



Ing. Benjamin Schmidbauer, BSc

Synthese und Polymerisation von amphiphilen Trialkoxysilanverbindungen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium

Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Frank Uhlig

Institut für anorganische Chemie

Mag.rer.nat. Dr.rer.nat Angela Chemelli

Institut für anorganische Chemie

Graz, März 2021

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. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum, Unterschrift

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Frank Uhlig, Dr. Angela Chemelli und Philipp Müller bedanken, dass sie mir nicht nur die Arbeit an diesem Projekt ermöglicht haben, sondern auch immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten. Ein ganz, ganz großes Dankeschön an dieser Stelle dafür.

Bei Prof. Roland Fischer und Gernot Weinberger möchte ich mich für die Reparaturen der, von mir beschädigten Glasgeräte, bedanken. Mein Dank gilt auch Barbara Seibt, Monika Filzwieser und Yaiza Rappel für das stets schnelle Bereitstellen von Chemikalien und sonstigen Labormaterialien. Auch bei meinem guten Freund Christian „DJ Creesoo“ Holly möchte ich mich für nur die Hilfe bei so mancher Reparatur bedanken. Bei Christoph, Philipp S., Philipp M., Clara, Doris und Yaiza möchte ich mich dafür bedanken, dass ihr mir nicht nur eine gute Zeit tagsüber im Labor bereitet habt, sondern auch an so vielen Abenden.

Nicht nur bei der gesamten AG Uhlig, sondern auch bei der AG Stüger/Haas möchte ich mich für ein tolles Arbeitsklima bedanken. Ganz besonders möchte hier Dr. Michael Haas, Thomas Lainer und Lukas Schuh danken. Ihr hattet immer ein offenes Ohr für meine Probleme im Bereich der Siliziumchemie und seid mir wie zusätzliche Betreuer zur Seite gestanden. Auch für die zahlreichen sportlichen Aktivitäten und manch etwas zu lange geratenen Abend möchte ich mich bedanken.

Bei meinen Studienkollegen Daniel, Kevin und Patrik möchte ich für diese außergewöhnliche Studienzeit bedanken. Ich glaube, ohne eure Hilfe und Unterstützung wäre vieles nicht möglich gewesen. Auch bei meinen Freunden von der Rieder Hittn/Burgi's Taverne möchte ich mich bedanken. Egal wie lange ich weg war, ihr habt mich immer so behandelt als wäre ich nie weg gewesen.

Last but not least, möchte ich meiner Familie, ganz besonders meinem Vater Otmar, meiner Mutter Manuela, meinem Bruder Dominik und meiner Schwester Natalie für die großartige Unterstützung während meines Studiums danken. Egal welchen Blödsinn ich wieder angestellt habe, ihr wart immer für mich da! Ich glaube, ich werde euch nie genug dafür danken können. Auch ein großes Dankeschön an meine Neffen Maximilian, Tobias und meiner Nichte Elena. Ihr konntet mir immer ein Lachen ins Gesicht zaubern, egal wie hart die Zeit gerade für mich war.

1 Kurzfassung

Es konnten erfolgreich Trialkoxysilane mit amphiphilen Charakter synthetisiert und an den Alkoxygruppen zu Siloxanen polymerisiert werden. Diese *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide könnten durch Reaktion eines Carbonsäurechlorids und einem 3-Aminopropyltrialkoxysilan hergestellt werden. Neben diesen Synthesen wurden auch andere Reaktionsbedingungen zur Isolierung der Zielverbindungen getestet. Diese synthetisierten Trialkoxysilane wurden anschließend mittels einer wässrigen Säure oder Base polymerisiert. Die Durchmischung der Dispersionen via Ultraschall, Vortex oder Rührung wurden getestet. Es konnte ein Einfluss (Vergrößerung der Strukturparameter) der Anwendung von Ultraschall auf die Struktur entdeckt werden.

Durch Variation der Alkoxygruppen am Alkoxysilan, Temperatur, pH-Wert und dem organischen Rest am Trialkoxysilan konnten die Einflüsse auf die Polymerisation und die gebildeten Partikeln untersucht werden. So konnten Trends, wie Änderungen der Strukturgrößen und -typen, durch unterschiedliche organische Reste an *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamiden untersucht werden. So bilden lange gesättigte aliphatische Reste an den Trialkoxysilanen lamellare Strukturen aus. Wird jedoch ein ungesättigter Rest verwendet, bilden sich durch diesen Knick in der Struktur mizellare Strukturen aus. Neben diesen Alkoxysilanen konnte auch *N*-[2-(Oleoylamino)ethyl]-*N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid erfolgreich synthetisiert und polymerisiert werden. Dieses Alkoxysilan enthält, im Gegensatz zu den *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamiden, zwei statt nur einer aliphatischen Amideinheit. Durch diese Variationsmöglichkeiten konnten gezielt mizellare, lamellare oder hexagonale Strukturen gebildet werden. Neben diesen Einflüssen, wie oben beschrieben, wurde auch versucht die gebildeten Strukturen durch Zugabe von Additiven vor Polymerisationsstart zu beeinflussen. Untersucht wurden Effekte von Additiven auf die Polymerisation sowie Einsatz von Trialkoxysilanlösungen. So konnten durch Einsatz einer *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamid-Lösung zuvor feste Verbindungen vollständig polymerisieren, welche ohne zusätzliches Lösungsmittel nicht vollständig polymerisierbar sind. Bei den Additiven wurden Mischungen aus zwei verschiedenen Alkoxysilanen getestet. Es wurden Alkoxysilane mit einer gesättigten und ungesättigten Fettsäureamid vermischt und polymerisiert. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine geringe Löslichkeit der festen gesättigten Fettsäure-Alkoxysilane in den flüssigen ungesättigten Fettsäureamide. Die gebildeten Partikeln wurden mittels SAXS (Small Angle X-ray Scattering), DLS (Dynamic Light Scattering) und AFM (Atomic Force Microscope) analysiert.

2 Abstract

It was possible to successfully synthesise amphiphilic *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamides and polymerize the alkoxy silane moiety to siloxanes in a controlled manner. This was possible by reaction between acyl chlorides and 3-aminopropyltrialkoxysilanes. Beside this reactions, also other synthesis of the desired compounds were tried. Afterwards this trialkoxysilanes was polymerized in acidic or basic aqueous solution. Three possible methods of mixing during the polymerisation process were tried: via super-sonic, vortex or stirring. An increase of structural parameter by using the super-sonic were discovered.

Influence of variation of organic residues, pH, temperature and alkoxy units at the silane were observed in several experiments. Clear changes in formed structures were detected because of using different organic residues at *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamides. If a saturated aliphatic chain was attached at the acyl moiety, often a lamellar phase was produced. But if an unsaturated aliphatic acyl residue was used, normally a mizellar phase has been observed. It was also possible to successfully synthesize and polymerize *N*-[2-(oleoylamino)ethyl]-*N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamide. This alkoxy silane contains two fatty acid-amides instead of only one (which is the case for *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamides) as organic residue. This wide range of variation possibilities enables to form mizellar, lamellar or hexagonal structures in a targeted manner. Beside these effects, also additives and the usage of alkoxy silane solutions during the polymerization were tried and analysed. Using these alkoxy silane-solution, it was possible to fully polymerize Trialkoxysilanes which are solids at room temperature. Solid alkoxy silane monomers couldn't fully polymerize without the usage of an additional solvent. Additionally, a mixture of saturated and unsaturated fatty acid attached alkoxy silane was created and polymerized. Mixing these two compounds showed a low solubility of the solid saturated alkoxy silanes in liquid unsaturated alkoxy silanes. These produced particles were analysed and characterized by SAXS (Small Angle X-ray Scattering), DLS (Dynamic Light Scattering) and AFM (Atomic Force Microscope).

Solange besser möglich ist, ist gut nicht gut genug.

Dettmar Cramer

INHALT

Danksagung	3
1 Kurzfassung	4
2 Abstract	5
3 Einleitung.....	11
4 Theoretischer Hintergrund.....	12
4.1 Organische-anorganische Nanohybride	12
4.2 Cerasome und lamellare Phasen	14
4.3 Das Sol-Gel-Verfahren	17
4.4 Strukturen von selbstorganisierenden Polysiloxan-Systemen	19
4.4.1 Einfluss des Verhältnisses wässriger Phase zu Alkoxysilan	19
4.4.2 Einfluss des pH-Werts.....	20
4.4.3 Einfluss von Temperaturänderungen	22
4.4.4 Zeitliche Strukturänderungen	23
4.4.5 Einfluss des organischen Rests und der Polymerisationsmethode	23
4.4.6 Einfluss der Alkoxygruppen am Siliziumatom	25
4.4.7 Einsatz von Alkoxysilanlösungen	26
4.4.8 Einfluss von Additiven	27
4.5 Mögliche Syntheseroute zu <i>N</i> -[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide.....	29
4.5.1 Mögliche Synthese ausgehend von einer Carbonsäure	30

4.5.2	Mögliche Synthese ausgehend von einem Carbonsäurechlorid	31
4.6	Ziel des Projekts.....	33
5	Resultate und Diskussion	34
5.1	Synthese der <i>N</i> -[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide-Precursorverbindungen	34
5.1.1	Synthese unter Verwendung von DCC	34
5.1.2	Synthese mit Carbonsäurechlorid	35
5.1.2.1	Synthese der Carbonsäurechloride	35
5.1.2.2	Wahl des Lösungsmittels bei der Umsetzung des Carbonsäurechlorids mit dem 3-Aminopropyltriethoxysilans	37
5.1.2.3	Synthese von <i>N</i> -[2-(Oleoylamino)ethyl]- <i>N</i> -[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid	41
5.1.2.4	Synthese mit anderen Carbonsäurechloriden	42
5.2	Verwendete Dispergiermethoden.....	43
5.3	Einflüsse der verschiedenen Faktoren	45
5.3.1	Polymerisation bei verschiedenen Verhältnissen wässrige Phase zu Alkoxysilan	45
5.3.2	Polymerisation von Öl-APTES bei verschiedenen pH-Werten.....	46
5.3.3	Polymerisation von Öl-APTES bei verschiedenen Temperaturen	47
5.3.4	Zeitliche Entwicklung der Strukturen	48
5.3.5	Polymerisation von Trialkoxysilanen mit verschiedenen organischen Resten am Amid	50
5.3.6	Polymerisation von DiÖl-AEAPTMS.....	53
5.3.7	Einfluss der Abgangsgruppe am Alkoxysilan	55
5.3.8	Polymerisation von Trialkoxysilanen als Alkoxysilanlösungen	58

5.3.9	Polymerisation von Trialkoxysilanen mit verschiedenen Additiven.....	61
6	Zusammenfassung und Ausblick	66
7	Experimenteller Teil	68
7.1	Chemikalien und allgemeine Arbeitsmethoden.....	68
7.2	NMR-Spektroskopie.....	69
7.3	SAXS-Messung	70
7.4	Synthese	71
7.4.1	Literaturbekannte Verbindungen.....	71
7.4.1.1	Herstellung Laurinsäurechlorid	71
7.4.1.2	Herstellung Ölsäurechlorid.....	71
7.4.1.3	Herstellung 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranose.....	72
7.4.1.4	Herstellung 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonsäure	73
7.4.1.5	Herstellung 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid.....	73
7.4.1.6	Herstellung 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyltrisilan	74
7.4.2	Neusynthetisierte Verbindungen	75
7.4.2.1	Herstellung <i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]oleamid aus Ölsäure	75
7.4.2.2	Herstellung <i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]oleamid aus Ölsäurechlorid.....	75
7.4.2.3	Herstellung <i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]oleamid.....	76
7.4.2.4	Herstellung <i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]lauramid.....	77
7.4.2.5	Herstellung <i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]lauramid	78
7.4.2.6	Herstellung <i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]palmitamid	78

7.4.2.7	Herstellung <i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]benzamid	79
7.4.2.8	Herstellung <i>N</i> -[2-(Oleoylamino)ethyl]- <i>N</i> -[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid	80
7.4.2.9	Herstellung <i>N</i> -[3-(triethoxysilyl)-propyl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid.....	81
7.5	Verwendete Dispergiermethoden.....	81
7.5.1	Dispergierung via Ultraschall.....	81
7.5.2	Dispergierung via Vortex	81
7.5.3	Dispergierung mittels Rührung	82
8	Referenzen	82

3 Einleitung

Polymerisierte Siloxane und deren Materialien haben Anwendungsmöglichkeiten in vielen Bereichen. Ein handelsübliches polymerisiertes Siloxan ist Silikonöl. Diese Öle sind aus einem Gerüst von alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen mit einer allgemeinen Summen Formel von $[R'R''SiO_2]_n$ aufgebaut.¹ Silikonöle können sowohl als Kältemittel bei der Gefriertrocknung als auch für Heizbäder^{2,3}, als Schauminhibitor⁴ und im medizinischen Bereich⁵⁻⁷ verwendet werden. Feste polymerisierte Siloxane werden als Formen, Dichtstoffe, etc. verwendet.

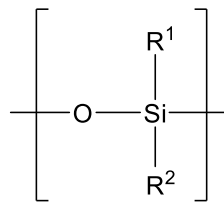


Abbildung 1: Repetiereinheit eines linearen Polysiloxans.

Diese Polymere werden üblicher Weise aus Organochlorsilanen (R_xSiCl_{4-x}), welche mittels dem Müller-Rochow-Verfahren hergestellt werden, durch Hydrolyse der Silizium-Chlor-Bindung unter Bildung von Silanolen und deren anschließender Kondensation gebildet.

Ein weiteres Startmaterial zur Synthese von Polysiloxanen sind Alkoxysilane ($R'_xSi(OR)_{4-x}$). Mit diesem Alkoxysilanen lassen sich Strukturen, in Abhängigkeit der organischen Reste R' , wie etwa Mizellen und lamellare Phasen ausbilden. Diese Eigenschaften und die Möglichkeit, durch die Polymerisation zu Polysiloxanen organische-anorganische Nanohybridmaterialien zu erzeugen, liefert ein breites Spektrum an Anwendungen. Eine Möglichkeit zur Erzeugung solcher Nanohybride ist die Reaktion zwischen 3-Aminopropyltrialkoxysilanen mit Carboxyl-Derivaten. Als solche werden oft Fettsäuren verwendet um einen langen, hydrophoben Acylrest einzuführen. Diese *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkanamide in Verbindung mit Paraffinwachs und Epoxid bilden gute Beschichtungen für Stahlrohrleitungen, zum Schutz vor Korrosion durch salzhaltige Wasser.⁸ Hierzu werden mizellare Polysiloxane verwendet, um der Rissbildung von normalen Epoxidbeschichtungen vorzubeugen. Durch die Möglichkeit der Ausbildung von Cerasomen sind diese Polymere ebenfalls interessant für den Bereich der gezielten Arzneimittelabgabe.⁹ Cerasome sind, wie Liposome, uni- oder multilamellare Vesikel die eine wässrige Phase einschließen und dessen Hülle aus einer oder mehreren Doppelschichten besteht. Diese Eigenschaft, eine geringe Toxizität (50 mg kg^{-1}) und die mögliche geringe benötigte Menge, die für diese Anwendung als Vesikel notwendig ist, macht solche Verbindungsklassen zu geeigneten Trägern von Krebsmedikamenten.^{10,11} Weitere Anwendungsmöglichkeiten gibt es im Bereich von Elektroden. Mittels Cerasome und

Cholesteroxidase konnten Elektroden zur Messung von Cholesterol mit einer Nachweisgrenze von $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und einem linearen Bereich von $5,0 \cdot 10^{-6}$ bis $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ konstruiert werden.¹² Eine weitere Anwendung findet sich im Bereich von Elektroden zur elektrochemischen Messung von Wasserstoffperoxid und Nitrit-Ionen.¹³ Auch erzielt die Elektrode eine gute Sensibilität und Nachweisgrenze.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Organische-anorganische Nanohybride

Organische-anorganische Nanohybride, welche aus einem organischen und anorganischen Strukturteil bestehen, sind aufgrund der physiochemischen Eigenschaft von Interesse für Anwendungen im Bereich von biologischen Systemen.^{14–18} Durch die Kombination der organischen und anorganischen Einheiten verfügen diese nicht nur über die Beschaffenheiten der eigenständigen Einheiten sondern können auch neue optische, magnetische und elektrische Eigenschaften haben.¹⁹

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Herstellung solcher Nanohybride. Die drei Hauptvarianten sind die Oberflächenfunktionalisierung von anorganischen Nanopartikeln, die „One-Pot“-Synthese, Wrapping und selbstorganisierende Systeme.

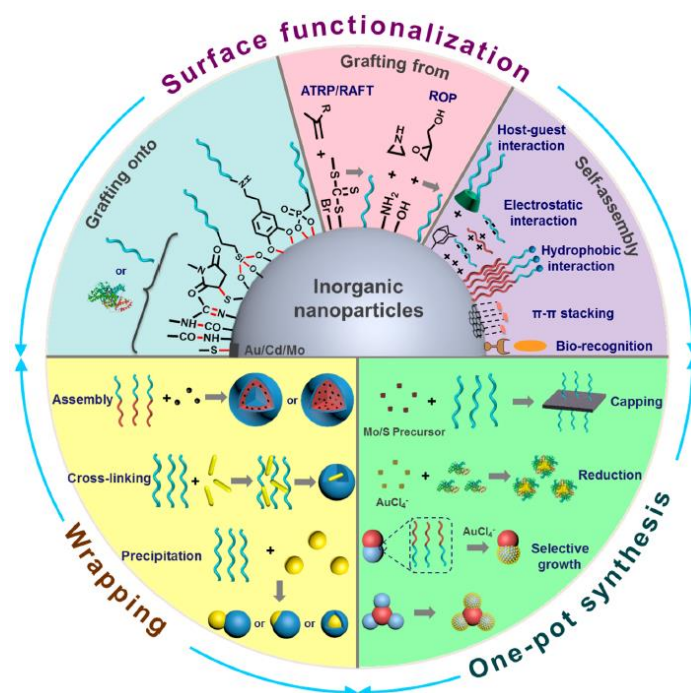


Abbildung 2: Überblick über die drei Hauptvarianten zur Herstellung von organisch-anorganischen Nanohybriden²⁰

Im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung wird nochmals zwischen zwei Varianten unterschieden, der „Grafting onto“- und der „Grafting from“-Strategie. Bei der „Grafting onto“-Variante werden fertig polymerisierte Moleküle auf die Oberfläche von anorganischen Nanopartikeln gebunden. Die chemische Synthese zur Ausbildung der Bindung der Polymere an der Oberfläche der Nanopartikel kann auch als chemische Substitution bezeichnet werden. Aufgrund von sterischen Behinderungen müssen meist Kompromisse zwischen einfacher Synthese und deren Effektivität akzeptiert werden. Die zwei Strategien unterscheiden sich bezüglich der Polymerisation des zu bindenden Stoffes auf den Nanopartikeln. Hier ist meist die Initiation der Polymerisierung an der Oberfläche die Herausforderung.²⁰

Die „One-Pot“-Synthese bietet ein simples und effizientes Verfahren zur Herstellung von Nanohybriden. Es werden die anorganischen Komponenten direkt in einer Reaktion, in Gegenwart der organischen Komponenten, gebildet. Die organischen Teile dienen anschließend als Capping-Reagenzien und nehmen in der Reaktion zur Ausbildung der anorganischen Komponente nur selten Teil. Ein typisches Beispiel von organischen Teilen, die in der Reaktion teilnehmen, sind Reaktionen in denen diese als Reduktionsmittel dienen (z.B. Dextran/Gold-Nanopartikeln).²⁰

Beim „Wrapping“-Verfahren werden Nanohybride durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den anorganischen und organischen Teilen ausgebildet. In manchen Fällen können die Nanohybride durch Einkapseln der anorganischen Nanopartikeln von organischen Komponenten ausgefällt werden oder durch chemische Reaktionen erstellt werden. Zum Umhüllen der Nanopartikeln können Metal-Organic-Frameworks (MOF) verwendet werden. Diese MOFs bestehen aus Metalionen oder Cluster mit organischen Liganden, welche durch Koordinationsbindungen gebunden sind. Auch selbstorganisierende organische Systeme können die anorganischen Nanopartikeln umhüllen. Hier werden meist elektrostatische Wechselwirkungen ausgenutzt.²⁰

Selbstorganisierende Systeme findet man häufig in der Natur zum Aufbau von biologischen Systemen.²¹ Neben der Entwicklung von biomimetischen Strukturen sind selbstorganisierende Systeme ein vielversprechendes Verfahren zur Erstellung von intelligenten Nanohybriden.²²⁻²⁴ Bei diesem Verfahren können die Systeme durch elektrostatische Wechselwirkungen, nicht kovalente hydrophobe Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen oder chemische Reaktionen wie etwa das Sol-Gel-Verfahren ausgebildet werden.

4.2 Cerasome und lamellare Phasen

Durch solche Selbstorganisationsprozesse können eine Vielzahl an verschiedenen Phasen gebildet werden, wie etwa sphärische oder zylindrische (inverse) Mizellen, lamellare Phasen (planare Bilayer, Vesikel) oder bikontinuierliche Strukturen. Ein wichtiger Faktor, der die Struktur der Phase bestimmt, ist die Grenzflächenkrümmung.²⁵ Dieser Wert gibt Auskunft ob sich etwa ein planarer Bilayer (entspricht einer lamellaren Phase) oder eine nicht planare Form, wie etwa eine Mizelle bilden kann. Großen Einfluss darauf haben die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren im Bereich der Kopfgruppe des Lipids, der Grenzfläche polar/unpolar und der Kohlenwasserstoffkette.

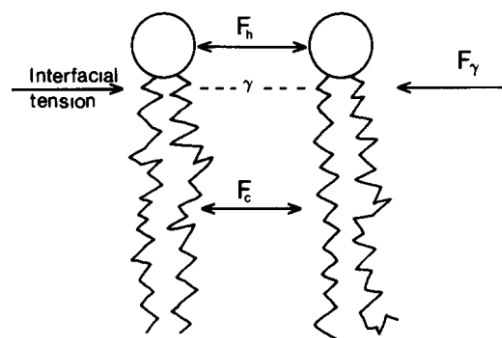
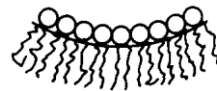


Abbildung 3: Einflussfaktoren auf die Grenzflächenkrümmung²⁵

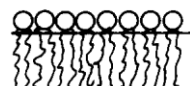
Um eine flache Struktur wie eine lamellare Phase zu bilden, müssen sich die Interaktionen ausgleichen. Ist die repulsive Wechselwirkung in der Kopfregion höher als in der Kette, wird sich die Kopfregion um die Kettenregion krümmen (positive Krümmung). Ein Beispiel hierfür sind sphärische Mizellen. Man spricht von einer negativen Krümmung, wenn die Abstoßung im Bereich der Ketten höher ist und die Krümmung von den Ketten um die Kopfregion erfolgt. Eine Phase mit einer solchen Eigenschaft sind inverse Mizellen.

Mean curvature

negative



zero



positive



Abbildung 4: Verschiedene Arten der Grenzflächenkrümmungen²⁵

Durch das Variieren der Zusammensetzung (Wassergehalt) oder der Temperatur können Phasenübergänge entstehen. Der Wassergehalt hat starke Auswirkungen auf die Phase von ionischen, einkettigen Amphiphilen. Die Temperatur wiederum hat stärkeren Einfluss auf die Phase von nichtionischen bzw. zwitterionische Lipide.

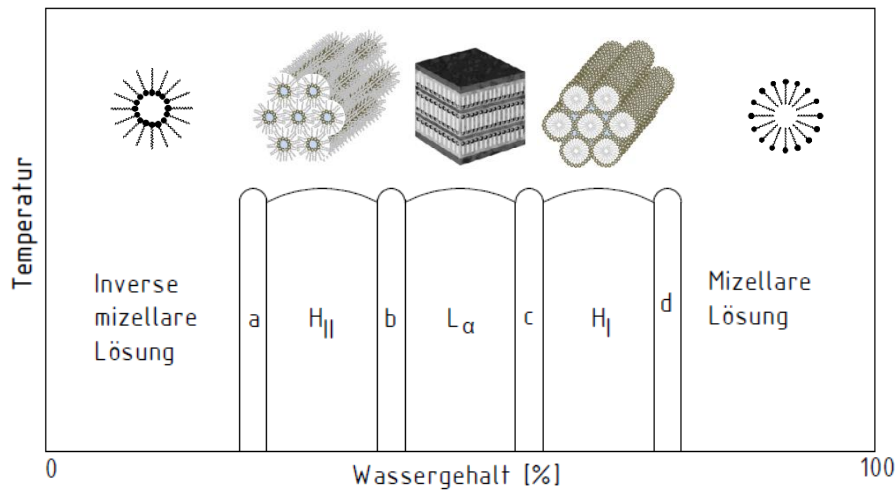


Abbildung 5: Ideales Phasendiagramm für ionische Lipidesysteme.²⁵ Die Grafik wurde zur besseren Darstellung überarbeitet.

Die vertikalen Phasenübergänge in Abbildung 5 zeigen, dass Temperatur keinen Einfluss auf die Phase ionischer Tenside/Lipide hat. Die Phasen inverse Mizellen, invers hexagonal H_{II} , lamellar Bilayer L_{α} , normal hexagonal H_I und normale Mizellen sind bereits ausführlich untersucht. Die Zwischenphasen a, b, c und d bestehen überwiegend aus kubischen Phasen mit inversen Strukturen (a und b) bzw. normalen Strukturen (c und d).²⁶ Jedoch hat die Temperatur auch auf zwitterionische Lipidsysteme einen Einfluss, wodurch die Phasengrenzen nicht vertikal verlaufen, sondern leicht davon abweichen (siehe Abbildung 6).

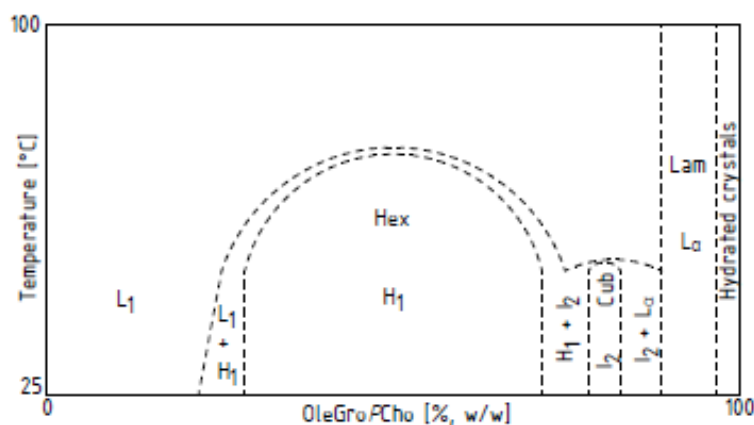


Abbildung 6: Phasendiagramm eines realen binären Gemischs.²⁷ Die Grafik wurde zur besseren Darstellung überarbeitet.

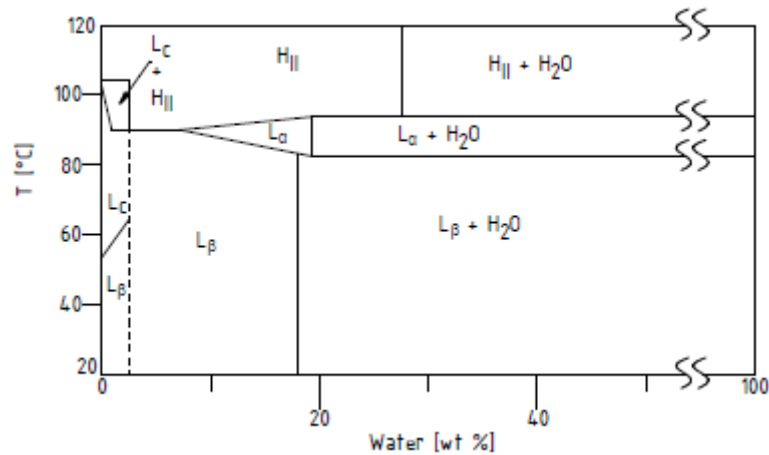


Abbildung 7: Phasendiagramm eines realen binären Systems mit Phasenübergängen durch Temperatur.²⁸ Die Grafik wurde zur Bessern Darstellung überarbeitet.

In Abbildung 7 sieht man ein System aus ungeladenen Tensiden bei dem Phasenübergänge durch Temperaturänderung auftreten. Die lamellare Phase L_{α} ist hier nur in einem engen Temperaturbereich vorhanden. Die hexagonale Phase tritt bei hohen Temperaturen, aber bei jedem Gehalt an Wasser, auf.

Ein weiterer Faktor ist die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC). Unter dieser liegen die Lipide als Monomere vor. Wird die Konzentration erhöht und überschreitet die CMC, so bilden sich spontan Mizellen. Der CMC befindet sich für zwitterionische Phospholipide im Bereich von $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, für Lysophosphide $10^{-7} - 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und für oberflächenaktive Substanzen $10^{-4} - 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.²⁵

Ein einzelnes Cerasome besteht aus einer sphärischen Vesikel. Diese können unter anderem durch Polymerisation von Organotrialkoxysilanen gebildet werden. Der Strukturaufbau solcher Cerasome besteht aus einem in sich geschlossenen Bilayer, bei welchem die hydrophoben Ketten innenliegend sind.

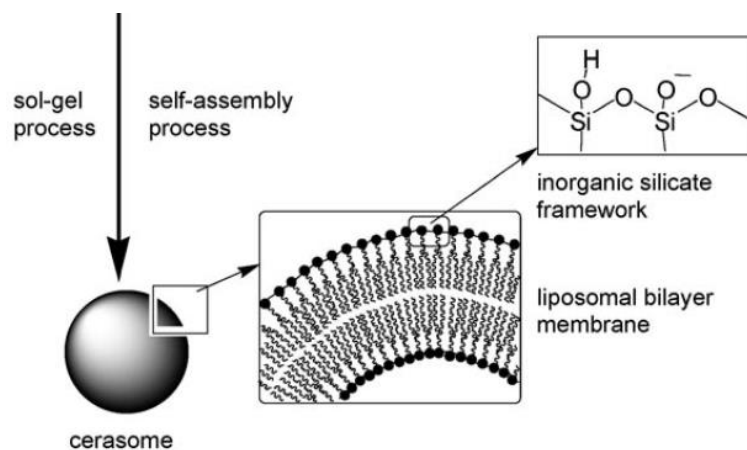


Abbildung 8: Graphische Darstellung eines Cerasomes²⁹

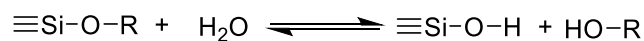
Während es bei anderen Nanokapseln, wie etwa Liposome, Probleme bei funktionalisierten Anwendungen aufgrund der morphologischen Instabilität gibt, besitzen Silikat-Cerasome eine stabile Außenschicht. Auch die Nanostruktur kann durch das Beeinflussen des Sol-Gel-Prozesses und der chemischen Struktur präzise gesteuert werden.²⁹ Die Dicke des Cerasomes, also die Schichtdicke der anorganischen als auch der organischen Komponenten, lassen sich auf die Struktur des Lipids zurückführen. Die vesikuläre Größe kann grundsätzlich durch Methoden zur Herstellung von monodispersierten Liposomen kontrolliert werden.

