
Synthese und Charakterisierung von bi-supramolekularen Nanokompositen:
Chemische Verknüpfung von Goldnanopartikeln mit
neuen flüssigkristallinen Cellulosederivaten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der
Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und
Naturwissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Peter Ohlendorf

geboren in Frankfurt-Höchst

Bayreuth, 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 2011 bis Juli 2012 am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie der Universität Marburg und vom August 2012 bis Mai 2015 am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Herrn Professor Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 12.05.2015

Zulassung durch das Leitungsgremium: 19.05.2015

Wissenschaftliches Kolloquium: 31.07.2015

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Franz X. Schmid

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Stephan Förster	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt	(Vorsitz)
Prof. Dr. Jürgen Senker	

I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis	i
II. Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung und Konzept	4
3. Theoretische Grundlagen	7
3.1 Flüssigkristalle	7
3.1.1 Grundlagen Flüssigkristalle.....	9
3.1.2 Flüssigkristalline Polymere.....	16
3.1.3 Cellulose und Cellulosederivate.....	19
3.2 Goldnanopartikel	23
3.2.1 Herstellung von Goldnanopartikeln.....	23
3.2.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln.....	25
3.3 Funktionalisierung von Goldnanopartikeln.....	29
3.3.1 Strukturen von Polymer-funktionalisierten Goldnanopartikeln.....	29
3.3.2 Methoden zur Funktionalisierung von Goldnanopartikeln.....	30
3.3.3 Funktionalisierung von Metallnanopartikeln mit flüssigkristallinen Polymeren ...	33
4. Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 Orientierende Syntheserversuche zur Funktionalisierung von Cellulose.....	36
4.1.1 Thiol-funktionalisierte Cellulose (HPC-MUA).....	36
4.1.2 Pyridin- und Azid-funktionalisierte Cellulose.....	44
4.2 Vorversuche zur Herstellung von Thioether-funktionalisierter Cellulose	50
4.2.1 Synthese von HPC-MTP in Aceton (Kettenabbau)	50
4.2.2 Versuche zur Unterbindung des Kettenabbaus	53
4.3 Erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von Thioether-funktionalisierter Cellulose (HPC-MTP).....	59
4.3.1 Strukturanalyse und Bestimmung des Veresterungsgrades.....	60
4.3.2 Chemische und Physikalische Eigenschaften von HPC-MTP.....	65

4.4 HPC-MTP-funktionalisierte Goldnanopartikel	73
4.4.1 <i>Synthese und Charakterisierung von Citrat@AuNP</i>	74
4.4.2 <i>Synthese von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen</i>	75
4.4.3 <i>Charakterisierung von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen als Suspension in Chloroform</i>	78
4.4.4 <i>Strukturmodell von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen als Suspension in Chloroform</i>	84
4.4.5 <i>Charakterisierung von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen im trockenen Zustand (ohne Lösungsmittel)</i>	86
4.4.6 <i>Strukturmodell von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen im trockenen Zustand</i> ...	100
4.4.7 <i>Synthese und Charakterisierung von HPC-MTP_100@AuNP</i>	102
4.5 Vorversuche für zukünftige Forschungsarbeiten	108
4.5.1 <i>In-situ Synthese von HPC-MTP@AuNP</i>	108
4.5.2 <i>Elektrospinnen von HPC-BUA</i>	109
5. Zusammenfassung	112
6. Summary	114
7. Ausblick	116
8. Experimenteller Teil.....	118
8.1 Messgeräte für die Charakterisierung	118
8.2 Verwendete Chemikalien	122
8.3 Orientierende Syntheserversuche zur Funktionalisierung von Cellulose.....	124
8.3.1 <i>Thiol-funktionalisierte Cellulose (HPC-MUA)</i>	124
8.3.2 <i>Pyridin- und Azid-funktionalisierte Cellulose</i>	132
8.4 Syntheserversuche von Thioether-funktionalisierter Cellulose.....	137
8.4.1 <i>Synthese von HPC-MTP in Aceton (Kettenabbau)</i>	137
8.4.2 <i>Versuche zur Unterbindung des Kettenabbaus</i>	139
8.5 Erfolgreiche Synthese von Thioether-funktionalisierter Cellulose (HPC-MTP)	144
8.6 Synthese von HPC-MTP-funktionalisierten Goldnanopartikeln.....	146

8.6.1 Synthese von Citrat@AuNP nach der Methode von Turkevich	146
8.6.2 Synthese von HPC-MTP_80@AuNP.....	146
8.6.3 Synthese von HPC-MTP_100@AuNP.....	150
8.7 Synthesen von Vorversuchen für zukünftige Forschungsarbeiten.....	152
8.7.1 In-situ Synthese von HPC-MTP@AuNP	152
8.7.2 Elektrospinnen von HPC-BUA mit PEO.....	152
9. Danksagung.....	154
10. Literaturverzeichnis.....	156

II. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
∅	Durchmesser
AGU	Anhydroglucoseeinheit
Al-Tiegel	Aluminiumtiegel
ArC	aromatischer Kohlenstoff im ¹³ C-NMR Spektrum
ATR	engl. attenuate total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
Au	Gold
AuNP	Goldnanopartikel(n)
a.u.	engl. arbitrary units, willkürliche Einheiten
br (IR)	Engl. broad, breite IR Schwingungsbande
BUA	11-Bromundecansäure
BUA-Cl	11-Bromundecansäurechlorid
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaH ₂	Calciumhydrid
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CDI	Carbonyldiimidazol
Citrat@AuNP	Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel
cm	Zentimeter
CS ₂	Schwefelkohlenstoff
CTA	engl. chain transfer agent, Kettentransferagens
Cu-Menge	Kupfermenge
δ	chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
d (NMR)	Dublett im NMR-Spektrum
d. h.	das heißt
DCM	Dichlormethan
DE	engl. degree of etherification, Veretherungsgrad

Abkürzung	Bedeutung
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
<i>DS</i>	engl. degree of substitution, Substituierungsgrad
DSC	engl. differential scanning calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
engl.	englisch
et al.	et aliis
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
H ₂ O	Wasser
HAuCl ₄ -Lösung	wässrige Goldsäurelösung
HCl	Chlorwasserstoff
HCl _{aq} bzw. HCl-Lösung	Salzsäure
HPC	Hydroxypropylcellulose
HPC-MTP_100	HPC (M _w = 100.000 g/mol) mit MTP-Cl verestert
HPC-MTP_100@AuNP	HPC-MTP_100-stabilisierte Goldnanopartikel
HPC-MTP_80	HPC (M _w = 80.000 g/mol) mit MTP-Cl verestert
HPC-MTP_80@AuNP	HPC-MTP_80-stabilisierte Goldnanopartikel
HSAB	engl. hard and soft acids and bases, harte und weiche Säuren und Basen
ICP-OES	engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ILCC	internationale Flüssigkristallkonferenz
IR	Infrarot
φ	Einstrahlwinkel
kV	Kilovolt
λ	Wellenlänge
l	Liter
LC	Flüssigkristall
LC Phase	flüssigkristalline Phase
LCP	flüssigkristallines Polymer
LCST	engl. lower critical solution temperature, untere kritische Lösungstemperatur

Abkürzung	Bedeutung
LiCl	Lithiumchlorid
m (IR)	engl. medium, mittlere Intensität im IR-Spektrum
m (NMR)	Multipllett im NMR-Spektrum
Me ₄ Si	Tetramethylsilan
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MMT	4-Methoxytriphenylchlormethan
mol	Mol
mol%	Molprozent
MS	engl. molar substitution, molarer Substitutionsgrad
MTP-Cl	3-Methylthiopropionylchlorid
MUA	11-Mercaptoundecansäure
MUA-Cl	11-Mercaptoundecansäurechlorid
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
ν	Wellenzahl
\tilde{n}	mittlere Brechungsindex
N ₃ UA	11-Azidoundecansäure
N ₃ UA-Cl	11-Azidoundecansäurechlorid
NaBH ₄ -Lsg.	wässrige Natriumborhydridlösung
n_{ao}	außerordentliche Brechungsindex
NaOH-Lsg.	Natronlauge
nm	Nanometer
NMR	engl. nuclear magnetic resonance, Kernresonanz
n_o	ordentlicher Brechungsindex
P	engl. pitch, Ganghöhe
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PEO	Polyethylenoxid
PHB	Poly(<i>p</i> -hydroxybenzoesäure)
ppm	parts per million

Abkürzung	Bedeutung
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridin
q	Streuvektor
REM	Rastelektronenmikroskopie
R_H	hydrodynamischer Radius
RI	engl. refractive index, Brechungsindex
S	Ordnungsparameter in LC Phasen
s (IR)	engl. strong, starke Intensität im IR-Spektrum
s (NMR)	Singulett im NMR-Spektrum
SAXS	engl. small angle X-ray scattering, Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SDV-Gel	makroporöses Styrol-Divinylbenzol Copolymer Netzwerk für GPC
Std.	Stunden
t (NMR)	Triplett im NMR-Spektrum
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Θ	Theta, Streuwinkel
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T_i	Übergangstemperatur zur isotropen Schmelze
TN-Zelle	twisted nematic Zelle
TOAB	Tetrabutylammoniumbromid
Tos-Cl	Tosylchlorid
UpM.	Umdrehungen pro Minute
UV/Vis	engl. ultraviolet/visible, ultraviolettes bis sichtbares Licht
vs (IR)	engl. very strong, sehr starke Intensität im IR-Spektrum
W	Watt
w (IR)	engl. weak, schwache Intensität im IR-Spektrum
WAXS	engl. wide angle X-ray scattering, Großwinkel-Röntgenstreuung
wt%	engl. weight percent, Gewichtsprozent
z.B.	zum Beispiel
ZnCl ₂	Zinkchlorid
Zn-Pulver	Zinkpulver

1. Einleitung

Das ständig wachsende allgemeine Interesse und die steigende Nachfrage an Materialien mit besonderen Eigenschaften, sei es im Elektronikbereich, Medizinbereich oder im alltäglichen Leben wie z.B. selbstreinigenden Oberflächen sind heute zwei wichtige Gründe dafür, dass sich Wissenschaft und Industrie intensiv dem Thema der Nano-Strukturierung widmen. Die in diesem Zusammenhang genannte „Nanotechnologie“ ist demnach eine der Schlüsseltechnologien, um den Herausforderungen des 21. Jahrhunderts gerecht zu werden.^[1]

Die Vorsilbe „nano“ leitet sich vom griechischen Wort „nanos“ ab, was übersetzt Zwerg bedeutet. Der Begriff selbst wird bei der Unterteilung physikalischer Maßeinheiten verwendet und entspricht einem milliardsten Teil oder anders ausgedrückt 10^{-9} .

Materialien im Nanobereich besitzen ganz besondere Eigenschaften, welche ihre makroskopischen, chemisch gleich aufgebauten Vertreter nicht aufweisen. Sowohl chemische als auch physikalische Eigenschaften lassen sich bei Nanomaterialien über kleine Größenänderungen oder durch eine Neuordnung der Nanopartikel variieren. Die Ursache hierfür liegt an der riesigen Oberfläche der Nanomaterialien in Bezug auf ihr Gewicht bzw. an der großen Anzahl an Atomen auf der Oberfläche in Bezug auf die Gesamtzahl der Atome.



Abbildung 1: Becher des Lykurgus.^[2]

Geschichtlich betrachtet liegen die Wurzeln der Nanotechnologie in der Zeit der Antike. Die Römer verwendeten, natürlich ohne jede Kenntnisse über die Materialbeschaffenheit, Goldnanopartikel zum Färben von Gläsern (Abbildung 1). Das gleiche Verfahren wurde im Mittelalter zum Färben von Kirchenfenstern angewendet.^[3] Jedoch dauerte es bis ins 20. Jahrhundert an, um die Nanotechnologie als interessantes Forschungsgebiet zu etablieren.

Nanopartikel befinden sich bereits schon heute in vielen kommerziell erwerblichen Produkten wie z.B. Sonnencremes, in denen Zinkoxid-Nanopartikel die UV-Strahlung des Sonnenlichtes absorbieren.^[1] Die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kann aber auch eine von der Partikelgröße abhängige Farbigkeit hervorrufen, weshalb z.B. Goldnanopartikel früher zum Färben von Gläsern genutzt werden konnten. Des Weiteren werden Nanopartikel durch ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung auch im Sensorik-Bereich eingesetzt. Zusätzlich führt die große vorhandene Oberfläche zu einer hohen chemischen Reaktivität und ermöglicht daher die Anwendung als Katalysator. Durch das Vorbild des in

der Natur bekannten Selbstreinigungseffekts der Lotuspflanze^[4,5] wurden durch Nanostrukturierungen von Oberflächen und der damit verbundenen Optimierung des Kontaktwinkels schmutzabweisende / selbstreinigende Oberflächen, welche z.B. im Textilbereich unter dem Handelsnamen NanoSphere® Anwendung finden, hergestellt.

Materialien im Nanomaßstab sind über zwei verschiedene Arten zugänglich. In der sogenannten „Top-Down“ Methode werden makroskopische Strukturen sukzessive mit Hilfe von Werkzeugen verkleinert. Lithographie ist dabei eine mögliche Methode, um nanostrukturierte Materialien zu erhalten. Der in der Industrie häufig verwendete Top-Down Ansatz weist jedoch durch die bei der Verkleinerung eingesetzten Geräte eine Limitierung der Miniaturisierung auf.^[1,6] Die „Bottom-up“ Methode ermöglicht den Zugang zu Nanomaterialien über Keimbildung und anschließendem Wachstum.^[6] Da mit dieser Methode noch kleinere Strukturen möglich sind, besitzt sie in der Wissenschaft das größere Interesse. Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht jedoch darin, gezielt einheitliche Strukturen zu realisieren.^[7] Die Funktionalisierung von Nanopartikeln ist gerade unter diesem Gesichtspunkt von besonderer wissenschaftlicher Bedeutung.

Eine Möglichkeit, um Nanopartikel gezielt anzuordnen, bieten Flüssigkristalle (LC) bzw. flüssigkristalline Polymere (LCP). Deren Formanisotropie führt zu geordneten Strukturen, welche unter anderem durch elektrische Felder beeinflusst werden können. Letzteres wird gezielt bei der allseits bekannten Anwendung von Flüssigkristallen im Bereich der Displaytechnology ausgenutzt. Durch Dotierung von LC bzw. LCP mit Metallnanopartikeln wurde bereits gezeigt, dass die opto-elektronischen Eigenschaften verbessert werden können.^[8,9] Der Fokus bei der Kombination von Flüssigkristallen mit Metallnanopartikeln liegt, wie zuvor erwähnt, auf der Herstellung von einheitlich supramolekular strukturierten Metallnanopartikelsystemen und den sich ergebenden besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften, um neue interessante Anwendungen zu erschließen.^[10-15]

Biobasierende LCPs stellen aufgrund ihres natürlichen Vorkommens eine sowohl kostengünstige wie auch umweltfreundliche Untergruppe der LCPs dar und sind gerade deswegen für Anwendungen sehr interessant. Cellulose ist dabei mit einem jährlichen Produktionsvolumen von mehreren Billionen Tonnen der mit Abstand am meisten vorkommende natürliche Vertreter. Mehr noch, Cellulose ist sogar das am meisten natürlich vorkommende Polymer auf der Erde.^[16,17] Es ist daher naheliegend, Cellulose bzw. Cellulosederivate zur Herstellung neuer einzigartiger Nanokomposite zu verwenden. Die chemische Verknüpfung eines cholesterischen Cellulosederivates mit bereits vorliegenden

Goldnanopartikeln ist gerade unter dem Gesichtspunkt der sich ausbildenden supramolekularen Strukturen und deren spezifischen physikalisch-chemischen (optischen) Eigenschaften sehr interessant. Zusätzlich werden durch die chemische Anbindung deutlich stabilere Komposite gebildet als sie durch Vermischen (Blenden) erzielt werden können. Die vorliegende Forschungsarbeit greift dies auf und ermöglicht einen ersten Einblick in diese neue spannende Nanokompositklasse.

2. Zielsetzung und Konzept

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist die Analyse der Strukturen und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften zweier chemisch miteinander verknüpfter Systeme, die - jedes für sich - supramolekulare Strukturen ausbilden. Die Analyse dieses Wettstreites zweier Strukturen soll an Nanokompositen, bestehend aus einem bio-basierenden cholesterisch-flüssigkristallinen Polymer (cholesterischen LCP) und Goldnanopartikeln (AuNP), die zur Agglomeration neigen, bei unterschiedlichen Zusammensetzungen erfolgen (Abbildung 2).

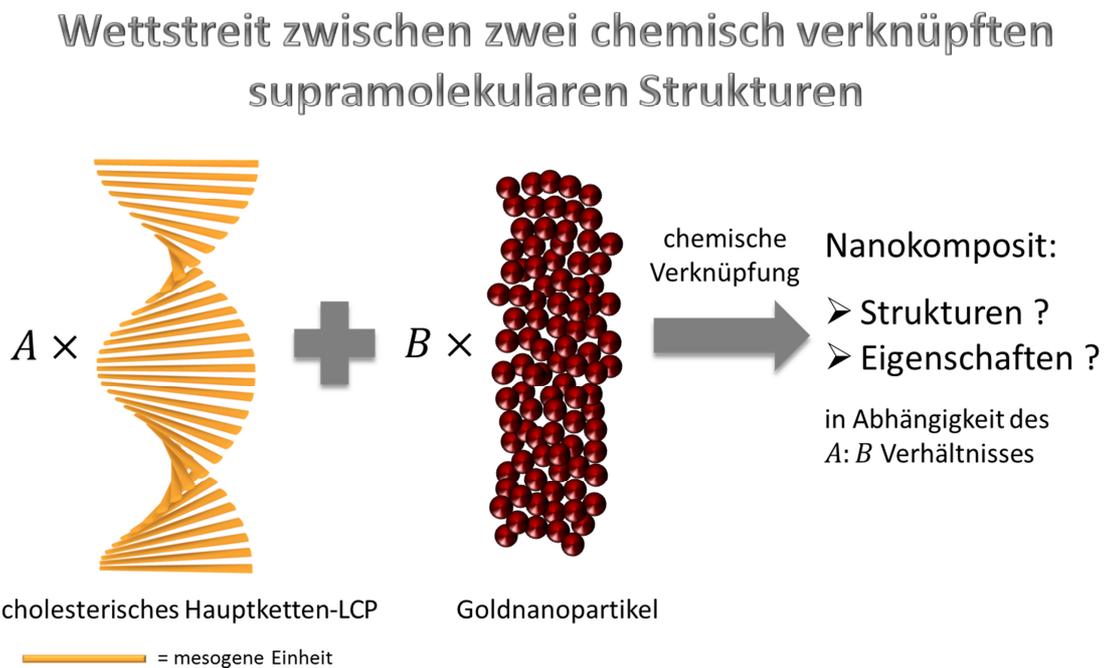


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Wettstreits zwischen einer hoch geordneten Struktur (cholesterisches Hauptketten-LCP) und der Agglomeration von Goldnanopartikeln.

Interessant ist dabei nicht nur die Frage, welche supramolekularen Strukturen (in der vorliegenden Arbeit als bi-supramolekular bezeichnet) bei den gebildeten Nanokompositen in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzungen vorliegen, sondern auch, welche Auswirkungen die chemische Verknüpfung auf die spezifischen physikalischen Eigenschaften der zwei Reaktionspartner hat. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der möglichen Auswirkung der AuNP auf die Ganghöhe (engl. Pitch) der helikalen Anordnung des cholesterischen LCPs. Wird der Pitch durch die chemische Verknüpfung mit AuNP kleiner oder größer, oder bewirken die Nanopartikel vielleicht eine vollständige Auflösung der helikalen Struktur bzw. der flüssigkristallinen Phase? Gerade in Bezug auf Anwendungen ist dies interessant, da eine mögliche Veränderung des Pitches als Sensor für die Anwesenheit von AuNP genutzt werden könnte.

2. Zielsetzung und Konzept

Ausgehend von den Erkenntnissen dieser Untersuchung könnten gezielter neue supramolekular strukturierte Nanokomposite mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden.

Als bio-basierendes cholesterisches Hauptketten-LCP bietet sich ein Cellulosederivat an. Dieses soll, ausgehend von kommerziell erwerblicher Hydroxypropylcellulose (HPC), hergestellt werden. Derivate von HPC sind bekannt, cholesterisch-flüssigkristalline Phasen bilden zu können. Außerdem ist HPC aufgrund seiner besseren Löslichkeit in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln leichter zu verarbeiten als reine Cellulose. Damit eine chemische Verknüpfung mit Goldnanopartikeln möglich ist, kann über eine Modifizierung der Hydroxy-Endgruppen in den Seitenketten eine Ankergruppe (über sie ist die Anbindung auf Goldoberflächen realisierbar) eingeführt werden. Die Modifizierung der Hydroxygruppen soll in dieser Arbeit über eine Veresterung stattfinden. Dabei wird entweder direkt die Ankergruppe eingeführt oder zunächst ein Derivat hergestellt, welches eine weitere Modifizierung wie z.B. Click-Chemie über eine neue funktionelle Gruppe ermöglicht (Abbildung 3).

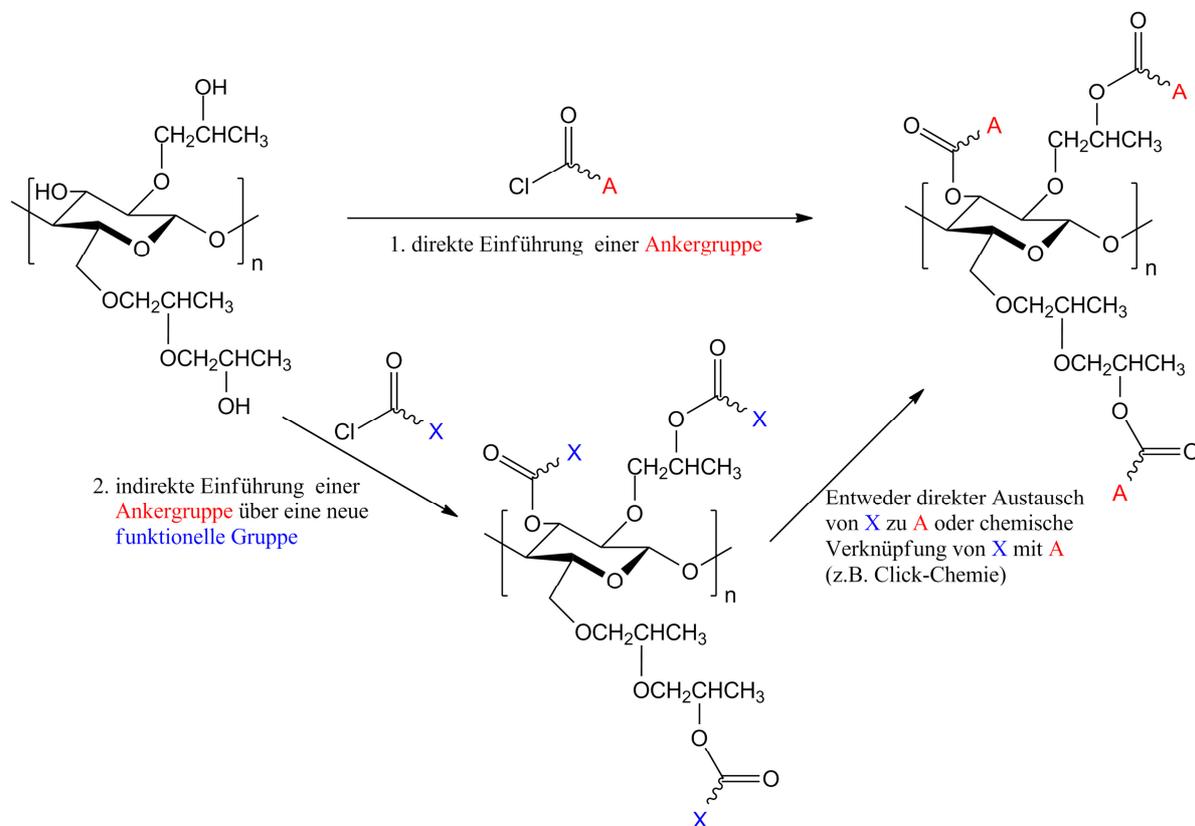


Abbildung 3: Synthesekonzept zur Herstellung neuer funktionalisierter HPC-Derivate über Veresterung (hier am Beispiel eines Säurechlorids).

Für eine starke Anbindung an Goldoberflächen muss nach dem HSAB Konzept^[18] (engl. Hard and Soft Acids and Bases) eine weiche Base als Ankergruppe verwendet werden. Thiole sind die bekannteste Ankergruppe für Goldoberflächen, weshalb auch in der vorliegenden Arbeit mit einer Thiol-Funktionalisierung von HPC begonnen wird. Zusätzlich soll über die Funktionalisierung von HPC das Löslichkeitsverhalten in organischen Lösungsmitteln verbessert werden, um eine bessere Weiterverarbeitung zu gewährleisten. Allerdings muss bei der Funktionalisierung darauf geachtet werden, dass die Seitenkette nicht zu groß wird, da sonst die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren gehen könnten. Ebenfalls sollte versucht werden, eine möglichst vollständige Veresterung aller Hydroxygruppen zu erreichen, um eine einheitlichere, leicht zu charakterisierende Struktur zu erhalten. Zusätzlich wird durch mehrere Ankergruppen pro Polymerkette eine starke Anbindung auf die AuNP-Oberfläche ermöglicht.

Nachdem ein neues Cellulosederivat mit entsprechenden Ankergruppen erfolgreich synthetisiert und charakterisiert wurde, kann dieses dann mit AuNP chemisch verknüpft bzw. die AuNP mit ihm funktionalisiert werden. Die Funktionalisierung der AuNP soll über einen Ligandenaustausch (Abbildung 4) in einem Zwei-Phasensystem erfolgen. Diese Funktionalisierungsmethode ermöglicht den Einsatz von relativ monodispersen Citrat-stabilisierten Goldnanopartikel (Citrat@AuNP), wodurch eine einheitlichere Struktur der jeweiligen hergestellten Nanokomposite garantiert werden kann. Des Weiteren soll das Konzentrationsverhältnis zwischen Citrat@AuNP und dem Cellulosederivat variiert werden, um die Auswirkung auf die Struktur und die Eigenschaften der gebildeten Nanokomposite analysieren zu können.

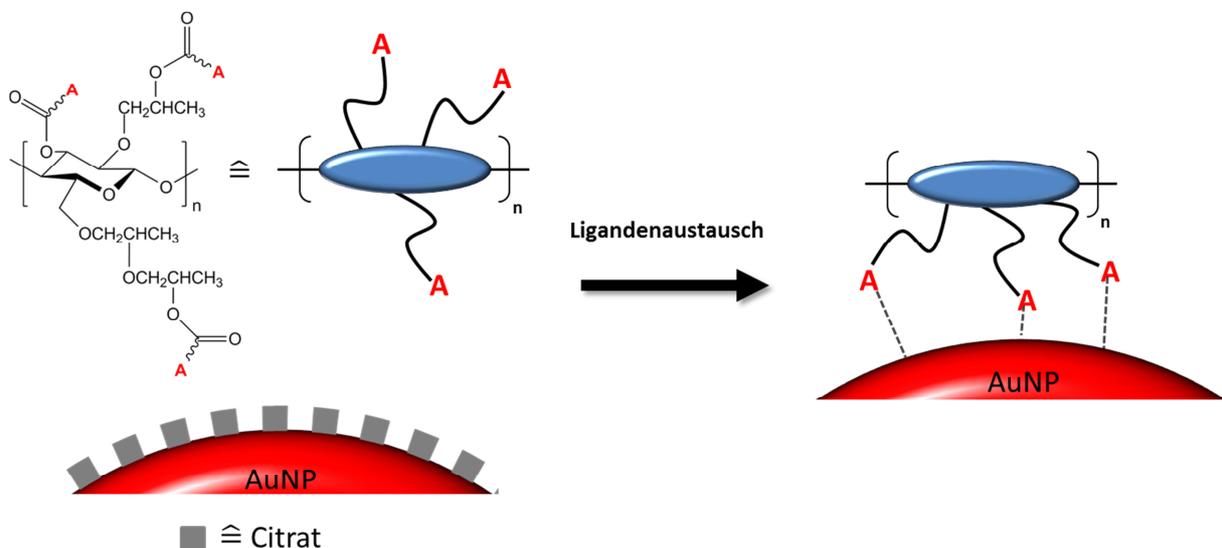


Abbildung 4: Schematische Darstellung zum Ligandenaustausch an Citrat-stabilisierten AuNP mit einem Cellulosederivat.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Flüssigkristalle

Die Entdeckung von Flüssigkristallen reicht bis Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Rudolf Virchow berichtete 1854 bei der mikroskopischen Betrachtung von Nervenfasern in Wasser / Natriumoleat über die Ausbildung einer weichen und fließenden Hülle um eine Nervenzelle, die er später als Myelin (fetteiche Biomembran, umgibt die Axone fast aller Nervenzellen) bezeichnete bzw. deren charakteristische spiralförmige Struktur er als Myelinform benannte.^[19] Carl von Mettenheimer konnte 1857 durch Betrachtung mit dem Polarisationsmikroskop nachweisen, dass das von Virchow beobachtete Myelin doppelbrechende Eigenschaften besaß.^[20] Beide erkannten aber nicht, dass sie eine neue Substanzklasse (später bekannt als lyotrope Flüssigkristalle) entdeckt hatten.

34 Jahre später gelang dem Botaniker Friedrich Reinitzer die erste wissenschaftlich dokumentierte Entdeckung von flüssigkristallinen Phasen. Er experimentierte mit Ester-Derivaten von Cholesterin und erhoffte sich dadurch Strukturinformationen von Cholesterin zu erhalten. Bei der thermischen Behandlung von Cholesterylbenzoat (siehe Abbildung 5) beobachtete er 1888 zwei verschiedene Schmelzpunkte. Die Substanz ging bei 145,5 °C vom kristallinen Zustand in einen trüben, flüssigen und irisierenden Zustand über. Erst bei 178,5 °C verschwanden sowohl die Farbreflexionen als auch die Trübung und es lag ein klare Flüssigkeit vor.^[21]

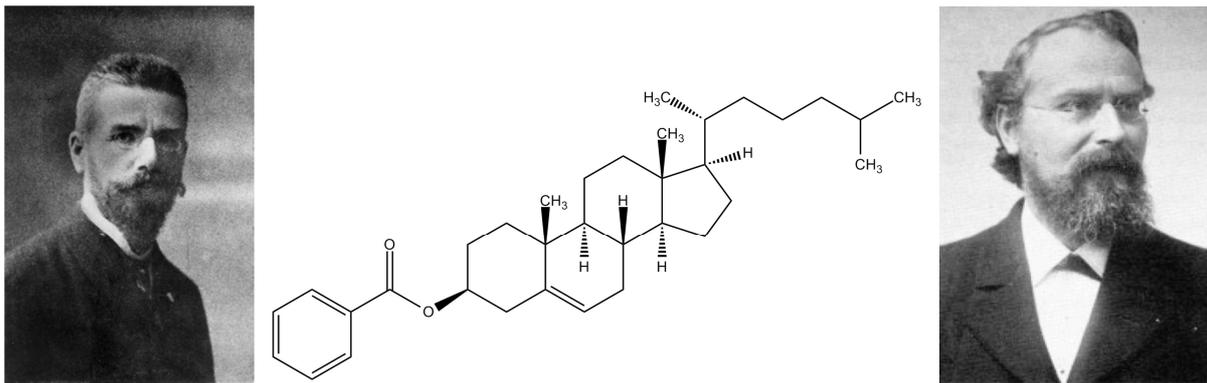


Abbildung 5 Links: Prof. Friedrich Reinitzer Oktober 1909.^[22] Mitte: Strukturformel von Cholesterylbenzoat, an dem Reinitzer 1888 zwei Schmelzpunkte entdeckte. Rechts: Prof. Otto Lehmann^[23] führte 1889 den Begriff „Fließende Kristalle“ ein.

Zwar war die auftretende Farbreflexion von Cholesteryl-Derivaten bereits von Planar und Raymann zuvor beobachtet worden,^[24] allerdings gelang erst Reinitzer die genaue thermische Untersuchung von dünnen Cholesterylbenzoat-Filmen und damit die Protokollierung von

zwei Schmelzpunkten. Außerdem konnte er beim Abkühlen seiner Cholesterylbenzoat-Proben erneut ein auftretendes Irisieren der Probe bis zur Kristallisation feststellen. Heute ist bekannt, dass die von Reinitzer dokumentierten Farbreflexionen im flüssigkristallinen Zustand auf einen cholesterischen Flüssigkristall hindeuten. Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften seiner synthetisierten Cholesteryl-Ester kontaktierte Reinitzer Otto Lehmann, der zu jener Zeit ein Experte für die Entwicklung der Polarisationsmikroskopie war. Lehmann war unter anderem an der Entwicklung von Polarisationsmikroskopen mit einem temperierbaren Probenstisch involviert,^[25] welche heute immer noch für die Charakterisierung von Flüssigkristallen eingesetzt werden. Lehmann konnte bei den von Reinitzer erhaltenen Proben im Temperaturbereich zwischen den zwei Schmelzpunkten unter anderem eine starke Doppelbrechung mit dem Polarisationsmikroskop beobachten, eine Eigenschaft, die bis dato nur von kristallinen Feststoffen bekannt war. Dies führte 1889 zur Veröffentlichung über „Fließende Kristalle“.^[26] Später führte er den Begriff „Flüssig Kristall“ (engl. Liquid Crystal) ein. Lehmann war es auch, der herausfand, dass sich nicht alle Flüssigkristalle gleich verhalten und er war auch 1907 der Erste, der einen Flüssigkristall mit mehr als einer flüssigkristallinen Phase untersuchte.^[24] Außerdem berichtete er über eine Ausrichtung beim Kontakt von Flüssigkristallen mit Festkörperoberflächen, was für die spätere Entwicklung von Anwendungen signifikant war. Trotz der eindeutigen Ergebnisse gab es einige Gegner gegenüber dem Konzept von flüssigen Kristallen. Gustav Tammann z.B. erklärte die beobachteten Phänomene eher mit dem Vorliegen von kolloidalen Suspensionen.^[27-29] Obwohl immer mehr Publikationen zum Thema Flüssigkristalle^[30-32] erschienen, wurden Flüssigkristalle erst 1922 als neue Substanzklasse akzeptiert. Ausschlaggebend war hierbei die Publikation von Georges Friedel 1922, bei der er unter anderem eine Klassifizierung von Flüssigkristallen in verschiedene Phasen unternahm.^[33] Später wurde diese Klassifizierung leicht angepasst. Die cholesterische Phase wird als Sonderform der nematischen angesehen (chiral nematisch) und zusätzlich erfolgte eine Unterteilung der polymorphen smektischen Phase (siehe genau in Kapitel 3.1.1). In den folgenden Jahren wurden weitere Flüssigkristalle entdeckt^[34] sowie deren Ausrichtung in elektrischen und magnetischen Feldern untersucht. Zusätzlich erfolgten erste theoretische Betrachtungen von Flüssigkristallen.^[35-37] Danach flachte das Interesse an Flüssigkristallen deutlich ab. Man dachte, die wissenschaftlichen Grundlagen seien alle erforscht und vor allem fehlten Anwendungen. Erst 1965 entfachten die Arbeiten von James Fergason und George Heilmeyer über mögliche Anwendungen von Flüssigkristallen das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse erneut.^[24] Eine der bedeutendsten Erfindung ist das 1968 auf der internationalen Flüssigkristallkonferenz (Abk.

ILCC) von der Arbeitsgruppe Heilmeyer präsentierte erste Flüssigkristalldisplay.^[24,38] Natürlich darf in diesem Zusammenhang die von Ferguson, Martin Shadt und Werner Helfrich 1971 erfundene „twisted nematic Zelle“ (TN-Zelle) für flüssigkristalline Anzeigen nicht unerwähnt bleiben. Welche Auswirkungen diese Entdeckungen auf die heutige Displaytechnology haben ist allgemein bekannt.

3.1.1 Grundlagen Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Phasen besitzen sowohl das Fließverhalten von Flüssigkeiten als auch eine Anordnung der Moleküle ähnlich wie bei Kristallen. Die kristalline Fernordnung liegt dabei jedoch nicht in allen drei Raumrichtungen vor, sondern nur in einer oder zwei Raumrichtungen.^[39] Zusätzlich tritt bei flüssigkristallinen Phasen in mindestens einer Raumrichtung die für Flüssigkeiten typische Nahordnung auf, wodurch die Moleküle beweglich sind und eine (Neu)Ausrichtung bei externen Stimuli (z.B. elektrisches Feld)^[40] stattfinden kann. Aufgrund dieser Eigenschaften werden flüssigkristalline Phasen auch als „Mesophase“ (abgeleitet vom Griechischen *mésos*, was so viel heißt „zwischen“ oder „mitten“) bezeichnet.^[41] Aus dem gleichen Grund werden Moleküle, welche flüssigkristalline Phasen ausbilden, Mesogene genannt. Diese Mesogene müssen zwei grundlegende Bedingungen erfüllen. Sie müssen erstens eine ausgeprägte Formanisotropie vorweisen und zweitens eine relativ starre Molekülstruktur (meistens durch cyclische Verbindungen realisiert) besitzen, damit sie nicht verformt werden können.^[42]



Abbildung 6: Treibende Kraft für eine flüssigkristalline Anordnung der Mesogene ist eine ausgeprägte Formanisotropie, wie hier am Beispiel von Kajaks in einer Schleuse gezeigt.^[43]

Vor allem sind flüssigkristalline Phasen von kalamitischen (stäbchenförmigen)^[44] und diskotischen (scheibchenförmigen)^[45] Molekülen bekannt. Des Weiteren sind aber auch pyramidoide (schüssel- oder kegelförmige),^[46] polycatenare (kalamitisches Molekül mit mehreren flexiblen Ketten an den Enden),^[47] sanidische (brettartige),^[48] bananenförmige^[49] Mesogene bekannt.^[24] Die verschiedenen anisotropen Formen der Mesogene führen zu unterschiedlichen geordneten Strukturen bzw. zu unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen, die später in diesem Kapitel noch genauer erklärt werden.

Zunächst erfolgt an dieser Stelle die Unterscheidung von Flüssigkristallen nach der Art ihrer Bildung. Bei thermotropen flüssigkristallinen Verbindungen wird die flüssigkristalline Phase ausschließlich durch Temperaturänderungen gebildet. Das bedeutet, dass die Mobilität der Mesogene thermisch induziert wird (Brownsche Bewegung). Dagegen bilden sich lyotrope flüssigkristalline Phasen ab einer kritischen Mesogenkonzentration nur in einem geeigneten Lösungsmittel aus (die hierbei verwendeten Mesogene haben meistens einen amphiphilen Charakter; bei Polymeren muss dies nicht der Fall sein). Die Mobilität der Mesogene wird durch Hinzugabe eines Lösungsmittels hervorgerufen. Zusätzlich zur Konzentrationsabhängigkeit haben auch Temperaturänderungen einen Einfluss auf lyotrope Phasen. Eine genaue Abgrenzung zwischen lyotropen und thermotropen Flüssigkristallen ist nicht möglich, da es auch Flüssigkristalle gibt, die sowohl thermotrope wie auch lyotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden können; allgemein werden diese Flüssigkristalle als amphotrop^[50] bezeichnet. Neben der temperaturabhängigen bzw. konzentrationsabhängigen Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen gibt es auch noch Systeme, die durch Lichtbestrahlung in den flüssigkristallinen Zustand übergehen.^[51]

Im Folgenden werden die unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen für kalamitische Mesogene betrachtet. Die flüssigkristalline Phase mit der geringsten Ordnung wird als nematische Phase bezeichnet (siehe Abbildung 7). Hier sind die Längsachsen der Mesogene mehr oder weniger parallel ausgerichtet (Orientierungsfernordnung).^[52] Die mittlere Vorzugsrichtung aller Mesogenlängsachsen wird durch einen Einheitsvektor \vec{n} , dem sogenannten Direktor, beschrieben. Mit ihm kann also die Orientierungsvorzugsrichtung der Mesogene im Flüssigkristall angegeben werden. Allerdings ist diese Vorzugsrichtung aufgrund von thermischen Fluktuationen innerhalb der Probe nur für kleine Bereiche, sogenannte Domänen (μm -Bereich), konstant.^[42] Eine Positionsfernordnung liegt bei diesem Phasentyp jedoch nicht vor. Dadurch sind die kalamitischen Mesogene in ihrer Längsrichtung frei zueinander verschiebbar.

