

# **„Photosensitive Blockcopolymer Mizellen“**

## **Masterarbeit**

an der  
Fakultät für Chemie, Verfahrenstechnik und Biochemie der  
Technischen Universität Graz

vorgelegt von:

**Meinhart Roth, BSc**

Betreuer:

Assoc. Prof. Dr. Gregor Trimmel

Institut für Chemische Technologie von Materialien

September 2011

# KURZFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von photoreaktiven Blockcopolymeren zur Herstellung von photochemisch schaltbaren Mizellen. Es wurde sowohl mit einem photochemisch irreversiblen also auch mit einem reversiblen System gearbeitet, welches durch gezielte Bestrahlung in der Lage war, seine Eigenschaften hinsichtlich der Polarität zu verändern. Die daraus resultierende selektive Bildung bzw. Zerstörung des amphiphilen Charakters des Polymers führte zur Ausbildung bzw. Vernichtung von Mizellen.

Im Fall des irreversiblen Systems handelte es sich um eine Norbornendicarbonsäure, welche durch einen photochemisch labilen Nitrobenzylester geschützt wurde. Dieser konnte mit elektromagnetischer Strahlung zwischen 300 und 400 nm gezielt abgespalten werden, wodurch die freie Carbonsäure generiert wurde.

Beim reversiblen System wurde ein disubstituiertes Spiropyranornbornen verwendet, welches auf Grund der photochromen Eigenschaften des Spiropyrans reversibel schaltbar war. Durch Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 365 nm konnte das geschlossene Spiropyran in die offene, zwitterionische Merocyanin-Form überführt werden. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit Wellenlängen  $< 500$  nm konnte dieser Prozess umgekehrt werden.

Die Arbeit umfasst die Synthesen der Monomere, aber auch die der Polymere, deren Charakterisierung mittels NMR, FTIR und GPC, sowie die Untersuchung der hergestellten Mizellen mittels DLS und NMR. Überdies wurden die Spaltprodukte der photochemischen Entschützung sowie deren Auswirkung auf die Bildung bzw. Zerstörung der Mizellen untersucht.

# ABSTRACT

The aim of this project was the development of photoreactive coblockpolymers for the production of photoswitchable micelles. This was achieved by using an irreversible as well as a reversible system, which was able to change its polar properties by targeted irradiation. The resulting selective formation or destruction of the amphiphilic character of the polymer resulted in the formation or destruction of micelles. In the case of the irreversible system, a norbornenedicarboxylic acid was used, which was protected by a photochemically unstable nitrobenzyl ester. This ester could selectively be cleaved with electromagnetic radiation between 300-400 nm, whereby the parent carboxylic acid was generated.

For the reversible system a disubstituted spiropyranonorbornene was used which was based on the photochromic properties of spiropyranmonomer. By irradiation with UV light at a wavelength of 365 nm it was possible to transfer the "closed" spiropyran to the open, zwitterionic merocyanine. This chemical rearrangement could be reversed by visible light with wavelengths <500nm.

The work includes the synthesis of monomers, but also those of polymers, their characterisation by NMR, FTIR and GPC, and the investigation of the prepared micelles using DLS and NMR.

Moreover, the cleavage products of the photochemical deprotection and their impact on the formation and destruction of the micelles were investigated.

# DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Assoc. Prof. Gregor Trimmel, welcher mir ermöglicht hat, meine Masterarbeit am Institut für Chemische Technologie von Materialien zu verfassen. Er ist stets auf meine Fragen eingegangen und hat mir mit dem einen oder anderen Ratschlag stets weiter geholfen.

Ganz besonders danken möchte ich den Kollegen aus meinem Büro, welche mich alle äußerst engagiert unterstützten, insbesondere Hr. Dr. Hauser, welcher mir speziell am Beginn meiner Masterarbeit mit Rat und Tat zur Seite stand, Hr. Dr. Pein, welcher mich stets mit guten Ideen inspirierte, Hr. DI Fradler, der mir viel Ärger bei der Formatierung meiner Masterarbeit ersparte und zu guter Letzt Hr. DI Arar, der mir mit seinen fundierten physikalischen Kenntnissen bei der einen oder anderen Fragestellung weiterhalf.

Besagten Herren danke ich überdies für die außerordentliche Kollegialität und die fortwährend gute Stimmung im Büro, welche die vergangenen Monate wie im Flug vergehen ließ.

Überdies danke ich meinen beiden Studienkollegen, Hr. Wohlmuth und Hr. Dunst, für die großartige Zusammenarbeit und die fröhlichen Stunden in den vergangenen Jahren.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich beim FWF - Austrian Science Fund „Design and application of tuneable surfaces based upon photoreactive molecules“ (S9702-N20) bedanken.

Weiters danke ich Fr. Ing. Hobisch für die GPC Analysen sowie Fr. Dr. Kaschnitz für die von Ihr durchgeführten NMR-Messungen sowie allen anderen Institutsangehörigen, die mir bei der Verfassung dieser Arbeit weitergeholfen haben.

Gebührender Dank gilt auch Hrn. Prof. Glatter, welcher mich bei den durchgeführten DLS-Messungen unterstützte.

Abschließend danke ich meiner Familie für die anhaltende Unterstützung und die stets ermunternden Worte und meiner Freundin Sophie für Ihr nicht enden wollendes Verständnis und Ihre Geduld.

# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Photochemie.....</b>	<b>10</b>
2.1.1	Photochemische Grundlagen.....	10
2.1.2	Photoreaktive Moleküle.....	14
<b>2.2</b>	<b>Polymerisationen.....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Metathese.....	18
2.2.2	ROMP – Ringöffnende Metathese-Polymerisation .....	19
<b>2.3</b>	<b>Self Assembly .....</b>	<b>21</b>
2.3.1	Amphiphile Blockcopolymere.....	21
2.3.2	Charakterisierung von Mizellen.....	22
2.3.3	Präparationstechniken von Mizellen .....	23
<b>3</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Monomersynthesen .....</b>	<b>24</b>
3.1.1	<i>endo, exo</i> [2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure - di-tert-butylester (TB) ...	24
3.1.2	Cyclopentadien (CP).....	25
3.1.3	<i>endo, exo</i> -Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (PK) .....	26
<b>3.2</b>	<b>Photoreaktive Monomere .....</b>	<b>27</b>
3.2.1	<i>endo, exo</i> -Bis(2-nitrobenzyl) - bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (PAG) ..	27
3.2.2	1. Stufe: 6-(3,3-Dimethyl-2-methylenindolin-1-yl)hexan-1-ol .....	28
3.2.3	2. Stufe: 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol ....	29
3.2.4	3. Stufe: <i>endo, exo</i> [2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-6-(3',3'- dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl ester (Spiropyranmonomer) .....	30
<b>3.3</b>	<b>Polymersynthesen.....</b>	<b>32</b>
3.3.1	Poly2.0 - [PK(30):TB(50)].....	33
3.3.2	Poly2.0 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe .....	34
3.3.3	Poly3.0 - [PK(30):PAG(50)].....	35
3.3.4	Poly5.0 - [PK(30):Spiro(30)].....	36

3.3.5	Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)].....	37
3.3.6	Poly6.0 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe .....	38
3.3.7	Poly7.0 - [Spiro(8):DM(72)].....	39
3.3.8	Poly7.1 - [Spiro(8):DM(72)].....	40
3.3.9	Poly7.2 - [DM(45):Spiro(5)].....	41
3.3.10	Poly8.0 - [PAG(40):TB(40)].....	42
3.3.11	Poly8.1 - [TB(40):PAG(40)].....	43
3.3.12	Poly8.1 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe .....	44
3.3.13	Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)].....	45
<b>3.4</b>	<b>Herstellung der Mizellen.....</b>	<b>46</b>
3.4.1	Poly2.0 - [PK(30):TB(50)].....	47
3.4.2	Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)].....	47
3.4.3	Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)].....	47
<b>3.5</b>	<b>Verwendete Geräte und Methoden .....</b>	<b>48</b>
<b>3.6</b>	<b>Verwendete Chemikalien.....</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>Monomersynthesen .....</b>	<b>52</b>
4.1.1	<i>endo, exo</i> [2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure - di-tert-butylester (TB) ...	52
4.1.2	<i>endo, exo</i> [2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (PK) .....	52
4.1.3	<i>endo, exo</i> -Bis(2-nitrobenzyl) - bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (PAG) .....	53
4.1.4	Herstellung des Spiropyranmonomers (Spiro) <sup>17</sup> .....	54
<b>4.2</b>	<b>Polymersynthesen.....</b>	<b>57</b>
4.2.1	Poly2.0 - [PK(30):TB(50)].....	58
4.2.2	Poly3.0 - [PK(30):PAG(50)].....	61
4.2.3	Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)].....	64
4.2.4	Poly8.1 - [TB(40):PAG(40)].....	68
4.2.5	Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)].....	77
4.2.6	Spiropyran Blockcopolymer 7.0 – 7.2.....	79
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>92</b>

<b>7.1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>92</b>
<b>7.2</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>93</b>
<b>7.3</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>95</b>

# 1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung photosensitiver Blockcopolymere für die Herstellung von photochemisch schaltbaren Mizellen.

Die Anwendung von Mizellen in Drug-Delivery-Systemen ist hinreichend bekannt und wurde auch schon in zahlreichen Publikationen beschrieben. Moderne Systeme dieser Art zielen besonders auf die gezielte Abgabe pharmazeutischer Wirkstoffe ab, welche eingeschlossen in Mizellen durch den Körper transportiert werden können. Diese Fähigkeit stellt speziell bei der Behandlung lokaler Problematiken, wie zum Beispiel in der Krebstherapie (Metastasen), einen enormen Vorteil da.

Doch auch die ärztliche Versorgung von Rückenmarksverletzungen wurde bereits in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben. Bei diesen wurden Mizellen auf Basis von Polyethylenglycol vorerst ausschließlich Tieren injiziert, wodurch hervorragende Ergebnisse erzielt werden konnten. Diese werden der geringen Größe besagter Aggregate zugeschrieben, welche dadurch die Fähigkeit besitzen, sich direkt an den Ort der Verletzung anzulagern. Behandlungen von Nervenverletzungen mit Polyethylenglycol sind bereits seit einigen Jahren bekannt, brachten jedoch bisher keine solch herausragenden Ergebnisse.<sup>1</sup>

Durch die Modifizierung solcher Systeme, können diese noch spezifischer eingesetzt werden und es eröffnet sich eine breite Palette weiterer Anwendungsmöglichkeiten. Eine Möglichkeit dies durchzuführen, ist die Ausstattung eines solchen Nanosystems mit photochemisch schaltbaren Eigenschaften, was in vorliegender Arbeit durchgeführt wurde.

Um dies realisieren zu können, wurden zwei verschiedene photosensitive sowie drei photochemisch stabile Monomere synthetisiert. Diese wurden in weiterer Folge mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation polymerisiert und mit Hilfe von NMR, GPC und FTIR charakterisiert.

Grundsätzlich wurden drei unterschiedliche Systeme untersucht, die sich zum Einen durch die verwendeten Monomere unterschieden und zum Anderen durch deren gewünschte Funktionsweise.

Beim Ersten handelte es sich um ein Blockcopolymer, welches zu gleichen Teilen aus einem Norbornen-t-Butylester und einem Norbornen-Nitrobenzylester bestand. Dieses Polymer bildete nach der chemischen Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe einen amphiphilen Charakter aus und konnte daher in die Mizellenform überführt werden.

Danach sollten die Mizellen durch Abspaltung der photolabilen Gruppe gezielt zerstört werden. Dies geschah mit elektromagnetischer Strahlung zwischen 300 und 400 nm.

Das zweite System bestand aus einem photochemisch inerten Polymerblock (Norbornendimethylester) sowie aus dem bereits erwähnten Norbornen-Nitrobenzylester. Bei diesem Polymer wurde, durch die photochemische Abspaltung des Nitrobenzylesters, ein amphiphiler Charakter ausgebildet, welcher zu einer Bildung von Mizellen führte. Es war also das Ziel, die Mizellen selektiv zu bilden.

Das dritte System sollte über reversibel schaltbare Eigenschaften verfügen. Daher wurde ein Monomer mit photochromen Eigenschaften eingesetzt, welches mit einem photochemisch inerten Polymerblock verknüpft wurde. Es handelte sich hierbei um ein Spiropyran, welches über einen aliphatischen Hexylspacer als Ester an das Norbornengerüst gebunden wurde. Die Schaltung der Mizelle sollte mittels UV- bzw. Vis-Strahlung erfolgen, da das Spiropyran mit Licht besagter Wellenlängenbereiche in seine offene, zwitterionische Merocyaninform bzw. wieder zurück in die geschlossene Form überführt werden kann. Diese Umlagerung geht auf Grund der photochromen Eigenschaften des photosensitiven Moleküls mit einer Änderung der Polarität einher und führt dadurch zur Ausbildung eines amphiphilen Charakters des Polymers. Für die Herstellung der Mizellen wurde mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen gearbeitet, bei welchen ausgehend von THF bzw. DMSO das polare Solvens langsam zugetropft wurde.

Die Charaktisierung der Aggregate erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung und NMR, überdies wurden die Abspaltungsreaktionen der irreversiblen Systeme untersucht.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen, die als Basis der praktischen Arbeiten zu Grunde liegen. In Kapitel 4 werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert und ausgewertet, welche im darauf folgenden Abschnitt repräsentativ zusammengefasst werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Photochemie

#### 2.1.1 Photochemische Grundlagen

Laut IUPAC-Definition kommt es zu photochemischen Reaktionen auf Grund von Absorption kurzwelliger, hochenergetischer UV-Strahlung bis hin zur deutlich energieärmeren IR-Strahlung.<sup>2</sup>

In Abbildung 1 ist eine Übersicht über die elektromagnetischen Strahlungsformen und deren Wellenlängen angeführt.

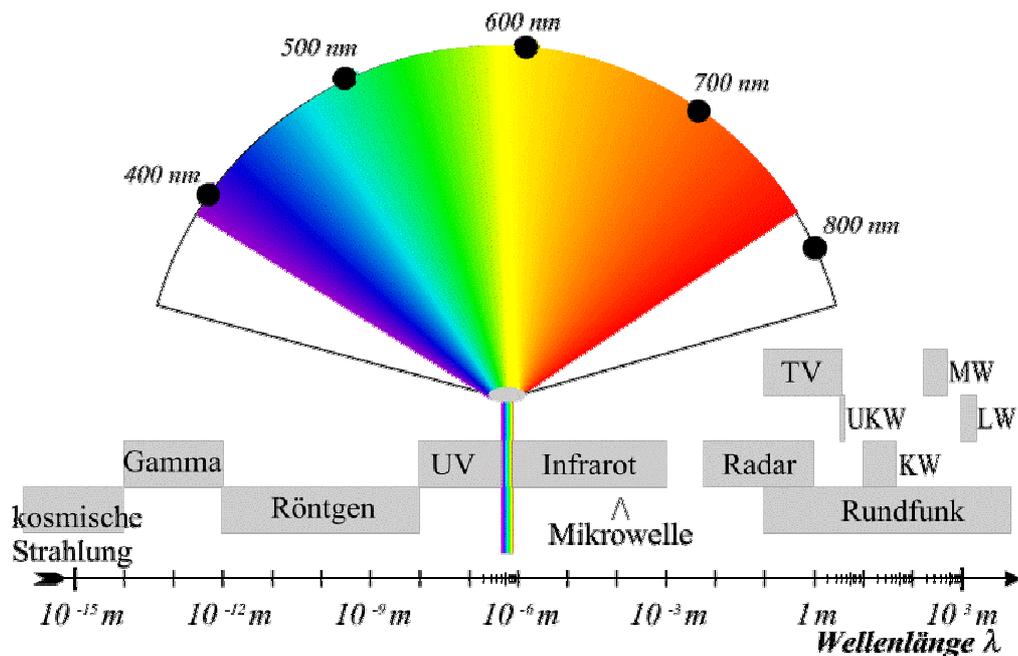
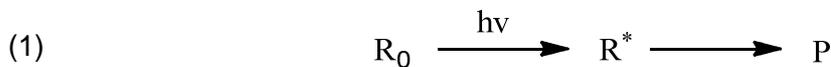


Abbildung 1: Übersicht über die elektromagnetischen Strahlungsarten<sup>3</sup>

Grundsätzlich kann elektromagnetische Strahlung von Materie absorbiert, emittiert oder gestreut werden.<sup>4</sup> Jedoch laut dem Gesetz von Grotthus und Draper (1) sind ausschließlich die absorbierten Anteile der Strahlung für chemische und/bzw. physikalische Prozesse verantwortlich.



Dabei werden Elektronen aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben, was die Reaktivität des Substrates deutlich erhöht. Die Anregung ist nur möglich, wenn das Produkt aus Plankschem Wirkungsquantum ( $h$ ) und Frequenz ( $\nu$ ) des absorbierten Lichts der Differenz zwischen energetischem Grundzustand ( $E_0$ ) und dem angeregten Zustand ( $E_1$ ) entspricht (2).

$$(2) \quad E_1 - E_0 = h\nu$$

Die Effizienz einer photochemischen Reaktion kann über die Quantenausbeute ( $\Phi$ ) beschrieben werden, welche sich aus der Anzahl der reagierenden Moleküle ( $n_A$ ) sowie aus den absorbierten Lichtquanten ( $n_Q$ ) ergibt.

$$(3) \quad \phi = \frac{n_A}{n_Q}$$

Bei der Betrachtung von elektronischen Übergängen spielt die Multiplizität, welche durch (4) definiert ist, eine entscheidende Rolle.

$$(4) \quad M = 2S + 1$$

Sie gibt Auskunft darüber, welcher elektronische Übergang zu erwarten ist, da Ihr Zahlenwert, per Definition, erhalten bleiben muss.

$$\left. \begin{array}{l} M_{S_0} = 2 \cdot \left( \frac{1}{2} + \left( -\frac{1}{2} \right) \right) + 1 = 1 \\ M_{S_1} = 2 \cdot \left( \frac{1}{2} + \left( -\frac{1}{2} \right) \right) + 1 = 1 \end{array} \right\} \rightarrow \text{erlaubter Übergang} \quad 1=1$$

$$M_{T_1} = 2 \cdot \left( \frac{1}{2} + \left( \frac{1}{2} \right) \right) + 1 = 3$$

$$M_{S_1}(1) \rightarrow M_{T_1}(3) \rightarrow \text{verbotener Übergang} \quad 1 \neq 3$$

Andernfalls handelt es sich um einen Spinverbotenübergang, welcher äußerst unwahrscheinlich und überdies zeitlich gehemmt ist. Sie wird daher häufig als Auswahlregel bezeichnet.

Daraus ergeben sich folgende Elektronenzustände, wobei der direkte Übergang von  $S_0$  zu  $T_1$  verboten ist.

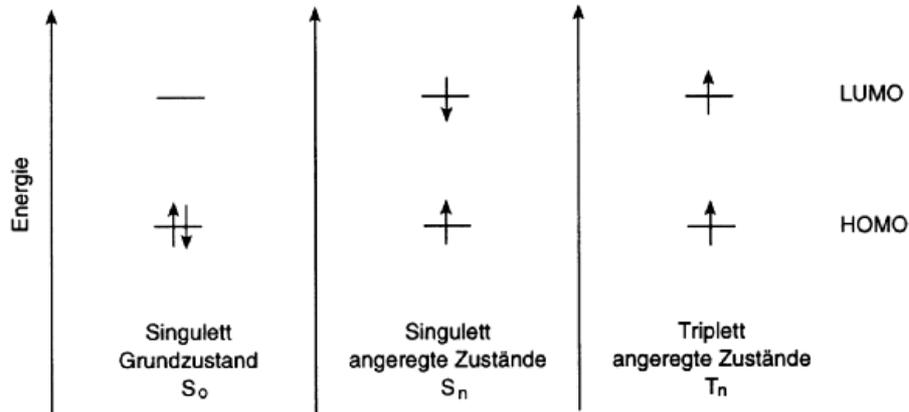


Abbildung 2: Mögliche Elektronenzustände<sup>5</sup>

Bei der Diskussion von elektronischen Übergängen bietet sich die Darstellung des Jablonski-Diagramms an, in welchen die verschiedenen Übergangsvarianten beschrieben werden.

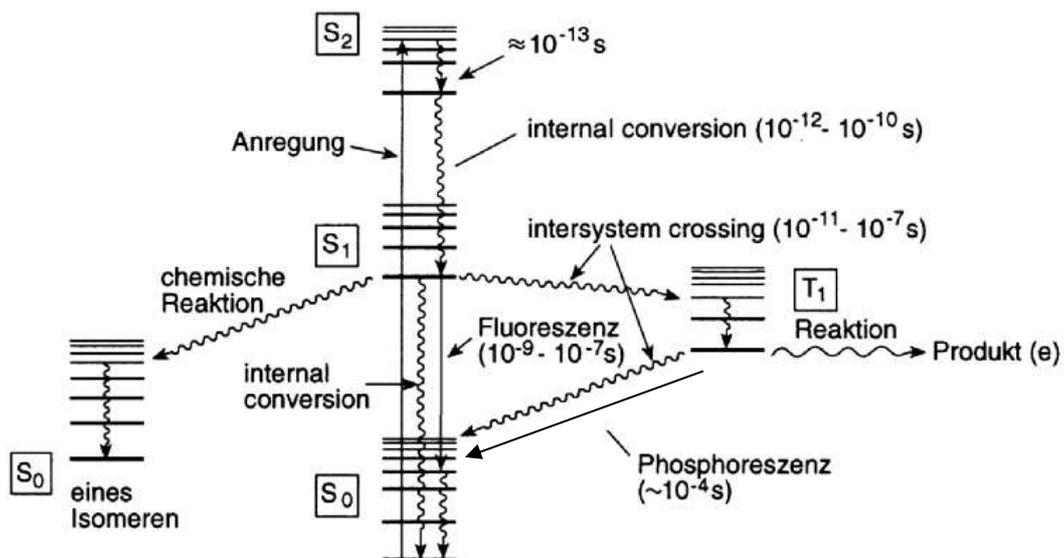


Abbildung 3: Jablonski-Diagramm (Strahlungsübergänge  $\longrightarrow$ , strahlungslose Übergänge  $\rightsquigarrow$ )<sup>5</sup>

Durch Absorption wird ein Molekül vom Grundzustand ( $S_0$ ) in den angeregten Zustand ( $S_2$ ) angehoben. Zu Beginn wird Schwingungsenergie strahlungslos abgegeben (IC-

internal conversion), bis das Molekül das niedrigste Schwingungsniveau des  $S_1$ -Zustandes erreicht hat. Danach kann es zu verschiedenen Übergängen des angeregten Systems kommen. Entweder es kehrt unter Abgabe der Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung in den Grundzustand zurück oder es kommt zu einem Intersystem crossing (ISC), bei welchem das Molekül in den Triplettzustand ( $T_1$ ) übergeht. Bei diesem Übergang kommt es zu einer Änderung der Multiplizität durch Spinumkehr. Triplettzustände sind langlebiger als Singulettzustände, durch Abgabe von Energie in Form von Phosphoreszenzquanten, Interkombinationsübergängen oder durch photochemische Reaktionen können diese in den Grundzustand zurückkehren.

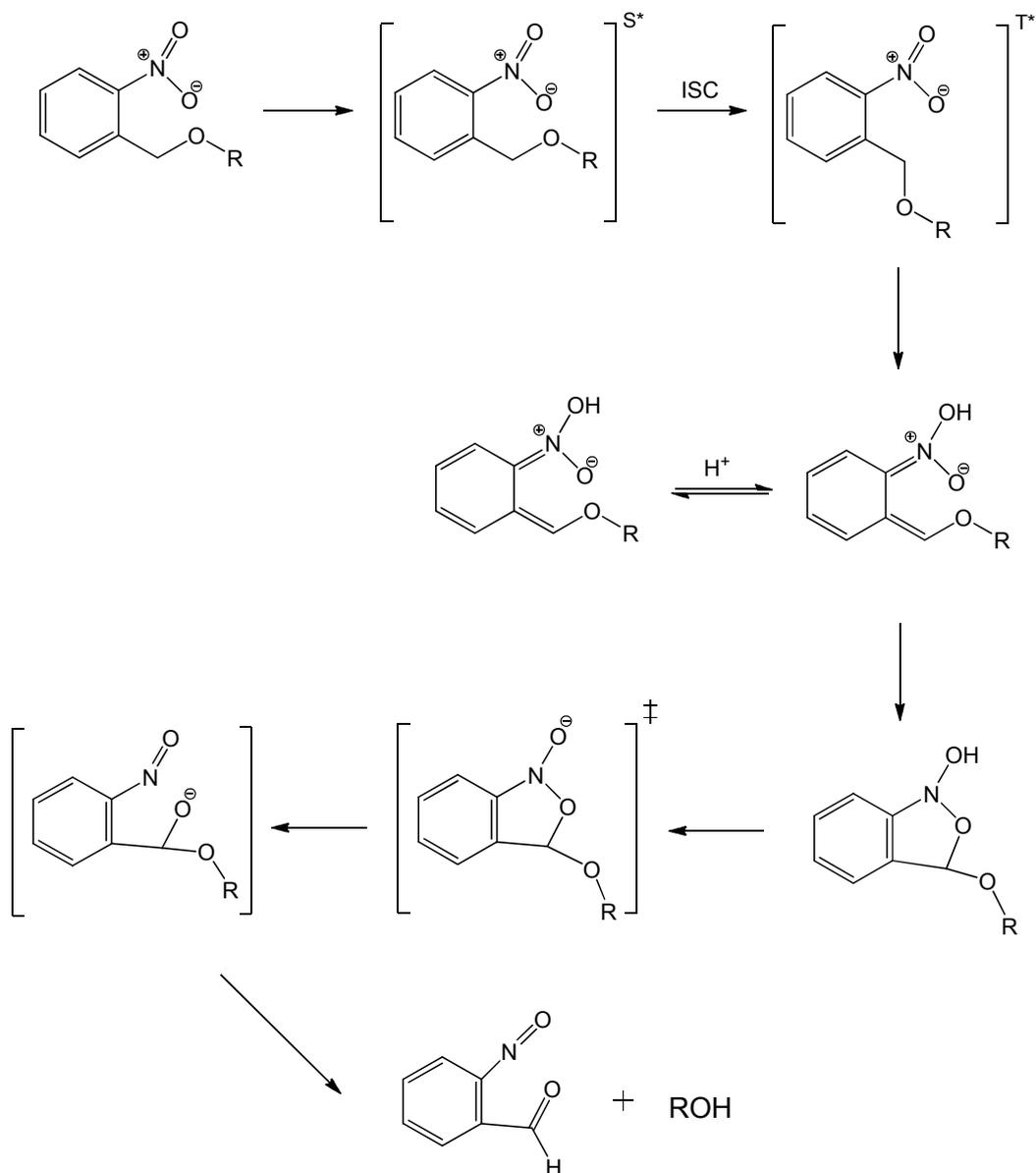
Anhand dieser beschriebenen Phänomene lassen sich zumeist photochemische Reaktionen erklären, sowohl der Triplett- als auch der Singulettzustand sind Ausgangspunkte Reaktionen dieser Art.

## 2.1.2 Photoreaktive Moleküle

### 2.1.2.1 Photoacidgenerator PAG

Die Photoreaktivität von Nitrobenzylderivaten wurde bereits 1901 von Ciamician und Silber<sup>6</sup> beschrieben. Bei deren Versuchen wurde die Bildung von Nitrosobenzoesäure aus Nitrobenzaldehyd unter Lichteinwirkung beschrieben. Jedoch konnten die damals beobachteten Phänomene nicht erklärt werden, was auf die mangelnden theoretischen Kenntnisse sowie auf die fehlende apparative Ausrüstung zurückzuführen ist.

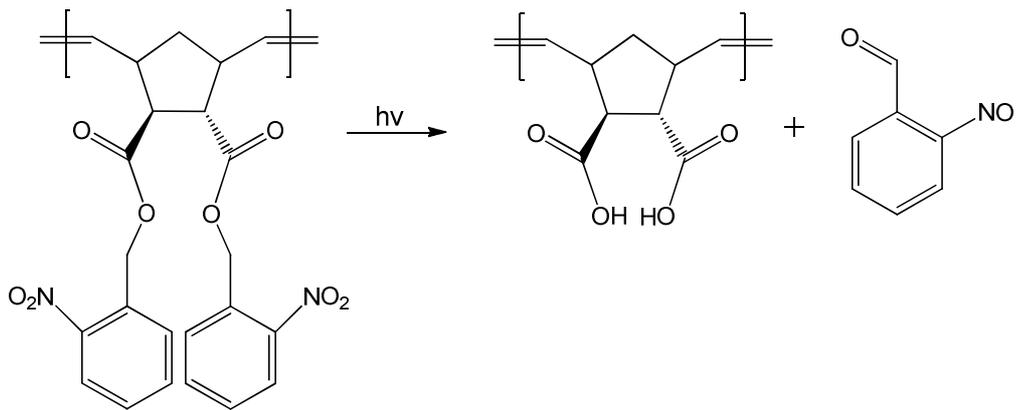
Erst Anfang der 70er und 80er Jahre steigerte sich das wissenschaftliche Interesse an photochemischen Reaktionen. So wurden Nitrobenzylester als photolabile Schutzgruppen in der organischen Synthese in diversen Publikationen beschrieben.<sup>7, 8</sup>



Schema 1: Reaktionsmechanismus der Schutzgruppenabspaltungsreaktion<sup>9</sup>

In diesem Zeitraum wurden auch zahlreiche Untersuchungen des Abspaltungsmechanismus durchgeführt, der allerdings bis heute nicht vollständig geklärt werden konnte. Bei dem angeführten Schema 1 handelt es sich um den derzeit allgemein akzeptierten Mechanismus.<sup>9</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde der Nitrobenzylester als Schutzgruppe der Säurefunktionalitäten eines Polymerblockes eingesetzt. Dies ermöglichte die gute Polymerisierbarkeit sowie die gezielte UV-induzierte Entschützung, welche in Schema 2 dargestellt ist.



**Schema 2: Abspaltung des Nitrobenzylesters von einem Polymerblock**

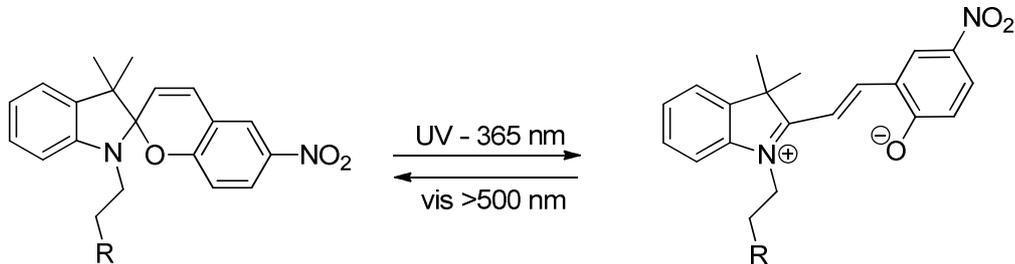
### 2.1.2.2 Spiropyran

Voraussetzung für die Entwicklung reversibel schaltbarer Systeme stellen Substanzen mit photochromen Eigenschaften da.