4.3 Das Sol-Gel-Verfahren

Ein Verfahren zur Ausbildung solcher Partikeln mit Struktur ist das Sol-Gel-Verfahren. Dieses beschreibt Prozesse bei denen Sole oder Gele erstellt werden. Gele sind zweiphasige Stoffe in der ein weitmaschiger fester Stoff mit einem zweiten Stoff gemischt ist. Wenn die zweite Komponente Wasser ist, spricht man von Hydrogele, bei Alkoholen von Alkogeale und bei Gasen von Xerogeale. Unter Sole versteht man kolloidale Lösungen in denen Nanopartikel dispergiert sind. Durch diese dispergierte Form sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln minimiert, weshalb sich keine größeren Partikel bilden können.³⁰

Eine sehr verbreitete Form des Sol-Gel-Prozesses ist die Polymerisation von Alkoxysilanen und Silanolen. Die Polymerisation von Alkoxysilanen setzt sich aus drei Hauptschritte zusammen:³¹

1. Hydrolyse: Die Alkoxygruppen werden durch Hydroxylgruppen substituiert. Dies kann unter sauren, basischen oder neutralen Bedingungen stattfinden.³¹



Schema 1: Reaktionsschema der Hydrolyse eines Alkoxysilans³¹

2. Kondensation: Es werden Si-O-Si Bindungen unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol gebildet. Die Kondensation kann zwischen Molekülen und Molekülen, Molekülen und Partikeln oder Partikeln und Partikeln stattfinden.³¹

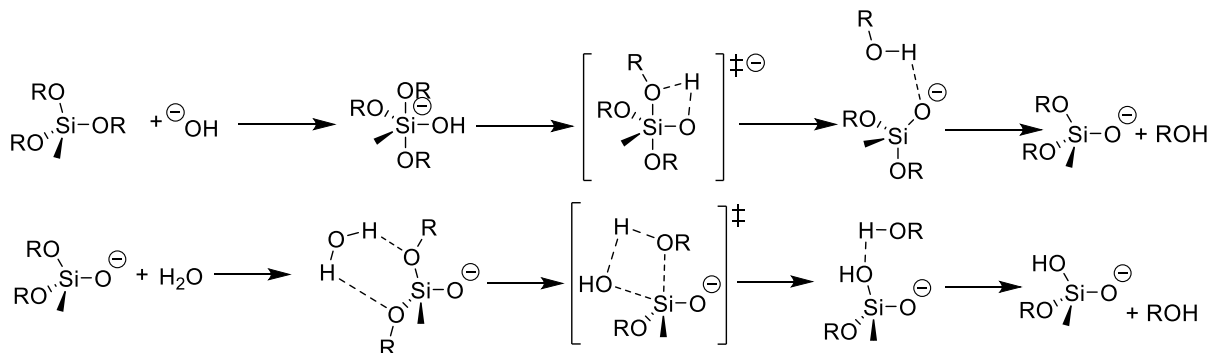


Schema 2: Reaktionsschema der Kondensation von Silanolen und Alkoxysilanen unter Bildung von Wasser bzw. Alkohol³¹

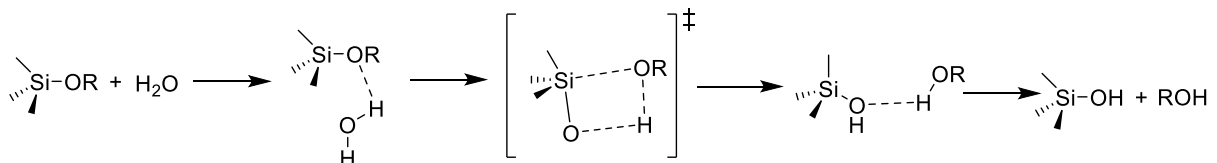
3. Phasentrennung: Das Reaktionsgemisch wird heterogen. Es werden Sole oder Gele gebildet.³¹

Diese drei Reaktionsschritte hängen von einigen Faktoren ab. Großen Einfluss darauf haben das Wasser/Alkoxysilan-Verhältnis, Katalysatoren, die Art des Alkoxysilans, Temperatur, pH, Lösungsmittel, das Verhältnis Lösungsmittel/Alkoxysilan.³¹

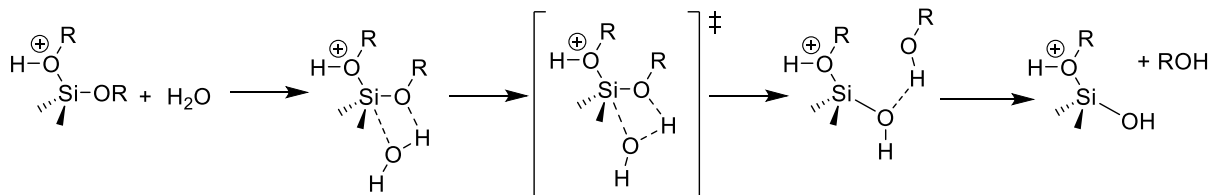
Neben der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sind auch Rückreaktionen wie etwa Depolymerisation und Veresterungen zur Ausbildung von Alkoxysilanen möglich. Diese Rückreaktionen treten dadurch auf, dass die Polymerisation von Alkoxysilanen eine Proton-Transfer-Reaktion³²⁻³⁴ ist und es sich somit um eine Säure-Base katalysierte Reaktion handelt, welche eine Gleichgewichtsreaktion ist. Die Reaktionsmechanismen unterscheiden sich bei den verschiedenen pH-Werten sehr stark voneinander. Im basischen Milieu wird ein S_N2-Si-Mechanismus vermutet, bei welchem penta- bzw. hexa-koordinierte Zwischenstufen vorliegen.³¹ Unter sauren Bedingungen wird ein S_N1-Si-Mechanismus vermutet.³¹



Schema 3: Hydrolysemechanismus der Alkoxysilane bei basischen pH-Wert³¹



Schema 4: Hydrolysemechanismus der Alkoxysilane bei neutralen pH-Werten³¹



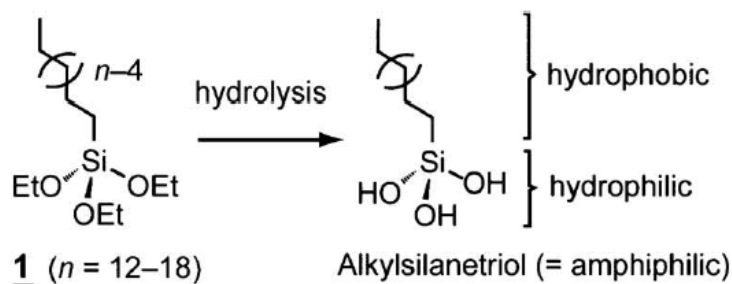
Schema 5: Hydrolysemechanismus der Alkoxysilane bei sauren pH-Werten³¹

Die ausgebildeten Strukturen der Partikeln werden stark durch den pH-Wert und das Verhältnis von Wasser zu Alkoxysilan beeinflusst.^{35,36} Um das benötigte Wasser für die Polymerisation zur Verfügung zu stellen, wird ein Menge von 0,5 mol Wasser für jede Alkoxyeinheit des Alkoxysilans benötigt. Mit zunehmendem Verhältnis sinkt die Menge an gebildeten linearen/verzweigten Siloxanen und es werden mehr cyclische bzw. bicyclische Produkte gebildet.³⁷ Weitere Einflussfaktoren sind die

chemischen Eigenschaften des Alkoxysilans. Umso größer die Abgangsgruppen (Alkoxygruppen) sind, desto langsamer ist die Polymerisationsreaktion. Organische Seitenketten können auch einen Einfluss haben, wie etwa bei einem 3-Aminopropylrest. Bei diesem Rest wird die Polymerisation aufgrund der Aminogruppe und deren Wechselwirkung mit dem Siliziumatom beschleunigt. Die Wechselwirkung kann entweder intra- oder intermolekular stattfinden.

4.4 Strukturen von selbstorganisierenden Polysiloxan-Systemen

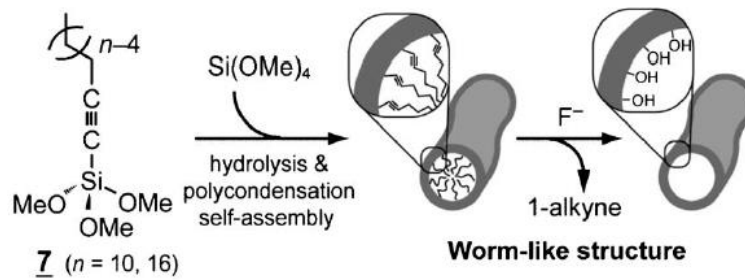
Organotrialkoxysilane, besonders jene mit langen n-Alkylketten im organischen Rest, zeigen einen amphiphilen Charakter, wenn die Alkoxygruppen hydrolysieren. Das entstandene amphiphile Silanol ist imstande solche selbstorganisierenden Systeme zu formen. Neben Organotrialkoxysilan kann auch Natriumsilikat oder Tetraethylorthosilikat mit verschiedenen Zusätzen oder anderen Tensiden als Template zur Herstellung solcher Systeme verwendet werden. Hierzu gibt es bereits viele Beispiele in der Literatur, die einige Einflussfaktoren, wie in den folgenden Unterkapiteln beschrieben, auf die jeweiligen Systeme zeigen konnten.



Schema 6: Entstehung der amphiphilen Struktur aus Organotrialkoxysilane³⁸

4.4.1 Einfluss des Verhältnisses wässriger Phase zu Alkoxysilan

Da die Konzentration in einen direkten Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit steht, wirkt sich das Verhältnis zwischen wässriger Phase und Alkoxysilan auch auf die Polymerisation und somit auch auf die gebildete Struktur aus. Dies konnte sehr gut anhand einer Mischung von Tetramethoxysilan und 1-Alkynyltrimethoxysilan gezeigt werden. Durch Hydrolyse und Polykondensation konnten aus einem solchen System wurmförmliche Strukturen erzeugt werden. Die 1-Alkynylreste können mittels Fluoridionen abgespalten werden.³⁸



Schema 7: Herstellung der wurmähnlichen Struktur³⁸

Bei diesen Strukturen konnte gezeigt werden, dass der Porendurchmesser durch die Konzentrationen von Tetramethoxysilan und 1-Alkynyltrimethoxysilan beeinflusst werden kann. So bildeten sich bei geringeren Konzentrationen Strukturen mit der Porengröße von 4,6 nm und bei höheren Konzentrationen Strukturen mit Porengröße von 3,8 nm.³⁸

4.4.2 Einfluss des pH-Werts

Der pH-Wert ist ein besonderer Faktor während der Polymerisation. Zu einem gibt er die Konzentration eines Reaktionspartner während der Hydrolyse an, und zum anderen bestimmt der pH-Wert auch den Reaktionsmechanismus der Polymerisation. Beide Eigenschaften beeinflussen auch die gebildeten Partikeln. Dies konnte sehr gut anhand von Versuchen mit Natriumsilikat und den Additiven Cetyltrimethylammoniumhydroxid und Aluminiumsulfat gezeigt werden. Hier konnte durch Polymerisation, bei einem pH-Wert von 13, eine lamellare Struktur mit einem Bilayerabstand von 31 Å entstehen (siehe Abbildung 9).³⁹

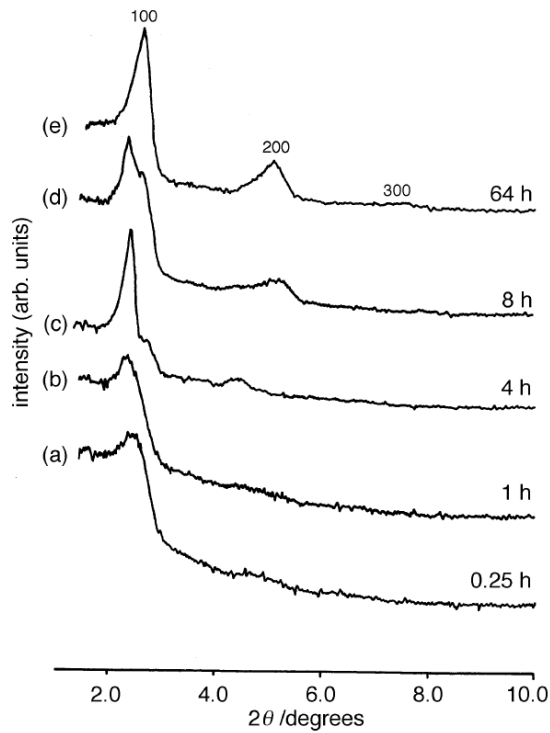


Abbildung 9: XRD-Graph der entstehenden lamellaren Phase³⁹

Wird die Polymerisation bei einem pH-Wert im Bereich von 7-9 und unter leichtem Erhitzen durchgeführt, bildet sich eine hexagonale Phase (siehe Abbildung 9 a). Somit konnte durch Änderungen des pH-Werts die Struktur der Partikeln geändert werden.³⁹

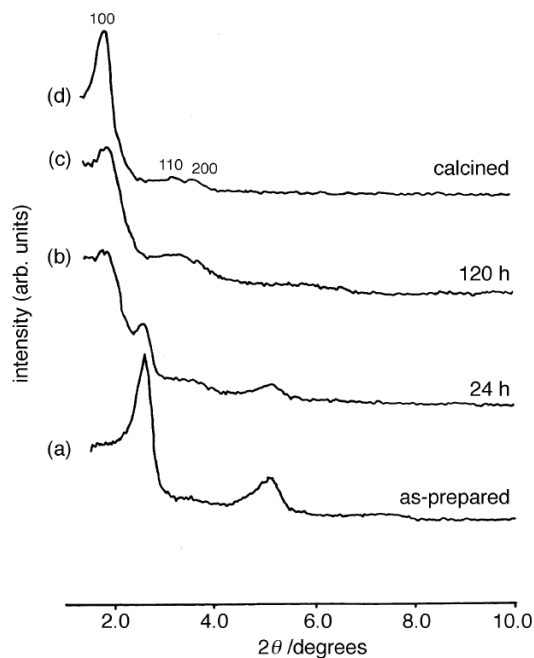


Abbildung 10: XRD-Graph der Transformation von lamellar zur hexagonalen Phase³⁹

4.4.3 Einfluss von Temperaturänderungen

Wie bereits in Abbildung 10 zu sehen ist, hat die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Struktur. So kann man erkennen wie bei einer Temperatur von 100°C aus der hexagonalen Phase eine lamellare wird. Nach 24 h liegt eine Mischung vor (Abbildung 9 b), wohingegen nach 120 h nur mehr die Peaks einer lamellaren Struktur erkennbar sind.³⁹

Die gerade beschriebene thermische Transformation einer hexagonalen zu einer lamellaren Phase ist eine irreversible Umwandlung, diese können jedoch auch reversibel sein. So gibt es in der Literatur Beispiele für Partikeln die, je nach Temperatur, deren Größe ändern können. Solche Partikeln können durch die Polymerisation von *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]palmitamid erzeugt werden. Hierbei entsteht eine lamellare Phase mit einem Bilayerabstand von 5,00 nm. Werden die Partikeln über 120°C erhitzt, ändert sich der Bilayerabstand auf 4,20 nm. Um wieder die ursprüngliche Struktur zu bilden, benötigen die Partikeln jedoch 100 h bei Raumtemperatur.⁴⁰

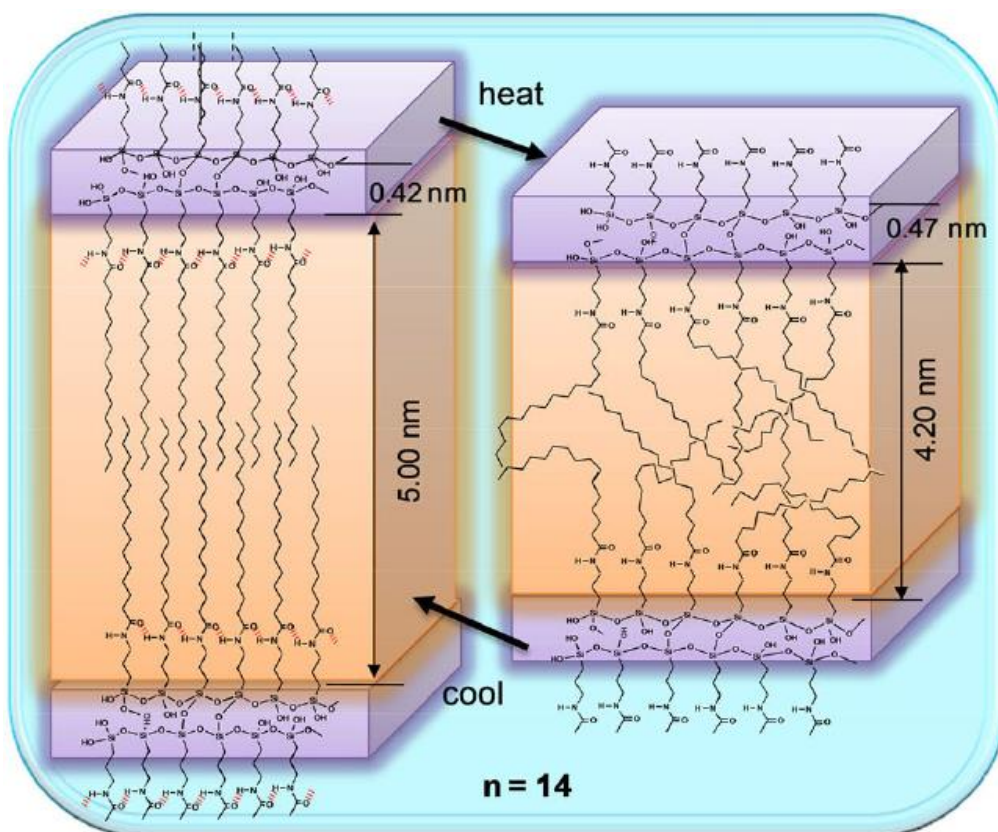


Abbildung 11: Thermische Veränderung der lamellaren Phase gebildet aus *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]palmitamid.⁴⁰

Dieser thermische Effekt liegt den verschiedenen Wechselwirkungen der Moleküle zugrunde. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den org. Resten spielen bereits bei der Polymerisation eine große Rolle. Dort sind diese essenziell für den Orientierungsprozess der amphiphilen Molekülen. Die langen aliphatischen Ketten an den Amideinheiten können miteinander interagieren. Weiters

können der Carbonyl-Sauerstoff und der Wasserstoff dieser Amide miteinander eine Wasserstoffbrückenbindung formen. Diese Interaktionen zwischen den Ketten und den Amiden können jedoch durch thermische Energie (80-120°C) aufgehoben werden, wodurch die Ketten ungeordneter werden (siehe Abbildung 11 rechts). Durch das Erhitzen können sich in der Kohlenstoffkette aus *trans*-ständigen Verbindungen, *cis*-ständige bilden. Dies ermöglicht das Verkleinern des Abstand zwischen den Siloxanschichten⁴⁰.

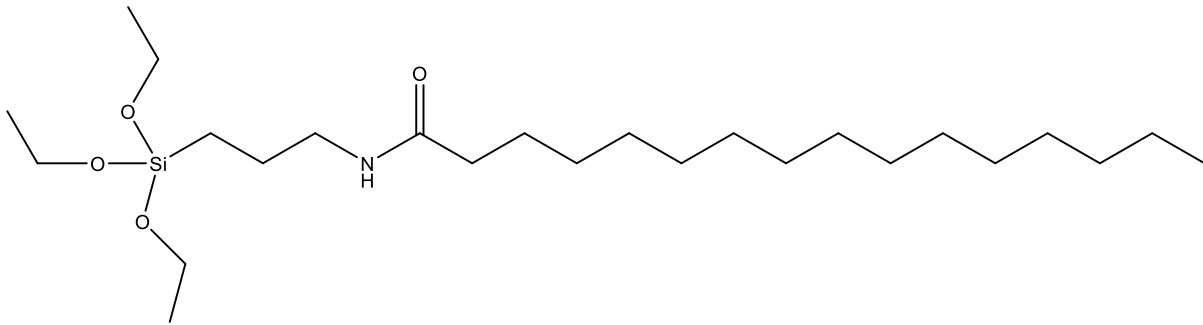


Abbildung 12: Struktur des Monomers für die thermisch änderbaren Partikeln aus Abbildung 11.

4.4.4 Zeitliche Strukturänderungen

In Abbildung 9 kann man bereits einen zeitlichen Verlauf der Polymerisationsreaktion erkennen. So entsteht dort zunächst eine lamellare Phase bei $2\theta = 2,4^\circ$ ($d = 35 \text{ \AA}$). Bei weiterem Verlauf der Polymerisation entsteht ein Peak bei $2,8^\circ$ ($d = 31 \text{ \AA}$), der Peak bei $2,4^\circ$ verschwindet nach vollständiger Polymerisation (siehe Abbildung 9 c-e).³⁹

Weitere zeitliche Reaktionsverläufe konnten bei Versuchen mit Decyltrimethoxysilan (10TMS), Decylmethyldimethoxysilan (10DMS), Decyldimethylmethoxysilan (10MMS) und Tetramethoxysilan (TMOS) beobachtet werden. Es wurden Mischungen von 10TMS, 10DMS oder 10 MMS mit TMOS in einer wässrigen Salzsäurelösung polymerisiert. Hier bildeten alle Versuche nach einer Reaktionszeit von drei Stunden eine lamellare Phase. Nach 24 Stunden konnte nur noch eine amorphe Phase festgestellt werden.⁴¹

4.4.5 Einfluss des organischen Rests und der Polymerisationsmethode

Ein weiterer wichtiger Einfluss ist der organische Rest, welcher direkten Einfluss auf die Grenzflächenkrümmung (siehe Abschnitt 4.2) und somit auch auf die Partikelstruktur hat. So konnten

bei Versuchen mit Alkoxysilanen, welche in den organischen Seitenketten geladen sind, sogenannte Cerasome synthetisiert werden. Bei einer Mischung aus kationischen und anionischen Ausgangsstoffen kann eine Schichtweise Anordnung an anionischen und kationischen Partikeln beobachtet werden. Eine Schichtdicke von 70-300 bzw. 20-100 nm konnten für die verschiedenen geladenen Schichten mittels TEM festgestellt werden. Wiederum durch AFM konnten dreidimensionale Bilder der Oberfläche gemacht werden, wodurch wiederum ein 3D-Modell der Schichten angefertigt wurde.⁴²

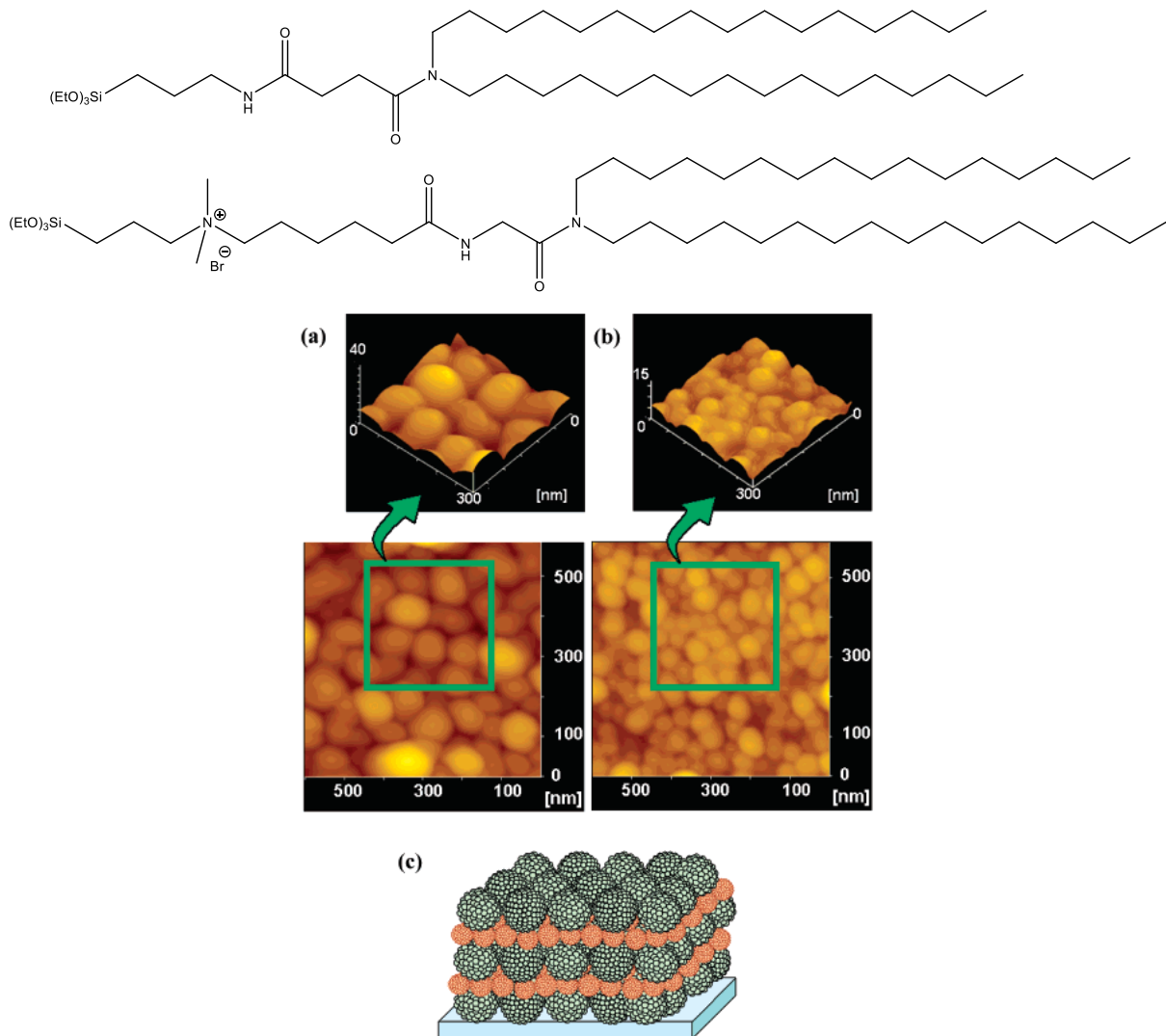


Abbildung 13: Struktur der Edukte (oben), AFM-Aufnahmen der Polymeroberfläche (Mitte a und b) und 3D-Modell der Partikelschichten (unten c)⁴²

Bei dem Alkoxysilan ohne Ammoniumion konnte mittels TEM ein Bilayerabstand von 4 nm und ein Partikeldurchmesser von 200 nm festgestellt werden. Weiters konnte man feststellen, dass es sich hier um ein multilamellares Vesikel (MLV) handelt. Da die Proben durch einen Vortex durchmischt wurden, wurde getestet ob sich durch Beschallung mittels eines Ultraschallstabes sich einzelne unilamellare

Vesikel (SUV) bei der Polymerisation ausbilden können. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, nur eine Änderung des Partikeldurchmessers auf 150-300 nm.²⁹

Polymerisation mittels Vortex führte bei dem Silan mit Ammoniumeinheit zu MLV Cerasome, welche einen Partikeldurchmesser von 50-100 nm und einem Bilayerabstand von 5 nm haben. Bei Verwendung dieses Edukts bilden sich jedoch durch Ultraschall-Polymerisation SUVs aus. Diese SUV besitzen einen Partikeldurchmesser von 20-40 nm.²⁹

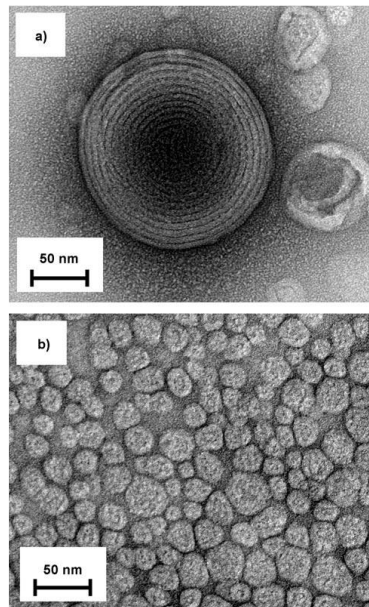


Abbildung 14: (a) MLV gebildet durch Vortexen, (b) SUV gebildet durch Ultraschallstab²⁹

4.4.6 Einfluss der Alkoxygruppen am Siliziumatom

Neben diesen Faktoren wird die Geschwindigkeit zur Ausbildung des polymeren Produkts durch die Art der Abgangsgruppe beeinflusst. Bei der Polymerisation eines gemischten Alkoxysilans, wie etwa ein tert-Butoxy-trimethoxysilan, konnte man mittels ²⁹Si-NMR der flüssigen Phase erkennen, dass zuerst der Aufbau eines Siloxangerüsts an den Abgangsstellen der nichtverzweigten Alkoxygruppen erfolgt. Eine tert-Butoxy-Gruppe kann neben der Polymerisation durch Abspaltung von Methoxy- (oder auch Ethoxy-) Gruppen noch Stunden nach Beginn der Polymerisation stabil am Siliziumatom gebunden sein. Dieser Effekt kann genutzt werden um komplexere Strukturen wie etwa wurmförmliche Strukturen (ähnlich Schema 7) aufzubauen. Hier konnte zuerst die gewünschte Struktur durch gezielte Polymerisation der simpleren Reste erzeugt werden. Die verzweigten Reste sind in den Innenraum orientiert und können anschließend durch extremere Bedingungen abgespalten werden. Durch die Immobilität der Silanbausteine, welche hier schon alle für den Aufbau der Struktur verwendet wurden

und daher zu groß sind, um intra- oder intermolekular zu polymerisieren, erhält man nach Abspalten der Alkoxygruppe eine freie Silanolgruppe. Selber Effekt kann man auch mit Chlorsilanen, im Vergleich zu Alkoxysilane erkennen. Nimmt die Größe der Abgangsgruppe ab, so erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Dies lässt sich sehr leicht anhand der Zugänglichkeit des Siliziumatoms für die Säure oder Base erklären.⁴³

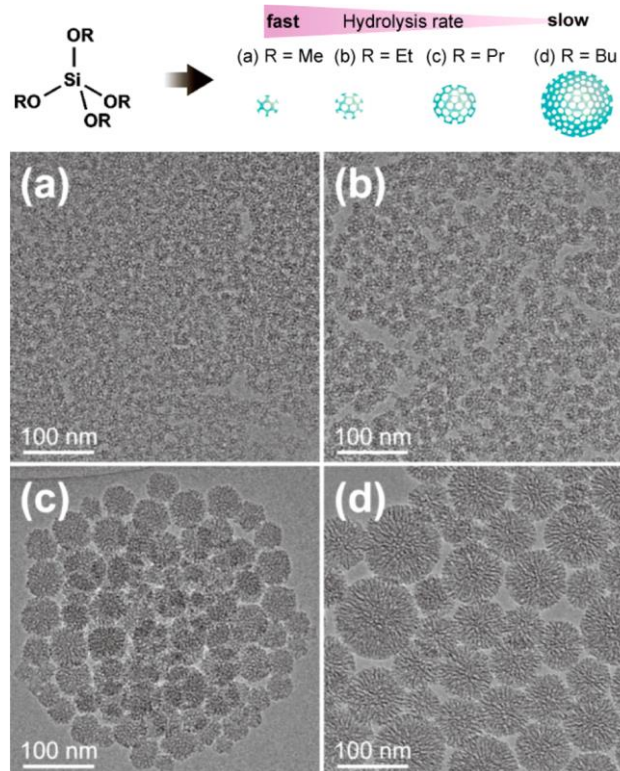


Abbildung 15: Erhaltene Größen an Polymeren aus verschiedenen Alkoxysilanen⁴³

In Abbildung 15 erkennt man sehr gut den vorhin beschriebenen Trend. Bei größeren Abgangsgruppen läuft die Reaktion langsamer ab, was wiederum dem System mehr Zeit gibt, um sich gemäß des amphiphilen Charakters auszurichten. Bei kleineren Abgangsgruppen erfolgt die Polymerisation schneller, wodurch weniger Zeit für eine mögliche Ausrichtung vorhanden ist und sich somit kleinere Partikeln bilden.⁴³