Durch Berechnung des Ordnungsparameters S nach der folgenden Formel^[53] lässt sich der Orientierungsgrad der Orientierungsfernordnung angeben.

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (1)$$

Der Winkel θ gibt dabei die Abweichung der Längsachse eines Mesogens zum Direktor an. Beträgt der Ordnungsparameter $S = 1$ sind alle Mesogene parallel zueinander ausgerichtet, was dem Zustand in einem Kristall entspricht. Bei einem Wert von $S = 0$ ist keine Vorzugsrichtung der Mesogene mehr vorhanden und gibt damit den Zustand in einer isotropen Schmelze wieder.

Eine weitere flüssigkristalline Phase von calamitischen Mesogenen ist die smektische Phase. In dieser Phase liegt ebenfalls eine Orientierungsfernordnung vor. Zudem ordnen sich die Mesogene in Schichten an innerhalb derer sie aber beweglich sind. Die smektische Phase ist, wie bereits zuvor erwähnt, polymorph. Stehen die Mesogenlängsachsen senkrecht auf der Schichtebene, d. h. der Direktor ist parallel zum Normalenvektor der Schichten, spricht man von einer smektischen A Phase. Weicht der Direktor um einen bestimmten Winkel vom Normalenvektor der Schichten ab, liegt eine smektische C Phase vor. Weitere smektische Phasen besitzen einen zunehmenden Ordnungsgrad innerhalb der Schichten, z.B. eine hexagonale Anordnung bei einer smektischen B Phase. Die Bezeichnung der unterschiedlichen smektischen Phasen ist historisch bedingt.^[54] Alle smektischen Phasen besitzen jedoch einen höheren Ordnungsparameter S als nematische Phasen. Deshalb erfolgt bei einer Temperaturerhöhung häufig ein Phasenübergang von einer smektischen in eine nematische Phase mit einem geringeren Ordnungsgrad.^[55]

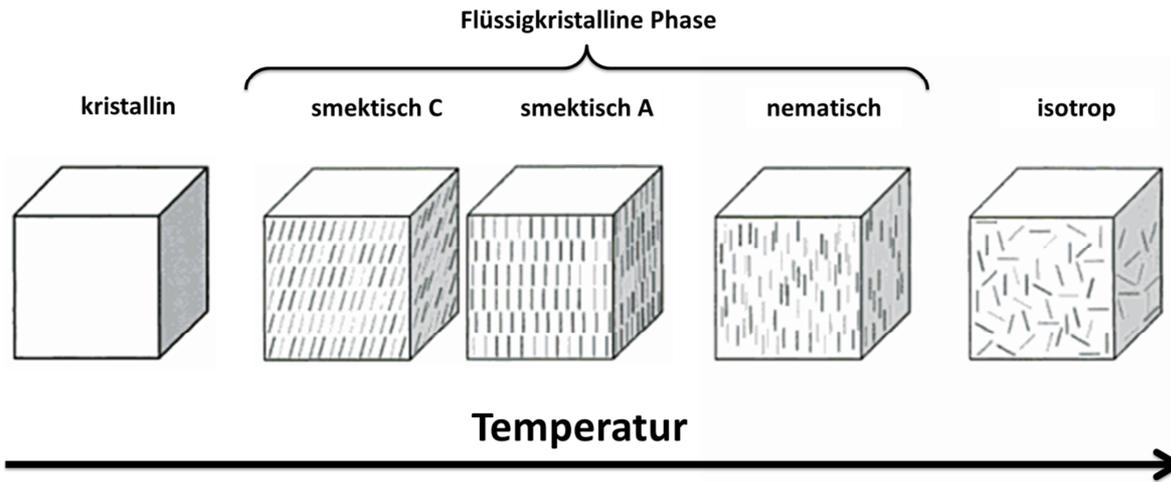


Abbildung 7: Verschiedene Phasen für kalamitische Mesogene in Abhängigkeit der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Ordnungsparameter S .^[56] Thermotrope Flüssigkristalle können mehrere flüssigkristalline Phasen besitzen, müssen es aber nicht.

Eine Sonderform der nematischen Phase stellt die chiral-nematische Phase dar. Bei ihr sind die Mesogene in aufeinander gestapelten nematischen Schichten angeordnet. Der Direktor verschiebt sich dabei um einen kleinen Betrag von Schicht zu Schicht, dies führt zu einer Rotation des Direktors entlang des Schicht-Normalenvektors (siehe Abbildung 8 links). Aufgrund der Tatsache, dass viele Cholesterolderivate (erste bekannte Flüssigkristalle siehe Kapitel 3.1) diese flüssigkristalline Phase ausbilden, wird sie auch als cholesterische Phase und die entsprechenden Verbindungen als cholesterische Flüssigkristalle bezeichnet.^[24]

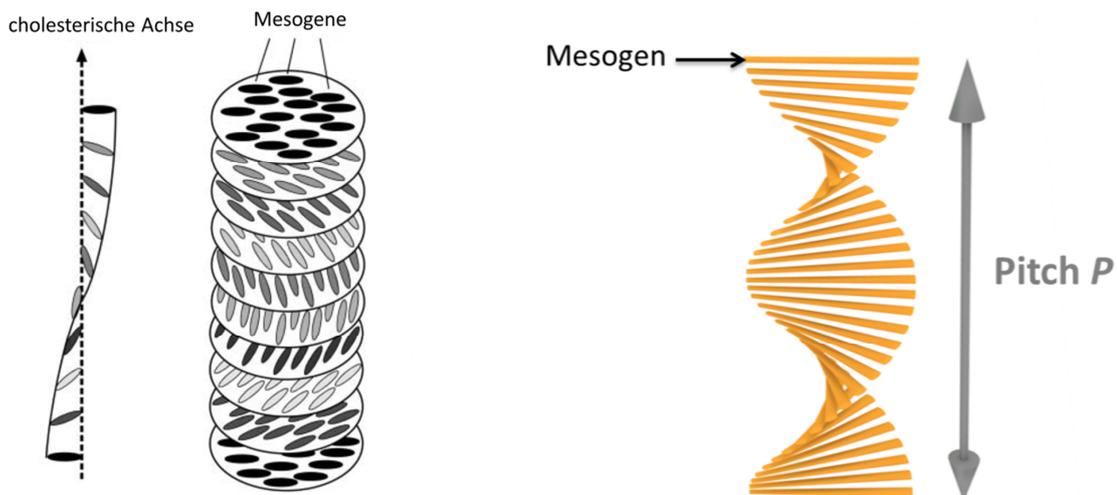


Abbildung 8 Links: chiral-nematische Phase (Schichten von nematischen Phasen, bei denen sich der Direktor von Schicht zu Schicht leicht verändert). Die Grafik wurde von E. Dujardin et al.^[57] mit Erlaubnis von The Royal Society of Chemistry teilweise übernommen. **Rechts:** Verdeutlichung der helikalen Anordnung von kalamitischen Mesogenen in einer chiral nematischen Phase. Die Distanz, welche zwei Mesogenen nach einer vollständigen Rotation des Direktors zueinander aufweisen, wird als Pitch P bezeichnet.

Für die Ausbildung von chiral-nematischen Phasen muss ein chirales Molekül vorliegen. Entweder, sind die Mesogenen selbst chiral oder eine zugegebene Verbindung zu einem achiralen nematischen Flüssigkristall ist chiral.^[58] Bei den bereits erwähnten Cholesterolderivaten liegen chirale Mesogene vor, welche die cholesterische Phase verursachen. Chiral-nematische Phasen verschiedener Flüssigkristalle unterscheiden sich in ihrer Ganghöhe (engl. Pitch). Der Pitch ist die Distanz zwischen zwei Mesogenen mit derselben Vorzugsrichtung nach einer vollständigen Rotation des Direktors in einer helikalen Anordnung (siehe Abbildung 8 rechts). Neben der Art des verwendeten Flüssigkristalls kann der Pitch unter anderem auch durch Temperaturänderungen,^[59] Konzentrationsänderungen des chiralen Additivs,^[60] Lichtbestrahlung,^[61] Anlegen von elektrischen Feldern^[62] oder durch Zugabe von anderen Substanzen verändert werden.^[63] Aus diesen Gründen werden chiral-nematische Flüssigkristalle häufig als Sensor z.B. für Temperaturänderungen verwendet. Positive Pitch-Werte bedeuten, dass die ausgebildete helikale Struktur rechtsdrehend ist, negative Pitch-Werte stehen für linksdrehende helikale Strukturen. Tritt bei der Betrachtung entlang der cholesterischen Achse durch eine Vergrößerung des Betrachtungsabstands eine Rotation im Uhrzeigersinn auf, liegt eine rechtsdrehende Helix vor.^[64,65]

Durch die helikale Anordnung der Mesogene wird bei chiral-nematischen Flüssigkristallen eine einzigartige optische Eigenschaft hervorgerufen, die sogenannte Selektivreflexion. Licht einer bestimmten Wellenlänge, welches entlang der cholesterischen Achse den chiral-nematischen Flüssigkristall durchdringt, wird in links und rechts zirkular polarisiertes Licht aufgespalten. Liegt im cholesterischen Flüssigkristall eine rechtsdrehende helikale Struktur vor, wird das entstandene rechts zirkular polarisierte Licht reflektiert und die links zirkular polarisierte Komponente kann den Flüssigkristall ungestört durchdringen. Liegen linksdrehende helikale Strukturen vor, tritt der andere Fall ein. De Vries^[66] entwickelte 1951 eine Formel (2) mit der man durch Aufnahme von Reflexionsspektren (z.B. mit UV/Vis-Spektroskopie) den Pitch eines cholesterischen Flüssigkristalls bestimmen kann.

$$\lambda = P \cdot \tilde{n} \cdot \sin\varphi \quad (2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Reflexionsbande im UV/Vis-Spektrum (oder im CD-Spektrum), \tilde{n} ist der mittlere Brechungsindex und φ ist der Einstrahlwinkel.

Liegt die Wellenlänge des reflektierten Strahls (und damit auch in den meisten Fällen der Pitch) im sichtbaren Spektralbereich, erscheinen cholesterische Flüssigkristalle je nach Betrachtungswinkel in unterschiedlichen Farben bzw. sie irisieren (siehe Abbildung 9).^[67]

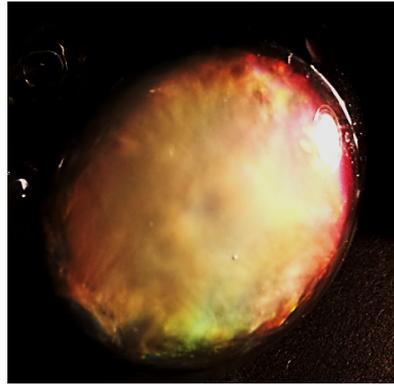


Abbildung 9: Irisierender cholesterischer Celluloseester in einem 100 ml Rundkoben.

Cholesterische Flüssigkristalle können vor dem Übergang zur isotropen Schmelze bzw. beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze in kleinen Temperaturbereichen sogenannte blaue Phasen ausbilden. Diese Phasen besitzen eine mehrdimensionale verdrillte Ordnung.^[68]

Abbildung 10 (links) veranschaulicht kurz die Strukturbildung lyotroper flüssigkristalliner Phasen anhand von amphiphilen Mesogenen. Da lyotrope Phasen in der vorliegenden Forschungsarbeit eine untergeordnete Rolle spielen, wurde auf eine ausführliche Erläuterung der einzelnen Phasen an dieser Stelle verzichtet.

Die zuvor beschriebene Einteilung von verschiedenen Flüssigkristalltypen wird noch einmal in Abbildung 10 (rechts) in einem Organigramm zusammengefasst.

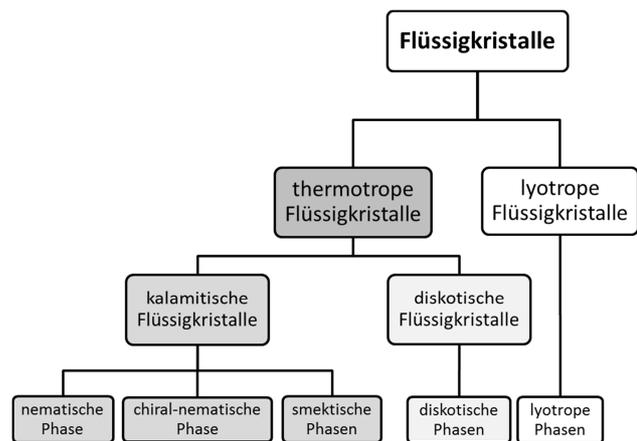
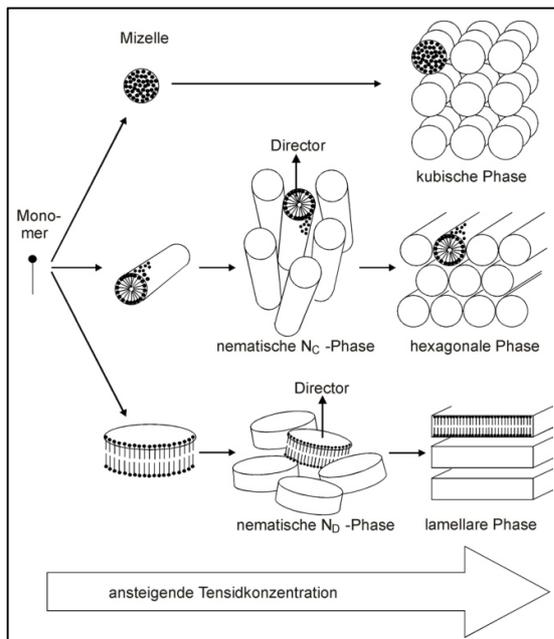


Abbildung 10 Links: Strukturbildung lyotroper Flüssigkristalle in Abhängigkeit von der amphiphilen Mesogenkonzentration.^[69] **Rechts:** Organigramm von Flüssigkristalltypen. Auf eine genaue Unterteilung der diskotischen und lyotropen Phasen wurde zur besseren Übersicht verzichtet, da dies für die vorliegende Forschungsarbeit nicht relevant ist. Aus dem selben Grund sind auch die anderen möglichen anisotropen Formen der Mesogene hier nicht aufgelistet.

Wie bereits bei der cholesterischen Phase angedeutet, besitzen Flüssigkristalle eine optische Anisotropie, welche durch ihre Formanisotropie (z.B. kalamitisch) in Kombination mit der bevorzugten Anordnung in Richtung des Direktors bedingt wird.^[70] Dadurch wird ein quer zur bevorzugten Ausrichtung der Mesogene einfallender Lichtstrahl in zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen aufgespaltet, die sich unterschiedlich schnell im Flüssigkristall ausbreiten und dadurch die doppelbrechende Eigenschaft von Flüssigkristallen hervorrufen. Für kalamitische Mesogene bedeutet dies, dass zwei verschiedene Brechungsindizes vorliegen: 1.) der außerordentliche Brechungsindex n_{ao} entlang der langen Molekülachse und 2.) der ordentliche Brechungsindex n_o senkrecht dazu bzw. entlang der kurzen Molekülachse.^[56] Die Differenz der beiden Brechungsindizes Δn und damit das Maß der Doppelbrechung wird durch die optische Polarisierbarkeit des Moleküls parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse bestimmt. Durchstrahlt man Flüssigkristalle mit linear polarisiertem Licht, wie dies beim Polarisationsmikroskop der Fall ist, wird durch Wechselwirkung des polarisierten Lichtes mit den unterschiedlich orientierten flüssigkristallinen Bereichen die Polarisationsrichtung unterschiedlich stark gedreht, was letztlich zu den beobachtbaren charakteristischen Texturen der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen im Polarisationsmikroskop führt (Abbildung 11). Bereiche, bei denen der Direktor der Mesogene parallel zu einer der beiden gekreuzten Polarisatorachsen des Mikroskops oder senkrecht zur Substratoberfläche (homöotrope Orientierung) liegt, erscheinen bei der Betrachtung schwarz. Jede andere Orientierung des Direktors ruft verschiedene Farben bei der mikroskopischen Betrachtung in Abhängigkeit der flüssigkristallinen Phase, der Temperatur und der Probendicke hervor.^[63,71]

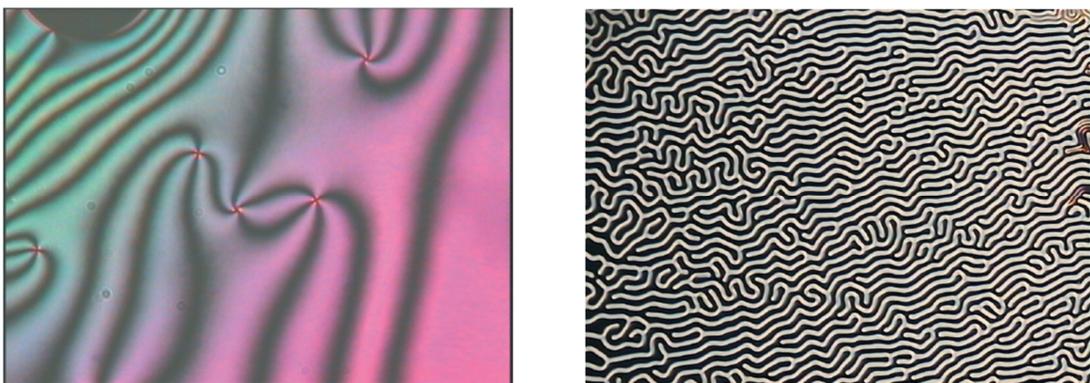


Abbildung 11: Polarisationsmikroskopaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von einer nematischen Schlierentextur (**links**)^[72] und von einer chiral-nematischen „Fingerprint“-Textur (**rechts**),^[72] die bei chiral-nematischen Flüssigkristallen mit großem Pitch ausgebildet wird. Die helikale Achse ist hierbei parallel zur Objekträgeroberfläche. Der Pitch kann in diesem Fall direkt an der Textur gemessen werden (Abstand zwischen zwei schwarzen Linien entspricht $P/2$).

3.1.2 Flüssigkristalline Polymere

Neben niedermolekularen Flüssigkristallen sind auch flüssigkristalline Polymere (kurz LCP) bekannt. Erste Untersuchungen und Überlegungen von mehreren aneinander verknüpften Mesogenen erfolgten um ~ 1924 von Daniel Vorländer.^[34,73] Allerdings führten seine ersten Versuche zwar zu doppelbrechenden Substanzen, die sich jedoch vor dem Schmelzen zersetzten. Das erste großtechnisch produzierte lyotrope LCP war 1965 Kevlar®, ein aromatisches Polyamid von DuPont,^[74] welches im reinen Zustand keine flüssigkristalline Phase besitzt, jedoch während der Verarbeitung in Lösung eine lyotrope flüssigkristalline Phase ausbildet. Aufgrund seiner Herstellungsart (aus lyotroper Lösung versponnen) besitzt Kevlar® außergewöhnliche mechanische Eigenschaften. Danach wurden weitere Produkte mit interessanten Eigenschaften hergestellt, jedoch ohne zu wissen, dass diese Eigenschaften durch flüssigkristalline Strukturen hervorgerufen wurden. Dies änderte sich erst ab 1983.^[75]

Damit Polymere flüssigkristalline Eigenschaften ausbilden können, müssen sie ebenfalls wie die niedermolekularen Flüssigkristalle eine starre Formanisotropie (meistens kalamitisch und diskotisch) aufweisen. Dabei kann entweder die gesamte Polymerkette eine stäbchenförmige (kalamitische) mesogene Einheit bilden, was z.B. bei biobasierenden Polymeren wie Cellulose der Fall ist, oder die Polymerkette enthält mesogene Monomergruppen. Letztere können prinzipiell zwei verschiedene Strukturtypen bilden: Hauptketten-LCP und Seitenketten-LCP. Hauptketten-LCP enthalten die mesogenen Einheiten in der Polymerhauptkette (siehe Abbildung 12), bei den Seitenketten-LCP befinden sich die mesogenen Einheiten in der Seitenkette (siehe Abbildung 13).

Bei den Hauptketten-LCP können die mesogenen Einheiten, bezogen auf ihre Längsachse, entweder linear,^[76] wie in Abbildung 12 oder lateral^[77] in der Polymerkette angeordnet sein. Die lineare Anordnung verhindert eine Rotation um die Querachse der mesogenen Einheiten innerhalb der Hauptkette und führt zu relativ starren Hauptketten. Bei der lateralen Anordnung wird die Rotation um die Längsachse unterbunden und die Polymerketten sind flexibler.^[42]

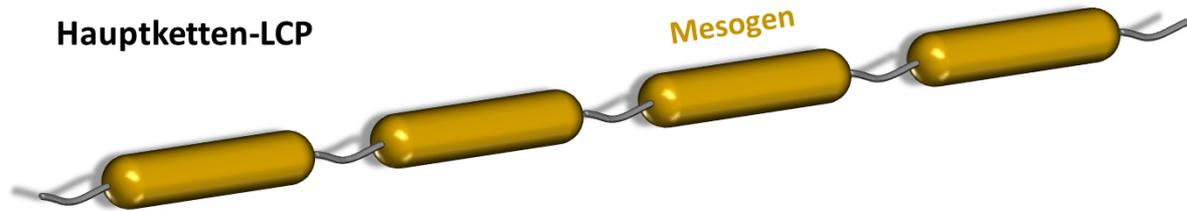


Abbildung 12: Hauptketten-LCP mit kalamitischen mesogenen Monomereinheiten. Die Verknüpfung der mesogenen Monomereinheiten kann, wie hier dargestellt, über flexible Spacer erfolgen, dies muss allerdings nicht der Fall sein. Neben der hier gezeigten linearen Anordnung der kalamitischen Mesogenen ist auch eine laterale Anordnung möglich. Anstelle der kalamitischen mesogenen Einheiten sind auch Hauptketten-LCP mit diskotischen Mesogenen bekannt. Außerdem gibt es auch Hauptketten-LCP, bei denen die gesamte Polymerkette eine mesogene Einheit bildet.

Die einfachste Synthese von Hauptketten-LCP beruht auf der chemischen Verknüpfung von niedermolekularen Flüssigkristallen z.B. durch Polykondensationen. Erfolgt dabei eine direkte Verknüpfung zwischen linear angeordneten Mesogenen, reichen bereits geringe Polymerisationsgrade aus, um einen thermotropen flüssigkristallinen Zustand zu unterbinden, da sich die Verbindung zersetzt, bevor sie in einen möglichen flüssigkristallinen Zustand übergehen kann.^[78] Ein Beispiel für diesen Fall ist die Poly(*p*-hydroxybenzoesäure) (kurz. PHB). Zur Ermöglichung einer thermotropen flüssigkristallinen Phase muss die Schmelztemperatur durch Herabsetzen der intermolekularen π - π -Wechselwirkung zwischen den Polymerketten gesenkt werden.^[39] Dies kann durch drei verschiedene Modifizierungen der Polymerkette erreicht werden.^[42,79] Ein Ansatz besteht darin, eine Verringerung der Linearität der Polymerkette durch den Einbau von z.B. gewinkelten Comonomeren bzw. durch den Einbau von nicht linearen Kettenelementen zu bewirken.^[80] Beispiele für diesen Hauptketten-LCP-Typ sind die kommerziell erwerblichen Copolyester Vectra® und Rodrun®, welche aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit in Kettenrichtung, geringer Entflammbarkeit und ihrer hohen thermischen Belastbarkeit unter anderem als Werkstoffe in der Elektronikindustrie Anwendung finden.^[39] Eine weitere Möglichkeit, die intermolekulare Wechselwirkungen der LCP herabzusetzen, besteht in der Verknüpfung der Mesogene über einen flexiblen Spacer. Dies können z.B. „flexible“ Alkylketten sein.^[81] Des Weiteren besteht noch die Möglichkeit, die intermolekularen Wechselwirkungen durch Anbringung von flexiblen Seitenketten an die mesogenen Gruppen herabzusetzen.^[82] Diese Methode wurde in der vorliegenden Forschungsarbeit angewendet.

Es gibt jedoch noch eine weitere Möglichkeit, nicht schmelzbare, starre, stäbchenförmige Polymerketten in den flüssigkristallinen Zustand zu überführen. Durch den Zusatz von Lösungsmittel kann ebenfalls die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Polymerketten herabgesetzt werden. Oberhalb einer kritischen LCP-Konzentration und eines

kritischen Längen/Durchmesser Verhältnisses der Polymerkette kann dies zu lyotropen flüssigkristallinen Phasen führen. Das wohl mit Abstand bekannteste Hauptketten-LCP, welches nur in Lösung eine flüssigkristalline Phase besitzt (lyotropes LCP) ist das bereits erwähnte Kevlar® (Poly(paraphenylenterephthalamid)), welches aufgrund seiner außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, die sich durch Verspinnen aus lyotroper Lösung ergeben, unter anderem zur Herstellung von schusssicheren Westen Anwendung findet. Wie bei den niedermolekularen Flüssigkristallen gibt es auch bei den LCP Verbindungen, die sowohl thermotrope wie auch lyotrope flüssigkristalline Phasen bilden (z.B. einige Cellulosederivate wie Acetoxypopylcellulose^[83]).

Bei der zweiten Strukturklasse von flüssigkristallinen Polymeren, den Seitenketten-LCP, befindet sich die mesogene Einheit in der Seitenkette. Meistens erfolgt dabei die Anbindung über einen Spacer (Abbildung 13), um eine bessere Ausrichtung der mesogenen Einheiten zu gewährleisten. Die meist kalamitischen mesogenen Einheiten werden dabei entweder linear über die Längsachse angebunden oder lateral über die Querachse. Letzteres führt jedoch nur zu einer sehr geringen Stabilität der flüssigkristallinen Phase. Die Synthese von Seitenketten LCP kann im Prinzip durch jede Polymerisationstechnik erfolgen. Auch Funktionalisierungen von nicht flüssigkristallinen Polymeren mit niedermolekularen Mesogenen sind möglich.^[84]

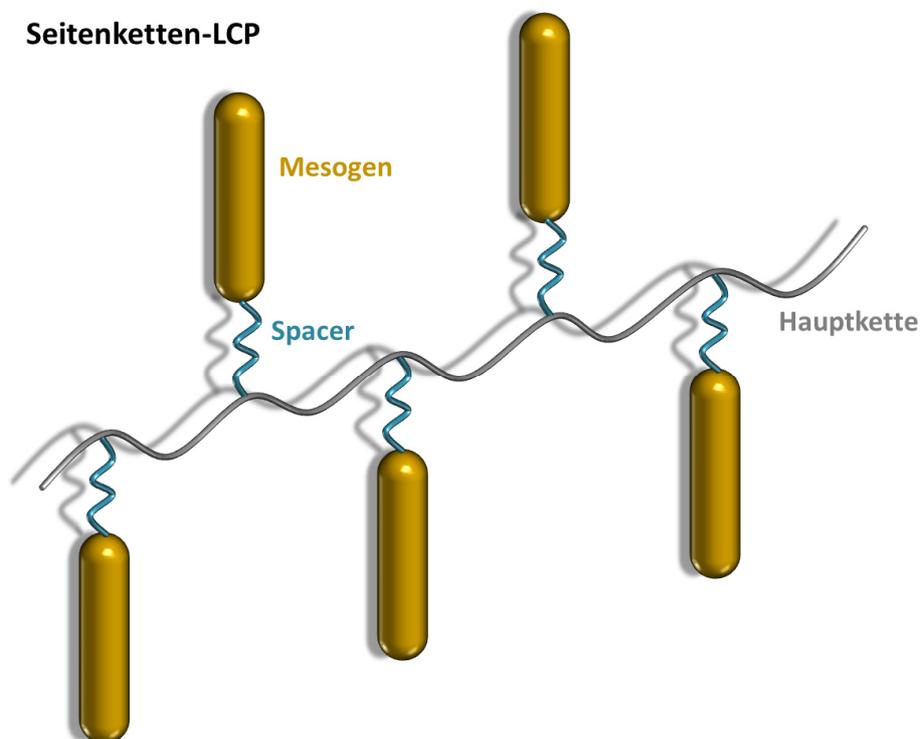


Abbildung 13: Struktur von Seitenketten-LCP mit kalamitischen Mesogenen. Neben den hier gezeigten kalamitischen Mesogenen gibt es auch Verbindungen mit diskotischen mesogenen Seitengruppen. Außerdem sind auch Seitenketten-LCP mit lateral statt, wie hier gezeigt, mit linear angeordneten mesogenen Seitengruppen möglich.

Seitenketten-LCP besitzen keine außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, da die Polymerhauptkette sich relativ frei bewegen kann. Sie ähneln in ihren Eigenschaften eher denen von niedermolekularen Flüssigkristallen, zeigen jedoch eine erhöhte Viskosität im flüssigkristallinen Zustand im Vergleich zu den niedermolekularen Flüssigkristallen. Ein Vorteil gegenüber niedermolekularen Flüssigkristallen besteht darin, dass sich die flüssigkristalline-isotrope Phasenumwandlungstemperatur mit steigender Polymerkettenlänge erhöht, dadurch lässt sich theoretisch die Phasenumwandlungstemperatur auf den jeweiligen Anwendungsbereich anpassen. Allerdings ist dieser „Molmassen-Effekt“ nur im Bereich der Oligomere (Polymerisationsgrad < 10) stark ausgeprägt. Bei Polymerisationsgraden > 100 ist keine Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur von der Polymerkettenlänge beobachtbar.^[85] Dieses Verhalten wird auch bei Hauptketten-LCP beobachtet.^[86]

Ein weiterer Vorteil von LCP gegenüber den niedermolekularen Flüssigkristallen besteht darin, dass die flüssigkristalline Phase durch Unterschreiten der Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann, wodurch sich viele Anwendungsmöglichkeiten ergeben, zum Beispiel als Speichermedium.^[87,88]

3.1.3 Cellulose und Cellulosederivate

Cellulose ist eine der am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen in der Natur^[17] und ist das am meisten vorkommende biobasierende Polymer auf der Erde.^[89] Es werden jährliche mehrere Billionen Tonnen Cellulose in der Natur produziert.^[16,17] Cellulose steht damit als erneuerbarer Rohstoff für viele Anwendungen z.B. als Papier, Faser (Baumwolle) und Film zur Verfügung. Cellulose besteht aus β -D-Glucopyranose Repetiereinheiten, welche über eine β -1,4-glycosidische Bindung verknüpft sind (siehe Abbildung 14). Daraus ergibt sich eine sehr starre lineare (planare) Polymerstruktur. Durch Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und die durch die Formanisotropie hervorgerufene Parallelausrichtung der Celluloseketten werden Fibrillen ausgebildet^[17], die wasserunlöslich sind (was natürlich bei Pflanzen wichtig ist),^[90] eine hohe Kristallinität aufweisen und eine hohe Reißfestigkeit^[17] besitzen.

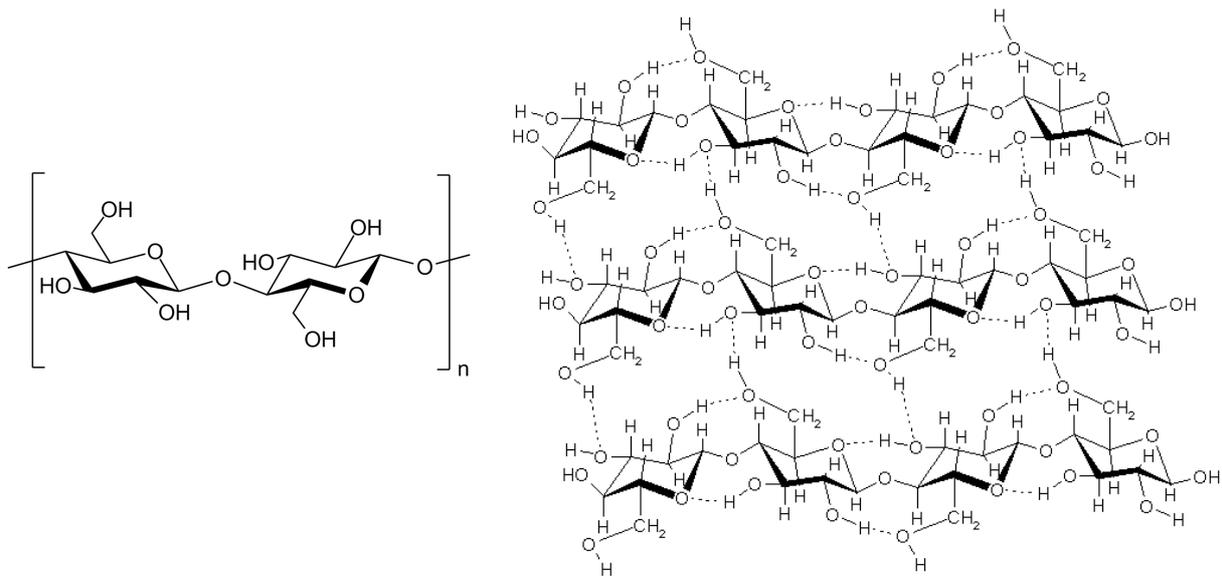


Abbildung 14 Links: Strukturformel von Cellulose (Glucose-Einheiten sind β -1,4-glycosidisch Verknüpft). **Rechts:** Ausbildung von Cellulose-Fibrillen durch Wasserstoffbrückenbindungen.^[91]

Cellulose sowie einige Derivate bilden aufgrund ihrer Formanisotropie (Polymerketten können als langes Stäbchen angesehen werden) auch flüssigkristalline Phasen aus.^[89] Es liegen Hauptketten-LCPs vor, bei denen die gesamte Polymerkette die mesogene Einheit darstellt. Aufgrund der vorhandenen Chiralität von Cellulose werden meistens chiral-nematische Phasen gebildet. Reine Cellulose weist aufgrund der extrem starren Struktur keine thermotrope flüssigkristalline Phase auf, da sie sich beim Erwärmen zersetzt bevor sie schmilzt. Nur in Lösung können lyotrope flüssigkristalline Phase beobachtet werden.^[92] Cellulosederivate können hingegen durch ihre vorhandenen flexiblen Seitenketten (in Analogie zu Kapitel 3.1.2) sowohl in Lösung lyotrope als auch im lösungsmittelfreien Zustand thermotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden.^[93,94]

3.1.3.1 Funktionalisierung von Cellulose

Die Funktionalisierung bzw. allgemeiner, die Derivatisierung von Cellulose, führt zu einer Veränderung des Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen oder kann auch neue Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten bewirken.^[95] Durch die Funktionalisierung von Cellulose wird eine breite Vielfalt an Materialien mit neuen Strukturen und Eigenschaften zugänglich. Die Modifizierung von Cellulose kann relativ einfach über die drei vorhandenen Hydroxygruppen pro Repetiereinheit erfolgen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften lassen sich über den Grad der Substituierung (kurz *DS*) variieren.^[90] Beispielsweise ist der Pitch der chiral-nematischen Phase abhängig vom *DS*-Wert.^[96] Wie

bereits im Konzept der vorliegenden Forschungsarbeit erwähnt, ist es das Ziel vollständig funktionalisierte Cellulosederivate ($DS = 3$) zu erhalten. Dies sollte durch lange Reaktionszeiten erreichbar sein, da der Grad der Substituierung (DS -Wert) von der Reaktionszeit abhängt.^[96]

Am häufigsten findet eine Veresterung^[97,98] und Veretherung^[99] der Hydroxygruppen statt, um Cellulose zu derivatisieren. Allerdings können auch funktionelle Gruppen durch Oxidationen,^[100] nucleophile Substitutionen,^[101] ringöffnende Reaktionen,^[102] Aufpfropfen,^[103] Eliminierungsreaktionen,^[104] Quervernetzung^[105] oder durch intramolekulare Cyclisierungen der Anhydroglucose-Einheiten (kurz AGU) eingeführt werden.^[106] Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydroxygruppen^[107,108] sind unter Verwendung von Schutzgruppen auch regioselektive Funktionalisierungen von Cellulose möglich.^[106]

Ein wichtiges Forschungsgebiet bei der Funktionalisierung von Cellulose ist die Einführung von schwefelhaltigen Gruppen. Cellulosexanthat (Thioestergruppe) ist ein sehr bekanntes Cellulosederivat und wird für die Herstellung von Rayon und Cellophan eingesetzt.^[109] Die Funktionalisierung von Cellulose mit Thiosulfat-,^[110,111] Thiol-^[112,113] und Thioether-Gruppen^[114,115] wird meistens in einer zwei-stufigen Synthese durchgeführt. Diese Ansätze lieferten aber bis jetzt nur niedrige DS -Werte.

Ein häufig verwendetes, kommerziell erwerbliches Derivat der Cellulose für Funktionalisierungsversuche ist Hydroxypropylcellulose (HPC).^[116,117] Diese wird durch Veretherung von Cellulose mit Propylenoxid in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung hergestellt (siehe Abbildung 15).^[118] Sie besitzt, im Vergleich zu reiner Cellulose, durch die flexiblen Seitenketten eine bessere Löslichkeit in polaren bis mittel polaren organischen Lösungsmittel wie z.B. Aceton und THF,^[119] wodurch die Synthese zur gewünschten funktionalisierten Cellulose erleichtert wird. Allerdings kann während der Synthese von HPC die eingeführte Hydroxypropyl-Seitenkette selbst erneut verethert werden, was zu einem höheren Veretherungsgrad (kurz DE ; auch molarer Substitutionsgrad kurz MS genannt) der Cellulose als drei führen kann.^[118]

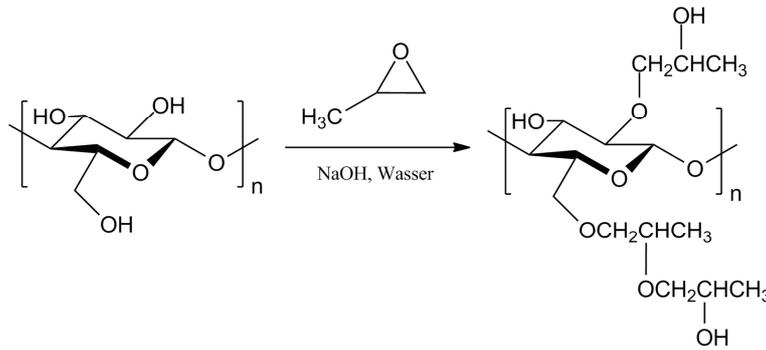


Abbildung 15: Reaktionsschema zur Synthese von HPC. Strukturformel von HPC ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei.^[120]

Auch ist bekannt, dass HPC und auch viele HPC-Derivate thermotrope flüssigkristalline Phasen (meistens chiral-nematisch) bilden.^[120-124] HPC erfüllt damit eine wichtige Voraussetzung für die im Rahmen dieser Forschungsarbeit herzustellenden funktionalisierten Cellulosederivate (siehe Konzept). Ein weiterer Vorteil der Verwendung von HPC anstelle von Cellulose ist, dass funktionalisierte HPC-Derivate ohne Kettenabbau in organischen Lösungsmitteln löslich sein sollten.^[125,126] Aufgrund all dieser Vorteile von HPC gegenüber reiner Cellulose wurde HPC als Ausgangsmaterial zur Herstellung neuer funktionalisierter Cellulosederivate verwendet.

Weitere charakteristische Eigenschaften von HPC sind die Wasserlöslichkeit mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur (kurz LCST) bei 45 °C,^[127-129] sowie die Bildung lyotroper flüssigkristalliner Phasen in Wasser^[130]. Diese Eigenschaften waren jedoch in dieser Forschungsarbeit nicht ausschlaggebend für die Verwendung von HPC als Ausgangsmaterial.