Dies bedeutet, dass zwei Spezies einer Substanz durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge in der Lage sind, sich reversibel ineinander umzuwandeln, unter Änderung Ihrer physikalischen Eigenschaften und Absorptionsspektren. Diese reversible Umlagerung geht durch die Verschiebung der Absorptionsbanden mit einer farblichen Veränderung der Substanz einher. In der Chemie sind zahlreiche solcher Substanzen erforscht worden, unter anderem Spiropyrane.<sup>10</sup>

Die photochromen Eigenschaften von Spiropyranen sind bereits seit 1952 bekannt und wurden in zahlreichen Publikationen hinsichtlich Ihrer Anwendungsmöglichkeiten untersucht.<sup>11</sup> Zum Beispiel photochrome Flüssigkristalle, Anwendungen für nicht-lineare Optiken sowie Materialien für Echtzeit-Holographie wurden diskutiert.<sup>12</sup>

Spiropyrane können grundsätzlich in zwei Erscheinungsformen vorliegen: In der geschlossenen Form, also als Spiropyran, oder in einer geöffneten, zwitterionischen Merocyanin Form. Sie sind durch Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge bzw. auch durch thermische Einflüsse ineinander überführbar, wie in Schema 3 dargestellt ist.



Schema 3: Photochromer Effekt des Spiropyrans

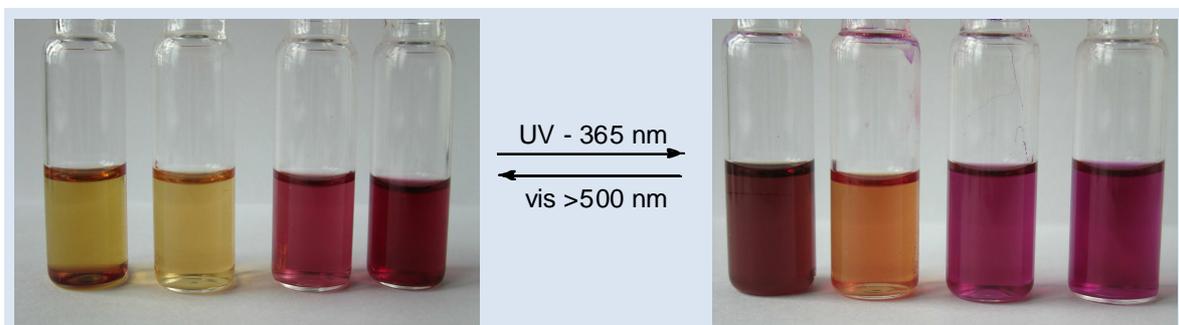
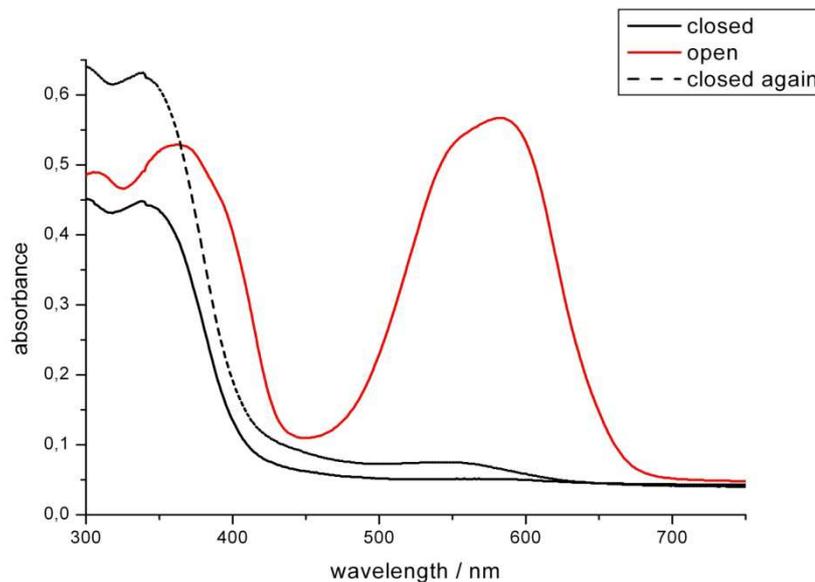


Abbildung 4: Spiropyran und Merocyanin gelöst in Pyridin, THF, Aceton und Acetonitril<sup>17</sup>

Die damit verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften spiegeln sich in der Benetzbarkeit, dem Brechungsindex sowie im Dipolmoment wider und machen diese Substanz zu einer geeigneten Verbindung für die Herstellung von amphiphilen Polymeren. Überdies sind solvatochrome Effekte aus der Literatur bekannt.<sup>13, 14, 15, 16</sup>

Die reversible Umlagerung der beiden Isomere kann durch Aufnahme von UV-Vis-Spektren nachgewiesen werden, in welchen die charakteristische Verschiebung der Absorptionsbanden zu erkennen ist.



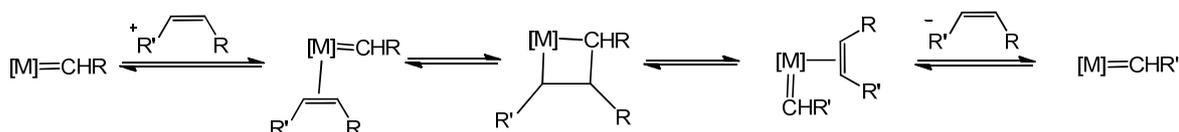
**Abbildung 5: Reversible Umlagerung von Spiropyran zu Merocyanin<sup>17</sup>**

Es sind allerdings auch Nebenreaktionen bekannt, welche zu einer photochemischen Zersetzung führen können. Diese haben zumeist ihre Ursache in zu langen Belichtungszeiten und daraus resultierenden Reaktionen mit dem Atmosphärensauerstoff.<sup>18</sup> Deshalb erwies es sich als zweckmäßig, UV-Belichtungen unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen.

## 2.2 Polymerisationen

### 2.2.1 Metathese

Die Metathese von acyclischen Olefinen wurde bereits in den 50er Jahren in der Literatur beschrieben. Hierbei handelte es sich um Systeme mit heterogenen Katalysatoren, wie zum Beispiel  $\text{MoO}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Erst 1966 wurden von N. Calderon hochreaktive, homogene Katalysatoren beschrieben, mit welchen bei Raumtemperatur gearbeitet werden konnte.<sup>19</sup> Der Mechanismus der Olefinmetathese (siehe Schema 4), welcher bis heute Gültigkeit hat, wurde 1971 von Y. Chauvin und J.-L. Hérisson aufgeklärt, der so genannte Carben-Mechanismus<sup>20</sup>



**Schema 4: Carben-Mechanismus nach Y.Chauvin und J.-L. Hérisson**

In den darauf folgenden Jahren trat die Metathese zunehmend in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. So wurde 1990 von R. Schrock die Synthese eines homogenen Katalysators auf Molybdänbasis publiziert.<sup>21</sup> Dieser hochreaktive Alkylidenkomplex wies jedoch eine geringe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit und eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. So wurde zwei Jahre später von R. Grubbs ein rutheniumbasierender Katalysator beschrieben<sup>22</sup>, der sogar Metathese-Reaktionen in wässrigen Systemen ermöglichte, was einen deutlichen Fortschritt darstellte. Für ihre wissenschaftlichen Leistungen erhielten Chauvin, Grubbs und Schrock 2005 den Nobelpreis für Chemie.

Heutzutage ist die Metathese eine äußerst populäre und vielseitig nutzbare Reaktion, die über zahlreiche Facetten verfügt. In Abbildung 6 sind die gängigsten Metathese-Reaktionen und deren Zusammenhänge dargestellt, wobei allerdings noch Ringumlagerungsmetathese (RRM), Ringerweiterungsmetathese und verschiedene Formen der Alkinmetathese bekannt sind.<sup>23</sup>

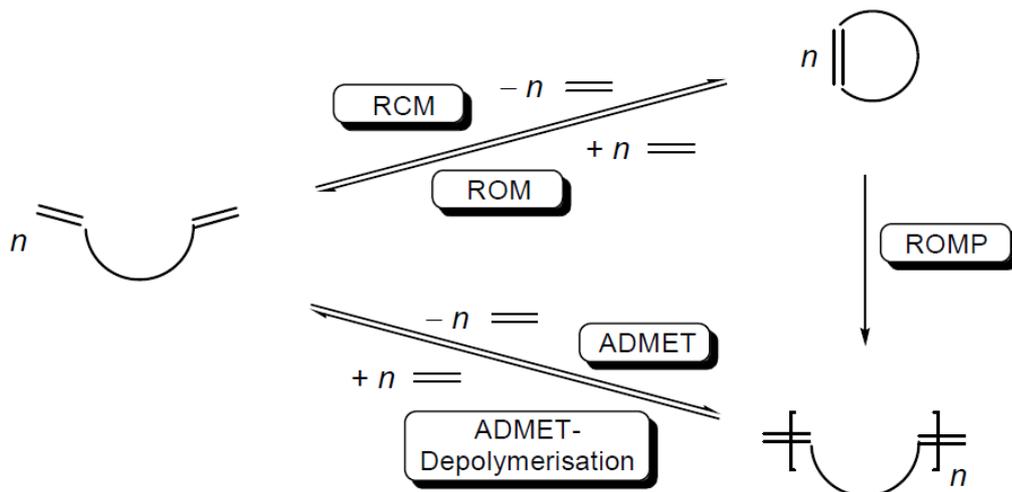


Abbildung 6: Unterschiedliche Metathesereaktionen und deren Zusammenhänge<sup>24</sup>

Die größte Bedeutung hinsichtlich der Polymerchemie hat sicherlich die ringöffnende Metathese-Polymerisation, welche die Herstellung von komplexen, hochspezialisierten Polymeren ermöglicht.<sup>23</sup>

### 2.2.2 ROMP – Ringöffnende Metathese-Polymerisation

Im Vergleich zu anderen Polymerisationsmechanismen bietet sich bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation der Vorteil, dass die Anzahl der Doppelbindungen erhalten bleibt. Triebkraft der Reaktion stellt die Ringspannung des cyclischen Systems dar, wodurch sich Norbornene für diese Art von Polymerisationen sehr gut eignen. Entscheidende Faktoren sind neben dem Initiator und den Monomeren das Lösungsmittel, Additive, Temperatur und Reaktionszeit. Überdies bietet sich die Möglichkeit, mittels lebender Polymerisationen Polymere mit definierten Kettenlängen, geringen PDI und unterschiedlichen Polymerblöcken herzustellen. Hierfür ausschlaggebend sind eine hohe Initiations- im Vergleich zur Propagierungsgeschwindigkeit des Katalysators sowie die Abwesenheit von Terminierungs- bzw. Kettenübertragungsreaktionen.

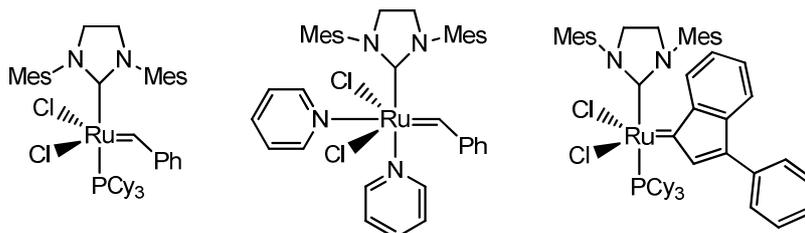
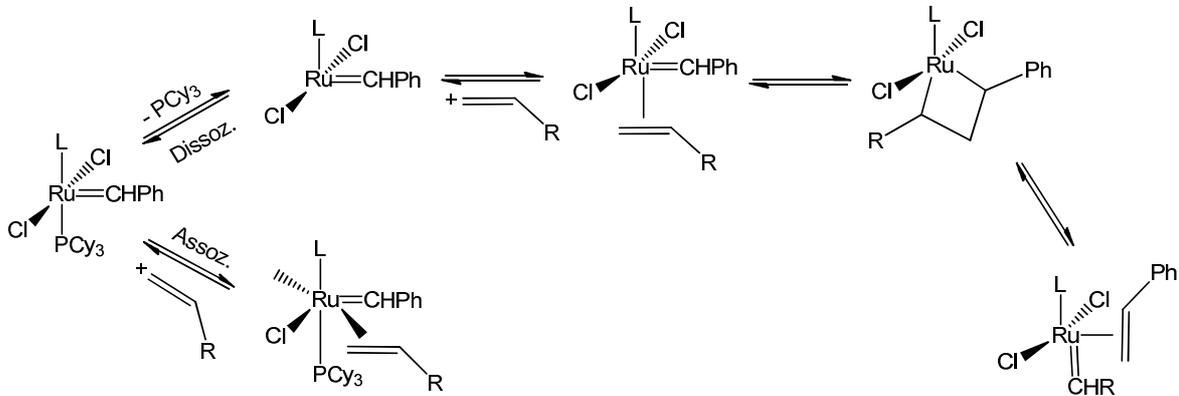


Abbildung 7: v.l.n.r. Grubbs 2.Generation, Grubbs 3.Generation, Umicore M31

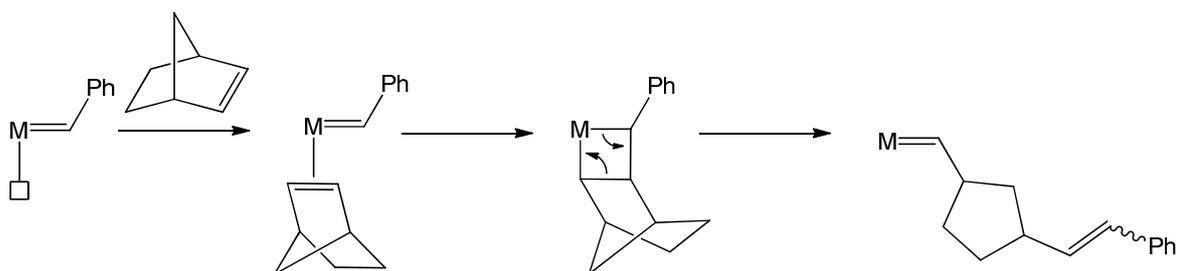
Bei den heutzutage üblichen Initiatoren (Abbildung 7) handelt es sich zumeist um rutheniumbasierende Carben-Komplexe, welche die Polymerisation in einem vorwiegend dissoziativen Prozess katalysieren, wie in Schema 5 dargestellt.<sup>24</sup>



**Schema 5: Katalysemechanismus der ringöffnenden Metathese-Polymerisation**

Beim dissoziativen Mechanismus kommt es zu Beginn der Reaktion zu einer Abspaltung des sperrigen PCy<sub>3</sub>-Liganden, was die Ausbildung eines reaktiven 14e-Komplexes zur Folge hat, der durch die ausgeprägte  $\sigma$ -Donorwirkung des NHC-Liganden stabilisiert ist. An die Stelle des Phosphanliganden koordiniert im nächsten Schritt das Substrat, welches in weiterer Folge durch eine [2+2]-Cycloaddition einen Ruthenium-Cyclobutankomplex ausbildet. Dies geht einher mit einer Erhöhung der Oxidationsstufe des metallischen Zentralatoms und führt im letzten Schritt zu einer Cycloreversion.<sup>25</sup>

Um diesen Mechanismus besser zu illustrieren, sind in Schema 6 die ersten Schritte des Katalysezyklus mit einem Norbornensubstrat dargestellt.



**Schema 6: Anwendung des dissoziativen Mechanismus auf ein Norbornen-Monomer**

## 2.3 Self Assembly

Die Untersuchung von amphiphilen Molekülen wird in der Chemie schon seit sehr vielen Jahren betrieben. Sie wird als ein Hauptgebiet der Kolloidwissenschaften bezeichnet und umfasst neben der Synthese und Isolierung amphiphiler Spezies auch deren Charakterisierung. Triebkraft der Untersuchung besagter Systeme ist neben Grundlagenforschungsaspekten die Entwicklung von High-Performance Keramiken, hochfesten Verbundmaterialien sowie Drug-Delivery-Systemen für die medizinische Diagnostik.<sup>26</sup>

Derzeit ist keine allgemein gültige Definition für den Ausdruck self-assembly bekannt, da dieser Begriff in unterschiedlichsten Zusammenhängen verwendet wird. Für gewöhnlich wird er allerdings für die spontane, auf physikalischen Ursachen basierende Bildung von klar definierten Aggregaten bzw. hoch geordneten Strukturen verwendet.

Voraussetzung für die Bildung mizellarer Assoziationsaggregate ist die Wechselwirkung zwischen einer gelösten amphiphilen Substanz und einem entsprechenden Lösungsmittel. Wobei der Ausdruck amphiphil beschreibt, dass sich die Löslichkeit entlang des Moleküls verändert.

### 2.3.1 Amphiphile Blockcopolymere

Durch die Entwicklung von zahlreichen kontrollierten Polymerisationstechniken und der damit verbundenen Einführung funktioneller Gruppen ist es möglich, der Natur nachempfundene, amphiphile Moleküle herzustellen.<sup>27</sup>

Amphiphile Blockcopolymere bestehen im einfachsten Fall aus zwei separaten Polymerblöcken, welche über unterschiedliche Polaritäten verfügen. Diese unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Blöcke führen in selektiven Lösungsmitteln zur Ausbildung von Mizellen und anderen Aggregatstrukturen.

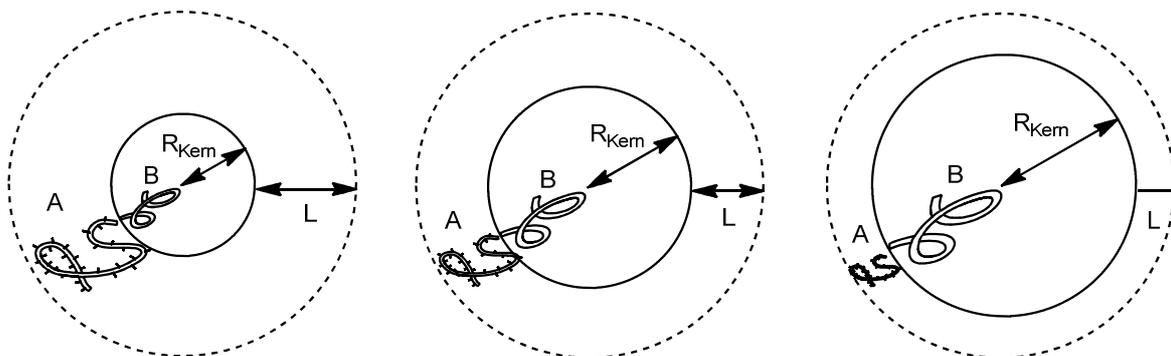


Abbildung 8: Unterschiedliche Mizellen in Abhängigkeit der Polymerblocklängen

Es handelt sich hierbei um eine physikalische Assoziation, was zur Folge hat, dass die Faktoren Konzentration, Temperatur, pH-Wert, Salzgehalt und auch der Druck eine signifikante Rolle spielen. Die Bildung erfolgt spontan bei Überschreitung der CMC (kritische Mizellenkonzentration) bei definierter Temperatur; unter dieser liegen die Polymerketten gelöst als Unimere vor, welche in weiterer Folge mit den Mizellen im Gleichgewicht stehen.<sup>28</sup> Die CMC ist systemabhängig und steht in engem Zusammenhang mit der Länge der einzelnen Polymerblöcke.<sup>29</sup> Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass diese deutlich niedriger ist als jene von niedermolekularen Tensiden, was ihre Bestimmung deutlich erschwert. Hinzu kommt die Problematik, dass Polymere selbst bei sehr niedrigen PDI nicht monodispers vorliegen und somit theoretische Konzepte sehr schwer anwendbar sind, da diese von hundertprozentiger Monodispersität ausgehen.<sup>30</sup>

Die Größe von Blockcopolymermizellen ist neben dem Lösungsmittel auch von Salzgehalt und pH-Wert der Lösung abhängig.<sup>26</sup>

### 2.3.2 Charakterisierung von Mizellen

Es gibt zahlreiche Methoden zur Charakterisierung von Mizellen, welche grob in Streu-, spektroskopische und andere physikalische Techniken unterteilt werden können. In Tabelle 1 sind die wesentlichsten Methoden und die dadurch bestimmbaren Parameter angeführt, jedoch würde eine genaue Erläuterung an dieser Stelle zu weit führen.

**Tabelle 1: Analysenmethoden zur Charakterisierung von Mizellen<sup>31</sup>**

Methode	Mizelleneigenschaft
TEM	Form und Größe
SANS & SAXS	Molekulargewicht (Gewichtsmittel), $R_g$ , $R_{Kern}$ , Makrogitterstrukturen
SLS	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
DLS	$R_h$
SEC	$R_h$ , Dynamik des mizellaren Gleichgewichtes
Ultrazentrifugation	Mizellare Dichte, Molekulargewicht, Mizellen/Unimer Gewichtsverhältnis
Fluoreszenz-Techniken	Kettendynamik, CMC, Hybridisierung der Mizellen
NMR	Kettendynamik
Viskosimetrie	$R_h$ , intrinsische Viskosität
Stop-Flow-Techniken	Kinetik von Bildung und Zerfall der Mizellen

### 2.3.3 Präparationstechniken von Mizellen

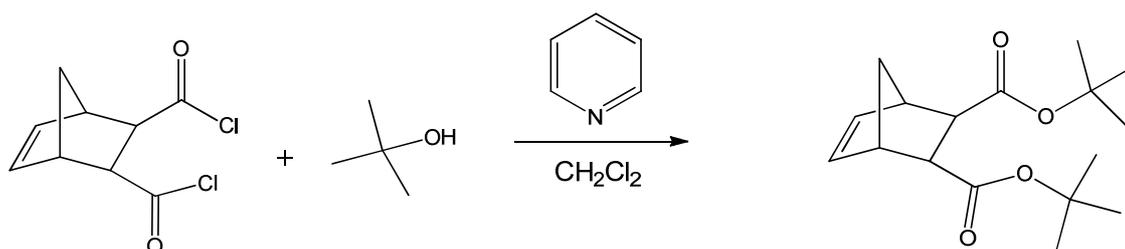
In der Literatur wurden bereits in den letzten Jahrzehnten Techniken zur Herstellung von Mizellen beschrieben, welche zumeist auf demselben Prinzip basieren. Grundsätzlich trachtet man danach, das Blockpolymer in einem Solvens zu lösen, welches für beide Polymerblöcke ein gutes Lösungsmittel ist. In diesem liegen die Polymerketten als Unimere vor und können durch Veränderung unterschiedlicher Parameter in mizellare Form überführt werden. Hierbei wird oft auf das Verhältnis des Lösungsmittelgemisches zugegriffen, da dieses einen signifikanten Einfluss auf die Aggregatstruktur ausübt. Um dies möglichst schonend durchführen zu können bzw. um sogar ein Lösungsmittel durch ein anderes zu ersetzen, kommen des Öfteren Dialysetechniken zum Einsatz, welche allerdings manchmal sehr langwierig sein können.

Eine weitere bekannte Präparationstechnik ist die Zugabe des Polymerfeststoffes in ein bestimmtes Lösungsmittelgemisch. Diese Methode erfordert allerdings eine Equilibrierungszeit, in welcher sich die Mizellen bilden können. Häufig muss jedoch auch mit zusätzlichem Energieeintrag in Form von Temperatur bzw. Ultraschall nachgeholfen werden, um die gewünschten Aggregate zu bilden.<sup>28</sup>

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Monomersynthesen

##### 3.1.1 *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure - di-tert-butylester (TB)



In einem Dreihalskolben wurden 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und darin 4.84 g tert-Butanol (65 mmol, 6.2 ml, 1.04 Äq.) und 7.5 ml Pyridin (93 mmol, 1.5 Äq.) gelöst. Anschließend wurden 6.78 g *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonyldichlorid (31 mmol, 5.03 ml, 1 Äq.) mittels Tropftrichter unter Eiskühlung langsam zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit hatte sich ein äußerst feiner Pyridinhydrochloridniederschlag gebildet, welcher vor der Aufarbeitung abfiltriert wurde. Danach wurde das Produkt dreimal mit 5 % HCl extrahiert, mittels Rotavapor eingeeengt und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das verbleibende Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (8:1)] und abermals eingeeengt und getrocknet.

**Ausbeute:** 6.36 g (69.7 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (20°C;  $\text{CDCl}_3$ ):**

6.26 (1H, CH, nb); 6.05 (1H, CH, nb); 3.25 (1H, CH, nb); 3.18 (1H, CH, nb); 3.05 (1H, CH, endo, nb); 2.52 (1H, CH, exo, nb); 1.75, 1.55 (2H,  $\text{CH}_2$ , nb); 1.46 (9H, t-Butyl); 1.41 (9H, t-Butyl)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (20°C;  $\text{CDCl}_3$ ):**

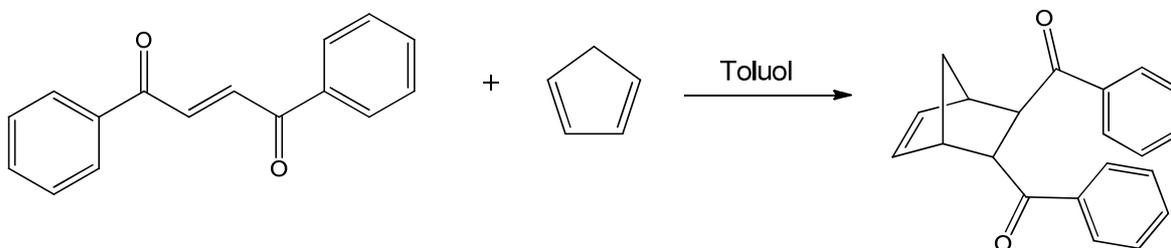
174.3, 173.1 (2C, C=O); 137.9, 135.2 (2C C=C); 80.7, 80.5 (2C  $\text{R}_3\text{C-O}$ ); 49.1, 48.5, 48.2, 47.5, 46.1 (5C,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ : nb); 28.5 (6C  $\text{CH}_3$ )

### 3.1.2 Cyclopentadien (CP)



Cyclopentadien wurde durch thermisches Cracken in Form einer fraktionierten Destillation hergestellt. Hierzu wurde eine Sumpftemperatur von 160-180°C eingestellt – die Gewinnung des Produkts erfolgte bei einer Kopftemperatur von 40°C. Die praktische Arbeit wurde nicht von mir selbst durchgeführt, sondern von Herrn Kronawetter. In weiterer Folge musste stets auf die kühle Lagerung des Cyclopentadiens geachtet werden, um eine erneute Dimerisierung zu vermeiden bzw. zu verlangsamen.

### 3.1.3 *endo, exo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (PK)



In einem Dreihalskolben wurden 24 ml Toluol abs. vorgelegt und 2.39 g 1,2-Dibenzoyl-1,2-ethenediol (10.12 mmol, 1 Äq.) sowie ca. 3 ml frisch ge cracktes Cyclopentadien gelöst. Dieses Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 90°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde in weiterer Folge am Rotavapor eingeeengt, am Ölpumpenvakuum getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (8:1)]. Die vereinigten Produktfraktionen wurden danach abermals zu einem gelben Öl eingeeengt und anschließend in kaltem Ethanol umkristallisiert. Nach der Lagerung bei 4°C über Nacht konnte die Mutterlauge abdekantiert und die weißen nadelförmigen Kristalle mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 2.11 g (68.8 %)

#### <sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>):

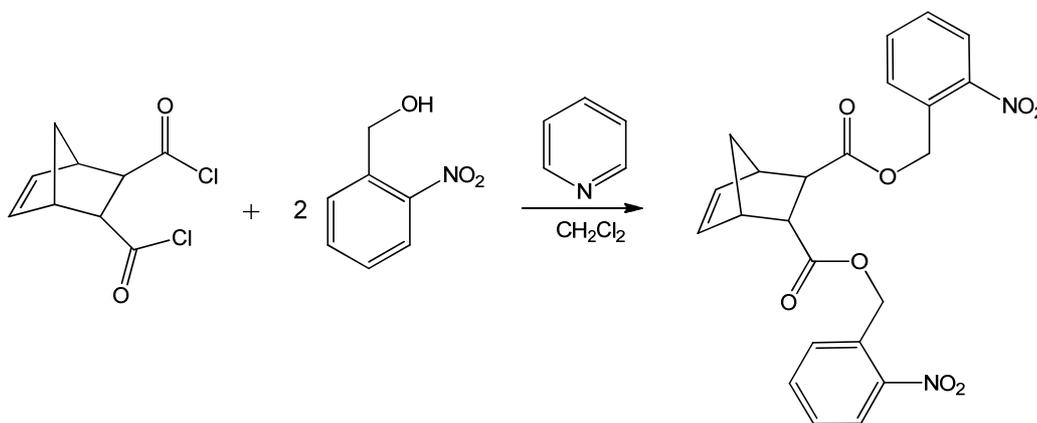
8.5 – 8.0 (4H, AR); 7.6 – 7.5 (2H, AR); 7.5 – 7.4 (2H, AR); 6.43 (1H, CH, nb); 5.95 (1H, CH, nb); 4.5 (1H, CH, nb) ; 3.98 (1H, CH, nb) ; 3.36 (1H, CH, endo, nb) ; 4.5 (1H, CH, exo, nb); 1.90, 1.50 (2H, CH<sub>2</sub>, nb)

#### <sup>13</sup>C-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>):

200.8, 199.6 (2C, C=O); 137.1, 136.9 (2C, C<sup>AR1</sup>); 136.6, 134.6 (2C, C=C<sup>5,6</sup> nb); 133.1, 133.0 (2C, C<sup>AR4</sup>); 128.6 – 128.4 (8C C<sup>AR</sup>); 50.6, 48.8, 48.7, 48.0, 47.0 (5C, C<sup>7</sup>, C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>: nb)

### 3.2 Photoreaktive Monomere

#### 3.2.1 *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl) - bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (PAG)



In einem Dreihalskolben wurden 22 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt, 1.56 g *endo, exo*[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonyldichlorid (7.18 mmol, 1.15 ml), 2.42 g 2-Nitrophenylmethanol (15.8 mmol) und 1.24 ml Pyridin (15.8 mmol) darin gelöst. Dieses Reaktionsgemisch wurde für 48 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt und danach dreimal mit 1.5% HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert. Die organische Phase wurde am Rotavapor eingeeengt und das hochviskose gelbliche Produkt säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (1:1)].