4.4.7 Einsatz von Alkoxysilanlösungen

Da viele Alkoxysilane eine geringe Löslichkeit in Wasser haben, können diese zuerst in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Das Auflösen in einem Lösungsmittel beeinflusst jedoch die gebildeten Partikeln. So konnte ein großer Effekt bei Versuchen mit Aminoundecyltriethoxysilan mit Tetraethoxysilan festgestellt werden. Es wurde einmal direkt in einer wässrigen Phase polymerisiert

und einmal mit in THF gelösten Alkoxysilanen. In den SEM-Aufnahmen der Polymere zeigte sich, dass Produkte der Polymerisation ohne THF poröser sind. Diese Beobachtung resultiert aus der schlechten Löslichkeit der Alkoxysilane in Wasser. Bei Verwendung von THF können sich zuerst die Alkoxysilane zuerst in dem Lösungsmittel lösen und erzeugen so monodisperse Partikeln. Die in THF-lösliche Wassermenge reicht, für die von der Polymerisation benötigte, katalytische Menge aus. Während bei den Partikeln mit Wasser als Lösungsmittel, bei Erhöhung des Tetraethoxysilangehalts ein Schwellen der Struktur festgestellt werden kann, zeigt sich bei den THF-Partikeln, dass durch Tetraethoxysilan die einzelnen Partikeln miteinander verbinden und macht diese planaren Objekte sphärisch (siehe Abbildung 16). Bei Erhöhung des Gehalts zeichnet sich eine Elongation der sphärischen Partikeln ab.⁴⁴

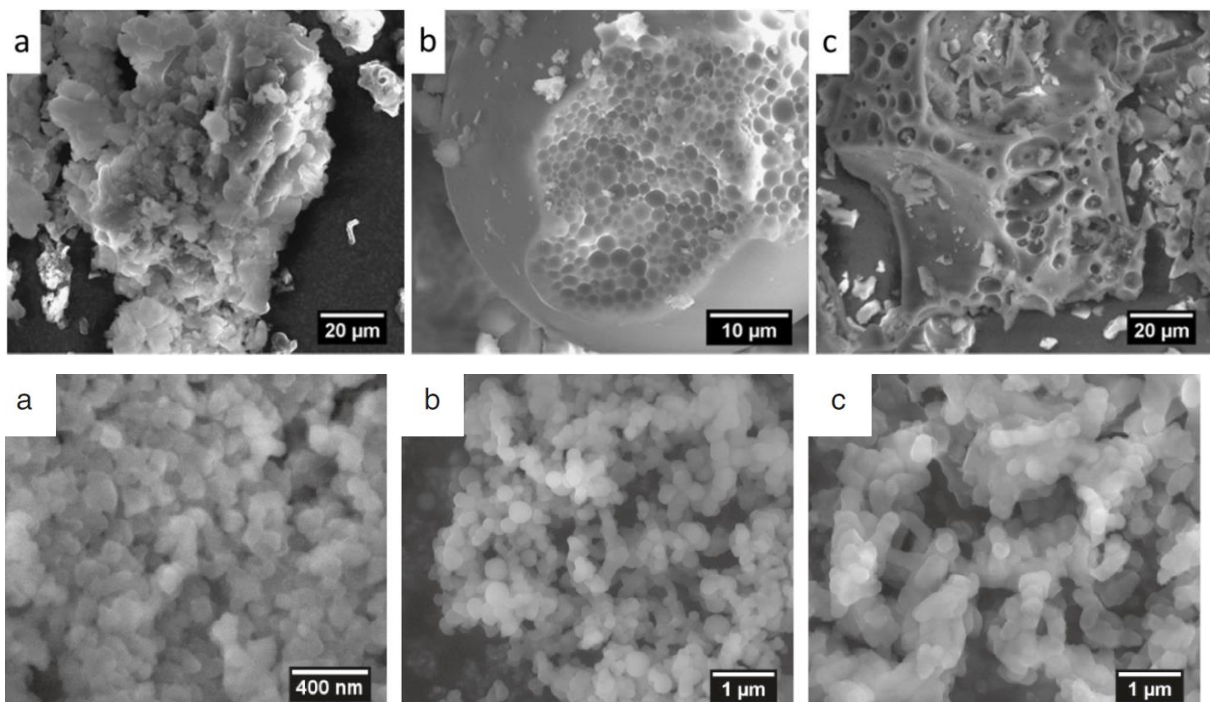


Abbildung 16: SEM-Aufnahmen von AUT/TEOS-Gemischen in Wasser (oben) und in THF (unten). Der Gehalt an TEOS steigt von links nach rechts.⁴⁴

4.4.8 Einfluss von Additiven

Ein sehr großer Bereich der möglichen Einflüsse liegt im Bereich der Additive während der Polymerisation. So kann aus Gemischen aus Natriumsilikat und Natriumlaurylsulfat eine lamellare L_{α} -Bilayer Struktur gebildet werden. Die Siliziumspezies wechselwirkt mit den Sulfatgruppen von Natriumlaurylsulfat, welches als Tensid aktiv ist, und bildet durch nicht kovalente Bindungen ein Bilayer-System aus. Der eigentliche Sol-Gel-Prozess findet dann bei der Siliziumspezies statt, wodurch eine mesoporöse Grundstruktur entsteht.⁴⁵

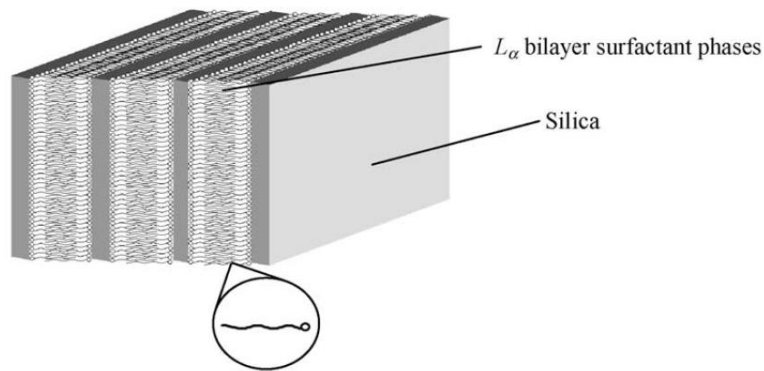


Abbildung 17: Entstehende lamellare L_α -Bilayer Struktur aus Natriumsilikat und Natriumlaurylsulfat⁴⁵

Das Natriumlaurylsulfat bildet neben den Bilayer mit Natriumsilikat auch eine Silikat-Microsphäre um die L_α -Bilayer (siehe Abbildung 18) aus, welcher wiederum durch das Verhältnis zwischen wässriger Phase und Alkoxysilan beeinflusst werden kann.⁴⁵

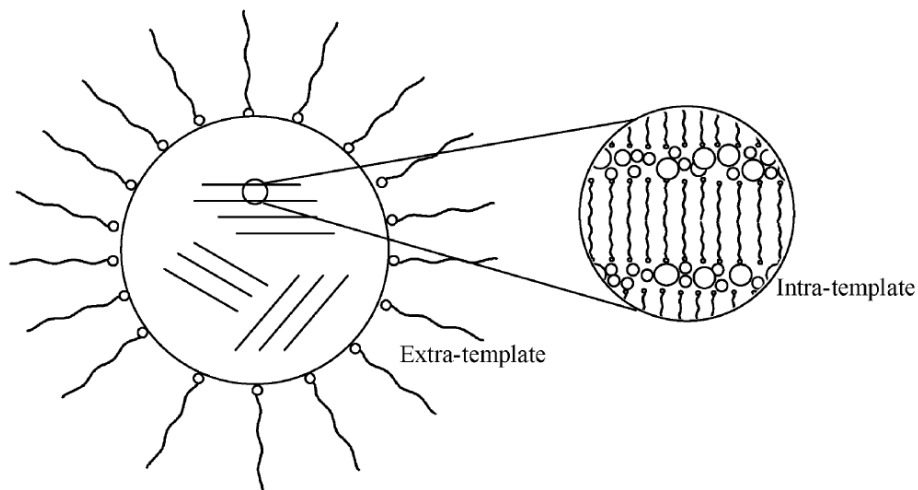


Abbildung 18: Silikat-Microsphäre mit eingeschlossenem Bilayer⁴⁵

Bei einem anderen Versuch (Tetraethoxysilan mit Hexadecyltrimethylammoniumchlorid) konnte anhand der Konzentration eines Additivs die gebildete Form dirigiert werden. Die gebildete Struktur hängt in diesem System von dem Verhältnis von Monomer zu oberflächenaktive Additive ab und kann amorphe (TEOS: $C_{16}NMe_3Cl$ ca. 16:1), hexagonale (TEOS: $C_{16}NMe_3Cl$ ca. 11:1), kubische (TEOS: $C_{16}NMe_3Cl$ ca. 6,5:1) oder lamellare Phasen (TEOS: $C_{16}NMe_3Cl$ ca. 4:1) ausbilden.⁴⁶

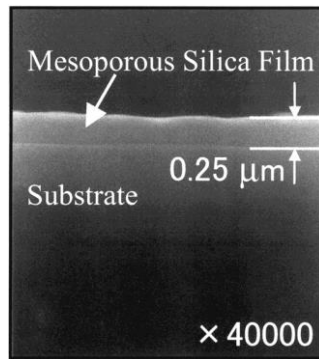


Abbildung 19: SEM-Aufnahme einer solchen Schicht⁴⁶

4.5 Mögliche Syntheseroute zu *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide

Zur Herstellung solcher selbstorganisierenden Partikeln muss zuerst die amphiphile Precursor-Verbindung synthetisiert werden. In dieser Arbeit wurde der Fokus auf Partikeln ausgehend von *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamid gelegt.

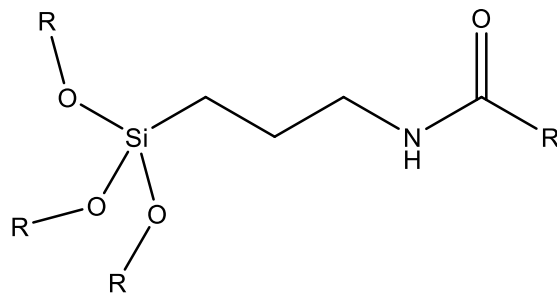
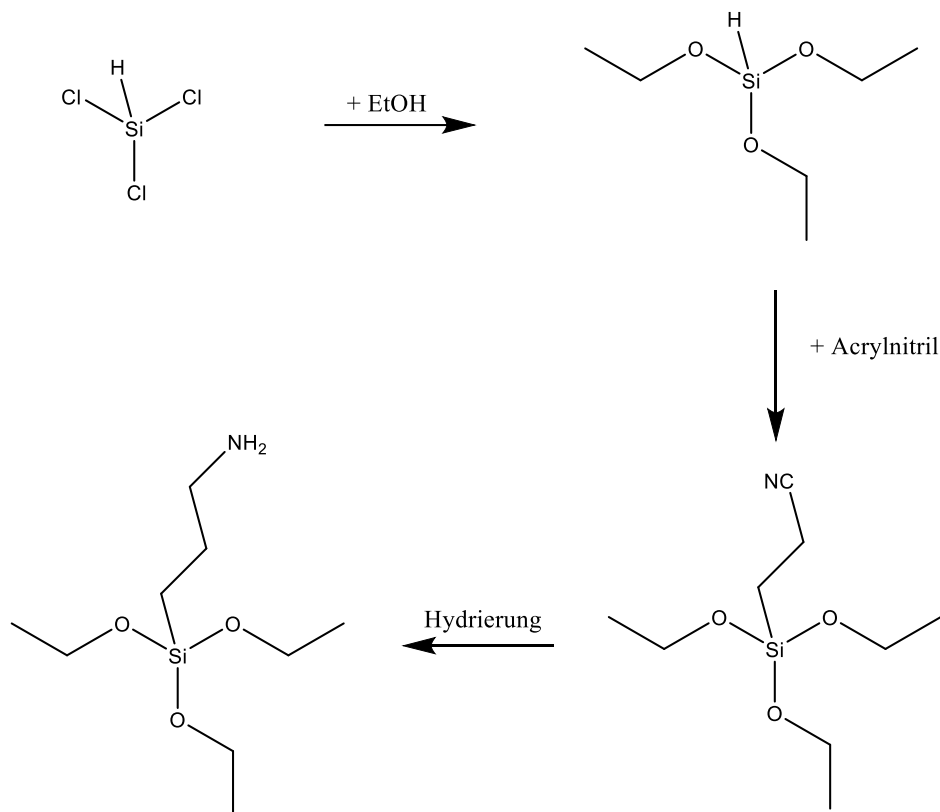


Abbildung 20: Zielverbindungsklasse *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamid zur Herstellung der Siloxanpartikeln

Bei retrosynthetischer Betrachtung bietet sich die Amidgruppe für eine Reaktion zur Bildung des gewünschten Produkts an. Somit benötigt man eine Reaktion zwischen einem Amin und einer Carbonylgruppe, welche in Anwesenheit der Silangruppe funktioniert. In der organischen Chemie gibt es eine breite Spanne an Reaktionen zur Bildung von Amiden, da diese funktionelle Gruppe eine zentrale Rolle zur Synthese von Peptiden spielt.⁴⁷ Als Carbonylgruppe können hier Aldehyde, Carbonsäuren, Thiosäure, α -Ketosäuren oder Carbonsäurechloride verwendet werden. Neben diesen Carbonylgruppen ist es auch möglich als Ausgangsverbindungen Alkine oder 1-Nitroalkyl-1-bromide mit einem Amin zu einem Amid, unter Verwendung von Katalysatoren, umzusetzen.⁴⁷

Als Amin würde man ein 3-Aminopropyltrialkoxysilan benötigen. Von diesen Alkoxysilanen sind die simplen Alkoxysilane (Methoxy oder Ethoxy als Alkoxygruppe) kommerziell erhältlich. Diese Alkoxysilane werden im industriellen Maßstab durch katalytische Hydrierung aus 2-Cyanethyltriethoxysilan gewonnen. Das Cyanosilan kann laut Literatur durch Hydrosilylierung eines

Acrylnitrils mit einem Triethoxysilan hergestellt werden, welches wiederum aus Trichlorsilan und Ethanol gewonnen wird.^{48,49} Trichlorsilan kann großtechnisch direkt aus Silizium und Chlorwasserstoff dargestellt werden.⁵⁰ Neben der Synthese des Cyanosilans aus dem H-Silan und Acrylnitril, kann dieses auch durch die Zink-katalysierte Umsetzung von Triethoxy(2-iodoethyl)silan mit p-Toluolsulfonylcyanid synthetisiert werden.⁵¹



Schema 8: Synthese von 3-Aminopropyltriethoxysilan

4.5.1 Mögliche Synthese ausgehend von einer Carbonsäure

Somit müssen theoretisch nur ein Carbonyl mit einem 3-Aminopropyltrialkoxysilan gekoppelt werden, um das Amid zu erhalten. Eine Reaktion zwischen einer Carbonsäure und einem Amin funktioniert nicht ohne entsprechendes Reagenz, welches die Elektrophilie der Carbonsäure erhöht. Wäre eine solche Reaktion ohne zusätzliches Reagenz möglich, würde als Nebenprodukt Wasser entstehen. Dieses entstehende Wasser könnte wiederum zur Hydrolyse der Alkoxygruppen und Polykondensation führen. Da die Reaktion zwischen einer Carbonsäure und eines Amins eine zentrale Rolle in der Peptidsynthese spielt, bietet sich die Verwendung des dort oft verwendeten Reagenz Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), an.

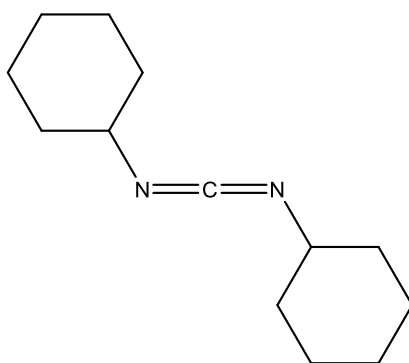


Abbildung 21: Struktur von DCC

Bei dieser Reaktion wird zuerst die Carbonsäure durch DCC deprotoniert. Dadurch kann nun das gebildete Carboxylat am Carbodiimid-Kohlenstoff nucleophil reagieren. In dieser „Anhydrid“-ähnlichen Form erhöht sich die Elektrophilie des Kohlenstoffs der früheren Carbonsäure, da die elektronische Abschirmung durch die Hydroxy- bzw. der deprotonierten Hydroxygruppe durch Bindung zum Carbodiimid nicht mehr vorhanden ist und der Kohlenstoff somit besser für ein Nucleophil zugänglich ist.⁵²

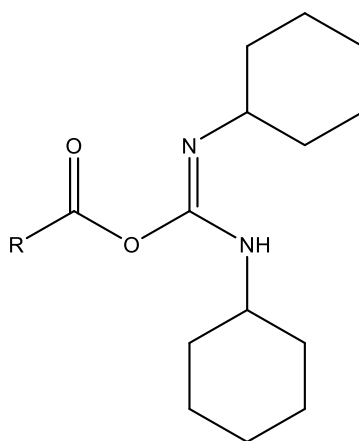


Abbildung 22: "Anhydrid"-ähnliches Intermediat während einer DCC-unterstützten Reaktion eines Amin mit einer Carbonsäure⁵²

Ein weiterer Grund für diese Aktivierung ist, wenn der Carbonyl-Kohlenstoff (wie in Abbildung 22) mit einem Amin umgesetzt wird, wird Dicyclohexylharnstoff abgespaltet, welches eine sehr gute Abgangsgruppe ist.⁵²

4.5.2 Mögliche Synthese ausgehend von einem Carbonsäurechlorid

Neben dieser Reaktion wird auch eine Kopplung zwischen einem Carbonsäurechlorid und einem Amin zur Bildung des Amids verwendet. Bei dieser Variante reagieren die beiden Edukte miteinander unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Falls Edukte und Produkte nicht säurelabil sind, kann diese Reaktion

ohne ein zusätzliches Reagenz durchgeführt werden. Dies ist jedoch hier nicht der Fall, da die Ethoxygruppen des Alkoxysilans sehr leicht unter sauren Bedingungen und Anwesenheit von katalytischen Mengen an Wasser hydrolysieren und anschließend polykondensieren können. Daher muss hierfür eine Base als Säurefänger eingesetzt werden. Da bei einer Base wie etwa Natriumhydroxid ebenfalls eine Polymerisierung des Alkoxysilans eintreten würde, muss eine Stickstoffbase wie Pyridin oder Triethylamin eingesetzt werden. Für die Überführung einer Carbonsäure in ein Carbonsäurechlorid sind mehrere Varianten in der Literatur bekannt. Drei der bekanntesten Varianten funktionieren unter Verwendung von Thionylchlorid, Oxalylchlorid oder Phosphorpentachlorid.⁵²

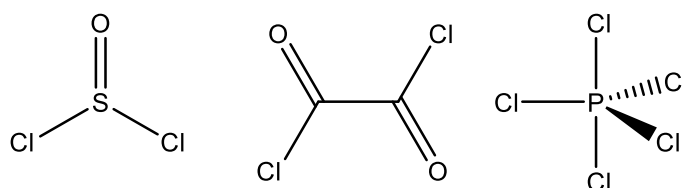


Abbildung 23: Strukturen der Chlorierungsreagenzien (von links nach rechts): Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Phosphorpentachlorid

Unter Verwendung von Thionylchlorid und Oxalylchlorid werden theoretisch nur gasförmige Nebenprodukte (bei Thionylchlorid: Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff, bei Oxalylchlorid: Kohlenstoffmonoxid und -dioxid), welche besser abtrennbar sind als das flüssige Phosphoroxychlorid, welches bei Benützung von Phosphorpentachlorid als Nebenprodukt entstehen würde. Im industriellen Maßstab wird Thionylchlorid bevorzugt. Gegenüber Oxalylchlorid hat Thionylchlorid den Vorteil, dass bei eigentlich fast gleicher Handhabung das Reagenz billiger ist. Weiters muss bei einer Reaktion mit Oxalylchlorid beachtet werden, dass als Katalysator *N,N*-Dimethylformamid (DMF) verwendet wird. Mittels dieses Stoffes wird erst das eigentliche Chlorierungsreagenz, ein Imidchlorid, gebildet. Bei DMF-katalysierte Reaktionen können jedoch auch karzinogene Nebenprodukte durch den Abbau des DMF entstehen.⁵² Unter Verwendung von Thionylchlorid können jedoch unter Umständen auch schwer abtrennbare, schwefelhaltige Nebenprodukte gebildet werden, welche die Aufarbeitung sehr erschweren kann. Bei Verwendung von Phosphoroxychlorid ist zu beachten, dass man hier mit einer Chemikalie arbeitet, die mit Wasser sehr heftig reagiert und generell eine bei weitem höhere Reaktivität als die beiden anderen Reagenzien hat. Außerdem könnte die Verwendung von Phosphoroxychlorid und eine eventuelle, nicht vollständige Abtrennung bzw. vollständige Reaktion dazu führen, dass Phosphoroxychlorid mit dem 3-Aminopropyltrialkoxysilan reagiert. Eine solche Nebenreaktion könnte zur Folge haben, dass die Phosphorspezies das Alkoxysilan anstelle einer oder mehrerer Alkoxygruppen chloriert oder die Aminogruppe am Phosphor die Chloratome substituiert.^{53,54}

4.6 Ziel des Projekts

Das Ziel des Projekts ist die Untersuchung des Einflusses einer Doppelbindung in der Alkylkette eines *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamids. Lamellare Strukturen von Partikeln, ausgehend von *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamid mit langen gesättigten Alkylketten an der Amideinheit, sind bereits bekannt.⁴⁰ Um den Einfluss einer Doppelbindung zu untersuchen, muss zuerst *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid synthetisiert werden. Durch das Einführen des Oleamids kann so eine Doppelbindung in die Struktur eingebracht werden, welche bereits zur Ausbildung von Mizellen anstelle der bekannten lamellaren Strukturen führen könnte.

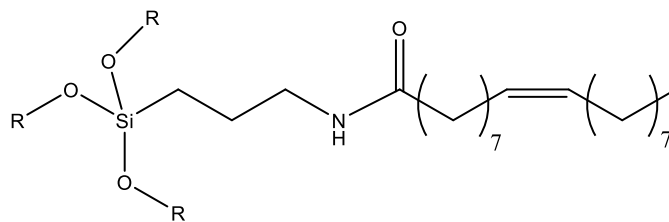


Abbildung 24: Struktur von *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid

Bei der Polymerisation solcher Verbindungen spielen, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, einige Faktoren eine große Rolle bei der Bildung der Strukturen. Das Verstehen dieser Einflüsse könnte eine zukünftige gezielte Bildung von Partikeln mit mizellaren Phasen ermöglichen. Diese Partikeln könnten eventuell Anwendungen wie etwa als Trägervehikel für andere Moleküle dienen.

Ein *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamid, mit einer Doppelbindung in der Alkylkette am Amid, kann mittels Ölsäure oder Ölsäurechlorid synthetisiert werden. Aufgrund des amphiphilen Charakters der Zielmoleküle und der Grenzflächenaktivität ist die Aufarbeitung nach dem letzten Syntheseschritt sehr schwierig, da Extrahieren nicht immer möglich ist. Somit muss eine Syntheseroute gefunden werden bei der wenige, gut abtrennbare Nebenprodukte entstehen.

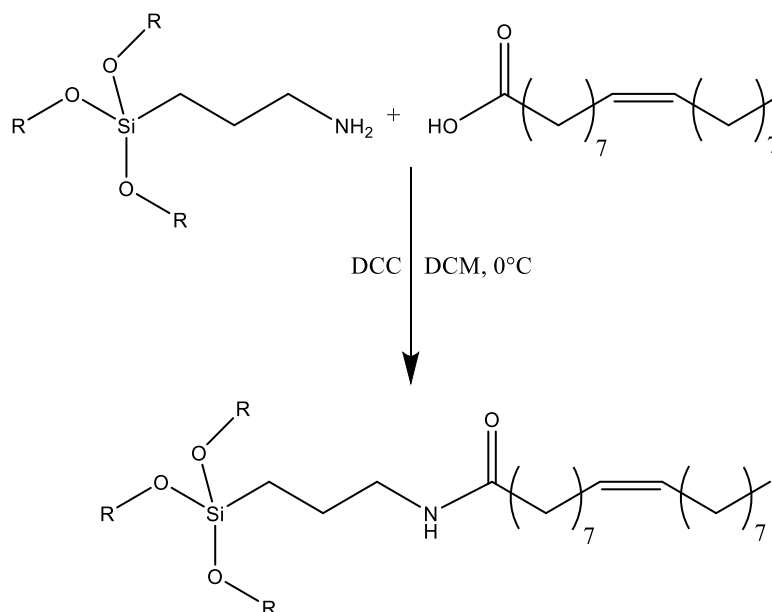
Nach Synthese dieser Verbindungen folgt die Bildung der Dispersion. Das Produzieren der Dispersionen kann über verschiedenste Methoden (z.B. via Ultraschall, Vortex oder Rührung) erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Durchmischungen dieser Methoden und der schlechten Dispergierbarkeit könnten die entstehenden Strukturen der Partikeln beeinflusst werden. Polymere aus amphiphilen Alkoxysilanen sollten in einer wässrigen Lösung eine Dispersion bilden.

5 Resultate und Diskussion

5.1 Synthese der *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide-Precursorverbindungen

Bei diesen *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamiden wurden als aliphatischer Rest am Amid Fettsäuren gewählt. Anhand der Verwendung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren kann hier bereits ein Einfluss des organischen Rests auf die später gebildete Struktur beobachtet werden. Auch die Kettenlänge kann einen Einfluss auf die ausgebildete Struktur haben.

5.1.1 Synthese unter Verwendung von DCC



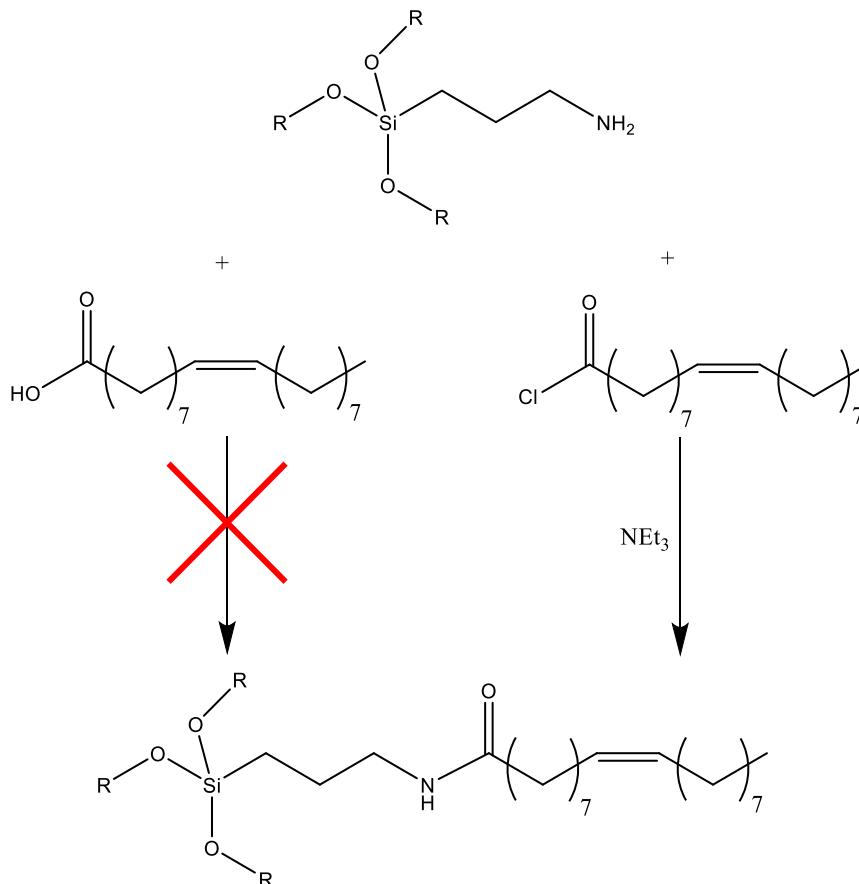
Schema 9: Synthese von *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid mittels Ölsäure und DCC

Erste Synthesen wurden mit Ölsäure und 3-Aminopropyltriethoxysilan durchgeführt. Als Kopplungsreagenz wurde DCC verwendet. Nach Abfiltrieren des gebildeten DCU und weiterer Aufarbeitung konnte das DCU nicht vollständig abgetrennt werden. Charakteristische Peaks von DCU waren im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbar. Das verbleibende DCU konnte auch nicht per Extraktion, Destillation und Auskristallisieren abgetrennt werden. Bei Destillation erfolgte eine thermische Zersetzung der Verbindung. Aufgrund der amphiphilen Eigenschaft des Zielmoleküls bildete sich bei Extraktionen mittels Methanol und Pentan eine Phase, obwohl diese nicht mischbar sein sollten. Bei Verwendung von Acetonitril und Cyclohexan bildeten sich zwei Phasen, jedoch konnte man das Alkoxysilan und das DCU durch NMR-Spektroskopie in beiden Phasen detektieren.

Somit konnte man bei dieser Synthesevariante feststellen, dass sich das gewünschte Produkt bildet und auch ein Umsatz der Edukte der Fall ist. Jedoch bildet sich auch DCU als Nebenprodukt, welches

dafür bekannt ist, schwer vollständig abtrennbar zu sein und daher auch in der pharmazeutischen Industrie nur in frühen Synthesestufen verwendet wird.⁵⁵ Da man den Einfluss von DCU auf den Selbstorganisationsprozess der Alkoxysilane nicht abschätzen kann, und somit auch den Einfluss auf die gebildete Struktur, können die auf diese Variante synthetisierten Alkoxysilane nicht zur Partikelbildung verwendet werden.