3.2 Goldnanopartikel

3.2.1 Herstellung von Goldnanopartikeln

Die Synthese von AuNP erfolgt am häufigsten durch die in der Einleitung erwähnte „Bottom-Up“ Methode. Dabei wird in einem nasschemischen Verfahren ein Goldsalz (meistens Tetrachlorogoldsäure) reduziert.^[131] Die zunächst ablaufende Keimbildung und das Keimwachstum werden durch die Anlagerung von sogenannten Liganden kontrolliert, wodurch eine Stabilisierung einzelner AuNP erreicht bzw. deren Aggregation verhindert wird. Die stabilisierende Wirkung der Liganden kann sowohl durch elektrostatische Wechselwirkungen^[132] als auch sterische Abstoßeffekte^[133] erfolgen. Beide Stabilisierungsmethoden beruhen jedoch auf dem gleichen Prinzip, nämlich der Abschwächung der extremen Oberflächenaktivität der hergestellten Nanopartikel. Eine Anbindung der Liganden an die Goldoberfläche erfolgt über spezielle Ankergruppen. Analog zur Komplexchemie beruht auch hier die Anbindung der Liganden an Metallnanopartikeloberflächen auf dem von Pearson eingeführten HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases).^[18] Danach ist Au^+ eine weiche Säure, welche bevorzugt mit einer weichen Base reagiert (weich mit weich, hart mit hart „gleiches mit gleichem“). Es werden also Liganden mit einer weichen Base als Ankergruppe, wie z.B. Thiole, Thioether oder Phosphine für die Stabilisierung von AuNP benötigt. Tritt dieser Fall ein, resultieren in den meisten Fällen starke kovalente Bindungen zwischen der Ankergruppe und der Goldoberfläche. Allerdings können Liganden auch über schwache Bindungen mit Metallnanopartikeln verknüpft werden, wie z.B. Van der Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, schwache elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen. Außerdem sind zusätzliche starke Bindungen wie koordinative und ionische Bindungen möglich.^[134]

Die Herstellung von stabilisierten AuNP kann entweder in einem Ein-Phasensystem oder in einem Zwei-Phasensystem ablaufen. Bei der Methode in einer Phase wird sowohl das Goldsalz als auch der Ligand im selben Lösungsmittel vorgelegt und durch Zugabe eines Reduktionsmittels zu AuNP umgesetzt.^[135,136] Die wohl mit Abstand bekannteste Synthese von AuNP in einem Ein-Phasensystem ist die Turkevich-Methode.^[135] Bei dieser Methode wird Tetrachlorogoldsäure in Wasser gelöst und unter Rühren erhitzt. Anschließend erfolgt in der Siedehitze und unter kräftigem Rühren die Zugabe von Trinatriumcitrat. Das im deutlichen Überschuss zugegebene Citrat reduziert nicht nur die Goldsäure zu elementaren

Gold (siehe Abbildung 16), sondern wirkt gleichzeitig als Ligand durch elektrostatische Abstoßungskräfte.

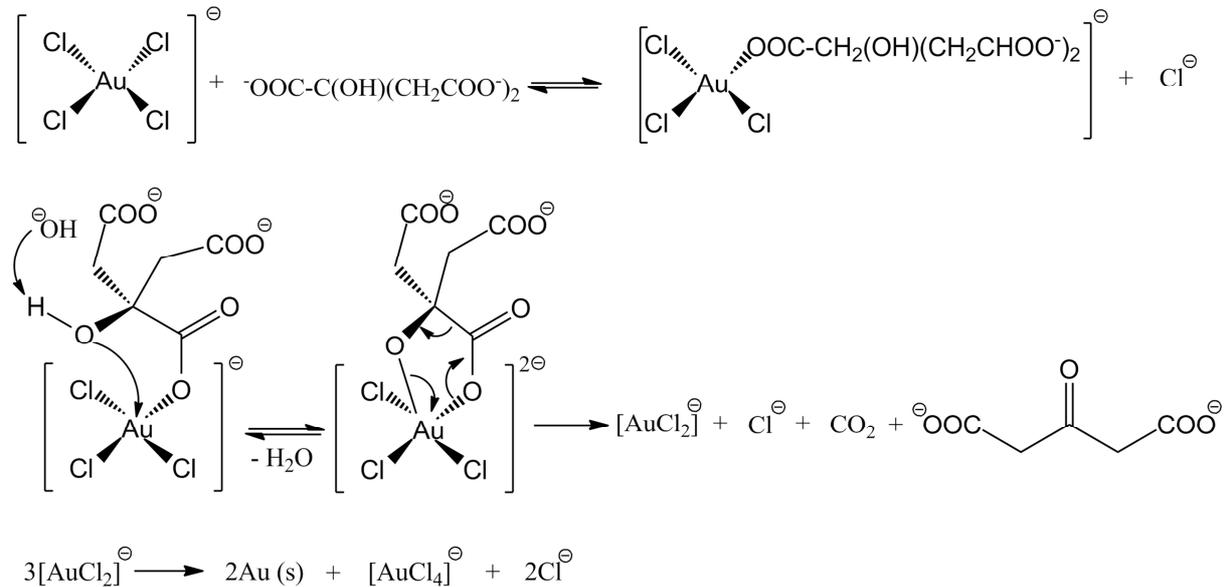


Abbildung 16: Reaktionsmechanismus zur Synthese von Citrat@AuNP nach der Turkevich Methode.^[137]

In Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses Trinatriumcitrat / Tetrachlorogoldsäure konnten verschieden große AuNP auf diese Weise hergestellt werden. So gelang es Kimling et al.^[132] AuNP mit einem Durchmesser von 9-120 nm herzustellen. Bastùs et al.^[138] konnten durch die Verwendung der „Seeded Growth“ Technik sogar Citrat@AuNP mit einem Durchmesser von bis zu 200 nm synthetisieren. Hierbei werden zunächst 10 nm große AuNP „seeds“ hergestellt, die danach durch weitere Zugabe von Tetrachlorogoldsäure und Trinatriumcitrat in der Siedehitze weiter vergrößert werden. Neben der Synthese von AuNP in wässriger Lösung sind auch Synthesen in organischen Lösungsmitteln bekannt. Ein geeignetes Lösungsmittel ist z.B. THF, da sich in diesem Tetrachlorogoldsäure und andere Goldsalze noch gut lösen.^[139] Als Reduktionsmittel kann jedoch nicht mehr Trinatriumcitrat verwendet werden, da dies in THF nicht löslich ist. Die gängigen Reduktionsmittel sind hier z.B. Superhydrid,^[139] oder Natriumborhydrid.^[140] Beide Reduktionsmittel können jedoch die AuNP nicht langfristig stabilisieren, deshalb wird ein zusätzlicher Ligand benötigt. Superhydrid ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, welches dadurch die Wahl des Liganden einschränkt. Im Gegensatz zur Herstellung von Citrat-stabilisierten AuNP laufen diese Synthesen in organischen Lösungsmitteln meistens unter Raumtemperatur ab, liefern aber eine schlechtere Monodispersität der Partikel.

Die erste Synthese von AuNP in einem Zwei-Phasensystem gelang Michael Faraday 1857.^[141] Er stellte in einem Zwei-Phasensystem, bestehend aus einer wässrigen Chloroaurat-Lösung und CS₂, mit Phosphor als Reduktionsmittel AuNP her. Es dauerte jedoch weitere 137 Jahre, bis die Idee der Herstellung von AuNP in einem Zwei-Phasensystem wieder aufgenommen und durch Brust-Schiffrin optimiert wurde (Abbildung 17).^[142] Bei dieser Methode wird eine wässrige Chloroaurat-Lösung mit einer ligandenhaltigen (Thiol-Liganden) Toluol-Lösung überschichtet. Die Zugabe einer wässrigen, reduzierenden Natriumborhydrid-Lösung und die Verwendung eines Phasentransferkatalysators (Tetrabutylammoniumbromid kurz TOAB), welcher die Chloroaurat-Ionen in die organische Phase transportiert, führen zur Bildung von in Toluol suspendierten AuNP. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von AuNP mit einem Durchmesser von 1,5 bis 5,2 nm.^[131] Ein Vorteil der Brust-Schiffrin Methode besteht darin, dass Liganden unabhängig von dem Löslichkeitsverhalten des eingesetzten Goldsalzes genutzt werden können. Mit Hilfe dieser Herstellungsvariante sind durch die freiere Wahl des Liganden Nanopartikelsuspensionen in sehr unpolaren Lösungsmitteln zugänglich.

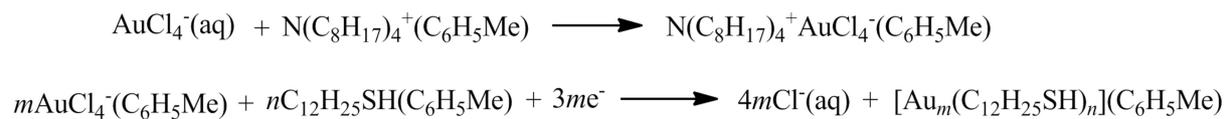


Abbildung 17: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Dodecanthiol-stabilisierten AuNP nach der Brust-Schiffrin Methode.^[142]

3.2.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Aufgrund ihrer geringen Größe im nm Bereich besitzen AuNP ganz besondere Eigenschaften. Ursache ist das im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern sehr viel größere Verhältnis von Atomen an der Oberfläche zu Atomen im Materialinneren. Eine dieser Eigenschaften ist die sogenannte lokale Oberflächenplasmonenresonanz. Diese wird durch den folgenden Prozess verursacht. Elektromagnetische Wellen können Nanopartikel fast vollständig durchdringen und mit den freien Leitungsbandelektronen wechselwirken. Dies verursacht eine Verschiebung der Leitungsbandelektronen gegenüber den positiven Atomkernen. Durch Coulomb Anziehung vom positiven Kern und den negativen Elektronen will das System wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Bei andauernder Anregung durch elektromagnetische Strahlung kommt es letztendlich zur Ausbildung einer harmonischen Oszillation der freien Leitungsbandelektronen gegenüber den positiven Atomrümpfen mit der Frequenz der anregenden Strahlung (siehe Abbildung 18 links).^[143] Die auftretenden

Schwingungen werden als Plasmonen und das Maximum der Anregung im Resonanzfall als Plasmonenresonanz bezeichnet. Oberflächenplasmonen können bei Metallnanopartikeln durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich, d. h. durch Licht angeregt werden. Die dabei absorbierte elektromagnetische Wellenlänge wird allgemein als Plasmonenabsorptionsbande bezeichnet und führt letztendlich auch zur charakteristischen Farbe von AuNP (z.B. intensive Rotfärbung bei AuNP mit einem Durchmesser von ~ 15 nm, siehe Abbildung 18 rechts).

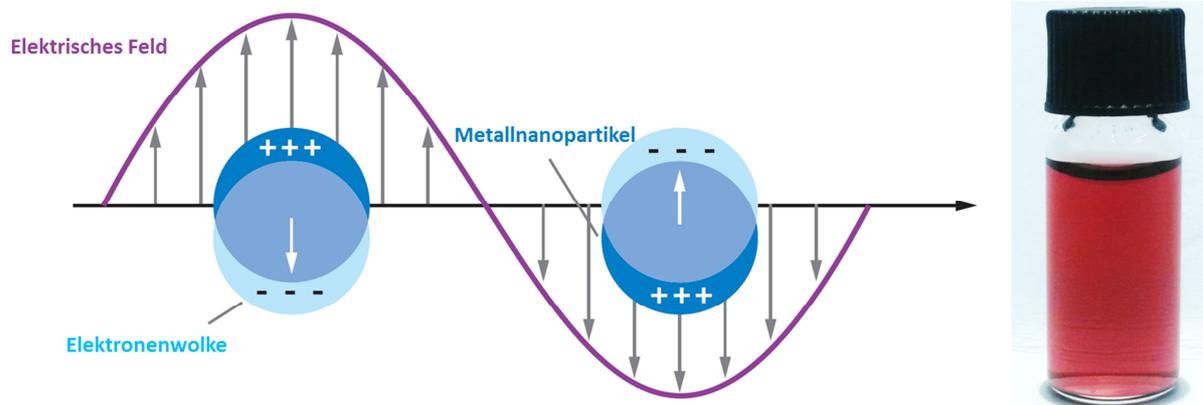


Abbildung 18 Links: Schematische Visualisierung einer Plasmonenschwingung.^[144] Rechts: rote AuNP-Suspension in Wasser (Citrat@AuNP).

Die Lage der Plasmonenabsorptionsbande ist vor allem von der Nanopartikelgröße abhängig. Abbildung 19 von S. Link et al.^[145] zeigt UV/Vis-Spektren von verschiedenen großen Citrat-stabilisierten AuNP. Mit zunehmender Partikelgröße findet eine bathochrome Verschiebung der Plasmonenabsorptionsbande statt. Außerdem nimmt nach der Mie-Theorie^[146] die Intensität der Plasmonenabsorptionsbande mit kleiner werdendem Radius ab.^[147,148] Dieser Effekt beruht auf der zunehmenden Ausbildung von Quanteneffekten mit abnehmender Nanopartikelgröße, was durch theoretische Methoden bewiesen wurde.^[149]

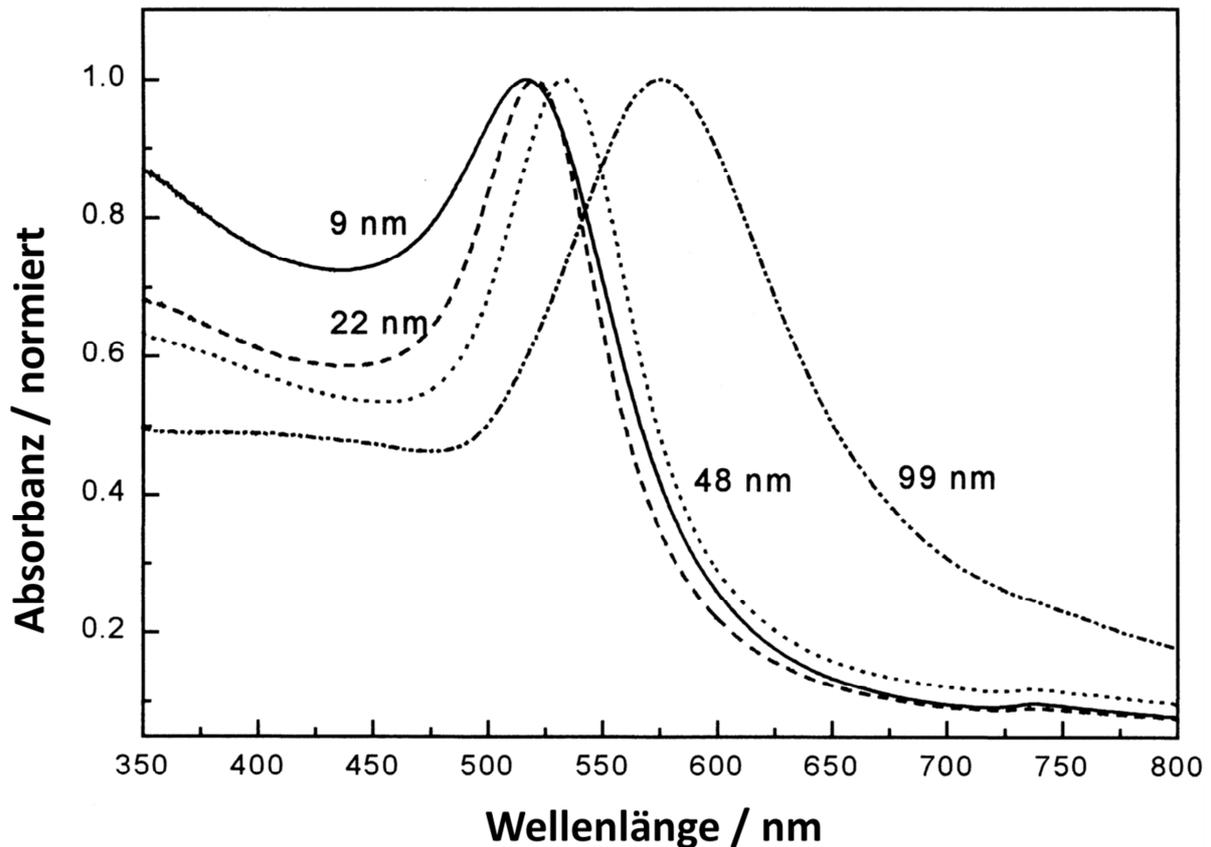


Abbildung 19: UV/Vis-Spektren von verschiedenen großen Citrat-stabilisierten AuNP (Grafik wurde von S. Link et al.^[145] mit Erlaubnis übernommen). Copyright 1999 American Chemical Society.

Neben der Partikelgröße und Gestalt beeinflussen auch die Ladung der Partikel und die verwendeten Liganden bzw. das umgebende Medium die Lage und teilweise auch die Form der Plasmonenabsorptionsbande.^[150] Letzteres resultiert aus der Abhängigkeit der Oberflächenplasmonenresonanz (Schwingung der Leitungselektronen in den Oberflächenatomen) von der dielektrischen Konstante bzw. dem Brechungsindex des umgebenden Mediums. Dieses Phänomen ist für eine Anwendung als Sensor von besonderem Interesse, da bereits kleinste Veränderungen in der Umgebung (z.B. Ligandenaustausch, Modifizierung der Liganden bzw. Wechselwirkung der Liganden mit anderen Stoffen) durch die Verschiebung der Plasmonenabsorptionsbande detektiert werden können.^[151,152]

Des Weiteren lässt die Detektion der Oberflächenplasmonenresonanz Aussagen über den Abstand zweier Nanopartikel zueinander zu. Unterschreitet dieser einen kritischen Wert, kommt es zur Plasmonenkopplung (z.B. in dicht gepackten Nanopartikelstrukturen, bei denen sich die einzelnen Partikel berühren bzw. beinahe berühren → z.B. Aggregate und Clusterstrukturen). Diese wird durch das erzeugte Dipolfeld der Plasmonenschwingung eines Nanopartikels hervorgerufen, welches eine Oszillation im benachbarten Nanopartikel

bewirkt.^[150] Die Plasmonenkopplung führt zu einem zweiten Absorptionsmaximum, wobei die beiden Absorptionsmaxima eine spektrale Überlappung aufweisen.^[153,154] Mit kleiner werdendem interpartikulären Abstand nimmt die Intensität der ersten Plasmonenabsorptionsbande ab, dagegen weist die durch Plasmonenkopplung hervorgerufene zweite Absorptionsbande einen Intensitätszuwachs zusammen mit einer bathochromen Verschiebung auf. Eine bathochrome Verschiebung des zweiten Absorptionsmaximums wurde auch mit zunehmender Aggregatgröße beobachtet.^[154]

Aufgrund der großen Oberfläche von AuNP weisen diese neben ihren einzigartigen optischen Eigenschaften auch besondere katalytische Eigenschaften auf (im Gegensatz zum edlen, inerten makroskopischen Gold).^[131] Der nicht vollständig abgesättigten Valenz von Goldatomen auf der Nanopartikeloberfläche kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu. Die so noch vorhandenen freien Orbitale können mit anderen Verbindungen wechselwirken.^[155] Unter anderem wurden AuNP als Katalysator bei der Oxidation von Wasserstoff^[156] und Kohlenstoffmonoxid,^[156,157] sowie bei der Reduktion von Stickstoffmonoxid^[158] eingesetzt. Häufig werden bei den Oxidationsprozessen Metalloxide (z.B. Titandioxid oder Eisen(III)oxid)^[157] als Substrat eingesetzt. Anschließend wird die zu oxidierende Substanz auf der AuNP-Oberfläche adsorbiert und in Gegenwart der zugesetzten Metalloxide oxidiert.

3.3 Funktionalisierung von Goldnanopartikeln

Unter der Funktionalisierung von AuNP versteht man die Verknüpfung von funktionellen organischen niedermolekularen Verbindungen oder auch Polymeren mit AuNP, die zur Ausbildung eines organischen-anorganischen Hybridmaterials (Komposits) führt. Die Funktionalisierung von Polymeren mit Nanopartikel ermöglicht eine Kombination der einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel mit denen von Polymeren (wie z.B. die gute Verarbeitbarkeit), die ein Maßschneidern der Hybridmaterialien für spezielle Anwendungen (z.B. im Sensorik Bereich) gestatten. Die Kombination von flüssigkristallinen Polymeren mit Metallnanopartikeln ist für diese Forschungsarbeit von besonderer Bedeutung und wird separat in Kapitel 3.3.3 behandelt. Die Anbindung von Polymeren auf Nanopartikeloberflächen erfolgt auch hier über die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Ankergruppen. Die Ankergruppe kann dabei ein Hauptteil der Polymerkette sein (im Extremfall besteht die Polymerkette nur aus Ankergruppen z.B. Polyvinylpyridin^[159]) oder es liegt ein Block im Polymer vor, der als Ankergruppe dient z.B. Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin)^[160]. Die Ankergruppe kann aber auch eine Endgruppe sein.^[161,162] Besitzt eine Polymerkette mehrere Ankergruppen, ist die Anbindungskraft aufgrund der Chelatisierung natürlich größer gegenüber einer Polymerkette mit derselben Ankergruppe als Endgruppe (Chelat-Effekt).^[63] Durch die breite Vielfalt der Einführung der Ankergruppe(n) in die Polymerkette sind verschiedene Strukturen für die hergestellten Hybridmaterialien möglich.

3.3.1 Strukturen von Polymer-funktionalisierten Goldnanopartikeln

Bei der Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Polymeren sind unterschiedliche Strukturen für die neu gebildeten Hybridmaterialien (Komposite) möglich. Bei einer sogenannten „hairy“ Struktur werden einzelne Polymerketten über eine endständige Ankergruppe an die Nanopartikeloberfläche gebunden, vergleichbar mit abstehenden Haaren von der Kopfhaut (siehe mittlere Abbildung 20).^[161,163] Werden Polymere mit mehreren Ankergruppen pro Polymerkette verwendet (z.B. Polyvinylpyrrolidon,^[164] Polyvinylpyridin^[159]), kann es zu Ausbildung einer „wrapped“ Struktur kommen, bei der sich die Polymerkette um den Nanopartikel wickelt (siehe Abbildung 20 links). Werden Blockcopolymer, welche einen Polymerblock bestehend aus Ankergruppen besitzen, bei der Funktionalisierung von Nanopartikeln eingesetzt, bildet sich sowohl eine „hairy“ als auch eine „wrapped“ Struktur aus. Polymere mit mehreren Ankergruppen pro Kette können außerdem quervernetzte Metallnanopartikelstrukturen (Cluster) ausbilden (siehe Abbildung 20 rechts). Alle möglichen

Strukturmodelle können in Abhängigkeit des verwendeten Polymers durch Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander auch als ein hoch geordnetes Nanopartikelsystem^[165] vorliegen.

Strukturen von Polymer@AuNP Hybridmaterialien

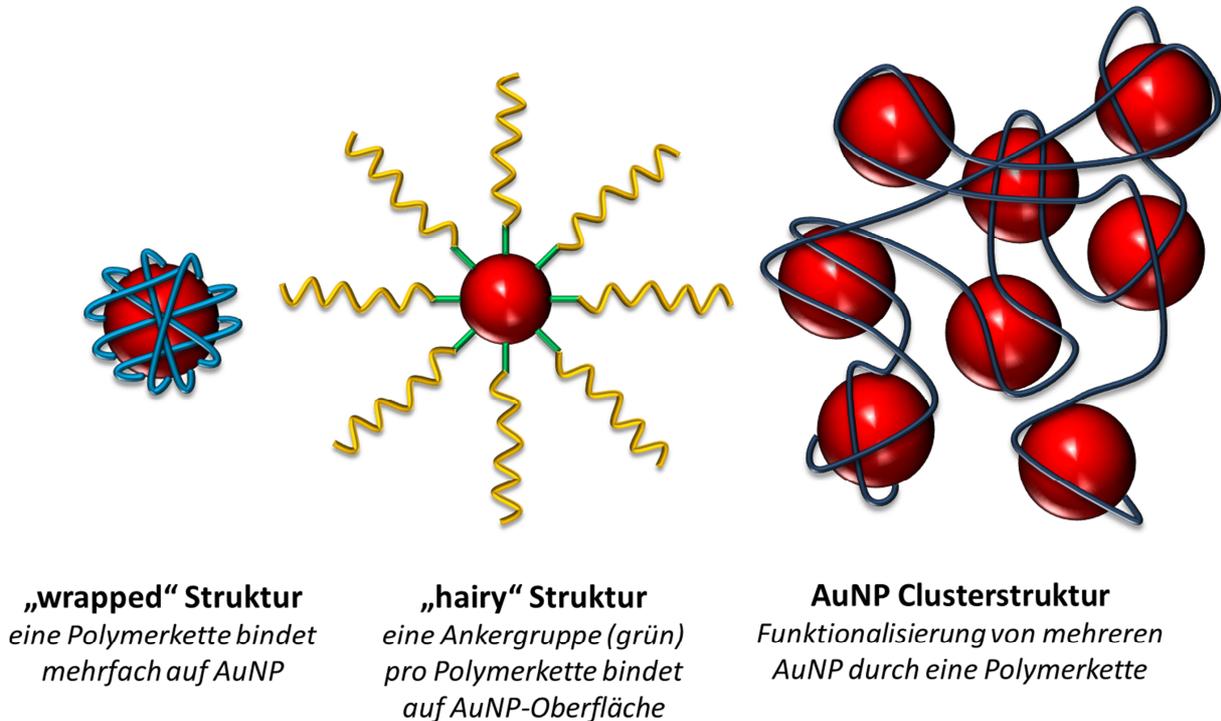


Abbildung 20: Strukturmodelle von Polymer@ AuNP Hybridmaterialien (Kompositen).

3.3.2 Methoden zur Funktionalisierung von Goldnanopartikeln

Die Herstellung von Polymer-Goldnanopartikel Hybridmaterialien (Kompositen) ist durch zwei verschiedene Methoden möglich. Bei der „grafting-from“ Methode^[166] erfolgt zunächst die Funktionalisierung des Nanopartikels mit einem Initiator oder einem Kettentransferagens (engl. CTA = chain transfer agent). Anschließend werden Monomere direkt über den an der Nanopartikeloberfläche gebundenen Initiator bzw. CTA polymerisiert (siehe Abbildung 21). Durch diese Methode sind sehr dicht funktionalisierte Nanopartikel zugänglich, d. h. sehr viele Polymere sind auf der Partikeloberfläche angebunden.^[167]

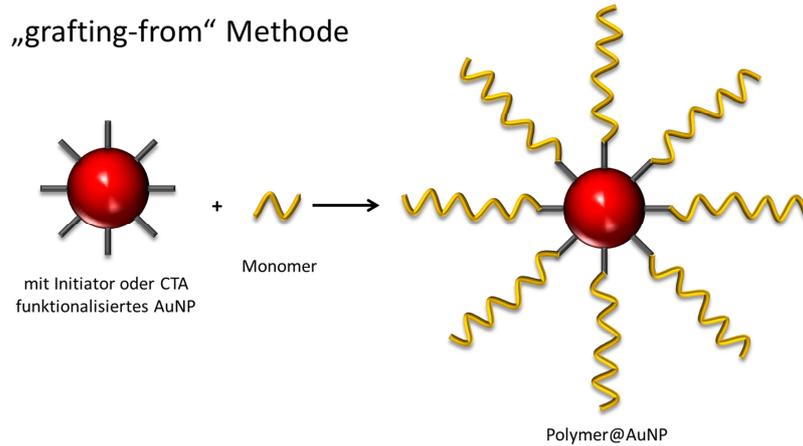


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Synthese eines Polymer-funktionalisierten Goldnanopartikels (AuNP) nach der "grafting-from" Methode. Auf eine Veranschaulichung der Herstellung von Initiator- bzw. CTA-funktionalisierten AuNP wurde zur besseren Übersicht verzichtet.

Bei der „grafting-to“ Methode^[168] wird zunächst das Polymer mit entsprechender Ankergruppe separat hergestellt. Anschließend erfolgt die Funktionalisierung der Nanopartikel mit dem zuvor synthetisierten Polymer (siehe Abbildung 22). Durch die separate Herstellung des Polymers kann dieses bei der Funktionalisierung in wohl definierten Mengen eingesetzt werden,^[167] wodurch diese Methode gegenüber der „grafting-from“ Methode ein einheitlicher strukturiertes Hybridmaterial liefert.

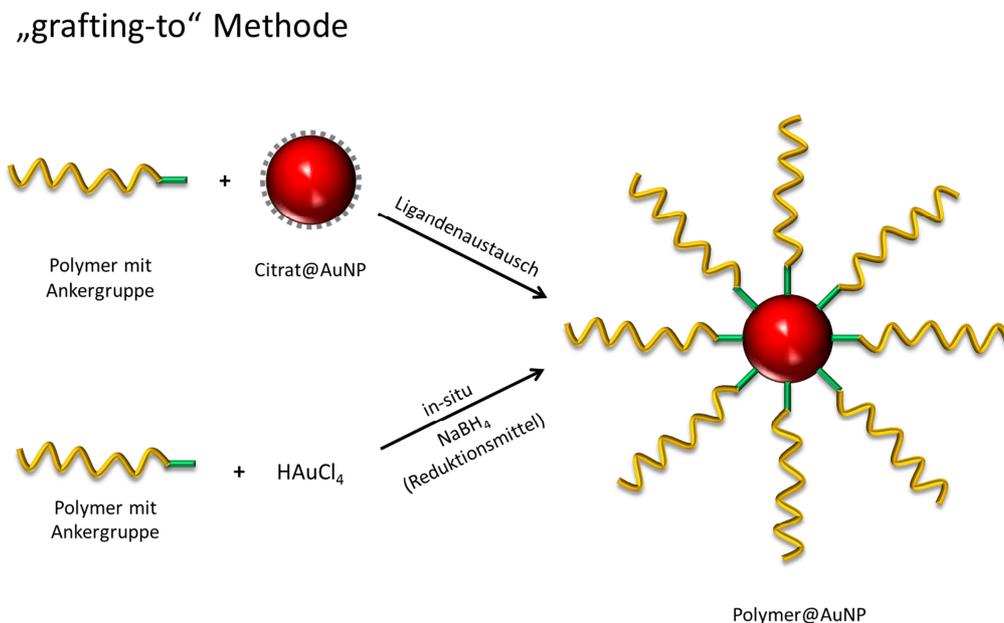


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Synthese eines Polymer-funktionalisierten Goldnanopartikels (AuNP) nach der "grafting-to" Methode. Dabei erfolgte die Funktionalisierung der AuNP entweder über einen Ligandenaustausch von zuvor hergestellten (Citrat-stabilisierten) AuNP oder in-situ mit Tetrachlorogoldsäure und einem Reduktionsmittel (z.B. Natriumborhydrid) in Gegenwart des Polymers. Die grafting-to Methode führt nicht nur zu der hier gezeigten „hairy“ Struktur des Polymer / Nanopartikel Hybridmaterials, sondern kann z.B. bei der Verwendung von Polymeren mit mehreren Ankergruppen pro Repeatingeinheit auch zur Ausbildung einer „wrapped“ Struktur führen.

Bei beiden Methoden können entweder zuvor synthetisierte, stabilisierte Nanopartikel eingesetzt werden, oder die Nanopartikelsynthese erfolgt „in-situ“ in Gegenwart: 1.) eines Initiators oder CTAs zur Herstellung von Initiator@NP oder CTA@NP bei der „grafting-from“ Methode oder 2.) eines Polymers^[164] zur Herstellung von Polymer@NP bei der „grafting-to“ Methode. Letzteres führt zu einer direkten Funktionalisierung der in-situ gebildeten Nanopartikel mit dem entsprechenden Polymer und liefert sehr reine Polymer-Nanopartikel Hybridmaterialien, d. h. es befinden sich keine anderen Liganden auf der Nanopartikeloberfläche.^[10]

Liegen bereits stabilisierte Nanopartikel vor, erfolgt die Funktionalisierung mit Polymeren bei der „grafting-to“ Methode über einen Ligandenaustausch^[169] an der Nanopartikeloberfläche.^[170] Die erste Funktionalisierung von AuNP über einen Ligandenaustausch gelang Mulvany et al. 1993 (allerdings mit niedermolekularen Verbindungen).^[171] Dabei stellte er zunächst Citrat-stabilisierte AuNP nach der Turkevich Methode her und führte anschließend einen Ligandenaustausch mit Thiolen durch. Die treibende Kraft bei dieser Reaktion ist die deutlich erhöhte Bindungsstärke von Thiolen im Vergleich zu Citraten an AuNP-Oberflächen (HSAB-Prinzip siehe Kapitel 3.2.1).^[172,173] Ein Vorteil der Funktionalisierung mittels Ligandenaustausch gegenüber einer in-situ Funktionalisierung (welche z.B. bei der Brust-Schiffrin Methode angewendet wird) besteht darin, dass meistens monodispersere Hybridmaterialien zugänglich sind, z.B. durch die Verwendung von monodispersen Citrat-stabilisierten AuNP (Turkevich Methode) als Ausgangsmaterial. Zusätzlich steht aufgrund der milderer Reaktionsbedingungen bei der Funktionalisierung durch Ligandenaustausch eine breite Vielfalt potenzieller Liganden zur Verfügung.^[7]

Die Funktionalisierung von Nanopartikeln durch einen Ligandenaustausch kann sowohl in einer Phase^[174] als auch in Analogie zur Brust-Schiffrin Methode (siehe Kapitel 3.2.1) in einem Zwei-Phasensystem^[175] ablaufen. Bei der Zwei-Phasenmethode werden beispielsweise Citrat-stabilisierte AuNP in einer wässrigen Phase vorgelegt und anschließend mit einer Toluol-Phase überschichtet, in der der neue Ligand gelöst ist. Durch kräftiges Schütteln und in den meisten Fällen durch Zugabe eines Phasentransferkatalysators bzw. durch Ultraschallimpulse findet ein Ligandenaustausch an der AuNP-Oberfläche statt. Dies bewirkt gleichzeitig einen Phasentransfer der AuNP von der wässrigen in die Toluol-Phase.^[176] Neben Wasser-Toluol Systemen sind auch Wasser-Chloroform Systeme für einen Zwei-Phasen Ligandenaustausch bekannt.^[177] Der Ligandenaustausch in einem Zwei-Phasensystem besitzt

gegenüber dem in einem Ein-Phasensystem gleich mehrere Vorteile. Durch den Phasentransfer der Nanopartikel nach erfolgtem Ligandenaustausch ist die Aufreinigung des Hybridsystems relativ einfach, da der alte Ligand im Lösungsmittel der neu hergestellten Hybridmaterialien nicht löslich ist. Zusätzlich erhält man homogener funktionalisierte Hybridmaterialien als bei der Ein-Phasen-Methode. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sehr monodisperse Citrat-stabilisierte AuNP in unterschiedlichen Größen (siehe Kapitel 3.2.1) gezielt für die Funktionalisierung mit Polymeren eingesetzt werden können. Der Ligandenaustausch in zwei Phasen ermöglicht in diesem Fall auch die Verwendung von Polymeren, welche nur in organischen (unpolar bis leicht polaren) Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform oder Toluol löslich sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die „grafting-to“ Methode, kombiniert mit einem Ligandenaustausch in einem Zwei-Phasensystem, sehr homogene Hybridmaterialstrukturen liefert und sie deshalb in der vorliegenden Forschungsarbeit verwendet wurde.

3.3.3 Funktionalisierung von Metallnanopartikeln mit flüssigkristallinen Polymeren

Ein sehr interessantes Forschungsgebiet ist die Funktionalisierung von Metallnanopartikeln mit Flüssigkristallen (LC). Insbesondere sind die Ausbildung neuer bi-supramolekularer Strukturen und die einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der synthetisierten neuen Hybridmaterialien bedeutsam.^[10-13] Die Funktionalisierung mit flüssigkristallinen Polymeren (LCP)^[14,15] ermöglicht die Herstellung ganz besonderer Materialien, basierend auf den charakteristischen Eigenschaften von LCP (Ausbildung von Mesophasen mit optischer und dielektrischer Anisotropie) und von Metallnanopartikeln (Plasmoneneigenschaften, große reaktive Oberfläche, Tendenz zur Agglomeration).^[178] Die Verwendung von LCP gegenüber niedermolekularen LC ermöglicht auch, durch die bereits zuvor erwähnte Chelatisierung, eine stärkere Anbindung an die Metallnanopartikeloberfläche. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, flüssigkristalline Fasern und Filme herzustellen, welche geordnete Strukturen von Metallnanopartikeln aufweisen.^[179] Interessant für Anwendungen ist, dass die gebildeten bi-supramolekularen Strukturen durch Abkühlen unterhalb der Glas temperatur eingefroren werden können.^[178]

Von besonderem Interesse sind dabei thermotrope, chiral-nematische LCP. Eine Untergruppe bilden dabei die in Kapitel 3.1.3 erwähnten chiral-nematischen Cellulosederivate.

Nanokomposite aus Metallnanopartikeln und Cellulose bzw. Cellulosederivaten können für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Unter anderem wurden entsprechende Nanokomposite als Katalysator bei der Oxidation von Glucose,^[180] als elektrisch leitende Cellulose-Filme,^[181] als waschfeste Textilien mit katalytischen Eigenschaften,^[182] oder als bio-basierende Sensoren verwendet.^[183-185] Die bis jetzt erwähnten Nanokomposit-Anwendungen nutzen jedoch nicht die flüssigkristallinen Eigenschaften der Cellulose(derivate) und erst recht nicht die sich dadurch ergebenden besonderen optischen Eigenschaften aus, wie z.B. verschiedene Reflexionsfarben in Abhängigkeit vom cholesterischen Pitch. Wie schon in Kapitel 3.1.1 beschrieben, kann der Pitch durch Zugabe von anderen Substanzen beeinflusst werden. So wurde unter anderem kürzlich gezeigt, dass der Pitch durch Hinzufügen von CTAB-stabilisierten Goldnanostäbchen in eine chiral-nematisch Cellulosenanokristall-Matrix verkleinert werden kann.^[186] Dadurch wären Cellulosederivate auch als Sensor für Metallnanopartikel bzw. Metallnanostäbchen denkbar.

Die Herstellung der Nanokomposite erfolgte bis jetzt entweder durch eine in-situ Funktionalisierung von Metallsalzen in Gegenwart der Cellulose bzw. des Cellulosederivates^[187] oder über reines Vermischen (engl. „blend“).^[185]

Die chemische Verknüpfung von Cellulosederivaten mit zuvor hergestellten AuNP (bzw. allgemein Metallnanopartikeln) über einen Ligandenaustausch ist jedoch noch nicht beschrieben. Eine interessante Frage dabei ist, welche bi-supramolekularen Strukturen sich ausbilden und welche Eigenschaften entstehen, wenn chiral-nematische LCP (wie z.B. Cellulosederivate) mit zuvor hergestellten Metallnanopartikeln, welche die Tendenz zur Agglomeration aufweisen, in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen chemisch verknüpft werden. Der Einfluss der Metallnanopartikel auf die sich ausbildende Struktur sollte deutlich höher sein als in einem Blend-System oder als bei in-situ hergestellten Nanokompositen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung könnten als Grundlage für die Herstellung neuer supramolekular strukturierter Materialien mit maßgeschneiderten besonderen Eigenschaften dienen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Ein Ziel dieser Forschungsarbeit war es, ein flüssigkristallines Cellulosederivat chemisch an Goldnanopartikel (AuNP) anzubinden. Die kommerziell erwerbliche Hydroxypropylcellulose (HPC) wurde aufgrund der besseren Löslichkeit und der damit verbundenen besseren Verarbeitungsmöglichkeit gegenüber reiner Cellulose als Ausgangsmaterial gewählt. Zunächst wurde geprüft, ob eine direkte Funktionalisierung von AuNP mit der in Wasser löslichen HPC über die Hydroxygruppen möglich ist. Sowohl ein Ligandenaustauschversuch mit HPC an zuvor hergestellten Citrat-stabilisierten AuNP als auch eine in-situ Synthese unter der Verwendung von Goldsäure mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel in Gegenwart von HPC führten nicht zu langzeitstabilen Nanopartikelsuspensionen (Agglomeration und auch Aggregation). Zusätzlich wurde bei der in-situ Synthese eine sehr polydisperse Nanopartikelsuspension erhalten. Aus diesem Grund sollte HPC mit einer funktionellen Gruppe modifiziert werden, die eine Anbindung an Goldoberflächen und dadurch eine bessere Stabilisierung der Nanopartikel ermöglicht. Die Einführung von funktionellen Gruppen geschieht bei HPC meistens über eine Veretherung oder eine Veresterung der Hydroxygruppen (siehe theoretische Grundlagen Kapitel 3.1.3.1). In dieser Forschungsarbeit wurde die Funktionalisierung durch Veresterung als die erfolgversprechendste Methode verfolgt. Ankergruppen für AuNP sind nach dem HSAB-Konzept^[18] z.B. Thiole, Stickstoffderivate mit freiem Elektronenpaar und Thioether.

