E. Tonelli, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, *42*, 386.
- [17] C. C. Rusa, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5321.
- [18] T. A. Bullions, E. M. Edeki, F. E. Porbeni, M. Wei, X. Shuai, C. C. Rusa, A. E. Tonelli, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2002**, *41*, 139.
- [19] G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, G. Hadziioannou, *Polymer* **2005**, *46*, 8494.
- [20] A. Becheri, P. Lo Nostro, B. W. Ninham, P. Baglioni, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3979.
- [21] J. Araki, K. Ito, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1456.
- [22] A. Harada, J. Li, S. Suzuki, M. Kamachi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5267.
- [23] A. Harada, M. Okada, Y. Kawaguchi, M. Kamachi, in *Polymers for Advanced Technologies, Vol. 10*, **1999**, pp. 3.
- [24] Y. Okumura, K. Ito, R. Hayakawa, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 815.
- [25] J. Araki, K. Ito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *44*, 532.
- [26] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325.
- [27] A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, M. Kamachi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7524.
- [28] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192.
- [29] M. Okada, M. Kamachi, A. Harada, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 2607.
- [30] M. Okada, M. Kamachi, A. Harada, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7202.

- [31] H. S. Choi, T. Ooya, S. C. Lee, S. Sasaki, M. Kurisawa, H. Uyama, N. Yui, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6705.
- [32] A. Takahashi, M. Kawaguchi, *Advances in Polymer Science* **1982**, *46*, 1.
- [33] S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905.
- [34] A. Naji, C. Seidel, R. Netz, R. Jordan, *Vol. 198*, Springer Berlin / Heidelberg, **2006**, pp. 149.
- [35] H. Mori, A. H. E. Muller, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1403.
- [36] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuewer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2009**, *109*, 5437.
- [37] X. Y. Huang, M. J. Wirth, *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 4577.
- [38] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934.
- [39] M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, Y. Cheng, S. V. Roth, J. S. Gutmann, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 3.
- [40] K. Nagase, J. Kobayashi, A. I. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, *Langmuir* **2008**, *24*, 511.
- [41] M. Ignatova, S. Voccia, B. Gilbert, N. Markova, P. S. Mercuri, M. Galleni, V. Sciannamea, S. Lenoir, D. Cossement, R. Gouttebaron, R. Jerome, C. Jerome, *Langmuir* **2004**, *20*, 10718.
- [42] M. F. Zhang, A. H. E. Muller, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 3461.
- [43] P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Moller, *Angewandte Chemie-international Edition* **1997**, *36*, 2812.
- [44] M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2629.
- [45] R. Djalali, S. Y. Li, M. Schmidt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4282.
- [46] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1546.
- [47] D. Pantazis, I. Chalari, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3783.
- [48] S. Kanaoka, M. Sueoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 2513.
- [49] K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 290.
- [50] M. Schappacher, C. Billaud, C. Paulo, A. Deffieux, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 2377.
- [51] M. Takaki, R. Asami, Y. Kuwata, *Macromolecules* **1979**, *12*, 378.
- [52] K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Moller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9413.
- [53] G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883.
- [54] H. G. Börner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375.

- [55] R. Venkatesh, L. Yajjou, C. E. Koning, B. Klumperman, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 2161.
- [56] M. Zhang, T. Breiner, H. Mori, A. H. E. Muller, *Polymer* **2003**, *44*, 1449.
- [57] H. Fischer, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1885.
- [58] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1995**, *8*, 306.
- [59] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1997**, *A34*, 1785.
- [60] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921.
- [61] K. Matyjaszewski, J. S. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [62] K. Matyjaszewski, J. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [63] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1996**, *29*, 8576.
- [64] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.) FIELD Full Journal Title:Macromolecules (Washington, DC, United States)* **1998**, *31*, 6756.
- [65] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssie, T. Senninger, R. Jerome, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1999**, *32*, 27.
- [66] M. Sawamoto, M. Kato, M. Kamigaito, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [67] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6746.
- [68] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- [69] M. A. Stump, D. M. Haddleton, A. McCamley, D. Duncalf, J. A. Segal, D. J. Irvine, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, *213*, 346.
- [70] J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *584*, 246.
- [71] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *30*, 4507.
- [72] K. Matyjaszewski, M. L. Wei, J. H. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *30*, 8161.
- [73] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [74] J. H. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
- [75] B. Zhao, T. He, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8599.
- [76] R. Krishnan, K. S. V. Srinivasan, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 2269.
- [77] F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angewandte Chemie-international Edition* **1999**, *38*, 538.
- [78] G. Moineau, P. Dubois, R. Jerome, T. Senninger, P. Teyssie, *Macromolecules* **1998**, *31*, 545.