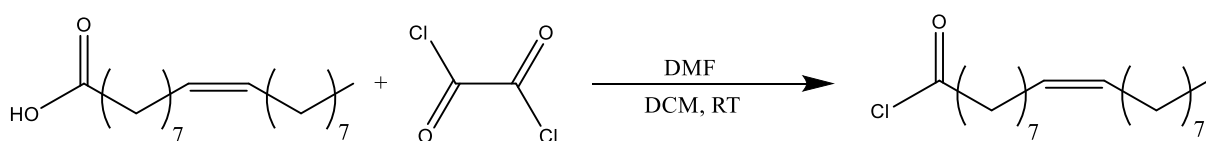
5.1.2 Synthese mit Carbonsäurechlorid



Schema 10: Synthese von *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid mittels Ölsäurechlorid

Da eine Kopplung zwischen einem 3-Aminopropyltriethoxysilan und Carbonsäuren ohne ein weiteres Reagenz nicht möglich ist, wurde anstelle der Carbonsäure, das dementsprechende Carbonsäurechlorid verwendet.

5.1.2.1 Synthese der Carbonsäurechloride



Schema 11: Synthese des Ölsäurechlorids

Da Ölsäurechlorid jedoch nur kommerziell mit einer Reinheit von $\geq 89\%$ erhältlich ist, wurde hier zuerst eine Ölsäure mit einer Reinheit von 99% mit Oxalylchlorid umgesetzt und anschließend destilliert.⁵⁶ Verunreinigungen könnten hier andere Fettsäurechloride oder ein anderes Konformer der Doppelbindung sein. Diese möglichen Verunreinigungen würden ebenfalls mit dem 3-Aminopropyltrialkoxysilan reagieren und somit zu einem Gemisch aus verschiedenen *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamiden führen. Der Einsatz solcher Gemische könnte den Selbstorganisationsprozess und somit auch die gebildeten Strukturen beeinflussen. Bei Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren des gekauften und des synthetisierten Ölsäurechlorids konnte man feststellen, dass es sich bei der Verunreinigung des kommerziellen Ölsäurechlorids hauptsächlich um die *trans*-Konfiguration des Ölsäurechlorids handelte.

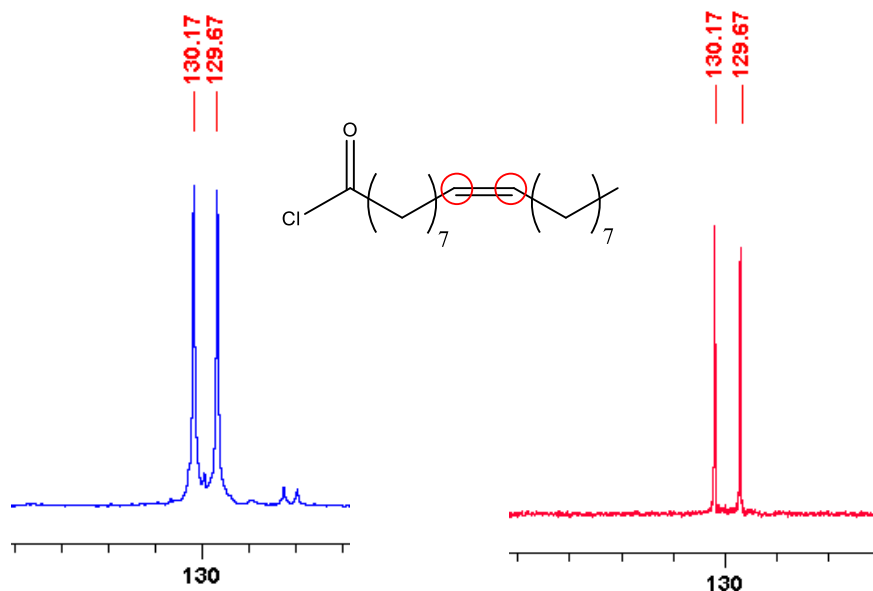
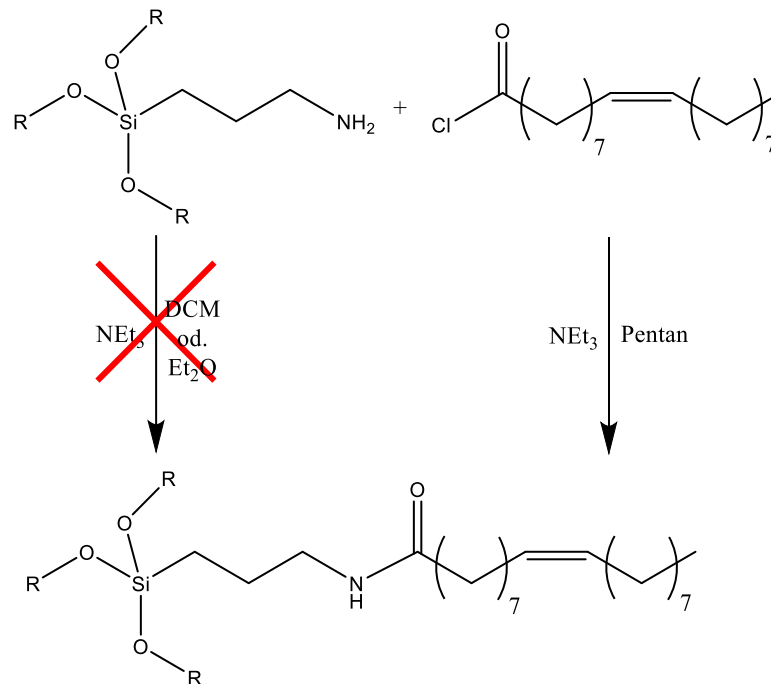


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich der Peaks der Kohlenstoffatome der Doppelbindung (rot markierte Atome in der Struktur) von erhältlichen (blau) und synthetisierten (rot) Ölsäurechlorid

Die Geometrie der Doppelbindung kann sich auch auf die Grenzflächenkrümmung, und somit auf den Selbstorganisationsprozess und die Struktur der gebildeten Partikeln, auswirken. Daher wurde für folgende Synthesen nur das selbstsynthetisierte Ölsäurechlorid verwendet, um ausschließlich nur das *Z*-Konformer zu verwenden. Bei dem verwendeten Fettsäurerest, abgeleitet von Laurinsäure, wurde die Reaktion analog dazu durchgeführt. Das verwendete Palmitinsäurechlorid konnte mit einer hohen Reinheit ($\geq 98\%$) kommerziell erworben werden.

5.1.2.2 Wahl des Lösungsmittels bei der Umsetzung des Carbonsäurechlorids mit dem 3-Aminopropyltriethoxysilans



Schema 12: Reaktionsschema zur Herstellung der *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]alkylamide.

Es sind bereits einige Reaktionen zwischen Carbonsäurechloriden und 3-Aminopropyltriethoxysilan in der Literatur bekannt.⁵⁷⁻⁶¹ Hier wurden verschiedene Lösungsmittel wie THF und DCM und Stickstoffbasen, zum Abfangen der entstehenden HCl, wie Triethylamin und Pyridin verwendet. Da überschüssiges Triethylamin etwas leichter als Pyridin abdestilliert werden kann, wurde für die Reaktionen diese Base verwendet.

Erste Versuche wurden in DCM durchgeführt, bei welchen während der Reaktion kein Triethylammoniumchlorid ausfiel. Erst bei Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Hydrochloridsalz ausgefällt werden. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnte man einen nicht vollständigen Umsatz zum gewünschten Produkt feststellen, jedoch zeigt die ^{29}Si -DEPT-Spektren, dass sich neben der gewünschten Verbindung auch eine weitere Siliziumspezies bildet.

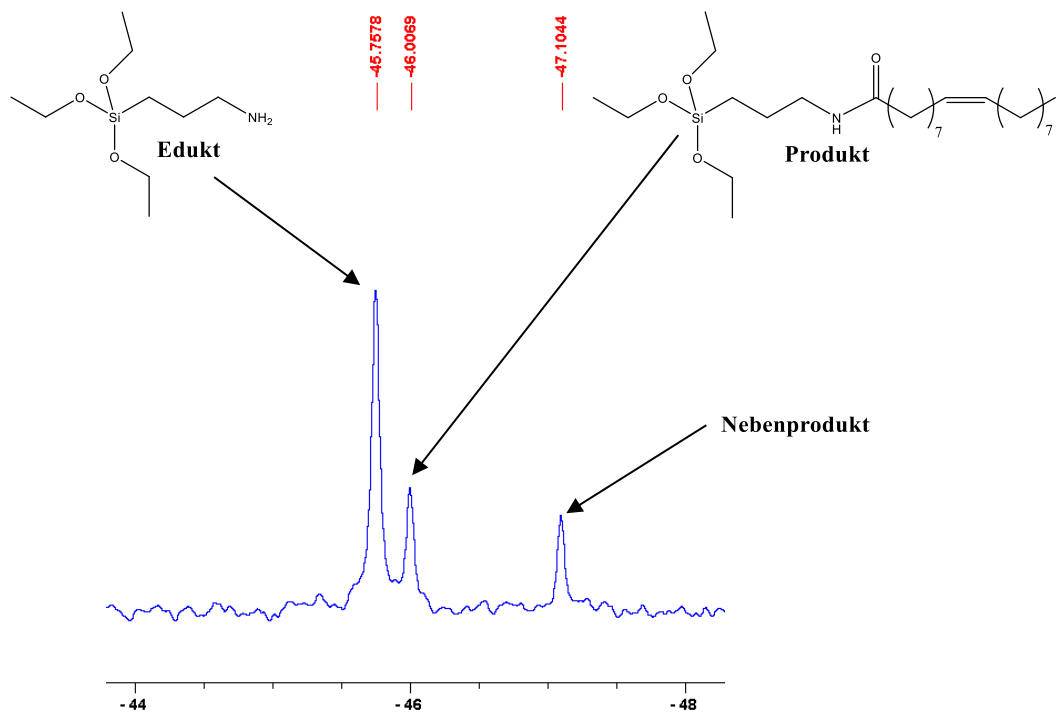


Abbildung 26: ^{29}Si -DEPT-Spektrum eines gebildeten Alkoxy silans bei Verwendung von DCM

Der Peak bei $-45,76$ ppm, des in Abbildung 26 gezeigten NMR-Spektrums, konnte durch weitere Zugabe von 3-Aminopropyltriethoxysilan diesem Alkoxy silan zugeordnet werden. Bei dem Peak bei $-46,01$ ppm handelt es sich sehr wahrscheinlich um die gewünschte Zielverbindung. Weitere Aufreinigungsversuche, wie Destillation oder Extraktion, verliefen erfolglos. Um welche Verbindung es sich bei dem Peak bei $-47,10$ ppm handelt, konnte nicht festgestellt werden.

Ein weiteres Lösungsmittel, welches verwendet wurde, ist Diethylether. Auch in diesem Lösungsmittel fiel das Triethylammoniumchlorid erst beim Einengen der Reaktionslösung aus. Bei gleicher Reaktionsdurchführung wie in DCM, konnte man einen vollständigen Umsatz feststellen, jedoch bildeten sich hier zwei Nebenprodukte. Die Peaks im Bereich um $46,00$ und $47,10$ ppm im ^{29}Si -DEPT-NMR-Spektrum der Versuche in Diethylether wurden auch schon im Spektrum der Versuche mit DCM als Lösungsmittel (Abbildung 26) detektiert. Jedoch kann man bei den Versuchen mit Diethylether die Bildung eines weiteren Nebenprodukts bei $-53,67$ ppm erkennen. Es scheint, als würde die Löslichkeit von Triethylammoniumchlorid eine wichtige Rolle einnehmen. Somit kann auch dieses Lösungsmittel nicht zur Synthese der Precursorverbindung verwendet werden.

Bei Löseversuchen der beiden Edukte Ölsäurechlorid, 3-Aminopropyltriethoxysilan und der eingesetzten Base Triethylamin zeigte sich, dass alle drei Verbindungen unter anderem in Pentan löslich sind. Da Pentan ein sehr apolares Lösungsmittel ist, und daher Salze wie das als Nebenprodukt entstehende Triethylammoniumchlorid hier besser ausfallen, wurde dieses für einen Versuch verwendet. Unter Verwendung von Pentan konnte bereits bei der Zugabe von Triethylamin, zu dem

bereits in Pentan gelösten Ölsäurechlorids, eine Trübung der Reaktionslösung erkannt werden. Bei Zugabe der 3-Aminopropyltriethoxysilan-Pentan-Lösung konnte man sofort einen sich bildenden Niederschlag erkennen. Es wurden zwei Äquivalente an 3-Aminopropyltriethoxysilan verwendet um sicherzustellen, dass das schwerer abtrennbare Ölsäurechlorid vollständig umgesetzt wird. Nach Abtrennen des Salzes und Lösungsmittels konnten zwei Peaks im ^{29}Si -DEPT-NMR-Spektrum detektiert werden, ein Peak konnte dem Edukt- und einer dem Produktalkoxysilan zugeordnet werden. Durch Anlegen eines Hochvakuums konnte das überschüssige 3-Aminopropylalkoxysilan sehr leicht vollständig abgetrennt werden und das reine Öl-APTES konnte als leicht braungelbliche ölige Flüssigkeit isoliert werden.

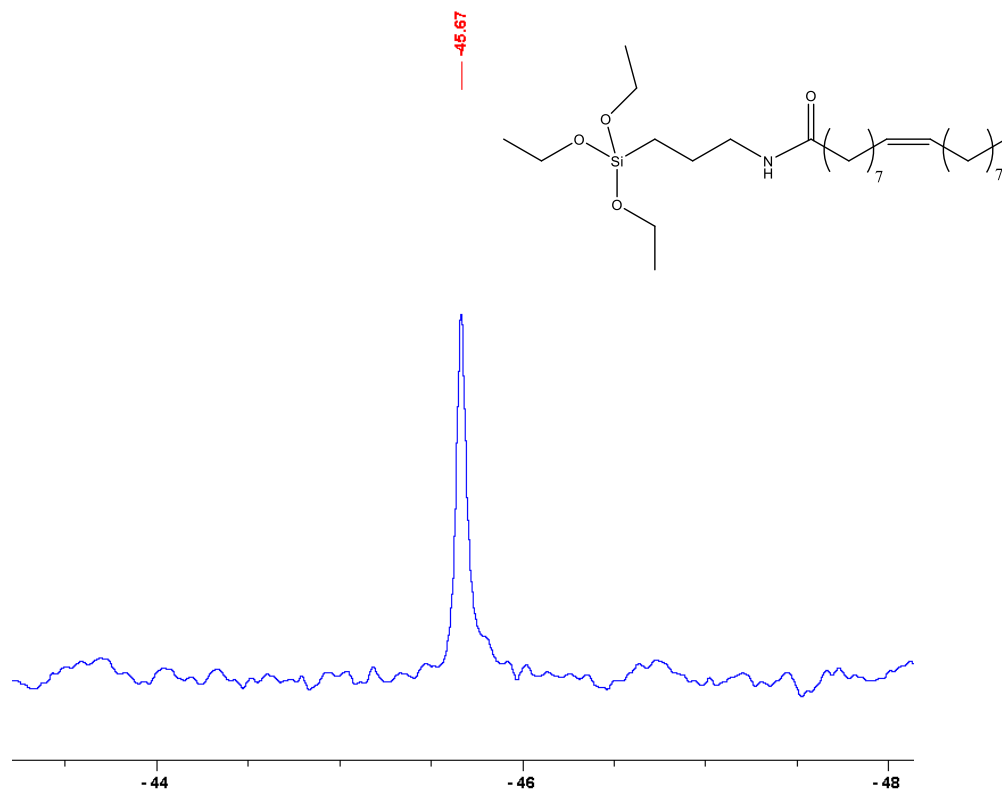
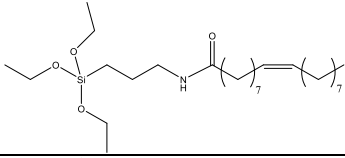
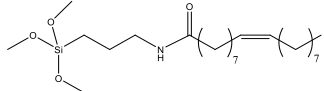
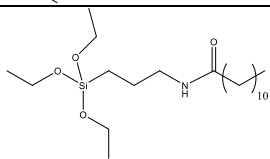
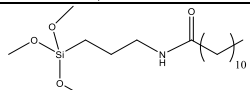
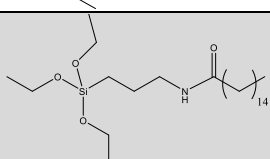
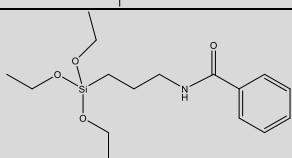


Abbildung 27: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus einem Ölsäurechlorids und 3-Aminopropyltriethoxysilan nach Anlegen des Hochvakuums

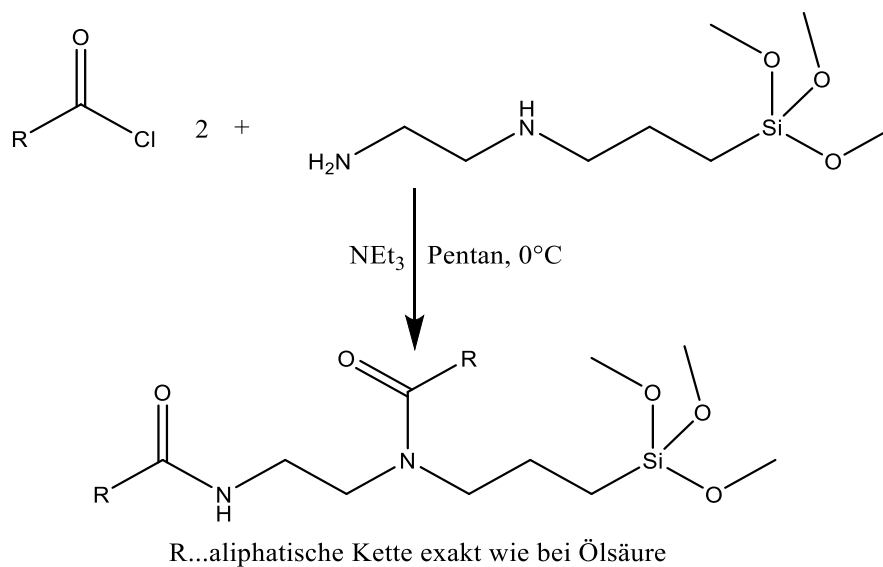
Auf diese Weise konnten erfolgreich Reaktionen mit Laurinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid und Benzoylchlorid durchgeführt werden. Auch die Reaktionen der Carbonsäurechloride mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan konnten mit dem gleichen Verfahren durchgeführt werden.

Tabelle 1: Auflistung der anhand von Schema 12 synthetisierten amphiphile Trialkoxysilane, deren Bezeichnungen und die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen. Grau hinterlegte Felder markieren bereits Literatur bekannte Verbindungen.

Bezeichnung	Abkürzung	Struktur
<i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]oleamid	ÖI-APTES	
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]oleamid	ÖI-APTMS	
<i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]lauramid	Lau-APTES	
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]lauramid	Lau-APTMS	
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]palmitamid	Palm-APTES	
<i>N</i> -[3-(Triethoxysilyl)propyl]benzamid	Benz-APTES	

Eine weitere interessante Beobachtung konnte man bei den Reaktionsversuchen in Toluol machen. Hier konnte man bei Zugabe des 3-Aminopropyltriethoxysilan eine Trübung der Gasphase feststellen. Durch NMR-Messungen konnte man einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Säurechlorids detektieren, jedoch erhielt man ein Gemisch aus dem gewünschten Alkoxysilan und dem eingesetzten 3-Aminopropyltriethoxysilan. Die Reaktion in Toluol wurde ohne Stickstoffbase erneut durchgeführt. Bei diesem Versuch fiel ein weißer Niederschlag kurz nach Zugabe des 3-Aminopropyltriethoxysilan aus. Dieser Feststoff wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Löslichkeitsversuche zeigten eine Unlöslichkeit in Toluol und Pentan, jedoch löste sich der Feststoff in THF. Ein ^{29}Si -DEPT-NMR-Spektrum zeigte einen Peak bei ähnlicher Verschiebung, wie das eingesetzte Eduktsilan. Der kaum veränderte Peak ($\Delta\delta = \text{ca. } 0,2 \text{ ppm}$) und die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche könnten hier auf eine protonierte Form des 3-Aminopropyltriethoxysilan hinweisen. Das bei der Reaktion in Toluol gebildete ÖI-APTES konnte nicht vom überschüssigen 3-Aminopropyltriethoxysilan isoliert werden.

5.1.2.3 Synthese von *N*-[2-(Oleoylamino)ethyl]-*N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid



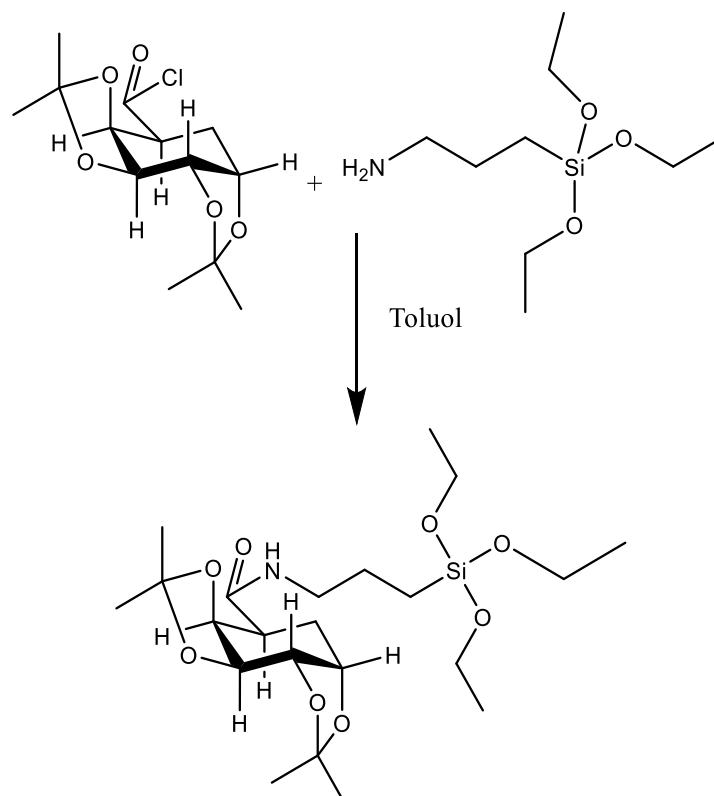
Schema 13: Reaktionsschema zur Synthese von *N*-[2-(Oleoylamino)ethyl]-*N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid (DiÖl-AEAPTMS)

Eine Reaktion zwischen Myrisitinsäurechlorid und *N*-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan ist bereits bekannt.⁶² Wie in Schema 13 dargestellt konnte, unter Verwendung von Pentan als Lösungsmittel, Triethylamin als Base und Ölsäurechlorid als Edukt, DiÖl-AEAPTMS isoliert werden. Hierfür war entscheidend 2,3 eq an Ölsäurechlorid zu verwenden, um vollständigen Umsatz zum disubstituierten Methoxysilan zu gewährleisten. Das nicht umgesetzte Ölsäurechlorid konnte erfolgreich, ohne Zersetzung des Produkts, im Vakuum abdestilliert werden. In den ¹³C-NMR-Spektren der Reaktion konnten 3 Peaks im Bereich der Carbonyle detektiert werden. Die beiden Peaks bei 174,9 und 173,6 ppm können den beiden Amid-Gruppen der gewünschten Zielverbindung zugeordnet werden, bei dem um 167,6 ppm handelt es sich um die Carbonylgruppe des Ölsäurechlorids. Dies wurde durch das erfolgreiche Abdestillieren des Ölsäurechlorids und das Verschwinden des Peaks bei 167,6 ppm bestätigt. Ob bereits thermische Zersetzung der Alkoxysilaneinheit während der Destillation stattfand wurde durch ²⁹Si-DEPT-NMR-Spektroskopie vor und nach der Destillation kontrolliert. Es konnte in beiden Spektren nur ein Peak bei -43,3 ppm detektiert werden. Somit konnte erfolgreich das Ölsäurechlorid vom Produkt getrennt werden.

Wird diese Reaktion jedoch in Gegenwart des Ionenauschers Amberlyst® A-21 in Pentan durchgeführt, funktioniert die Synthese mit nur mehr 0,1 eq an Triethylamin. Weiters wurde ein Abdestillieren des überschüssigen Ölsäurechlorids überflüssig, da nach der Reaktion keines mehr in den NMR-Spektren erkennbar war. Somit kann durch Verwendung des Ionenauschers der Schritt der Destillation vernachlässigt werden.

5.1.2.4 Synthese mit anderen Carbonsäurechloriden

Neben Verbindungen bei denen 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Fettsäurechloriden gekoppelt wurden, wurde auch versucht andere Säurechloride mit der Alkoxysilaneinheit zu koppeln. So wurde versucht eine Galactoseeinheit mit 3-Aminopropyltriethoxysilan umzusetzen. Hierfür wurden zuerst die sekundären Hydroxygruppen mit Aceton geschützt, die primäre Hydroxygruppe oxidiert und zum Carbonsäurechlorid umgesetzt. Für die Synthese des 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorids wurden Literatur bekannte Reaktionen verwendet.^{63,64} Da das Carbonsäurechlorid der Galactose nur eine sehr geringe Löslichkeit in Pentan hat, konnte bei Reaktionsversuchen in diesem Lösungsmittel nur einen unvollständigen Umsatz in den ¹³C-NMR-Spektren anhand der Carbonyl-Peaks (Produkt:Edukt ca. 70:30) festgestellt werden. Löslichkeitsversuche zeigten eine höhere Löslichkeit in Toluol. Bei Durchführung der Reaktion in diesem Lösungsmittel konnte ein vollständiger Umsatz des Säurechlorids festgestellt werden, jedoch konnte das überschüssige 3-Aminopropyltriethoxysilan nicht von der Zielverbindung *N*-[3-(Triethoxysilyl)-prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid (siehe Schema 14) abgetrennt werden.



Schema 14: Reaktionsversuch zur Synthese von *N*-[3-(Triethoxysilyl)-prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid

5.2 Verwendete Dispergiermethoden

Zur Durchmischung der synthetisierten Alkoxysilane und der wässrigen basischen bzw. sauren Phase wurden drei verschiedene Verfahren (via Ultraschall; Kurze (1 min) Durchmischung mittels Vortex; Rühren mittels Magnetprüher) getestet. Erste Versuche mit Ultraschall zeigten, dass sich das Gemisch durch den Energieeintrag des Ultraschalls erhitzt, was wiederum zu einer Vergrößerung der Strukturparameter führt. Weiters lagerte sich bei den Proben häufig ein Ring aus weißem Feststoff knapp oberhalb des Flüssigkeitstandes ab (siehe Abbildung 28 links). Daher wurde diese Methode nicht weiter eingesetzt.



Abbildung 28: Hergestellte ÖL-APTES-Proben. Links: via Ultraschall; Mitte: Vortex; Rechts: Mischung per Magnetprüher.

Durch Verwendung eines Vortex konnte eine gute Durchmischung während der Benützung des Vortex erreicht werden, jedoch erfolgte eine schnelle Entmischung nach Beenden des Vortexens. Die Phasen separierten sich soweit, dass sich bei vielen Proben eine Phase aus weißen Feststoff oben und einer klaren wässrigen Lösung unten bildete (siehe Abbildung 28 Mitte). Dadurch eignet sich dieses Verfahren nicht zur Herstellung dispergierter Partikeln. Durch Vergrößerung des Ansatzes konnte das Gesamtvolumen soweit erhöht werden, dass dieses per Magnetprüher mischbar ist (siehe Abbildung 28 rechts). Durch diese Methode konnten im basischen Milieu fast ausschließlich Dispersionen erhalten werden. Bei sauren pH-Wert bildeten nur die Trimethoxysilanderivate Dispersionen, bei Triethoxysilanen setzten sich die Partikeln ab. Somit eignet sich das Rühren für 24 h als beste Variante.

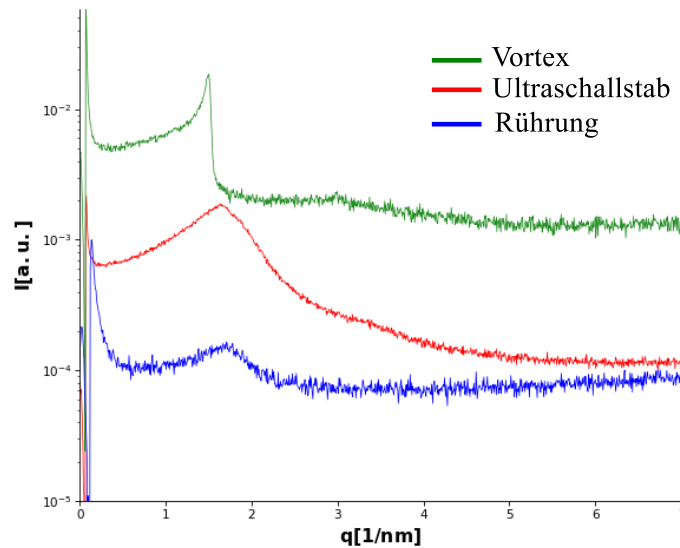


Abbildung 29: Vergleich zwischen den drei verschiedenen Verfahren anhand der SAXS-Spektren der Proben von ÖI-APTES zwei Wochen nach Start der Polymerisation. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 29 ist bereits erkennbar, welchen großen Einfluss das Verfahren zur Herstellung der Polymerdispersion hat. Als Monomereinheit wurde bei allen drei Proben ÖI-APTES verwendet. Bei der Probe, die mittels Vortex hergestellt wurde, kann man eine lamellare Phase mit einer Schichtdicke von 4,2 nm erkennen. Bei den Proben, die via Ultraschall bzw. Rühren hergestellt wurden, kann jedoch eine mizellare Phase (Rot: 3,8 nm; Blau: 3,7 nm) erkannt werden. Die bei SAXS-Spektren gemessenen Werte sind eigentlich die Abstände von Zentrum zu Zentrum einer Wiederholungseinheit. Weiters können mizellare Phasen auch eine sogenannte Sponge Phase sein, also eine Übergangsphase zwischen lamellar und mizellar.^{65,66} Es bedarf weiterer Untersuchungen zur Unterscheidung in Zukunft.

Dadurch, dass sich eine mizellare Phase und auch eine Dispersion bei Rührung für 24 h bildete, wurde für weitere Versuche überwiegend diese Dispergiermethode verwendet. Der Versuch zeigte ebenfalls, dass der Eintrag der Energie während der Beschallung des Ultraschallstabes wenig Einfluss auf die gebildete Struktur hatte, sich jedoch ein großer Teil des Polymers an den Glasrand ablagerte und sich so keine Dispersion bildete.

5.3 Einflüsse der verschiedenen Faktoren

5.3.1 Polymerisation bei verschiedenen Verhältnissen wässrige Phase zu Alkoxysilan

Da die Konzentration und Verfügbarkeit während einer chemischen Reaktion einen großen Einfluss auf die Reaktion hat und somit auch auf die Polymerisation, wurden Proben mit verschiedenen Konzentrationen von Öl-APTES in wässriger Salzsäure-Lösung (pH ca. 2) polymerisiert. Hierfür wurde je eine Probe mit 100, 200 und 500 mg in 10 ml einer wässrigen Salzsäure gegeben und via Ultraschall gemischt.