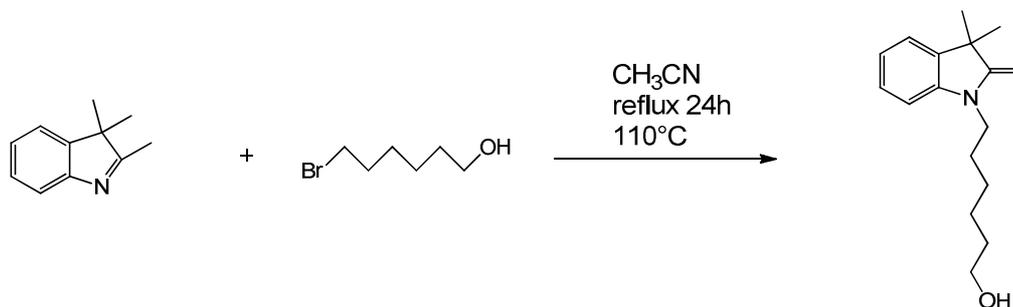
**Ausbeute:** 2.04 g (62.8 %)

#### $^1\text{H-NMR}$ (20°C; $\text{CDCl}_3$ ):

8.12 - 8.0 (2H, AR); 8.0 - 7.5 (6H, AR); 6.30 (1H, CH, nb); 6.10 (1H, CH, nb); 5.51 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.40 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.51 (1H, CH, nb); 3.34 (1H, CH, nb); 3.21 (1H, CH, *endo*, nb); 2.82 (1H, CH, *exo*, nb); 1.67, 1.40 (2H,  $\text{CH}_2$ , nb)

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (20°C; $\text{CDCl}_3$ ):

173.7, 172.5 (2C, C=O); 147.8 ( $\text{C}^{\text{AR}}\text{-NO}_2$ ); 137.8 (2C, C=C, nb); 135.3 ( $2\text{C}^{\text{AR}}$ ); 133.9 ( $2\text{C}^{\text{AR}}$ ); 129.0 (2  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 125.2 (2  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 63.7, 63.4 (2  $\text{CH}_2$ ); 48.2 (2 CH, nb); 48.2 (2 CH, nb); 47.7, 47.6 (2 CH, nb); 47.3 ( $\text{CH}_2$ , nb)

**3.2.2 1. Stufe: 6-(3,3-Dimethyl-2-methylenindolin-1-yl)hexan-1-ol**

In einem Dreihalskolben wurden 1.6 g 2,3,3-Trimethyl-1H-indolin (10 mmol, 1.612 ml) mit 2 g 6-Bromhexanol (11 mmol, 1.514 ml) und 2.8 ml Acetonitril 24 h unter Rückfluss gehalten. Nach der angegebenen Zeit wurde das überschüssige CH<sub>3</sub>CN am Rotavapor abgezogen und nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde abermals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt und nach Zugabe von 1N KOH, nachdem eine milchige Färbung erkennbar war, noch einmal mit Diethylether ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotavapor eingeeengt.

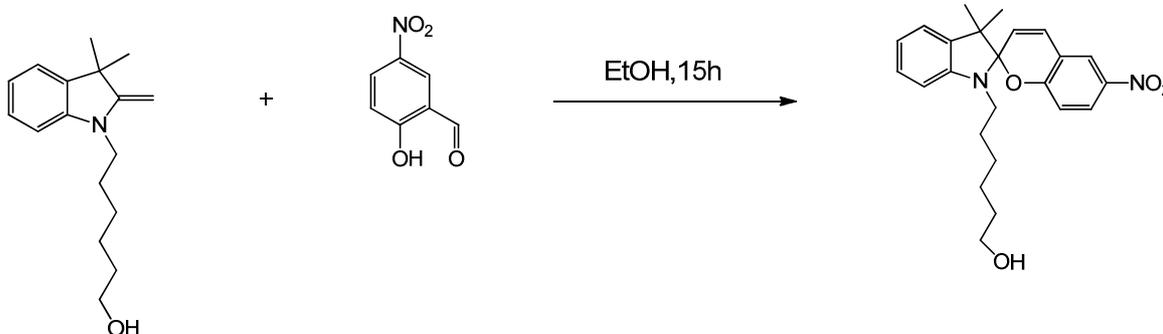
Das Produkt wurde mittels Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.48 g (95 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>):**

7.61 (1H, AR); 7.15 (2H, AR); 6.91 (2H, AR); 4.9 (1H C=CH<sub>2</sub>); 3.95 (2H, CH<sub>2</sub>, Alkylk.); 3.75 (1H, OH); 3.5 (1H C=CH<sub>2</sub>); 3.49 (2H, CH<sub>2</sub>, Alkylk.); 1.5 (6H, CH<sub>3</sub>); 1.32 – 1.25 (8H, CH<sub>2</sub>, Alkylk.)

### 3.2.3 2. Stufe: 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol



1.18 g 6-(3,3-Dimethyl-2-methylenindolin-1-yl)hexan-1-ol (4.55 mmol, 1 Äq.) wurden in EtOH abs. gelöst und in einen Dreihalskolben überführt. Danach wurden 0.76 g 4-Nitro-2-vinylphenol (4.55 mmol, 1 Äq.) zugegeben und 15 h gerührt. Das Produkt wurde in weiterer Folge mittels Rotavapor eingeeengt, am Ölpumpenvakuum getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (10:1)]. Die Produktfraktionen wurden vereinigt, mittels Rotavapor eingeeengt und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Danach wurde das Produkt umkristallisiert, indem es in Diethylether gelöst wurde und n-Hexan bis zur Einstellung einer milchigen Trübung zugetropft wurde. Nach der Lagerung bei 4°C über Nacht wurde die Mutterlauge dekantiert und das 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol mittels Ölpumpenvakuum abermals getrocknet.

**Ausbeute:** 2.818 g (70.3 %)

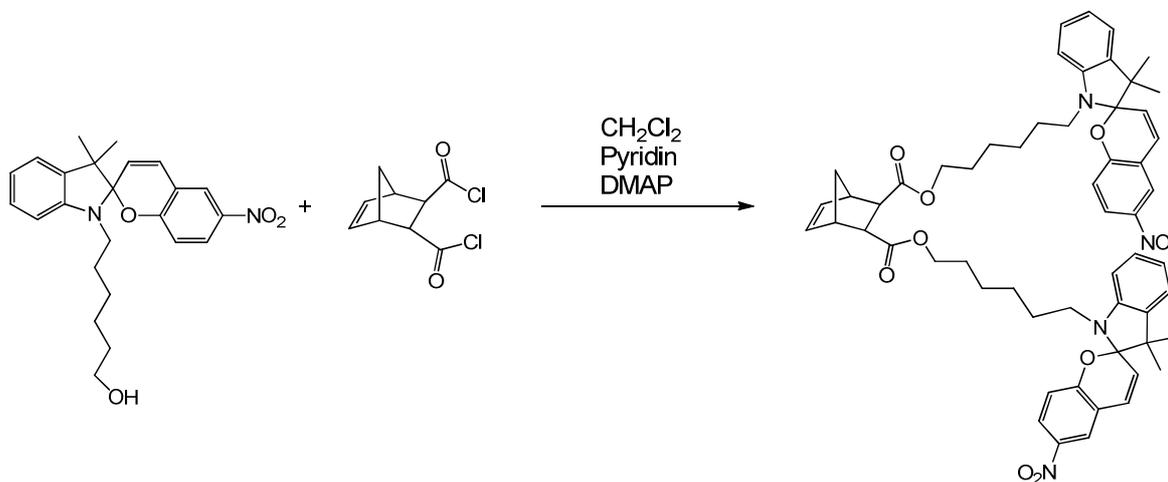
#### <sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>):

8.00 (2H, AR); 7.5 (1H, AR); 7.5 (1H, AR); 7.15 (2H, AR); 6.8 (2H, AR+CH); 6.7 (1H, AR); 6.55 (1H, AR); 5.87 (1H, CH); 3.75 (1H, OH); 3.62 (2H, CH<sub>2</sub>, Alkyl.); 3.35 (2H, CH<sub>2</sub>, Alkyl.), 1.65 (6H, CH<sub>3</sub>); 1.37 – 1.18 (8H, CH<sub>2</sub>, Alkyl.)

#### <sup>13</sup>C-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>):

159.6 (C<sup>AR</sup>-O); 147.0 (C<sup>AR</sup>-N); 140.8 (C<sup>AR</sup>-NO<sub>2</sub>); 135.9 (C<sup>AR</sup>); 128.0 (2 C<sup>AR</sup>); 127.7 (2 C<sup>AR</sup>); 125.8 (2 C<sup>AR</sup>); 122.0, 121.6 (2 C<sup>AR</sup>); 115.5 (C, Sp); 106.6 (2 C<sup>AR</sup>); 62.8 (CH<sub>2</sub>-OH); 52.6 (C-CH<sub>3</sub>); 43.6 (2 CH<sub>2</sub>-N); 32.4 – 22.6 (4 CH<sub>2</sub><sup>Alkyl</sup>); 19.8 (2 CH<sub>3</sub>)

### 3.2.4 3. Stufe: *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-6-(3',3'- dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl ester (Spiropyranmonomer)



In einem Dreihalskolben wurden 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und darin 0.85 g 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (2.01 mmol, 2.2 Äq.), 0.20 g *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonyldichlorid (0.91 mmol, 0.1485 ml, 1 Äq.), 0.431 g Pyridin (0.440 ml, 6 Äq.) und einer Spatelspitze Dimethylaminopyridin über Nacht gerührt. Danach wurde dreimal mit 1,5% HCl und dreimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$  extrahiert und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Nach der Filtration wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (3:1)], die entsprechenden Fraktionen eingengt und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.82 g (94.00 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (20°C;  $\text{CDCl}_3$ ):**

8.00 (4H, AR); 7.26 (1H, AR); 7.06 (5H, AR); 6.8 (4H, AR+CH); 6.7 (2H, AR); 6.54 (2H, AR); 6.36 (1H, CH, nb); 6.25 (1H, CH, nb); 5.87 (2H, CH); 4.36 (4H,  $\text{CH}_2$ , Alkylk.); 3.82, 3.67 (2H, CH, nb); 2.65, 2.37 (2H, CH, *endo, exo*, nb); 3.36 (4H,  $\text{CH}_2$ , Alkylk.); 1.95, 1.86 (2H,  $\text{CH}_2$ , nb); 1.67-1.43 (8H,  $\text{CH}_2$ , Alkylk.); 1.42 (16H,  $\text{CH}_2$  (Alkylk.) +  $\text{CH}_3$ ); 1.17 (4H,  $\text{CH}_2$ , Alkylk.)

**$^{13}\text{C}$ -NMR (20°C;  $\text{CDCl}_3$ ):**

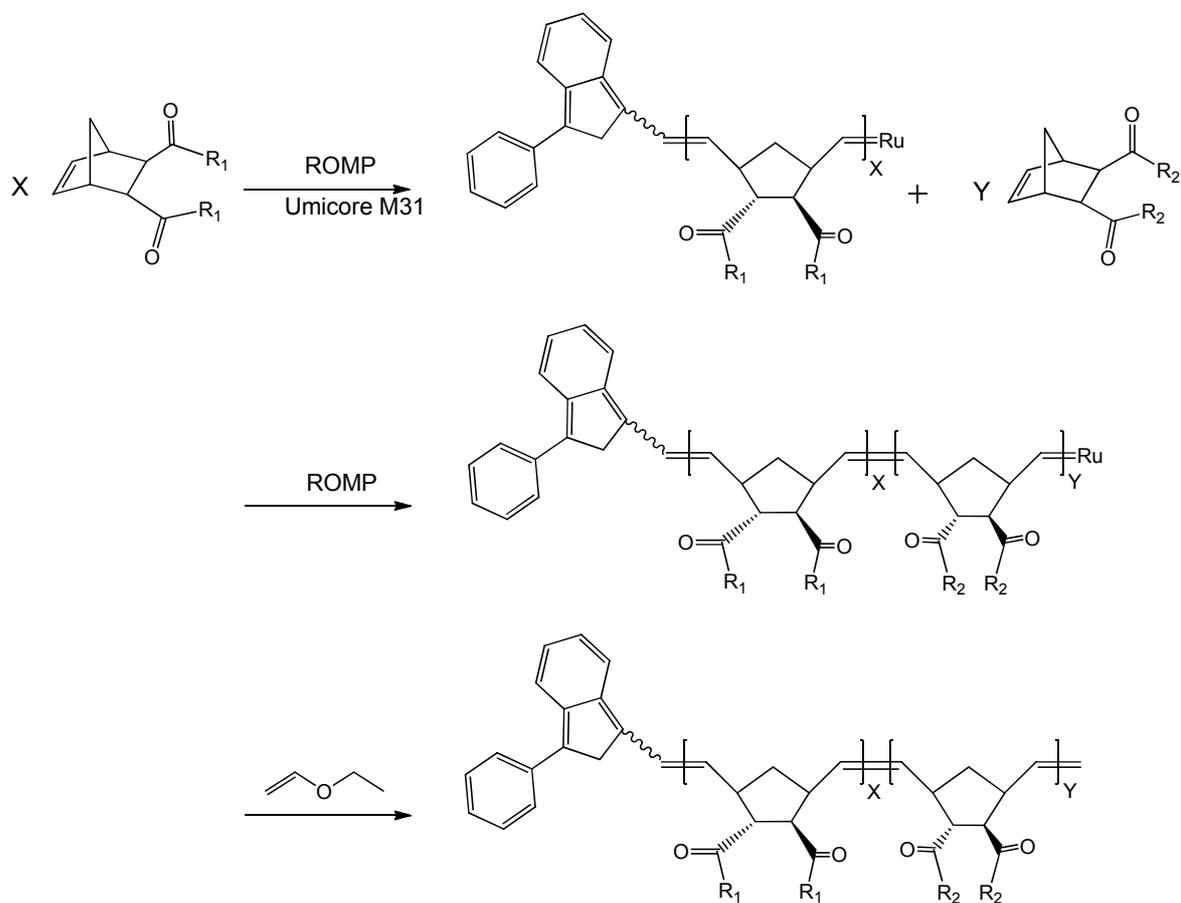
173.8, 172.6 (2C, C=O); 159.6 ( $2\text{C}^{\text{AR}}\text{-O}$ ); 147.0 ( $2\text{C}^{\text{AR}}\text{-N}$ ); 140.8 ( $2\text{C}^{\text{AR}}\text{-NO}_2$ ); 137.5 ( $2\text{C}^{\text{AR}}$ ); 135.9 (2C, C=C nb); 128.0 (4  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 127.7 (4  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 125.8 (2  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 121.6, 119.3 (4  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 115.4 (2C, Sp); 106.7 (2  $\text{C}^{\text{AR}}$ ); 70.8 (2  $\text{CH}_2$ ); 52.6 (2 C); 48.7 – 45.7 (4 CH, 1 $\text{CH}_2$ ); 43.5 (2  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 32.4 – 22.6 ( 8  $\text{CH}_2^{\text{Alkyl}}$ ); 19.8 (4  $\text{CH}_3$ )

### 3.3 Polymersynthesen

Die Herstellung der unterschiedlichen Blockcopolymeren erfolgte mittels sequentieller ringöffnender Metathese-Polymerisation. Die allgemeine Vorgehensweise ist in Schema 7 dargestellt.

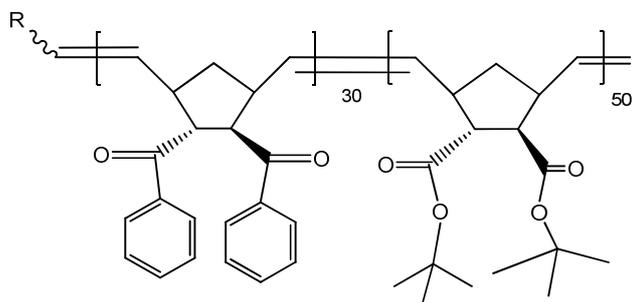
Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt, da sich alle verwendeten Monomere sowie auch der Initiator darin gut lösen. Die Polymere wurden in ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgas hergestellt, die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie.

Die erhaltenen Produkte wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$  sowie mit GPC charakterisiert.



Schema 7: Allgemeine Vorgehensweise bei der Herstellung von Blockcopolymeren

## 3.3.1 Poly2.0 - [PK(30):TB(50)]



Poly[(TB)50:(PK)30]	
PK	133.5 mg
TB	217.4 mg
Kat (M31)	11.00 mg
Ausbeute	84.9%
$Mn_{theo}$	24043 g/mol
$Mn$	22200 g/mol
PDI	1.08

133.5 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (0.44 mmol) wurden in 2 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC überprüft wurde (nach 50 min), konnten der bräunlichen Lösung 217.4 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester (0.73 mmol) zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 80 Minuten wurde der Umsatz mittels DC überprüft, die Polymerisation mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentiert hatte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

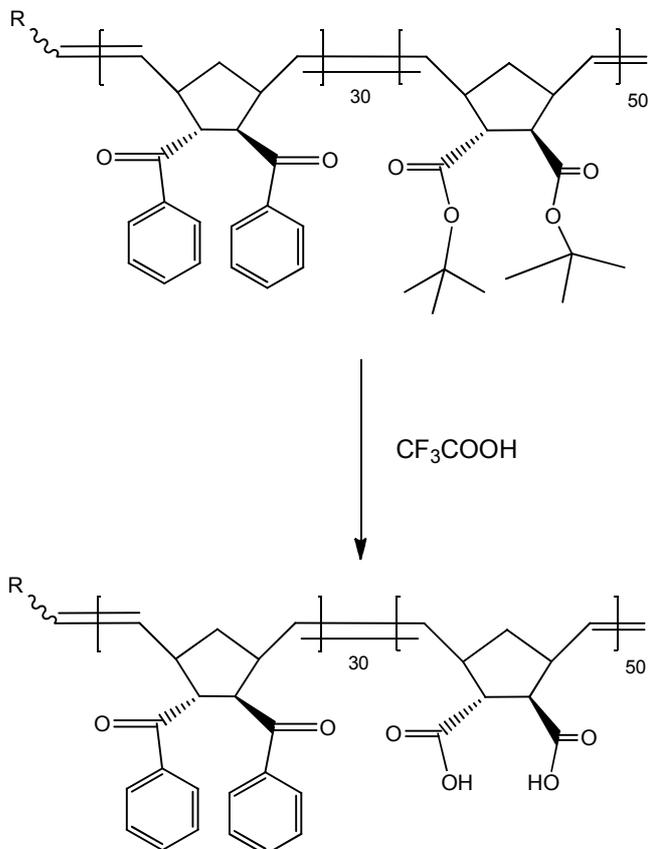
**Ausbeute:** 297.9 mg (84.9%)

**$^1H$ -NMR (20°C;  $CDCl_3$ ,  $n_t=256$ ,  $d_1=10s$ ):**

8.1-6.7 (m,  $0.375 \cdot 10H$ , (3.66)\*, AR); 5.9-4.6 (m, 2H, =CH); 4.5-2.5 (m, 4H, (4.26), CH, nb); 2.4-0,8 (m,  $0,625 \cdot 18+4H$ , (13,29),  $CH_3$ , t-B. + 2  $CH_2$ , nb)

\* Die in Klammer geführten Werte entsprechen den Integralen der  $^1H$ -NMR-Spektren

### 3.3.2 Poly2.0 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe



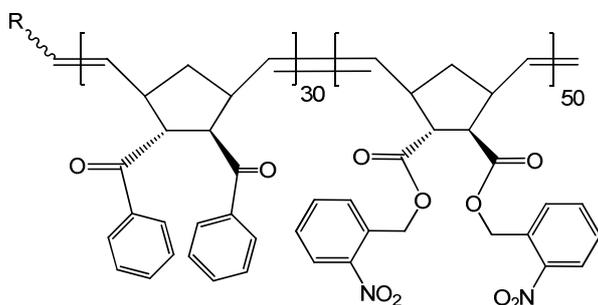
Die Abspaltung der tert-Butylschutzgruppe wurde wie in der Literatur<sup>34</sup> beschrieben durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden pro 50 mg Poly2.0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel und 1 ml  $\text{CF}_3\text{COOH}$  zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet. Es wurden einige Tropfen Toluol als Säureschlepper zugegeben, der Reaktionsansatz am Rotavapor eingengt und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in 2 ml THF aufgenommen und in kaltem n-Hexan ausgefällt. Nachdem sich das Präzipitat sedimentiert hatte, wurde die überständige Mutterlauge dekantiert und das Produkt mittels Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 100.0 mg (89.2 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (20°C; DMSO – d<sub>6</sub>, n<sub>t</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

12,2 (s, 2H, (0.89), OH); 8.4-6.7 (m, 0.375\*10H, (3.36), AR); 5.7-4.5 (m, 2H, =CH); 4.4-2.3 (m, 4H + H<sub>2</sub>O(DMSO)(66.21), CH); 2.2-1.6 (m, 1H, (1.45), CH<sub>2</sub>, nb); 1.5-1.0 (m, 1H, (1.21), CH<sub>2</sub>, nb)

### 3.3.3 Poly3.0 - [PK(30):PAG(50)]



Poly[(PK)30:(PAG)50]	
PK	133.9 mg
PAG	332.5 mg
Kat (M31)	10.8 mg
Ausbeute	71.0%
$M_{n,theo}$	31692 g/mol
$M_n$	19900 g/mol
PDI	1.10

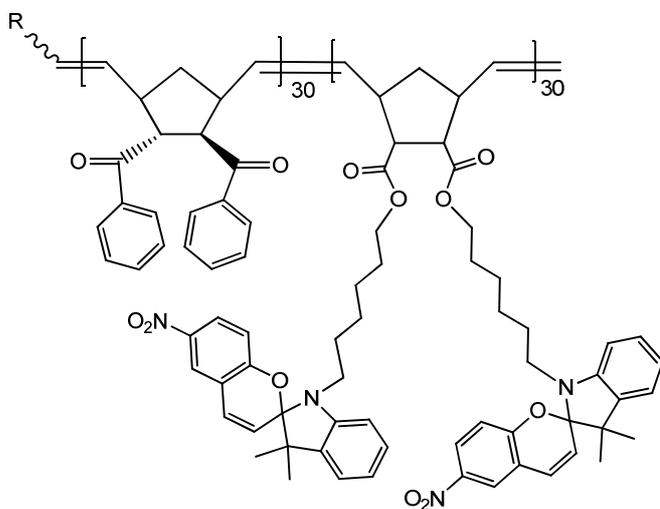
133.9 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diybis(phenylmethanon) (0.44 mmol) wurden in 2 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC überprüft wurde (nach 60 min), konnten der bräunlichen Lösung 332.5 mg *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol), welches in 2 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 180 Minuten wurde die Polymerisation trotz des nicht vollständigen Umsatzes des Monomers mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentiert hatte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 335.2 mg (71.0 %)

**$^1H$ -NMR (20°C;  $CDCl_3$ ,  $n_t=256$ ,  $d_1=10s$ ):**

8.1-6.7 (m, 0.375\*10H, (8.64), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH +  $CH_2$ ); 4.5-2.5 (m, 4H, (4.26), CH); 2.2-1.6 (m; 1H, (1.46),  $CH_2$ , nb); 1.5-1.0 (m; 1H (1.56)  $CH_2$ , nb)

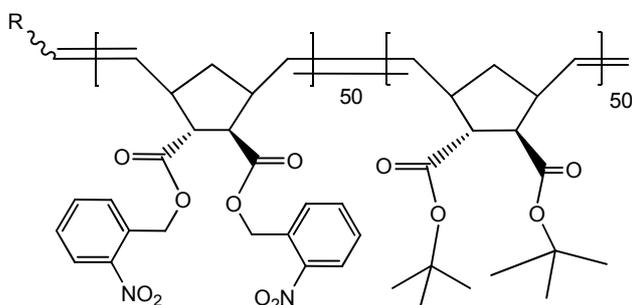
## 3.3.4 Poly5.0 - [PK(30):Spiro(30)]



Poly[PK(30):Spiro(30)]	
PK	66.5 mg
Spiro	218.0 mg
Kat (M31)	4.1 mg
Ausbeute	-
Mn <sub>theo</sub>	32121 g/mol
Mn	7400 g/mol
PDI	1.138

66.5 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (0.44 mmol) wurden in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC überprüft wurde (nach 60 min), konnten der bräunlichen Lösung 218.0 mg Spiropyranmonomer (0.44 mmol), welches in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach etwa 15 h wurde die Polymerisation mittels Ethylvinylether gestoppt, da sich kein vollständiger Umsatz einstellte, der Reaktionsansatz wurde mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Es konnte zwar ein violett-roter Niederschlag erkannt werden, welcher jedoch nicht sedimentierte und überdies kaum filtrierbar war, auf Grund des geringen Umsatzes. Schlussendlich konnte jedoch ein wenig Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt werden, wobei sich allerdings bei der GPC-Analyse herausstellte, dass die Polymerisation nicht funktioniert hatte.

## 3.3.5 Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)]



Poly[PAG(50):TB(50)]	
PAG	330.3 mg
TB	214.9 mg
Kat (M31)	10.95 mg
Ausbeute	50.0%
Mn <sub>theo</sub>	37592 g/mol
Mn*	54870 g/mol
PDI	2.29

330.3 mg *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol) wurden in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC überprüft wurde (nach 120 min), konnten der bräunlichen Lösung 214.9 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester (0.73 mmol), welcher in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 15 Stunden wurde die Polymerisation, trotz des nicht vollständigen Umsatzes, mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentierte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

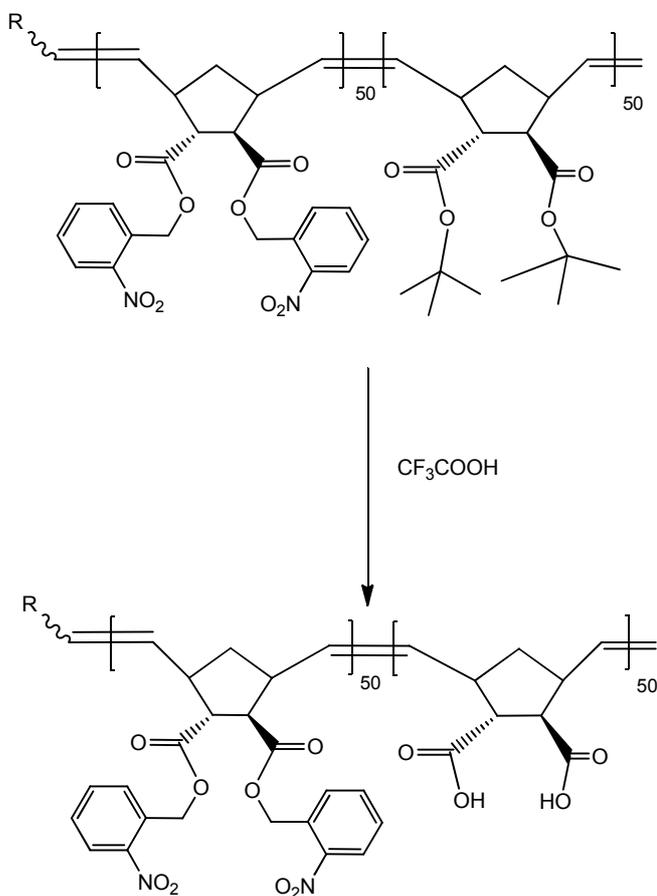
**Ausbeute:** 272.6 mg (50.0 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>, n<sub>t</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

8.1-6.7 (m, 8H, (9.97), AR); 5.9-4.6 (m, 6H; =CH + CH<sub>2</sub>); 4.5-2.5 (m, 4H, (5.6), CH, nb); 2.4-0.8 (m, 18+2H, (16.89), CH<sub>3</sub>, t-B. + CH<sub>2</sub>, nb)

\* GPC (Mn & PDI) nach Abspaltung der t-Butyl Schutzgruppe

### 3.3.6 Poly6.0 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe



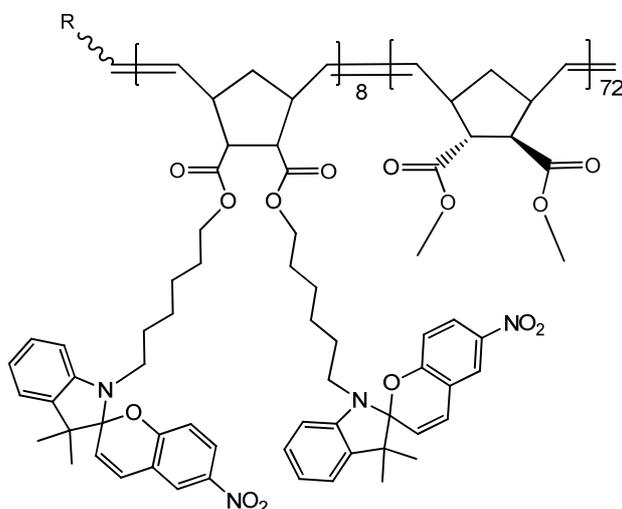
Repräsentative Durchführungsbeschreibung siehe Seite 34

**Ausbeute:** 127.5 mg (85.0%)

**$^1\text{H-NMR}$  (20°C; DMSO- $d_6$ ,  $n_t=256$ ,  $d_1=10\text{s}$ ):**

12.19 (s; 2H, (1.1); OH); 8.1-6.7 (m, 8H, (6.5), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH +  $\text{CH}_2$ ); 4.4-2.3 (m, 4H, (4.36), CH); 2.2-1.6 (m, 1H, (3.44),  $\text{CH}_2$ , nb); 1.5-1.0 (m; 1H, (2.69),  $\text{CH}_2$ , nb)

### 3.3.7 Poly7.0 - [Spiro(8):DM(72)]



Poly[ Spiro(8):DM(72) ]	
Spiro	72.4 mg
DM	138.7 mg
Kat (M31)	6.8 mg
Ausbeute	17.4%
$M_{n,theo}$	23318 g/mol
$M_n$	16300 g/mol
PDI	1.10

72.4 mg Spiropyranmonomer (0.073 mmol) wurden in 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 60 min mit sichtbarem Licht beleuchtet, um zu garantieren, dass das Spiropyran in seiner geschlossenen Form vorliegt und nicht als Merocyanin. Als Polymerisationsinitiator wurde ein UMICORE M31 Katalysator eingesetzt.

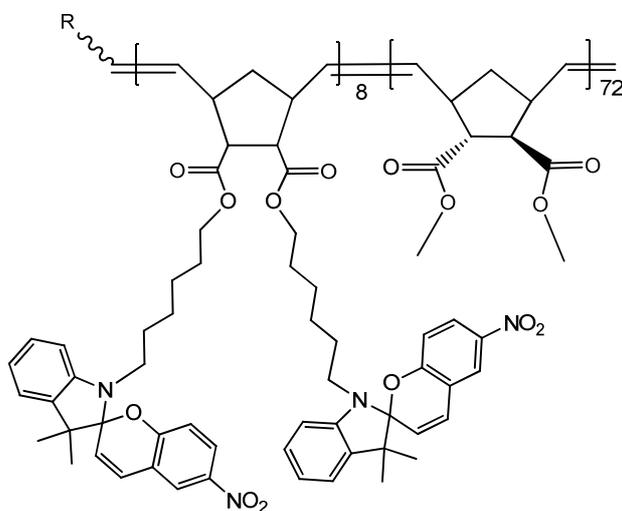
Nachdem sich der quantitative Umsatz des Monomers auch nach 15 h nicht einstellte, wurden der rötlichen Lösung 138.7 mg *endo, exo*-Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.66 mmol), welches in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst wurde, zugegeben, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 3 h wurde die Polymerisation mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Das gefällte Polymer wurde über Nacht im Tiefkühlschrank gelagert, um am nächsten Tag die überständige Mutterlauge dekantieren zu können und den Niederschlag mittels Ölpumpenvakuum zu trocknen.

**Ausbeute:** 36.7 mg (17.4%)

**$^1\text{H-NMR}$  (20°C;  $\text{CDCl}_3$ ,  $n_t=256$ ,  $d_1=10s$ ):**

8.0-6.45 (m, 18H, AR); 5.8-5.1 (m, 4H, =CH); 3.6 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.19 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.9-2.6 (m, 8H, CH); 1.9 -0.8 (m, 12H+20H;  $\text{CH}_3$ , Spiro +  $\text{CH}_2$ , Spacer)

## 3.3.8 Poly7.1 - [Spiro(8):DM(72)]



Poly[Spiro(8):DM(72)]	
Spiro	72.4 mg
DM	138.7 mg
Kat (M31)	6.8 mg
Ausbeute	94,5%
$Mn_{theo}$	23318 g/mol
$Mn_1$	150400 g/mol
$Mn_2$	4800 g/mol
$PDI_1$	1.23
$PDI_2$	1.22

73.0 mg Spiropyranmonomer (0.073 mmol) wurden in 8 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und 60 min mit sichtbarem Licht beleuchtet, um zu garantieren, dass das Spiropyran in seiner geschlossenen Form vorliegt und nicht als Merocyanin. Als Polymerisationsinitiator wurde ein UMICORE M31 Katalysator eingesetzt.