- [79] Y. Xu, H. Becker, J. Yuan, M. Burkhardt, Y. Zhang, A. Walther, S. Bolisetty, M. Ballauff, A. H. E. Mueller, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1666.
- [80] H. L. Fu, S. X. Cheng, X. Z. Zhang, R. X. Zhuo, *Journal of Controlled Release* **2007**, *124*, 181.
- [81] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93.
- [82] K. Ohno, B. Wong, D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2206.
- [83] B. J. Busche, A. E. Tonelli, C. M. Balik, *Polymer* **2010**, *51*, 6013.
- [84] X. C. Pang, L. Zhao, M. Akinc, J. K. Kim, Z. Q. Lin, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3746.
- [85] K. Matyjaszewski, J. Wang, T. Grimaud, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6507.
- [86] P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8760.
- [87] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- [88] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [89] T. Ooya, H. Mori, M. Terano, N. Yui, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 259.
- [90] J. Araki, C. Zhao, K. Ito, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7524.
- [91] T. J. Zhao, H. W. Beckham, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9859.
- [92] N. Jarroux, P. Guegan, H. Cheradame, L. Auvray, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23816.
- [93] T. Arai, T. Takata, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 418.
- [94] H. Fujita, T. Ooya, N. Yui, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 706.
- [95] H. Fujita, T. Ooya, M. Kurisawa, H. Mori, M. Terano, N. Yui, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 509.
- [96] X. W. Zhang, X. Q. Zhu, X. M. Tong, L. Ye, A. Y. Zhang, Z. G. Feng, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 5283.
- [97] M. Ceccato, P. LoNostro, P. Baglioni, *Langmuir* **1997**, *13*, 2436.
- [98] J. Araki, K. Ito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6312.
- [99] S. Samitsu, J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1985.
- [100] Michel, **2009**.
- [101] F. A. Plamper, H. Becker, M. Lanzendorfer, M. Patel, A. Wittemann, M. Ballauff, A. H. E. Muller, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 1813.
- [102] B. J. Busche, A. E. Tonelli, C. M. Balik, *Polymer* **2010**, *51*, 454.
- [103] J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245.
- [104] J. Y. Wu, C. Gao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7139.
- [105] Cheng, Zhang, Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883.
- [106] Zhang, Mori, Müller, *Polymer* **2003**, *44*, 1449.
- [107] Teuchert, *Diplomarbeit* **2009**.

- [108] D. Haddleton, S. Monge, V. Darcos, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 6299.
- [109] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Theory and Simulations* **2008**, *17*, 359.
- [110] M. Stickler, D. Panke, W. Wunderlich, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1987**, *188*, 2651.
- [111] S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 759.
- [112] T. Zhao, H. W. Beckham, H. W. Gibson, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *36*, 4833.
- [113] T. J. Zhao, H. W. Beckham, H. L. Ricks, U. H. F. Bunz, *Polymer* **2005**, *46*, 4839.
- [114] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, 520.
- [115] S. S. Sheiko, M. Moller, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2001**, *101*, 4099.
- [116] S. S. Sheiko, M. da Silva, D. Shirvantiants, I. LaRue, S. Prokhorova, M. Moeller, K. Beers, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6725.
- [117] G. Morandi, S. Pascual, V. Montembault, S. Legoupy, N. Delorme, L. Fontaine, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *42*, 6927.
- [118] H.-i. Lee, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, S. Yu, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4983.
- [119] C. Fowelin, B. Schuepbach, A. Terfort, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, 1013.