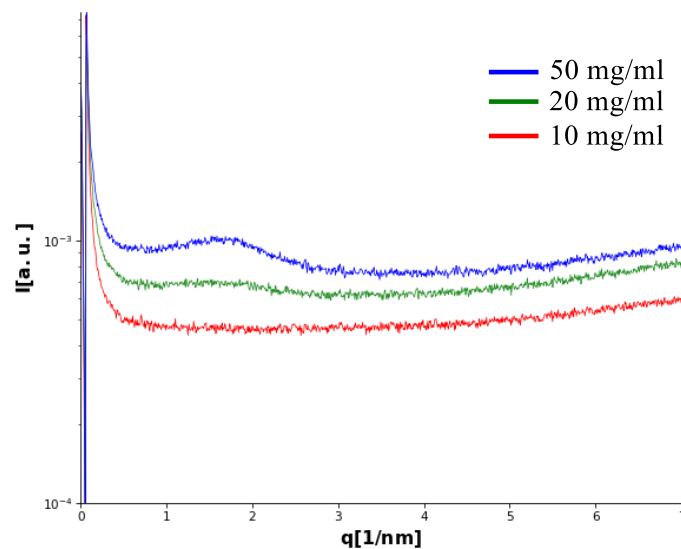


Abbildung 30: Vergleich der verschiedenen Alkoxysilankonzentrationen der Proben von Öl-APTES nach 24 h Reaktionszeit. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Wie in Abbildung 30 abgebildet, erkennt man nach einer Reaktionszeit von 24 h nur bei einer Konzentration von 50 mg/ml ein Signal, welches einer mizellaren Struktur zugeordnet werden kann. Bei den Messkurven für 10 und 20 mg/ml kann man in den SAXS-Spektren keine Peaks erkennen. Somit weisen die Ergebnisse auf eine Mindestkonzentration von 50 mg/ml hin.



Abbildung 31: Öl-APTES Proben zur Bestimmung der optimalen Konzentration an Alkoxysilan. Links: 200 mg; Rechts: 500 mg.

Während sich hier bei 200 mg eine Dispersion bildete, zeigte die 500 mg Probe jedoch ein anderes Verhalten. Hier bildete sich auch eine Dispersion, jedoch lagerte sich auch sehr viel Polymer am Glasrand ab. Bei weiteren Versuchen wurde eine Konzentration von 50 mg/ml oder 100 mg/ml verwendet.

5.3.2 Polymerisation von Öl-APTES bei verschiedenen pH-Werten

Da, wie vorhin bereits beschrieben, der pH-Wert einen direkten Einfluss auf den Mechanismus der Polymerisation hat, wurde Öl-APTES bei verschiedenen pH-Werten in wässrigen Lösungen gerührt. Hierfür wurden wässrige Salzsäurelösungen bei pH-Wert 0,1 bzw. 1,3 und eine wässrige Natriumhydroxidlösung bei 11,6 verwendet.



Schema 15: Verfahrensschema der Polymerisation von Öl-APTES bei den pH-Wert-Versuchen

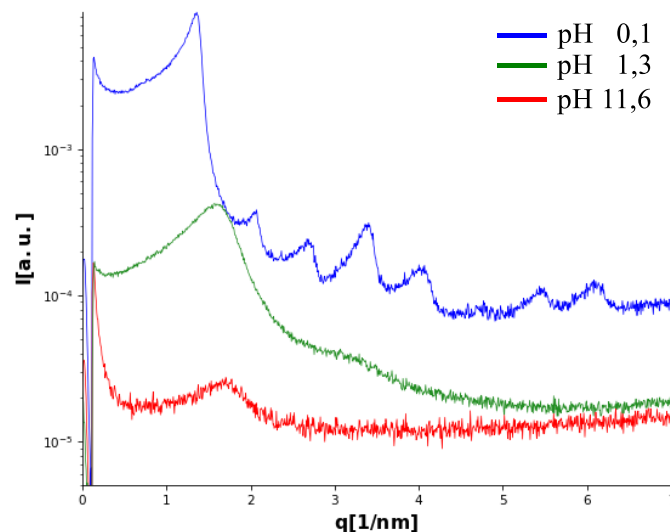


Abbildung 32: SAXS-Spektren bei den verschiedenen pH-Werten der Proben von Öl-APTES 7 Tage nach Start der Polymerisation. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 32 sieht man nach sieben Tagen Reaktionszeit sehr deutliche Unterschiede der Ergebnisse bei den verschiedenen pH-Werten. Man kann deutlich eine lamellare Phase mit einem Schichtabstand von 9,2 nm bei pH-Wert 0,1 erkennen. Diese Probe bildete auch als einzige keine Dispersion, sondern große Polymerkugeln, umgeben von einer klaren Flüssigkeit (siehe Abbildung 33 links).

Bei pH-Wert 1,3 konnte man eine mizellare Struktur mit 3,88 nm detektiert werden. Die Ergebnisse bei pH-Wert 11,6 weisen auf mizellare Partikeln mit einer Mizellgröße von 3,6 nm hin. Die Probe lag hier als homogene Dispersion vor (siehe Abbildung 33 rechts).



Abbildung 33: Polymerlösung von Öl-APTES bei pH-Wert 0,1 (links) und 11,6 (rechts) nach 7 Tagen.

Anhand der SAXS-Spektren kann man erkennen, dass sich im extrem sauren Milieu Partikeln mit lamellarer Struktur ausbildeten, während sich im Basischen sphärische Strukturen formten. Der Orientierungsprozess des eingesetzten Triethoxysilans beginnt erst, sobald sich die hydrolysierte Form gebildet hat. Die anschließende Polykondensationsreaktion scheint viel zu schnell für den Orientierungsprozess abzulaufen.

5.3.3 Polymerisation von Öl-APTES bei verschiedenen Temperaturen

Hier wurde die Polymerisation bei drei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, 55°C und 80°C) mit einem Vortex bei einem pH-Wert von 1,3 durchgeführt. Die eingesetzte Menge an Alkoxysilan wurde hierfür zuerst für etwa 10 min auf die angegebene Temperatur erhitzt, mit der wässrigen Salzsäurelösung versetzt und für eine Minute mittels Vortex geschüttelt. Die SAXS-Messung erfolgte einen Tag nach Start der Polymerisation.

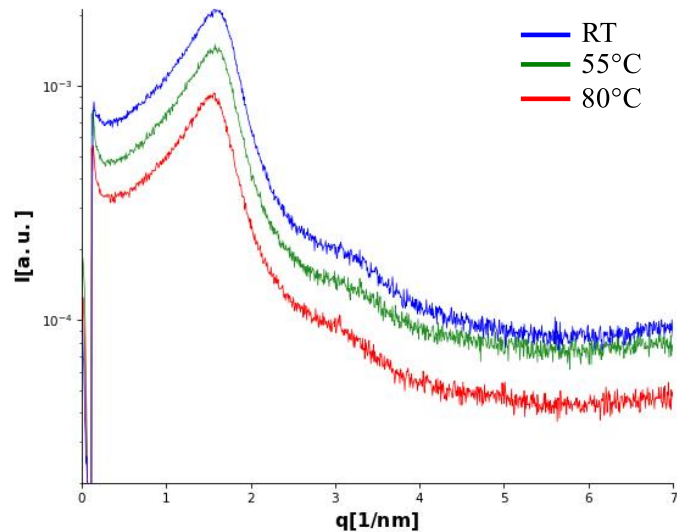


Abbildung 34: SAXS-Spektren der Öl-APTES-Proben bei pH-Wert 1,3 und bei verschiedenen Temperaturen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 34 kann man erkennen, dass die Änderung der Temperatur in diesem Temperaturfenster keinen Einfluss auf die gebildete Struktur der Partikel hat. Jedoch kann man erkennen, dass das Maximum der Messkurve bei 80°C etwas nach links verschoben ist, was größere Durchmesser der Mizellen bedeutet. Bei Raumtemperatur und 55°C konnte ein Mizelldurchmesser von 3,88 nm und bei 80°C 3,95 nm festgestellt werden. Dies ist jedoch eine sehr geringe Veränderung womit die Temperatur kaum einen Einfluss auf die Strukturparameter hat.

5.3.4 Zeitliche Entwicklung der Strukturen

Um einen Einblick auf den zeitlichen Verlauf einer solchen Polymerisation zu erhalten, wurden je eine Probe von Öl-APTES im sauren und basischen Milieu kurz nach Start der Polymerisation (15 min), nach einem Tag und nach längerem Zeitraum (fünf bis sieben Wochen) vermessen. Für die Probe im Sauren wurde jene bei pH 1,3 aus dem Versuch, zur Bestimmung des Temperatureinflusses (siehe Kapitel 5.3.3), verwendet.

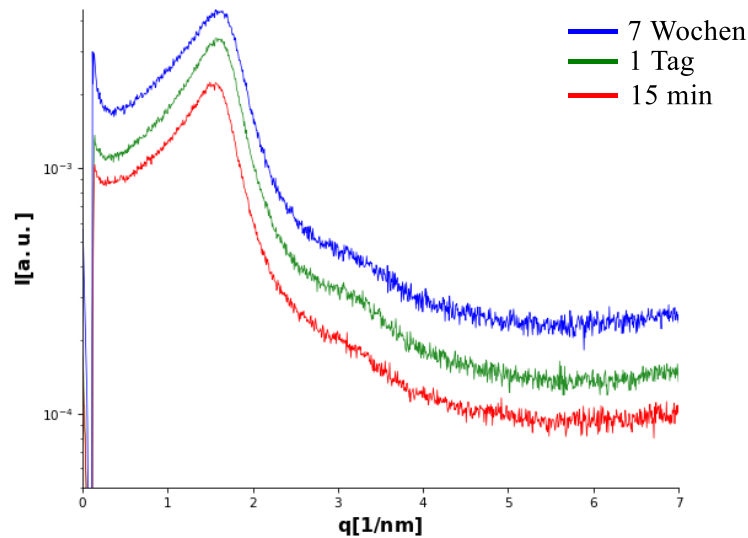


Abbildung 35: SAXS-Spektren der Polymerisation des ÖI-APTMS bei pH 1,3 nach 15 min, 1 Tag und 7 Wochen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 35 kann man erkennen, dass sich während der Reaktionszeit die Struktur der Partikel nicht veränderte, jedoch der Mizell Durchmesser kleiner wurde. Dies kann man anhand der Verschiebung des Peakmaximums zu größeren Streuvektor q -Werten (X-Achse) erkennen. Während der Durchmesser nach 15 min noch bei 4,0 nm lag, konnte bei der gleichen Probe nach sieben Wochen ein Durchmesser von 3,8 nm detektiert werden.

Da die Änderung des pH-Werts einen direkten Einfluss auf den Ablauf der Reaktion hat, wurde ein analoger Versuch, zu dem vorhin beschrieben, im basischen Medium (pH 11,6) durchgeführt. Hier wurde jedoch nicht ÖI-APTES als Ausgangsverbindung verwendet sondern DiÖI-AEAPTMS.

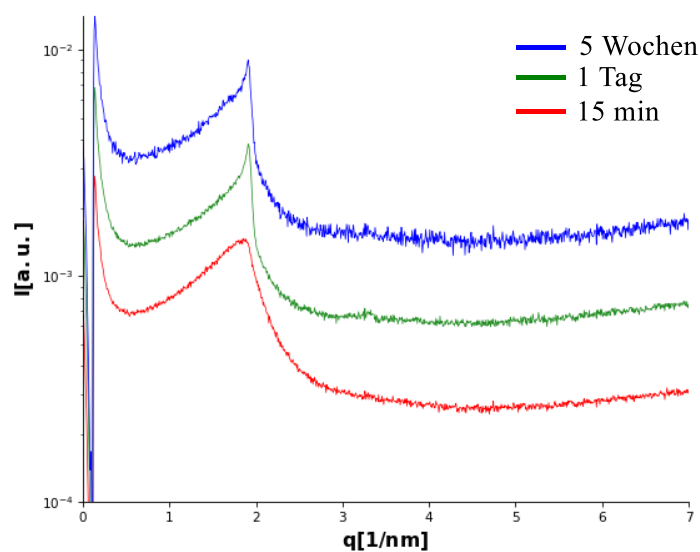


Abbildung 36: SAXS-Spektren der Polymerisation des DiÖI-AEAPTMS bei pH 11,6 nach 15 min, 1 Tag und 5 Wochen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 36 erkennt man bei allen Kurven die gleiche Struktur, jedoch zeigt das Messergebnis nach 15 min, dass hier die Struktur noch sehr ungeordnet ist. Vergleicht man die Kurve von einem Tag mit jener nach fünf Wochen, deutet sich eine Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren q -Werten an. Während nach einem Tag eine hexagonale Phase mit einer Größe von 3,78 nm detektiert werden konnte, konnte nach fünf Wochen ein Strukturparameter von 3,81 nm festgestellt werden.

Aus den Versuchsdaten lässt sich schließen, dass sich die Struktur der gebildeten Partikeln, egal ob basisches oder saures Medium, nach einem Tag nicht mehr ändert. Jedoch konnte man eine leichte Änderung der Strukturparameter feststellen. Im Basischen schienen die Partikeln sehr geringfügig zu wachsen, wohingegen im Säuren das Gegenteil der Fall war, nämlich die Strukturen im zeitlichen Verlauf kleiner werden. In beiden Fällen handelt es sich aber um eine Änderung von maximal 0,2 nm.

5.3.5 Polymerisation von Trialkoxysilanen mit verschiedenen organischen Resten am Amid

Um den Einfluss der organischen Reste auf die gebildete Struktur der Partikeln abzuschätzen, wurden hier zuerst verschiedene *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]alkylamide synthetisiert und in basischen oder sauren Bedingungen polymerisiert. Als organische Reste wurden hier neben dem Oleoylrest auch Lauroyl, Palmitoyl und Benzoyl verwendet. Neben den Ergebnissen für diese vier verschiedenen substituierten Triethoxysilane, wurden die Ergebnisse auch mit denen von DiÖl-AEAPTMS verglichen. Bei diesem Alkoxysilan liegt der Unterschied nicht, wie bei den anderen Alkoxysilanen, an dem organischen Rest sondern, das Edukt *N*-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan kann mit zwei Molekülen Ölsäurechlorid gekoppelt werden. Weiters handelt es sich hier nicht, wie bei den anderen Alkoxysilanen um Triethoxysilane, sondern um ein Trimethoxysilan.

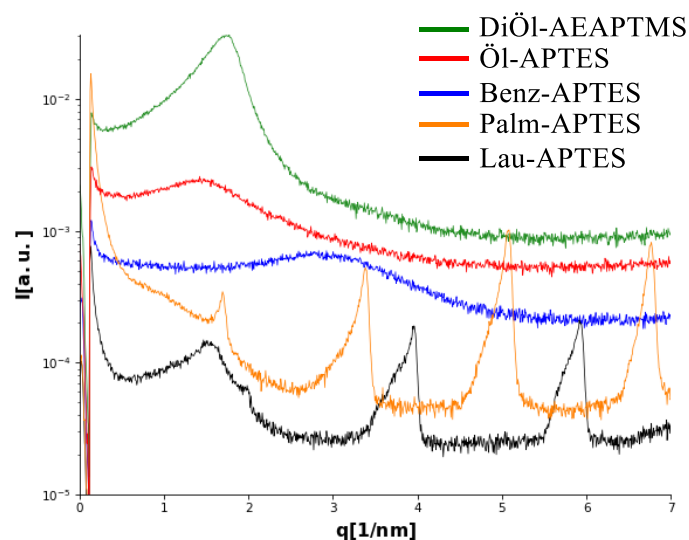


Abbildung 37: SAXS-Spektren nach sieben Tage bei einem pH-Wert von 1,3. Farbliche Zuordnung der Kurven siehe Tabelle 2. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Tabelle 2: Zuordnung der Kurvenfarben aus Abbildung 37 und die dazugehörigen Partikelformen und -größen.

Alkoxysilan	Kurvenfarbe	Partikelstruktur	Partikeldurchmesser [nm]
Öl-APTES	Rot	Mizellar	4,24
Lau-APTES	Schwarz	Lamellar	3,17
Palm-APTES	Orange	Lamellar	3,71
Benz-APTES	Blau	Mizellar	2,07
DiÖl-AEAPTMS	Grün	Mizellar	3,61

Wie in Abbildung 37 gut erkennbar ist, zeigen die Partikeln mit gesättigten Fettsäuren, als organischer Rest in den SAXS-Spektren, eine lamellare Form. Dies kann jedoch daran liegen, dass das eingesetzte Alkoxysilan, mit den organischen Resten Laurinsäure und Palmitinsäure, nicht vollständig polymerisierte. Dadurch könnten die Signale, die einer lamellaren Phase zugeordnet werden können, von der Kristallstruktur des festen unpolymersierten Alkoxysilan sein. Im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Alkoxysilanen handelt es sich bei den beiden Verbindungen um einen Feststoff und keine ölige Flüssigkeit. Die beiden Alkoxysilanen wurden bei diesem Versuch zuerst auf 55°C (Lau-APTES) bzw. 80°C (Palm-APTES) erhitzt damit diese flüssig sind und anschließend polymerisiert. Auch das Aussehen der Proben (siehe Abbildung 38), ein in Wasser schwimmendes Pulver, unterstützt diese Vermutung. Weiters kann man in der SAXS-Messkurve für Lau-APTES (Abbildung 37, schwarze Messkurve) beim ersten Peak ein Signal feststellen, welches den Peak der lamellaren Phase fast vollständig überlagert. Dies könnte bedeuten, dass die Probe teilweise polymerisierte.



Abbildung 38: Polymerisationsversuche von Lau-APTES (links) und Palm-APTES (rechts).

Bei den anderen drei Proben konnten mizellare Strukturen festgestellt werden. Es konnten kleinere Durchmesser bei dem Produkt aus DiÖl-AEAPTMS (3,61 nm) als bei Öl-APTES (4,24 nm) gemessen werden. Dies liegt daran, dass die beiden Ölsäurereste mehr Platz benötigen als nur ein Ölsäurerest

und somit einen kleineren Durchmesser der sphärischen Struktur diktieren. Bei der Polymerisation von Benz-APTES konnte eine sehr kleine mizellare Phase (2,07 nm) erkannt werden. Dies konnte auch mit der sehr kleinen Größe des organischen Restes zusammenhängen.

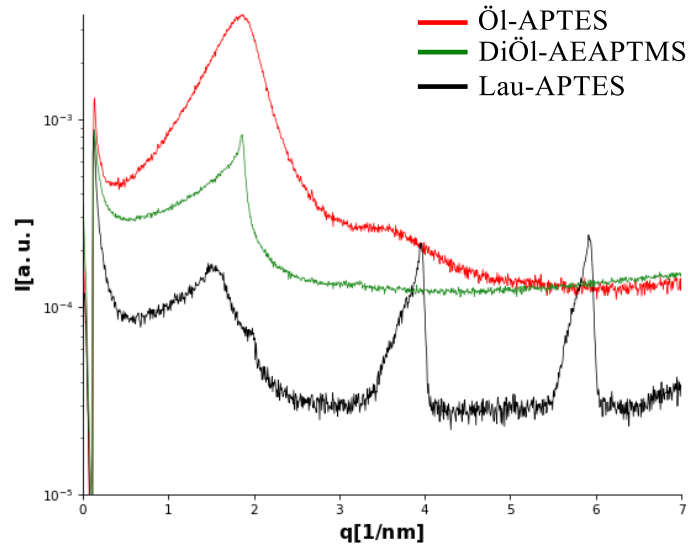


Abbildung 39: SAXS-Spektren nach sieben Tagen bei einem pH-Wert von 11,6. Farbliche Zuordnung der Kurven siehe Tabelle 3. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Tabelle 3: Zuordnung der Kurvenfarbe aus Abbildung 39 und die dazugehörigen Partikelformen und -größen.

Alkoxysilan	Kurvenfarbe	Partikelstruktur	Partikeldurchmesser [nm]
ÖI-APTES	Rot	Mizellar	3,36
Lau-APTES	Schwarz	Lamellar	3,17
DiÖI-AEAPTMS	Grün	Hexagonal	3,89

In Abbildung 39 sieht man die gleiche Messkurve für das im basischen Medium polymerisierte Lau-APTES wie in Abbildung 37 für jenes im sauren Milieu. Auch die Schichtdicke der lamellaren Phase scheint hier gleich zu sein. Dies würde sich mit der vorhin aufgestellten Vermutung, dass die Polymerisation unvollständig bei Feststoffen abläuft, decken.

Bei dem polymerisierten ÖI-APTES erkennt man gut, dass der Peak eindeutiger erkennbar ist. Dies spricht für eine höher geordnete Struktur. Weiters liegt im Basischen der Partikeldurchmesser bei 3,36 nm und ist somit sehr viel kleiner als im Sauren (4,24 nm). Ein Versuch bei dem die Partikel im Vakuum getrocknet wurden zeigte, dass die Partikel vom Sauren beim Trocknen wieder zerfließen, jene vom basischen Polymerisieren jedoch formstabil sind. Dies könnte bedeuten, dass die Alkoxysilane unter sauren Bedingungen nicht polymerisieren und somit kein Siloxangerüst entsteht, welches für eine Fixierung der Struktur sorgt.

Die produzierten Polymerpartikeln von ÖI-APTES wurden weiters mittels DLS analysiert. Bei der Probe im sauren Milieu konnte noch vor Eintreten der Phasenseparierung der Phasen eine Probe genommen werden. Bei dieser Probe konnte nur sehr große Partikel (>5 µm) gefunden werden. Die Messungen der Proben unter basischen Bedingungen zeigten jedoch einen hydrodynamischen Durchmesser von 192,7 nm (Polydispersitätsindex (PDI): 25%). Hierbei könnte es sich um Partikel handeln, die aus mehreren zusammengeschlossenen Mizellen bestehen. Da mittels SAXS nur der Abstand der Wiederholungseinheit bestimmt wird, kann diese Technik nicht die absolute Größe von Partikeln erfassen.

5.3.6 Polymerisation von DiÖI-AEAPTMS

Ein sehr interessantes Ergebnis kann man bei der Messkurve von DiÖI-AEAPTMS (Abbildung 39, grüner Graph) erkennen. Hier bildete sich unter basischen Bedingungen eine hexagonale Phase aus. Dies erkennt man an dem zweiten Peak, der bei der Messung nach sieben Tagen nur mehr sehr schwer erkennbar ist. Um sicherzustellen, dass es sich hier um eine hexagonale Struktur handelt, wurde die SAXS-Messung nach 60 Tagen wiederholt (siehe Abbildung 40). Bei dieser Messung konnte der zweite Peak bereits besser erkannt werden.

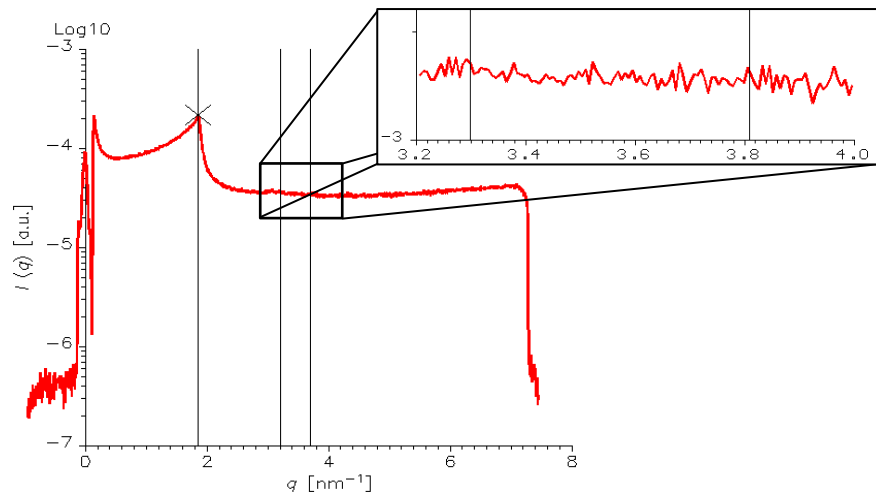


Abbildung 40: SAXS-Spektrum von DiÖI-AEAPTMS im basischen Milieu nach 60 Tagen. Die eingezeichneten vertikalen Linien zeigen die Positionen der Peaks für eine hexagonale Phase an.

Auch bei diesem Alkoxysilan bildete sich nur unter basischen Bedingungen eine Dispersion aus. Im sauren zeigte die flüssige Phase eine leichte Trübung, eine SAXS-Messung zeigte jedoch kein Signal. Hier könnten die dispergierten Partikeln zu verdünnt vorliegen, um ein Signal zu erzeugen.



Abbildung 41: Polymerisationsversuchslösungen von DiÖI-AEAPTMS im sauren (links) und basischen Medium (rechts).

Die Produkte der Polymerisation von DiÖI-AEAPTMS und Öl-APTES wurden ebenfalls mittels DLS analysiert. Bei den Partikeln des DiÖI-AEAPTMS konnten im basischen Milieu nur sehr große hydrodynamische Durchmesser (1,47 μm , PDI: 31%) detektiert werden. Bei den Proben unter sauren Bedingungen konnte ein hydrodynamischer Durchmesser von 239 nm (PDI: 32%) festgestellt werden. Bei beiden Messungen könnte dies der Außendurchmesser mehrerer zusammengeschlossener Mizellen bzw. hexagonalen Phasen zu einem größeren Partikel sein. Diese könnten aufgrund der Ölsäurereste miteinander interagieren. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass sich im Falle lamellarer Phasen, Cerasome mit einem Außendurchmesser von 239 nm gebildet hatten.

5.3.7 Einfluss der Abgangsgruppe am Alkoxysilan

Da auch die Abgangsgruppen am Alkoxysilan bei der Polymerisation einen Einfluss auf die gebildete Struktur haben, wurde versucht diesen Einfluss durch Polymerisation von Triethoxy- und Trimethoxysilan zu zeigen. Hierfür wurden Öl-APTES, Öl-APTMS, Lau-APTES und Lau-APTMS sowohl unter basischen, als auch sauren Bedingungen polymerisiert.

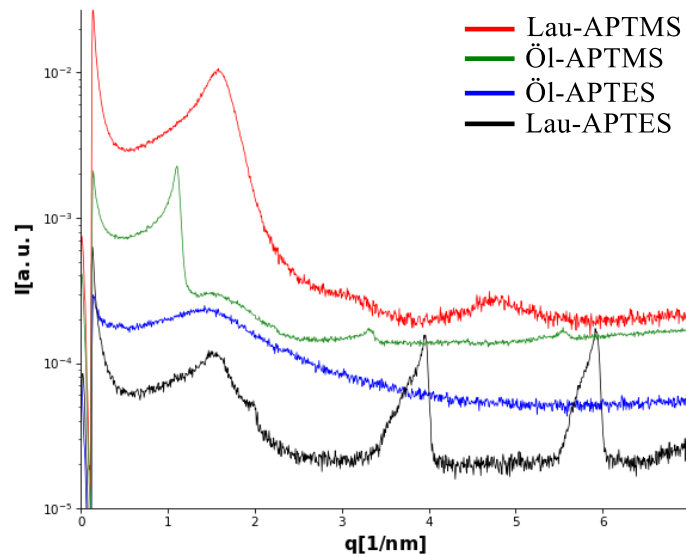


Abbildung 42: Gemessene SAXS-Spektren mit unterschiedlichen Alkoxygruppen nach 7 Tagen bei pH-Wert 1,3. Farbliche Zuordnung der Kurven siehe Tabelle 4. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Tabelle 4: Zuordnung der Kurvenfarben aus Abbildung 42 und die dazugehörigen Partikelformen und -größen.

Alkoxysilan	Kurvenfarbe	Partikelform	Partikeldurchmesser [nm]
Öl-APTES	Blau	Mizellar	4,24
Öl-APTMS	Grün	Lamellar	5,67
Lau-APTES	Schwarz	Lamellar	3,17
Lau-APTMS	Rot	Lamellar	3,93

Vergleicht man die Messkurven des Triethoxysilans und Trimethoxysilans der Ölsäure (Abbildung 42) kann man erkennen, dass sich hier die Form ändert. Mit Ethoxyabgangsgruppen bilden sich mizellare Phasen, bei dem äquivalenten Trimethoxysilan handelt es sich jedoch um eine Mischform (einzelne Darstellung des Spektrums siehe Abbildung 43).

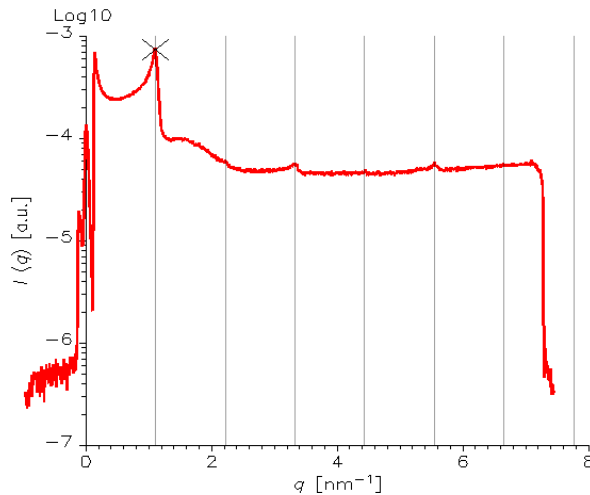


Abbildung 43: SAXS-Spektrum von Öl-APTMS nach 7 Tagen bei pH 1,3. Die eingezeichneten vertikalen Linien zeigen die Positionen der Peaks für eine lamellare Phase an.

Wie in Abbildung 43 gezeigt, lässt sich klar eine lamellare Phase erkennen. Zwischen ersten und zweiten Peak lässt sich ein leichter hügelartiger Peak erkennen. Dieser könnte von einer mizellaren Phase stammen. Dass sich eine lamellare und eine wahrscheinlich mizellare Struktur simultan bilden, kann von der schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit durch das Ersetzen von Ethoxy- durch Methoxygruppen erklärt werden.

Bei den Laurinsäure-Trialkoxysilanen ändert sich die Struktur der Partikeln nicht sehr stark im Vergleich zu der unpolymersierten Form. Es ist erkennbar, dass das Laurinsäure-Trimethoxysilan eine sehr ungeordnete lamellare Phase bildet. Die analoge Triethoxyverbindung konnte, wie im Abschnitt 5.3.5 erläutert, nicht vollständig polymerisiert werden.

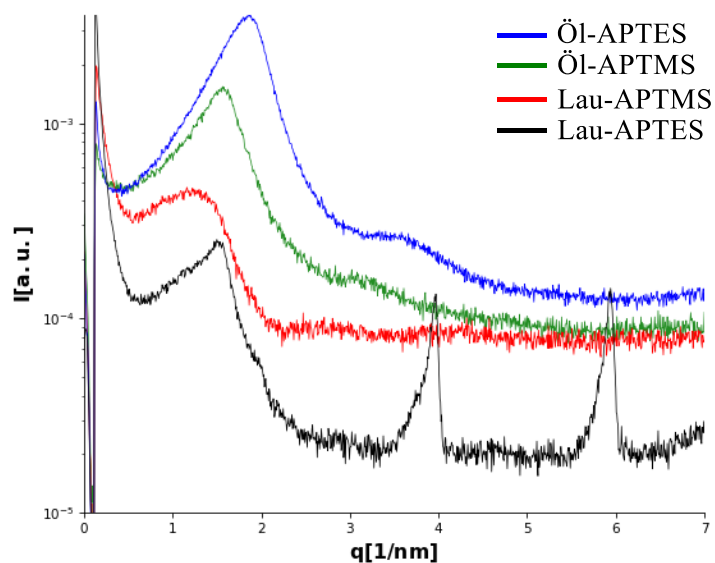


Abbildung 44: Gemessene SAXS-Spektren mit unterschiedlichen Alkoxygruppen nach 7 Tagen bei pH-Wert 11,6. Farbliche Zuordnung der Kurven siehe Tabelle 5. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Tabelle 5: Zuordnung der Kurvenfarben aus Abbildung 44 und die dazugehörigen Partikelformen und -größen.