Thiole sind die bekanntesten Ankergruppen für AuNP^[171] und wurden daher als erste Wahl für Funktionalisierungsversuche verwendet.

4.1 Orientierende Syntheseveruche zur Funktionalisierung von Cellulose

4.1.1 Thiol-funktionalisierte Cellulose (HPC-MUA)

Zur Einführung einer funktionellen Thiol-Gruppe in HPC wurde 11-Mercaptoundecansäure (MUA) verwendet. Diese Verbindung ist bekannt dafür, dass sie AuNP stabilisiert^[188] und besitzt eine Carbonsäuregruppe, welche verestert werden kann.

4.1.1.1 Synthese von HPC-MUA mit MUA-Cl

Für die Veresterung von HPC mit MUA wurde zunächst MUA mit Thionylchlorid chloriert.

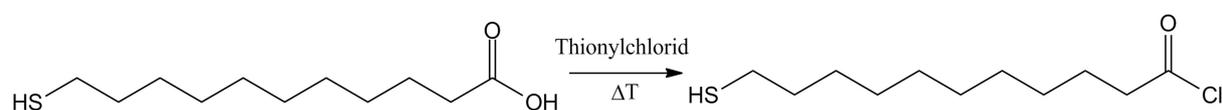


Abbildung 23: Reaktionsschema zur Synthese von MUA-Cl durch Chlorierung von MUA.

Eine fast vollständige Chlorierung konnte durch die Verschiebung der C=O Valenzschwingungsbande von 1700 cm^{-1} (Carbonsäure) zu ca. 1800 cm^{-1} (Carbonsäurechlorid) im IR-Spektrum gezeigt werden (siehe Abbildung 24). Allerdings lagen noch nicht umgesetzte Säuregruppen vor (Schwingungsbande bei ca. 1700 cm^{-1}).

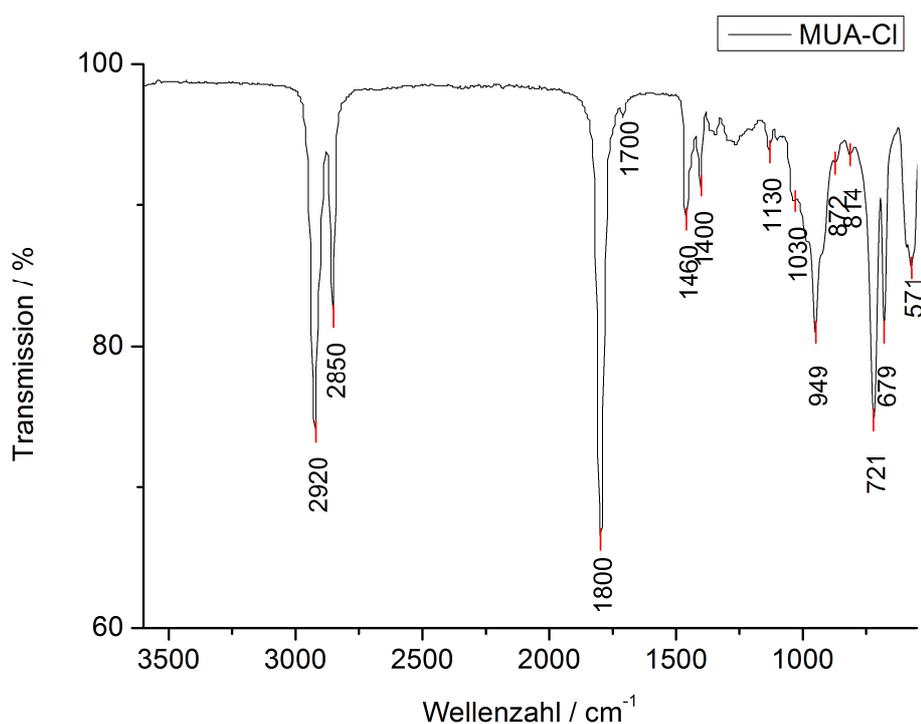


Abbildung 24: IR-Spektrum von 11-Mercaptoundecansäurechlorid (MUA-Cl); Probe: PO11220_MUA-Cl.

Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Produktes (MUA-Cl) mit dem des Eduktes (MUA) fällt eine Signalverschiebung der zur Thiol-Gruppe alpha-ständigen Protonen von 2,53 ppm zu 2,66 ppm auf. Dies deutet auf die Bildung von Disulfiden durch Oxidation der Thiol-Gruppen hin, obwohl die Chlorierung unter Inertgas und mit entgastem Lösungsmittel durchgeführt wurde. Die Disulfide wurden letztendlich durch die Bildung von quervernetzten, unlöslichen Celluloseketten bei der folgenden Veresterung mit HPC bestätigt (siehe Abbildung 25).

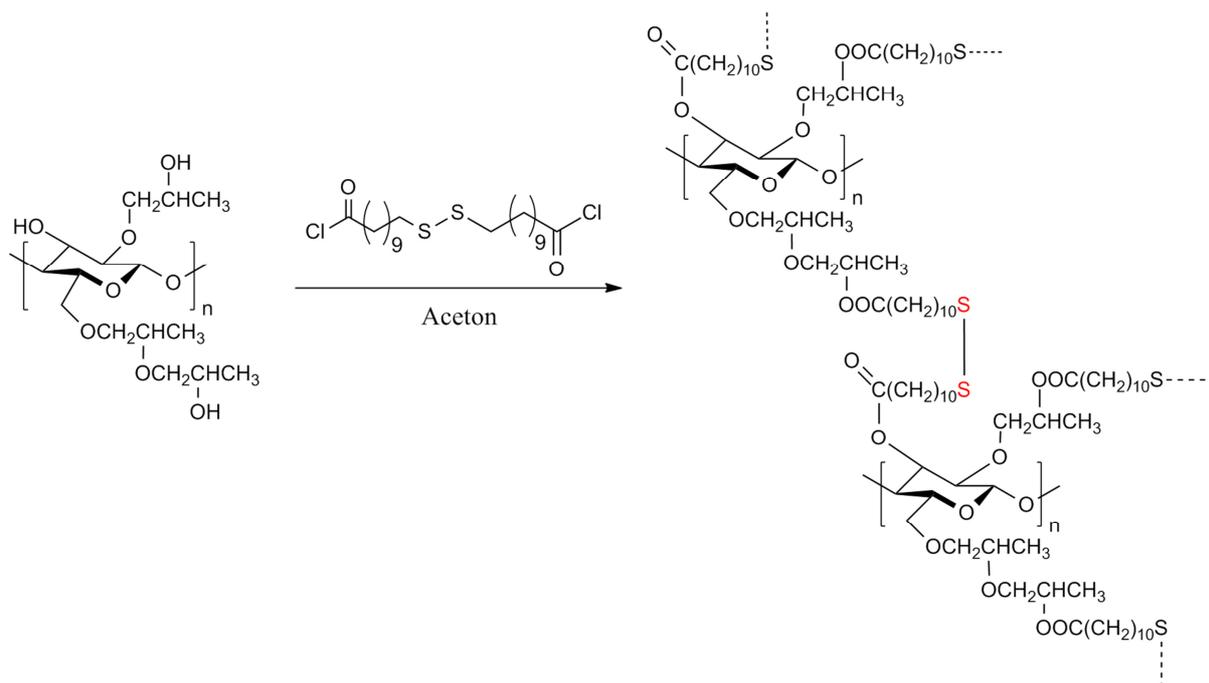


Abbildung 25: Reaktionsschema zur Synthese von HPC-MUA-MUA-HPC über Veresterung von HPC mit Cl-MUA-MUA-Cl. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MUA-MUA-HPC ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Außerdem wurde versucht, direkt MUA mit HPC in Gegenwart von Tosylchlorid (Tos-Cl), analog der Veresterung von HPC mit Abietinsäure nach M. A. Hussain et al.,^[190] zu verestern. Aber auch dies führte zu einem unlöslichen, unreinen Produkt, welches ebenfalls verworfen wurde.

In weiteren Ansätzen wurde versucht, die Disulfidbildung während der Synthese von HPC-MUA zu unterdrücken.

4.1.1.2 Synthese von HPC-MUA aus HPC-BUA mit Thioharnstoff

Ein weiterer Versuchsansatz zur Synthese von HPC-MUA bestand darin, zunächst HPC mit 11-Bromundecansäurechlorid (BUA-Cl) zu verestern und anschließend die hergestellte HPC-BUA mit Thioharnstoff zu HPC-MUA umzusetzen.

Der hierfür erste notwendige Syntheseschritt war eine Chlorierung von 11-Bromundecansäure (BUA) mit Thionylchlorid (Abbildung 26). Die erfolgreiche Synthese wurde sowohl mit IR- als auch mit NMR-Spektroskopie bestätigt.

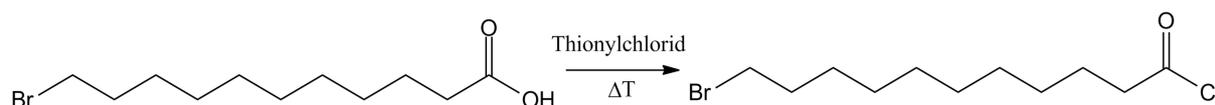


Abbildung 26: Reaktionsschema zur Synthese von BUA-Cl durch Chlorierung von BUA.

Das IR-Spektrum zeigte eine deutliche C=O Valenzschwingungsbande bei 1800 cm^{-1} eines Säurechlorids (siehe Abbildung 27). Außerdem lag keine C=O Valenzschwingungsbande einer Carbonsäure (bei 1700 cm^{-1}) mehr vor. Beides deutete auf ein vollständig chloriertes Produkt hin.

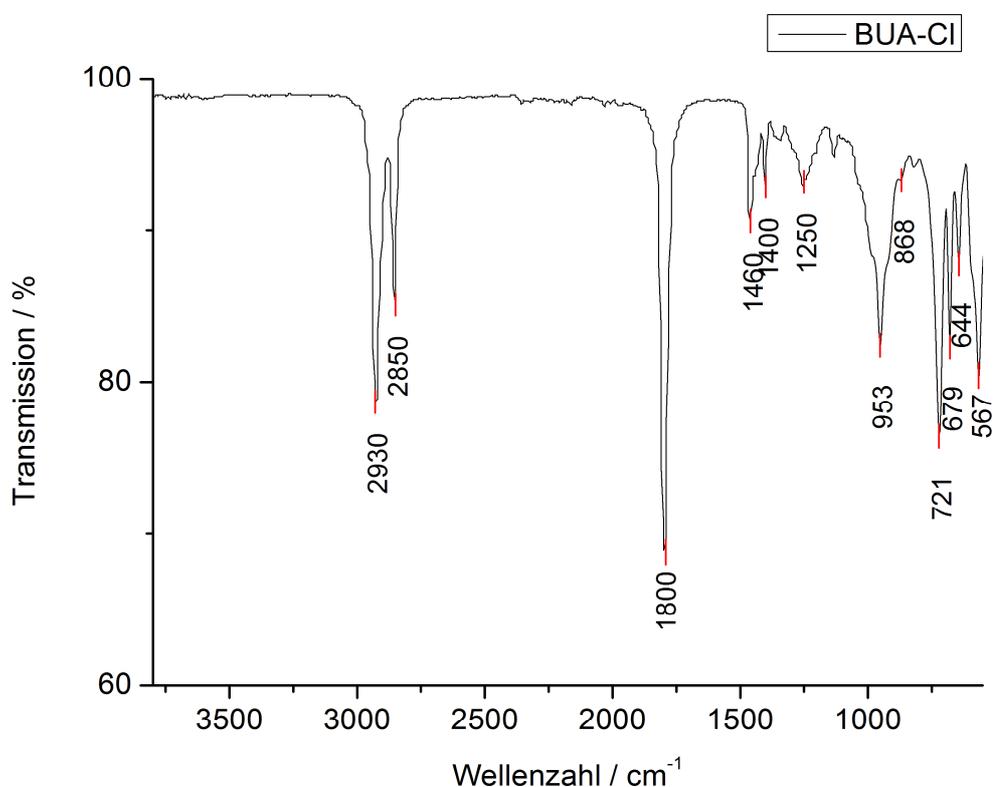


Abbildung 27: IR-Spektrum von 11-Bromundecansäurechlorid (BUA-Cl; Probe: PO120110_BUA-Cl).

4. Ergebnisse und Diskussion

Fast alle Signale im folgenden $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 28) konnten der gewünschten Verbindung BUA-Cl zugeordnet werden. Es war jedoch eine kleine Verunreinigung bei ca. 1,41 ppm vorhanden. Auf eine destillative Aufreinigung wurde aufgrund des sehr hohen Siedepunkts von BUA-Cl (ca. 176-178 °C) und der dabei auftretenden Gefahr von Nebenreaktionen verzichtet.

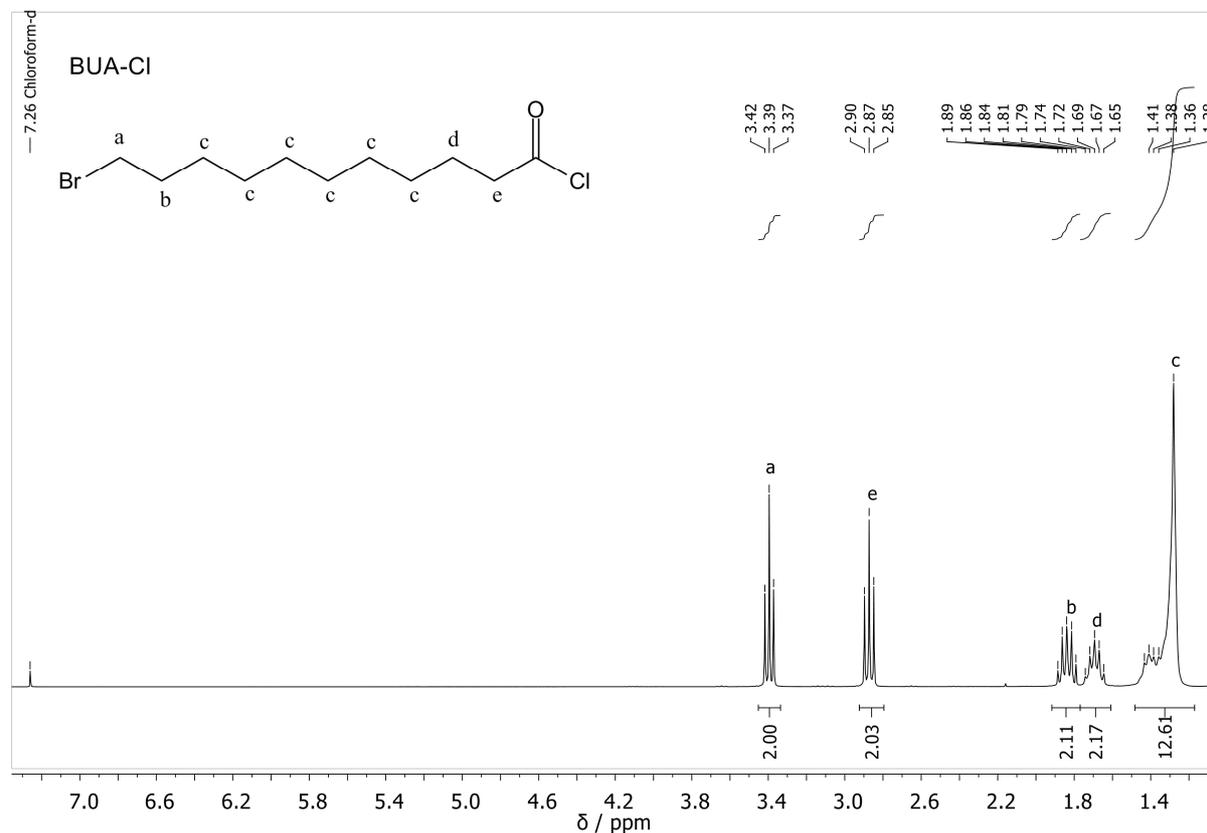


Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 11-Bromundecansäurechlorid (BUA-Cl) in CDCl_3 (Probe: PO120110_BUA-Cl).

Anschließend folgte die Veresterung von BUA-Cl mit HPC in Aceton (Abbildung 29). Das IR-Spektrum ließ eine erfolgreiche Umsetzung zum Ester durch die Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingung von 1800 cm^{-1} (Säurechlorid) zu 1730 cm^{-1} (Ester) vermuten (Abbildung 30) und die angedeutete O-H Valenzschwingungsbande bei ca. 3460 cm^{-1} ein nicht vollständig verestertes Produkt annehmen.

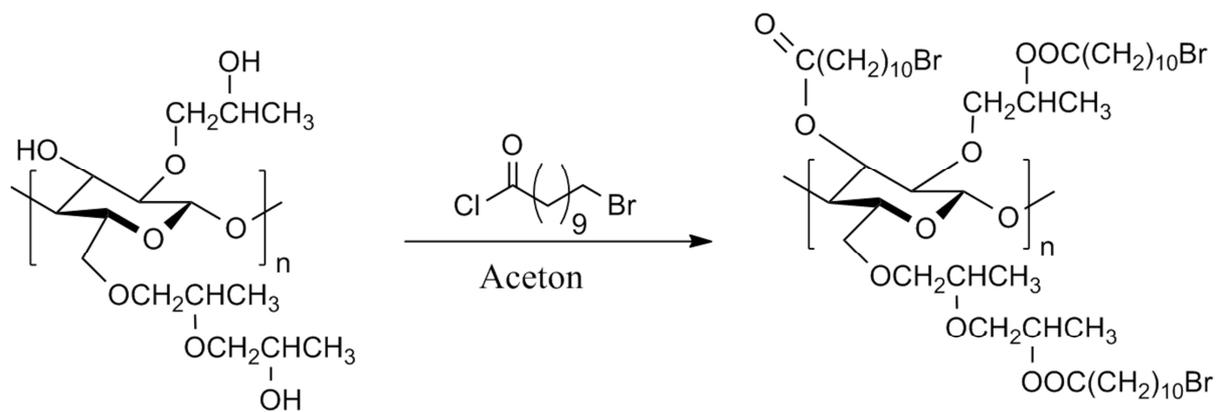


Abbildung 29: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-BUA in Aceton. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-BUA ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

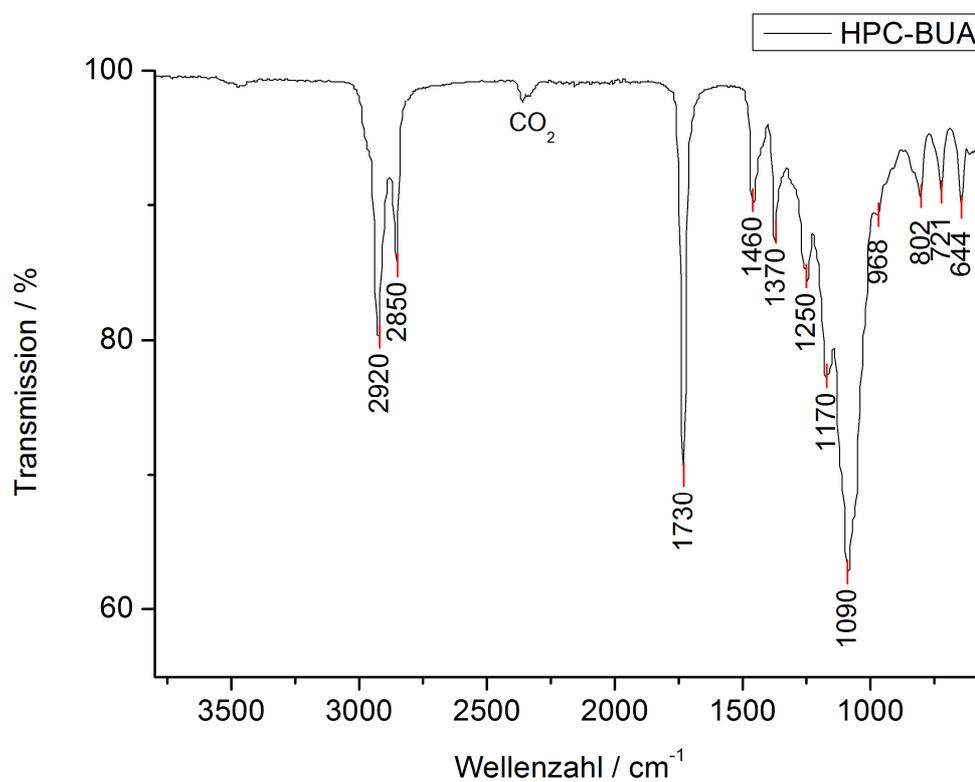


Abbildung 30: IR-Spektrum von HPC-BUA (Probe: PO120111_HPC-BUA).

Auch die Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 31) resultierten entweder von der gewünschten Verbindung HPC-BUA oder stammten von Lösungsmittelresten.

4. Ergebnisse und Diskussion

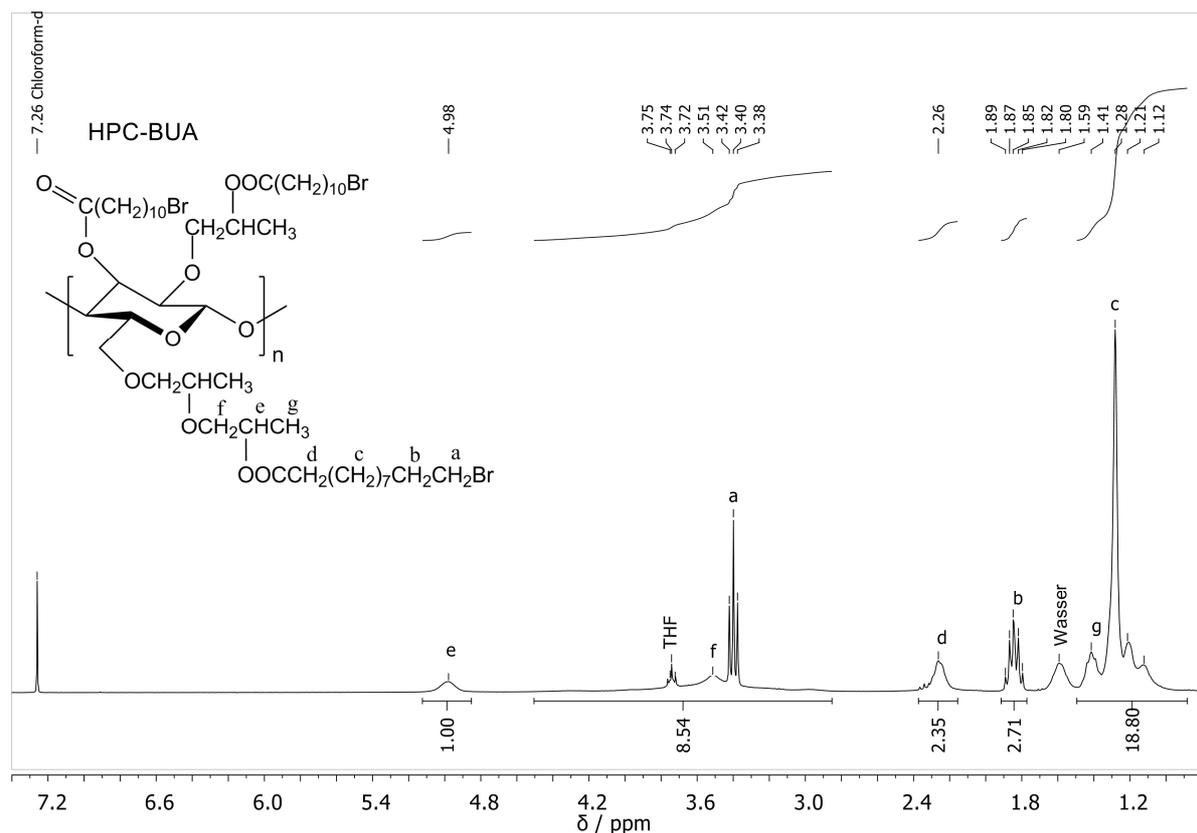


Abbildung 31: ¹H-NMR Spektrum von HPC-BUA in CDCl₃ (Probe: PO120111_HPC-BUA).

Das Produkt wies eine Zersetzungstemperatur bei ca. 312 °C auf und besaß eine Glasübergangstemperatur (T_g) bei -60 °C. Eine flüssigkristalline Phase von HPC-BUA wurde mit Polarisationsmikroskopie beobachtet (siehe Schlierentextur in Abbildung 32). Der Übergang zur isotropen Schmelze wurde bei ca. 75 °C festgestellt.

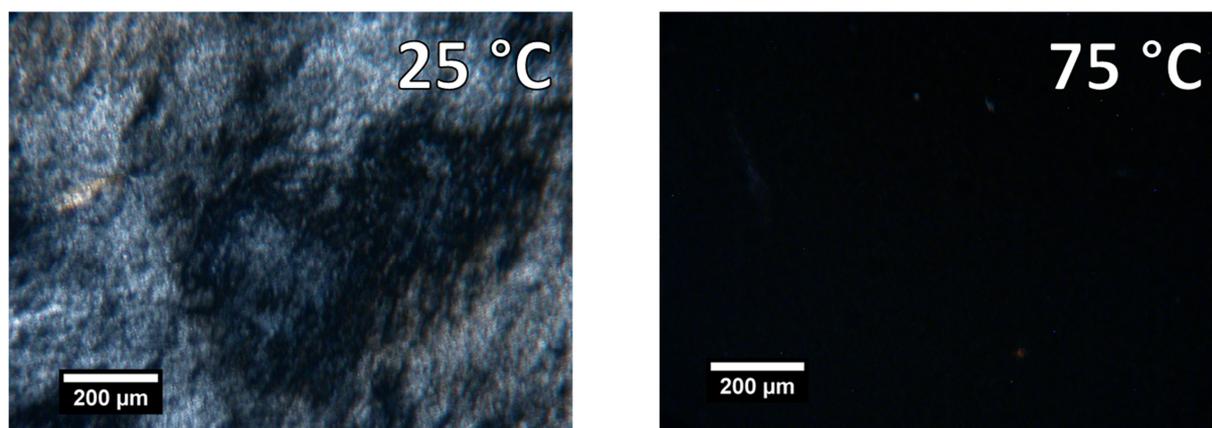


Abbildung 32: Polarisationsmikroskopaufnahmen von HPC-BUA (Probe: PO120111_HPC-BUA) bei 25 °C (Schlierentextur) und bei 75 °C (isotrope Schmelze). Die Proben wurden auf einen unbehandelten Glasobjektträger aufgetragen und mit einem Deckgläschen abgedeckt.

Nach der erfolgreichen Herstellung von HPC-BUA sollte im nächsten Schritt die Umsetzung mit Thioharnstoff und Natriumdisulfit analog der Reaktion von 4-Methoxybenzyl-16-bromhexadecanoat zu 4-Methoxybenzyl-16-mercaptohexadecanoat nach der Methode von P. Angelova et al.^[191] zum gewünschten Produkt HPC-MUA führen (Abbildung 33).



Abbildung 33: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MUA aus HPC-BUA. Die angegebene Struktur für HPC-BUA und HPC-MUA ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Allerdings ergab auch diese Reaktion ein unlösliches, unreines Produkt aufgrund von Disulfidbindungen. Da keine Aufreinigung des Produktes möglich war, wurde es ebenfalls verworfen. Auf eine ausführliche Diskussion wurde daher an dieser Stelle verzichtet.

4.1.1.3 Synthese von HPC-MUA mit Schutzgruppenchemie

Ein weiterer Versuch HPC-MUA herzustellen bestand darin, zunächst die Thiolgruppe von MUA mit 4-Methoxytriphenylchlormethan (MMT) zu schützen und anschließend MUA-MMT zu chlorieren siehe Abbildung 34 (Die Schutzgruppe MMT kann in Gegenwart von Trifluoressigsäure wieder abgespalten werden). Die Anbindung der Schutzgruppe gelang zwar, aber es lag ein unreines Produkt vor (siehe $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in Abbildung 35). Eine Aufreinigung war nicht möglich. Dennoch wurde das unreine MUA-MMT erfolgreich zu MUA-MMT-Cl chloriert (siehe C=O Valenzschwingungsbande eines Säurechlorids bei 1800 cm^{-1} in Abbildung 36). Ein Schnelltest durch eine Veresterung von MUA-MMT-Cl mit HPC führte zu einem unlöslichen Produkt. Aus diesem Grund wurde auch diese Synthesevariante verworfen.

4. Ergebnisse und Diskussion

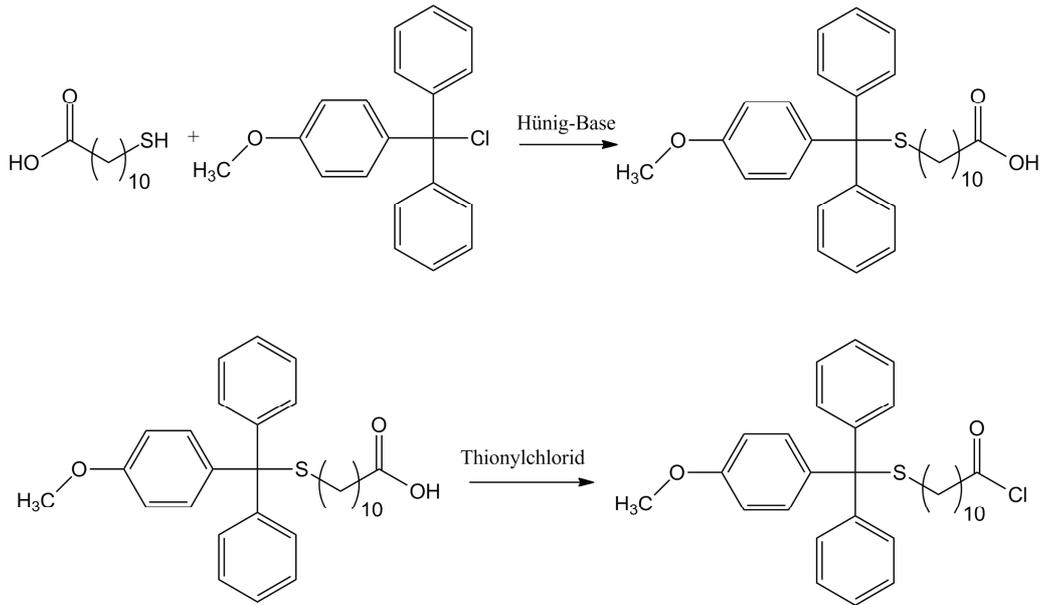


Abbildung 34: Reaktionsschema zur Herstellung von Thiol-geschützter MUA-Cl (MUA-MMT-Cl).

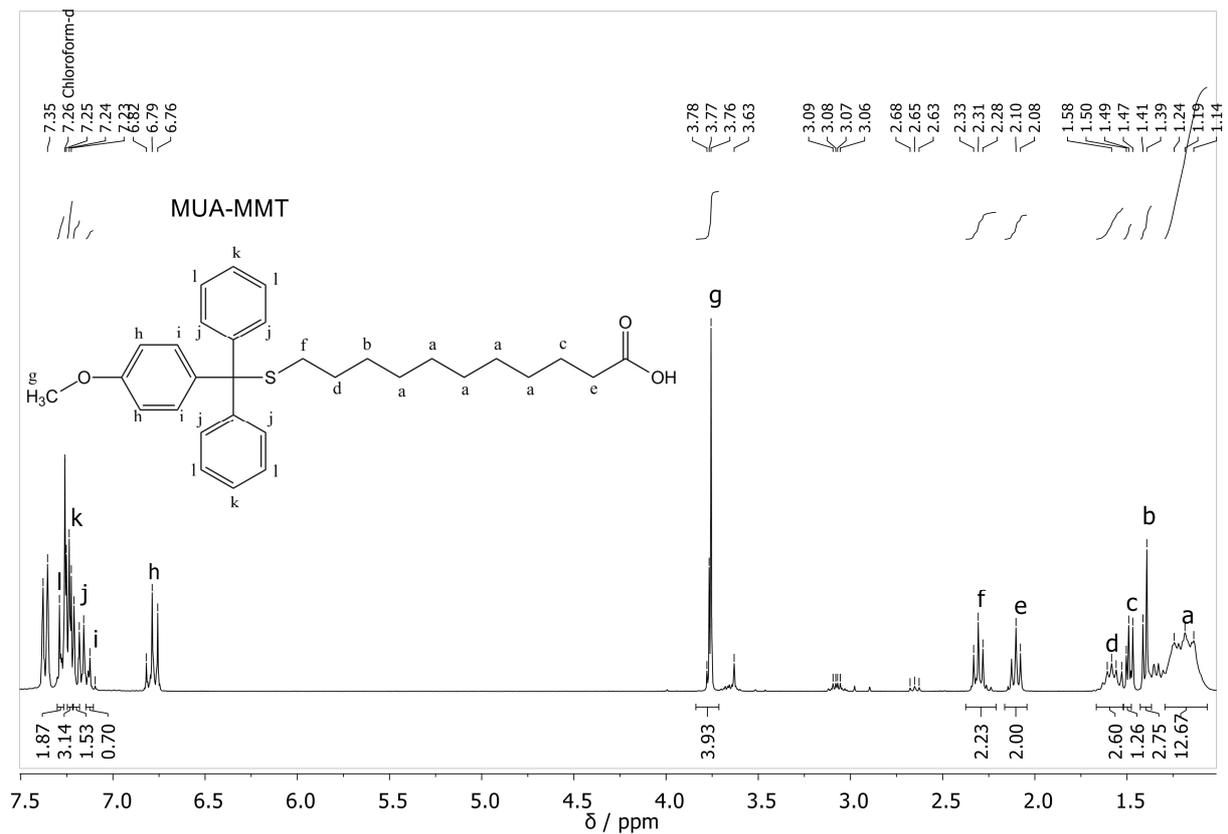


Abbildung 35: ¹H-NMR Spektrum von MUA-MMT in CDCl₃ (Probe: PO120420_MUA-MMT). Gerade das Triplettsignal bei 2,31 ppm ist ein eindeutiger Hinweis für die Ausbildung des gewünschten Thioethers. Zum Vergleich: die entsprechenden Wasserstoffatome der eingesetzten 11-Mercaptoundecansäure verursachen ein Triplettsignal bei 2,53 ppm. Nicht alle Signale resultieren von der gewünschten Verbindung, d. h. es lag ein unreines Produkt vor.

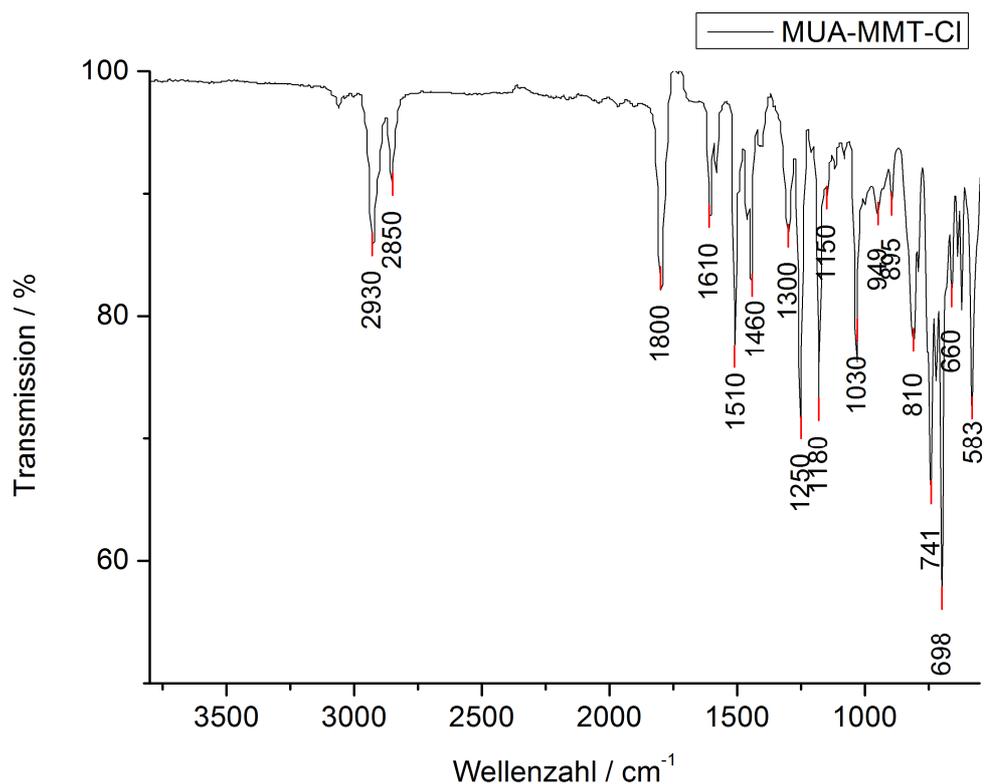


Abbildung 36: IR-Spektrum von MUA-MMT-Cl (Probe: PO120510_MUA-MMT-Cl). Die Verschiebung der C=O Valenzschwingungsbande von 1700 zu 1800 cm⁻¹ lies auf eine erfolgreiche Chlorierung der Carbonsäure schließen.

Nachdem alle Synthesversuche bzgl. der Herstellung von HPC-MUA nicht zum Erfolg führten, wurde die Herstellung von Cellulosederivaten mit anderen funktionellen Ankergruppen versucht.

4.1.2 Pyridin- und Azid-funktionalisierte Cellulose

4.1.2.1 Pyridin-funktionalisierte Cellulose (HPC-Py)

Eine weitere bekannte Ankergruppe für AuNP ist Pyridin (z.B. PS-*b*-P4VP@AuNP)^[192]. Deshalb wurde versucht, HPC mit Isonicotinsäurechlorid zu verestern, um so funktionelle Pyridin-Endgruppen zu erhalten (Abbildung 37).

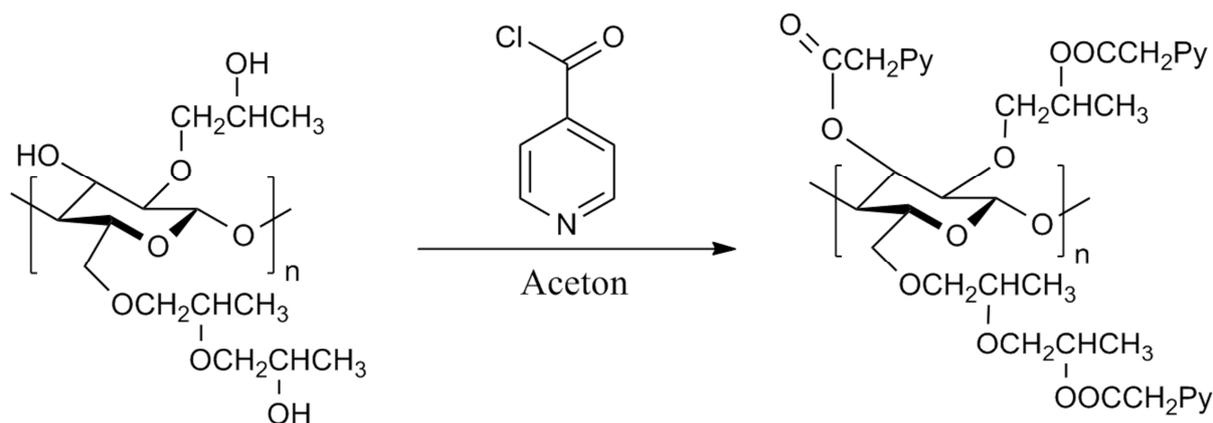


Abbildung 37: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-Py mit Aceton als Lösungsmittel. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-Py ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Isonicotinsäurechlorid wurde durch die in der Literatur^[193] bekannte Chlorierung von Isonicotinsäure erfolgreich synthetisiert. Bei der folgenden Veresterung von Isonicotinsäurechlorid mit HPC konnten nur sehr geringe Mengen des Produktes hergestellt werden. Der gebildete HPC-Ester war zudem in Wasser löslich. Das IR-Spektrum (Abbildung 38) des Produktes wies zwar auf eine erfolgte Veresterung hin (Ausbildung einer C=O Valenzschwingungsbande bei 1730 cm^{-1}), ein vollständig verestertes Produkt lag jedoch nicht vor (erkennbar an der O-H Valenzschwingungsbande bei 3377 cm^{-1}). Dies könnte auch die Wasserlöslichkeit erklären. Der geringe Veresterungsgrad beruhte sehr wahrscheinlich auf der schlechten Löslichkeit von Isonicotinsäurechlorid in Aceton. Eventuell würde eine zukünftige Veresterung mit Pyridin als Lösungsmittel bessere Ausbeuten und ein Produkt mit höherem Veresterungsgrad liefern. Das hier hergestellte Produkt wurde aufgrund der geringen Mengen weder weiter charakterisiert noch weiter verwendet.