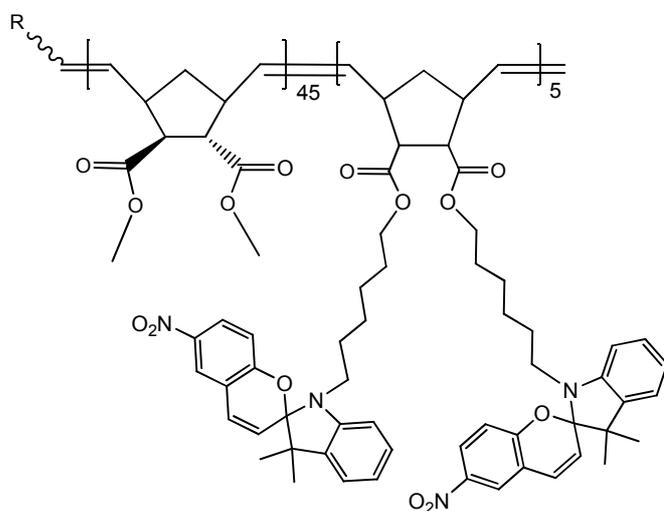
Nachdem sich der quantitative Umsatz des Monomers auch nach 21 h nicht einstellte, wurden der rötlichen Lösung 138.7 mg *endo, exo*-Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.66 mmol), welches in 2 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst wurde, zugegeben, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 3 h wurde die Polymerisation mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Die überständige Mutterlauge konnte dekantiert und der Niederschlag mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 200.0 mg (94.5%)

**$^1H$ -NMR (20°C;  $CDCl_3$ ,  $n_t=256$ ,  $d_1=10s$ ):**

8.4-6.45 (m, 18H, AR); 5.7-5.1 (m, 4H, =CH); 4.3 (m, 4H,  $CH_2$ ); 3.6-3.4 (m, 6H,  $CH_3$ ); 3.19 (m, 4H,  $CH_2$ ); 2.9-2.6 (m, 8H, CH); 1.9 -0.8 (m, 12H+20H,  $CH_3$ , Spiro +  $CH_2$ , Spacer)

### 3.3.9 Poly7.2 - [DM(45):Spiro(5)]



Poly[DM(45):Spiro(5)]	
Spiro	72.4 mg
DM	138.7 mg
Kat (M31)	6.8 mg
Ausbeute	33.0%
Mn <sub>theo</sub>	14668 g/mol
Mn	11000 g/mol
PDI	1.18

139.0 mg *endo, exo*-Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.66 mmol) wurden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch die Zugabe eines UMICORE M31 Katalysators, welcher stoßartig zugegeben wurde, polymerisiert. Der quantitative Umsatz des Dimethylesters wurde nach 60 min mittels DC überprüft. Bevor das Spiropyranmonomer zugegeben werden konnte, wurde es in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 60 min mit sichtbarem Licht beleuchtet, um es mehrheitlich in die Merocyanin - Form zu überführen.

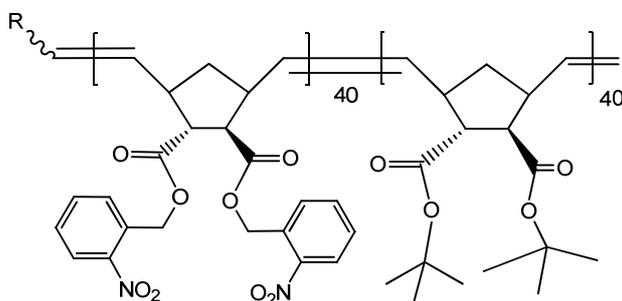
Danach wurde es zugegeben und dessen Umsatz mittels DC überprüft. Jedoch konnte auch bei dieser Vorgehensweise kein quantitativer Umsatz des Spiropyranmonomers beobachtet werden, weshalb die Polymerisation nach 17 h durch die Zugabe von Ethylvinylether gestoppt wurde. Das gefällte Polymer wurde über das Wochenende im Tiefkühlschrank gelagert, um die Mutterlauge besser dekantieren zu können, doch trotz der langen Stehzeit war dies nicht möglich. Daher wurde das Präzipitat abzentrifugiert, was allerdings auch nicht zu einer vollständigen Abtrennung des Niederschlages führte - der Überstand blieb milchig rosa.

**Ausbeute:** 70.0 mg (33,0%)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>, n<sub>i</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

8.1-6.7 (m, 18H, AR); 5.7-5.1 (m, 4H, =CH); 3.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.65-3.59 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 3.2 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2.9-2.6 (m, 8H, CH); 1.9 -0.8 (m, 12H+20H, CH<sub>3</sub>, Spiro + CH<sub>2</sub>, Spacer)

## 3.3.10 Poly8.0 - [PAG(40):TB(40)]



Poly[PAG(40):TB(40)]	
PAG	332.0 mg
TB	215.6 mg
Kat (M31)	13.67 mg
Ausbeute	51.2%
Mn <sub>theo</sub>	30124 g/mol
Mn	20000 g/mol
PDI	1.28

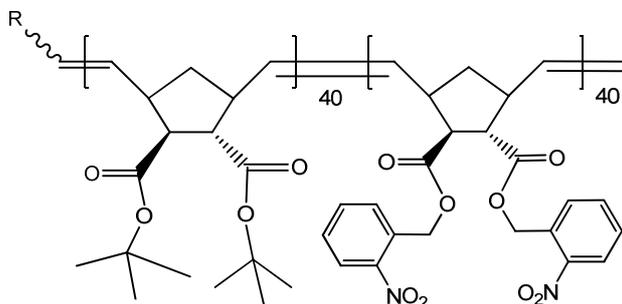
332.0 mg *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol) wurden in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators, welcher zuvor ebenfalls in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC überprüft wurde (nach 80 min), konnten der bräunlichen Lösung 215.6 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester (0.73 mmol), welcher in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach zwanzig Stunden wurde die Polymerisation, trotz nicht vollständigen Umsatzes des *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester, mittels Ethylvinylether gestoppt, der Reaktionsansatz mittels Luftstrom eingeeengt und in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentierte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 190.0 mg (51.2 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>, n<sub>t</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

8.1-6.7 (m, 8H, (9.93), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH + CH<sub>2</sub>); 4.5-2.5 (m, 4H, (6.17), CH); 2.4-0.8 (m, 18+2H, (16.80), CH<sub>3</sub>, t-B. + CH<sub>2</sub>, nb)

## 3.3.11 Poly8.1 - [TB(40):PAG(40)]



Poly[TB(40):PAG(40)]	
PAG	330.6 mg
TB	215.0 mg
Kat (M31)	13.75 mg
Ausbeute	82.3%
Mn <sub>theo</sub>	30124 g/mol
Mn	21200 g/mol
PDI	1.10

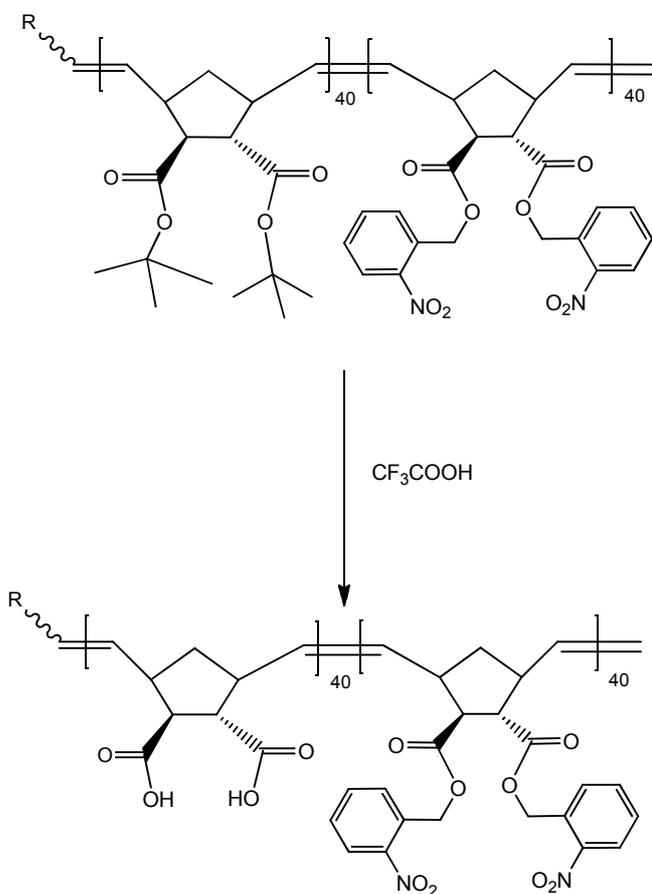
215.0 mg *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure - di-tert-butylester (0.73 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators, welcher zuvor ebenfalls in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC (CH:EE / 8:1) überprüft wurde (nach 60 min), konnten der bräunlichen Lösung 330.6 mg *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol), welches in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 60 Minuten wurde abermals der Umsatz des Monomers mittels DC (CH:EE / 2:1) überprüft und mittels Ethylvinylether gestoppt. Der Reaktionsansatz wurde mittels Luftstrom eingengt und das Polymer in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentierte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 465.0 mg (82.3 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>, n<sub>t</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

8.1-6.7 (m; 8H, (8.12), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH + CH<sub>2</sub>); 4.5-2.5 (m; 4H, (6.05); CH); 2.4-0.8 (m; 18+2H, (22.19), CH<sub>3</sub>, t-B. + CH<sub>2</sub>, nb)

### 3.3.12 Poly8.1 Ent. - Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe



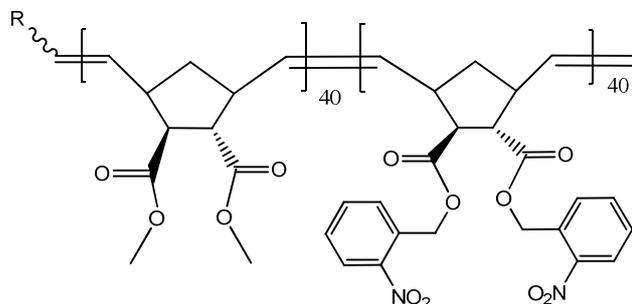
Repräsentative Durchführungsbeschreibung siehe Seite 34

**Ausbeute:** 95.0 mg (95 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; DMSO-d<sub>6</sub>, n<sub>i</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

12.19 (s; 2H (1.88), OH); 8.1-6.7 (m; 8H (7.03), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH + CH<sub>2</sub>); 4.4-2.3 (m, 4H, (3.53), CH); 2.2-1.6 (m, 1H, (2.74), CH<sub>2</sub>); 1.5-1.0 (m, 1H, (3.89), CH<sub>2</sub>, nb)

## 3.3.13 Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)]



Poly[DM(40):PAG(40)]	
PAG	331.0 mg
DM	153.79 mg
Kat (M31)	13.75 mg
Ausbeute	77.4 %
Mn <sub>theo</sub>	26758 g/mol
Mn	18200 g/mol
PDI	1.12

153.79 mg *endo, exo*-Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol) wurden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels eines UMICORE M31 Katalysators, welcher zuvor ebenfalls in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, polymerisiert. Nachdem der quantitative Umsatz des Monomers mittels DC (CH:EE / 8:1) überprüft wurde (nach 40 min), konnten der bräunlichen Lösung 331.0 mg *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (0.73 mmol), welches in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde, zugegeben werden, wodurch der zweite Block des Polymers polymerisiert wurde. Nach 60 Minuten wurde abermals der Umsatz des Monomers mittels DC (CH:EE / 2:1) überprüft und mittels Ethylvinylether gestoppt. Der Reaktionsansatz wurde mittels Luftstrom eingengt und das Polymer in kaltem Methanol ausgefällt. Nachdem sich das Produkt sedimentierte, konnte der Großteil des Methanols dekantiert und das auffällig feine Präzipitat mittels Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 375.0 mg (77.4 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (20°C; CDCl<sub>3</sub>, n<sub>t</sub>=256, d<sub>1</sub>=10s):**

8.1-6.7 (m, 8H, (9.26), AR); 5.9-4.6 (m, 6H, =CH + CH<sub>2</sub>); 4.5-2.5 (m, 4H, (4.7), CH); 2.4-0.8 (m, 6+2H, (6.13), CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>, nb)

### 3.4 Herstellung der Mizellen

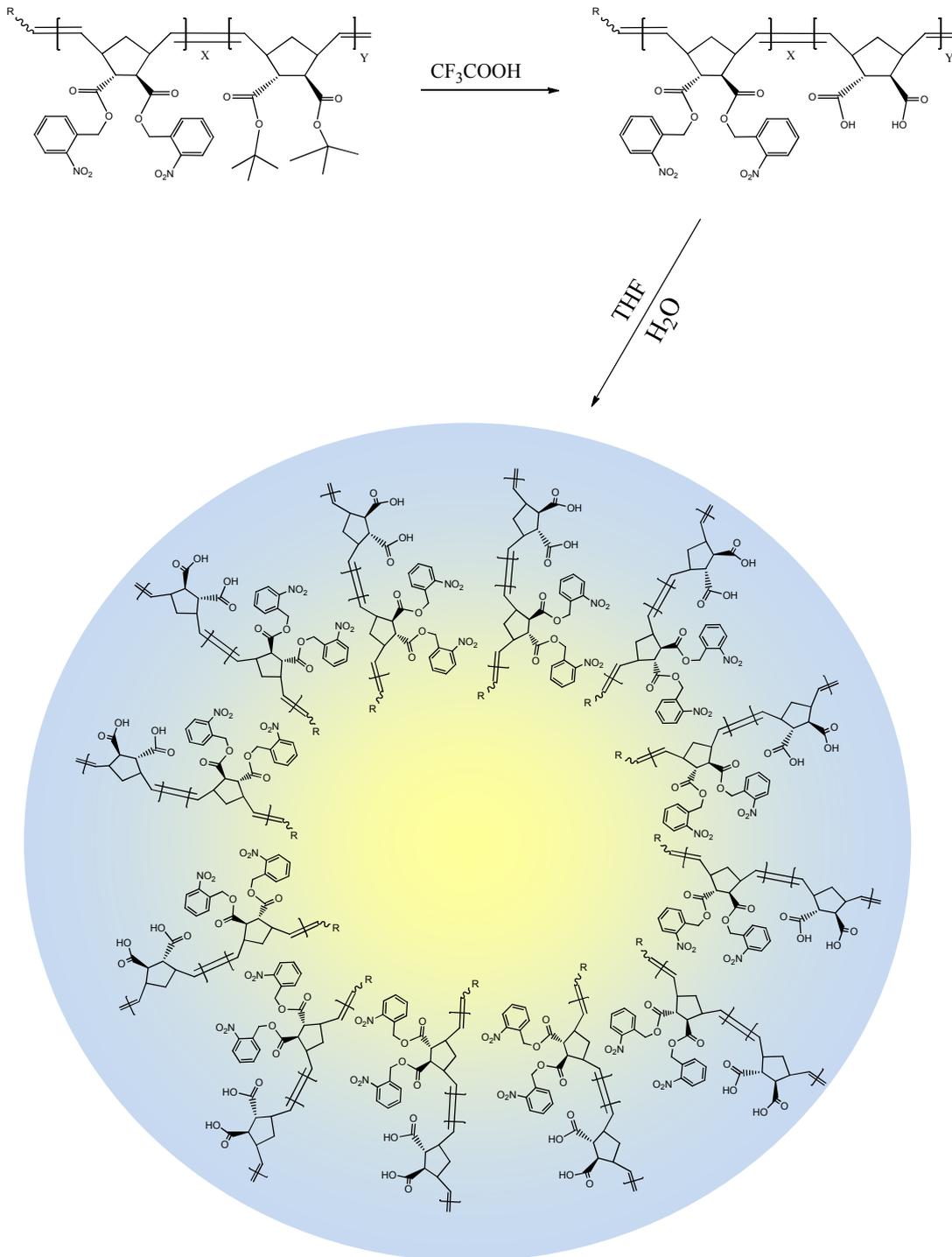


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Mizellenherstellung anhand der Polymersysteme 6 bzw. 8.1

### **3.4.1 Poly2.0 - [PK(30):TB(50)]**

Dieses Polymer konnte auf Grund seines Blockverhältnisses in reinem Methanol gelöst werden, was zu einer Ausbildung einer mizellaren Struktur führte. Es musste auf kein Lösungsmittelgemisch ausgewichen werden, da das Polymer nach seiner chemischen Entschützung, also nach Abspaltung der t-Butylgruppe, über einen ausreichend polaren Charakter verfügte.

Es konnten etwa 3 mg Polymer pro ml Methanol gelöst werden.

### **3.4.2 Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)]**

Nachdem die t-Butylschutzgruppe abgespalten wurde, konnte Polymer 6 ebenfalls in die Mizellenform überführt werden. Daher wurde 1 mg Polymer in 1 ml THF gelöst, sodass sich eine klare farblose Lösung bildete, zu welcher in weiterer Folge 10 ml H<sub>2</sub>O oder EtOH zugetropft wurden. Dies geschah über einen Zeitraum von 10 min unter ständigem Rühren und unter Lichtausschluss, um ein vorzeitiges Abspalten der photosensitiven Gruppe zu vermeiden.<sup>41</sup> Bei Polymer 8.1 wurden die Mizellen nach dem selben Procedere hergestellt.

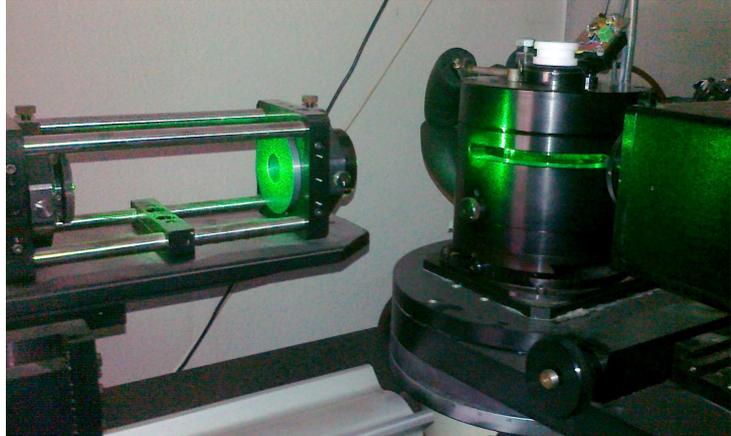
### **3.4.3 Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)]**

Bei diesem Polymer stellte sich das Problem, dass es vor der Abspaltung der photosensitiven Gruppe über keinen amphiphilen Charakter verfügte. Daher gelang es auch nicht, dieses in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch für die Mizellenbildung vollständig zu lösen. Daher wurde in einem System aus DMSO und Wasser/EtOH gearbeitet, in welchem zu Beginn das Polymer als Feststoff vorlag. Nach wenigen Minuten der Bestrahlung ging es jedoch vollständig in Lösung, was eine Messung mittels DLS ermöglichte.

### **3.5 Verwendete Geräte und Methoden**

#### **3.5.1.1 DLS - Messungen**

Für die DLS-Messungen wurden die mizellaren Lösungen durch einen 450 nm Spritzenvorsatzfilter gepresst, um grobe Staubpartikel herauszufiltern. In den meisten Fällen konnten mit dieser Methode auch zufriedenstellende Messungen erzielt werden. Jedoch in einigen Fällen stellten kleinere Partikel ein Problem dar, da eine Filtergröße

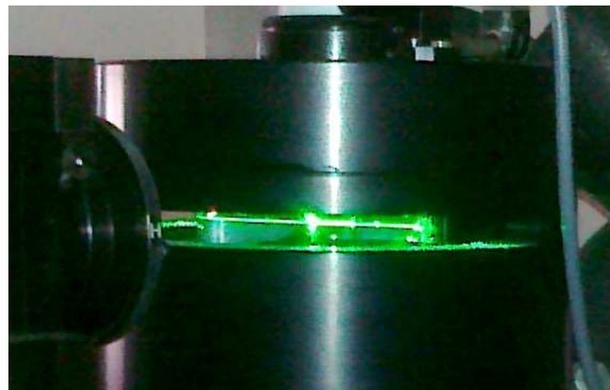


**Abbildung 10: DLS-Messung mit grünem Laser**

gewählt werden musste, welche zwar die Verunreinigungen aus den Proben entfernte, allerdings die Mizellen passieren ließ.

Die Messungen wurden auf der Karl-Franzens Universität mit einem grünen Verdi V5 Diodenlaser von Coherent ( $\lambda=532$  nm) als Strahlungsquelle bei 25°C durchgeführt. Beim Detektor, welcher das Streulicht aufzeichnete, handelte es sich um einen Photomultiplier welcher in einem Winkel von 90° positioniert war.

In Abbildung 11 sind die Probenhalterung in vergrößerter Aufnahme sowie der Laserstrahl zu erkennen, welcher gerade die Probe durchdringt (heller, leuchtender Bereich). Durch den erkennbaren Spalt in der Probenhalterung konnten größere Verunreinigungen sogar mit freiem Auge erkannt werden, da sie eine starke Streuung hervorriefen, einhergehend mit besonders hellem Aufleuchten.



**Abbildung 11: Nahaufnahme der Probenhalterung**

### **3.5.1.2 Dünnschichtchromatographie**

Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (Silica gel 60 F254 on aluminium, Merck), detektiert wurde mit UV-Licht und/oder einer 2% Kaliumpermanganat Tauchlösung.

### **3.5.1.3 FTIR Spektroskopie**

Die chemische Entschützung der Polymere wurde mittels Fouriertransformierter-Infrarot Spektroskopie überprüft. Hierbei handelte es sich um ein Gerät der Firma Perkin Elmer.

Die Proben wurden mittels dropcoating auf dafür geeignete Siliziumwafer aufgetragen und in weiterer Folge gemessen.

Detektiert wurde die Transmission mit einem pyroelektrischen DTGS–Detektor („deuterated Triglycine Sulphate“).

### **3.5.1.4 UV-Vis Spektroskopie**

Die angeführten UV-Vis Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Shimadzu aufgenommen. Gearbeitet wurde mit einer für den Spektralbereich zwischen 300 und 800 nm geeigneten Quarzglasküvette der Firma Hellma. Bei allen Spektren wurde die Absorption gemessen.

### **3.5.1.5 Gelpermeationschromatographie**

Die GPC Analysen wurden von Fr. Ing. Hobisch durchgeführt und zwar mit folgenden Geräten: Merck Hitachi L6000 Pumpe, Vor- und Trennsäule von Polymer Standards Service (8 mm\*300 mm, STV 5 µm grade size; 10<sup>6</sup>, 10<sup>4</sup> und 10<sup>3</sup> Å pore size), interferometrisches Differentialrefraktometer (Model Optilab DSP, Firma Wyatt Technology). Für die Kalibrierung wurden Polystyrolstandards der Firma PPS (Polymer Standard Service), als Lösungsmittel für die Messungen wurde THF verwendet.

### **3.5.1.6 NMR**

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden mit einem VARIAN INOVA 300MHz, sowie mit einem VARIAN INOVA 500MHz aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den gleichen Geräten aufgenommen. Bei den Untersuchungen der Polymere wurde ein Relax Delay von 10 s gewählt. Referenziert wurde gegen die entsprechenden deuterierten Lösungsmittel.

### **3.5.1.7 UV-Lampe**

Sämtliche UV-Belichtungen wurden mit einer ozonfreien Quecksilber-Niederdrucklampe (EXFO EFOS Novacure) durchgeführt. Um ausschließlich Licht einer Wellenlänge zwischen 300 und 400 nm in die Probe einzustrahlen, wurde ein entsprechender Filter verwendet. Dieser wurde mittels Klammern zwischen Probengefäß und der UV-Lampe montiert. Das Gefäß wurde zusätzlich mit Alufolie eingehüllt, die Rückbelichtung mit sichtbarem Licht erfolgte mit einer handelsüblichen Schreibtischlampe.

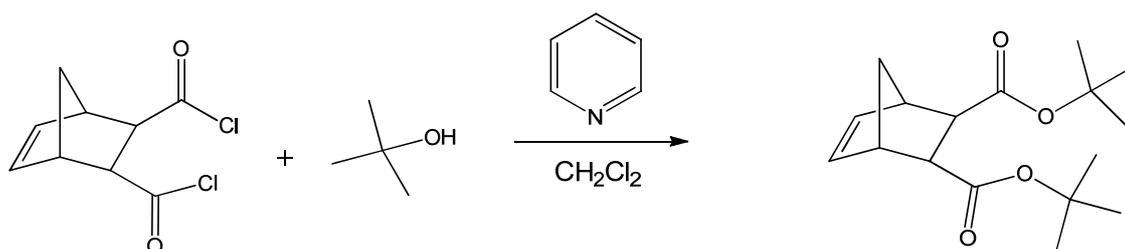
### 3.6 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	Aldrich	99.8%
Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyldichlorid	Aldrich	97%
gesättigte NaCl-Lösung		
6-Brom-1-hexanol	Aldrich	97%
Chloroform	Aldrich	99.9%
Chloroform-d1	Chemotrade	>99.9 %
Cyclohexan	Roth	p.a.
Dichlormethan	Aldrich	p.a.
Diethylether	Aldrich	p.a.
DMAP, 4-(dimethylamino)pyridin	Fluka	98%
Dimethylsulfoxid - d6	Chemotrade	>99.9 %
Dimethylsulfoxid	Aldrich	99%
Ethanol	Aldrich	p.a.
Ethylacetat	Roth	99.5%
n-Hexan	Roth	p.a.
Salzsäure	Roth	37%
Methanol-d1	Chemotrade	>99.9 %
Methanol	Roth	>99.5
2-Nitrophenylmethanol	Aldrich	97%
5-Nitrosalicylaldehyd	Aldrich	99%
Kaliumhydroxid	Roth	95%
Kaliumpermanganat	Roth	97%
Pyridin	Aldrich	99.5%
Kieselgel	Fluka	
Natriumhydrogencarbonat	Fluka	99%
Natriumsulfat	Aldrich	>99%
Tetrahydrofuran	Aldrich	99%
Toluol	Roth	99.5%
Trifluoressigsäure	Aldrich	99%
2,3,3- Trimethylindolenin	Aldrich	98%
Initiator-M31	UMICore AG	

## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Monomersynthesen

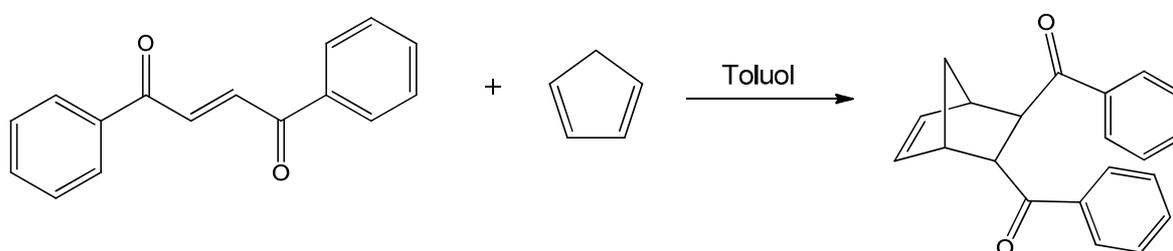
#### 4.1.1 *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure - di-tert-butylester (TB)



Dieses Monomer wurde hergestellt, um den in weiterer Folge synthetisierten Polymeren einen amphiphilen Charakter zu verleihen. Dies geschah über die veresterte Säurefunktion, da eine direkte Polymerisation einer Polynorbornendisäure nicht realisierbar war. Dies führte zur Entwicklung eines Polymers, bei welchem im ersten Schritt die t-Butylgruppe chemisch abgespalten und im darauf folgenden Schritt die photosensitive Gruppe mittels UV-Strahlung entfernt werden konnte.

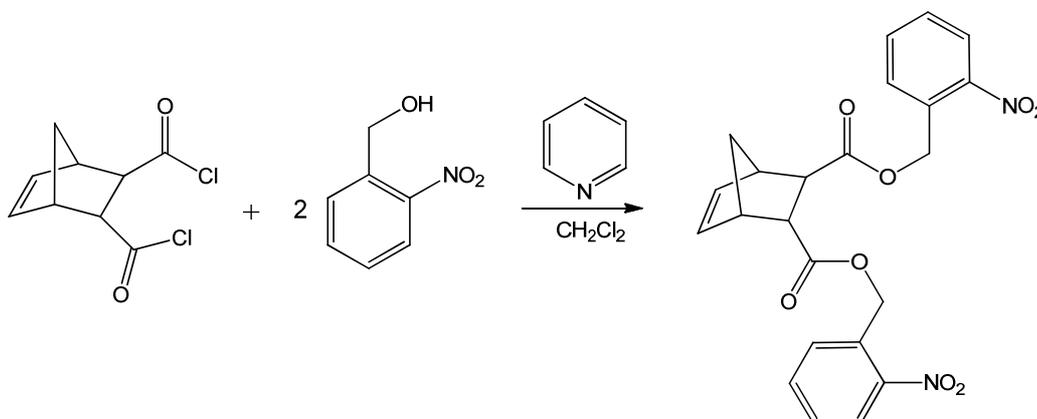
Die Synthese erfolgte unter Schutzgas, die Ausbeute belief sich auf 69.7 % und die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.<sup>32</sup>

#### 4.1.2 *endo, exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (PK)

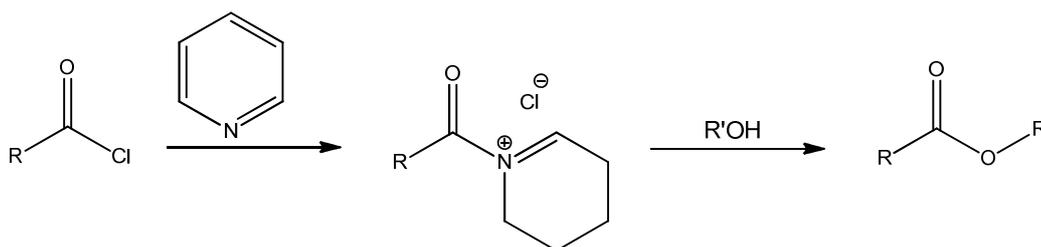


Die Herstellung dieses Monomers erfolgt mittels einer Diels-Alder Reaktion.<sup>33,34</sup> Sie konnte mit guter Ausbeute (69 %) durchgeführt werden und ergab ein weißes, kristallines, nadelförmiges Produkt. Auch hier wurde unter Schutzgas gearbeitet, die spektroskopischen Daten entsprachen den Literaturwerten.<sup>34</sup>

### 4.1.3 *endo, exo*-Bis(2-nitrobenzyl) - bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (PAG)



Bei dieser Synthese eines photosensitiven Monomers handelte es sich um die Einhornvariante einer Schotten-Baumann-Reaktion.<sup>35</sup>



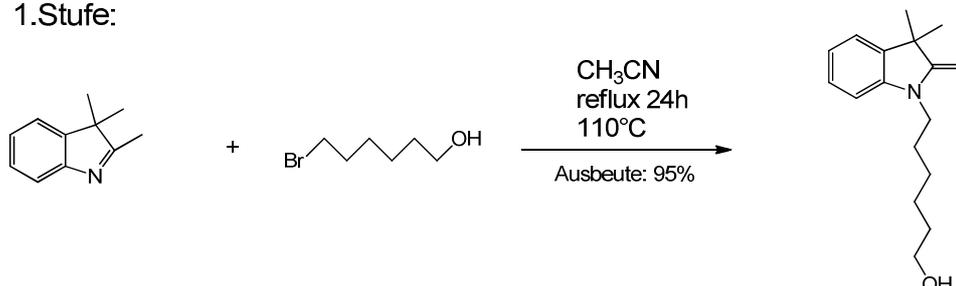
**Schema 8: Einhornvariante der Schotten-Baumann-Reaktion**

Die Reaktion wurde unter Schutzgas durchgeführt und ergab eine gelbe, hochviskose Substanz, welche unmittelbar nach der Trocknung am Ölpumpenvakuum chromatographisch gereinigt werden musste, um ein Auskristallisieren auf der Säule zu verhindern. Überdies musste stets darauf geachtet werden, unter Lichtausschluss (UV-Strahlung) zu arbeiten, um einer vorzeitigen photochemischen Abspaltung des Nitrobenzylesters vorzubeugen. Zu diesem Zwecke wurden die Reaktionsgefäße sowie die chromatographische Säule mit Alufolie eingehüllt und das Labor verdunkelt.