Alkoxysilan	Kurvenfarbe	Partikelform	Partikeldurchmesser [nm]
ÖI-APTES	Blau	Mizellar	3,36
ÖI-APTMS	Rot	Mizellar	4,10
Lau-APTES	Schwarz	Lamellar	3,17
Lau-APTMS	Grün	Mizellar	4,62

Im Gegensatz zu dem Polymerisationsversuch im Sauren (siehe Abbildung 42 und Tabelle 4) bildeten alle vollständigen Polymerisationen eine mizellare Phase. Bei Verwendung von Ölsäure als organischer Rest fällt auf, dass die mizellare Phase bei den Trimethoxysilanen größere Mizellen bildet. Dies könnte auch mit der geringeren Reaktionszeit zusammenhängen, da durch zu schnelle Kondensation der Alkoxysilan-Bausteine die Organisationszeit zu gering und die Anordnung der Ölsäurereste nicht ideal ist.

Die Struktur des polymerisierten Lau-APTMS zeigte im basischen Milieu ebenfalls eine mizellare Phase, im Sauren war diese noch lamellar. Somit hängt die gebildete Struktur nicht nur von dem organischen Rest und dem pH-Wert während der Polymerisation ab. Wie aus den Daten aus Kapitel 5.3.2, 5.3.5 und diesem hervorgeht, gibt es drei entscheidende Faktoren bzgl. ausgebildeter Struktur. Diese sind der pH-Wert, organischer Rest und die Alkoxygruppe am Alkoxysilan.

Um mehr Einblick in die Morphologie der produzierten Partikeln aus ÖI-APTMS zu erhalten, wurden die Proben mittels AFM untersucht. Bei beiden Proben konnten runde Strukturen erkannt werden. Wie in Abbildung 45 zu sehen ist, scheint die Probe unter sauren Bedingungen nicht vollständig polymerisiert zu sein. Man kann eindeutig runde Strukturen erkennen. Im Gegensatz dazu erkennt man bei den basischen Bedingungen eindeutig den Aufbau von Kugeln auf Kugeln.

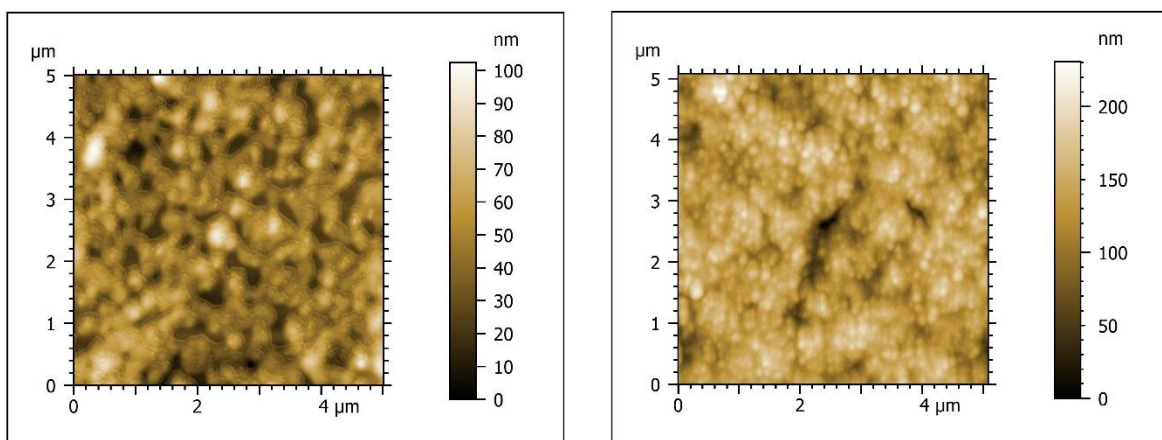


Abbildung 45: AFM-Aufnahmen der Polymerisation-Proben von ÖI-APTMS nach einer Polymerisationszeit von ca. 7 Tagen unter sauren (links) und basischen (rechts) Bedingungen und anschließender Trocknung.

5.3.8 Polymerisation von Trialkoxysilanen als Alkoxysilanlösungen

Da oft die Löslichkeit der Proben ein Problem bei der Polymerisation darstellt, wurden hier zwei Versuche durchgeführt. Bei einem Versuch wurde Öl-APTMS (500 mg) in Methanol (500 mg) gelöst. Diese Lösungen wurden für ca. fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden die Proben mit 5 ml einer wässrigen Salzsäure- bzw. Natriumhydroxid-Lösung versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Weil die niedrige Löslichkeit solcher Verbindungen bei den Polymerisationen von Lau-APTMS große Schwierigkeiten bereitete, wurde das Alkoxysilan zuerst in ätherischer Salzsäure gelöst. Hierfür wurden ca. 100 mg in einem Milliliter der Salzsäure-Lösung ($c = 0,6 \text{ M}$) gelöst und eine Minute bei Raumtemperatur gevortext. Anschließend wurde ein Milliliter dest. Wasser zugegeben und erneut für eine Minute gevortext.

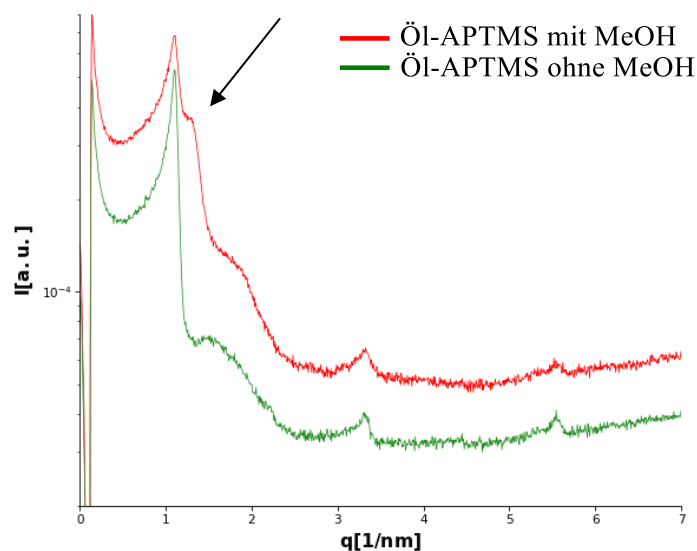


Abbildung 46: SAXS-Spektren von polymerisiertem Öl-APTMS bei pH 1,3 nach 7 Tagen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Wie man gut in Abbildung 46 erkennen kann, liegt bei beiden eine Mischform vor. Ob in Methanol gelöst oder nicht, scheint hier sehr wenig Einfluss zu haben. Alle markanten Peaks sind hier in beiden Spektren zu finden. Die klar erkennbaren Peaks können einer lamellaren Phase ($d = 5,67 \text{ nm}$) zugeordnet werden. Der auffälligste Unterschied liegt hier bei der rechten Schulter des ersten Peaks der roten Kurve. Hier könnte sich die Form der überlagerten Struktur geändert haben. Bei beiden Proben konnte eine Dispersion erzeugt werden.

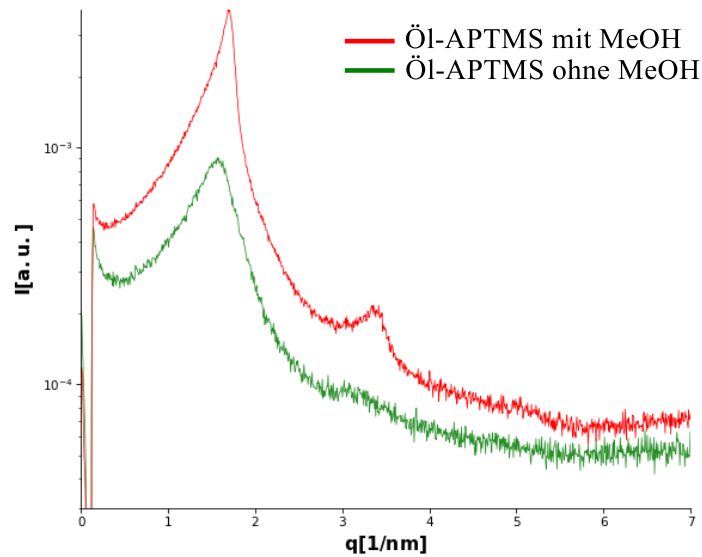


Abbildung 47: SAXS-Spektren von polymerisierten Öl-APTMS bei pH 11,6 nach 7 Tagen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Abbildung 47 zeigt eine Änderung der Partikelform bei Einsatz von Methanol zum Lösen vor der Polymerisation. Bei dem Versuch ohne Methanol konnte eine mizellare Phase mit einer Größe von 4,1 nm, bei Verwendung von Methanol scheint sich eine lamellare Phase mit gleicher Größe auszubilden. Ebenfalls bildete sich, wie bei der Probe ohne zusätzliches Methanol, zuerst eine Dispersion, welche mit der Zeit vollständig erstarrte.

Die Proben von Öl-APTMS in Methanol wurden auch mit DLS analysiert. Es konnten im sauren Milieu nur sehr große Partikeln ($>5 \mu\text{m}$, PDI: 20%) detektiert werden. Auch hier könnte es sich um den Außendurchmesser mehrerer zusammengesetzter Bilayer und möglicher Mizellen handeln. Im Basischen konnte zwar ein Wert von 64,29 nm (PDI: 34%) festgestellt werden, jedoch wurden die Messungen am unteren Bereich des Vertrauensbereich durchgeführt.

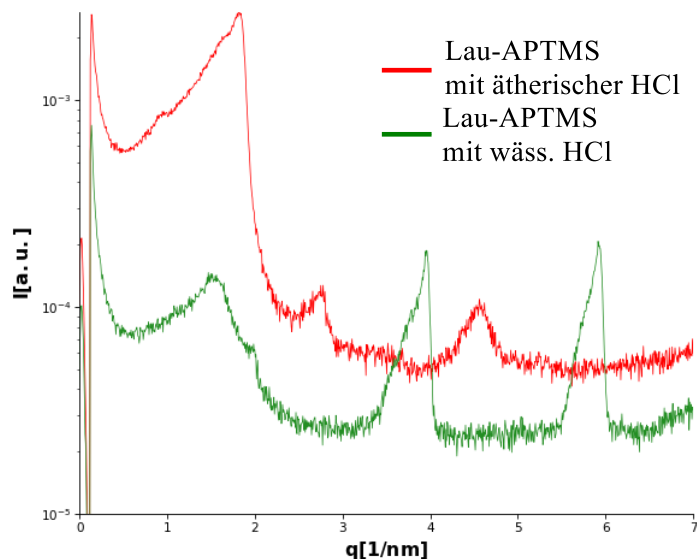


Abbildung 48: SAXS-Spektren von, durch ätherische HCl polymerisierten, Lau-APTES nach 7 Tagen. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Man kann in Abbildung 48 sehr schnell erkennen, dass hier das eingesetzte Alkoxysilan vollständig, durch Einsatz von ätherischer HCl, polymerisiert. In der roten Messkurve sieht man fünf Peaks (siehe Abbildung 49), die einer lamellaren Phase mit Schichtabstand von 6,86 nm zugeordnet werden können.

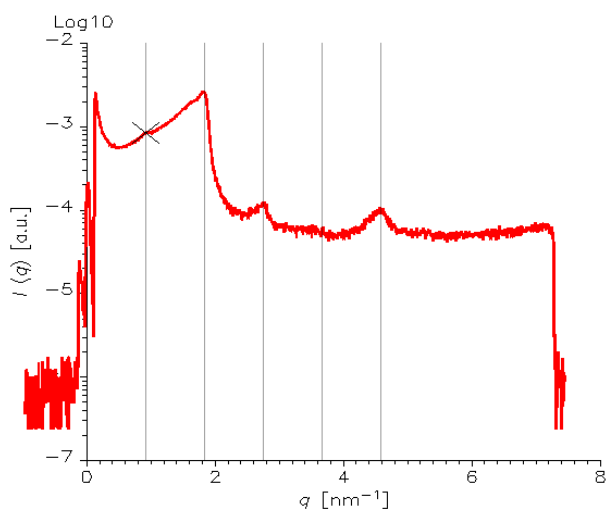


Abbildung 49: SAXS-Spektrum von Lau-APTES polymerisiert mit einer ätherischen HCl. Die eingezeichneten vertikalen Linien zeigen die Positionen der Peaks für eine lamellare Phase an.

Somit konnten, durch Einsatz von ätherischer Salzsäure, Feststoffe von Triethoxysilanen eine bessere Durchmischung bei der Polymerisation erreicht werden. Während durch Einsatz von Säuren oder Basen auf wässriger Basis dies nicht möglich ist. Auch durch optische Betrachtung der Proben konnte diese Theorie bestätigt werden. Bei der Probe mit wässriger Salzsäure sedimentierte das Polymer auf den Glasboden. Die Proben mit ätherischer Salzsäure zeigten jedoch ein anderes Ergebnis. Bei Zugabe des dest. Wasser zu der HCl-Ether-Triethoxysilan-Lösung konnte an der Grenzschicht zwischen Ether und Wasser beobachtet werden wie sich langsam ein weißer Feststoff bildet. Nach längerer

Reaktionszeit wurde die wässrige Phase immer trüber, die ätherische blieb klar und durchsichtig (siehe Abbildung 50).



Abbildung 50: SAXS-Proben von Lau-APTES. Links: in wässriger HCl; Rechts: in ätherischer HCl.

5.3.9 Polymerisation von Trialkoxysilanen mit verschiedenen Additiven

In diesem Abschnitt wurden die Einflüsse durch Zugabe von Stoffen vor dem Start der Polymerisation untersucht. Es wurden Gemische aus *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]lauramid und *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid hergestellt und bei sauren und basischen Bedingungen polymerisiert. Diese Versuche wurden mit Triethoxy- und Trimethoxysilan durchgeführt, jedoch wurde nie ein Triethoxysilan mit einem Trimethoxysilan gemischt. Weiters wurde *N*-[3-(Trialkoxysilyl)propyl]oleamid mit verschiedenen Mengen an Dodecan versetzt und anschließend im basischen und sauren Milieu polymerisiert. Auch dieser Versuch wurde mit dem Triethoxysilan und dem Trimethoxysilan durchgeführt.

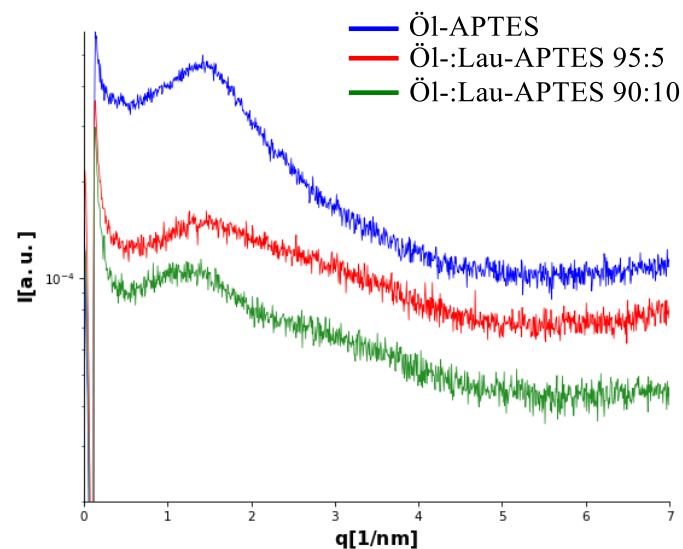


Abbildung 51: SAXS-Spektren der Öl-APTES und Lau-APTES Gemische nach sieben Tagen bei pH 1,3. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, sind die Intensitäten der Gemische sehr gering. Dadurch kann nicht gesagt werden was sich genau in dem Versuch gebildet hat. Da die Durchmischung der beiden Triethoxysilane sehr schwierig ist, könnten hier die Proben eventuell vor dem Polymerisieren nicht ausreichend durchmischt gewesen sein. Dadurch könnten sich dann sehr ungeordnete Strukturen ausbilden, wodurch sich die geringe Signalintensität erklären lässt.

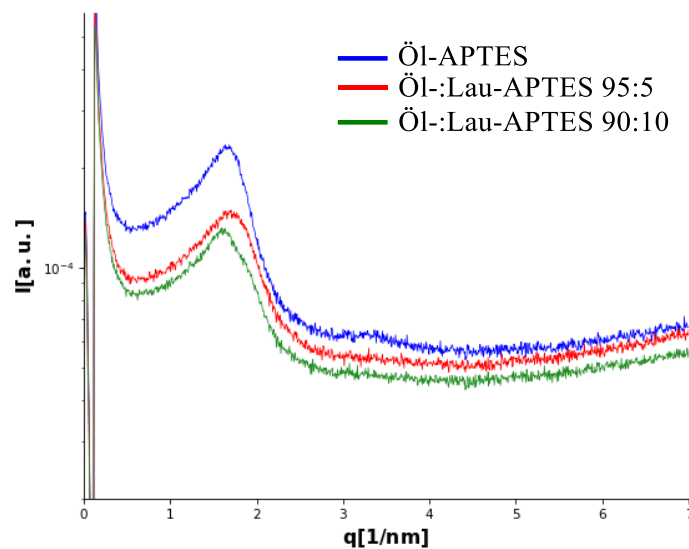


Abbildung 52: SAXS-Spektren der Öl-APTES und Lau-APTES Gemische nach sieben Tagen bei pH 11,6. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Im basischen Milieu änderte sich die Struktur ebenfalls nicht (siehe Abbildung 52), jedoch die Größen. Es bildeten sich bei jeder Probe eine Mizellare Phase aus, jedoch mit unterschiedlichen Größen. Im Gegensatz zu den Erwartungen war die Größenreihenfolge nicht 0% Zusatz, dann 5% und abschließend 10%, sondern bildete das Gemisch 90:10 die Mizellare Phase mit dem größten Durchmesser (3,83 nm). Mizellen mit dem kleinsten Durchmesser lieferte das Gemisch 95:5 (3,61 nm), das reine Ölsäurederivat bildete Mizellen, die zwischen diesen beiden Größen liegt (3,71 nm).

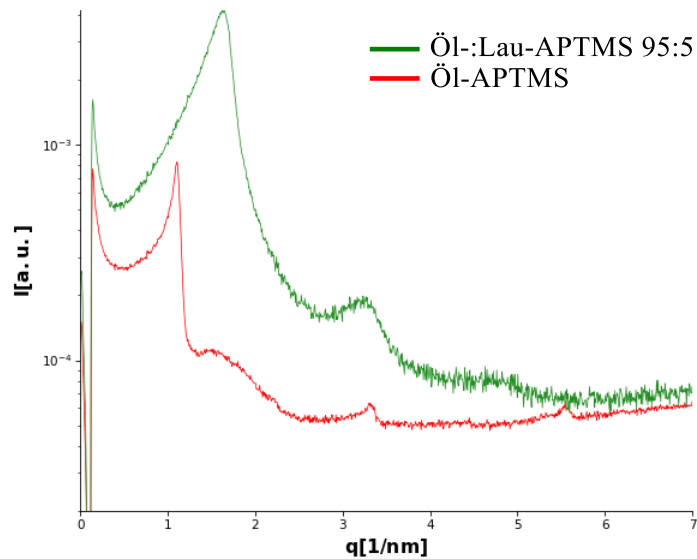


Abbildung 53: SAXS-Spektren der ÖL-APTMS und Lau-APTMS Gemische nach sieben Tagen bei pH 1,3. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

In Abbildung 53 kann man erkennen, dass sich bei dem reinen Ölsäurederivat eine lamellare Phase (5,67 nm), bei dem 5% Gemisch jedoch eine mizellare Phase (3,61 nm) bildete. Vergleicht man jedoch das Ergebnis mit jenem Produkt aus ÖL-APTMS, wie in Tabelle 5 beschrieben, ergibt das Ergebnis für das Gemisch mehr Sinn. Auch sind die Durchmesser bei einer Konzentration von 5% kleiner geworden als das Ergebnis aus Tabelle 5 (4,10 nm).

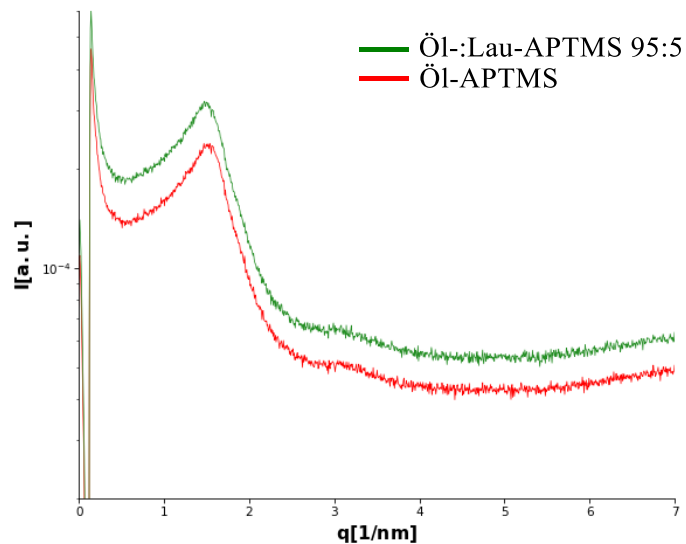


Abbildung 54: SAXS-Spektren der ÖL-APTMS und Lau-APTMS Gemische nach sieben Tagen bei pH 11,6. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Beide Proben zeigen eine mizellare Phase (siehe Abbildung 54). Bei dem Gemisch konnte ein Mizelldurchmesser von 4,17 nm und bei dem reinen Ölsäurederivat eine Größe von 4,10 nm festgestellt werden. Somit zeigt sich bei den Trimethoxysilanen unter basischen Bedingungen der

Trend, dass durch den Zusatz von Lau-APTMS eine größere Struktur gebildet werden kann. Bei der Polymerisation von Öl-APTES mit Lau-APTES (siehe Abbildung 52) war dieser Trend noch umgekehrt.

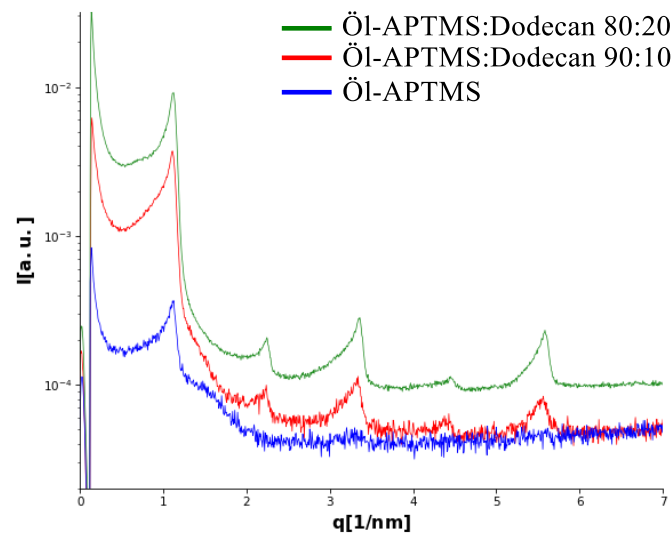


Abbildung 55: SAXS-Spektren der Öl-APTMS -Dodecan-Gemische nach sieben Tagen bei pH 1,3. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Wie Abbildung 55 zeigt, verursacht die unterschiedliche Dodecan Konzentration zueinander keinen Unterschied der Struktur oder Größe (5,67 nm). Als einziger Unterschied kann hier die unterschiedliche Intensität der Peaks bemerkt werden. Bei der Probe ohne Dodecan scheint sich eine Mischstruktur gebildet zu haben, bei welcher der erste Peak der lamellaren Struktur klar erkennbar ist.

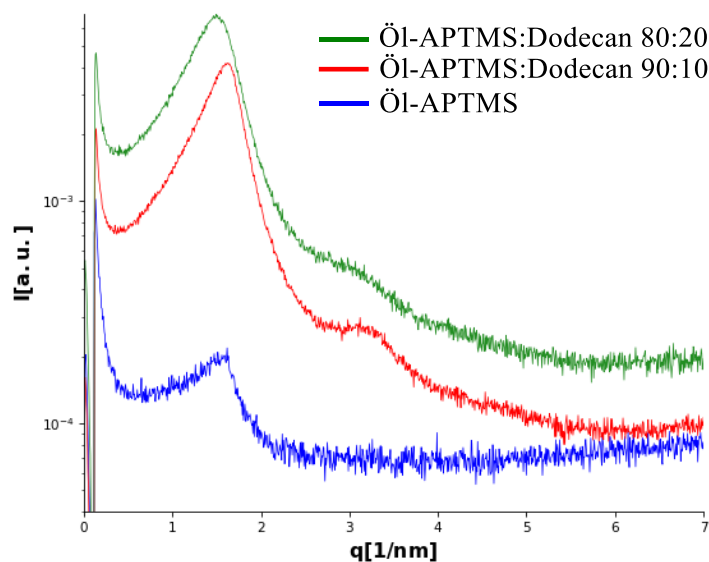


Abbildung 56: SAXS-Spektren der Öl-APTMS -Dodecan-Gemische nach sieben Tagen bei pH 11,6. Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Auch bei diesem Versuch konnte kein Einfluss auf die Struktur festgestellt werden (siehe Abbildung 56), lediglich bei der Größe konnten Unterschiede festgestellt werden. Hier bildeten die Proben ohne

Zusatz und jene mit 10% Dodecan eine mizellare Phase mit einem Durchmesser von 3,86 nm aus. Bei der Probe mit 20% Dodecan konnte ebenfalls eine mizellare Phase, jedoch mit einem Durchmesser von 4,13 nm, detektiert werden. Somit scheint das Dodecan eine Vergrößerung des Mizelldurchmesser zu bewirken. Dieser Effekt kann durch die Einlagerung von Dodecan in die Mizellen begründet werden. Aufgrund des hydrophoben Charakters des Ölsäurerestes und des Dodecans wird sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen die beiden Ketten, Dodecan im Bereich des Ölsäurerests in den Mizellen einbauen.

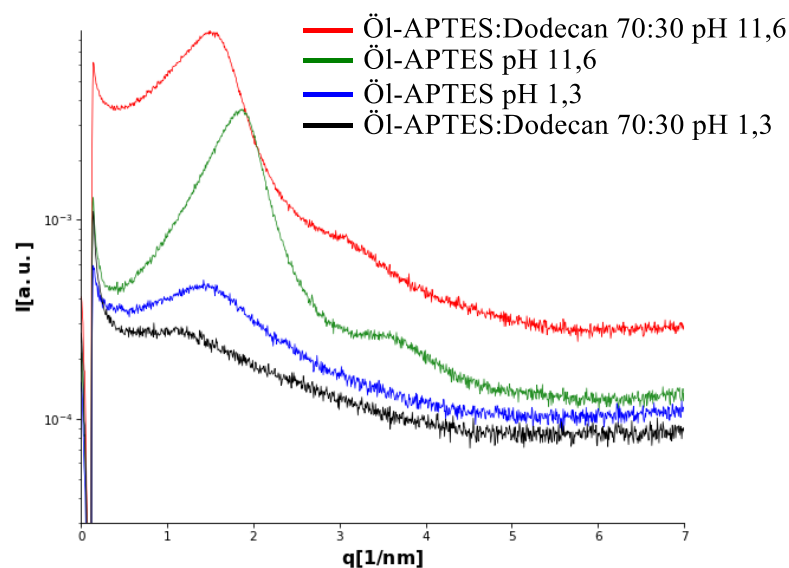


Abbildung 57: SAXS-Spektren der Öl-APTES -Dodecan-Gemische nach sieben Tagen Die angegebenen Intensitäten wurden zur besseren Darstellung skaliert.

Diese Versuche wurden auch mit einem Ölsäure-Trialkoxysilan-Derivat im basischen und sauren durchgeführt (siehe Abbildung 57). Man kann sofort erkennen, dass auch bei Ethoxysilanen die Signalintensität unter sauren Bedingungen sehr schlecht sind. Dies war bei dem analogen Trimethoxysilan-Versuch nicht der Fall. Es könnte erneut der Fall sein, dass sich eine sehr ungeordnete Phase gebildet hat.

Die Proben unter basischen Bedingungen lieferten jedoch bessere Signalintensitäten. Bei beiden Proben konnte eine mizellare Phase festgestellt werden. Erneut zeigte sich nur ein Einfluss auf die Mizellgröße. Auch hier vergrößerte sich der Mizelldurchmesser durch Zugabe des Dodecans von 3,39 auf 4,12 nm. Dieser Effekt zeigte sich auch bereits bei den analogen Trimethoxysilanen im basischen Milieu (siehe Abbildung 56), jedoch nicht so extrem wie bei diesem Versuch. Dies liegt an unterschiedlichen Konzentrationen an Dodecan. Daher muss die Konzentration an Dodecan größer zehn Prozent sein, um einen Effekt auf die Größe der gebildeten Mizellen feststellen zu können. Wenn man die Ergebnisse von Öl-APTMS mit denen von Öl-APTES vergleicht, könnte man annehmen, dass der Mizelldurchmesser mit der Konzentration an Dodecan steigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten die Alkoxysilane, mit Laurinsäure-, Palmitinsäure- und Ölsäureresten an der Amidgruppe, erfolgreich isoliert werden. Einzig *N*-[3-(Triethoxysilyl)-propyl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonamid konnte nicht vom überschüssigen Edukt isoliert werden. Hier könnte eine Anpassung der Reaktionsbedingungen zum gewünschten Erfolg führen. Eine analoge Reaktion⁶⁷ zwischen einem 3-Aminostannan und 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid konnte bereits erfolgreich durchgeführt werden. Bei dieser Reaktion zwischen einem Carbonsäurechlorids der Galactose und 3-Aminopropylstannan kommt der Ionentauscher Amberlyst A-21 zum Einsatz, welcher bereits zur erfolgreich vereinfachten Synthese von DiÖl-AEAPTMS verwendet wurde.