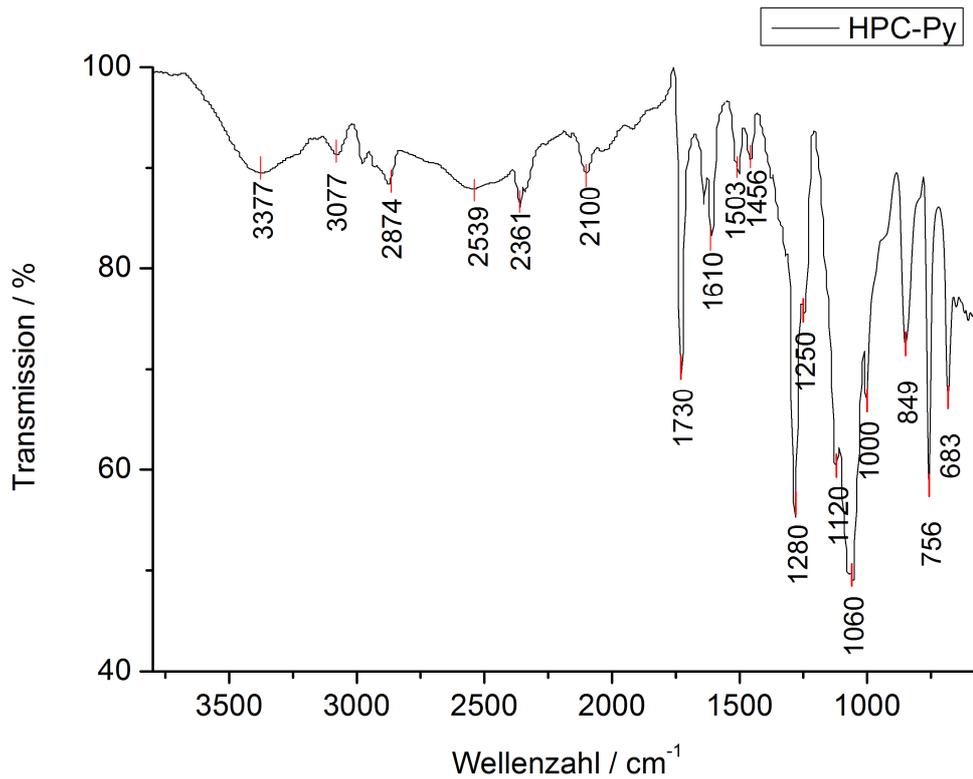


Abbildung 38: IR-Spektrum von HPC-Py (Probe: PO130213_HPC-Py).

4.1.2.2 Azid-funktionalisierte (clickfähige) Cellulose (HPC-N₃UA)

Ein weiterer Gedanke war, Azid-Gruppen als Ankergruppen für AuNP zu verwenden. Die Einführung von Azid-Endgruppen würde zusätzlich die Verwendung von Clickchemie ermöglichen.

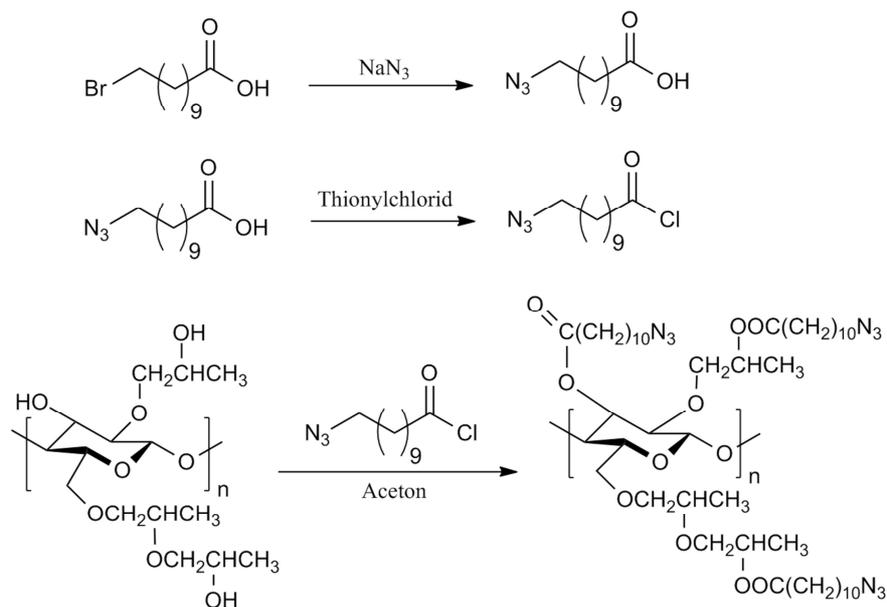


Abbildung 39: Reaktionsschemen zur Synthese von HPC-N₃UA.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde 11-Bromundecansäure mit Natriumazid zur gewünschten 11-Azidoundecansäure (N_3UA) umgesetzt (erste Zeile in Abbildung 39). Die erfolgreiche Synthese konnte durch 1H -NMR Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 40).

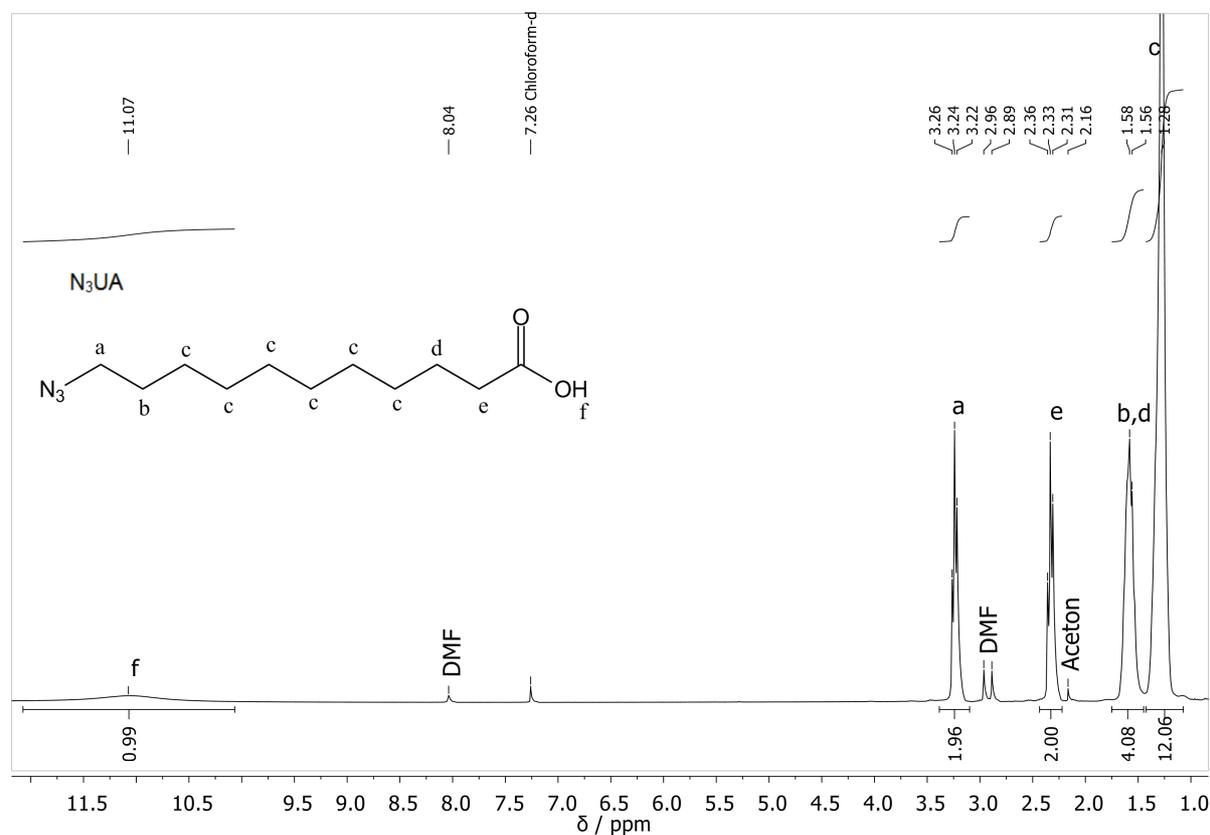


Abbildung 40: 1H -NMR Spektrum von Azidoundecansäure (N_3UA) in $CDCl_3$ (Probe: PO120626_ N_3UA).

Die $C=O$ Valenzschwingung eines Carbonsäurechlorids bei 1800 cm^{-1} im IR-Spektrum (Abbildung 41) zeigte, dass auch die anschließende Chlorierung zum 11-Azidoundecansäurechlorid ($N_3UA\text{-Cl}$; zweite Zeile in Abbildung 39) erfolgreich war.

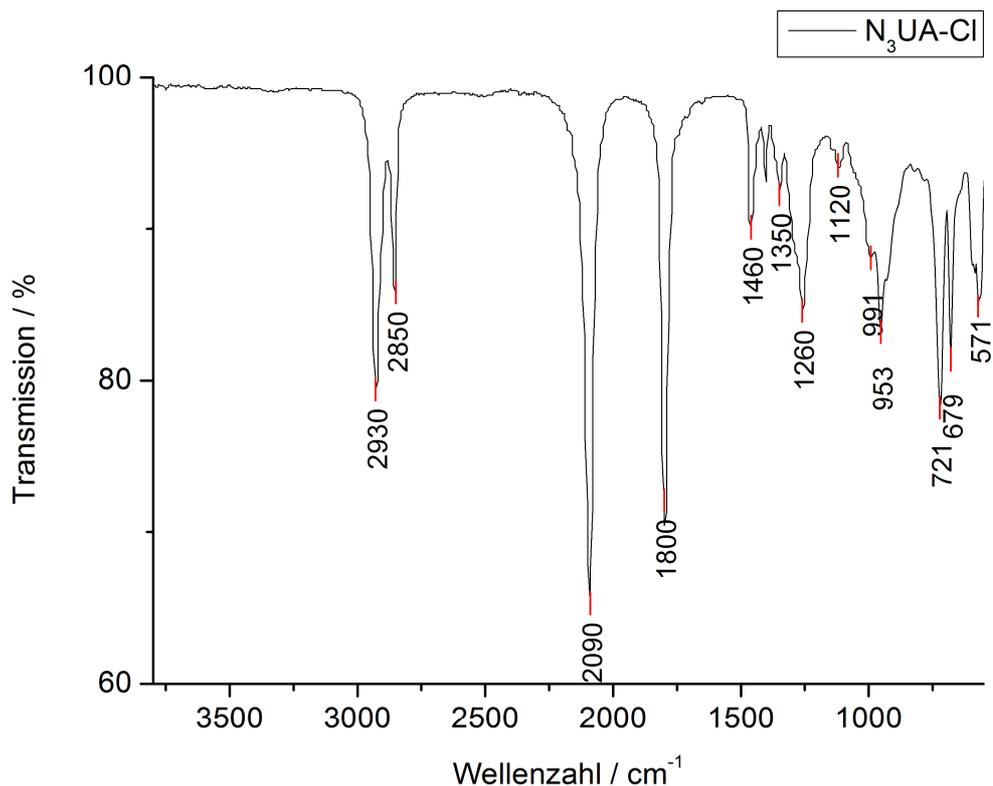


Abbildung 41: IR-Spektrum von Azidoundecansäurechlorid (N_3UA-Cl ; Probe: PO120709_ N_3UA-Cl).

Die nachfolgende Veresterung (dritte Zeile in Abbildung 39) führte allerdings auch hier nach der Aufreinigung zu einem unlöslichen Produkt. Vermutlich trat eine Quervernetzung der Polymerketten durch nicht kovalente Bindungen der jeweiligen Azid-Endgruppen (siehe Abbildung 42) ein.

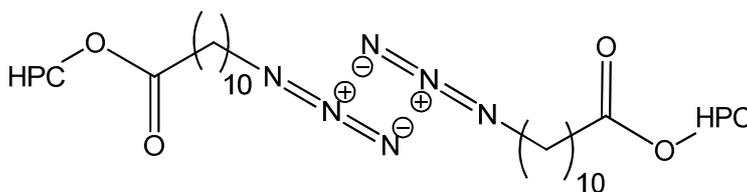


Abbildung 42: Quervernetzung von HPC- N_3UA über elektrostatische Wechselwirkungen.

Das IR-Spektrum von HPC- N_3UA (Abbildung 43) deutete allerdings durch die $C=O$ Valenzschwingungsbande eines Esters bei 1730 cm^{-1} und die nicht vorhandene $O-H$ Valenzschwingungsbande auf ein reines und vollständig verestertes Produkt hin. Aufgrund seiner Unlöslichkeit war dieser HPC-Ester für Funktionalisierungsexperimente mit AuNP ungeeignet.

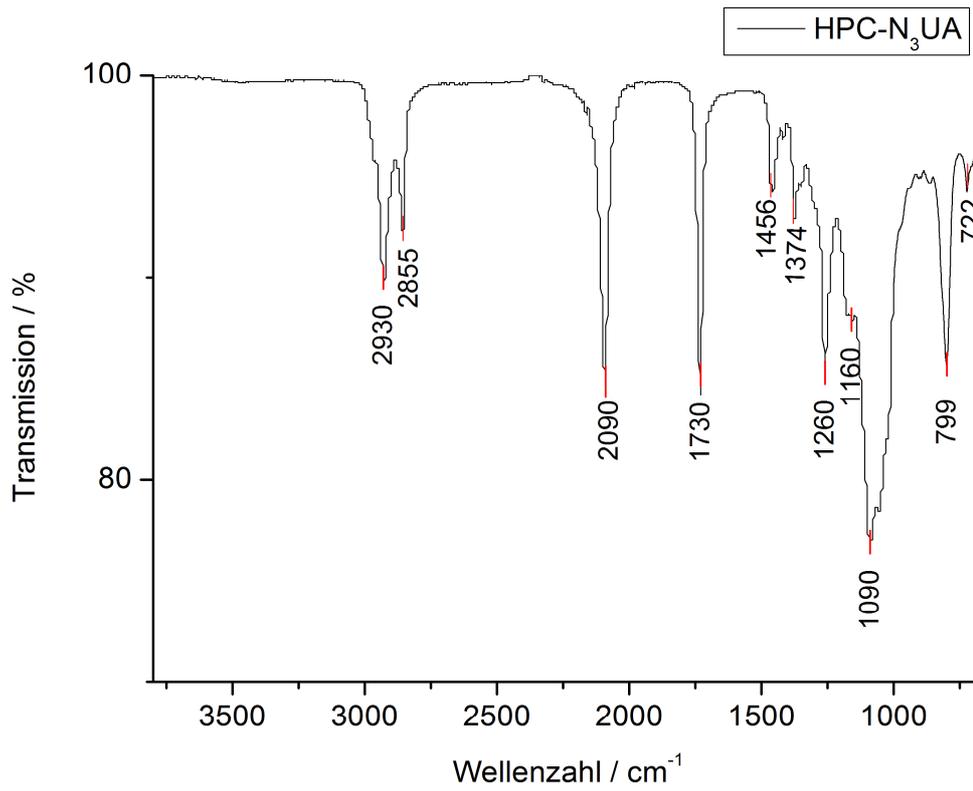


Abbildung 43: IR-Spektrum von HPC-N₃UA (Probe: PO120710_HPC-N₃UA).

4.2 Vorversuche zur Herstellung von Thioether-funktionalisierter Cellulose

Nachdem die Funktionalisierung von HPC mit Thiol-, Pyridin- oder Azid-Gruppen zu nicht brauchbaren Produkten führte, wurde im Folgenden versucht, HPC mit Thioetherendgruppen zu funktionalisieren. Thioether-Gruppen haben zwar im Vergleich zu Thiolen eine schwächere Bindungsstärke auf Goldoberflächen,^[194] bilden aber im Gegensatz dazu keine Disulfidbindungen aus, welche, wie zuvor beschrieben, zur Quervernetzung der Celluloseketten führten. Die geringe Bindungsstärke sollte aber aufgrund der möglichen Chelatisierung (drei Ankergruppen pro Repetiereinheit bei vollständiger Veresterung von HPC) bei der Funktionalisierung von AuNP vernachlässigbar sein. Als Ausgangscellulosederivat wurde, wie zuvor, HPC verwendet, die Einführung der Thioetherendgruppen erfolgte über 3-Methylthiopropionylchlorid (MTP-Cl).

4.2.1 Synthese von HPC-MTP in Aceton (Kettenabbau)

Zunächst wurde versucht, HPC mit MTP-Cl in Aceton als Lösungsmittel (analog einer literaturbekannten Veresterung von HPC mit Buttersäurechlorid)^[96] zu verestern (Abbildung 44). Durch Probenentnahme nach 2, 4, 6, 8 Stunden und einem Reaktionsabbruch nach 24 Stunden sollte herausgefunden werden, welche Reaktionszeit für ein vollständig verestertes Produkt notwendig ist.

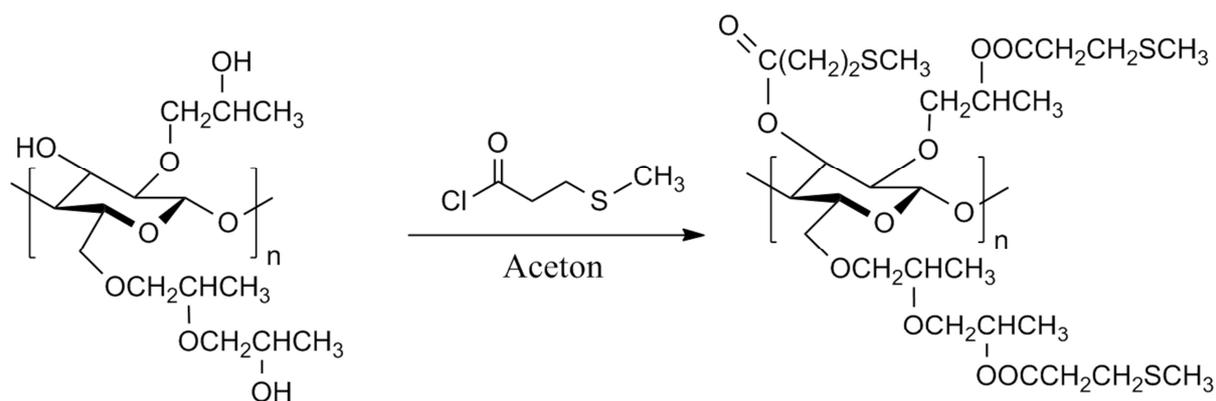


Abbildung 44: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP mit Aceton als Lösungsmittel. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Alle Probenentnahmen wurden nach der Aufreinigung mit IR-, NMR-Spektroskopie und GPC analysiert. Jede Probe wies in ihrem IR-Spektrum eine C=O Valenzschwingungsbande bei ca. 1730 cm^{-1} auf (Abbildung 45). Diese wurde durch die Ausbildung eines Esters

hervorgerufen. Die Intensitätsabnahme der O-H Schwingungsbande (bei ca. 3500 cm^{-1}) mit zunehmender Reaktionszeit deutete auf einen gleichzeitigen Anstieg des Veresterungsgrades hin. Erst nach 24 Stunden war die O-H Schwingungsbande vollständig verschwunden. Dies ließ vermuten, dass erst nach dieser Reaktionszeit ein vollständig verestertes Produkt vorlag.

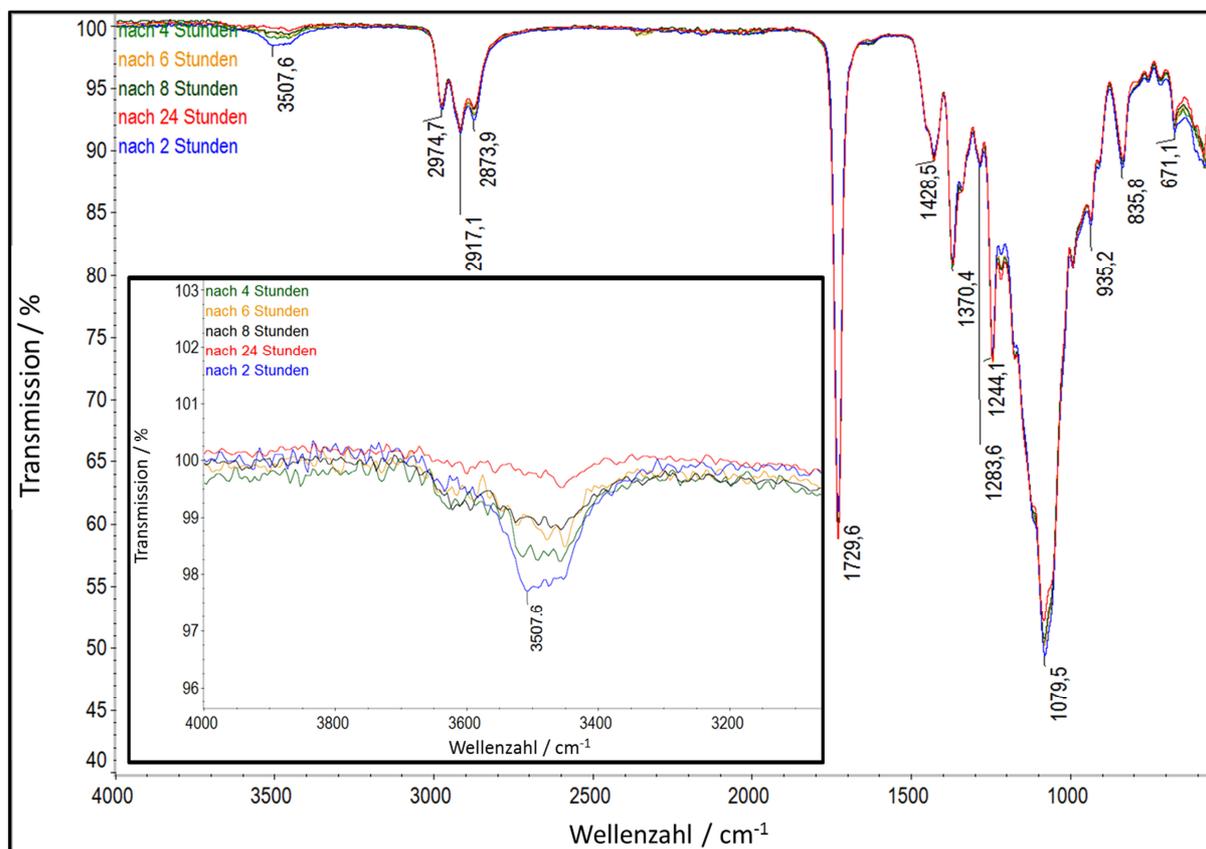


Abbildung 45: IR-Spektren von in Aceton synthetisierter HPC-MTP nach verschiedenen Reaktionszeiten (Ansatz: PO130802-5 nach verschiedenen Reaktionszeiten). Die Spektren wurden mit der Software Omnic Version 7.3 geplottet.

Die Signale der $^1\text{H-NMR}$ Spektren konnten bei jeder Probe dem gewünschten HPC-Ester zugeordnet werden. Leider waren keine Aussagen über den Grad der Veresterung möglich, da das Signal einer noch vorhandenen OH-Gruppe von anderen Protonen der eingeführten Thioethergruppen überlagert worden wäre (Abbildung 46).

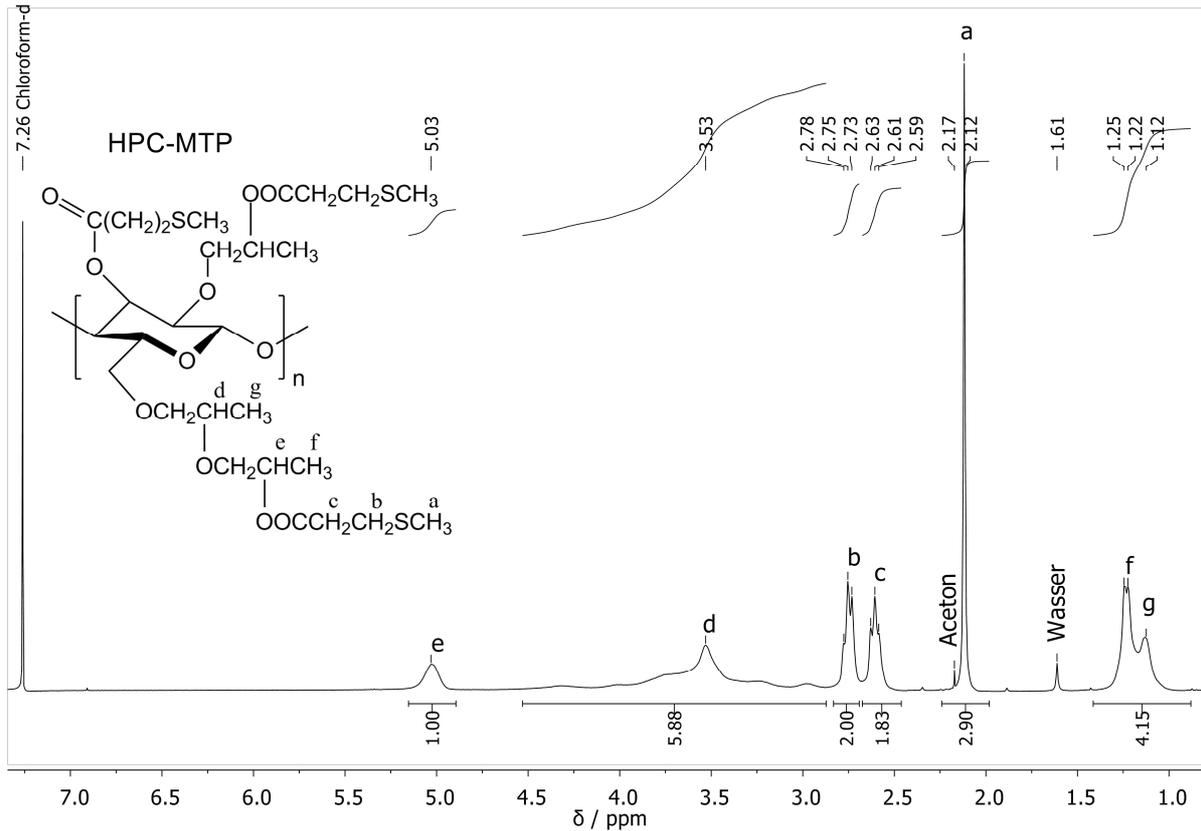


Abbildung 46: ^1H -NMR Spektrum von HPC-MTP (Herstellung erfolgte in Aceton) in CDCl_3 (Ansatz: PO130802-5). Da alle entnommenen Proben ein identisches Spektrum aufweisen, wird zur besseren Übersicht an dieser Stelle nur ein Spektrum (24 Stunden Produkt) gezeigt.

GPC Elugramme der entnommenen Proben zeigten, dass das Molekulargewicht zunächst gegenüber reiner HPC anstieg (Probe nach zwei Stunden), dann jedoch mit zunehmender Reaktionszeit abnahm (Abbildung 47). Ein vollständig verestertes Produkt, wie es nach 24 Stunden vorlag (siehe IR-Spektren), sollte eigentlich ein höheres Molekulargewicht aufweisen als eine Probe, die nach zwei Stunden entnommen wurde. Als Ursache kann nur ein Kettenabbau infolge einer HCl -Etherspaltung in Frage kommen. Vermutlich wurde die glycosidische Bindung gespalten; eine Spaltung der Seitenketten kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden.^[125] Die Freisetzung von HCl bei der Reaktion wurde durch die Schwarzfärbung der Reaktionslösung angezeigt, die durch die Bildung von Phoron hervorgerufen wurde. Phoron entstand in diesem Zusammenhang durch die Reaktion von HCl mit Aceton (siehe Abbildung 48).^[195] Zeitgleich wurde Wasser gebildet, was einerseits die Veresterung erschwerte und andererseits in Kombination mit HCl die Ethergruppen spaltete.

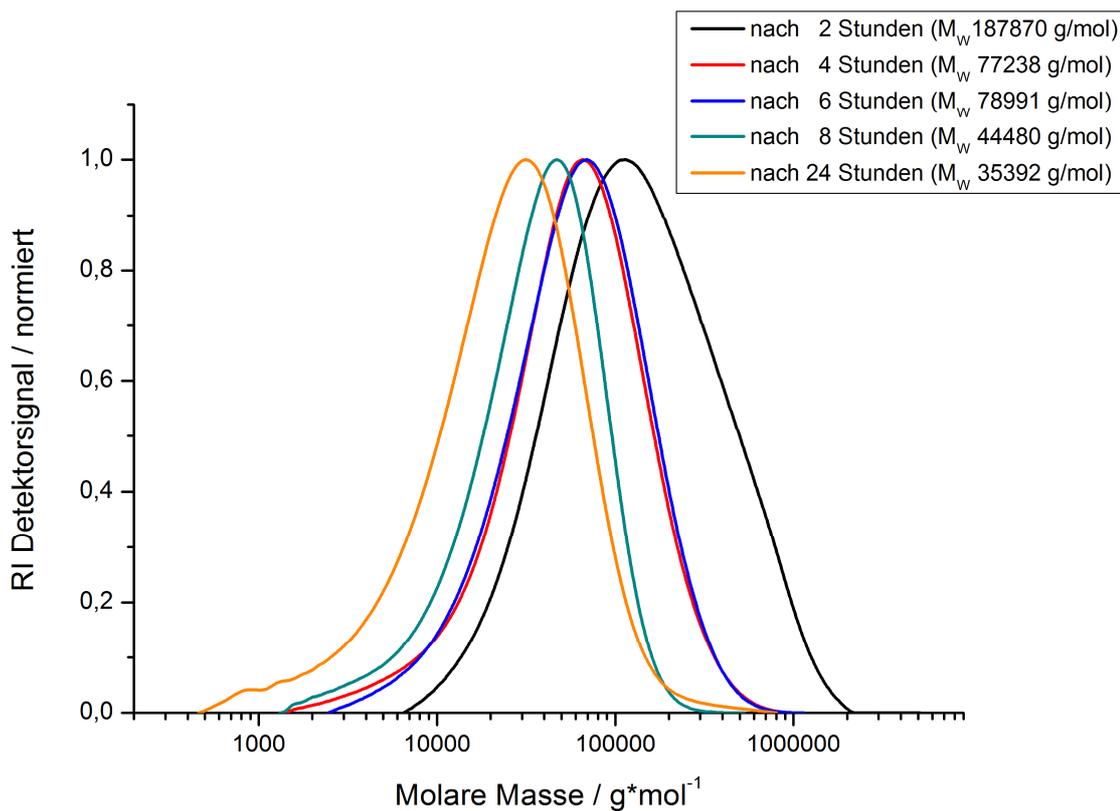


Abbildung 47: GPC Elugramme von in Aceton synthetisierter HPC-MTP (Ansatz: PO130802-5) nach verschiedenen Reaktionszeiten. Als Laufmittel wurde THF verwendet.

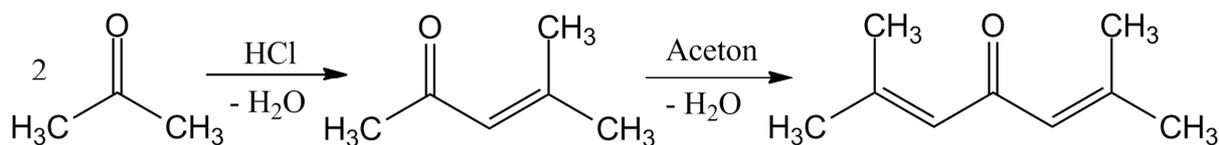


Abbildung 48: Reaktionsschema zur Ausbildung von Phoron bei der Synthese von Aceton mit HCl.

4.2.2 Versuche zur Unterbindung des Kettenabbaus

Zunächst wurde versucht, das bei der Reaktion entstehende HCl-Gas abzufangen und die Reaktionszeit durch Katalysatoren zu verkürzen. In weiteren Versuchen wurden andere literaturbekannte Lösungsmittel für eine Veresterung von HPC getestet.

4.2.2.1 Synthese von HPC-MTP in Aceton mit aktiviertem Zink

Die literaturbekannte Veresterung von Alkoholen mit Säurechloriden in Gegenwart von aktiviertem Zink^[196] wurde aus den folgenden Gründen zur Synthese von HPC-MTP angewandt (Abbildung 49). Eine aktivierte Zinkoberfläche könnte die Reaktion deutlich beschleunigen und eine Reaktion mit HCl zu ZnCl₂ ermöglichen, wodurch eventuell die HCl-Etherspaltung unterdrückt werden könnte.

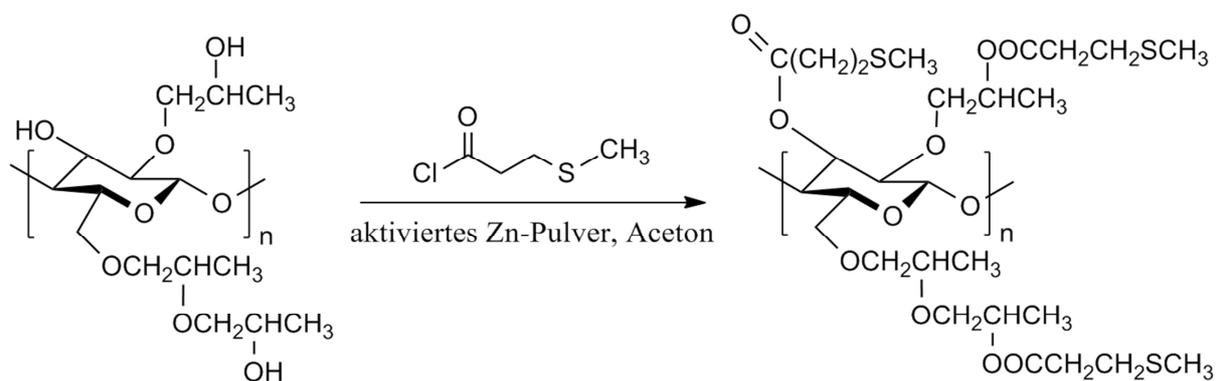


Abbildung 49: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP in Aceton mit aktiviertem Zn-Pulver als Katalysator. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Das IR-Spektrum (Abbildung 50) bestätigte eine erfolgreiche und vollständige Umsetzung zum Ester durch die Ausbildung einer C=O Schwingungsbande bei ca. 1730 cm⁻¹ und die Abwesenheit einer O-H Valenzschwingungsbande bei ca. 3500 cm⁻¹. Letzteres bedeutete, dass die Reaktionszeit für eine vollständige Veresterung durch den Zusatz von aktiviertem Zink deutlich reduziert werden konnte (drei Stunden statt 24 Stunden). Mit einer ICP-OES Messung des erhaltenen Produktes wurde eine restliche Cu-Menge (die Aktivierung von Zink erfolgte mit CuSO₄) von nur 0,000074 wt% nachgewiesen. Diese geringe Cu-Menge dürfte eine spätere Funktionalisierung von AuNP nicht wesentlich beeinflussen.

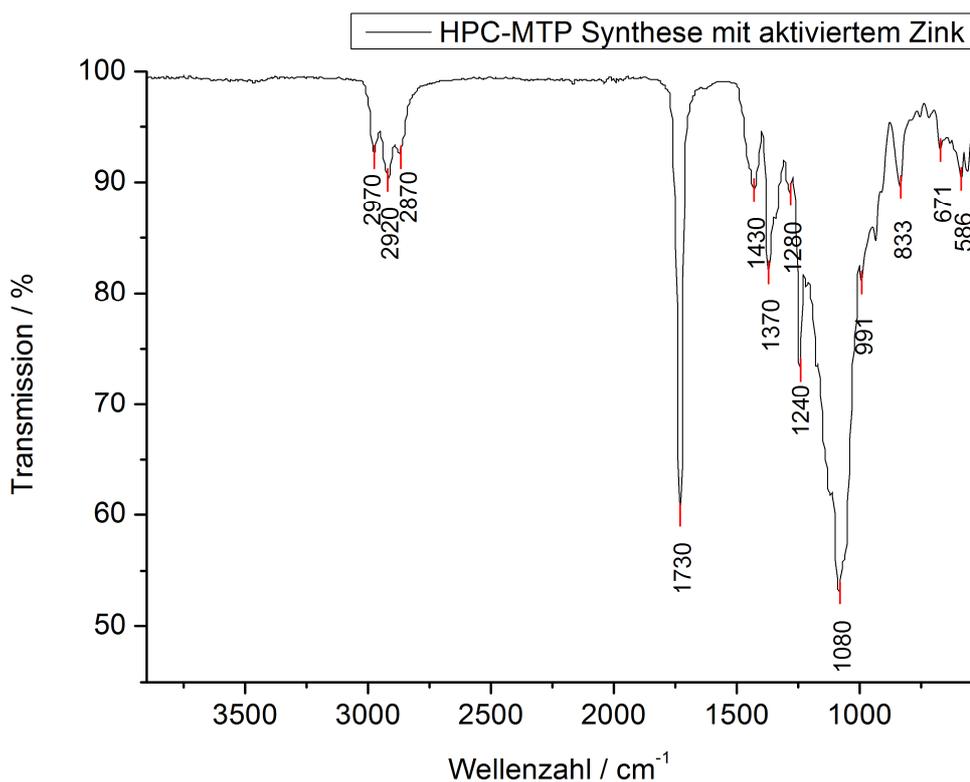


Abbildung 50: IR-Spektrum von HPC-MTP (hergestellt in Aceton mit aktiviertem Zink; Probe: PO130813-6).

Aus Abbildung 51 ist jedoch zu entnehmen, dass auch dieses Reaktionsprodukt ein deutlich zu geringes Molekulargewicht ($M_w = 40518 \text{ g/mol}$) besaß. Das bedeutete, dass die Reaktion durch aktiviertes Zink zwar beschleunigt wurde, aber der Kettenabbau durch HCl offenbar nicht vermieden werden konnte.

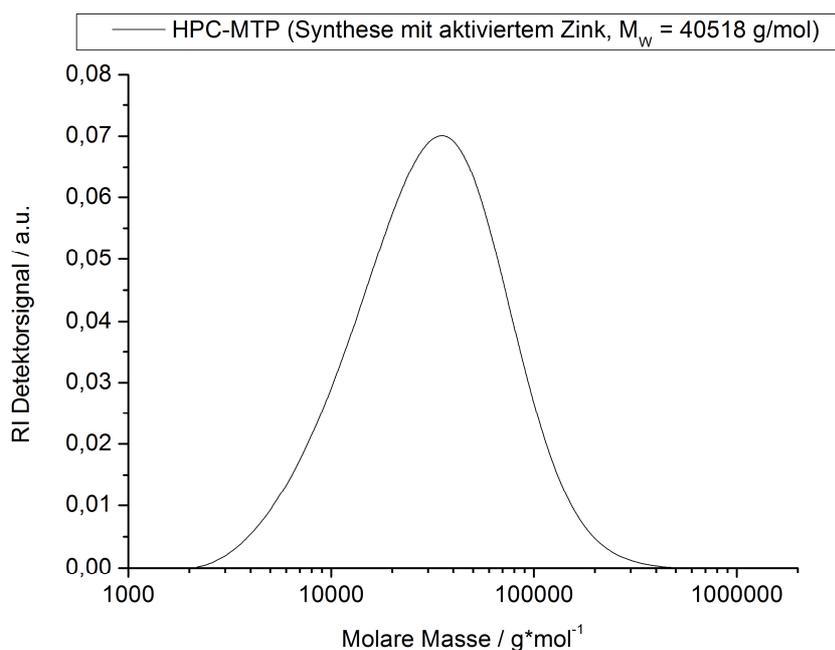


Abbildung 51: Ausschnitt des erhaltenen HPC-MTP (hergestellt in Aceton mit aktiviertem Zink; Probe: PO130813-6) GPC Elugramms. Als Laufmittel wurde THF verwendet.