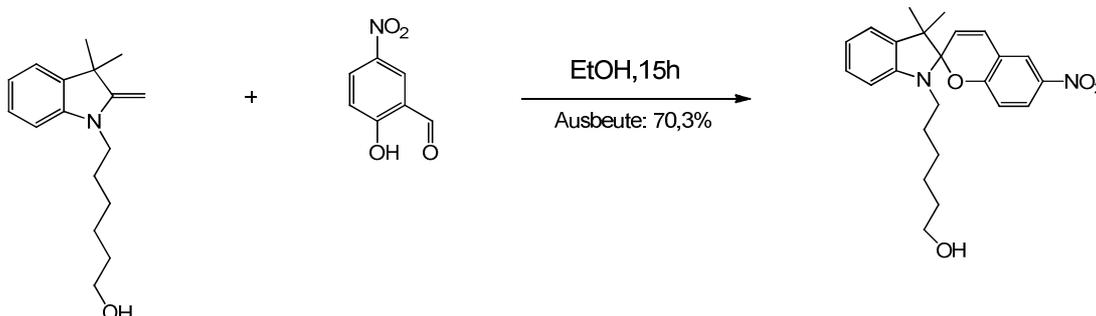
Schlussendlich konnte eine Ausbeute von 62.8 % erzielt werden und die spektroskopischen Daten entsprachen den Erwartungen.

#### 4.1.4 Herstellung des Spiropyranmonomers (Spiro)<sup>17</sup>

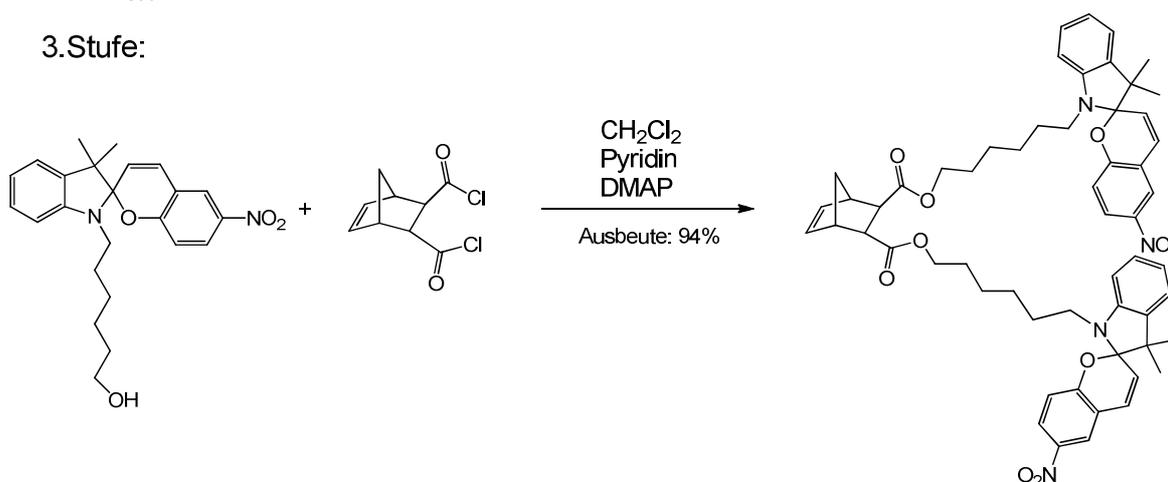
1. Stufe:



2. Stufe:



3. Stufe:



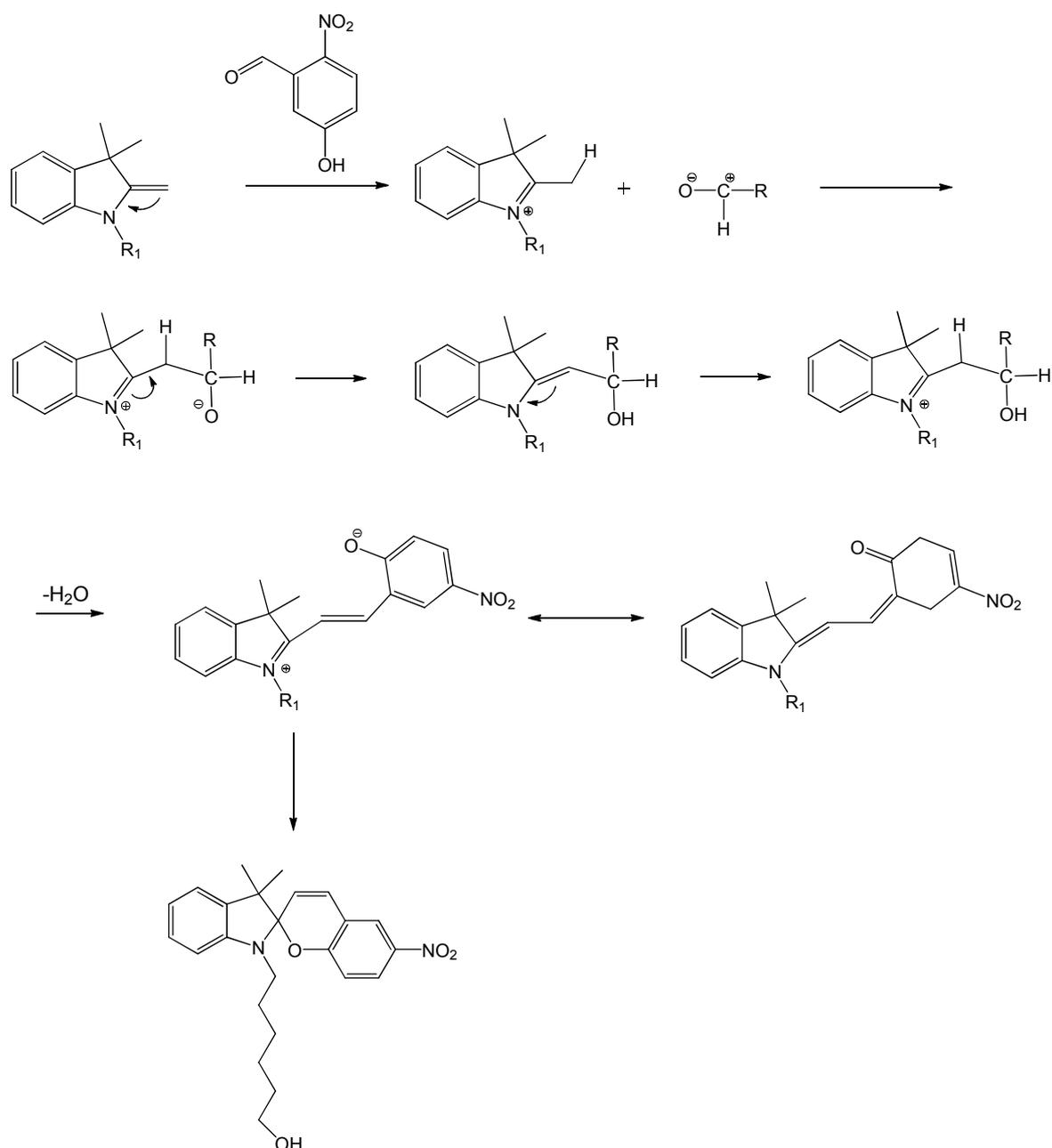
##### 1. Stufe:

Beim ersten Schritt dieser mehrstufigen Synthese wurden die beiden Ausgangsreagentien in Acetonitril unter Rückfluss gehalten, wodurch sich nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus ein N-(6-Hydroxyhexyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-bromid bildete. Dieses wurde nach der Aufarbeitung in alkalischer wässriger Lösung in das exo-Methylenindolenin überführt, welches die Ausgangssubstanz für den zweiten Schritt der Synthese darstellte. Bei den beschriebenen Produkten handelte es sich um dunkelrot bis bräunlich gefärbte Flüssigkeiten, welche über hochviskose Eigenschaften verfügten und dadurch die präparative Arbeit deutlich erschwerten. Dennoch konnte eine Ausbeute von 95 % erzielt werden und die spektroskopischen Daten entsprachen den Literaturwerten.<sup>36</sup>

**2. Stufe:**

Nachdem das 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol in Ethanol gelöst wurde, konnte es mit 4-Nitro-2-vinylphenol zum Spiropyran umgesetzt werden. Dies erfolgte mittels einer Aldehydaddition an das Enamin des Endproduktes der 1. Reaktionsstufe, wobei dieses als Fischer-Base fungierte. Das Reaktionsprodukt wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  charakterisiert - die Ausbeute betrug 70,3 %.

Die Reaktion lief nach dem in Schema 9 beschriebenen Mechanismus ab.<sup>36</sup>



**Schema 9: Reaktionsmechanismus der Spiropyranbildung**

**3. Stufe:**

In dieser Stufe wurde das synthetisierte Spiropyran mit dem endo, exo[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonyldichlorid gekoppelt, um ein polymerisierbares Monomer zu erhalten. Bei dieser Reaktion handelte es sich abermals um die Einhornvariante einer Schotten-Baumann-Reaktion, welche schon unter 4.1.3 erläutert wurde. Im Vergleich zur Synthese des Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate, wurde in diesem Fall Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator zugegeben. Die Ausbeute betrug 94 %, die spektroskopischen Daten entsprachen den Literaturwerten.<sup>37</sup>

## 4.2 Polymersynthesen

Aus den in Tabelle 2 angeführten Werten sind die Eckdaten der mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation, hergestellten Polymere zu entnehmen.

Allgemein kann gesagt werden, dass bei einigen Polymeren das theoretische Molekulargewicht nicht erreicht werden konnte, da bei manchen Polymerisationen kein vollständiger Umsatz der Monomere beobachtet wurde. Weiters wäre es denkbar, dass es auf Grund der funktionellen Gruppen, welche am Norbornengerüst gebunden sind, zu leichten Verzerrungen bei der Bestimmung des Molekulargewichtes kommt, da dieses mit Polystyrolstandards als Referenzpolymer bestimmt wurde.

Ein solcher Effekt wird vor allem bei der Betrachtung der erhaltenen Werte bei Polymer 6 verdeutlicht. In diesem Fall sind nämlich die GPC–Daten angeführt, welche nach der chemischen Entschützung gemessen wurden. Sie liegen deutlich über den theoretischen Molekulargewicht, was auf Grund von repulsiven Wechselwirkungen der entschützten Säurefunktionen zu erklären wäre, welche mit einer Aufblähung des hydrodynamischen Volumens des Polymers einhergehen.

In den folgenden Kapiteln werden die in Tabelle 2 angeführten Polymere detailliert diskutiert - ausgenommen Poly1.0, Poly3.1, Poly5.0 und Poly8.0, da die Versuche mit diesen keine relevanten Ergebnisse hervorbrachten.

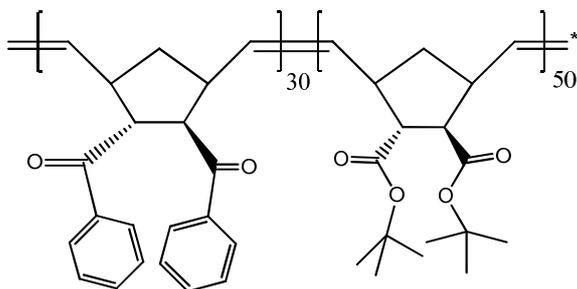
**Tabelle 2: Übersicht der hergestellten Polymere**

Name	Zusammensetzung	Mn <sub>theo</sub> [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	Ausbeute
Poly1.0	PK(30):TB(50)	23983	15140	1.16	85.0 %
Poly2.0	PK(30):TB(50)	23983	22220	1.08	84.9 %
Poly3.0	PK(30):PAG(50)	31884	19920	1.10	71.0 %
Poly3.1	PK(30):PAG(50)	31884	18560	1.09	84.9 %
Poly5.0	PK(30):Spiro(30)	32061	7400	1.14	/
Poly6.0	PAG(50):TB(50)	37532	54870 <sup>*</sup>	2.29	50.0 %
Poly7.0	SP(8):DM(72)	23258	16340	1.10	17.4 %
Poly7.1 <sup>†</sup>	SP(8):DM(72)	23258	150400	1.23	94.5 %
			4800	1.22	
Poly7.2	DM(45):SP(5)	14608	10950	1.18	33.0 %
Poly8.0	PAG(40):TB(40)	30064	19990	1.28	51.2 %
Poly8.1	TB(40):PAG(40)	30064	21230	1.10	82.3 %
Poly9.0	DM(40):PAG(40)	26698	18230	1.12	77.4 %

\* GPC (Mn & PDI) nach Abspaltung der t-Butyl Schutzgruppe

† Poly7.1 lag bimodal verteilt vor

#### 4.2.1 Poly2.0 - [PK(30):TB(50)]



Die ersten Polymerisationsversuche wurden mit den Monomeren *endo, exo*[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon) (PK) und *endo, exo*[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester (TB) durchgeführt.

Dies geschah aus zweierlei Gründen: Zum Ersten musste die Tauglichkeit des Katalysators UMICore M31 für die Polymerisation dieses System überprüft werden, da in den bisherigen Arbeiten ausschließlich mit Grubbs-Katalysatoren der 3. Generation gearbeitet wurde. Zweitens eignet sich dieses System sehr gut für die Durchführung von Vorversuchen zur Herstellung von Mizellen.

Die Polymerisation mit dem M31 Katalysators funktionierte sehr gut, es konnte beinahe das theoretisch errechnete Molekulargewicht erreicht werden und auch der PDI mit 1.081 war äußerst zufriedenstellend, weshalb beschlossen wurde, mit diesem Katalysator weiter zu arbeiten.

Die Ausbeute betrug 85 % und die spektroskopischen Daten entsprachen den Erwartungen.

Im nächsten Schritt wurde die chemische Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe durchgeführt, welche bereits im experimentellen Teil ausführlich beschrieben wurde. Das entschützte Produkt wurde abermals mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie charakterisiert und zeigte bei etwa 12.5 ppm einen deutlichen Carboxylpeak sowie eine starke Reduktion der t-Butylgruppen-Signale (2.4 – 0.8 ppm).

Das Polymer konnte nun in die Mizellenform überführt werden, da es auf Grund der freien Säurefunktionen über einen amphiphilen Charakter verfügte. Daher wurde es in MeOD bzw. MeOH gelöst und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und DLS analysiert.

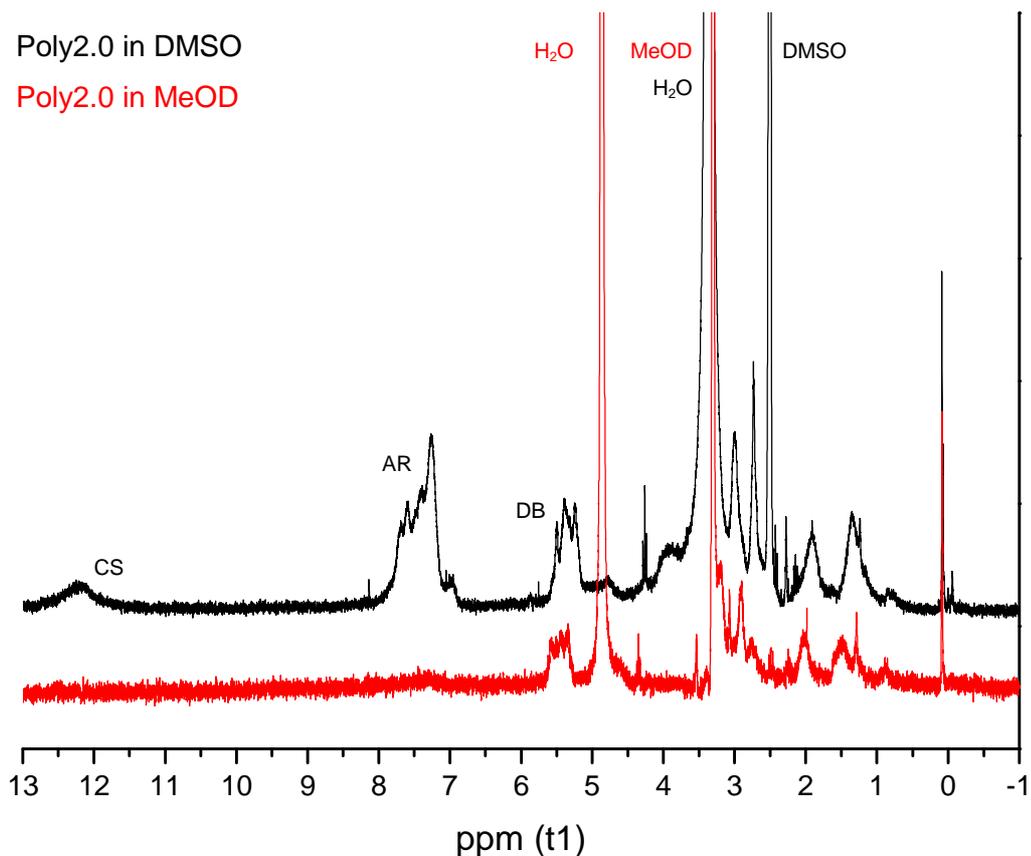


Abbildung 12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Poly2.0 in DMSO-d<sub>6</sub> und MeOD-d<sub>4</sub>

Vergleicht man die beiden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, erkennt man eindeutig die entschützte Säurefunktion bei etwa 12.5 ppm im DMSO-Spektrum.

Weiters ist ersichtlich, dass die Signale der aromatischen Wasserstoffe (6.8-8.0 ppm) im Spektrum, welches in MeOD aufgenommen wurde, praktisch komplett verschwinden. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Aromaten den Kern der Mizelle bilden und daher nicht solvatisiert vorliegen. Sie sind quasi als Feststoff zu betrachten und treten daher im Spektrum nicht in Erscheinung.

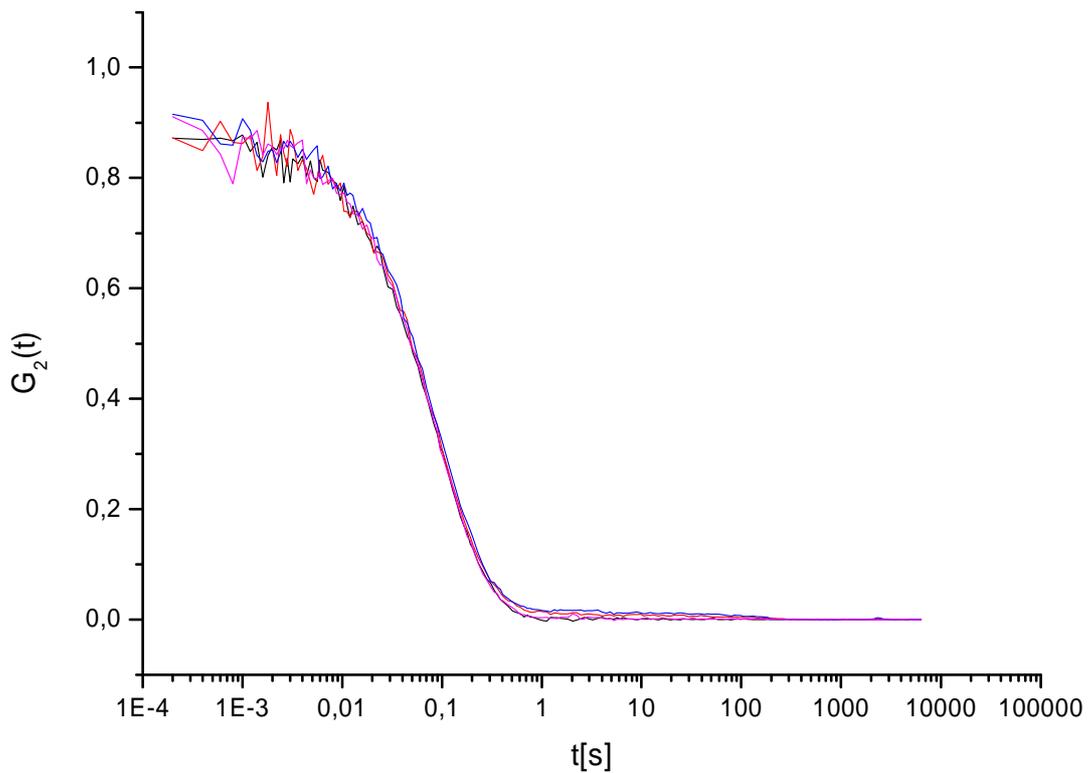
Ein weiterer Hinweis auf diesen Effekt ist das Verhältnis der Doppelbindungsprotonen aus dem Norbornengerüst der beiden Spektren. Im roten Spektrum erscheint dieser Peak auch deutlich geringer, da nur jene detektierbar sind, die in der Schale der Mizelle liegen.<sup>38,39,40</sup>

Weiters wurde auch deren hydrodynamischer Radius mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt.

Bei dieser Technik wird die Probe mit einem Laser bestrahlt und in einem Winkel von 90° die zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität aufgenommen. Diese kommt auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung zustande und ermöglicht die Berechnung eines

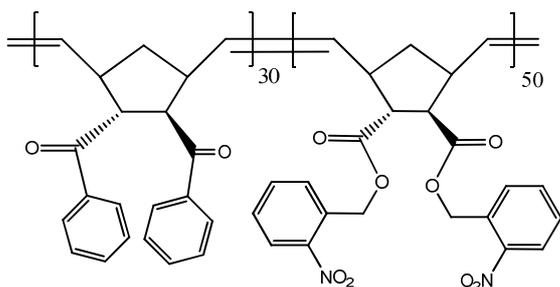
Diffusionskoeffizienten, welcher unter Anwendung der Stokes-Einstein-Beziehung einen Rückschluss auf den hydrodynamischen Radius erlaubt. Voraussetzung hierfür sind natürlich eine bekannte Viskosität des Lösungsmittels und konstante physikalische Parameter während der Messung.

Die zeitliche Fluktuation des Streulichtes wurde durch die in Abbildung 13 angeführte Zeit-Korrelationsfunktion dargestellt und ergab einen hydrodynamischen Radius von 35.87 nm für die untersuchten Mizellen.



**Abbildung 13: Korrelationskurven der DLS-Messungen von Poly2.0**

#### 4.2.2 Poly3.0 - [PK(30):PAG(50)]



Bei diesem Polymer wurde ein photosensitives Monomer eingeführt, *endo*, *exo*-Bis(2-nitrobenzyl) - bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (Photoacidgenerator - PAG) - welches durch die photochemische Abspaltung des Nitrobenzylesters zur Ausbildung eines amphiphilen Charakters führen sollte. Daher wurde dieses wie bereits im experimentellen Teil beschrieben polymerisiert, wobei sich allerdings der PAG nicht vollständig umsetzte. Dies spiegelte sich auch in den spektroskopischen Daten ( $^1\text{H-NMR}$ ) und in der GPC wieder, da zum einen das Protonenverhältnis der einzelnen Polymerblöcke, zum anderen das ermittelte Molekulargewicht nicht den Erwartungen entsprachen. Dennoch wurden einige Belichtungsversuche durchgeführt, um die idealen Bedingungen für die photochemischen Prozesse zu ermitteln.

Es musste geklärt werden, welches Lösungsmittel sich am besten für die Reaktionen eignet, mit welcher Intensität bestrahlt werden sollte und wie man unerwünschte Nebenreaktionen vermeidet.

Bei der Wahl des Lösungsmittels mussten das eigentliche Ziel, nämlich die Überführung in die Mizellenform, sowie die Problematik der Radikalbildung durch die Bestrahlung des Lösungsmittels mit UV-Licht (Chloroform), beachtet werden. Schlussendlich wurden die Belichtungsversuche, bei welchen die Photolyse des Nitrobenzylesters beobachtet wurde, in Dichlormethan durchgeführt.

Die Abspaltung der photosensitiven Schutzgruppe erfolgte mit UV-Licht zwischen 300 und 400 nm (Einsatz eines entsprechenden Filters) nach dem in Schema 1 (Theoretische Grundlagen) erläuterten Mechanismus.

Es wurde eine Polymerlösung mit 2.5 mg/ml hergestellt und mit einem Abstand von 10 cm mit 4500 mW/cm<sup>2</sup> für 5, 15, 20 und 30 Minuten bestrahlt. Danach wurden die einzelnen Ansätze am Rotavapor eingeeengt und  $^1\text{H-NMR}$  Spektren aufgenommen.

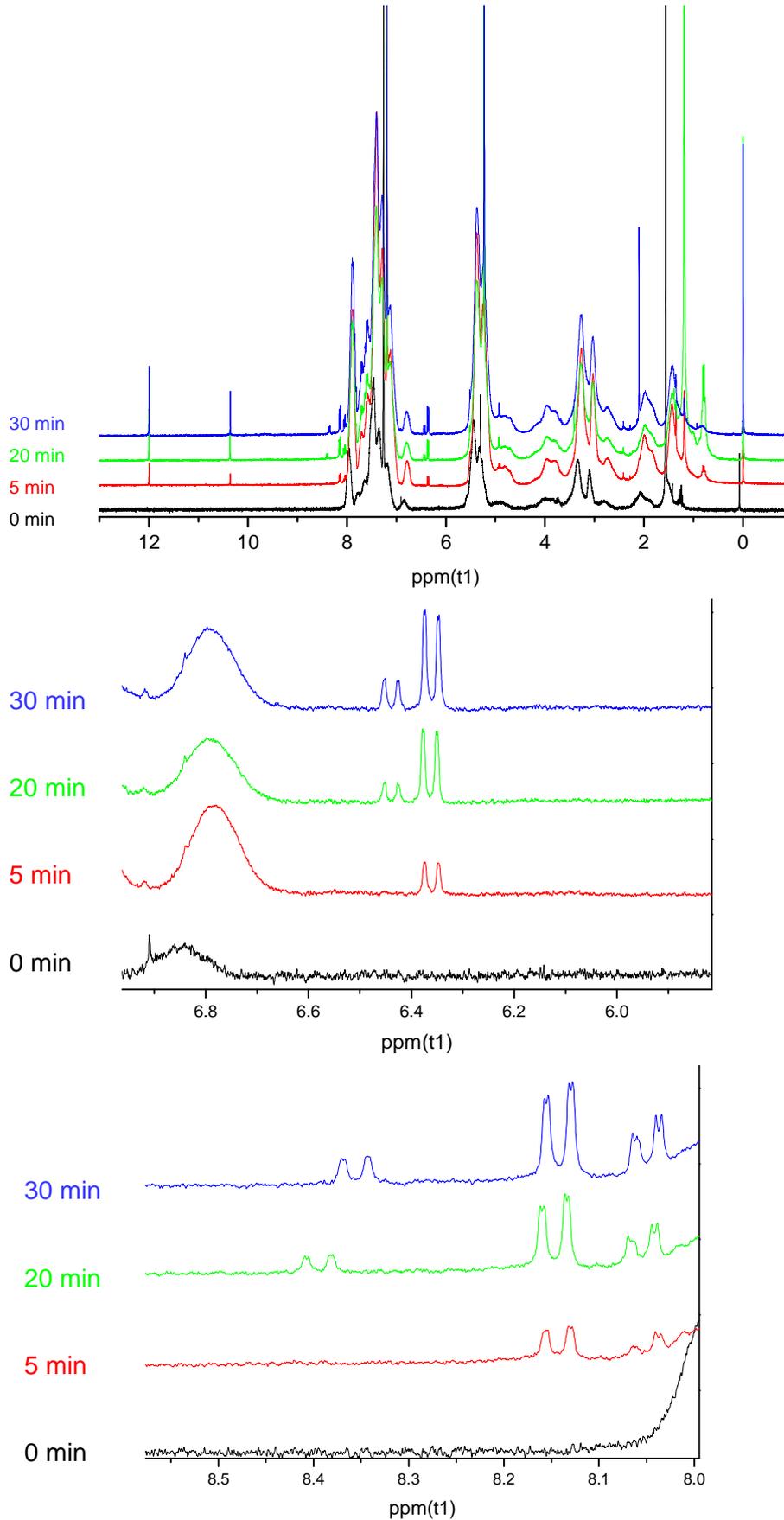
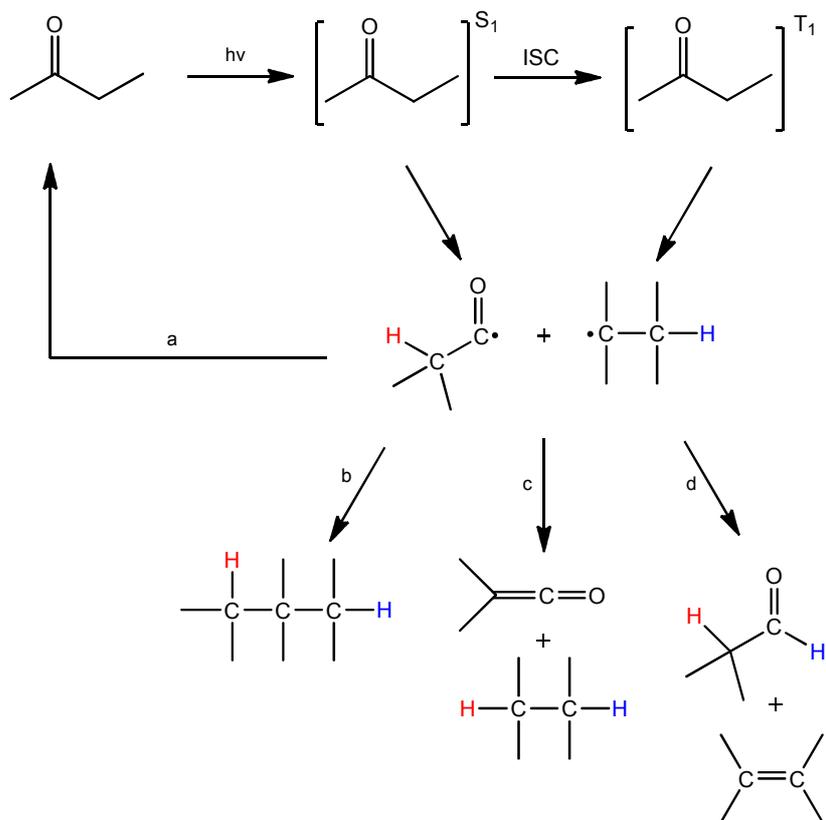


Abbildung 14:  $^1\text{H-NMR}$  Poly3.0 bei unterschiedlichen Belichtungszeiten

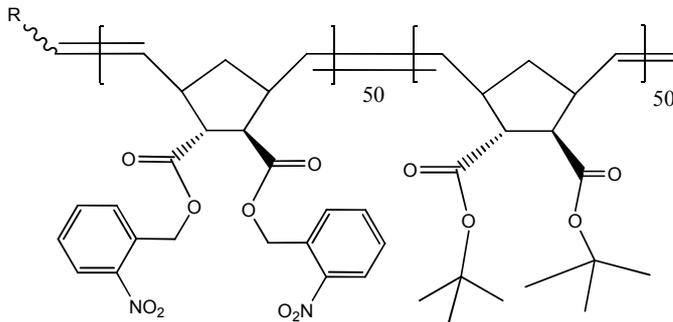
In den in Abbildung 14 dargestellten Spektren erkennt man eindeutig die zunehmende photochemische Entschützung des Polymers durch die Bestrahlung. Der Peak bei etwa 12 ppm entspricht dem Proton der Carboxylfunktion, während der ebenso stärker werdende Peak bei 10.3 ppm dem Proton des Aldehyds der abgespaltenen Gruppe zuzuordnen ist. Überdies können mit zunehmender Belichtungsdauer Peaks zwischen 8.0 – 8.3 identifiziert werden, die den aromatischen Protonen des Nitrosobenzaldehyds entsprechen. Weiters treten bei 6.2 - 6.4 sowie bei 5.0 und 1.0 ppm Peaks in Erscheinung, die bisher nicht zugeordnet werden konnten und auch Formveränderungen bei bereits vorhandenen Peaks konnten mit zunehmender Belichtungsdauer erkannt werden. Um dieses Spektrum restlos aufzuklären, bedarf es noch weiterer Untersuchungen, die aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden konnten. Es ist allerdings naheliegend, dass es im Zuge der Belichtung sowohl zu Nebenreaktionen, als auch zu Abspaltungsreaktionen im zweiten Block des Polymers (der nicht photoreaktiv sein sollte) gekommen ist, da das Keton ebenfalls bei Wellenlängen um 300 nm absorbiert. Daher wäre eine Norrish Typ I Reaktion möglich, welche im Schema 10 dargestellt ist.