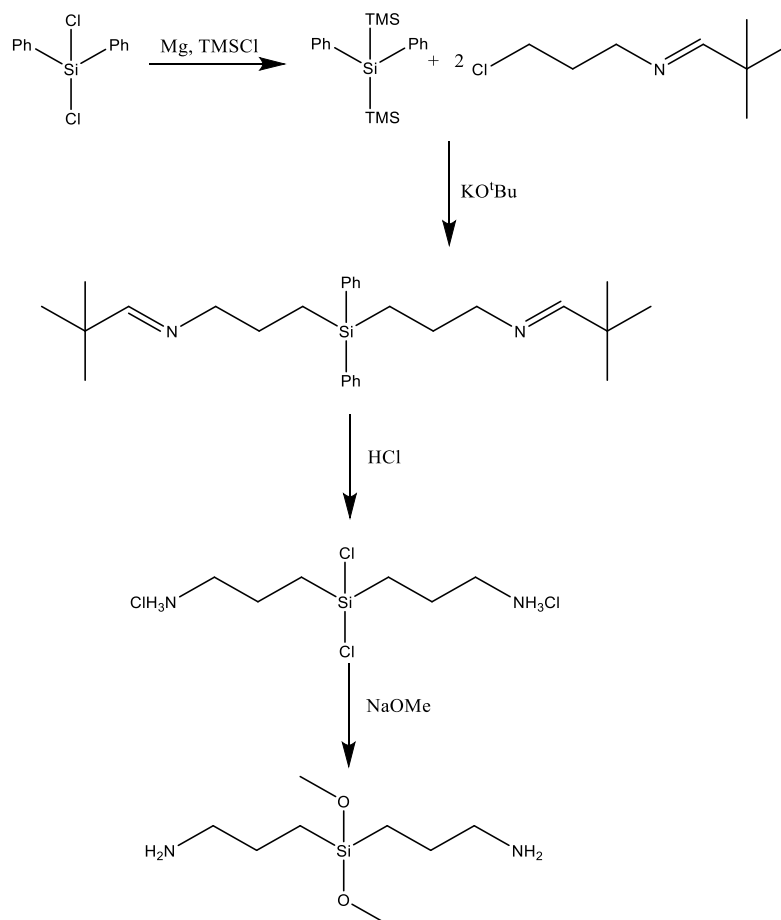
Bei den Dipergiermethoden konnte gezeigt werden, dass eine Rührung für 24 Stunden aufgrund der schlechten Dispergierbarkeit notwendig ist. Bei einer schlechten Verteilung des Monomers in einem wässrigen System vor der Polymerisation könnten sich in dem wässrigen System stark unterschiedliche Alkoxysilan:Wasser-Verhältnisse ausbilden. Dies könnte bei sehr extremen Unterschieden einen Einfluss auf die gebildete Struktur haben. Durch Verwendung eines Vortex konnten nur selten stabile Dispersionen erzeugt werden. Weiters konnte anhand der SAXS-Spektren (Abbildung 29) gezeigt werden, dass der Energieeintrag von Ultraschall in das Trialkoxysilan-Salzsäurelösung-System zu einer Vergrößerung der Strukturparameter führt.

Bei den Untersuchungen der Einflussfaktoren konnten einige Trends der Einflussfaktoren entdeckt werden. So zeigte sich, dass die Größe der gebildeten Strukturen einem Tag nach Start der Polymerisation eine kaum mit dem SAXS detektierbare Veränderung aufweist. Änderungen des pH-Wertes zeigten bei extrem sauren Bedingungen ($\text{pH} < 1$) eine so schnelle Reaktion, dass sich trotz Ölsäurerest lamellare Strukturen bilden können. Hingegen im basischen Milieu jedoch eine langsamere Polymerisation abläuft, bei welcher ausreichend Zeit für die Orientierungsphase der Trialkoxy-Monomere vorhanden ist.

Veränderungen der Struktur der Moleküle, wie etwa der Unterschied zwischen Triethoxy- und Trimethoxysilanen sowie verschiedene organische Reste an der Amidgruppe zeigen eindeutige Einflüsse auf die gebildeten Strukturen. So konnte mit Trimethoxysilanen viel häufiger Dispersionen erzeugt werden als mit den Triethoxysilanen. Selbst bei Verwendung von gesättigten Fettsäuren an den Amidgruppen der Trimethoxysilanen konnte eine mizellare Struktur erhalten werden. Bei den Triethoxysilanen konnte wiederum gezeigt werden, dass gesättigte aliphatische Reste an der Amidgruppe zur Bildung von lamellaren Strukturen führt. Bei Verwendung eines ungesättigten Rests,

wie jener in einer Ölsäure, konnten jedoch Mizellare Strukturen festgestellt werden. Somit hat die Doppelbindung des Ölsäurerests bereits einen Einfluss auf die Grenzflächenkrümmung der Monomere.

Interessant war die Untersuchung mit DiÖl-AEAPTMS. Hier konnte unter basischen Bedingungen eine hexagonale Phase festgestellt werden. Da die Struktur, ausgehend von einem 3-Aminopropyltrialkoxysilan, nur geringfügig erweitert wurde und bereits große Einflüsse auf die Struktur zeigte, wäre es ein interessantes Gebiet die Säurechloride mit einem Bis(3-Aminopropyl)dialkoxysilan umzusetzen und diese Verbindungen zu polymerisieren. Solche Dialkoxysilane sind jedoch nicht kommerziell erhältlich und müssten zuerst synthetisiert werden.



Schema 16: Getestete Syntheseroute zur Synthese eines Bis(3-Aminopropyl)dimethoxysilans

Es konnte das Bis(trimethylsilyl)diphenylsilan erfolgreich synthetisiert werden. Jedoch lassen die NMR-Spektren der Folgereaktion vermuten, dass das durch Entfernen der zweiten TMS-Gruppe gebildete Silizumanion mit der Doppelbindung des Imins reagieren kann und somit auf diesen Weg nicht das gewünschte Intermediat synthetisiert werden kann. Weitere Möglichkeiten zur Herstellung wären Hydrosilylierungen eines Allylamins oder die Hydroaminierung eines Allylsilans.

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien und allgemeine Arbeitsmethoden

Alle feuchtigkeits- und luftsensiblen Reaktionen wurden mittels Schlenk-Technik unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Bei Ausnahmen wurde dies in der Durchführung angegeben. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet. Der Stickstoff wurde mittels Molekularsieb 4 Å und P₅O₁₀ (mit Feuchtigkeitsindikator Sicapent® von Merck) getrocknet um mögliche Spuren von Wasser zu entfernen. Es wurden nur getrocknete Lösungsmittel verwendet. Entweder wurden diese vom Innovative Technology® Lösungsmittelrocknungssystem direkt verwendet (Pentan, THF, Diethylether) oder selbst getrocknet und über einem Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (DCM wurde über CaH₂ destilliert). Das verwendete CDCl₃ wurde über P₅O₁₀ destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. NEt₃ wurde über KOH refluxiert, anschließend destilliert und unter Schutzgasatmosphäre über einem Molekularsieb 4 Å gelagert. Für alle Versuche, bei denen Wasser verwendet wurde, wurde deionisiertes Wasser verwendet. Alle verwendeten Chlor- und Alkoxysilane wurden vor der Synthese destilliert und unter Schutzgas gelagert. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung mit handelsüblicher Qualität verwendet. Die Schmelzpunktbestimmung wurde mittels einem STUART SCIENTIFIC SMP 10 bestimmt.

Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Reinheit

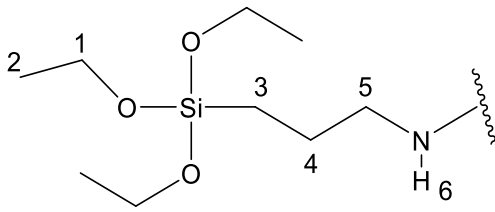
Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Aceton	Brenntag	>99
Amberlyst® A-21, ion-exchange resin	Acros Organics	
<i>N</i> -(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan	Evonik	>99
3-Aminopropyltriethoxysilan	TCI	98
3-Aminopropyltrimethoxysilan	Alfa Aesar	>99
Benzoylchlorid	Sigma-Aldrich	99
Chloroform D	Eurisotop	99,8
Dichlordiphenylsilan	Fluka	>98,0
Dichlormethan	VWR Chemicals	>99
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	Sigma-Aldrich	99
Diethylether	Acros Organics	>99
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Drogerie Plomer	>99
Dodecan	Merck	>99
D-Galactose	Fisher BioReagents	>98,0
Kaliumhydroxid	VWR Chemicals	86,7
Kaliumpermanganat	Honeywell	≥99,0

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Laurinsäure	SAFC Supply Solutions	≥98,0
Magnesium	ABCR	≥99,0
Natriumhydrocarbonat	ABCR	99
Natriumhydroxid	VWR Chemicals	98,8
Natriumsulfat	Roth	≥99
Ölsäure	TCI	>99,0
Ölsäurechlorid	Sigma-Aldrich	≥89
Oxalylchlorid	Acros Organics	98
Palmitinsäurechlorid	TCI	>97,0
Pentan	Roth	95
Salzsäure	VWR Chemicals	37
Schwefelsäure	Brenntag	96
Tetrabutylammoniumbromid	TCI	>98,0
Tetrahydrofuran	VWR Chemicals	>99
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin	Sigma-Aldrich	99
Triethylamin	Roth	99,5
Trimethylsilylchlorid	Acros Organics	98
Toluol	VWR Chemicals	>99
Wasserstoffperoxid	Roth	30

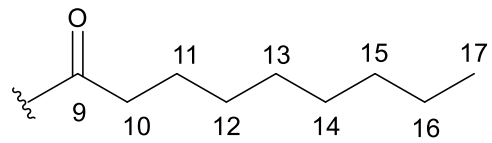
7.2 NMR-Spektroskopie

^1H (300,22 MHz), ^{13}C (75,50 MHz) und ^{29}Si -DEPT (69,63 MHz) NMR-Spektren wurden mit einem Mercury 300 MHz Spektrometer von Varian bei 25°C gemessen. Die chemische Verschiebung der Peaks sind in parts per million (ppm,) bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$ ppm), angegeben. Die ^{29}Si -DEPT-Messungen wurden mit einer eingestellten 2J -Kopplungskonstante von 6,5 Hz und einer Multiplizität von 0,5 (bezogen auf den 3-Amino-Propyl-Rest von APTES) durchgeführt.

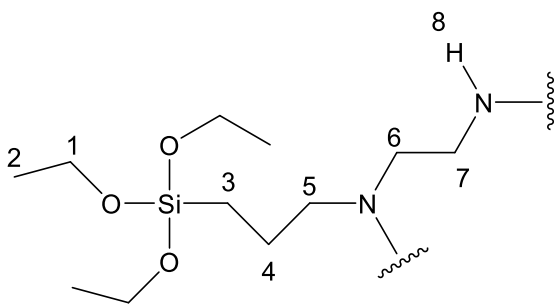
Silan-Gruppe mit einem Alkylrest



Alkylgruppen (Kette fortlaufend nummeriert)



Silan-Gruppe mit zwei Alkylrest



Galactose-Gruppe

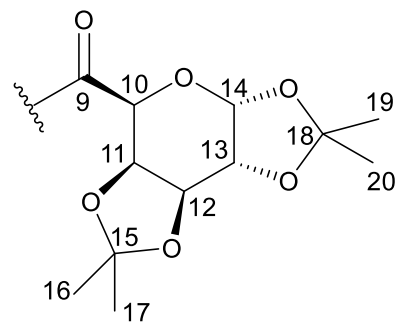


Abbildung 58: Nummerierung der Atome und korrespondierende Signale im NMR der hergestellten Verbindungen

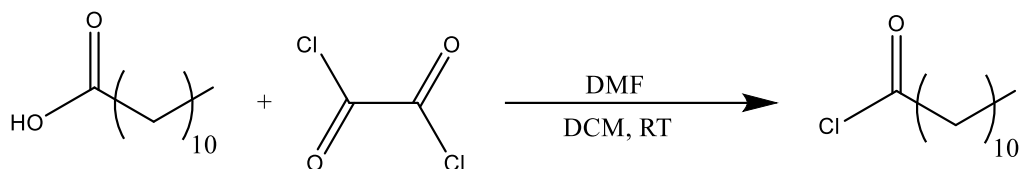
7.3 SAXS-Messung

Alle SAXS-Messungen wurden an einem SAXSess von Anton Paar durchgeführt. Zu den Messungen wurde eine Spannung von 40 kV und ein Strom von 50 mA verwendet. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Cu-Anode (K_{α} , 0,154 nm) verwendet. Während der Messung wurden die Proben auf 25°C temperiert. Zur Messung fester Polymerpartikeln wurde eine Pastenzelle als Probenhalter verwendet, alle Dispersionen wurden in einem Kapillarprobenhalter gemessen. Bei Verwendung einer Pastenzelle wurde eine Belichtungsdauer von zehn sec und zehn Wiederholungsmessungen durchgeführt. Bei Verwendung einer Kapillare wurde ebenfalls eine Belichtungsdauer von zehn sec verwendet, jedoch wurden 180 Wiederholungsmessungen durchgeführt.

7.4 Synthese

7.4.1 Literaturbekannte Verbindungen

7.4.1.1 Herstellung Laurinsäurechlorid



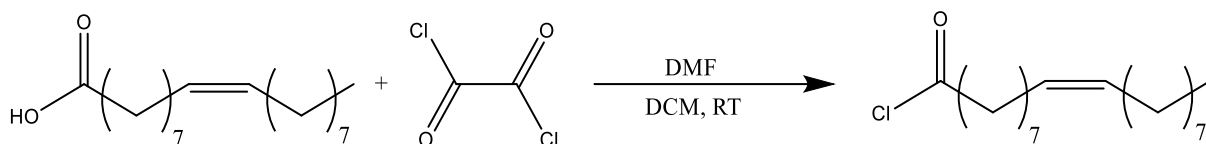
Schema 17: Reaktionsgleichung zur Synthese von Laurinsäurechlorid

Diese Reaktionen wurden, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt. In einem Schlenkcolben wurden 5 g (25 mmol, 1,0 eq) Laurinsäure in 20 ml DCM aufgelöst. Der Lösung wurden ein paar Tropfen DMF zugegeben. Unter Rühren wurden mittels einem Tropftrichter langsam 2,6 ml (30 mmol, 1,2 eq) Oxalylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine farblose Flüssigkeit mit abgesetztem Feststoff zurück. Das Gemisch wurde mittels Filtrieren getrennt, die farblose Flüssigkeit ist das Produkt (4,2 g, 77%).⁵⁶

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2,85 (t, 2H, **10**); 1,68 (p, 2H, **11**); 1,4-1,15 (16H, **12-19**); 0,86 (t, 3H, **20**) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ : 173,48 (1C, **9**); 47,13 (1C, **10**); 32,02 (1C, **18**); 29,69 (1C, **14**); 29,66 (1C, **16**); 29,45 (2C, **13 & 17**); 29,19 (1C, **15**); 28,52 (1C, **12**); 25,13 (1C, **11**); 22,78 (1C, **19**); 14,11 (1C, **20**) ppm.

7.4.1.2 Herstellung Ölsäurechlorid



Schema 18: Reaktionsgleichung zur Synthese von Ölsäurechlorid

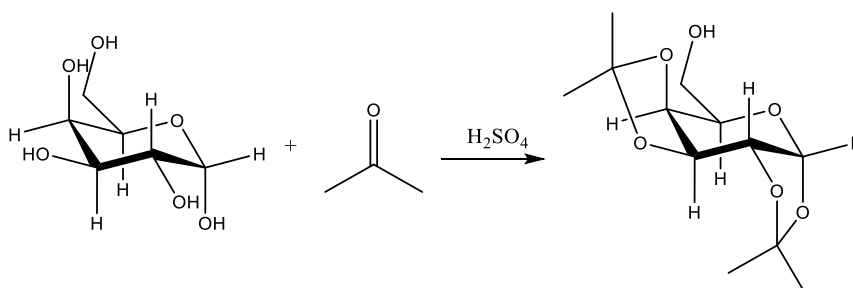
Diese Reaktionen wurden, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt. In einem Schlenkcolben wurden 3 g (11 mmol, 1,0 eq) Ölsäure in 15 ml DCM aufgelöst. Der Lösung wurde ein Tropfen DMF zugegeben. Unter Rühren wurden mittels eines Tropftrichters langsam 6,4 ml (13 mmol, 1,2 eq) einer 2,0 M Oxalylchloridlösung in DCM zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h gerührt. Nach Abziehen

des Lösungsmittels blieb eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Nach Vakuumdestillation erhielt man eine farblose, ölige Flüssigkeit (2,69 g, 84%).⁵⁶

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 5,34 (m, 2H, **17** & **18**); 2,87 (t, 2H, **10**); 2,01 (q, 4H, **16** & **19**); 1,70 (p, 2H, **11**); 1,31-1,27 (m, 20H, **12-15** & **20-25**); 0,88 (t, 3H, **26**) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ: 173,52 (1C, **9**); 130,17 (1C, **17**); 129,67 (1C, **18**); 47,18 (1C, **10**); 32,04 (1C, **24**); 29,89 -28,52 (8C, **12-15**, **20-23**); 27,34 (1C, **19**); 27,22 (1C, **16**); 25,16 (1C, **11**); 22,81 (1C, **25**); 14,20 (1C, **26**) ppm.

7.4.1.3 Herstellung 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-α-D-galactopyranose



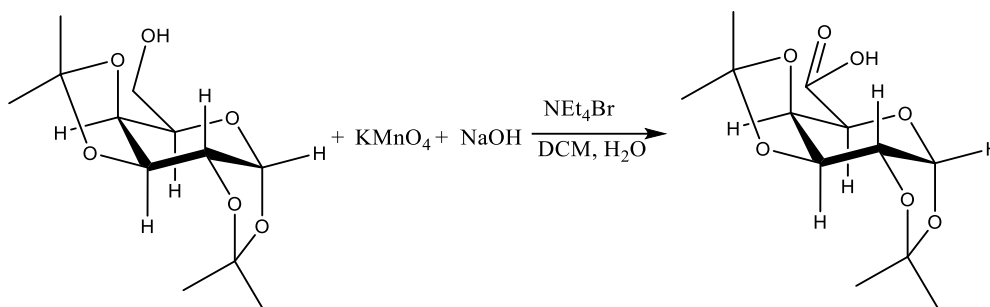
Schema 19: Schützen der sek. Hydroxy-Gruppen von D-Galactose

25g D-(+)-Galactose werden in 1 l Aceton suspendiert und mit 10 ml H₂SO₄ konz. versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Neutralisation werden 150 g NaHCO₃ zugesetzt und für 30 min gerührt. Die Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird im Ölvakuum (ca. 0,1 mbar) destilliert.⁶⁴ Ausbeute: 33 g (93%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 5,45 (d, 1H, $J_{1,2} = 5,0$ Hz, **14**); 4,51 (dd, 1H, $J_{3,4} = 8,1$ Hz, **12**); 4,23 (dd, 1H, $J_{2,3} = 2,4$ Hz, **13**); 4,18 (dd, 1H, $J_{4,5} = 1,8$ Hz, **11**); 3,76 (m, 1H, **10**); 3,63 (m, 2H, **9**); 2,76 (d, 1H, OH); 1,43 (s, 3H, Methyl); 1,35 (s, 3H, Methyl); 1,23 (s, 6H, Methyl) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ: 109,1 & 108,4 (C(CH₃)₂); 96,0 (**14**); 71,1 (**11**); 70,5 (**12**); 70,3 (**13**); 68,1 (**10**); 61,7 (**9**); 25,8, 25,7, 24,7, 24,1 (Methyl) ppm.

7.4.1.4 Herstellung 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäure



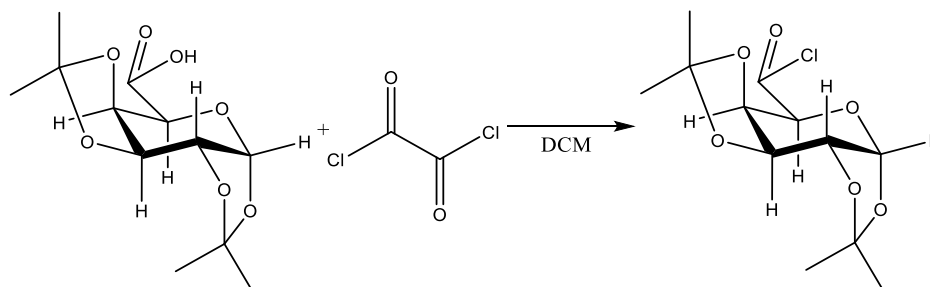
Schema 20: Oxidation der prim. OH-Gruppe

13 g 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranose werden in 200 ml DCM gelöst und mit 83 ml einer 2 N NaOH-Lösung und 1,4 g Tetrabutylammoniumbromid gerührt. Eine Kaliumpermanganat-Lösung bestehend aus 32 g Kaliumpermanganat in 500 ml Wasser wird über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur für weitere 3 h gerührt. Mittels NMR wurde der Reaktionsfortschritt überprüft. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges KMnO_4 mit 30%iger H_2O_2 vernichtet. Gebildeter Feststoff wird abfiltriert und die Reaktionslösung dreimal mit DCM extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend einrotiert.⁶⁴ Ausbeute: 10,14 g (74%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5,52 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4,9 Hz, **14**); 4,68 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7,8 Hz, **12**); 4,56 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 2,2 Hz, **11**); 4,41 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2,6 Hz, **13**); 3,76 (m, 1H, **10**); 1,36 (s, 3H, Methyl); 1,25 (s, 3H, Methyl); 1,20 (s, 6H, Methyl) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz) δ : 171,6 (**9**); 110,6 & 110,3 (**15** & **18**); 95,9 (**14**); 71,5 (**11**); 70,2 (**12**); 69,8 (**13**); 68,0 (**10**); 24,9, 24,8, 23,9, 23,5 (**16**, **17**, **19**, **20**) ppm.

7.4.1.5 Herstellung 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid



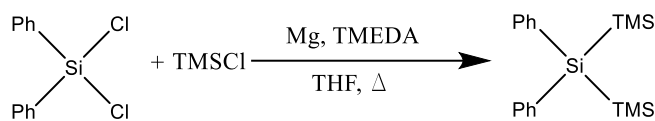
Schema 21: Chlorierung der Carbonsäuregruppe

1 g 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäure werden in 50 ml DCM gelöst und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Unter Rühren werden ca. 2,1 ml einer 2 M Oxalylchlorid (in DCM)-Lösung zugetropft. Etwa 80 min nach Zugabe wurde der Reaktionsfortschritt mittels NMR kontrolliert. Bei vollständigem Umsatz wurde zum Aufarbeiten Vakuum angelegt, bei unvollständigem erneut Oxalylchlorid-Lösung zugegeben. NMR-Messungen nach dem Vakuum zeigten, dass das Produkt bereits sauber vorliegt.⁶⁴ Ausbeute: 0,92 g (86%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 5,60 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4,9 Hz, **14**); 4,78-4,67 (m, 2H, **12** & **11**); 4,61 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 1,8 Hz, **10**); 4,38 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2,6 Hz, **13**); 1,51 (s, 3H, Methyl); 1,42 (s, 3H, Methyl); 1,33 & 1,31 (s, 6H, Methyl) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ : 168,7 (**9**); 110,8 & 109,4 (**15** & **18**); 96,6 (**14**); 76,1 (**11**); 71,5 (**12**); 71,0 (**13**); 70,1 (**10**); 25,9, 25,7, 24,6 (**16**, **17**, **19**, **20**) ppm.

7.4.1.6 Herstellung 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyltrisilan



Schema 22: Reaktionsgleichung zur Synthese des Trisilans

291,75 g Dichlordiphenyl wurden in 1 Liter THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 62 g Mg, 306 ml TMSCl und 50 ml TMEDA gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 12 Tage am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit einer 10%igen Schwefelsäurelösung und Pentan ausgeschüttelt. Beim Extrahieren entstandene Polymer-Nebenprodukte wurden abfiltriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde über Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abgetrennt. Die erhaltene Substanz wurde im Ölvakuum (ca. 0,1 mbar) destilliert. Man erhält eine klare, farblose Flüssigkeit.⁶⁸ Ausbeute: 163 g (43%).

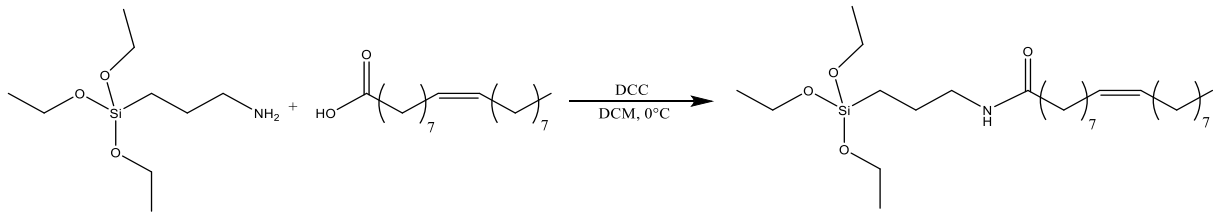
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 7,48-7,40 (m, 4H, *o*-Ph); 7,32-7,30 (m, 6H, *m/p*-Ph); 0,18 (s, 18H, SiCH₃) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ : 133,44 (2C, *i*-Ph); 132,12 (4C, *o*-Ph); 130,05 (2C, *p*-Ph); 129,49 (4C, *m*-Ph); 2,69 (6C, SiCH₃) ppm.

²⁹Si NMR (CDCl₃, 69,63 MHz) δ : -16,07 (TMS); -39,09 (Ph₂Si) ppm.

7.4.2 Neusynthetisierte Verbindungen

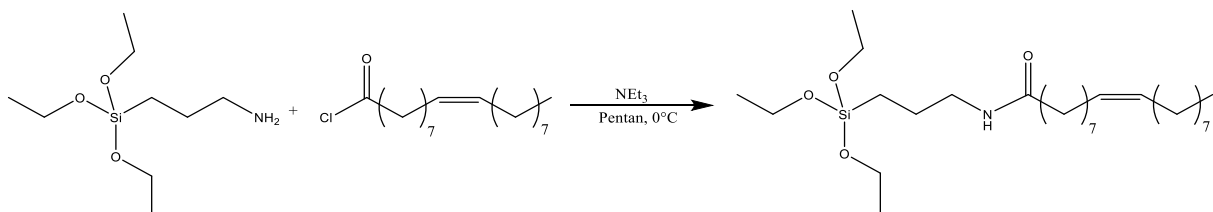
7.4.2.1 Herstellung *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]oleamid aus Ölsäure



Schema 23: Reaktionsgleichung zur Synthese von Öl-APTES

Es wurden 4,79 g (17 mmol, 1 eq) der Ölsäure in 60 ml DCM in einem Schlenkkolben gelöst. Zu dieser Lösung wurde 4,2 g (20 mmol, 1,2 eq) fein verriebenes DCC gegeben und für 30 min bei 0°C gerührt. Zu der gekühlten Lösung wurde 4 ml (17 mmol, 1 eq) 3-Aminopropyltriethoxysilan zugegeben und anschließend das Eisbad entfernt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h gerührt. Das entstandene DCU wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel abgesaugt. Zu der zurückgebliebenen Substanz wurden 20 ml Pentan gegeben und für eine Stunde bei -30°C gelagert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgeschieden. Zum Abtrennen des überschüssigen 3-Aminopropyltriethoxysilan wurde ein Unterdruck von ca. 0,005 mbar angelegt. Man erhält ein Gemisch aus der eingesetzten Ölsäure, dem Produkt Öl-APTES und DCU.

7.4.2.2 Herstellung *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]oleamid aus Ölsäurechlorid



Schema 24: Reaktionsgleichung zur Synthese von Öl-APTES

Es wurden 4 ml (12 mmol, 1 eq) des Ölsäurechlorids in 30 ml Pentan in einem Schlenkkolben gelöst. Die Lösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und während der ganzen Reaktionszeit gerührt. Anschließend wurden 2 ml (14 mmol 1,2 eq) Triethylamin zugegeben. Das 3-Aminopropyltriethoxysilan (6 ml, 24 mmol, 2 eq) wurde in 20 ml Pentan gelöst und langsam mittels Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel abgesaugt. Zum

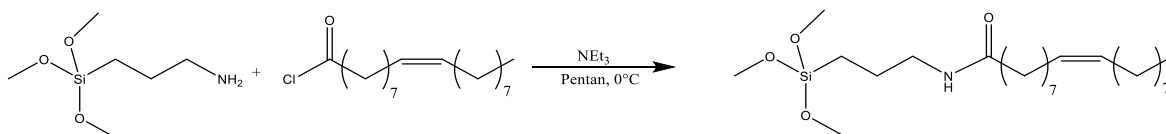
Abtrennen des überschüssigen 3-Aminopropyltriethoxysilan wurde ein Unterdruck von ca. 0,005 mbar angelegt. Man erhält eine leicht hellbräunliche ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 5,18 g (89%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5,83 (t, 1H, **6**); 5,29 (m, 2H, **17** & **18**); 3,77 (q, 6H, **1**); 3,20 (q, 2H, **5**); 2,10 (t, 2H, **10**); 1,96 (q, 4H, **16** & **19**); 1,58 (p, 4H, **4** & **11**); 1,31-1,14 (29H, **2**, **12-15**, **20-25**); 0,84 (t, 3H, **26**); 0,59 (t, 2H, **3**) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz) δ : 173,07 (1C, **9**); 130,0 (1C, **17**); 129,78 (1C, **18**); 58,49 (3C, **1**); 41,80 (1C, **5**); 36,96 (1C, **10**); 31,95 (1C, **24**); 29,81-29,21 (8C, **12-15**, **20-23**); 27,25 (2C, **16** & **19**); 25,9 (1C, **11**); 22,98 (1C, **4**); 22,72 (1C, **25**); 18,34 (3C, **2**); 14,14 (1C, **26**); 7,82 (1C, **3**) ppm.

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , 69,63 MHz) δ : -45,70 ppm.

7.4.2.3 Herstellung *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]oleamid



Schema 25: Reaktionsgleichung zur Synthese von Öl-APTMS

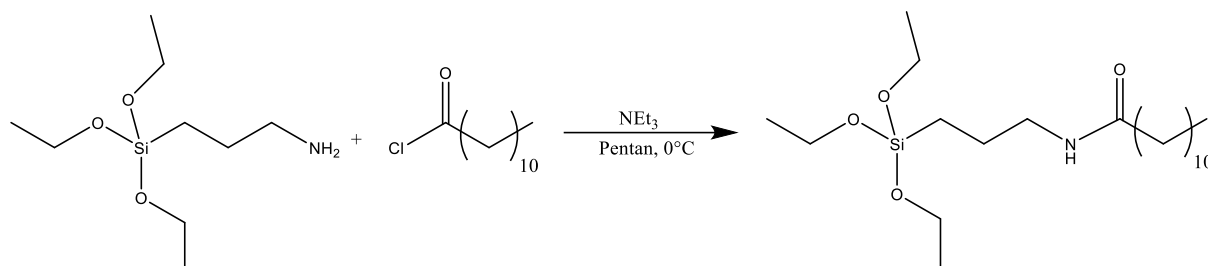
Es wurden 4,3 g (14 mmol, 1 eq) des Ölsäurechlorids in 30 ml Pentan in einem Schlenkkolben gelöst. Die Lösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und während der ganzen Reaktionszeit gerührt. Anschließend wurden 2 ml (14 mmol 1 eq) Triethylamin zugegeben. Das 3-Aminopropyltrimethoxysilan (5 ml, 28 mmol, 2 eq) wurde in 15 ml Pentan gelöst und langsam mittels Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel abgesaugt. Zum Abtrennen des überschüssigen 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurde ein Unterdruck von ca. 0,005 mbar angelegt. Man erhält eine leicht hellbräunliche ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 5,77 g (90%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5,93 (t, 1H, **6**); 5,27 (m, 2H, **17** & **18**); 3,50 (s, 9H, **1**); 3,17 (q, 2H, **5**); 2,09 (t, 2H, **10**); 1,94 (q, 4H, **16** & **19**); 1,55 (p, 4H, **4** & **11**); 1,24-1,20 (20H, **12-15**, **20-25**); 0,81 (t, 3H, **26**); 0,58 (t, 2H, **3**) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz) δ : 173,10 (1C, **9**); 129,95 (1C, **17**); 129,72 (1C, **18**); 50,55 (3C, **1**); 41,76 (1C, **5**); 36,84 (1C, **10**); 31,90 (1C, **24**); 29,76-29,16 (8C, **12-15**, **20-23**); 27,20 (2C, **16** & **19**); 25,85 (1C, **11**); 22,80 (1C, **4**); 22,68 (1C, **25**); 14,09 (1C, **26**); 6,50 (1C, **3**) ppm.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 69,63 MHz) δ : -42,32 ppm.