4.2.2.2 Synthese von HPC-MTP mit Pyridin als Lösungsmittel und HCl-Fänger

Ein weiterer Versuch, den Kettenabbau durch HCl zu unterbinden, bestand darin, Pyridin als Lösungsmittel zu verwenden (Abbildung 52). Pyridin ist ebenfalls bekannt als Lösungsmittel für Veresterungen von Alkoholen mit Säurechloriden.^[197] Zusätzlich katalysiert es die Veresterung (siehe Abbildung 53) und sollte gleichzeitig als HCl-Fänger durch Salzbildung fungieren.^[125]

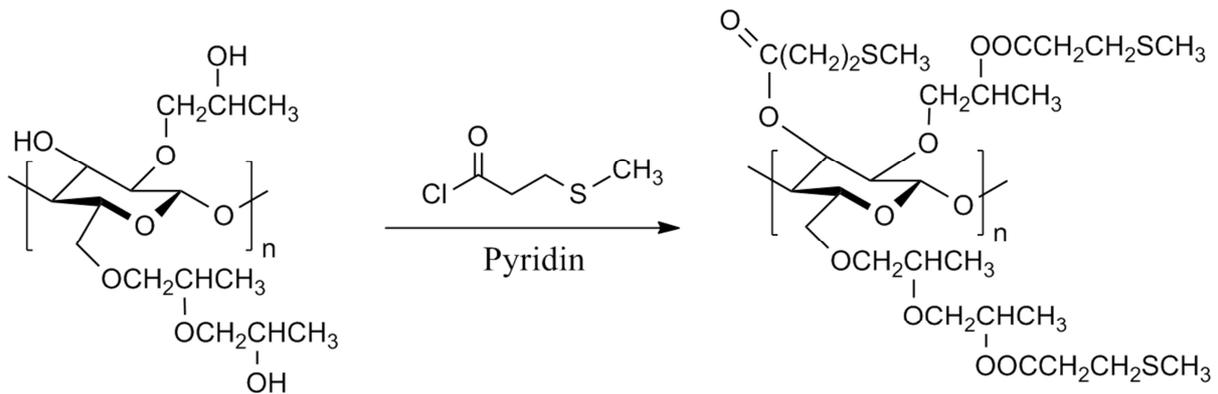


Abbildung 52: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP in Pyridin. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

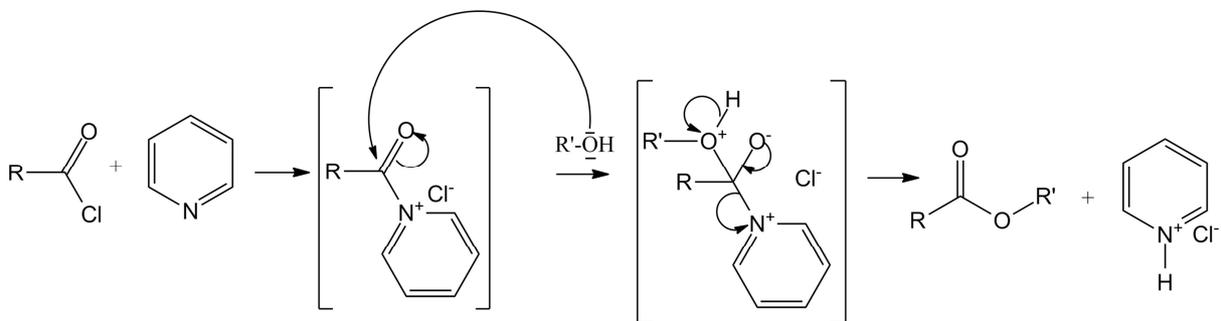


Abbildung 53: Reaktionsmechanismus zur Synthese von HPC-MTP in Pyridin.

Allerdings führte diese Synthese nach der Aufreinigung zu einem unlöslichen, leicht bräunlichen, gelartigen Feststoff. Das IR-Spektrum (Abbildung 54) deutete zwar durch das Verschwinden der O-H Valenzschwingung auf eine vollständige Veresterung hin, wies jedoch zwei weitere Schwingungsbanden bei 1670 und 1630 cm^{-1} auf. Diese stammten nicht vom gewünschten Produkt HPC-MTP, sondern eher von Pyridin-Resten (C=N und C=C Schwingung). Das nicht lösliche Produkt wurde vermutlich durch Quervernetzung der einzelnen Celluloseketten als Folge von nicht kovalenten Bindungen zwischen Pyridiniumchlorid oder Acyliumsalz und dem Schwefel der Thioetherendgruppen von HPC-MTP gebildet.

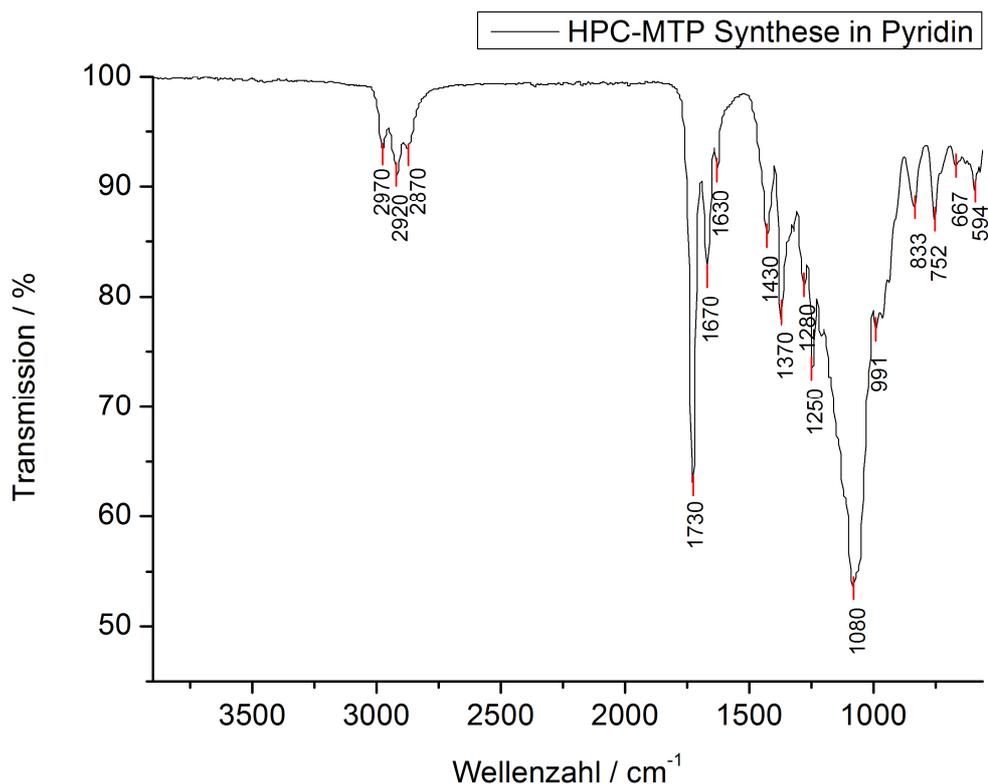


Abbildung 54: IR-Spektrum von HPC-MTP (hergestellt in Pyridin; Probe: PO140218-23).

4.2.2.3 Synthese von HPC-MTP in DMAc mit LiCl bzw. Carbonyldiimidazol (CDI) als Katalysator

Ein weiterer Versuch, den Kettenabbau während der Veresterung zu unterbinden, bestand darin, DMAc als Lösungsmittel in Kombination mit LiCl zu verwenden (Abbildung 55).^[198] Diese Reaktionsbedingungen werden häufig bei reiner Cellulose verwendet, da die Anwesenheit von LiCl in DMAc die Löslichkeit von reiner Cellulose verbessert (siehe Abbildung 56).^[199]

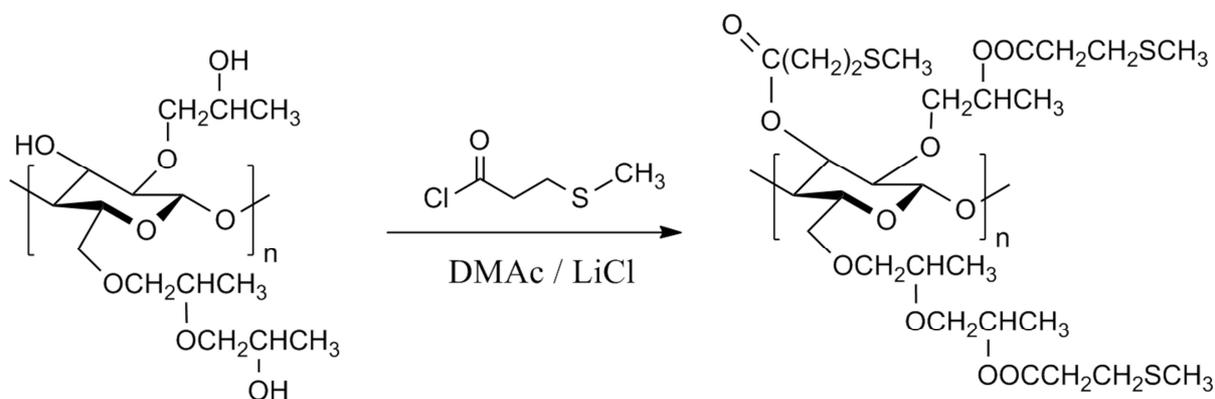


Abbildung 55: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP in DMAc / LiCl. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

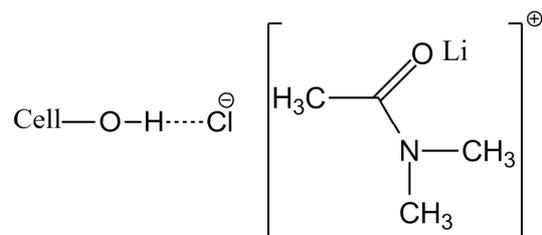


Abbildung 56: Wahrscheinlichste Struktur von Cellulose in DMAC / LiCl nach McCormick.^[199]

Parallel erfolgte ein weiterer Veresterungsversuch in DMAC mit Carbonyldiimidazol (CDI) als Katalysator (Abbildung 57), da diese literaturbekannte Veresterungsvariante^[119] besonders schonend sein sollte.

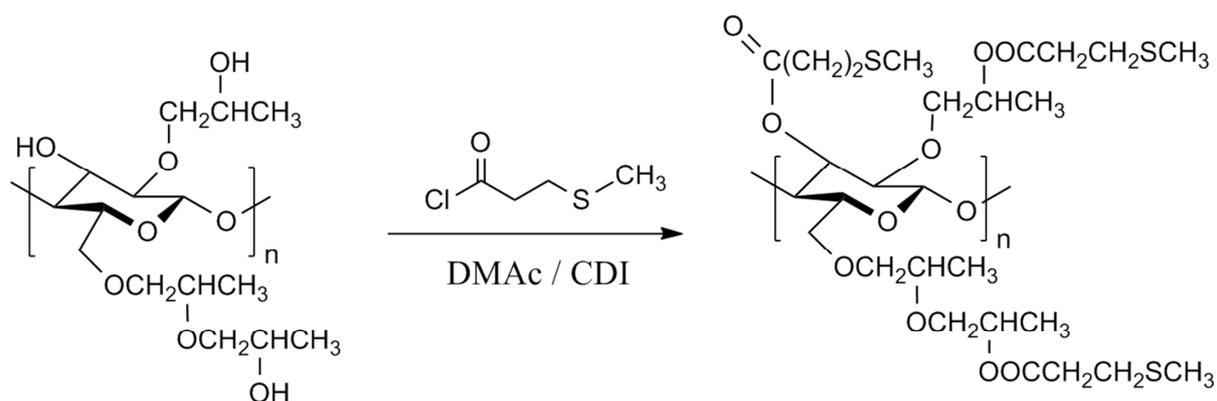


Abbildung 57: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP in DMAC / CDI. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

Allerdings führten auch diese beiden Synthesevarianten durch die Anwesenheit eines Salzes und der damit verbundenen möglichen Quervernetzung der Celluloseketten über nicht kovalente Bindungen zwischen den Thioetherendgruppen und dem Salz (siehe Syntheseversuch in Pyridin) zu einem unlöslichen, unreinen, für AuNP-Funktionalisierungen unbrauchbaren Produkt.

4.3 Erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von Thioether-funktionalisierter Cellulose (HPC-MTP)

Basierend auf den zuvor durchgeführten Fehlversuchen gelang schließlich eine neue erfolgreiche Synthese von HPC-MTP (siehe Organigramm Abbildung 59). Diese war letztendlich durch den Verzicht auf LiCl oder CDI und die Verwendung von reinem DMAc als Lösungsmittel möglich (Abbildung 58). Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Veresterung von HPC mit Methacryloylchlorid^[200] in DMAc als Lösungsmittel konnten hier durch höhere Reaktionstemperaturen (68 °C) kürzere Reaktionszeiten (24 Stunden) erreicht werden, die zu einem vollständig veresterten Produkt ohne Kettenabbau führten. Durch Variierung des Molekulargewichtes der eingesetzten HPC wurden zwei verschieden langkettige HPC-MTP Verbindungen erhalten: HPC-MTP_100 (resultierte aus HPC mit einem M_w von 100000 g/mol) und HPC-MTP_80 (wurde aus HPC mit einem M_w von 80000 g/mol hergestellt).

Die folgenden Ergebnisse wurden bereits in Polymer Chemistry^[201] publiziert.

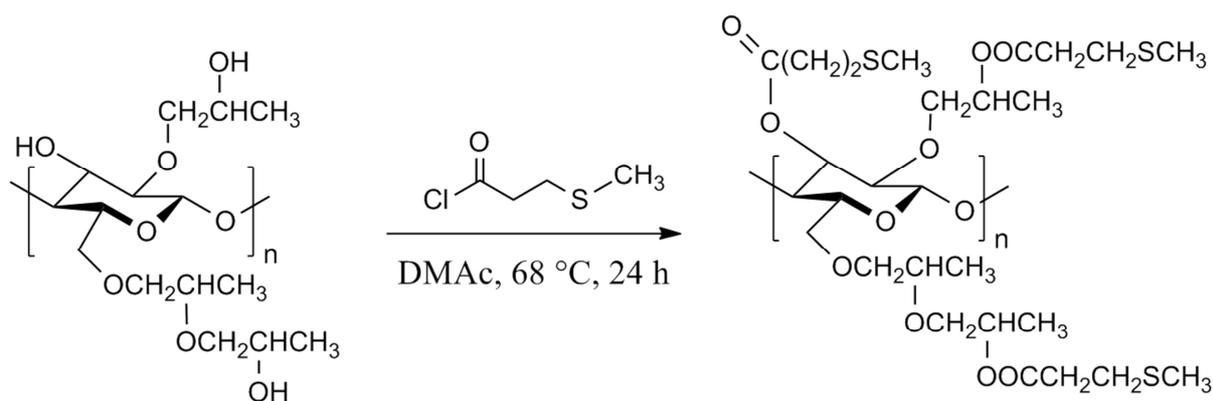


Abbildung 58: Reaktionsschema zur Herstellung von HPC-MTP mit DMAc als Lösungsmittel. Die angegebene Struktur für HPC und HPC-MTP ist idealisiert für einen Veretherungsgrad von drei^[189] und einen Veresterungsgrad von drei.

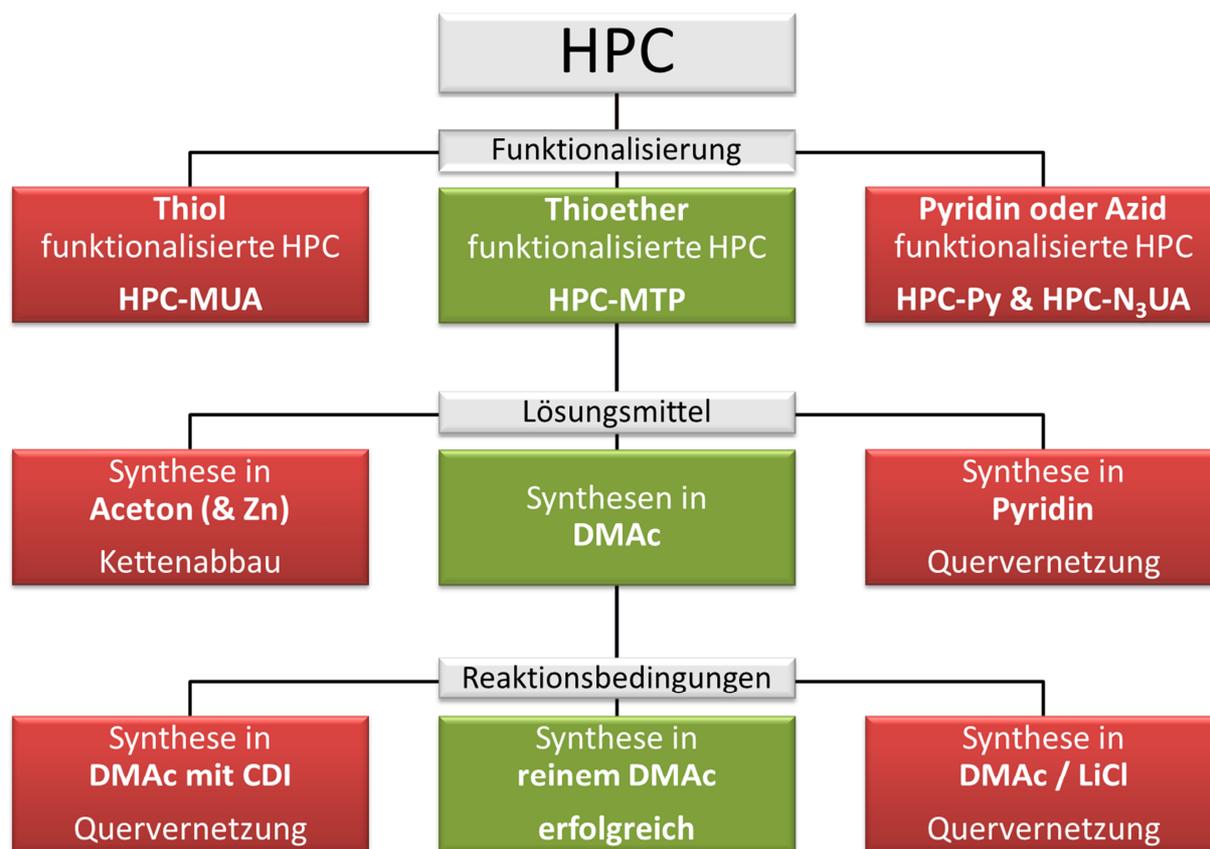


Abbildung 59: Organigramm zur Herstellung von Thioether funktionalisierter HPC. Auf die Darstellung der erfolgreichen Zwischenstufen der anderen funktionellen HPC-Derivate wird zur besseren Übersicht verzichtet. Die rote Farbe steht für erfolglose Synthesen, wohingegen die grüne Farbe zielführende Versuche bzw. letztendlich die erfolgreichen Synthesen symbolisiert.

4.3.1 Strukturanalyse und Bestimmung des Veresterungsgrades

Die erfolgreiche und vollständige Veresterung bei den hergestellten HPC-MTP Verbindungen wurde durch IR-Spektroskopie bestätigt. Beide IR-Spektren (Abbildung 60) wiesen eine starke C=O Ester-Schwingungsbande bei 1730 cm^{-1} auf und deuteten durch die Abwesenheit einer O-H Schwingungsbande auf vollständig veresterte Produkte hin.

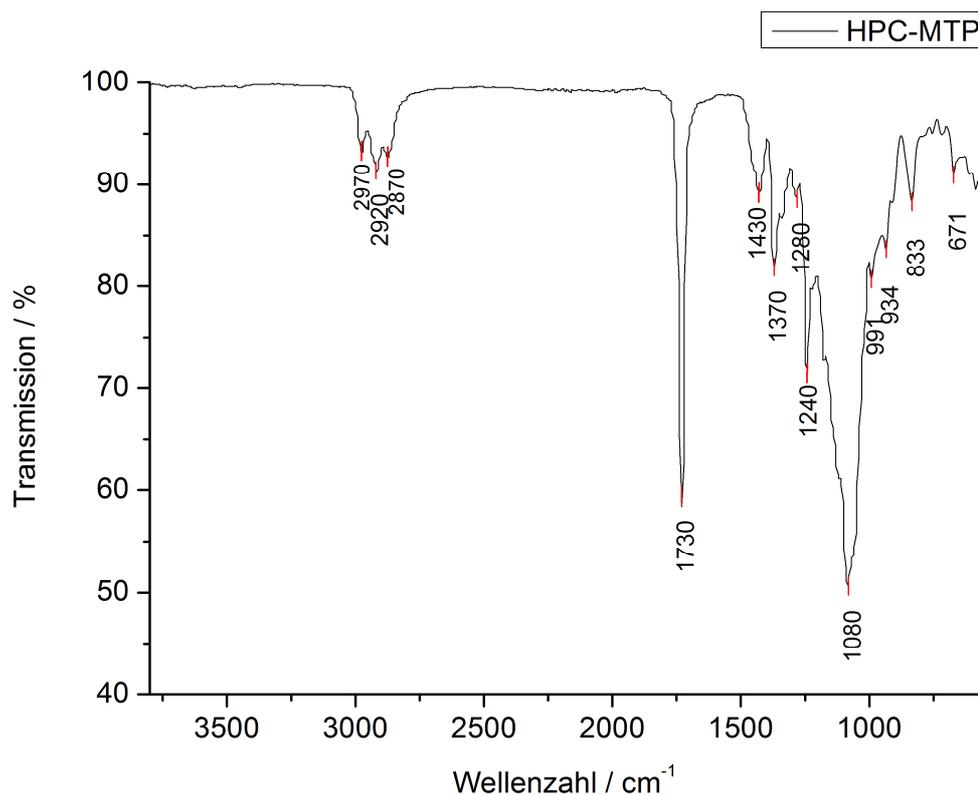


Abbildung 60: IR-Spektrum von HPC-MTP (Probe: PO140519-43). Da die beiden IR-Spektren von HPC-MTP_80 sowie HPC-MTP_100 identisch sind, wird hier nur ein Spektrum gezeigt.

Auch die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Produkte zeigten durch die Triplets bei 2,75 und 2,60 ppm, sowie durch das Singulett bei 2,12 ppm, dass die Thioether-Funktionalisierung in beiden Fällen erfolgreich war. Auch die zusätzlichen Signale „e“, „f“ und „g“ in Abbildung 61 treten ebenfalls nur bei einer erfolgreichen Umsetzung zu HPC-MTP auf. Aufgrund der Signalüberlappung der Ringprotonen (2,8 – 4,6 ppm) mit dem Protonensignal „d“ der Seitenkette war keine direkte Bestimmung des Veresterungsgrades mit NMR-Spektroskopie möglich.

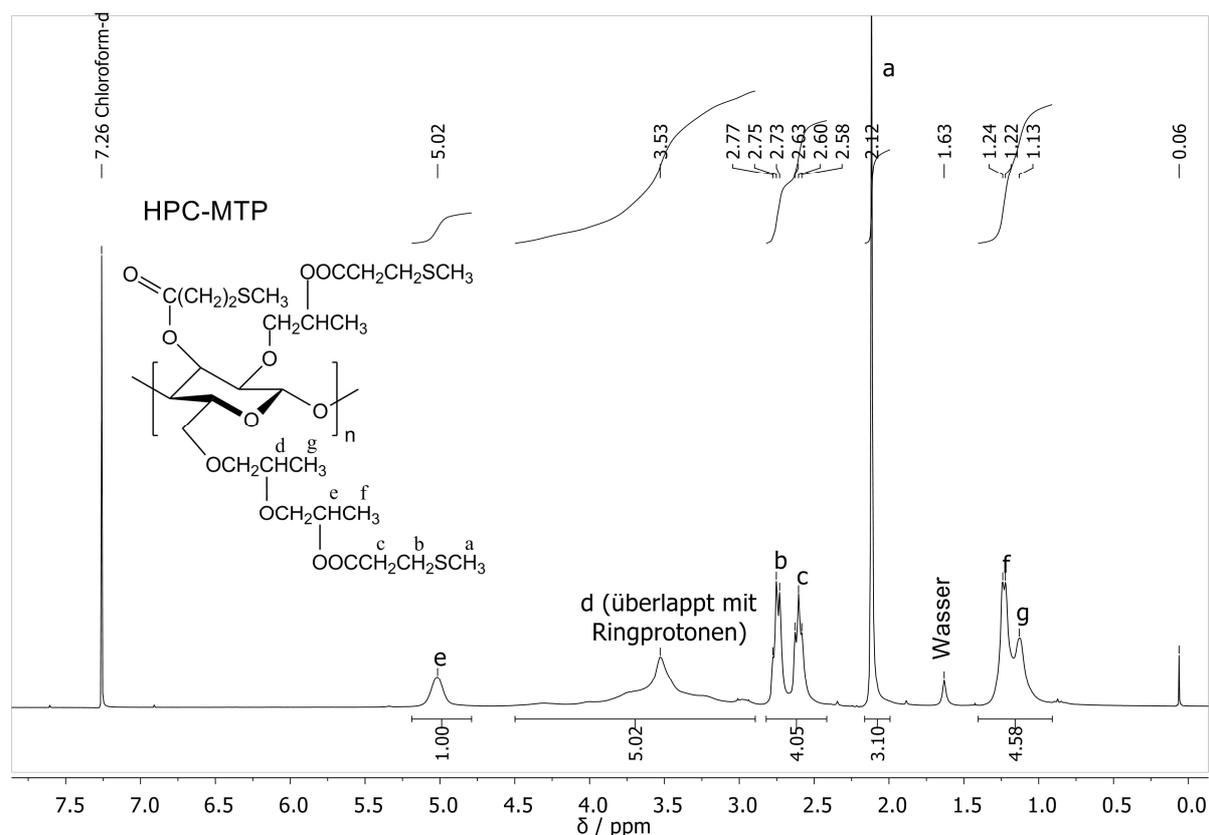


Abbildung 61: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von HPC-MTP in CDCl_3 (Probe: PO140505-32). Aufgrund der Tatsache, dass beide $^1\text{H-NMR}$ Spektren von HPC-MTP_80 sowie HPC-MTP_100 identisch sind, wird hier nur ein Spektrum gezeigt.

Das vorhandene Schwefelatom in den veresterten Seitenketten ermöglichte jedoch die Bestimmung des Veresterungsgrades (DS) durch Elementaranalyse. Dafür musste jedoch zunächst der Veretherungsgrad (DE) der eingesetzten HPC über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nach der Methode von F.F.L. Ho et al.^[202] bestimmt werden.

Eine Reptiereinheit von reiner Cellulose besitzt 10 Wasserstoffatome, 7 an Kohlenstoff gebundene und 3 an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome. Wird in dem jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der verwendeten HPCs die integrierte Fläche der Methylprotonen als A und der Bereich der restlichen Protonen mit Ausnahme der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome als B bezeichnet (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63), so lässt sich der Veretherungsgrad der HPC mit folgender Formel bestimmen:

$$DE = \frac{10A}{3(B - A)} \quad (3)$$

Für beide kommerziell erworbenen HPC mit unterschiedlichen M_w ergab sich ein DE -Wert von 4,98.

4. Ergebnisse und Diskussion

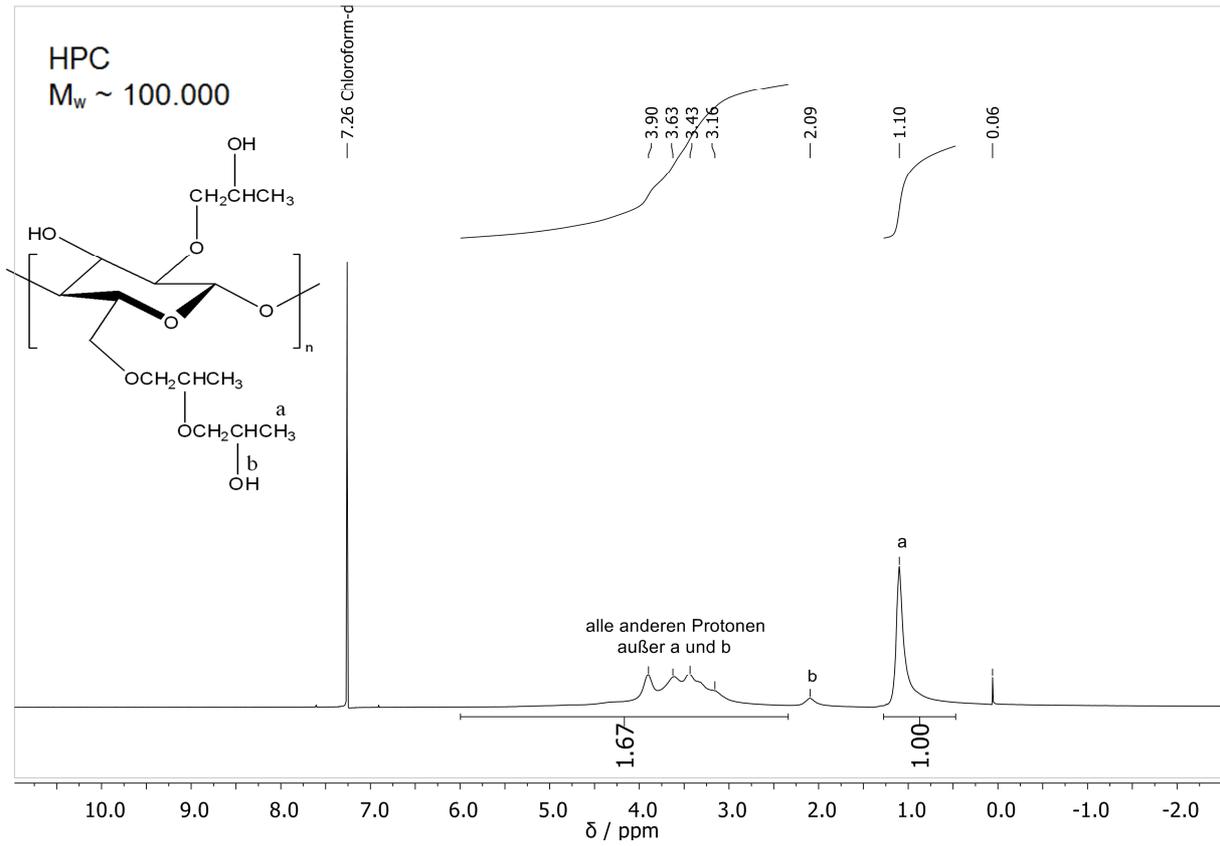


Abbildung 62: ¹H-NMR Spektrum von HPC (100.000 g/mol) in CDCl₃.

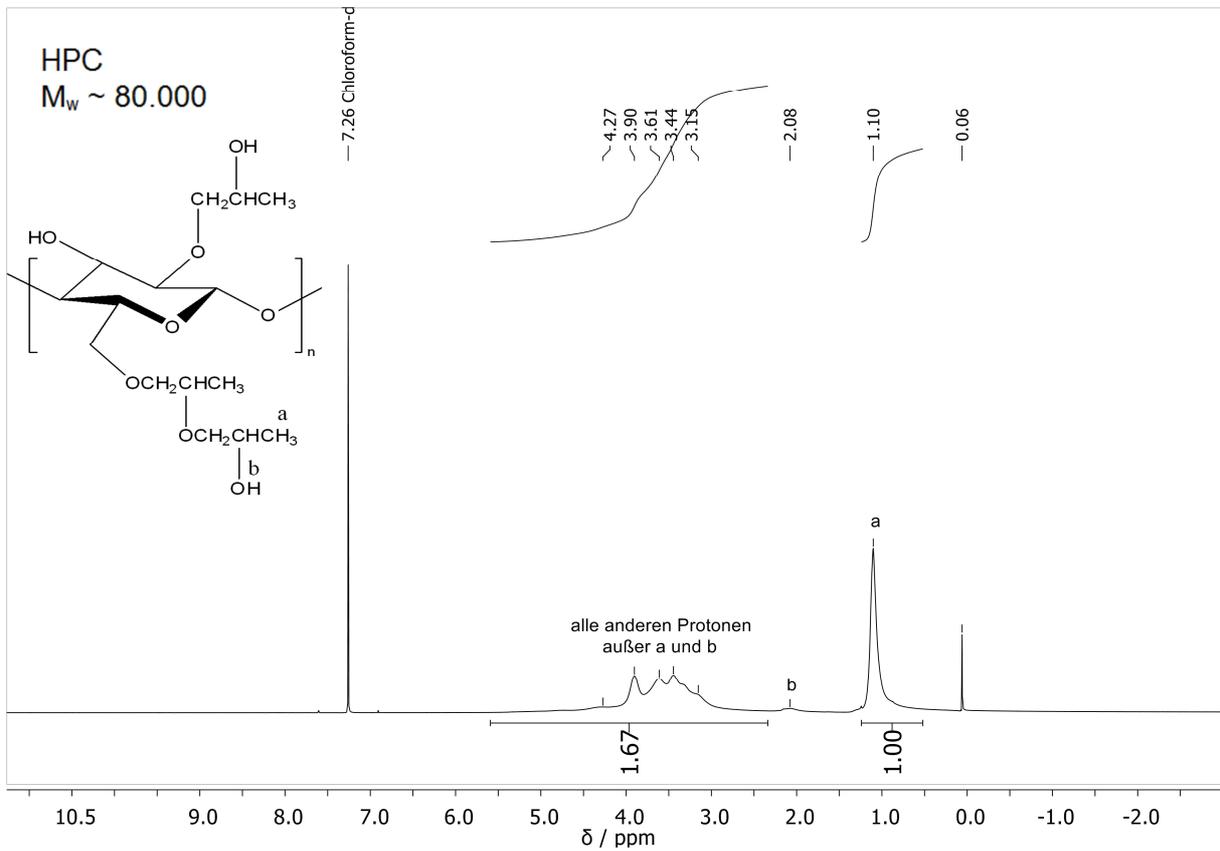


Abbildung 63: ¹H-NMR Spektrum von HPC (80.000 g/mol) in CDCl₃.

Für die Bestimmung des Veresterungsgrades (*DS*) musste zunächst mit dem zuvor ermittelten *DE*-Wert das Molekulargewicht einer HPC-Repetiereinheit berechnet werden. Bei beiden verwendeten HPC-Produkten ergab sich ein Wert von $4,98 \cdot 58 + 162 = 450,56$ g/mol, wobei 162 g/mol das Molekulargewicht von einer Anhydroglucoseeinheit (AGU) ist. Liegt eine vollständige Veresterung mit 3-Methylthiopropionylchlorid bei den synthetisierten HPC-MTP Produkten vor, sodass jede Hydroxygruppen der HPC verestert wurde, beträgt das Molekulargewicht einer Repetiereinheit $= 450,56 + 3 \cdot 102,15 = 757,02$ g/mol. Bezogen auf die Atommasse von Schwefel (32,065 g/mol) ergibt sich bei vollständiger Veresterung (*DS* = 3) ein Schwefelgehalt von 12,707 wt%.

Durch Elementaranalyse wurde ein Schwefelgehalt von 12,24 wt% für HPC-MTP_100 und 12,70 wt% für HPC-MTP_80 gemessen. Unter Berücksichtigung der leicht ungenauen Bestimmung des *DE*-Wertes mit NMR-Spektroskopie und der begrenzten Auflösung der Elementaranalyse (Fehlerbereich $\sim 0,5$ wt%) konnte durch den Vergleich der hier erhaltenen Schwefelwerte mit dem zuvor berechneten Schwefelgehalt von 12,707 wt% von einer vollständigen Veresterung (*DS* = 3) bei beiden Produkten ausgegangen werden.

Durch GPC-Analyse wurde für HPC-MTP_100 ein Molekulargewicht von 390.000 g/mol und für HPC-MTP_80 eines von 230.000 g/mol bestimmt (siehe Abbildung 64). Im Vergleich zur eingesetzten HPC sind diese M_w deutlich höher und weisen auf eine erfolgreiche Synthese ohne Kettenabbau (Etherspaltung durch HCl) hin. Daraus folgt, dass die im vorherigen Kapitel beschriebene Etherspaltung nur in wässrigen HCl-Lösungen stattfindet (siehe Kapitel 4.2.1) und nicht in der Anwesenheit von trockenem HCl-Gas, das in-situ bei der Reaktion gebildet wurde.

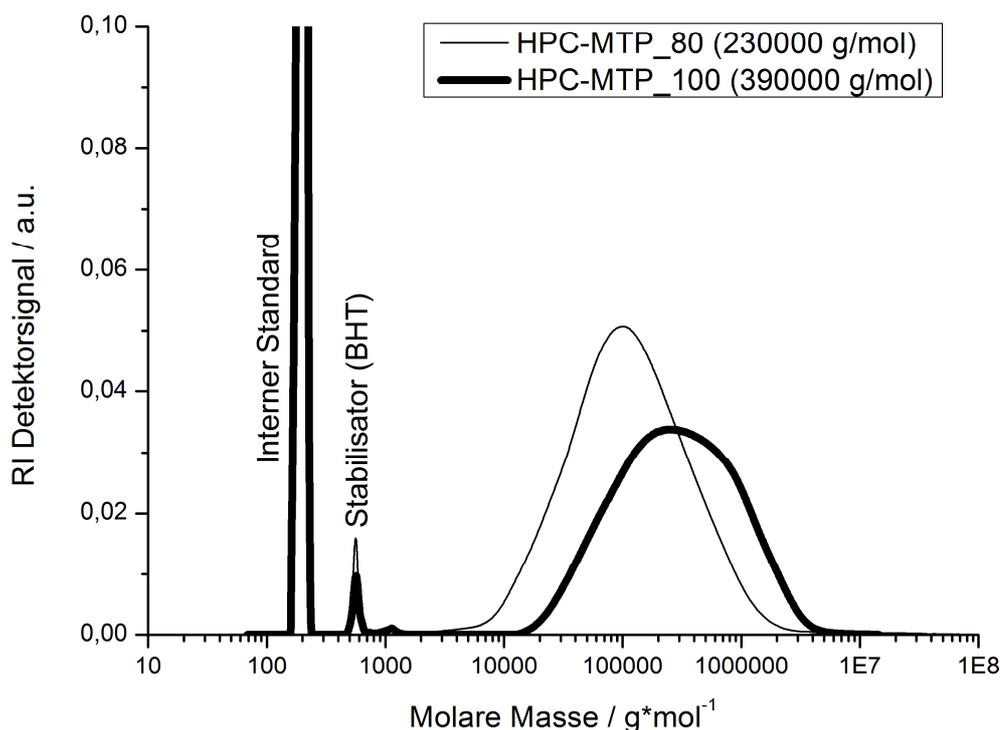


Abbildung 64: GPC Elugramm von HPC-MTP_80 (Probe: PO140519-43) und HPC-MTP_100 (Probe: PO140523-47) in THF.

4.3.2 Chemische und Physikalische Eigenschaften von HPC-MTP

Beide HPC-MTP Produkte zeigten eine gute Löslichkeit in Aceton, THF, Chloroform, DMF, Dioxan und Triglyme. Eine stabile Lagerung der Produkte über mehrere Monate war im Kühlschrank unter Inertgas und Lichtausschluss möglich. Bei Nichteinhaltung dieser Lagerbedingungen trat nach wenigen Wochen eine Quervernetzung der Ketten ein und führte zu einer schlechteren Löslichkeit von HPC-MTP. Für weiterführende Synthesen, wie z.B. die Funktionalisierung von Metallnanopartikeln, ließen sich jedoch beide hergestellten HPC-Ester ohne Schwierigkeiten bei normalen Bedingungen (Luft- und Licht-Aussetzung) handhaben. Thermogravimetrische Analysen (25-800 °C mit 10 °C/min) der HPC-MTP Produkte zeigten in beiden Fällen einen einstufigen Abbau bei einer Zersetzungstemperatur von ca. 370 °C (siehe Abbildung 65).