**Schema 10: Norrish Typ I Reaktion**

Daher wurden an diesem Polymer keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt.

### 4.2.3 Poly6.0 - [PAG(50):TB(50)]



Bei Polymeren mit diesem Aufbau wurde die t-Butyl-Gruppe chemisch abgespalten, wodurch sich ein amphiphiles Polymer bildete. Dieses sollte dann in einem geeigneten Solvens in die Mizellenform überführt und mit gezielter Belichtung selektiv zerstört werden. Die Polymerisation erfolgte wie im experimentellen Teil beschrieben, jedoch konnte abermals bei der Bildung des zweiten Polymerblockes (TB) das Monomer nicht vollständig umgesetzt werden. Dies wirkte sich zwar auf das Molekulargewicht sowie auf das Protonenverhältnis der beiden Polymerblöcke im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus, stellte allerdings für die Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens der Mizellen kein Problem dar. Die Entschützung erfolgte wie bei 3.3.2 beschrieben, mittels IR-Spektroskopie und  $^1\text{H-NMR}$  wurde die Abspaltung der t-Butyl-Gruppe gezeigt.

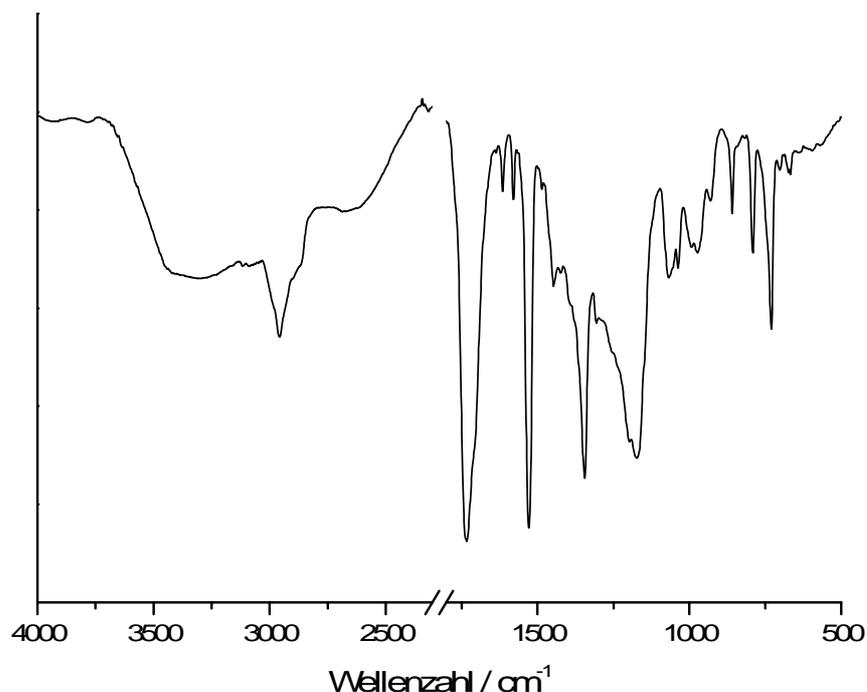


Abbildung 15: IR-Spektrum des entschützten Polymers 6.0

In dem in Abbildung 15 dargestellten Spektrum erkennt man eindeutig die Säurefunktionalität bei Wellenzahlen zwischen  $3250 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $1736 \text{ cm}^{-1}$  ein Carbonyl-Peak, bei  $1530 \text{ cm}^{-1}$  und  $1345 \text{ cm}^{-1}$  zwei deutliche Nitro-Peaks. Um ein passendes Lösungsmittelgemisch für die Herstellung der Mizellen zu finden, wurden einige Löslichkeitsversuche durchgeführt (siehe Tabelle 3).

**Tabelle 3: Löslichkeitsversuche Poly 6.0**

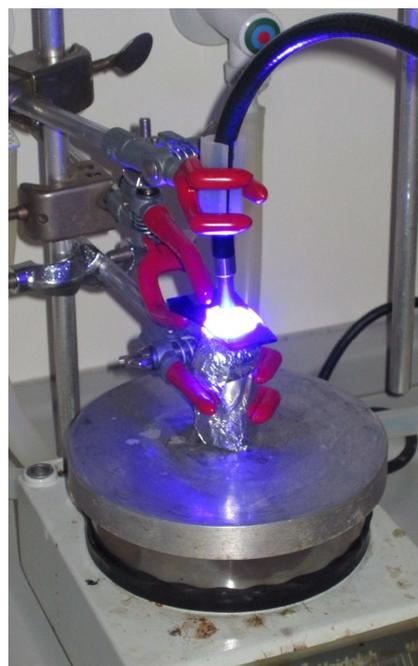
Lösungsmittel	Löslichkeit	
	Ja	Nein
THF	x	
Chloroform		x
Dichlormethan		x
Hexan		x
DMSO	x	
Pyridin	x	
Ethanol		x
Toluol		x
Methanol		x

Anhand dieser Daten und bekannten Arbeiten aus der Literatur<sup>41</sup> erfolgte die Überführung in die Mizellenform (THF/H<sub>2</sub>O bzw. THF/EtOH) wie in 3.4.2 beschrieben.

Mit diesen konnten in weiterer Folge Belichtungsversuche durchgeführt werden, bei welchen mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine fortschreitende Zerstörung der Mizellen beobachtet werden sollte.

Gearbeitet wurde mit einer Strahlungsintensität von  $6300 \text{ mW/cm}^2$  im Abstand von  $\sim 4 \text{ cm}$  und einem Wellenlängenbereich zwischen  $300$  und  $400 \text{ nm}$ .

Es wurden drei Belichtungsreihen durchgeführt welche in Tabelle 4 angeführt sind.



**Abbildung 16: Aufbau eines Belichtungsversuches**

Tabelle 4: Belichtungsserien von Polymer 6.0, welche mittels DLS gemessen wurden

Belichtungsdauer [min]	Intensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	R <sub>h</sub> [nm]	Anmerkung
0	0	36.0	THF/H <sub>2</sub> O
5	6000	30.7	THF/H <sub>2</sub> O
10	6000	38.4	THF/H <sub>2</sub> O
20	6000	27.0	THF/H <sub>2</sub> O
30	6000	31.2	THF/H <sub>2</sub> O
60	6000	38.8	THF/H <sub>2</sub> O
0	0	103.4	Trübung - THF/H <sub>2</sub> O
30	6100	88.4	Trübung - THF/H <sub>2</sub> O
60	6100	61.5	Trübung - THF/H <sub>2</sub> O
120	6100	31.1	THF/H <sub>2</sub> O
180	6100	36.7	THF/H <sub>2</sub> O
0	0	59.2	pH 9.5 - THF/H <sub>2</sub> O
0	0	18.4	THF/EtOH
30	6100	16.8	THF/EtOH
60	6100	15.8	THF/EtOH
120	6100	17.7	THF/EtOH
180	6100	16.2	THF/EtOH

Die Ergebnisse dieser Messreihen waren nicht sehr zufriedenstellend, da keinerlei offensichtliche Tendenzen herausgelesen werden konnten. Bei der ersten Messreihe (Belichtung 0, 5, 10, 20, 30, 60 min), war der hydrodynamische Radius nach 60 Minuten Belichtung größer als bei der unbelichteten Probe was nicht den Erwartungen entsprach.



Abbildung 17: Zunehmende gelb-braun Färbung mit zunehmender Belichtungszeit

Bei der zweiten Messserie (Belichtungszeit 0, 30, 60 min) ergab sich das Problem, dass sie sich nach der Probenvorbereitung getrübt hatten. Dadurch kam es vermutlich zu einer Verfälschung der Ergebnisse, denn ein hydrodynamischer Radius von 103.42 nm wäre nicht einmal möglich, wenn die Polymerkette in komplett gestreckter Form vorliegen würde. Jedoch kam es mit Ausnahme des letzten Wertes zu einer Abnahme des R<sub>h</sub> mit zunehmender Belichtungsdauer.

Ein weiterer Versuch wurde durchgeführt, bei welchem ein pH-Wert von 9.5 eingestellt und die Probe ohne Belichtung mittels DLS gemessen wurde. Dabei ergab sich die erwartete Zunahme des R<sub>h</sub> auf 59.19 nm. Dieses Phänomen wurde bereits von Hr. DI

Edler in dessen Diplomarbeit<sup>42</sup> untersucht, in welcher pH-Wert-abhängige Effekte an hydrophilen Blöcken amphiphiler Polymere beschrieben wurden. Durch Erhöhung des pH-Wertes kommt es zu einer Deprotonierung der Carboxylgruppe, welche eine Erhöhung der repulsiven Wechselwirkungen nach sich zieht und somit den hydrodynamischen Radius erhöht.

In der letzten Messserie, welche in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Ethanol durchgeführt wurde, ist der  $R_h$  vor der ersten Belichtung deutlich geringer als jener bei der Messserie, die in THF/H<sub>2</sub>O aufgenommen wurde. Dieser Lösungsmittelleffekt war durchaus zu erwarten und wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>28</sup>

Verwunderlich war eher dass der hydrodynamische Radius sogar geringer war als bei Polymer 8.1 (Poly8.1), welches über eine 20 Monomereinheiten kürzere Kettenlänge verfügt.

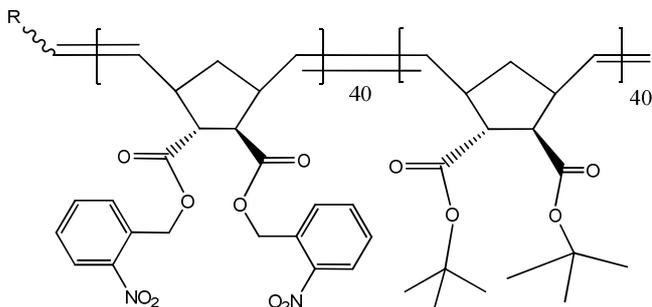
Zwar ist bekannt, dass es bei der Polymerisation von Poly6.0 zu keinem vollständigen Umsatz des Monomers des zweiten Polymerblockes kam, und es sich somit natürlich nicht um eine Kette mit tatsächlich 100 Monomereinheiten handelt. Dennoch ist ein Unterschied des  $R_h$  von 10 nm (64 %) bedenklich hoch.

Berechnet man die Kettenlänge von Poly 6.0 anhand der Integrale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, ergibt sich eine Kettenlänge für den TB-Block von 42.5 Monomereinheiten. Referenziert wurde auf die aromatischen Protonen des ersten Blockes, bei welchen ein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte.

Somit würde die gesamte Kettenlänge 92.5 Monomereinheiten betragen, also noch immer länger als die von Polymer 8.1.

Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis der beiden Polymerblöcke wie erwartet einen Einfluss auf die Mizellengröße ausübt.

#### 4.2.4 Poly8.1 - [TB(40):PAG(40)]



Bei diesem Polymer wurde die selbe Strategie verfolgt wie im Kapitel 4.2.4, jedoch wurde die Kettenlänge von 100 auf 80 Monomereinheiten reduziert und es konnte ein vollständiger Umsatz der Monomere beobachtet werden. Die Synthese erfolgte mit einem Umsatz von 82.3 %, das erhaltene Polymer wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, GPC sowie IR-Spektroskopie vor und nach der chemischen Entschützung charakterisiert. Weiters wurden verschiedene Versuche unternommen, die Abspaltungsprodukte der photochemischen Reaktion zu untersuchen, was mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie sowie GC-MS geschah.

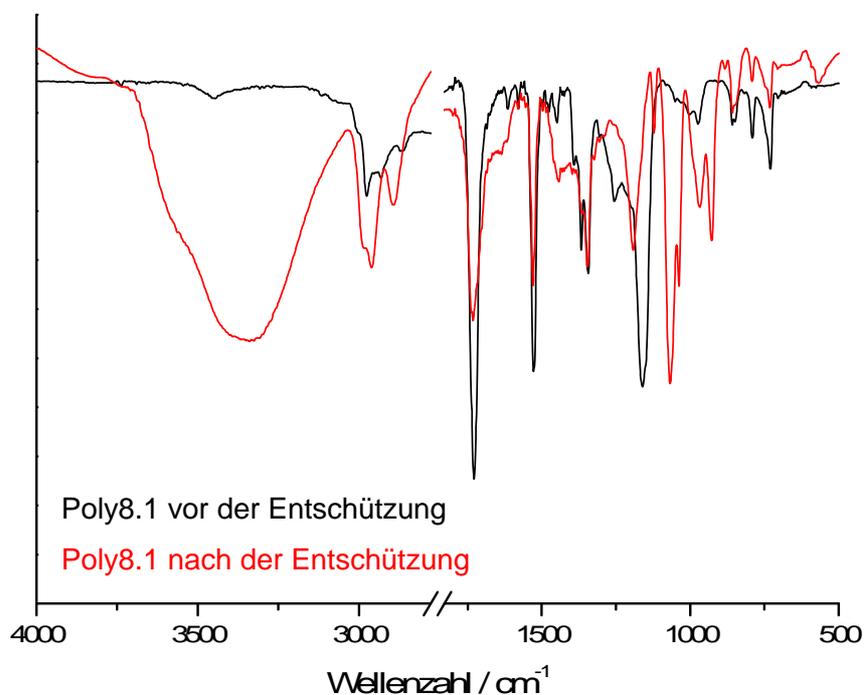
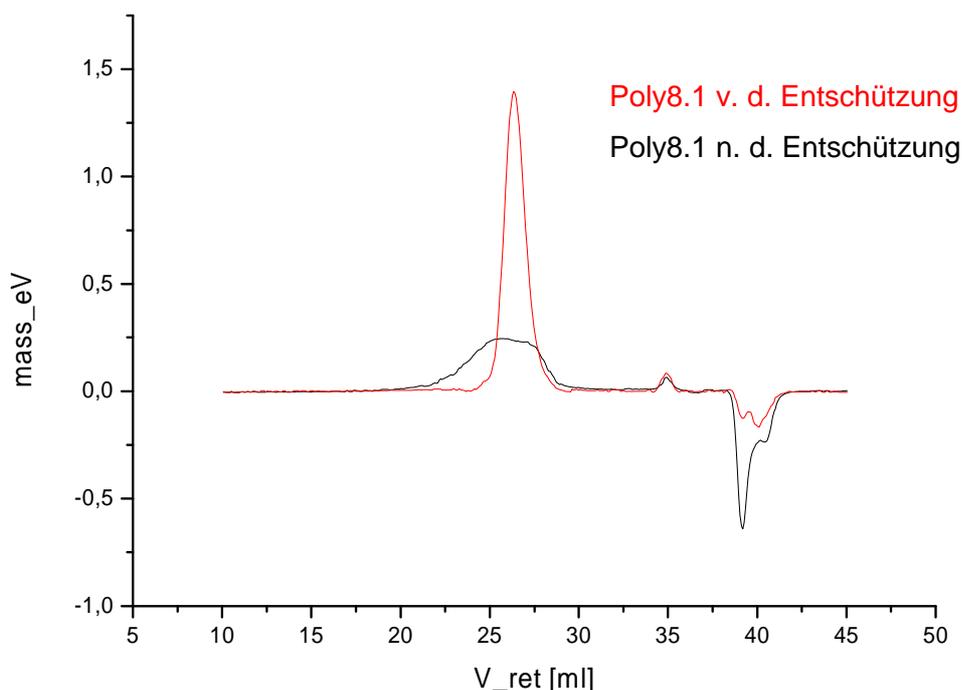


Abbildung 18: IR-Spektrum vor und nach der chemischen Entschützung

Das in Abbildung 18 dargestellte Spektrum zeigt dieselben Peaks wie in Abbildung 15. Zusätzlich identifiziert wurden noch Peaks der t-Butyl-Gruppe, welche nach der Entschützung deutlich abnahmen. Diese lagen bei  $1369\text{ cm}^{-1}$  und  $1392\text{ cm}^{-1}$ , unmittelbar neben dem zweiten Peak der Nitrogruppe bei  $1343\text{ cm}^{-1}$ , sowie bei  $1272\text{ cm}^{-1}$  und  $1254\text{ cm}^{-1}$ .<sup>43</sup>

Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass es bei der Entschützung nicht vollständig gelungen war, die t-Butyl-Gruppe abzuspalten. Dieser Umstand konnte auch bei Betrachtung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erkannt werden, da nach wie vor entsprechende Signale zu erkennen waren.

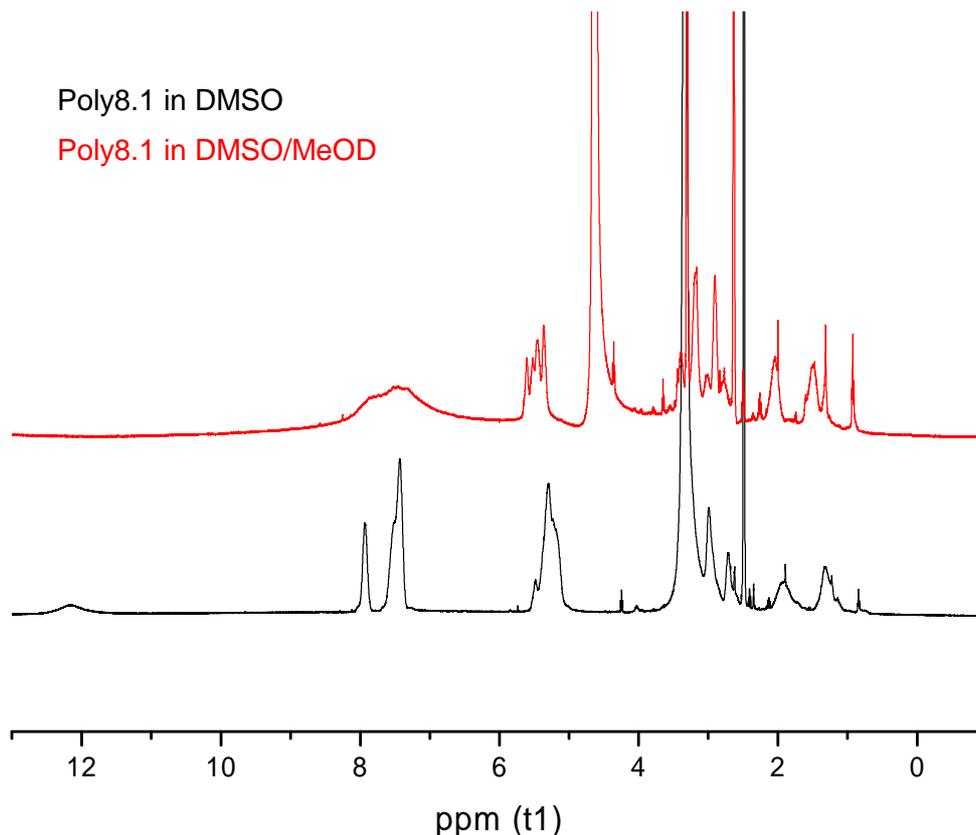
Beim Vergleich der GPC Analysen vor und nach der chemischen Entschützung stellte sich eine deutliche Erhöhung des PDI ein, welcher auf Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial, oder Aggregationen der Polymere zurückzuführen ist. Die nachfolgenden Peaks entsprechen dem internen Standard (35 ml) bzw. dem Ausgleichssignal des Detektors (39.11 ml)



**Abbildung 19: GPC vor und nach der Entschützung des Polymers**

Überdies stellte sich heraus, dass die Entschützung auch abhängig von der eingesetzten Polymermenge war. Denn obwohl die Reagenzien in den gleichen Verhältnissen eingesetzt wurden, konnte bei der Betrachtung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren festgestellt werden, dass die Entschützung, bei welcher lediglich 100 mg Polymer verwendet wurden, besser funktionierte als jene mit der doppelten Einsatzmenge.

Die Überführung in die Mizellenform erfolgte wie in 3.4.2 beschrieben, die Proben wurden mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, DLS und UV-Vis-Spektroskopie untersucht.



**Abbildung 20:  $^1\text{H-NMR}$  in reinem DMSO bzw. in einem Gemisch aus DMSO/MeOD**

Wie schon in Kapitel 4.2.1 legten die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopiedaten das Vorliegen von Mizellen nahe. In Abbildung 20 ist eindeutig eine Abschirmung der aromatischen Protonen (7 - 8 ppm) sowie von einem Teil der Doppelbindungsprotonen (5 – 6 ppm) zu erkennen, da diese den Kern der Mizelle bilden.<sup>38-40</sup> Es ist zwar im DMSO/MeOD Spektrum nach wie vor ein Signal der aromatischen Wasserstoffe vorhanden, jedoch mit deutlich verringerter Intensität. Die Ursache hierfür ist vermutlich darin zu finden, dass bei der Aufnahme des Spektrums mit einem Lösungsmittelgemisch gearbeitet werden musste, wodurch das DMSO im Zentrum der Mizelle eingeschlossen war und es somit zu einer Solvatisierung der im Kern liegenden Gruppen gekommen ist. Außerdem wäre es möglich, dass auf Grund der hohen Polymerkonzentration der Lösung einige Polymerketten als Unimere vorliegen, welche zusätzlich das Signal der aromatischen Wasserstoffe verstärkt. Es wurde für beide Proben die gleiche Menge an Polymer eingesetzt (jeweils 8 mg).

Aus den DLS-Messungen ergab sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Belichtungsdauer und dem hydrodynamischen Radius der Mizellen. Die in Abbildung 21 dargestellten Korrelationskurven der DLS-Messungen spiegeln dies wieder.

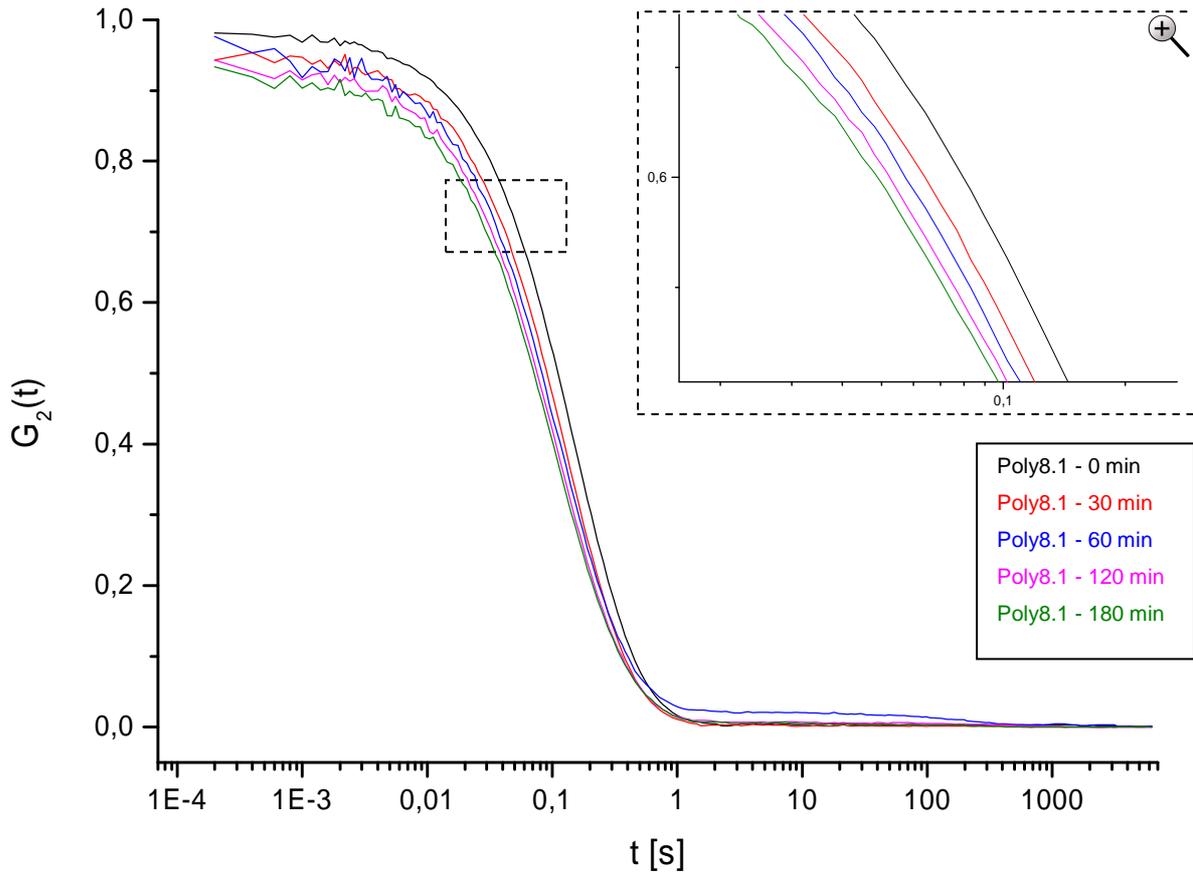
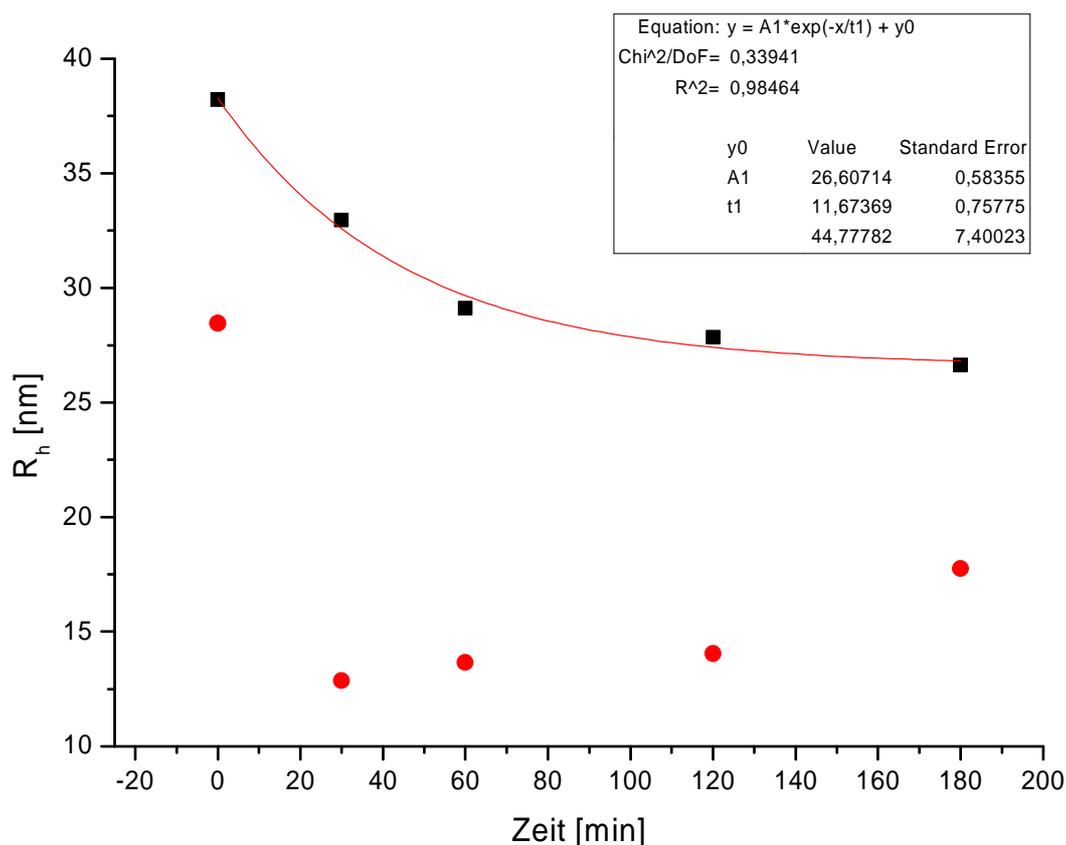


Abbildung 21: Korrelationskurven der DLS-Messungen von Poly8.1

Aus den in Tabelle 5 angeführten Werten können die Ergebnisse der DLS-Messungen herausgelesen werden, welche in Abbildung 22 gegeneinander aufgetragen wurden.