## 8 Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz für die interessante und spannende Themenstellung, sein stetes Interesse an meiner Arbeit, seine Unterstützung und die Freiheiten, die er mir bei der Bearbeitung meines Themas gewährt hat.

Ein großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Beckham and Doh-Yeon Park from Georgia Tech College of Engineering für die Durchführung der DOSY Experimente und Prof. Dr. Pasch and Ashwell Makan von der Universität Stellenbosch für die AF4 Messungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Bennewitz and Florian Hausen vom INM Saarbrücken für die AFM Aufnahmen bedanken.

Jutta Ganz und Blandine Boßmann danke ich für die GPC und Fluoreszenz Messungen, meinen ehemaligen Vertiefern Christian Spieß und Marcus Hans für die präparative Unterstützung, Dr. Joseph Zapp für die zum Teil zeitintensiven NMR-Messungen.

Für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen, sowie allen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises ganz herzlich: Andreas Lippach, Carolin Thiele, Christoph Michel, Gerti Radünz, Daniela Hausen, Katrin Ohlinger, Mathias Großer, Manuel Keil, Masajuki Hirose, Melanie Schnabel, Michael Hahn, Petra Thinner, Lisa Becker, Lisa Markenstein, Hai-Ming Wang, Jan Wichter, Tanja Seibert, Thomas Albusat, Thomas Stauner, Devid Hero, Blandine Boßmann.

Besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen und Kolleginnen Thomas Stöhr, Sebastian Wittl und Jennifer Ax. Jennifer Ax möchte ich vor allem für ihre Kreativität und ihre Hilfe bei der Erstellung der Grafiken ganz herzlich danken. Sebastian Wittl für seine unermüdliche Unterstützung bei allen Angelegenheiten rund ums NMR. Und natürlich für ihre Unterstützung und ihre Hilfsbereitschaft bei experimentellen Problemen und ihre nie versiegende Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

## 9 Anhang

### Lebenslauf

#### Persönliche Daten

Name: Christian Teuchert  
Adresse: Dudweilerstraße 77  
66123 Saarbrücken  
Geburtsdatum: 22.09.1982  
Geburtsort: Lebach  
Familienstand: ledig

#### Ausbildung und Studium

05/2009 – 2013 **Promotion im Arbeitskreis für organische makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes**

- Thema der Dissertation: Synthese und Charakterisierung von Polymerbürsten auf Basis von Polyrotaxanen

10/2002 – 02/2009 **Diplomstudiengang Chemie an der Universität des Saarlandes**

- Studienschwerpunkte: Materialwissenschaften und Technik
- Thema der Diplomarbeit: Polyrotaxane als Makroinitiatoren für ATRP
- Abschluss: Diplom Chemiker (Note: 1,7)

07/2001 – 03/2002 Wehrdienst in Lebach  
1992 – 2001 Robert Schuman Gymnasium Saarlouis; Abschluss: Abitur (Note: 2,0)

#### Veröffentlichungen

C. Teuchert, C. Michel, F. Hansen, D. Y. Park, H. W. Beckham, G. Wenz,  
Cylindrical Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization from Cyclodextrin-PEG  
Polyrotaxanes: Synthesis and Mechanical Stability  
*Macromolecules* 2013, 46, 2.

#### Konferenzen und Kongresse

04/2011 Vortrag auf der 11.ANNUAL UNESCO/IUPAC WORKSHOP AND CONFERENCE ON MACROMOLECULES & MATERIALS in Stellenbosch, Südafrika

06/2009 Teilnahme am Kongress „Polymer Research: Basic Science for Future Challenges“ in Mainz