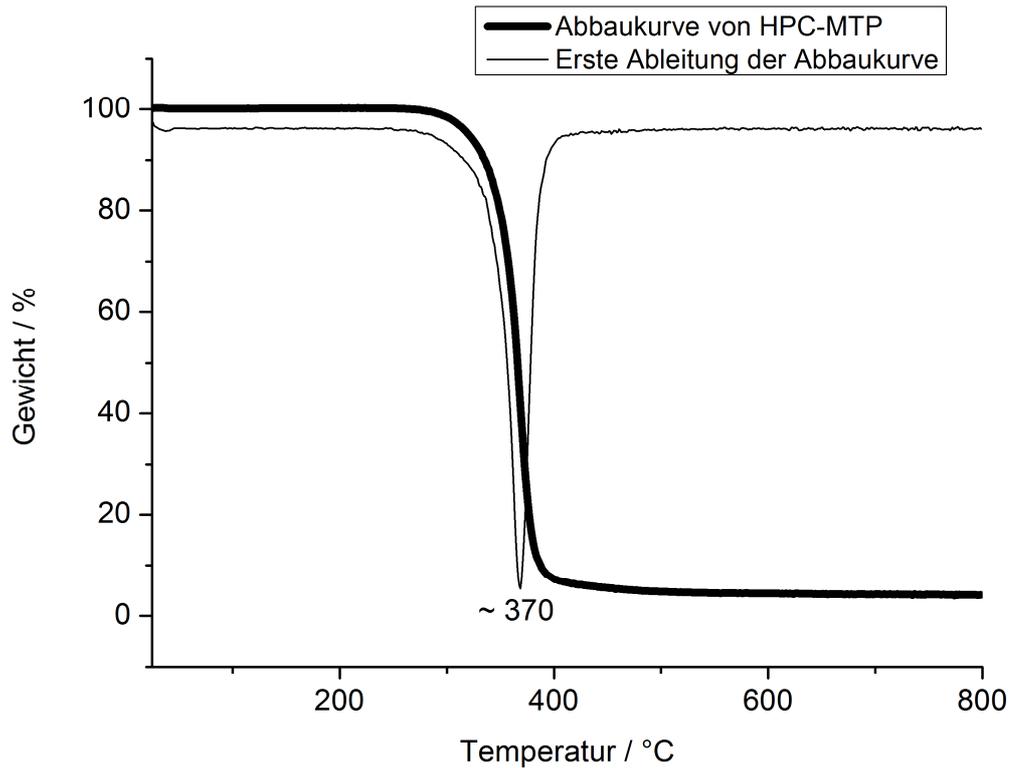


Abbildung 65: Abbaukurve von HPC-MTP (Probe: PO140505-32) mit einer Heizrate von 10 °C/min. Aufgrund der Tatsache, dass die Abbaukurven von HPC-MTP_100 und HPC-MTP_80 identisch sind, wird zur besseren Übersicht nur eine Abbaukurve hier gezeigt.

Die hergestellten HPC-Ester besaßen eine Glasübergangstemperatur (T_g) von ca. -33 °C und gingen bei ca. 165 °C in eine isotrope Schmelze über (Abbildung 66 links).

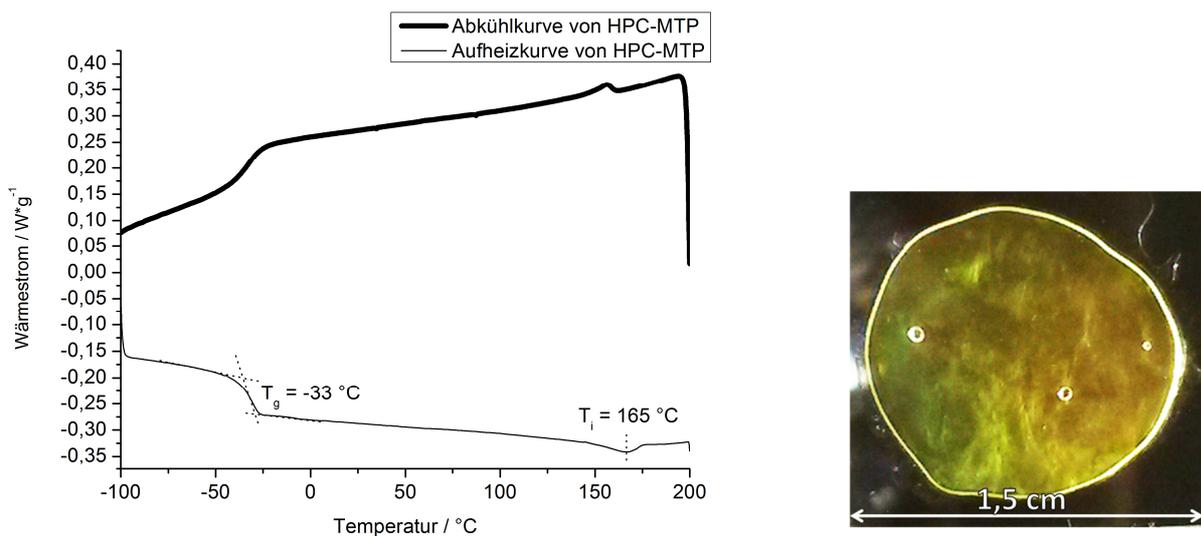


Abbildung 66 Links: DSC-Kurve von HPC-MTP (Probe: PO140505-32); Heiz- und Kühlrate betrug 10 °C/min. Beide HPC-MTP Verbindungen zeigen eine identische DSC-Kurve, zur besseren Übersicht ist nur eine Messung gezeigt. **Rechts:** Photographische Ablichtung eines irrisierenden HPC-MTP Films im Tageslicht bei 25 °C (am Beispiel von Probe PO140519-43). Eine konstante Filmdicke von 0,5 mm wurde mit Hilfe einer PTFE-Folie als Abstandshalter gewährleistet.

Bei Raumtemperatur ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) lagen beide HPC-MTP Verbindungen als hochviskose Polymerschmelzen mit irisierender Eigenschaft vor (Abbildung 66 rechts), die jeweils auf eine flüssigkristalline Phase hindeuteten. Das Vorhandensein einer möglichen Nah- und Fernordnung wurde durch Röntgenstreuexperimente untersucht. Die Diffraktogramme beider hergestellten Cellulose-Ester (Abbildung 67) zeigten ein breites Polymer-Halo bei einem Streuwinkel von ca. 20° (intramolekulare Nahordnung des Polymers) und einen starken Reflex bei $6,5^\circ$ (entspricht einer Distanz von $1,36\text{ nm}$), welcher durch intermolekulare Fernordnungen zwischen einzelnen Polymerketten hervorgerufen wurde.^[203] Diese Ergebnisse bestätigen eine Ausrichtung der Polymerketten. Die nahezu identischen Diffraktogramme beider HPC-MTP Produkte zeigten, dass die zwei verschiedenen Molekulargewichte bzw. Polymerkettenlängen keinen Einfluss auf das Messergebnis hatten.

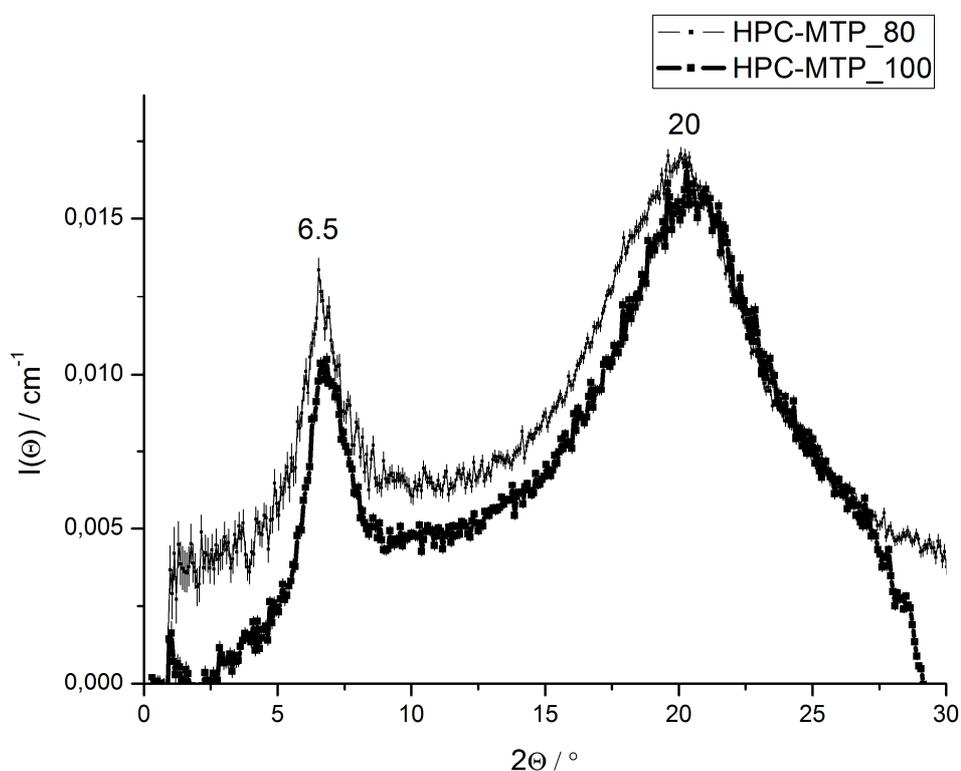


Abbildung 67: Wide angle X-ray scattering (WAXS) Diffraktogramm von HPC-MTP_80 (Probe: PO140519-43) und HPC-MTP_100 (Probe: PO140523-47) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop zeigten für beide HPC-MTP Produkte eine thermotrope flüssigkristalline Phase mit den selben Übergangstemperaturen (siehe Abbildung 68). Der beobachtete Übergang zur isotropen Schmelze lag im Bereich von $160\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ und stimmt damit sehr gut mit dem Wert der DSC Messungen (Abbildung 66) überein. Die Helligkeit der im Polarisationsmikroskop beobachteten flüssigkristallinen Phase nahm zu, wenn die Proben Scherkräften ausgesetzt wurden, was auf eine höhere Ausrichtung

4. Ergebnisse und Diskussion

der Polymerketten unter Scherbedingungen schließen ließ. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze sehr langsam war, jedoch durch Scherkräfte beschleunigt werden konnte (siehe linke Aufnahme im Kühlprozess in Abbildung 68).

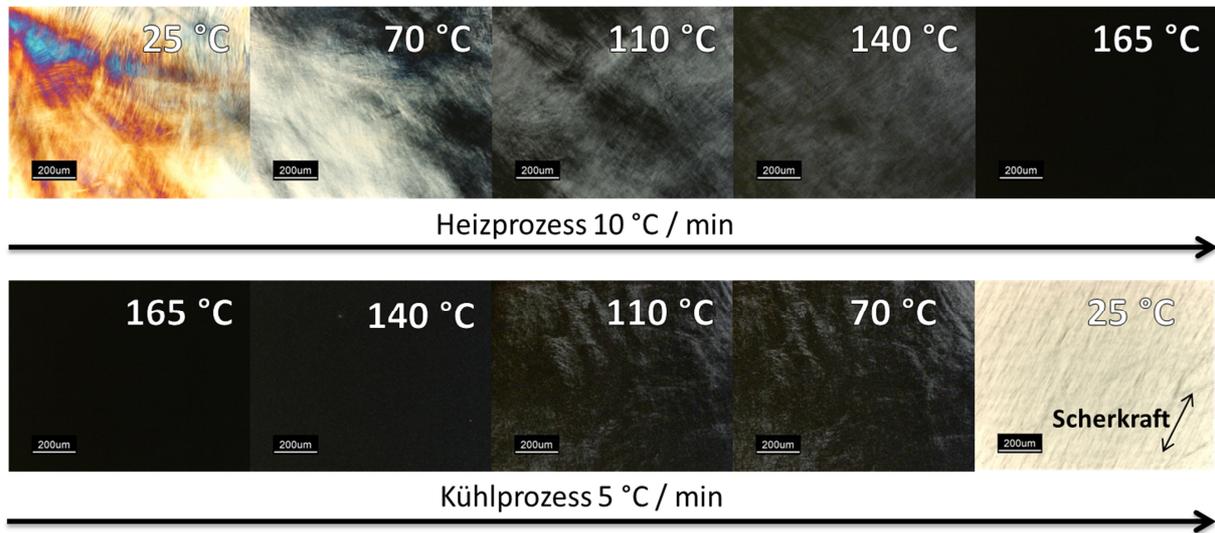


Abbildung 68: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren eines 0,5 mm dicken HPC-MTP Films (zwischen zwei Glasobjektträgern) bei verschiedenen Temperaturen (hier am Beispiel von Probe PO140519-43). Beide Verbindungen (HPC-MTP_80 und HPC-MTP_100) wiesen das gleiche thermotrope Phasenverhalten auf.

Die irisierende Eigenschaft der beiden HPC-MTP Produkte bei ca. 25 °C (Raumtemperatur) ist typisch für eine cholesterische flüssigkristalline Phase. Zum eindeutigen Nachweis einer vorliegenden cholesterischen Phase wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen und auf eine charakteristische Reflexionsbande hin untersucht. Aus der Reflexionsbande ließ sich der cholesterische Pitch mit der Formel von De Vries wie folgt berechnen.^[66]

$$\lambda = P \cdot \tilde{n} \cdot \sin\varphi \quad (4)$$

P : Pitch

λ : Reflexionsbande im UV/Vis-Spektrum

\tilde{n} : Brechungsindex = 1,5025 bei 25 °C für HPC-MTP_80
und 1,505 bei 25 °C für HPC-MTP_100

φ : Einstrahlwinkel (90°)

Für die Messung der Reflexionsbande mussten einheitlich dicke Filme hergestellt werden. Die Filmdicke muss dabei mind. dem cholesterischen Pitch entsprechen. Allerdings stellte sich heraus, dass für HPC-MTP die Filmdicke etwa dem 1000-fachen Wert des Pitchwertes entsprechen musste, um ein brauchbares Messsignal mit UV/Vis-Spektroskopie erhalten zu

können. Um eine konstante Filmdicke von 0,5 mm sicher zu stellen, wurde eine entsprechende PTFE-Folie als Abstandshalter zwischen zwei Glasobjektträgern verwendet (siehe Abbildung 69).

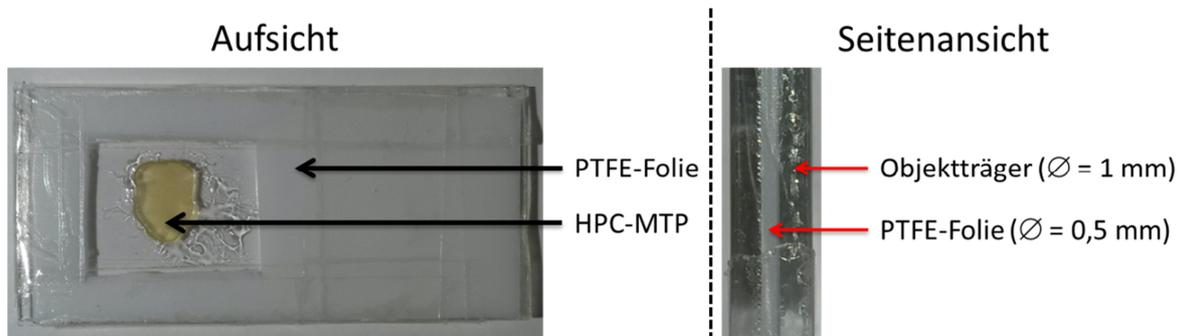


Abbildung 69: 0,5 mm dicker HPC-MTP Film zwischen zwei Glasobjektträgern (76 x 26 mm). Die Fixierung erfolgte in diesem Fall mit Tesafilm. Bei den späteren temperaturabhängigen UV/Vis spektroskopischen Messungen wurde Teflon-Band anstatt Tesafilm verwendet.

Das Maximum der Reflexionsbande wies für beide hergestellten HPC-Derivate eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Lagerzeit auf (siehe Abbildung 70 links). Nach 14 Tagen war die endgültige Lage der Reflexionsbande für HPC-MTP_80 bei $\lambda_{max} = 800 \text{ nm}$ erreicht (siehe Abbildung 70 rechts). Dagegen zeigte HPC-MTP_100 nach 18 Wochen nur eine relativ breite Reflexionsbande bei $\lambda_{max} = 739 \text{ nm}$. Die endgültige Lage der Reflexionsbande war jedoch bei dieser Verbindung selbst nach 135 Tagen noch nicht erreicht (siehe Abbildung 70 links). Die Verwendung von Objektträgern mit einer Polyimid-Orientierungsschicht,^[204] silanisierten Objektträgern oder Quarzglasobjektträgern oder aber auch das Tempern der Proben hatte keinen Einfluss auf die Ausbildungszeit des Pitches von HPC-MTP. Mit der Formel von De Vries wurde ausgehend von den λ_{max} Werten, ein Pitch $P = 532 \text{ nm}$ für HPC-MTP_80 und ein Pitch $P = 491 \text{ nm}$ für HPC-MTP_100 berechnet. Hier sei angemerkt, dass der Pitch-Wert von HPC-MTP_100 jedoch nicht den endgültigen Wert darstellt, da die Ausbildung des Pitches bei dieser Verbindung immer noch andauert.

4. Ergebnisse und Diskussion

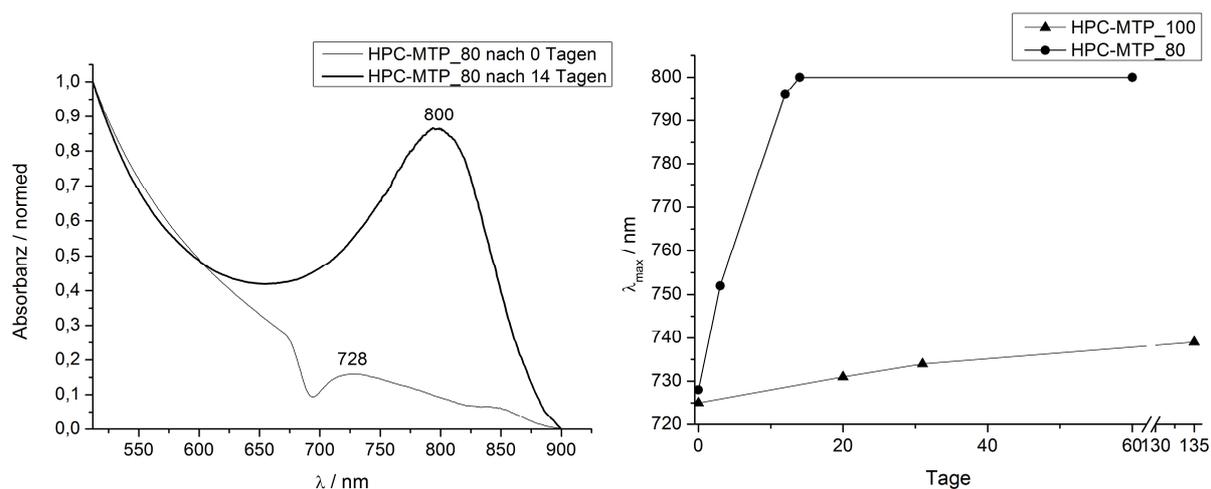


Abbildung 70 Links: UV/Vis-Spektrum von HPC-MTP_80 (Probe: PO140519-43) bei 25 °C direkt und 14 Tage nach Filmherstellung. **Rechts:** Bathochrome Verschiebung der Reflexionsbande von HPC-MTP (Proben: PO140519-43 und PO140523-47) mit zunehmender Zeit. λ_{max} wurde durch UV/Vis-Spektroskopie mit 0,5 mm dicken Polymerfilmen bei 25 °C detektiert.

Das Verschwinden der Farbigkeit von HPC-MTP im Polarisationsmikroskop bei ca. 70 °C (Abbildung 68) deutete auf einen flüssigkristallinen Phasenübergang hin. Dies wurde durch Aufnahmen von UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Temperaturen genauer analysiert. Nachdem der Probenfilm von HPC-MTP_80 nach 14 Tagen die endgültige Lage der Reflexionsbande bei 25 °C erreicht hatte, wurde dieser jeweils für 24 Stunden bei den in Abbildung 71 angegebenen Temperaturen getempert und anschließend direkt mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Aufgrund des experimentellen Aufbaus konnte die Temperatur während der UV/Vis-Messung nicht konstant gehalten werden. Allerdings sollte die Temperaturabnahme während der Messung die Reflexionsbande nur sehr geringfügig beeinflusst haben, da die Kinetik der Pitchausbildung sehr langsam war. Ergänzend wurden mit einer Infrarotkamera die Temperaturabnahmen während der jeweiligen Messung dokumentiert und in Abbildung 71 mit aufgeführt. Anhand von Abbildung 71 und Abbildung 72 (links) ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur eine bathochrome Verschiebung und eine Intensitätsabnahme der Reflexionsbande auftrat. Die Wellenlänge der Reflexionsbande (und damit auch der Pitch) nahm ungefähr linear mit steigender Temperatur zu, bis bei ca. 90 °C ein Maximum von $\lambda = 1093$ nm (entspricht einem Pitch von $P = 727$ nm) erreicht wurde. Bei 100 °C konnte keine Reflexionsbande der cholesterischen Phase mehr beobachtet werden (UV/Vis-Spektrum wurde bis 1200 nm aufgenommen; die verbleibenden Signale bei 100 °C bei 1182 und 904 nm wurden auch in der isotropen Schmelze bei 170 °C gefunden, siehe Abbildung 72 rechts und stammen vermutlich vom experimentellen Aufbau). Oberhalb ~ 90 °C wurde somit der Pitch unendlich groß, was aufgrund der immer noch

4. Ergebnisse und Diskussion

vorhandenen Doppelbrechung bis ca. 160 °C auf einen Phasenübergang von einer cholesterischen zu einer nematischen Phase schließen ließ. Eine Ursache für die Pitch-Vergrößerung und den Phasenübergang könnte die mit steigender Temperatur zunehmende Brownsche Molekularbewegung sein.

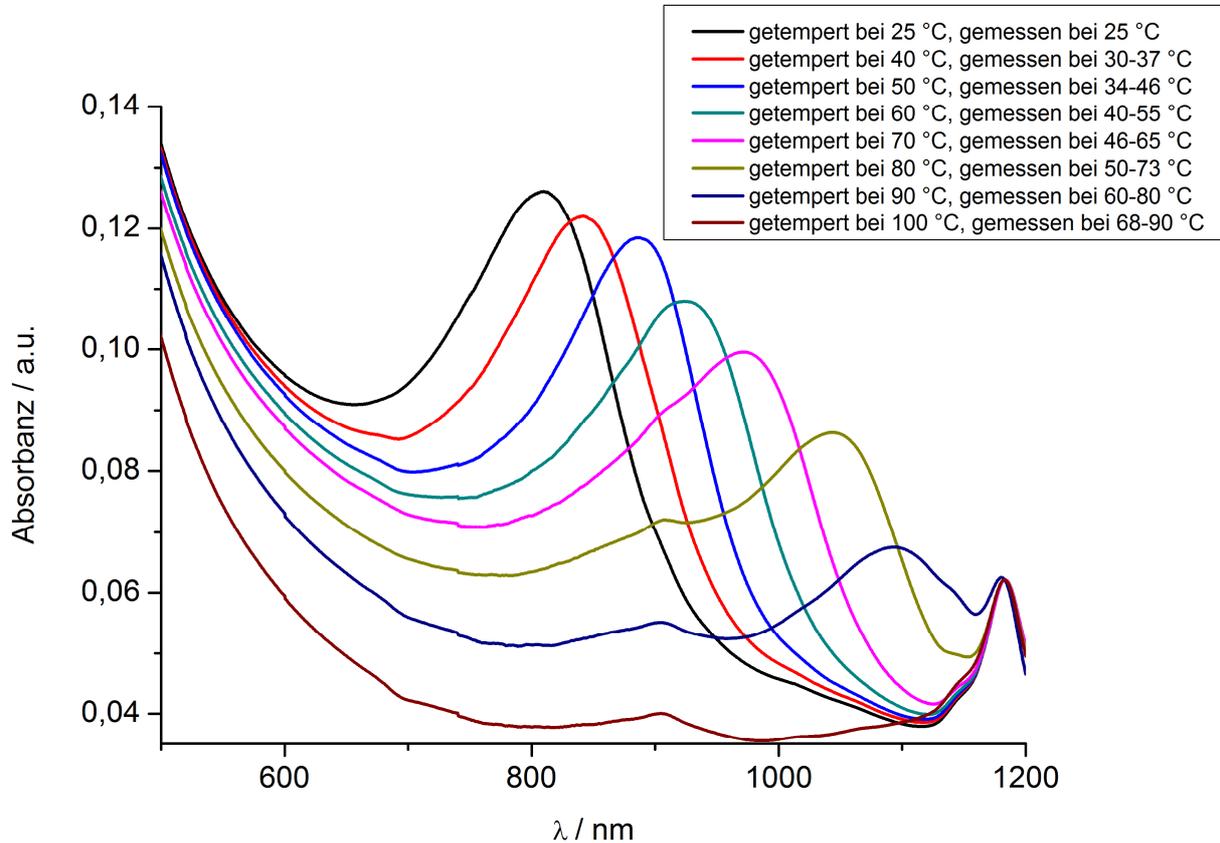


Abbildung 71: UV/Vis-Spektren von einem 0,5 mm dicken HPC-MTP_80 Film bei verschiedenen Temperaturen (Probe: PO140909-62). Die verbleibenden Absorptionssignale bei 100 °C bei 904 und 1182 nm wurden auch in der isotropen Schmelze bei 170 °C detektiert → Abbildung 72 (rechts) und vermutlich durch den experimentellen Aufbau hervorgerufen.

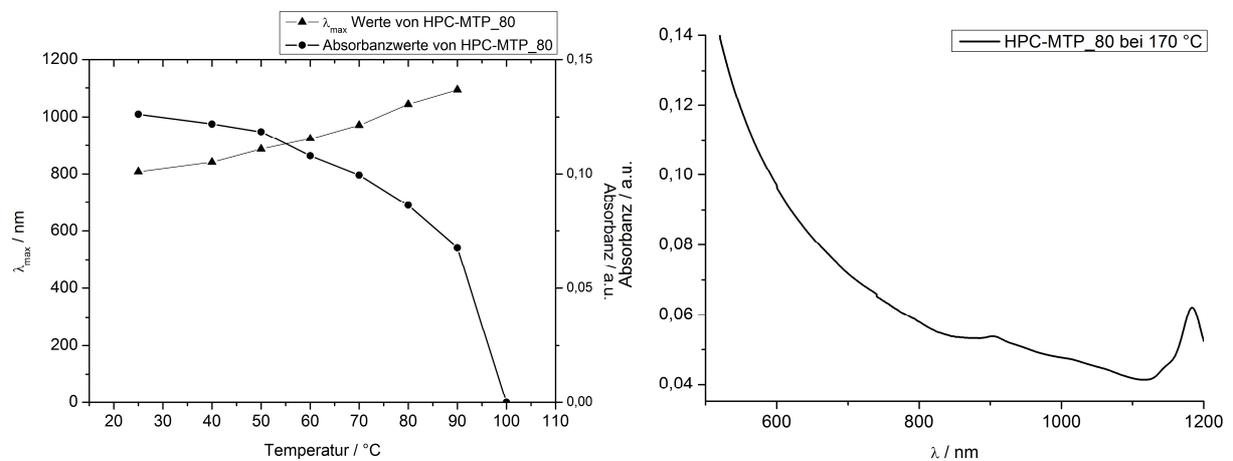


Abbildung 72 Links: λ_{max} der Reflexionsbande und die dazugehörigen Absorbanzwerte von HPC-MTP_80 bei verschiedenen Temperaturen (Probe: PO140909-62). **Rechts:** UV/Vis-Spektrum von HPC-MTP_80 bei 170 °C (isotrope Schmelze von PO140909-62).

4. Ergebnisse und Diskussion

Zusätzlich wurde geprüft, ob HPC-MTP_80 auch lyotrope Phasen in Triglyme ausbildet. Die dafür notwendigen hochkonzentrierten Lösungen wurden aus ternären Lösungen mit Aceton hergestellt. Hierbei wurde HPC-MTP_80 zunächst in Aceton gelöst und anschließend mit verschiedenen Mengen an Triglyme vermischt. Danach wurde Aceton im Vakuum entfernt, um reine Polymer-Triglyme Lösungen zu erhalten. Mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie wurden in Lösungen mit $> 50 \text{ wt\%}$ HPC-MTP_80 lyotrope Phasen beobachtet (Abbildung 73).

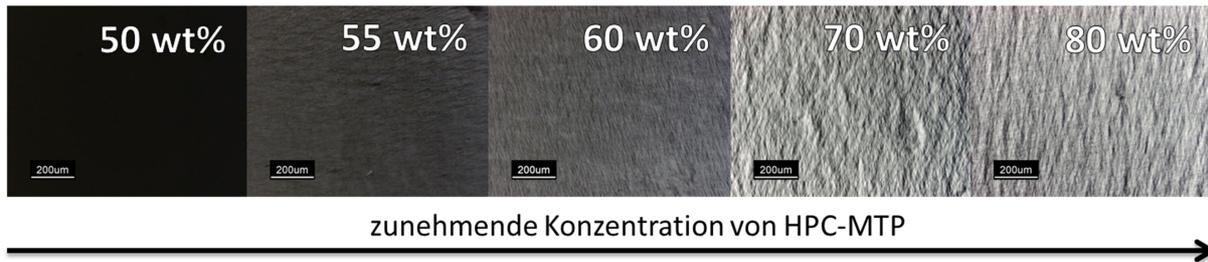


Abbildung 73: Polarisationsmikroskopieaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von HPC-MTP_80 Triglymelösungen (Probe: PO140909-62). Die Proben wurden auf einem unbehandelten Glasobjektträger mit Deckgläschen platziert und direkt nach Präparation bei 25 °C untersucht.

4.4 HPC-MTP-funktionalisierte Goldnanopartikel

Nach der erfolgreichen Herstellung von Cellulosederivaten mit funktionalen Thioethergruppen (HPC-MTP_100 und HPC-MTP_80) wurden diese anschließend für die Funktionalisierung von Goldnanopartikeln (AuNP) verwendet. Die dabei zugrundeliegende Fragestellung war, welche bi-supramolekulare Struktur bei einem Nanokomposit vorliegt, das aus zwei chemisch verknüpften Materialien besteht, die selbst supramolekulare Strukturen besitzen: Metallnanopartikel, mit der Tendenz zur Agglomeration und Polymere, die in einer flüssigkristallinen Phase vorliegen. Hierzu wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zwischen den eingesetzten AuNP und den flüssigkristallinen HPC-MTP Verbindungen durchgeführt und charakterisiert.

Die im Folgenden gezeigten Funktionalisierungsexperimente von AuNP erfolgten alle, wie im Konzept beschrieben, durch eine Ligandenaustauschreaktion in einem Zwei-Phasensystem (Wasser / Chloroform). Durch die Verwendung von monodispersen Citrat-stabilisierten AuNP wurde eine einheitliche Hybridmaterialstruktur gewährleistet. In-situ Synthese und direkte Funktionalisierung von AuNP mit Polymeren (Brust-Methode)^[142] würde dagegen zu einer höheren Nanopartikeldispersität im Vergleich zu Citrat-stabilisierten AuNP führen. Der Ligandenaustausch in einem Zwei-Phasensystem ermöglichte zusätzlich eine leichtere Aufreinigung aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit von Citrat in Chloroform sowie eine homogenere Nanopartikeloberflächen-Funktionalisierung im Vergleich zum Ligandenaustausch in einer Phase^[174]. Durch die Verwendung eines speziellen Schüttelgerätes (Multi Reax von Heidolph) konnte der Ligandenaustausch unter milden Bindungen d. h. ohne den Einsatz von Ultraschall^[175] und ohne Hinzufügen eines Phasentransferkatalysators wie z.B. Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) erfolgen, was die Aufreinigung zusätzlich erleichterte.

Im Folgenden wird zunächst auf Funktionalisierungsexperimente mit HPC-MTP_80 eingegangen. Diese Arbeit wurde bei Abgabe der Dissertation bereits bei einem wissenschaftlichen Journal eingereicht. Anschließend erfolgt eine kurze Diskussion der Ligandenaustauschexperimente mit HPC-MTP_100 einschließlich des Vergleichs mit den Ergebnissen von HPC-MTP_80@AuNP.

4.4.1 Synthese und Charakterisierung von Citrat@AuNP

Wie bereits zuvor erwähnt, wurden bei den Ligandenaustauschexperimenten Citrat-stabilisierte AuNP eingesetzt. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte nach der Turkevich Methode (Abbildung 74).^[132] Die synthetisierten AuNP besaßen eine Plasmonenbande bei 520 nm (siehe Abbildung 75 links), einen hydrodynamischen Radius (R_H) von $11,91 \pm 0,37$ nm (siehe Abbildung 75 rechts), einen Durchmesser von $14,54 \pm 2,05$ nm und wiesen eine gute Monodispersität auf (siehe Abbildung 76).

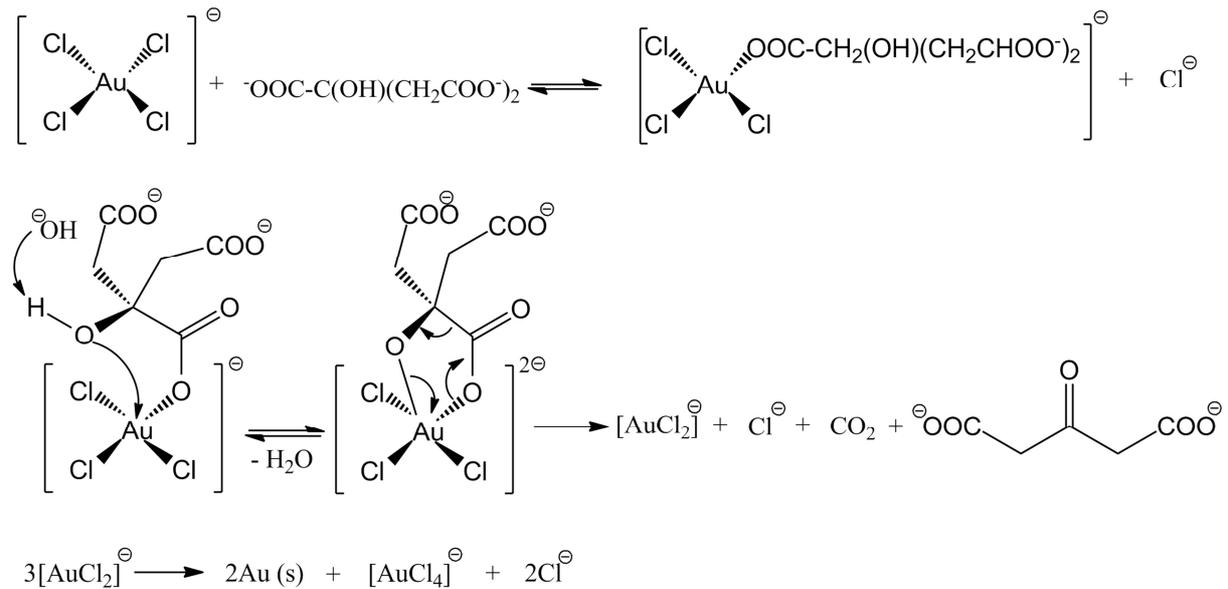


Abbildung 74: Reaktionsmechanismus zur Synthese von Citrat@AuNP nach der Turkevich Methode.^[137]

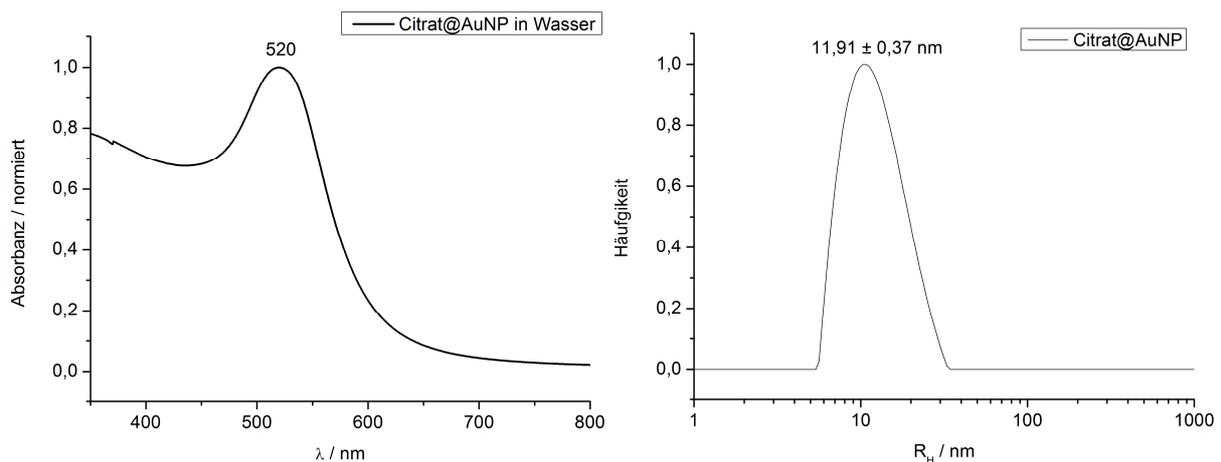


Abbildung 75 Links: UV/Vis-Spektrum von Citrat@AuNP in Wasser bei Raumtemperatur (Probe: PO140506-34). Rechts: DLS Messung von Citrat@AuNP in Wasser bei 20 °C (Probe: PO140506-34).

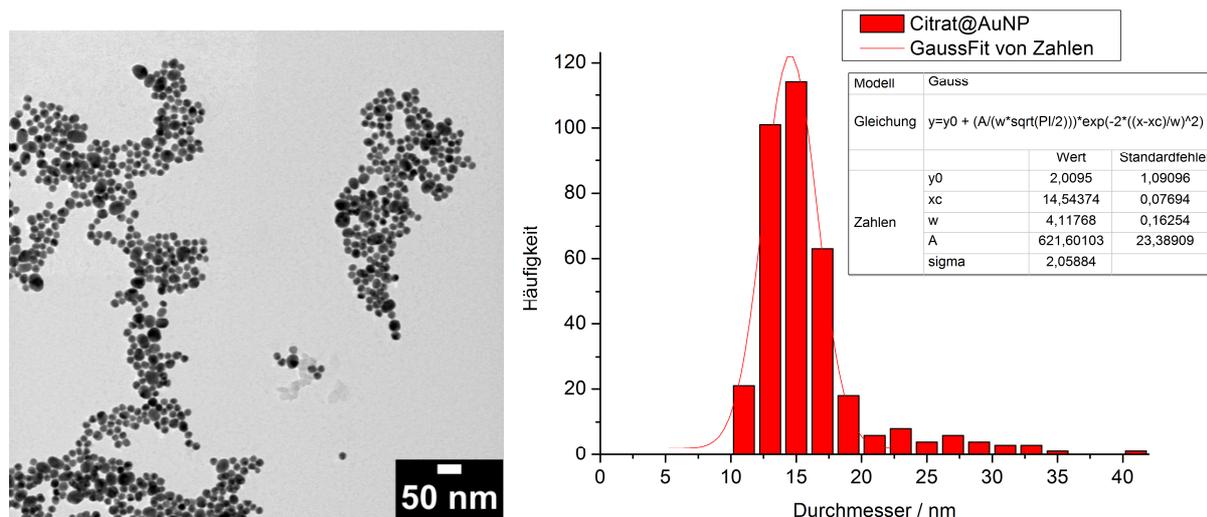


Abbildung 76 Links: TEM Aufnahme von Citrat@AuNP (Probe: PO140506-34). Rechts: Histogramm und Gauss-Fit der Nanopartikeldurchmesser von Citrat@AuNP (Probe: PO140506-34).

4.4.2 Synthese von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen

Die Funktionalisierung von AuNP mit HPC-MTP_80 wurde bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt und die verschiedenen sich ausbildenden „bi-supramolekularen“ Strukturen der Nanokomposite analysiert. Untersucht wurde ein sehr großer Konzentrationsbereich, welcher von Nanokompositen mit deutlichem AuNP-Überschuss bis hin zu Systemen mit deutlichem Polymerüberschuss reichte. Aus diesem Grund wurde auf eine gewöhnliche Aufreinigung der neu hergestellten Nanokomposite durch Zentrifugieren (zur Abtrennung von freiem Polymer) verzichtet.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Ligandenaustauschexperimente; eine genaue Erklärung der Synthese, sowie die Angabe der eingesetzten Eduktmengen bzw. der Reaktionsbedingungen befinden sich im experimentellen Teil (Kapitel 8.6.2) dieser Arbeit.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: Auflistung der durchgeführten Funktionalisierungsexperimente mit HPC-MTP_80.