Tabelle 5: Belichtungsserien von Polymer 8.1, welche mittels DLS gemessen wurden

Belichtungsdauer [min]	Intensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	R <sub>h</sub> [nm]	Anmerkung
0	0	38.2	THF/H <sub>2</sub> O
30	6100	33.0	THF/H <sub>2</sub> O
60	6100	29.1	THF/H <sub>2</sub> O
120	6100	27.9	THF/H <sub>2</sub> O
180	6100	26.6	THF/H <sub>2</sub> O
0	0	28.5	THF/EtOH
30	6100	12.9	THF/EtOH
60	6100	13.7	THF/EtOH
120	6100	14.1	THF/EtOH
180	6100	17.8	THF/EtOH



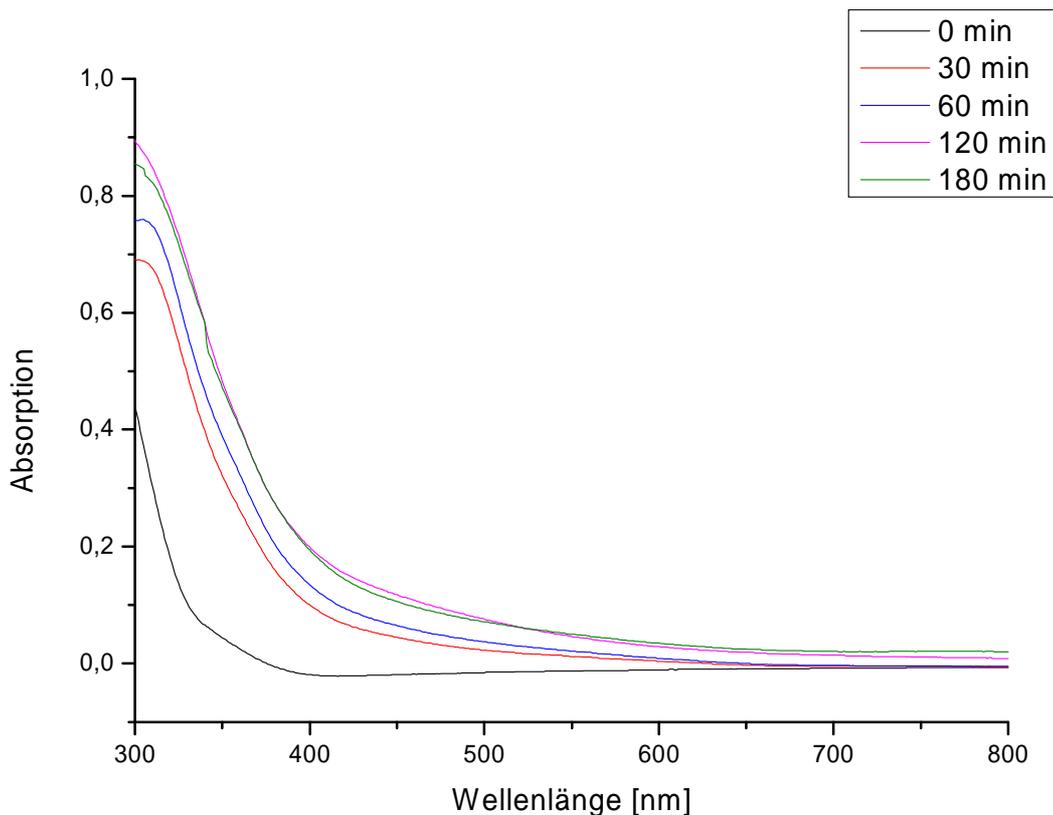
**Abbildung 22: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Belichtungsdauer**

Aus der ersten Messreihe (schwarze Vierecke – THF/H<sub>2</sub>O) des in Abbildung 22 dargestellten Diagramms ist die kontinuierliche Abnahme des hydrodynamischen Radius ersichtlich, jedoch auch die stetige Verlangsamung des Abspaltungsprozesses. Es ist daher naheliegend, dass unter den erläuterten Reaktionsbedingungen eine komplette Zerstörung der Mizellen unmöglich ist. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die abgespaltene Spezies das eingestrahlte UV-Licht absorbiert und dadurch die Abspaltung gehemmt ist. Ein solcher innerer Filtereffekt bei der photochemischen Abspaltung von Nitrobenzylestern wurde auch schon in der Literatur beschrieben.<sup>44</sup>

Die zweite Messreihe (dargestellt mit roten Punkten) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Ethanol aufgenommen, die Belichtungszeiten wurden beibehalten. In besagter Messreihe ist deutlich der Abfall des hydrodynamischen Radius zwischen 0 und 30 min erkennbar, danach kommt es wieder zu einem langsamen Anstieg des selbigen. Die Ursachen hierfür konnten nicht eindeutig geklärt werden, jedoch wäre eine photochemische Vernetzungsreaktion denkbar, welche mit der Bildung des Azofarbstoffes einhergeht. Ein innerer Filtereffekt ist bei diesen Messungen natürlich auch denkbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Abhängigkeit der Mizellengröße vom Lösungsmittelgemisch nachgewiesen werden konnte und unterschiedliches Verhalten hinsichtlich photochemischer Abspaltungsgeschwindigkeit. Um im Speziellen die schnellere Abnahme des hydrodynamischen Radius zu verdeutlichen, wäre eine weitere Messreihe mit kürzeren Belichtungszeiten zweckmäßig.

Die Vermutung eines inneren Filtereffektes konnte durch die Aufnahme von UV-Vis-Spektren untermauert werden, in welchen der kontinuierliche Anstieg der Absorption zwischen 300 und 400 nm gezeigt werden konnte.



**Abbildung 23: UV-Vis-Spektren der mizellaren Lösung nach unterschiedlichen Belichtungszeiten**

Auf Grund dieses Phänomens stellte sich die Frage, welche Abspaltprodukte bei der photochemischen Reaktion entstehen, um deren Entwicklung unterdrücken zu können und somit die Zerstörung der Mizellen voranzutreiben. Daher wurde eine Messreihe durchgeführt, bei welcher drei Proben mit einer Konzentration von 3 mg/ml für jeweils 30, 60 und 120 min mit 6300 mW/cm<sup>2</sup> belichtet wurden. Diese wurden in weiterer Folge in kaltem n-Hexan ausgefällt und der Überstand, nachdem sich das Polymer sedimentierte, dekantiert. Das abgetrennte Polymer wurde mittels Ölpumpenvakuum getrocknet und der

## Diskussion der Ergebnisse

---

Überstand mittels Spritzenvorsatzfilters (0.45  $\mu\text{m}$ ) filtriert, einrotiert und ebenfalls getrocknet. Von allen Komponenten wurden  $^1\text{H-NMR}$  Spektren aufgenommen.

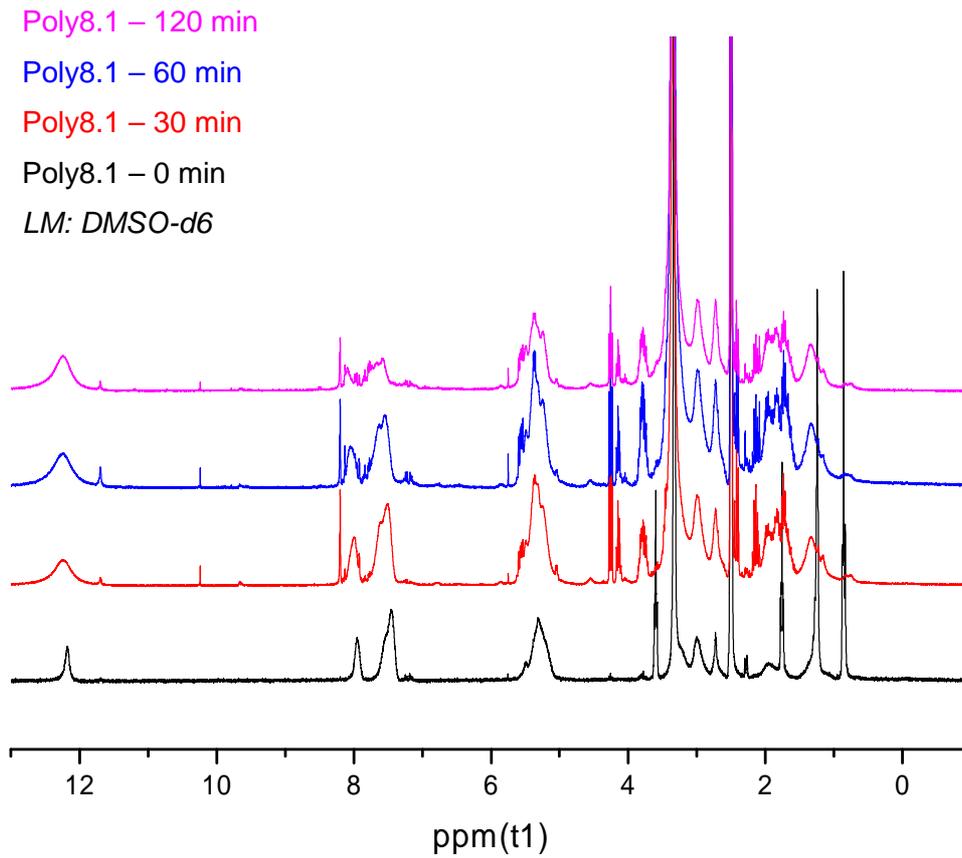


Abbildung 24: <sup>1</sup>H-NMR Spektren von Poly8.1 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten

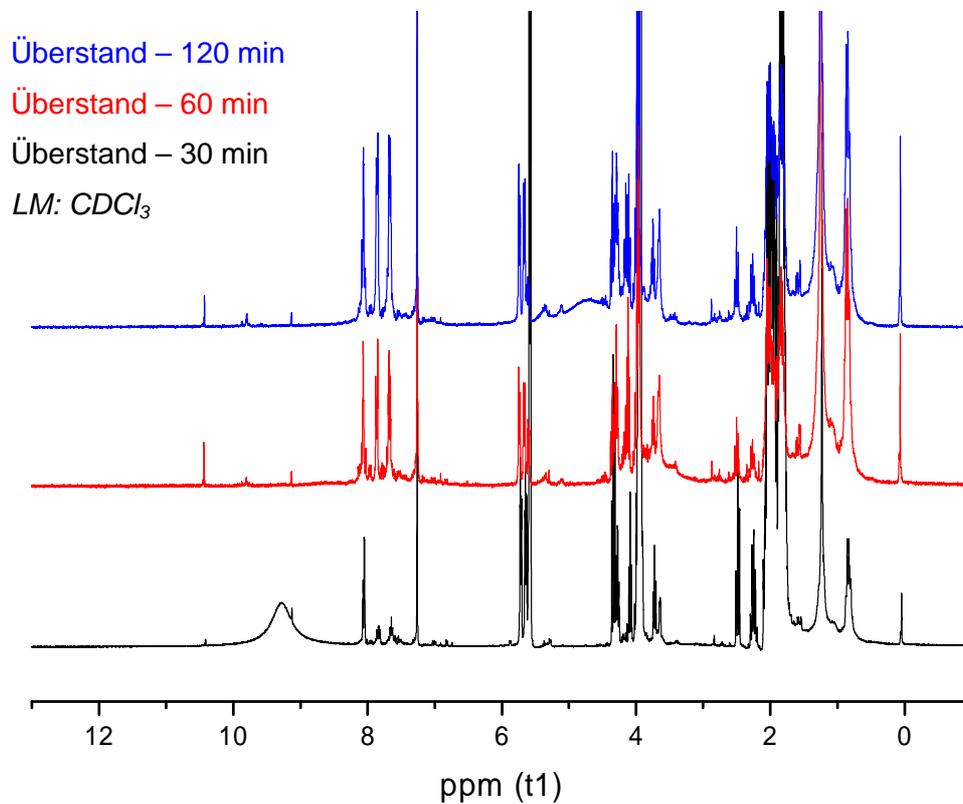


Abbildung 25: <sup>1</sup>H-NMR Spektren von Überständen nach unterschiedlichen Belichtungszeiten

Die erhaltenen NMR-Spektren, speziell jene der Überstände, fielen komplexer aus als erwartet.

Aus den Spektren in Abbildung 24 sind einige erwartete Ergebnisse zu entnehmen: Es ist ein deutlicher Carbonsäurepeak bei 12.3 ppm erkennbar, welcher sich mit zunehmender Belichtungszeit stärker ausprägt. Die Signale bei 10.4 ppm deuten auf das Proton des abgespaltenen Nitrosobenzaldehyds hin, der offensichtlich trotz Ausfällen der Polymere nicht vollständig entfernt werden konnte. Dies ist naheliegend, da es sich um eine polare Verbindung handelt, die sich vermutlich in n-Hexan nicht gelöst hat.

Weiters kann ebenfalls die kontinuierliche Abnahme der aromatischen Gruppen (7.4 – 8.2) beobachtet werden, welche durch Abspaltung des Nitrobenzylesters zustande kommt. Dies ist ebenso erkennbar, wenn man die Peaks bei 5.3 ppm im Verhältnis zum Carbonsäurepeak integriert. Es handelt sich bei diesem Peak nicht nur um die Protonen der Doppelbindungen sondern ebenso um die der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Nitrobenzylesters. Dadurch ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme des Peaks. Ein Abbau des Polymers ist eher unwahrscheinlich, da ausschließlich zwischen 300 und 400 nm belichtet wurde.

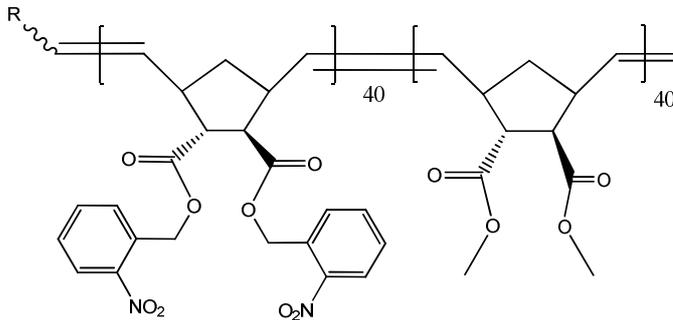
Die Interpretation des Spektrums in Abbildung 25 gestaltete sich deutlich schwieriger, da sich zahlreiche Verbindungen gebildet haben könnten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aus der Literatur<sup>44</sup> bekannt ist, dass die abgespaltenen Nitrosobenzaldehyde nicht stabil sind, und überdies nicht genau geklärt werden konnte, ob sich noch Spaltprodukte bzw. Reagenzien aus der chemischen Entschützung nach wie vor in den Reaktionsansätzen befunden haben. Die Aufklärung, welche Verbindungen sich gebildet haben, ist jedoch nicht nur von rein akademischem Interesse, sondern wäre notwendig bei der Unterdrückung des vermuteten inneren Filtereffektes der Spaltprodukte. Denn nur durch die Entfernung oder Derivatisierung der für dieses Phänomen verantwortlichen Verbindungen wäre die gezielte vollständige Zerstörung der Mizellen möglich.

Daher wurden die Spaltprodukte vereinigt und säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Elutionsmittelgemisch: Cyclohexan:Ethylacetat (1:1). Das Elutionsmittelgemisch wurde zuvor mittels Rotationsverdampfer gereinigt, um Stabilisatoren zu entfernen)], um sie danach mittels GC-MS zu analysieren.

Dies brachte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Die erwarteten Nebenprodukte aus der photochemischen Abspaltung konnten bedauerlicherweise nicht identifiziert werden. Um in dieser Sache Klarheit zu schaffen, müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Laut Literatur<sup>44</sup> handelt es sich beim entstehenden Spaltprodukt, welches den Proben seine gelb-bräunliche Farbe verleiht, um einen Azofarbstoff, welcher als Folgeprodukt des Nitrosobenzaldehyds entsteht.

#### 4.2.5 Poly9.0 - [DM(40):PAG(40)]



Nachdem sich die vollständige Zerstörung von Mizellen mittels photochemischer Abspaltungsreaktionen als durchaus problematisch erwies, wurde noch einmal die Idee des umgekehrten Weges aufgegriffen- also die selektive Bildung von Mizellen.

Daher wurde ein Polymer synthetisiert, bei welchem sich durch die photochemische Abspaltung ein amphiphiler Charakter ausbildete und in weiterer Folge ebenfalls mittels DLS charakterisiert wurde.

Doch zu Beginn musste auch in diesem Fall ein geeignetes Lösungsmittelgemisch gefunden werden, was sich als besonders schwierig erwies, da das Polymer, sobald ein polares Lösungsmittel zugegeben wurde, ausfiel bzw. sich die Lösung trübte. Dieser Effekt konnte sowohl bei H<sub>2</sub>O wie bei EtOH und auch MeOH beobachtet werden. Dennoch wurden Belichtungsversuche durchgeführt, bei welchen sich zeigte, dass das Polymer nach ausreichender Belichtungszeit in Lösung ging und möglicherweise Mizellen ausbildete.

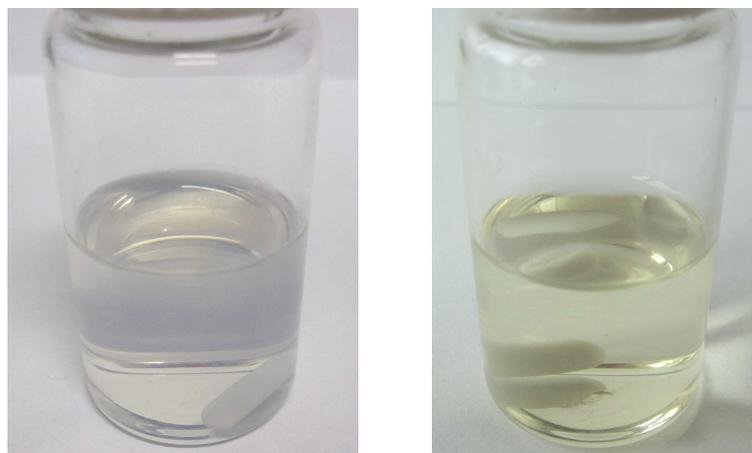


Abbildung 26: Poly9.0 in THF/H<sub>2</sub>O vor der Belichtung und nach 120 min bei 6100mW/cm<sup>2</sup>

Die DLS–Messungen ergaben die aus Tabelle 6 zu entnehmenden Werte.

**Tabelle 6: DLS–Messung Poly9.0 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten**

<b>Belichtungsdauer [min]</b>	<b>Intensität [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R<sub>h</sub> [nm]</b>	<b>Anmerkung</b>
0	0	64.4	THF/H <sub>2</sub> O
30	6100	57.4	THF/H <sub>2</sub> O
60	6100	56.2	THF/H <sub>2</sub> O
120	6100	65.7	THF/H <sub>2</sub> O
180	6100	43.7	THF/H <sub>2</sub> O

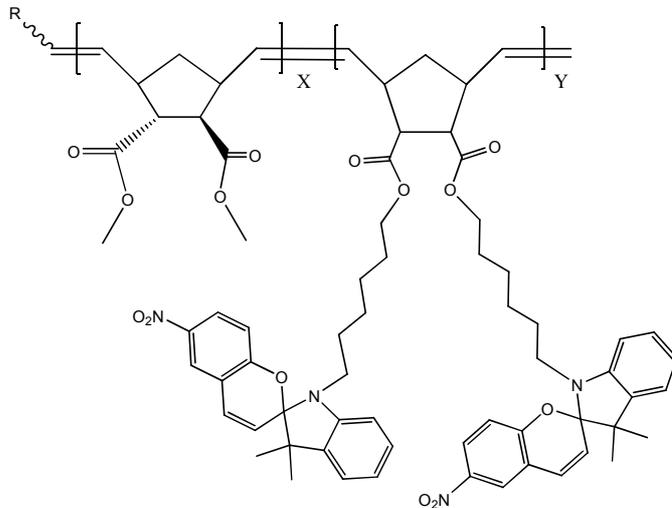
Bei deren Betrachtung wird deutlich, dass Messungen in trüben Lösungen, in Hinsicht auf Mizellenradien, nicht aussagekräftig sind, da auch aus der Probe, welche nicht belichtet wurde, ein Messwert erhalten wurde. Dieser entspricht allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit nicht einem Lichtstreuungseffekt an den Mizellen, sondern eher jenem an den suspendierten Partikeln.

Dadurch ist es auch schwierig, eine klare Aussage zu treffen über die tatsächliche Größe der Mizellen. Denn nach einer Belichtungszeit von 120 min ist zwar keine Trübung mehr zu erkennen, nur ist nicht ausgeschlossen, dass das Polymer wirklich vollständig in Lösung ist und es zu keiner Überlagerung von Signalen kommt.

Um zu verifizieren, welche Signale nun jenen der Mizellen entsprechen bzw. welche anderen Ursprungs sind, müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Fakten sind jedoch der beobachtete Lösungsprozess, sowie die gelbliche Färbung, die auf die Abspaltung der photoreaktiven Gruppe, also auf die Ausbildung eines amphiphilen Charakters hinwies, und dadurch ist die Bildung von Mizellen nahe liegend.

## 4.2.6 Spiropyran Blockcopolymere 7.0 – 7.2



Neben den bisher beschriebenen irreversiblen Systemen wurde auch an einem reversiblen System gearbeitet. Es sollte ein Polymer hergestellt werden, bei welchem ein Block in der Lage ist, durch die Bestrahlung mit UV-Licht seine Polarität zu verändern und somit einen amphiphilen Charakter auszubilden. Es wurde also auf die Entwicklung von schaltbaren Mizellen abgezielt, welche in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge des Lichtes geöffnet bzw. geschlossen werden können.

Daher wurde das Spiropyranmonomer eingeführt, mit welchem sich bereits Herr Dr. Hauser in seiner Dissertation beschäftigte, und deren photosensitive Eigenschaften hinlänglich bekannt waren.

Es stellte sich somit die Frage, welches Monomer sich für den zweiten, nicht photoreaktiven Block eignete und in welchen Verhältnissen diese eingesetzt werden sollten.

Die ersten Vorversuche wurden mit *endo*, *exo*[2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-diybis(phenylmethanon) (PK) durchgeführt, wobei damit keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Es wurde in weiterer Folge durch *endo*, *exo*-Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (DM) ersetzt und das Blockverhältnis wurde nach bekannten Arbeiten aus der Literatur gewählt.<sup>41</sup>

DM wurde gewählt, da dessen gute Polymerisierbarkeit mittels UMICore M31 bekannt war, und überdies von seiner Stabilität gegenüber UV-Strahlung ausgegangen wurde. Im Zuge der Polymerisationen bestätigte sich dies auch, jedoch gelang es nicht, das Spiropyranmonomer quantitativ umzusetzen, unabhängig davon, mit welchem Block begonnen wurde. Über die dafür verantwortlichen Ursachen können nur Vermutungen angestellt werden. Eine Variante wäre, dass die geöffnete Form des Spiropyrans, also

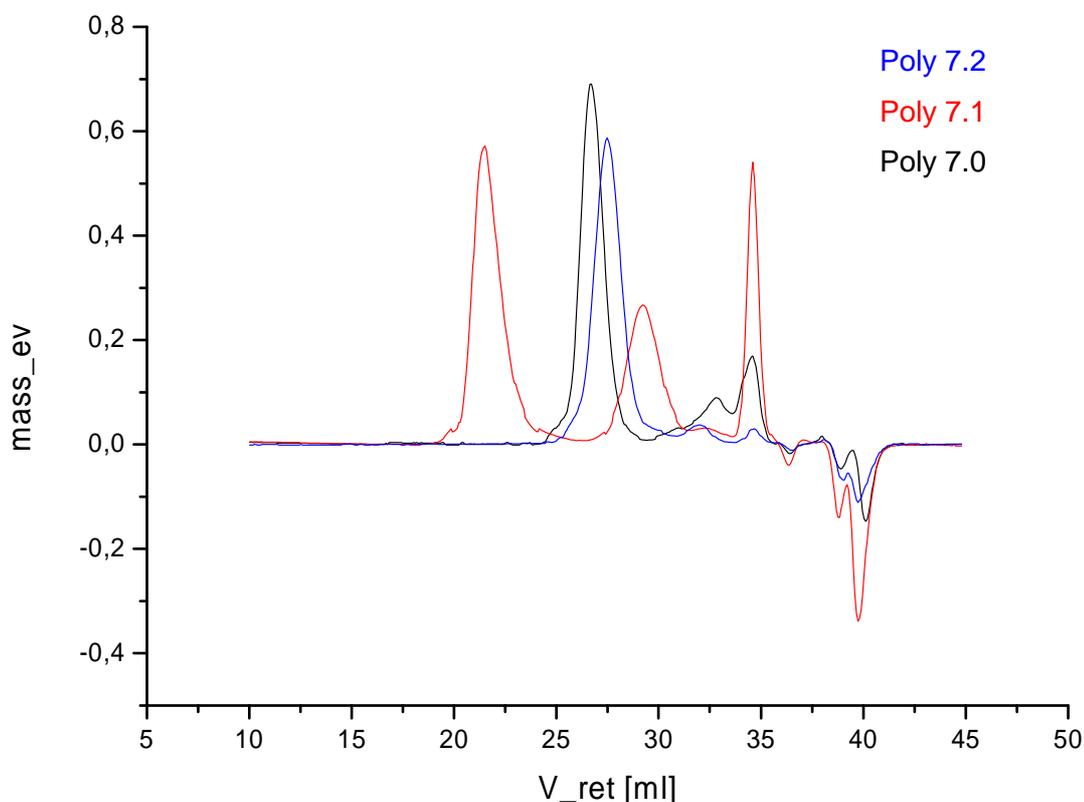
das Merocyanin, dessen Anwesenheit nie ganz ausgeschlossen werden kann, mit seinem freien Sauerstoff an den Katalysator koordiniert und diesen dadurch deaktiviert.<sup>18</sup>

Um diesem Effekt vorzubeugen bzw. ihn zu minimieren, wurde das gelöste Spiropyranmonomer vor der Polymerisation mit Vis-Licht bestrahlt.

Weiters könnten sterische Gründe eine Rolle spielen, da es sich bei den Spiropyrangruppen um sehr sperrige Substituenten des Norbornengerüsts handelt. Um dies aufzuklären, bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen.

Schlussendlich konnten allerdings drei Polymere hergestellt werden, welche weitere Untersuchungen sowie Belichtungsversuche zuließen.

Vorab wurden diese mittels GPC und <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.



**Abbildung 27: GPC der Polymere 7.0, 7.1 und 7.2**

Die Gelpermeationschromatographie zeigte speziell bei den Polymeren 7.0 und 7.1, dass nach der Polymerisation des ersten Blockes (Spiropyranmonomer) einige inaktive Polymerketten vorlagen, bei welchen die lebende Polymerisation nicht mehr fortgesetzt wurde. Am deutlichsten war dies bei Poly7.1 zu erkennen, welches sogar bimodal verteilt vorlag. Bei diesem Polymer kam es offensichtlich nach der Polymerisation des Spiropyranmonomers zu einer beinahe kompletten Deaktivierung der aktiven

Polymerketten. Dadurch ist zu erklären, dass einige Ketten ein Molekulargewicht von 150400 g/mol aufwiesen.

Daher wurde bei Polymer 7.2 mit dem DM-Block begonnen. Doch auch in diesem Chromatogramm ist ein weiterer Peak erkennbar, welcher möglicherweise auf deaktivierte Ketten bzw. Kettenfragmente hindeutet.

Das beste Ergebnis hinsichtlich des PDI und Molekulargewichtes lieferte das Polymer 7.0. Bedauerlicherweise war bei dieser Polymerisation die Ausbeute äußerst gering (17.4 %). Aufgrund der bereits beschriebenen Problematik der nicht quantitativen Umsetzung des Spiropyranmonomers, wurde anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren das tatsächliche Blockverhältnis der Polymere berechnet. Dies konnte allerdings nur bei Polymer 7.2 durchgeführt werden, da nur in diesem Fall der DM-Block zuerst polymerisiert wurde und durch dessen vollständigen Umsatz zuverlässig referenziert werden konnte. Nach Integration der Signale, ergab die Berechnung ein Blockverhältnis 45(DM):2(Spiro).

Belichtungsversuche wurden durchgeführt mit Polymeren 7.0 sowie 7.2. Es wurde abermals mit einem Belichtungsfilter (300 – 400 nm) gearbeitet, die Belichtungsintensität betrug 6100 mW/cm<sup>2</sup> und der Prozess wurde unter Schutzgas durchgeführt. Dies war notwendig, da aus der Literatur bekannt war<sup>18</sup>, dass die reversible Spiropyran–Merocyaninreaktion bei Arbeiten ohne Schutzgas nach einigen Belichtungszyklen ihre Reversibilität verliert. Daher wurde die Belichtung in einem Dreihalskolben mit einem kontinuierlichen N<sub>2</sub>-Schutzgasstrom durchgeführt, als Lösungsmittelgemisch wurden THF (1 mg Polymer/ml) und EtOH (10 ml) eingesetzt.

**Tabelle 7: Belichtungsversuch Polymer 7.2**

<b>Belichtungsdauer [min]</b>	<b>Intensität [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R<sub>h</sub> [nm]</b>	<b>Anmerkung</b>
60	6100	45.10	THF/EtOH
<b>Rückbelichtungsdauer [min]</b>	<b>Intensität [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R<sub>h</sub> [nm]</b>	<b>Anmerkung</b>
120	-	56.42	THF/EtOH

**Tabelle 8: Belichtungsversuch Polymer 7.0**

<b>Belichtungsdauer [min]</b>	<b>Intensität [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R<sub>h</sub> [nm]</b>	<b>Anmerkung</b>
120	6100	/	THF/EtOH
<b>Rückbelichtungsdauer [min]</b>	<b>Intensität [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R<sub>h</sub> [nm]</b>	<b>Anmerkung</b>
120	-	/	THF/EtOH

Aus den angeführten Tabellen ist zu entnehmen, dass im Fall von Polymer 7.2, nach der UV-Belichtung, ein Messwert erhalten wurde, der jedoch für den R<sub>h</sub> einer Mizelle zu groß erscheint. Diese Annahme ist darauf begründet, dass Polymer 7.2 lediglich über eine Kettenlänge von ca. 50 Monomereinheiten (laut Berechnung 47) verfügt und daher

Mizellen mit solchen Dimensionen nicht zu erwarten sind. Um die tatsächliche Existenz der Mizellen zu belegen, müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Im Fall der Rückbelichtung stellte sich das Problem, dass eine Trübung der Probe zu beobachten war, dadurch ist dieses Messergebnis ebenfalls nicht aussagekräftig. Wie dies auch schon, in Kapitel 4.2.5 diskutiert wurde.

Bei Polymer 7.0 konnten keine Messwerte erzielt werden.

Dennoch wurden Versuche durchgeführt, um die reversible Schaltbarkeit des Spiropyranmonomers zu überprüfen. Hier stellte sich das Problem, dass ein Lösungsmittel gefunden werden musste, welches trotz des kontinuierlichen  $N_2$ -Stromes, nicht verdampfte. Dies führte zu einer Konzentrationsänderung in der Probe und in weiterer Folge zu einer Verfälschung der gemessenen UV-Vis-Spektren.

Um diese Problematik zu umgehen, wurde die Spiropyranmonomerlösung in die Glovebox eingeschleust und dort in die entsprechenden Küvetten gefüllt, welche für die Messungen benötigt wurden. Diese wurden in der Glovebox mit dem dazugehörigen Kunststoffdeckel verschlossen und mit Parafilm abgedichtet, danach erfolgte die Belichtung außerhalb der Glovebox.

Vorab wurde die Transmission der Küvette überprüft, um deren Durchlässigkeit für UV-Licht zu gewährleisten.