7.4.2.4 Herstellung *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]lauramid



Schema 26: Reaktionsgleichung zur Synthese von Lau-APTES

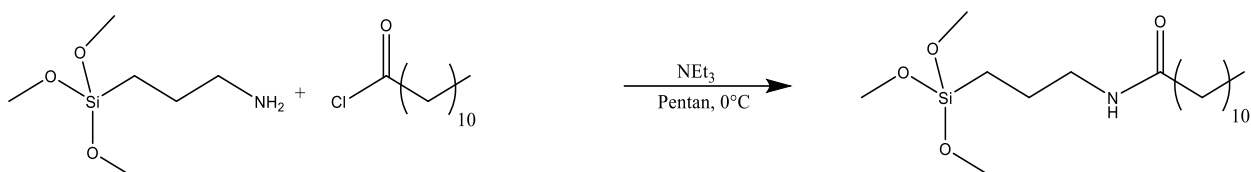
4,2 g (19 mmol, 1,0 eq) Laurinsäurechlorid wurden in einem Schlenkcolben in 30 ml Pentan gelöst und mit 3,2 ml (23 mmol, 1,2 eq) Triethylamin versetzt. Durch ein Eisbad wurde die Lösung auf 0°C gekühlt. Mittels eines Tropftrichters wurde eine Lösung von 9 ml (38 mmol, 2,0 eq) 3-Aminopropyltriethoxysilan in 30 ml Pentan langsam zu der gerührten Laurinsäurechlorid-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel mittels Vakuum abgedampft. Das weiße Rohprodukt wurde im Schlenk zu einem feinem Pulver zerrieben. Durch ein angelegtes Vakuum von ca. 0,005 mbar wurden die letzten Spuren des APTES abgetrennt. Schmelzpunkt: 52°C. Ausbeute: 6,7 g (86%).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5,80 (t, 1H, **6**); 3,79 (q, 6H, **1**); 3,21 (q, 2H, **5**) 2,12 (t, 2H, **10**); 1,59 (p, 4H, **4** & **11**); 1,28-1,17 (24H, **2**, **12-19**); 0,85 (t, 3H, **20**); 0,60 (t, 2H, **3**) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75,5 MHz) δ : 173,13 (1C, **9**); 58,49 (3C, **1**); 41,80 (1C, **5**); 36,98 (1C, **10**); 31,96 (1C, **18**); 29,67-29,42 (6C, **12-17**); 25,3 (1C, **11**); 22,97 (1C, **4**); 22,73 (1C, **19**); 18,34 (3C, **2**); 14,16 (1C, **20**); 7,80 (1C, **3**) ppm.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 69,63 MHz) δ : -45,61 ppm.

7.4.2.5 Herstellung *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]lauramid



Schema 27: Reaktionsgleichung zur Synthese von Lau-APTMS

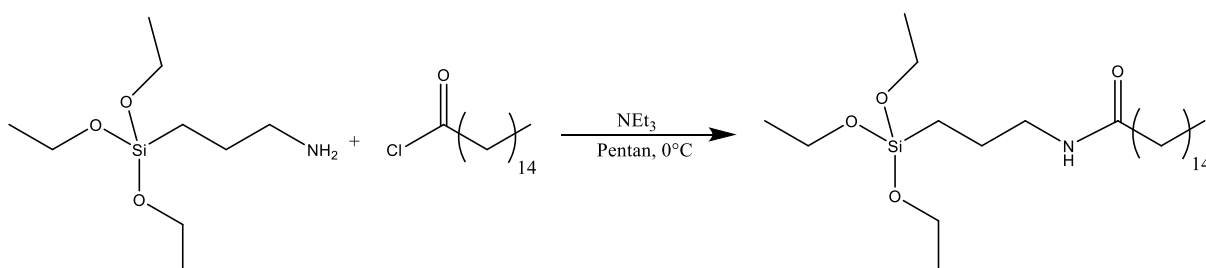
Es wurden 3,52 g (16 mmol, 1 eq) des Laurinsäurechlorids in 40 ml Pentan in einem Schlenkcolben gelöst. Die Lösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und während der ganzen Reaktionszeit gerührt. Anschließend wurden 2,7 ml (19 mmol 1,2 eq) von Triethylamin zugegeben. Das 3-Aminopropyltrimethoxysilan (5,9 ml, 33 mmol, 2 eq) wurde in 15 ml Pentan gelöst und langsam mittels Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel abgesaugt. Man erhält einen weißen Feststoff. Schmelzpunkt: 51°C. Ausbeute: 5,2 g (89%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 5,73 (t, 1H, **6**); 3,55 (s, 9H, **1**); 3,22 (q, 2H, **5**); 2,12 (t, 2H, **10**); 1,60 (p, 4H, **4 & 11**); 1,30-1,18 (18H, **12-19**); 0,85 (t, 3H, **20**); 0,60 (t, 2H, **3**) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ: 173,22 (1C, **9**); 50,69 (3C, **1**); 41,83 (1C, **5**); 37,04 (1C, **10**); 32,01 (1C, **18**); 29,72-29,46 (6C, **12-17**); 25,94 (1C, **11**); 22,88 (1C, **4**); 22,79 (1C, **19**); 14,21 (1C, **20**); 6,58 (1C, **3**) ppm.

²⁹Si NMR (CDCl₃, 69,63 MHz) δ: -42,27 ppm.

7.4.2.6 Herstellung *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]palmitamid



Schema 28: Reaktionsgleichung zur Synthese von Palm-APTES

3,8 ml (13 mmol, 1,0 eq) Palmitinsäurechlorid wurden in einem Schlenkcolben in 20 ml Pentan gelöst und mit 2,1 ml (15 mmol, 1,2 eq) Triethylamin versetzt. Durch ein Eisbad wurde die Lösung auf 0°C gekühlt. Mittels eines Tropftrichters wurde eine Lösung von 6 ml (26 mmol, 2,0 eq) 3-Aminopropyltriethoxysilan in 20 ml Pentan langsam zu der gerührten Palmitinsäurechlorid-Lösung

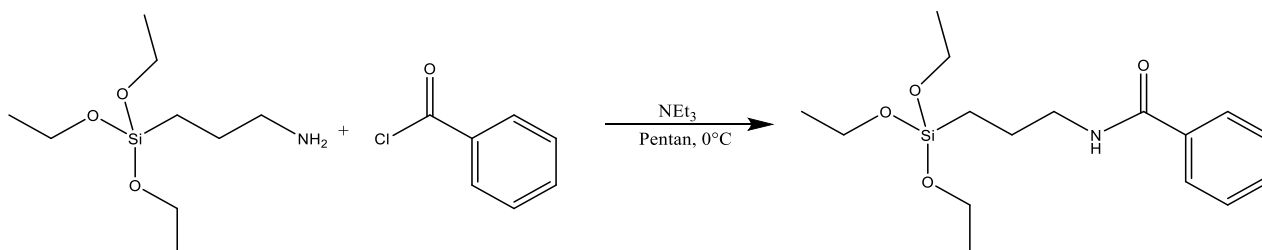
zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt, weitere 20 ml Pentan der Reaktionslösung hinzugefügt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel mittels Vakuum abgedampft. Das weiße Rohprodukt wurde mittels Spatel im Schlenk zu einem feinem Pulver zerrieben. Durch ein angelegtes Vakuum von ca. 0,005 mbar wurden die letzten Spuren des APTES abgetrennt. Zersetzungstemperatur: 79°C. Ausbeute: 4,4 g (76%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5,80 (t, 1H, **6**); 3,79 (q, 6H, **1**); 3,21 (q, 2H, **5**) 2,11 (t, 2H, **10**); 1,59 (p, 4H, **4** & **11**); 1,28-1,16 (35H, **2**, **12-23**); 0,84 (t, 3H, **24**); 0,60 (t, 2H, **3**) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz) δ : 173,15 (1C, **9**); 58,53 (3C, **1**); 41,83 (1C, **5**); 37,03 (1C, **10**); 32,01 (1C, **22**); 29,67-29,42 (6C, **12-21**); 25,95 (1C, **11**); 23,01 (1C, **4**); 22,77 (1C, **23**); 18,37 (3C, **2**); 14,18 (1C, **24**); 7,84 (1C, **3**) ppm.

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , 69,63 MHz) δ : -45,66 ppm.

7.4.2.7 Herstellung *N*-[3-(Triethoxysilyl)propyl]benzamid



Schema 29: Reaktionsgleichung zur Synthese von Benz-APTES

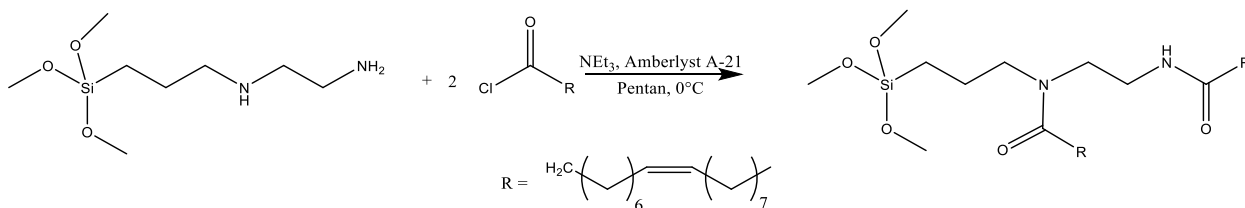
1,5 ml (13 mmol, 1,0 eq) Benzoylchlorid wurden in einem Schlenk Kolben in 20 ml Pentan gelöst und mit 2,1 ml (15 mmol, 1,2 eq) Triethylamin versetzt. Durch ein Eisbad wurde die Lösung auf 0°C gekühlt. Mittels eines Tropftrichters wurde eine Lösung von 6 ml (26 mmol, 2,0 eq) 3-Aminopropyltriethoxysilan in 20 ml Pentan langsam zu der gerührten Palmitinsäurechlorid-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel mittels Vakuum abgedampft. Durch ein angelegtes Vakuum von ca. 0,005 mbar wurden die letzten Spuren des APTES abgetrennt. Man erhält eine klare, durchsichtige Flüssigkeit. Ausbeute: 3,5 g (83%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,74-7,71 (m, 2H, *o*-Ph); 7,42-7,30 (m, 3H, *m/p*-Ph); 6,85 (t, 1H, **6**); 3,75 (q, 6H, **1**); 3,38 (q, 2H, **5**); 1,69 (p, 2H, **4**); 1,15 (9H, **2**); 0,63 (t, 2H, **3**) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ: 167,53 (1C, **9**); 134,90 (1C, *i*-Ph); 131,13 (1C, *p*-Ph); 128,37 (2C, *m*-Ph); 126,92 (2C, *o*-Ph); 58,42 (3C, **1**); 42,28 (1C, **5**); 22,86 (1C, **4**); 18,24 (3C, **2**); 7,82 (1C, **3**) ppm.

²⁹Si NMR (CDCl₃, 69,63 MHz) δ: -45,64 ppm.

7.4.2.8 Herstellung *N*-[2-(Oleoylamino)ethyl]-*N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]oleamid



Schema 30: Reaktionsgleichung zur Synthese von Diöl-AEAPTMS

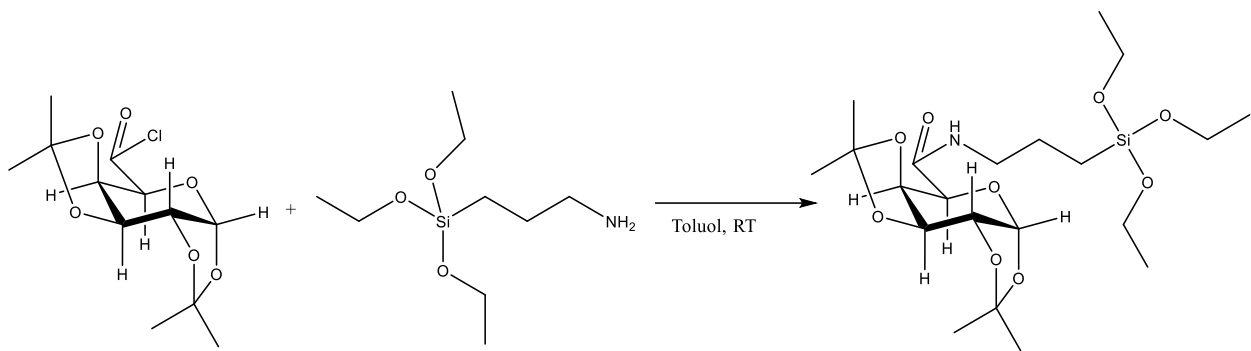
Hier wurde eine literaturbekannte Synthese optimiert. Es wurden 0,61 ml (2,8 mmol, 1 eq) des *N*-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in 20 ml Pentan in einem Schlenkkolben gelöst. Die Lösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und während der ganzen Reaktionszeit gerührt. Anschließend wurden 0,15 ml (1,1 mmol, 0,4 eq) von Triethylamin und 1,13 g (5,6 mmol, 2 eq) des Ionentauscher Amberlyst A-21 zugegeben. Dieser wurde zuvor mit Pentan gespült und über Nacht im Trockenschrank bei 75°C getrocknet. Das Ölsäurechlorid (2 g, 6,6 mmol, 2,4 eq) wurde in 15 ml Pentan gelöst und langsam mittels Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel abgesaugt. Man erhält eine leicht gelb-bräunliche ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 1,81 g (87%).⁶²

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 6,84 (m, 1H, **8**); 5,26 (m, 4H, **17**, **18**, **35**, **36**); 3,58 (m, 2H, **7**); 3,50 (s, 9H, **1**); 3,31 (t, 2H, **6**); 3,18 (m, 2H, **5**); 2,08 (t, 2H, **28**); 1,93 (m, 10H, **10**, **16**, **19**, **34**, **37**); 1,54 (m, 6H, **4**, **11**, **29**); 1,24-1,20 (42H, **12-15**, **20-25**, **30-33**, **38-43**); 0,81 (t, 6H, **26** & **44**); 0,51 (t, 2H, **3**) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ: 174,88 (1C, **9**); 173,79 (1C, **27**); 129,90 (2C, **17** & **35**); 129,69 (2C, **18** & **36**); 50,60 (3C, **1**); 44,82 (1C, **5**); 39,48 (1C, **7**); 36,57 (1C, **10**); 33,03 (1C, **28**); 31,88 (2C, **24** & **42**); 29,80-29,10 (16C, **12-15**, **20-23**, **30-33**, **38-41**); 27,18 (4C, **16**, **19**, **34**, **37**); 25,69 (1C, **29**); 25,55 (1C, **11**); 22,66 (2C, **25** & **43**); 22,26 (1C, **4**); 14,07 (2C, **26** & **44**); 6,15 (1C, **3**) ppm.

²⁹Si NMR (CDCl₃, 69,63 MHz) δ: -43,36 ppm.

7.4.2.9 Herstellung *N*-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonamid



Schema 31: Reaktionsgleichung zur Synthese des Galactose-Triethoxysilans

Es wurden 2 g (6,8 mmol, 1 eq) 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid in 20 ml Toluol gelöst und gerührt. Anschließend wurde mittels eines Tropftrichters eine Lösung aus 20 ml Toluol und 3,2 ml (13,6 mmol, 2 eq) 3-Aminopropyltriethoxysilan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Die zurückgebliebene Substanz wurde in Pentan gelöst und unlösliche Feststoffe abfiltriert. Das Pentan wurde entfernt und anschließend bei einem Unterdruck von 0,005 mbar bei 50°C trocken gezogen. Das überschüssige 3-Aminopropyltriethoxysilan konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 69,63 MHz) δ : -45,71 ppm.

7.5 Verwendete Dispergiermethoden

7.5.1 Dispergierung via Ultraschall

Bei den Versuchen wurde zuerst 0,1 g des eingesetzten Alkoxysilans in ein 20 ml Vial eingewogen. Kurz vor Start der Beschallung mit Ultraschall wurde ein Milliliter einer wässrigen HCl-Lösung zugegeben. Die Beschallung erfolgte mit einem Ultraschallstab über einen Zeitraum von 10 min (0,5 sec Puls ON; 1,5 sec Puls OFF).

7.5.2 Dispergierung via Vortex

Es wurden 0,1 g des Alkoxysilans in ein vier Milliliter Vial eingewogen und mit einem Milliliter einer wässrigen HCl-Lösung versetzt. Sofort nach Zugabe der HCl-Lösung wurde für eine Minute die Probe, bei maximal eingestellter Intensität, gevortext.

7.5.3 Dispergierung mittels Rührung

Es wurden fünf Milliliter einer wässrigen HCl- oder NaOH-Lösung in ein 20 Milliliter Vial gegeben und gerührt. Vor der Zugabe der 0,5 g Alkoxysilan wurde eine sehr starke Rührung eingestellt. Das Alkoxysilan wurde langsam in die wässrige Phase zugetropft (über einem Zeitraum von ca. einer Minute). Die eingestellte Rührung wurde für 24 Stunden beibehalten.

8 Referenzen

- (1) Harnisch, H.; Steiner, R.; Winnacker, K., Eds. *Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Organische Technologie II: Silikone*, 4th ed. 6; Carl Hanser Verlag: München, 1982.
- (2) Brulls, A.; Johan, M. Method of monitoring a freeze drying process, 2001.
- (3) Thimm, W. Silikonöl als Arbeitsfluid für einen Thermostat sowie ein solcher Thermostat, 2004.
- (4) Klein, K.; Maluzi, J. Verfahren zur Aktivierung von Entschäumerflüssigkeiten. DE1544001, 1966.
- (5) Gnad, H. Temporäre Silikonöl-Implantation nach Vitrektomie bei proliferativer diabetischer Retinopathie. *Klin Monatsbl Augenheilkd* **1986**, *189*(11), 388–390.
- (6) Blackledge, R. D.; Vincenti, M. Identification of Polydimethylsiloxane Lubricant Traces From Latex Condoms in Cases of Sexual Assault. *Journal of the Forensic Science Society* **1994**, *34*, 245–256.
- (7) Barry, I. F.; Brown, C. M.; Lee, P. N. Treatment of head louse infestation with 4 % dimeticone lotion: randomised controlled equivalence trial. *BMJ* **2005**, *330*, 1423 ff.
- (8) Atta, M. A.; Mohamed, N. H.; Rostom, M.; Al-Lohedan, H. A.; Abdullah, M. M. S. New hydrophobic silica nanoparticles capped with petroleum paraffin wax embedded in epoxy networks as multifunctional steel epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *128*, 99–111.
- (9) Wang, Y.; Chen, Y.; Zhang, M.; Qu, H.; Zheng, J.; Pang, Q.; Yan, X. Safety evaluation of liposomal nanohybrid cerasomes and their application in the release of 10-hydroxycamptothecin. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16292–16300.
- (10) Blanco, I. Polysiloxanes in Theranostics and Drug Delivery: A Review. *Polymers* **2018**, *10*.

-
- (11) Dobson, J. Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery. *Drug. Dev. Res.* **2006**, *67*, 55–60.
- (12) Wu, S.; Chen, J.; Liu D.; Zhuang Q.; Pei, Q.; Xia, L.; Zhang, Q.; Kikuchi, J.; Hisaeda, Y.; Song, X. A biocompatible cerasome based platform for direct electrochemistry of cholesterol oxidase and cholesterol sensing. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70781–70790.
- (13) Qiao, Y.; Tahara, K.; Zhang, Q.; Song, X.; Kikuchi, J. Cerasomes: Soft Interface for Redox Enzyme Electrochemical Signal Transmission. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1340–1348.
- (14) Brunetti, V.; Bouchet, L. M.; Strumia, M. C. Nanoparticle-Cored Dendrimers: Functional Hybrid Nanocomposites as a New Platform for Drug Delivery Systems. *Nanoscale* **2015**, *7*, 3808–3816.
- (15) Molina, M.; Asadian-Birjand, M.; Balach, J.; Bergueiro, J.; Miceli, E.; Calderón, M. Stimuli-Responsive Nanogel Composites and Their Application in Nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6161–6186.
- (16) Shi, J.; Jiang, Y.; Wang, X.; Wu, H.; Yang, D.; Pan, F.; Su, Y.; Jiang, Z. Design and Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Capsules for Biotechnological Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5192–5210.
- (17) Shim, M. S.; Kwon, Y. J. Stimuli-Responsive Polymers and Nanomaterials for Gene Delivery and Imaging Applications. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, *64*, 1046–1059.
- (18) Vallet-Regí, M.; Colilla, M.; González, B. Medical Applications of Organic–Inorganic Hybrid Materials within the Field of Silica-Based Bioceramics. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 596–607.
- (19) Nguyen, K. T.; Zhao, Y. Engineered Hybrid Nanoparticles for On-Demand Diagnostics and Therapeutics. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3016–3025.
- (20) Zhao, N.; Yan, L.; Zhao, X.; Chen, X.; Li, A.; Zheng, D.; Zhou, X.; Dai, X.; Xu, F. Versatile Types of Organic/Inorganic Nanohybrids: From Strategic Design to Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 1666–1762.
- (21) Elacqua, E.; Zheng, X.; Shillingford, C.; Liu, M.; Weck, M. Molecular Recognition in the Colloidal World. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2756–2766.
- (22) Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Aranda, P.; Ariga, K. Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 323–336.

-
- (23) Cui, W.; Li, J.; Decher, G. Self-Assembled Smart Nanocarriers for Targeted Drug Delivery. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1302–1311.
- (24) Levchenko, I.; Bazaka, K.; Keidar, M.; Xu, S.; Fang, J. Hierarchical Multicomponent Inorganic Metamaterials: Intrinsically Driven Self-Assembly at the Nanoscale. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1702226.
- (25) Seddon, J. M. Structure of the inverted hexagonal (H11) phase, and non-lamellar phase transitions of lipids. *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1031*, 1–69.
- (26) Lindblom, G.; Rilfors, L. Cubic phases and isotropic structures formed by membrane lipid-possible biological relevance. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *988*, 221–256.
- (27) Arvidson, G.; Brentel, I.; Khan, A.; Lindblom, G.; Fontell, K. Phase equilibria in four lysophosphatidylcholine/water systems: Exceptional behaviour of 1-palmitoyl-glycerophosphocholine. *Eur. J. Biochem* **1985**, *152*, 753–759.
- (28) Seddon, J. M.; Cevc, G.; Kaye, R. D.; Marsh, D. X-ray diffraction study of the polymorphism of hydrated diacyl and dialkylphosphatidylethanolamines. *Biochemistry* **1984**, *23*, 2634–2644.
- (29) Katagiri, K.; Hashizume, M.; Ariga, K.; Terashima, T.; Kikuchi, J. Preparation and Characterization of a Novel Organic–Inorganic Nanohybrid “Cerasome” Formed with a Liposomal Membrane and Silicate Surface. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5272–5281.
- (30) Schmidt, H. K. Das Sol-Gel-Verfahren. *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 176–184.
- (31) Issa, A. A.; Luyt, A. S. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers* **2019**, *11*, 537.
- (32) Okumoto, S.; Fujita, N.; Yamabe, S. Theoretical Study of Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3991–3998.
- (33) McIntosh, G. J. Theoretical investigations into the nucleation of silica growth in basic solution part II—Derivation and benchmarking of a first principles kinetic model of solution chemistry. *PCCP* **2013**, *15*, 17496–17509.
- (34) McIntosh, G. J. Theoretical investigations into the nucleation of silica growth in basic solution part II—Ab initio studies of the formation of trimers and tetramers. *PCCP* **2013**, *15*, 3155–3172.

-
- (35) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press Limited: London, UK, 1990.
- (36) Šefčík, J.; McCormick, A.V. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catal. Today* **1997**, *35*, 205–223.
- (37) Jia, G.; Wan, Q. H. Separation and identification of oligomeric vinylmethoxysiloxanes by gradient elution chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1395* (Suppl. C), 129–135.
- (38) Shimojima, A. Design of nanohybrid and nanoporous materials through self-assembly of organosilane molecules. *J Ceram Soc JPN* **2008**, *116* [2], 278–283.
- (39) Luan, Z.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J. Transformation of lamellar silicate into the mesoporous molecular sieve MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*(7), 979–983.
- (40) Nunes, S. C.; de Zea Bermudez, V. Structuring of Amide Cross-Linked Non-Bridged and Bridged Alkyl-Based Silsesquioxanes. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 724–736.
- (41) Shimojima, A.; Umeda, N.; Kuroda, K. Synthesis of Layered Inorganic-Organic Nanocomposite Films from Mono-, Di-, and Trimethoxy(alkyl)silane-Tetramethoxysilane Systems. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3610–3616.
- (42) Katagiri, K.; Hamasaki, R.; Ariga, K.; Kikuchi, J. Layered Paving of Vesicular Nanoparticles Formed with Cerasome as a Bioinspired Organic-Inorganic Hybrid. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7892–7893.
- (43) Kuroda, K.; Shimojima, A.; Kawahara, K.; Wakabayashi, R.; Tamura, Y.; Asakura, Y.; Kitahara, M. Utilization of Alkoxysilyl Groups for the Creation of Structurally Controlled Siloxane-Based Nanomaterials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 211–220.
- (44) Besnard, R.; Arrachart, G.; Cambedouzou, J. Tuning the morphology of functionalized silica using amphiphilic organosilanes. *J Sol-Gel Sci Technol* **2017**, *81*, 452–467.
- (45) Cheng, G.; Liu, C. Preparation of lamellar mesoporous silica microspheres via SDS templates. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 359–364.

-
- (46) Honma, I.; Zhou, H. S.; Kundu, D.; Endo, A. Structural Control of Surfactant-Templated Hexagonal, Cubic, and Lamellar Mesoporous Silicate Thin Films Prepared by Spin-Casting. *Adv. Mater.* **200**, *12*, 1529–1533.
- (47) Pattabiraman, V. R.; Bode, J. W. Rethinking amide bond synthesis. *Nature* **2011**, *480*, 471–479.
- (48) Marciniak, B.; Foltynowicz, Z.; Urbaniak, W.; Pietraszuk, C. Preparation of (2-cyanoethyl)triethoxysilane, Jan 31, 1994.
- (49) Urbaniak, W.; Maciejewski, H.; Marciniak, B. Preparation of alkoxysilanes, May 31, 1994.
- (50) Buff, H.; Wöhler, F. Über neue Verbindungen des Siliciums. *Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *104*, 94–109.
- (51) Knochel, P.; Millot, N.; Rodriguez, A. L., Eds. *Preparation and applications of Functionalized organozinc compounds*; Organic Reactions 58; John Wiley & Sons Inc.
- (52) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2001.
- (53) Qian, Y.; Wei, P.; Jiang, P.; Hao, J.; Du, J. Preparation of hybrid phosphamide containing polysilsesquioxane and its effect on flame retardancy and mechanical properties of polypropylene composites. *Composites: Part B* **2013**, *45*, 1541–1547.
- (54) Vassilares, P. E.; Katsoulis, D. E.; Kenney, M. E. Alternative methods for the synthesis of organosilicon compounds, Sep 13, 2013.
- (55) Breinbauer, R. *Organische Synthesemethoden - Synthese komplexer Moleküle (wird 2-jährig angeboten)*; Graz, WS 2019/20.
- (56) Sagnella, S. M.; Conn, C. E.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. Nonionic diethanolamide amphiphiles with unsaturated C18 hydrocarbon chains: thermotropic and lyotropic liquid crystalline phase behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13370–13381.
- (57) Ding, F.; Liu, S. Synthesis and characterization of a new amino-functionalized PMO material. *Adv Mat Res* **2013**, *712-715*, 271–279.

-
- (58) Nunes, S. C.; Freitas, V. T.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Almeida, P.; de Zea Bermudez, V. Lamellar mono-amidosil hybrids doped with Rhodamine (B) methyl ester perchlorate. *J Sol-Gel Sci Technol* **2014**, *72*, 239–251.
- (59) Nunes, S. C.; Planelles-Aragó, J.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; de Zea Bermudez, V. EuIII-Doping of Lamellar Bilayer and Amorphous Mono-Amide Cross-Linked Alkyl/Siloxane Hybrids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2688–2699.
- (60) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pettinari, R.; Belousov, Y. A.; Taydakov, I. V.; Krasnobrov, V. D.; Petukhov, D. I.; Drozdov, A. A. Synthesis of novel lanthanide acylpyrazolonato ligands with long aliphatic chains and immobilization of the Tb complex on the surface of silica pre-modified via hydrophobic interactions. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14887–14895.
- (61) Song, S.; Ren, S.; Wang, J.; Yang, S.; Zhang, J. Preparation and Tribological Study of a Peptide-Containing Alkylsiloxane Monolayer on Silicon. *Langmuir* **2006**, *22*, 6010–6015.
- (62) Nunes, S. C.; Ferreira, C. B.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Ferro, M. C.; Mano, J. F.; Almeida, P.; de Zea Bermudez, V. Fractality and metastability of a complex amide cross-linked dipodal alkyl/siloxane hybrid. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59664–59675.
- (63) Vogel, C.; Jeschke, U.; Vill, V.; Fischer, H. D-Galacturonsäurederivate mit flüssigkristallinen Eigenschaften. *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *11*, 1171–1177.
- (64) Pichler, J. Precursor für "wasserlösliche" Organozinnverbindungen. Masterarbeit, Technische Universität, Graz, 2009.
- (65) Angelov, B.; Angelova, A.; Mutafchieva, R.; Lesieur, S.; Vainio, U.; Garamus, V. M.; Jensen, G. V.; Pedersen, J. S. SAXS investigation of a cubic to a sponge (L3) phase transition in self-assembled lipid nanocarriers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3073–3081.
- (66) Yagmur, A.; De Campo, L.; Sagalowicz, L.; Leser, M. E.; Glatter, O. Control of the internal structure of MLO-based isosomes by the addition of diglycerol monooleate and soybean phosphatidylcholine. *Langmuir* **2006**, *22*, 9919–9927.
- (67) Schmidbauer, B. Synthese von Galactosestannan-Verbindungen: Protokoll zu CHE.335_UF LU aus Organischer Chemie. Protokoll, Technische Universität, Graz, 2021.
- (68) Haas, M. Synthesis of Ph₂SiTMS₂. Laborbuch, Technische Universität, Graz, 2019.