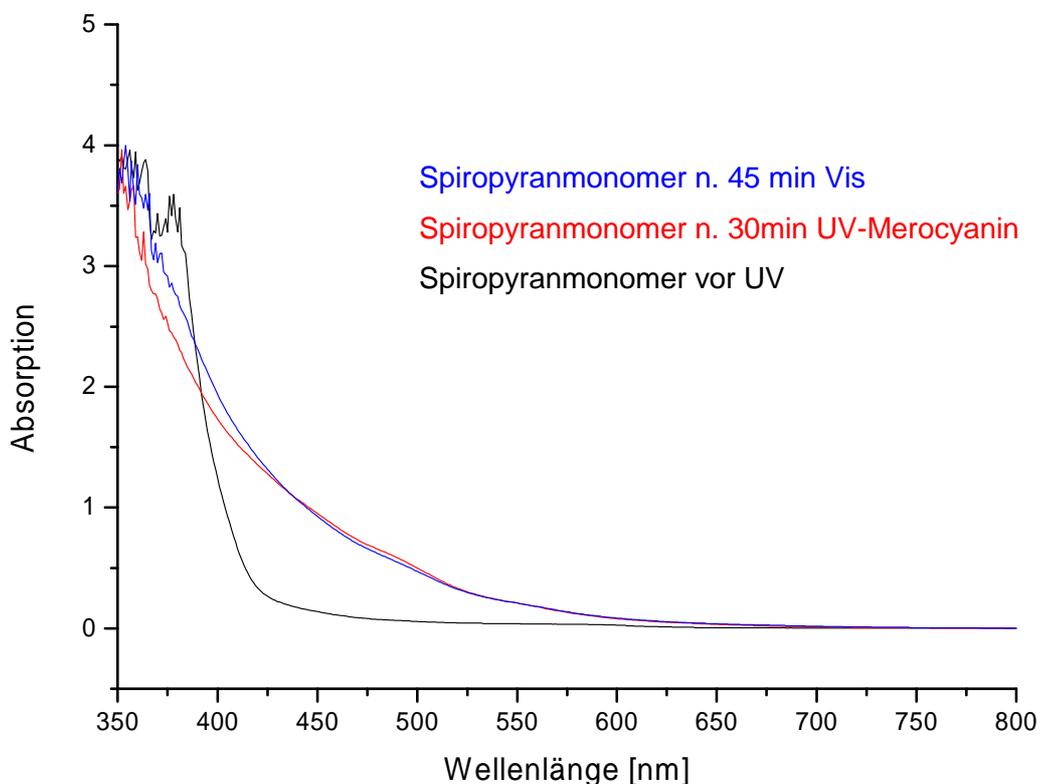


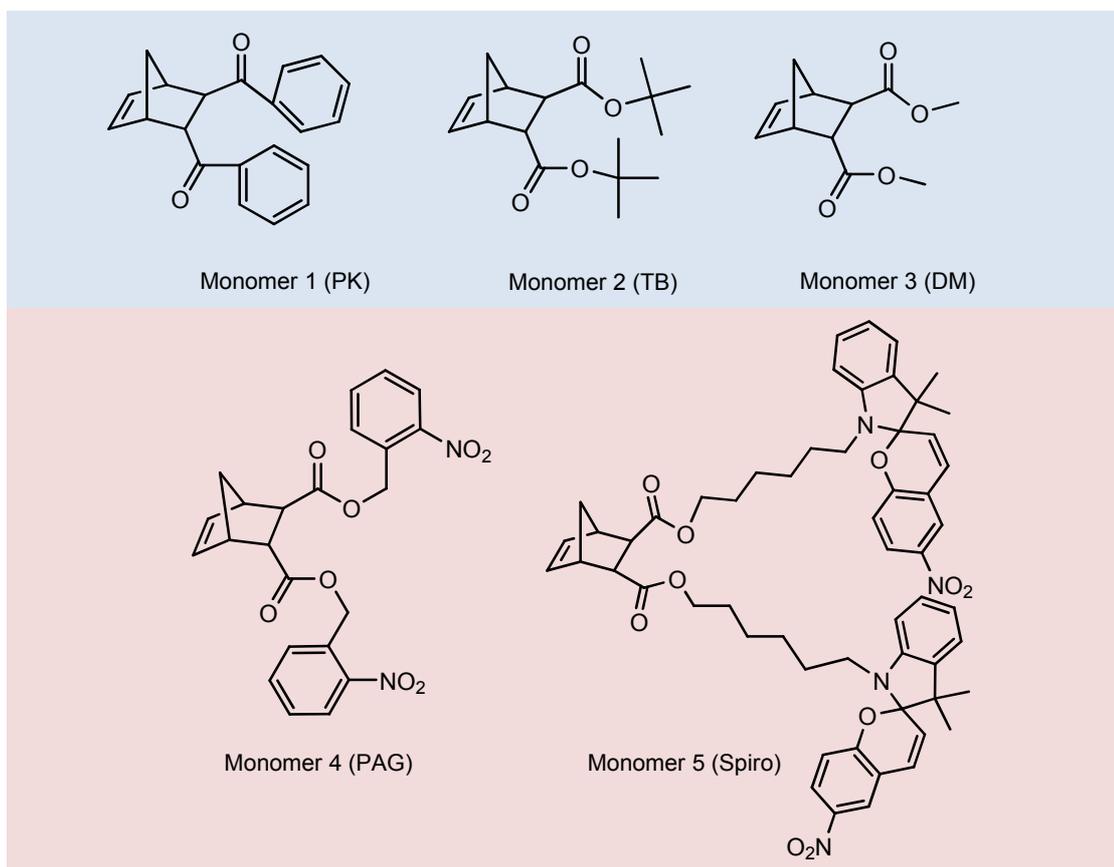
Abbildung 28: UV-Vis-Spektren des Spiropyranmonomers

In den in Abbildung 28 gezeigten Spektren ist die Überführung des Spiropyranmonomers in die Merocyaninform deutlich zu erkennen. Die Rückbelichtung hat jedoch nur zu einem sehr geringen Teil stattgefunden. Möglicherweise war die Belichtungszeit mit sichtbarem Licht zu kurz. Um dies abzuklären, müssten noch weitere Messungen durchgeführt werden.

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung photosensitiver Polymere für die Herstellung von photochemisch schaltbaren Mizellen. Es wurden vier verschiedene Monomere synthetisiert, welche mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation zu Blockcopolymeren verknüpft wurden. Diese waren auf Grund ihrer Zusammensetzungen in der Lage, einen amphiphilen Charakter auszubilden und ermöglichten somit die Bildung von Mizellen.

Gearbeitet wurde mit den in Abbildung 29 dargestellten Monomeren wobei Monomer 3 nicht selbst synthetisiert wurde.



**Abbildung 29: Verwendete Monomere (blau - nicht photoreaktiv, rot - photoreaktiv)**

Die anderen Monomere wurden anhand von Literaturvorschriften hergestellt und mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie analysiert.

Grundsätzlich wurden drei unterschiedliche Systeme untersucht, die sich zum Einen durch die verwendeten Monomere unterschieden und zum Anderen durch deren gewünschte Funktionsweise (siehe Abbildung 31). Beim Ersten handelte es sich um ein

Polymer, welches aus 30 Monomereinheiten PK und 50 PAG bestand. Bei diesen sollte es durch Bestrahlung mit UV-Licht zwischen 300 und 400 nm zu einer Abspaltung des photolabilen Nitrobenzylesters kommen, wodurch sich ein amphiphiler Charakter am Polymer ausbildete. Dieser ermöglichte in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch die Ausbildung von Mizellen. Als problematisch erwies sich jedoch die gezielte photochemische Abspaltung des Nitrobenzylesters, da es zu verschiedenen Nebenreaktionen kam, wie zum Beispiel der Norrish Typ I Reaktion. Diese führte zu einer Abspaltung der Phenylgruppen im PK-Block, welcher eigentlich photochemisch inert sein sollte.



Abbildung 30: UV-Belichtung einer Probe

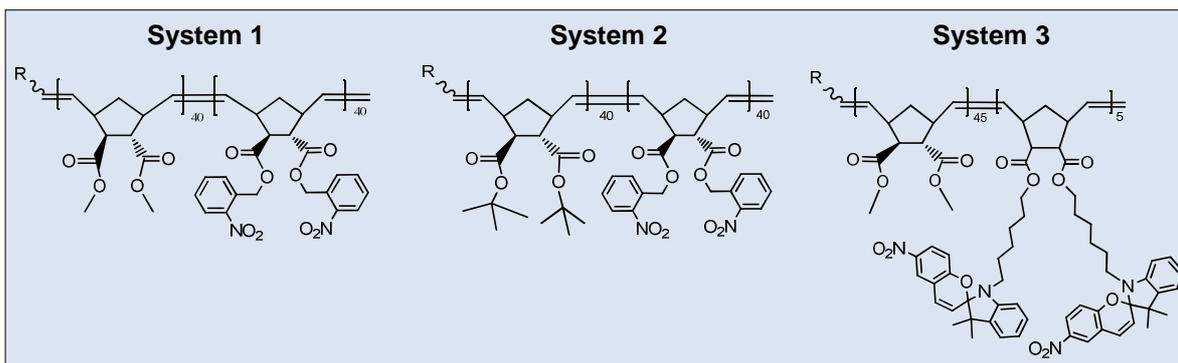


Abbildung 31: Darstellung der drei umfangreich untersuchten Polymersysteme

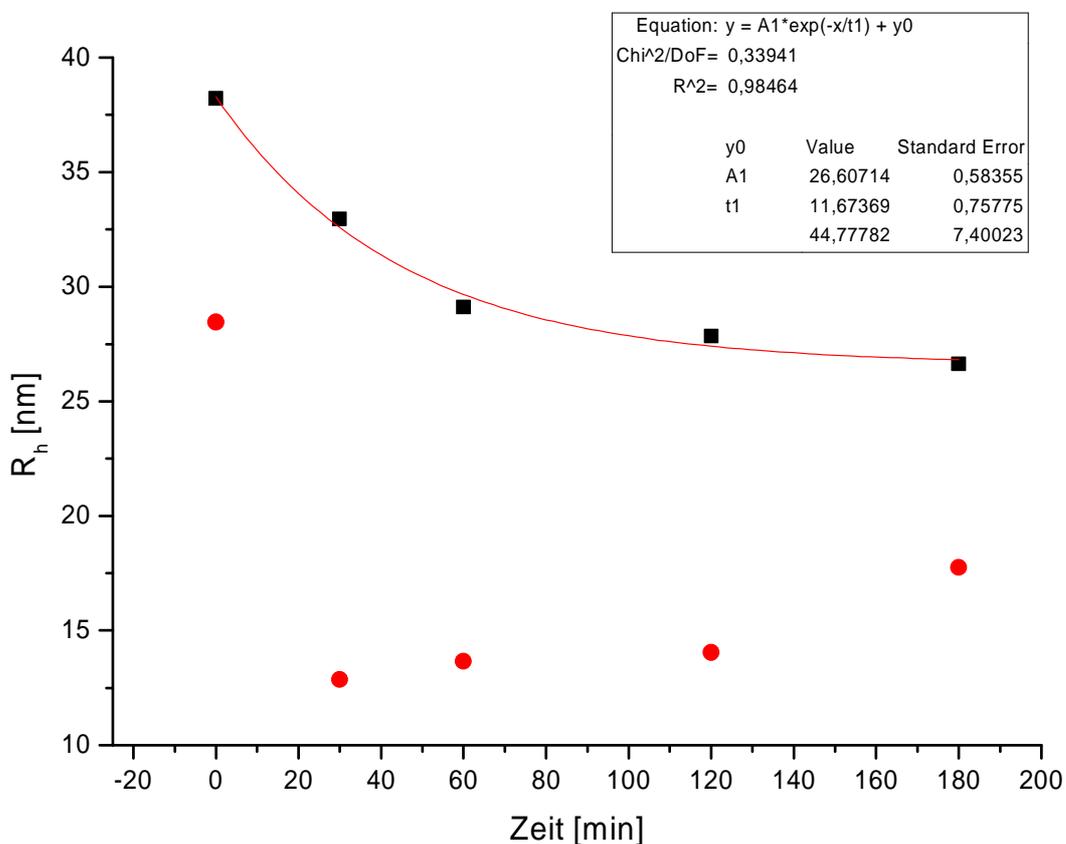
Daher wurde bei einem anderen Polymer (Poly9.0) der PK-Block durch einen DM-Block ausgetauscht und das Verhältnis der Polymerblöcke auf 40(DM):40(PAG) geändert. Die erhaltenen Polymere wurden abermals mit elektromagnetischer Strahlung zwischen 300 und 400 nm bestrahlt und die Proben nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mittels DLS gemessen.

Diese Messungen ergaben Mizellradien zwischen 44 und 66 nm, was jedoch etwas groß erscheint bei einer Kettenlänge von 80 Monomereinheiten. Die Ursachen hierfür sind höchstwahrscheinlich auf photochemische Vernetzungsreaktionen zurückzuführen, oder aber auf einen Messfehler, welcher in Kapitel 4.2.5 ausführlich diskutiert wurde.

Deshalb wurde versucht, den umgekehrten Weg zu gehen und hergestellte Mizellen photochemisch gezielt zu zerstören. Daher wurde ein Polymer synthetisiert, welches zu gleichen Teilen aus einem photoreaktiven Monomer (PAG) und einen Norbornen-t-Butylester bestand. Der t-Butylester diente hierbei als Schutzgruppe der

Säurefunktionalität, welcher nach der chemischen Abspaltung den hydrophilen Block des Polymers darstellte. Nach diesem Syntheseschritt konnten die Mizellen hergestellt werden, welche in weiterer Folge ebenfalls mit UV-Strahlung behandelt wurden. Es wurden mehrere Messreihen durchgeführt, um den Verlauf der Mizellenzerstörung beobachten bzw. die Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Belichtungsdauer feststellen zu können (siehe Abbildung 32).

Hieraus ergaben sich folgende Erkenntnisse: Erstens, dass die kontinuierliche Abspaltung der photolabilen Gruppe durch einen inneren Photoeffekt gehemmt ist. Zweitens, dass die Abspaltung in einem Gemisch aus THF/EtOH deutlich schneller vonstatten geht als in THF/H<sub>2</sub>O und drittens, dass das Lösungsmittelgemisch einen deutlichen Einfluss auf die Mizellradien ausübt.



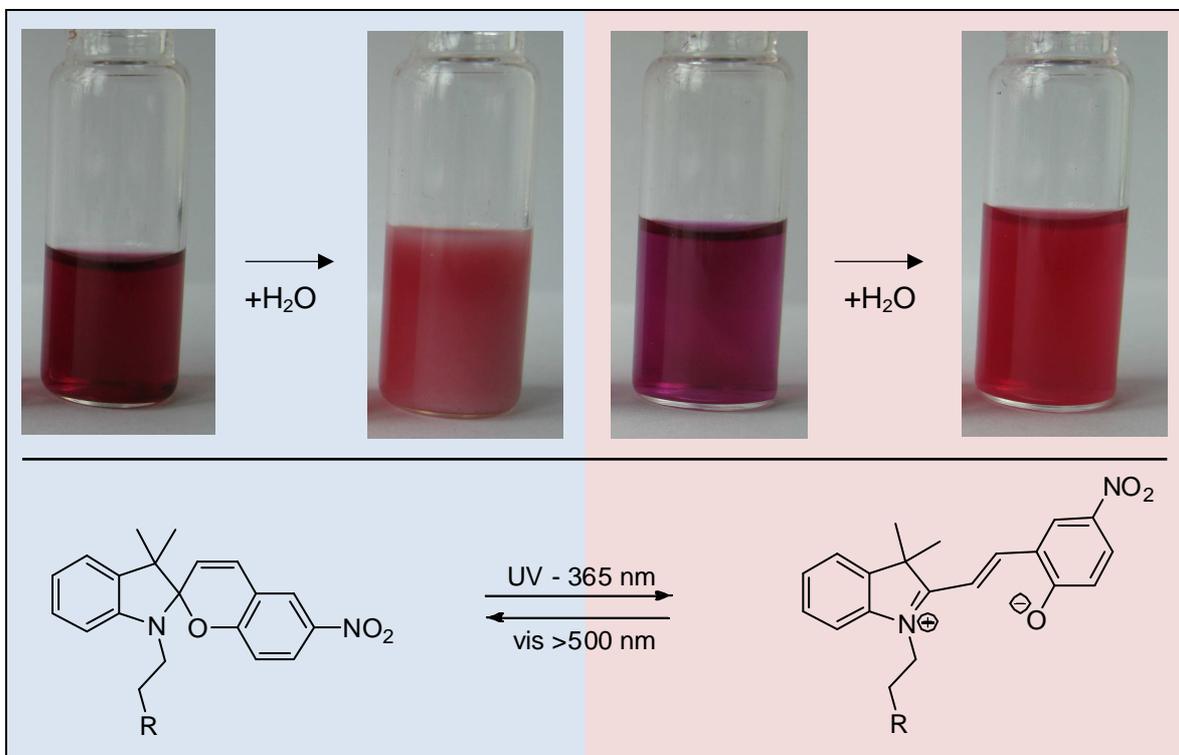
**Abbildung 32: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Belichtungsdauer**

Über den Anstieg der Mizellgrößen in THF/EtOH mit zunehmender Belichtungsdauer konnten nur Vermutungen angestellt werden. Jedoch wäre eine photochemische Vernetzungsreaktion denkbar, welche mit den entstandenen Nebenprodukten im Zusammenhang steht. Überdies wurden die Abspaltprodukte der irreversiblen Photoreaktion untersucht, die allerdings keine eindeutigen Ergebnisse brachten. Anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte lediglich festgestellt werden, dass der abgespaltene

Nitrosobenzaldehyd, wie auch in der Literatur beschrieben, nicht stabil ist und verschiedene Nebenprodukte bildet. Um in dieser Sache wirklich Klarheit zu erlangen, wäre eine chromatographische Trennung der einzelnen Nebenprodukte von Nöten, welche in weiterer Folge gesondert analysiert werden müssten.

Das dritte System, welches im Zuge dieser Arbeit untersucht wurde, sollte über reversibel schaltbare Eigenschaften verfügen. Daher wurde das Spiropyranmonomer als zweiter Polymerblock eingeführt, da sich dieses auf Grund seiner photochromen Eigenschaften für besagte Anwendungen sehr gut eignete.

Spiropyrane sind in der Lage, durch Bestrahlung mit UV-Licht in ihre offene, zwitterionische Merocyaninform überführt zu werden.



**Abbildung 33: Solvatochromer und photochromer Effekt des Spiropyranmonomers gelöst in Acetonitril<sup>17</sup>**

Diese Reaktion geht einher mit der Änderung des Brechungsindex, der Polarität und anderer physikalischer Eigenschaften. In Abbildung 33 ist speziell die Änderung der Polarität dargestellt - das geschlossene Spiropyran fällt nach der Zugabe von Wasser aus, die offene, zwitterionische Form hingegen nicht.

Die Polymerisation dieses Systems stellte sich als problematisch heraus, da eine Koordination der zwitterionischen Merocyaninform an den Initiator nicht ausgeschlossen werden konnte und die sperrigen Liganden (Spiropyran+Spacer) diese ebenso negativ beeinflussten. Vor allem zeigte sich, dass die Reihenfolge, in welcher die beiden

Polymerblöcke polymerisiert wurden, eine entscheidende Rolle spielte. Dies konnte anhand der GPC-Analysen festgestellt werden, bei welchen sich zeigte, dass bei den Versuchen, bei welchen mit dem Spiropyranmonomer begonnen wurde, einige Ketten bereits inaktiv vorlagen, als der zweite Block polymerisiert wurde. Dieser Effekt konnte zwar weitestgehend unterdrückt werden als mit dem anderen Block begonnen wurde, doch auch hier war nach wie vor in der GPC-Analyse eine Fragmentierung zu erkennen. Obwohl keine exakt definierten Polymere hergestellt werden konnten, wurden einige Belichtungsversuche durchgeführt und die erhaltenen Proben mit DLS gemessen. Speziell bei Poly7.2 konnten dadurch Messwerte erhalten werden, welche auf die selektive Bildung von Mizellen hindeuteten, aber nicht aussagekräftig genug waren, um eine gesicherte Aussage zu treffen. Faktum ist jedoch, dass der Rückbelichtungsversuch mit sichtbarem Licht nicht funktionierte, die Ursachen hierfür müssten noch näher untersucht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei diesem reversiblen System noch einige Optimierungsarbeiten durchgeführt werden müssten. Angefangen von der Polymerisation bis hin zu den Belichtungen gäbe es noch genug Möglichkeiten für Verbesserungen. Die Realisierung eines voll funktionsfähigen Systems ist jedoch durchaus im Bereich des Möglichen. Ein erster Schritt wäre, den gesamten Herstellungsprozess sowie die Belichtungen in der Glovebox durchzuführen, da auf diese Weise oxidative Nebenreaktionen ausgeschlossen werden könnten.

## 6 Literaturverzeichnis

<sup>1</sup> Shi Y.; Kim S.; Huff T.; Borgens R.; Park K.; Shi R.; Cheng J.; Nature Nanotechnology 2010, 5, 80 - 87

<sup>2</sup> <http://goldbook.iupac.org/P04588.html> 29.08.2011 [8:10]

<sup>3</sup> <http://www.uni-regensburg.de/EDV/Misc/Bilder/Spektrum.gif>, 29.08.2011 [11:29]

<sup>4</sup> Bünau G v., Wolff T., Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen – Weinheim; New York: VCH,1987

<sup>5</sup> Latscha H. P., Kazmaier U., Klein H. A., Organische Chemie, Springer Berlin Heidelberg

<sup>6</sup> Ciamician, Silber, Chem. Ber., 1901, 34, 2040

<sup>7</sup> Pillai R., V. N. Synthesis 1980; 1980: 1-26

<sup>8</sup> Morrison, H. A. 1969 in Part 1, pp 165-213, Wiley, New York.

<sup>9</sup> Schaper K., Dommaschke D., Globisch S., Madani-Mobarekeh S. A., Journal of Information Recording, 2000, 25, 539-554

<sup>10</sup> <http://goldbook.iupac.org/P04589.html> 20.09.2011 [15:04]

<sup>11</sup> Fischer, E.; Hirshberg, Y. J. Chem. Soc. 1952, 4522

<sup>12</sup> Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. Chem. Rev. 2000, 100, 1741-1753

<sup>13</sup> De Mayo, P.; Safarzadeh-Amiri, A.; King Wong, S.; Can.J.Chem. 1984, 62, 1001-1002.

<sup>14</sup> Keum, S.R.; Roh, S.J.; Ahn, S.M.; Lim, S.S.; Kim, S.H.; Koh, K. J. Dyepig 2007, 74, 343-347.

<sup>15</sup> Rosario, R.; Gust, D.; Hayes, M.; Springer, J.; Garcia, A.A. Langmuir 2003, 19, 8801-8806.

<sup>16</sup> Testoni, F.M.; Ribeiro, E.A; Giusti, L.A.; Machado, V.G. Spectrochim.Acta A 2009, 71, 1704-1711

- <sup>17</sup> Hauser L., Dissertation TU-Graz Austria 2011
- <sup>18</sup> Oda, Dyepig H. 1998, 38, 243-254
- <sup>19</sup> Calderon, N., Ofstead E. A., Ward, J. P., Judy W. A., Scott, K. W. J Am Chem Soc 1968, 90, 4133
- <sup>20</sup> Herisson, J.L.; Chauvin, Y. Makromol.Chem. 1971, 141, 161.
- <sup>21</sup> Schrock R. et al, Acc. Chem. Res. 1990, 23, 158–165
- <sup>22</sup> Grubbs R. et al, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974-3975
- <sup>23</sup> Slugovc C. Macromol. Rapid Commun. 2004, 25, 1283 – 1297
- <sup>24</sup> Steinborn D., Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, 2.Aufl. Vieweg+Teubner 2010
- <sup>25</sup> Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6543
- <sup>26</sup> Stubenrauch K., Moitzi C. , Fritz G., Glatter O. Trimmel G.;Stelzer F. Macromolecules 2006, 39, 5865-5874
- <sup>27</sup> Blanz A., Armes S.P., Ryan A. j., Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 267–277
- <sup>28</sup> Riess G., Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1107–1170
- <sup>29</sup> Allen C., Maysinger D., Eisenberg A., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 1999, 16, 3-27
- <sup>30</sup> Gao Z., Eisenberg A. Macromolecules 1993, 26, 7353-7360
- <sup>31</sup> Chu B., Zhou Z. Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer micelles, In: Webber SE, Munk P., Tuzar Z., editors. Solvents and self organization of polymers. NATO ASI series, series E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996 p. 367-381
- <sup>32</sup> Stubenrauch K., Moitzi C., Fritz G., Glatter O., Trimmel G., Stelzer F., Macromolecules 2006, 39, 5865 – 5874

- <sup>33</sup> Pasto, D.J., Duncan J.A. J Chem Educ 1974, 51, 277-279
- <sup>34</sup> Stubenrauch K. Dissertation TU Graz Austria 2007
- <sup>35</sup> Einhorn A., Hollandt F., Justus Liebigs Ann. Chem. 1898, 301, 95.
- <sup>36</sup> Lukyanov B. S., Lukyanova M. B., Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 41, No. 3, 2005
- <sup>37</sup> Lukyanov B. S., Lukyanova M. B., Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 41, No. 3, 2005
- <sup>38</sup> Bahadur P., Sastry N.V., Colloids and Surfaces, 16 1985 337-346
- <sup>39</sup> Choi J.S., Lee E.U., Park S.-J., Kim H.-J., Park J. S., Bull. Kor. Chem. Soc. 2001, Vol. 22, No.3
- <sup>40</sup> Sandholzer M., Fritz-Popovski G., Slugovc C., Journal of Polymer Chemistry, Part A: Polymer Chemistry
- <sup>41</sup> Lee H., Wu W., Oh J.K., Mueller L., Sherwood G., Peteanu L., Kowalewski T., Matyjaszewski K., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2453 –2457
- <sup>42</sup> Edler M. Diplomarbeit TU-Graz 2008
- <sup>43</sup> Monahan A. R.; Journal of Polymer Science: Part A-1 1967 Vol. 5, 2333-2341
- <sup>44</sup> Barzynski H., Sanger D., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 93 1981 131-141 (Nr.1450)

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

<b>Äq</b>	Äquivalent
<b>AR</b>	Aromat
<b>CMC</b>	Critical Micelle Concentration
<b>dest.</b>	Destilliert
<b>DLS</b>	Dynamic Light Scattering
<b>DM</b>	<i>endo, exo</i> -Dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate
<b>DMSO-d6</b>	deutertes Dimethylsulfoxid
<b>GPC</b>	Gelpermeationschromatographie
<b>MeOD</b>	deutertes Methanol
<b>Mn<sub>calc</sub></b>	Berechnetes Molekulargewicht der Blockcopolymere
<b>Mn</b>	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
<b>Mw</b>	Massenmittel des Molekulargewichtes
<b>Mz</b>	Zentrifugenmittel des Molekulargewichtes
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>PAG</b>	Photoacidgenerator
	Bis(2-nitrobenzyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate
<b>Spiro</b>	Spiropyranmonomer
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>PK</b>	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylbis(phenylmethanon)
<b>ppm</b>	Maß für die chemische Verschiebung (NMR)
<b>Rh</b>	Hydrodynamischer Radius der Mizelle
<b>ROMP</b>	Ring Opening Metathesis Polymerization
<b>SANS</b>	Small angle Neutron scattering
<b>SAXS</b>	Small angle X-Ray scattering
<b>SEC</b>	Size exclusion chromatography
<b>SLS</b>	Static light scattering
<b>TB</b>	<i>endo,exo</i> [2.2.1]Bicyclo-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-di-tert-butylester
<b>tert.</b>	tertiär
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VIS</b>	Visible

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht über die elektromagnetischen Strahlungsarten	10
Abbildung 2:	Mögliche Elektronenzustände	12
Abbildung 3:	Jablonski-Diagramm (Strahlungsübergänge $\longrightarrow$ , strahlungslose Übergänge $\rightsquigarrow$ ) <sup>5</sup>	12
Abbildung 4:	Spiropyran und Merocyanin gelöst in Pyridin, THF, Aceton und Acetonitril <sup>17</sup>	16
Abbildung 5:	Reversible Umlagerung von Spiropyran zu Merocyanin	17
Abbildung 6:	Unterschiedliche Metathesereaktionen und deren Zusammenhänge	19
Abbildung 7:	v.l.n.r. Grubbs 2.Generation, Grubbs 3.Generation, Umicore M31	19
Abbildung 8:	Unterschiedliche Mizellen in Abhängigkeit der Polymerblocklängen	21
Abbildung 9:	Schematische Darstellung der Mizellenherstellung anhand der Polymersysteme 6 bzw. 8.1	46
Abbildung 10:	DLS-Messung mit grünen Laser	48
Abbildung 11:	Nahaufnahme der Probenhalterung	48
Abbildung 12:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Poly2.0 in DMSO-d <sub>6</sub> und MeOD-d <sub>4</sub>	59
Abbildung 13:	Korrelationskurven der DLS-Messungen von Poly2.0	60
Abbildung 14:	<sup>1</sup> H-NMR Poly3.0 bei unterschiedlichen Belichtungszeiten	62
Abbildung 15:	IR-Spektrum des entschützten Polymers 6.0	64
Abbildung 16:	Aufbau eines Belichtungsversuches	65
Abbildung 17:	Zunehmende gelb-braun Färbung mit zu nehmender Belichtungszeit	66
Abbildung 18:	IR-Spektrum vor und nach der chemischen Entschützung	68
Abbildung 19:	GPC vor und nach der Entschützung des Polymers	69
Abbildung 20:	<sup>1</sup> H-NMR in reinem DMSO bzw. in einem Gemisch aus DMSO/MeOD	70
Abbildung 21:	Korrelationskurven der DLS-Messungen von Poly8.1	71
Abbildung 22:	Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Belichtungsdauer	72
Abbildung 23:	UV-Vis-Spektren der mizellaren Lösung nach unterschiedlichen Belichtungszeiten	73
Abbildung 24:	<sup>1</sup> H-NMR Spektren von Poly8.1 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten	75
Abbildung 25:	<sup>1</sup> H-NMR Spektren von Überständen nach unterschiedlichen Belichtungszeiten	75
Abbildung 26:	Poly9.0 in THF/H <sub>2</sub> O vor der Belichtung und nach 120 min bei 6100mW/cm <sup>2</sup>	77
Abbildung 27:	GPC der Polymere 7.0, 7.1 und 7.2	80
Abbildung 28:	UV-Vis-Spektren des Spiropyranmonomers	82
		93

Abbildung 29: Verwendete Monomere (blau - nicht photoreaktiv, rot - photoreaktiv)	84
Abbildung 30: UV-Belichtung einer Probe	85
Abbildung 31: Darstellung der drei umfangreich untersuchten Polymersysteme	85
Abbildung 32: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Belichtungsdauer	86
Abbildung 33: Solvatochromer und photochromer Effekt des Spiropyranmonomers gelöst in Acetonitril <sup>17</sup>	87

### **7.3 Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Analysenmethoden zur Charakterisierung von Mizellen	22
Tabelle 2: Übersicht der hergestellten Polymere	57
Tabelle 3: Löslichkeitsversuche Poly 6.0	65
Tabelle 4: Belichtungsserien von Polymer 6.0, welche mittels DLS gemessen wurden	66
Tabelle 5: Belichtungsserien von Polymer 8.1, welche mittels DLS gemessen wurden	71
Tabelle 6: DLS-Messung Poly9.0 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten	78
Tabelle 7: Belichtungsversuch Polymer 7.2	81
Tabelle 8: Belichtungsversuch Polymer 7.0	81