Probe	n(SR) : n (Au)*	mol% HPC-MTP_80	mol% Goldatome
1	1:2	0,09	99,91
2	1:1	0,17	99,83
3	2:1	0,34	99,66
4	5:1	0,86	99,14
5	10:1	1,70	98,30
6	15:1	2,52	97,48
7	20:1	3,34	96,66
8	30:1	4,92	95,08
9	60:1	9,38	90,62
10	100:1	14,72	85,28
11	400:1	40,84	59,16
12	800:1	58,00	42,00
13	1600:1	73,42	26,58
14	3200:1	84,67	15,33
15	6400:1	91,70	8,30
16	12800:1	95,67	4,33

* n(SR) : n(Au) = molares Verhältnis von Thioetherankergruppen von HPC-MTP zu Goldatomen.

Das Reaktionsschema in Abbildung 77 zeigt die verschiedenen Schritte während des Ligandenaustausches. Alle durchgeführten Experimente resultierten in einem vollständigen Phasentransfer der AuNP von der wässrigen Phase in die Chloroform-Phase unter den in Tabelle 5 Kapitel 8.6.2 angegebenen Bindungen. Der Ligandenaustausch führte zu stabilen Nanopartikelsuspensionen in Chloroform ab $\geq 0,34$ mol% HPC-MTP_80. Bei geringeren HPC-MTP_80 Konzentration als 0,34 mol% lagen nicht suspendierbare AuNP-Cluster vor.

4. Ergebnisse und Diskussion

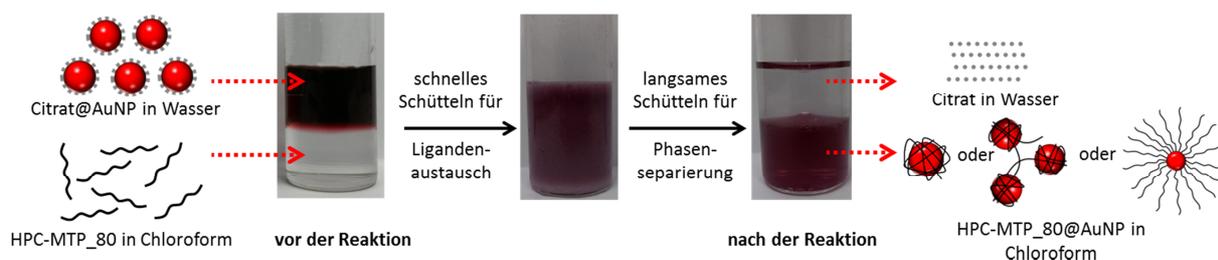


Abbildung 77: Reaktionsschema und Beobachtungen während dem Ligandenaustausch mit HPC-MTP₈₀.

Der vollständige Phasentransfer war ein Anzeichen für einen erfolgreichen Ligandenaustausch, da Citrat und damit auch Citrat@AuNP nicht in Chloroform löslich sind.

Die Synthese der unterschiedlich zusammengesetzten HPC-MTP@AuNP Komposite erfolgte durch zwei verschiedene Lösungsansätze:

1.) Nanokomposite mit 0,09 mol% bis 1,7 mol% HPC-MTP₈₀ wurden durch Erhöhung der Ligandenkonzentration in Chloroform (10 ml) und einer konstanten Goldnanopartikelkonzentration von 1 mmol pro Liter in der wässrigen Phase hergestellt. Syntheseveruche von Nanokomposite mit > 1,7 mol% HPC-MTP₈₀ führten unter diesen Bedingungen zu nicht separierbaren Emulsionen. Diese wurden vermutlich durch Bildung von Mizellen hervorgerufen, die aus freiem HPC-MTP₈₀ und freiem Citrat während des Ligandenaustausches entstanden.

2.) Nanokomposite mit > 1,7 mol% HPC-MTP₈₀ wurden daher durch Verringerung der AuNP-Konzentration in der wässrigen Phase (Probe 6,7 und 8 aus Tabelle 1) und einer konstanten HPC-MTP₈₀ Konzentration in Chloroform von 2,32 g/l (entsprechend Probe 5 mit 1,7 mol% HPC-MTP) hergestellt. Zuvor zentrifugierte Citrat-stabilisierte AuNP (Abtrennung von freiem Citrat vor der Reaktion) wurden für Ligandenaustauschexperimente mit $\geq 9,38$ mol% HPC-MTP₈₀ verwendet, da sonst auch hier nicht separierbare Emulsionen während des Ligandenaustausches entstehen. Mit diesen Reaktionsbedingungen konnten Nanokomposite mit einem hohen Anteil an HPC-MTP₈₀ (bis 95,67 mol% HPC-MTP₈₀) erfolgreich synthetisiert werden. Die Verwendung von zentrifugierten AuNP bei der Reaktion zur Herstellung von Nanokompositen mit < 9,38 mol% HPC-MTP₈₀ war nicht möglich, da die Polymerkonzentration und damit die stabilisierende Wirkung während des schnellen Schüttelns beim Ligandenaustausch zu gering war, um eine Aggregation der AuNP zu verhindern. Dies könnte bedeuten, dass freies Citrat wahrscheinlich intermediär als physikalisches Abstoßungsmittel beim Ligandenaustausch agierte.

Alle HPC-MTP_80@AuNP Komposite wurden als Suspension in Chloroform (wie nach dem Ligandenaustausch ohne weitere Aufreinigung erhalten) und im getrocknetem (lösungsmittelfreien) Zustand analysiert und charakterisiert.

4.4.3 Charakterisierung von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen als Suspension in Chloroform

Der beobachtete Phasentransfer der AuNP in Abbildung 77 deutete bereits auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hin. Zusätzlich erfolgten UV/Vis-Spektroskopie, DLS-Messungen und TEM Aufnahmen (durch „drop-casting“) der Nanopartikelsuspension in Chloroform, um den erfolgreichen Ligandenaustausch zu bestätigen und die neu ausgebildeten Strukturen zu analysieren.

4.4.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

In Abbildung 78 sind nur UV/Vis-Spektren von Proben mit 0,09 mol% bis 1,7 mol% HPC-MTP_80 aufgeführt, da diese, bedingt durch die Herstellungsart (siehe Kapitel 4.4.2), jeweils die gleiche AuNP-Konzentration besaßen. Die UV/Vis-Spektren der Nanokomposit-Suspensionen in Chloroform zeigten eine zunehmende hypsochrome Verschiebung der Plasmonenbande mit steigendem mol% Wert von HPC-MTP_80, bis ein Minimum bei 530 nm für Nanokomposite mit 1,7 mol% HPC-MTP_80 (Abbildung 78) erreicht wurde. Auch die Halbwertsbreite der Plasmonenbande besaß bei diesem Konzentrationsverhältnis ihr Minimum. Nanokomposite mit > 1,7 mol% HPC-MTP_80 wiesen, wie zuvor erwähnt, jeweils eine konstante HPC-MTP_80 Konzentration und eine abnehmende AuNP-Konzentrationen auf. Die Lage der Plasmonenbande für diese Proben (Nanokomposite mit > 1,7 mol% HPC-MTP_80) blieb konstant bei dem zuvor gefunden Minimum von 530 nm (Abbildung 79). Aussagen bzgl. der Halbwertsbreite der Plasmonenbande sind für diese Proben aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsintensität (Lambert-Beersches Gesetz), nicht möglich.

Eine Ausbildung von AuNP-Clusterstrukturen wurde bei Nanokompositen mit 0,09, 0,17 und 0,34 mol% HPC-MTP_80 durch eine Schulter der Plasmonenbande, welche durch Plasmonenkopplung^[205] hervorgerufen wird, angedeutet. Mit zunehmenden HPC-MTP_80 Anteil in den hergestellten Nanokompositen verschwand die Schulter in der

Absorptionsbande und es fand, wie bereits erwähnt, eine hypsochrome Verschiebung der Plasmonenbande bis zu einem Minimum bei 530 nm statt. Letzteres könnte auf die Ausbildung von einzelnen stabilisierten Nanopartikeln zurückzuführen zu sein, da die Lage der Plasmonenresonanz von dem Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig ist.^[152]

Die durch UV/Vis-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse ließen die Ausbildung von AuNP-Cluster bei Nanokompositen mit < 0,86 mol% HPC-MTP_80 und von einzeln stabilisierten AuNP bei Proben mit $\geq 1,7$ mol% HPC-MTP_80 mit einem Übergangsbereich zwischen 0,86 und 1,7 mol% HPC-MTP_80 vermuten.

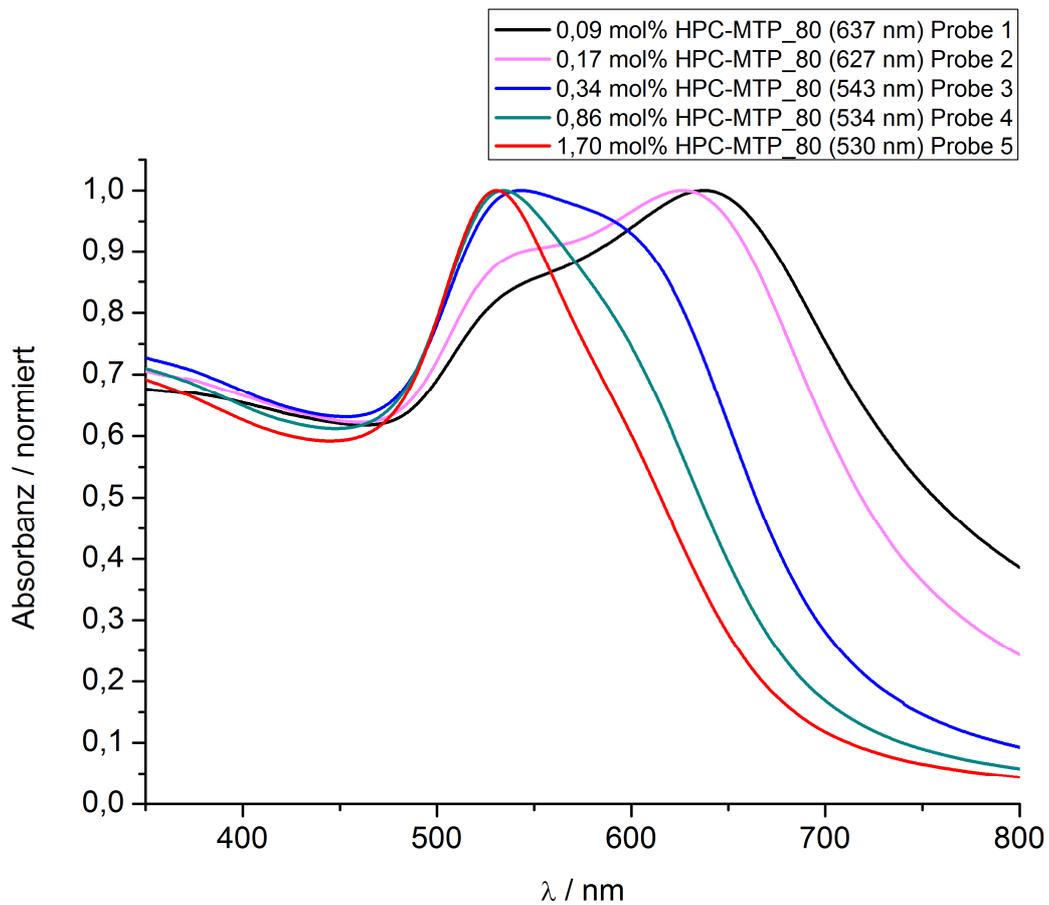


Abbildung 78: UV/Vis-Spektren von verschiedenen HPC-MTP_80@AuNP Kompositen in Chloroform bei Raumtemperatur.

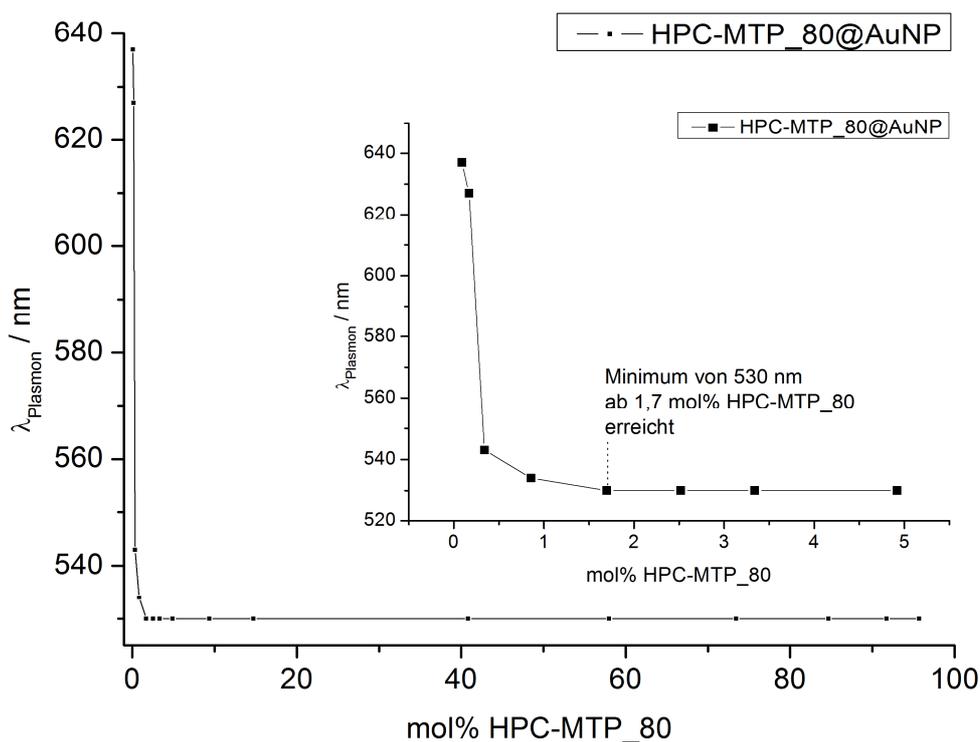


Abbildung 79: Durch UV/Vis-Spektroskopie ermittelte λ_{max} der Plasmonenbanden mit zunehmendem Anteil an HPC-MTP₈₀. Ein vergrößerter Ausschnitt ist für den Bereich von 0,09 bis 4,92 mol% HPC-MTP₈₀ dargestellt.

4.4.3.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Suspensionen der Nanokomposite in Chloroform wurden ebenfalls mit DLS zur Bestimmung der jeweiligen hydrodynamischen Radien untersucht. Abbildung 80 zeigt, dass der hydrodynamische Radius von Nanokompositen mit 0,09 bis 1,7 mol% HPC-MTP₈₀ abnahm und ein Minimum bei ca. 143 nm erreichte. Dies bestätigte die zuvor aufgestellte Vermutung bzgl. einer Clusterausbildung bei Proben mit < 0,86 mol% HPC-MTP₈₀ sowie der Ausbildung von einzeln stabilisierten Nanopartikeln bei Proben mit $\geq 1,7$ mol% HPC-MTP₈₀ in Chloroform. Nanokomposite mit > 1,7 mol% HPC-MTP₈₀ zeigten zunächst wieder einen kleinen Anstieg des hydrodynamischen Radius von 143 zu 163 nm und dann einen Abfall auf ~ 145 nm. Dies könnte von Messungenauigkeiten hervorgerufen oder durch Wechselwirkungen von einzelnen stabilisierten Nanopartikeln mit freiem HPC-MTP₈₀ verursacht worden sein. Nanokomposite mit > 58 mol% HPC-MTP₈₀ konnten nicht mit DLS gemessen werden, da das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringen Goldnanopartikelkonzentration zu gering war.

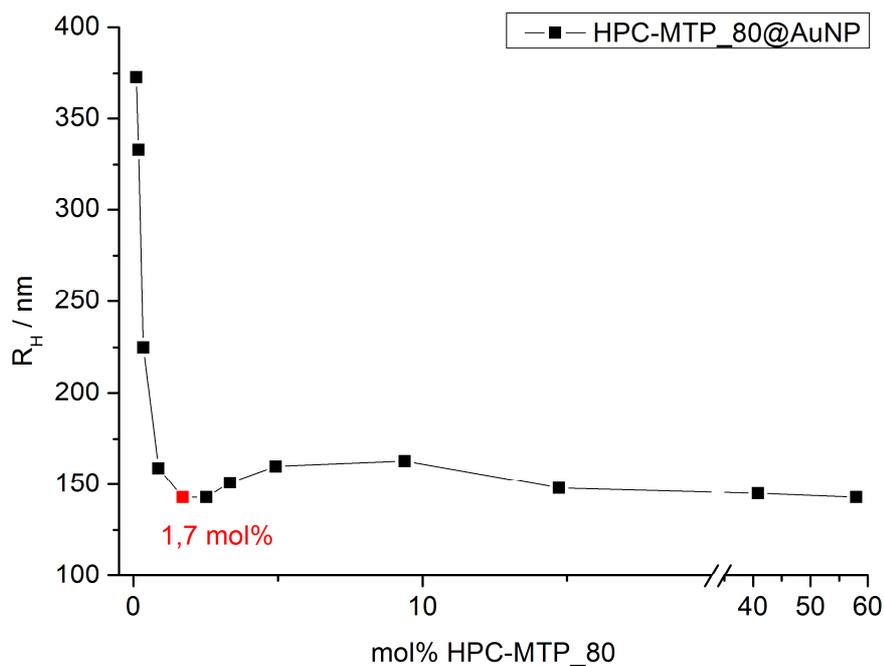


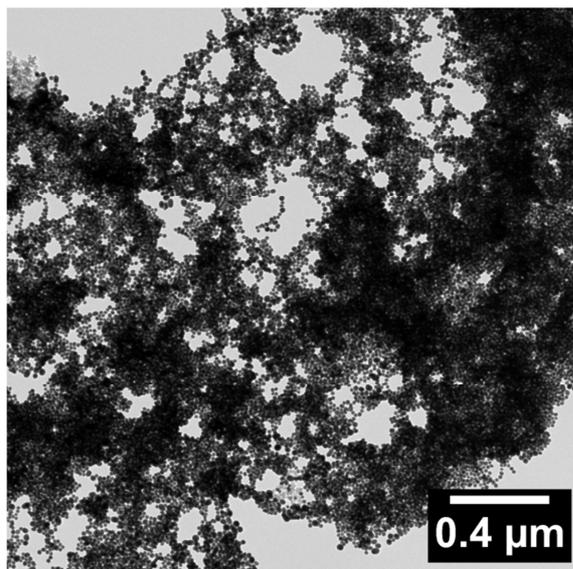
Abbildung 80: Veränderung des hydrodynamischen Radius von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen mit zunehmendem HPC-MTP_80 Gehalt.

4.4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Des Weiteren wurden die hergestellten Nanokomposite nach sogenanntem „drop-casting“ aus Chloroform mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Bei dieser Präparationsmethode wird die Nanopartikelsuspension auf ein kohlenstoffbeschichtetes Grid getropft, welches zuvor auf einem Filterpapier platziert wurde. Das Filterpapier bewirkte dabei eine beschleunigte Entfernung des Chloroforms, sodass die auftretenden Trocknungseffekte gering sein sollten. Die sich ausbildenden Grenzflächeneffekte zwischen dem erhaltenen sehr dünnen Probenfilm und dem Grid sollten hingegen einen stärkeren Einfluss als die Trocknungseffekte haben, wodurch eine Neuorientierung der Strukturen beim „drop-casting“ auch gerade im Hinblick auf die langsame Kinetik des reinen Liganden eher unwahrscheinlich ist. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die mittels TEM visualisierten Strukturen eher die Struktur in Lösung wiedergeben und wurden deshalb in diesem Kapitel diskutiert.

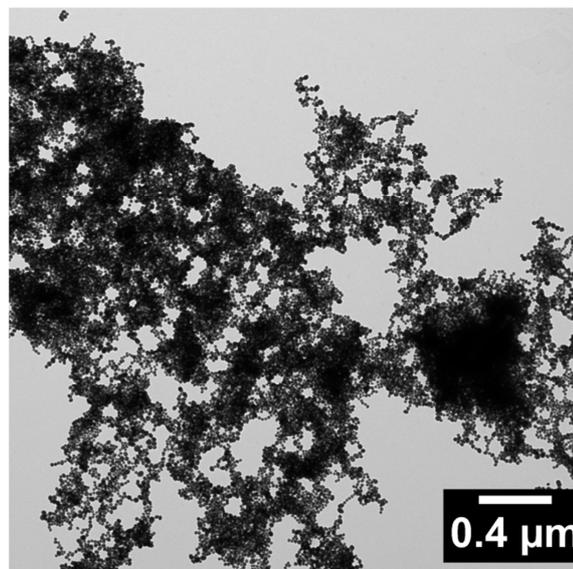
Die erhaltenen TEM Aufnahmen (Abbildung 81 und Abbildung 82) bestätigten das Vorliegen von einzeln stabilisierten AuNP bei Nanokompositen mit 1,7 bis 84,67 mol% HPC-MTP_80 (die Untersuchung von Proben mit > 84,67 mol% HPC-MTP_80 erfolgte nicht, da die Nanopartikelkonzentration zu gering war, um einen guten Kontrast bei den Aufnahmen zu gewährleisten). Große Clusternetzwerke wurden bei Nanokompositen mit sehr kleinen

HPC-MTP_80 Konzentrationen im Bereich von 0,09 bis 0,17 mol% HPC-MTP_80 beobachtet; dies erklärt auch ihre nicht vollständige Suspendierbarkeit. Beim Nanokomposit mit 0,34 mol% HPC-MTP_80 war ein Netzwerk von kleinen und größeren Clusterstrukturen sichtbar, wodurch bei dieser Probe eine stabile Suspension vorliegen konnte. Die Probe mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 zeigte einen Übergang von kleinen Clusterstrukturen zu einzeln stabilisierten AuNP. Die TEM Aufnahmen bestätigen somit die Ergebnisse der DLS- und UV/Vis-Messungen.



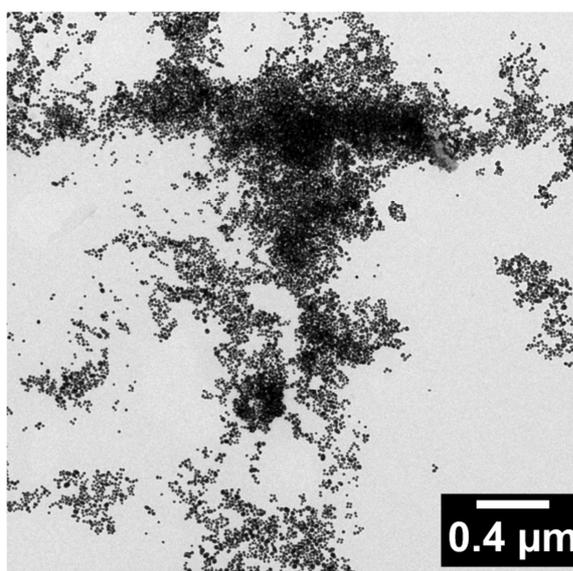
0,09 mol% HPC-MTP_80

Probe 1



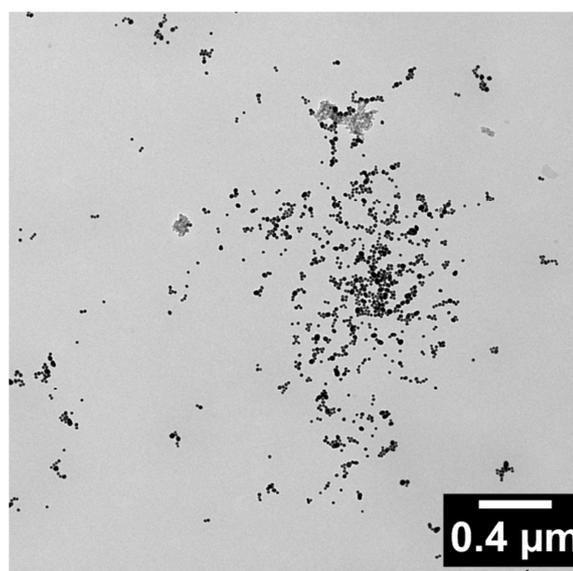
0,17 mol% HPC-MTP_80

Probe 2



0,34 mol% HPC-MTP_80

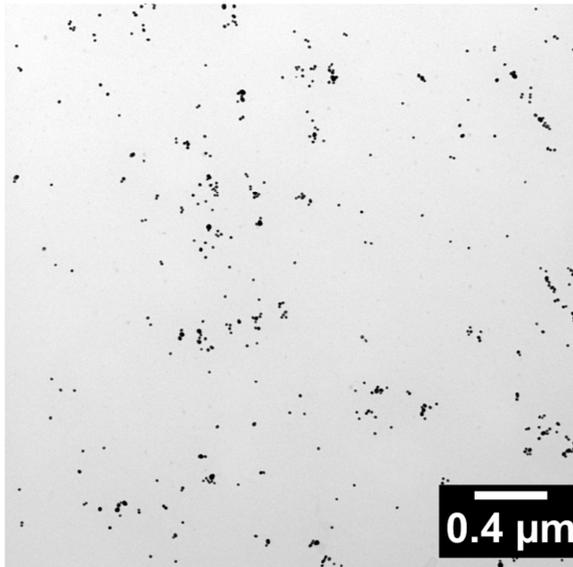
Probe 3



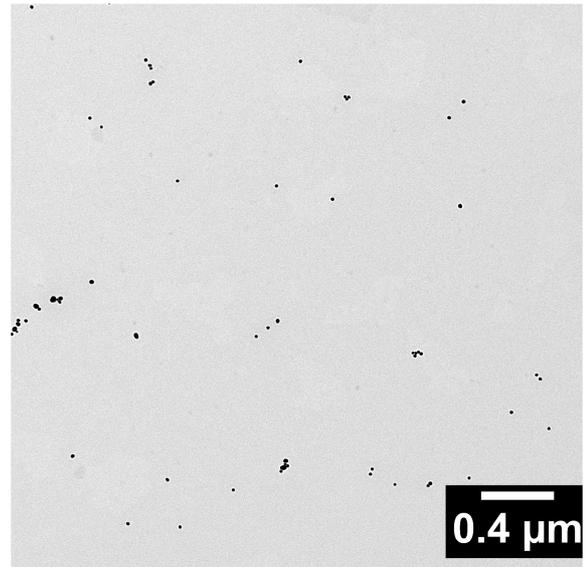
0,86 mol% HPC-MTP_80

Probe 4

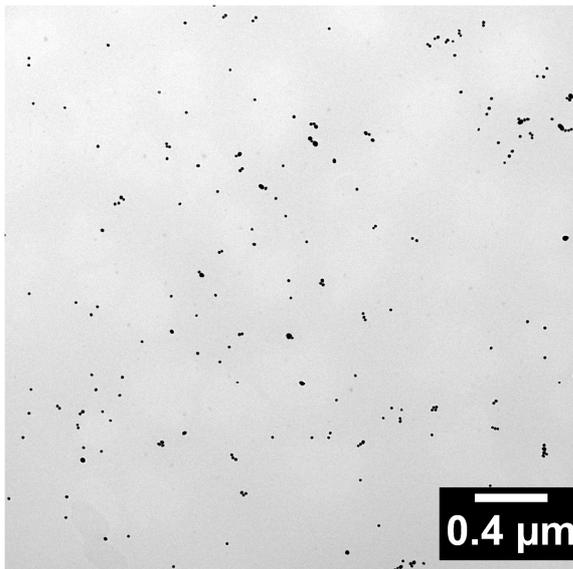
Abbildung 81: TEM Aufnahmen der hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Komposite mit 0,09 bis 0,86 mol% HPC-MTP_80.



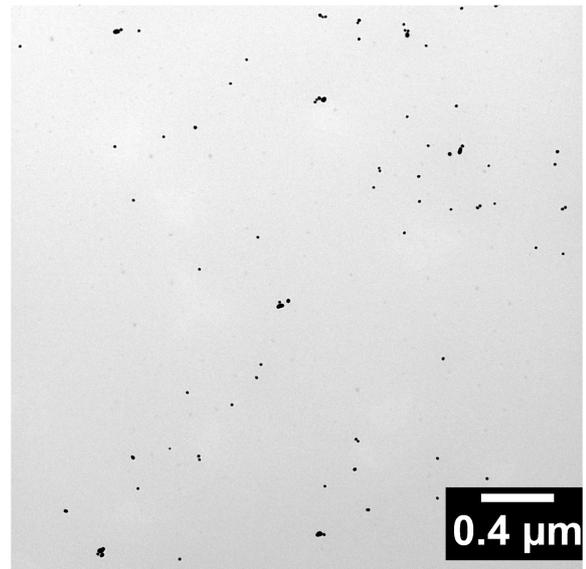
1,7 mol% HPC-MTP_80
Probe 5



2,52 mol% HPC-MTP_80
Probe 6



3,34 mol% HPC-MTP_80
Probe 7



4,92 mol% HPC-MTP_80
Probe 8

Abbildung 82: TEM Aufnahmen der hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Komposite mit 3,34 und 4,92 mol% HPC-MTP_80. TEM-Aufnahmen von Proben mit $\geq 4,92$ mol% HPC-MTP_80 sind hier nicht gezeigt, da sie ebenfalls nur einzelne AuNP zeigen (also keine neue bi-supramolekulare Struktur), die aufgrund der geringen Konzentration eine sehr weite räumliche Distanz zueinander aufweisen.

4.4.4 Strukturmodell von HPC-MTP₈₀@AuNP Kompositen als Suspension in Chloroform

4.4.4.1 Einzelne stabilisierte Goldnanopartikel

Die Anbindung von HPC-MTP₈₀ an die AuNP-Oberfläche erfolgte während des Ligandenaustausches über die Thioetherankergruppen. Dies ermöglicht zwei verschiedene Strukturmodelle (mit einem Übergangsbereich zwischen beiden Modellen) für einzeln stabilisierte Nanopartikel in Chloroform:

- 1.) Eine „wrapped“ (gewickelte) Struktur (siehe Abbildung 83 rechts), bei der sich die Polymerketten von HPC-MTP₈₀ aufgrund der vielen Thioetherankergruppen (3 Ankergruppen pro Repetiereinheit) um die Nanopartikel wickeln.
- 2.) Eine „hairy“ (haarige) Struktur (Abbildung 83 links), bei der nur eine endständige Repetiereinheit pro HPC-MTP₈₀ Kette auf die Nanopartikeloberfläche anbindet, ähnlich einer mizellartigen Struktur bei der Oberflächenstabilisierung von Öltröpfchen in Wasser durch Tenside.

Die zuvor aufgeführten Ergebnisse (im speziellen der DLS-Messungen) ließen auf eine „hairy“ Struktur für einzeln stabilisierte Nanopartikel in Chloroform schließen. Gestreckte HPC-MTP₈₀ Ketten, wie dies bei Celluloseketten häufig der Fall ist, haben eine ungefähre Länge von 90 nm (HPC mit 80.000 g/mol hat bei einem Veretherungsgrad von 4,98 ca. 178 Glucose-Einheiten, die jeweils eine Länge von 0,5 nm besitzen^[89]). Der Radius der eingesetzten AuNP betrug 7,25 nm (siehe Abbildung 76 rechts). Addiert man zu diesem Wert die Länge einer gestreckten HPC-MTP₈₀ Kette, erhält man einen Radius von ~ 100 nm für einen einzelnen HPC-MTP₈₀@AuNP mit einer „hairy“ Struktur (siehe Abbildung 83 links). Dieser berechnete Radius liegt in der gleichen Größenordnung wie der gemessene hydrodynamische Radius R_H (140-160 nm). Jede mögliche „wrapped“ Struktur müsste einen deutlich kleineren hydrodynamischen Radius aufweisen und ist deshalb weniger wahrscheinlich als eine „hairy“ Struktur.

Die Ausbildung einer „hairy“ Struktur wird auch durch die folgende theoretische Überlegung bestätigt. Einzelne stabilisierte HPC-MTP@AuNP wurden ab 1,7 mol% HPC-MTP erhalten. Bei der Probe mit 1,7 mol% HPC-MTP wurden 23,2 mg HPC-MTP₈₀ in 10 ml Chloroform gelöst; dies entspricht $1,73 \cdot 10^{-7}$ mol HPC-MTP₈₀. Die Anzahl an Goldatomen in einem Nanopartikel konnte mit Hilfe der folgenden Formel^[206] berechnet werden:

$30,89602 \cdot (\text{Durchmesser der AuNP in nm})^3 = 94190$. Daraus folgte, dass die bei der Probe mit 1,7 mol % HPC-MTP_80 eingesetzten 10 ml einer wässrigen Citrat-stabilisierten AuNP-Suspension mit 0,01 mmol Goldatomen ca. $6,39 \cdot 10^{13}$ AuNP oder $1,06 \cdot 10^{-10}$ mol AuNP enthält. Dies führt zu einem molaren Verhältnis von HPC-MTP_80 zu AuNP von 1625 bzw. zu einem Verhältnis von 1625 HPC-MTP_80 Polymerketten zu einem AuNP. Unter der Annahme, dass es sich bei den AuNP um ideale Kugeln mit einem Radius von 7,25 nm handelte, konnte eine AuNP-Oberfläche von 660 nm^2 berechnet werden. Teilt man den Oberflächenwert durch die Anzahl an HPC-MTP_80 Polymerketten, welche zuvor für einzeln stabilisierte HPC-MTP_80@AuNP ermittelt wurde, erhält man als Ergebnis den durchschnittlichen Oberflächenbereich, der einer HPC-MTP_80 Kette zu Verfügung steht: $660 \text{ nm}^2 / 1625 = 0,4 \text{ nm}^2$. Berücksichtigt man zudem, dass ein breiter Übergangsbereich von 0,86 bis 1,7 mol% HPC-MTP_80 für die Ausbildung von einzeln stabilisierten HPC-MTP_80@AuNP existierte, ergibt sich für eine Polymerkette ein größerer zur Verfügung stehender Oberflächenbereich von 0,4 bis $0,8 \text{ nm}^2$. Wie bereits zuvor erwähnt, beträgt die Länge einer Glucoseeinheit von HPC-MTP_80 ca. 0,5 nm.^[89] Setzt man die gleiche Größe für den Durchmesser einer Glucoseeinheit voraus und berücksichtigt einen zusätzlichen Platzbedarf für die flexiblen Seitenketten, gelangt man zu einem Flächenbedarf für eine Glucoseeinheit, der in etwa der zuvor berechneten, verfügbaren Fläche für eine Polymerkette ($0,4 - 0,8 \text{ nm}^2$) auf der AuNP-Oberfläche entspricht. Aus diesen Überlegungen konnte auf eine „hairy“ Struktur geschlossen werden, bei der HPC-MTP_80 mit jeweils nur einer Repetiereinheit auf der AuNP-Oberfläche angebunden ist.

„hairy“ Struktur von HPC-MTP_80@AuNP

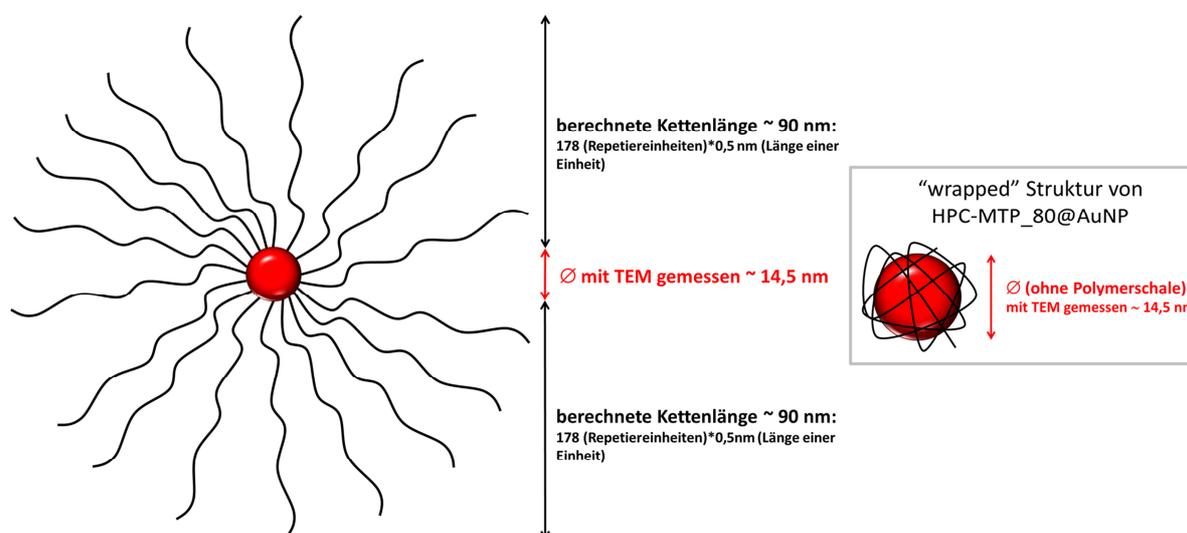


Abbildung 83: Modell zur "hairy" Struktur (**links**) und zur „wrapped“ Struktur (**rechts**) von einzeln stabilisierten HPC-MTP@AuNP.

4.4.4.2 Struktur von Goldnanopartikelcluster

TEM Aufnahmen zeigten bei geringen HPC-MTP_80 Konzentrationen die Ausbildung von AuNP-Cluster Strukturen. Die Größe der Cluster nahm mit abnehmender Ligandenkonzentration aufgrund weniger stabilisierender HPC-MTP_80 Liganden zu. Dies führte letztlich zu nicht stabilen Nanopartikelsuspensionen bei Proben mit 0,09 und 0,17 mol% HPC-MTP_80. Dagegen wurden stabile Nanopartikelsuspensionen mit kleineren Clusterstrukturen bei Proben mit 0,34 und 0,86 mol% HPC-MTP_80 erhalten. Eine mögliche Erklärung für den Erhalt von suspendierbaren AuNP-Cluster im Bereich von 0,34 - 0,86 mol% HPC-MTP_80 ist, dass hier ein Übergangsbereich zwischen einer eher „wrapped“-artigen Struktur, bei der eine Polymerkette mehrere Nanopartikel stabilisiert, zu einer mehr „hairy“-artigen Struktur, bei der zahlreiche Polymerketten pro Nanopartikel anbinden, vorlag.

Anmerkung: Die hier erfolgten Untersuchungen der HPC-MTP_80@AuNP Komposite in Chloroform wurden alle bei einer sehr geringen Konzentration durchgeführt ($\ll 1$ wt%), sodass keine lyotropen Phasen (> 55 wt% für den reinen Liganden HPC-MTP_80) vorlagen.^[201]

4.4.5 Charakterisierung von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen im trockenen Zustand (ohne Lösungsmittel)

Der reine HPC-MTP_80 Ligand bildete, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, folgende thermotrope, flüssigkristalline Phasen aus: Eine cholesterische Phase von -32 bis 90 °C, gefolgt von einer nematischen Phase bis zur isotropen Schmelze bei ~ 165 °C. Um zu ermitteln, welche bi-supramolekularen Strukturen in den reinen (lösungsmittelfreien) HPC-MTP_80@AuNP Kompositen vorlagen, wurden allen Proben (aus Tabelle 1) in Gegenwart eines leichten Argonstroms eingeeengt und anschließend drei Tage im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 25 °C getrocknet. Die erhaltenen Proben wurden mit IR-Spektroskopie, Polarisationsmikroskopie, Thermogravimetrischer Analyse (TGA), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

4.4.5.1 IR-Spektroskopie

Mit Hilfe von IR-Spektroskopie sollte überprüft werden, ob nach dem Ligandenaustausch noch Citrat auf der Oberfläche der AuNP vorhanden war. Nanokomposite mit $\leq 0,34$ mol% HPC-MTP_80 deuteten durch eine O-H Valenzschwingung bei 3360 cm^{-1} und einer C=O Valenzschwingung einer COO^- Gruppe bei ca. 1630 cm^{-1} auf noch vorhandenes Citrat hin (siehe Abbildung 84). Dies erscheint durchaus plausibel, da die HPC-MTP_80 Ligandenkonzentration bei diesen Proben nicht ausreicht, um einen vollständigen Ligandenaustausch zu gewährleisten und die AuNP-Oberfläche abzusättigen. Im Gegensatz dazu traten in den IR-Spektren der Nanokomposite mit $\geq 0,86$ mol% HPC-MTP_80 keine charakteristischen Signale von Citrat mehr auf und die Spektren glichen denen des reinen Ligandens HPC-MTP_80 (siehe Abbildung 85). Ab $0,86$ mol% HPC-MTP_80 fand folglich ein vollständiger Ligandenaustausch statt bzw. noch weiter vorhandenes Citrat lag eventuell unterhalb der Nachweisgrenze.

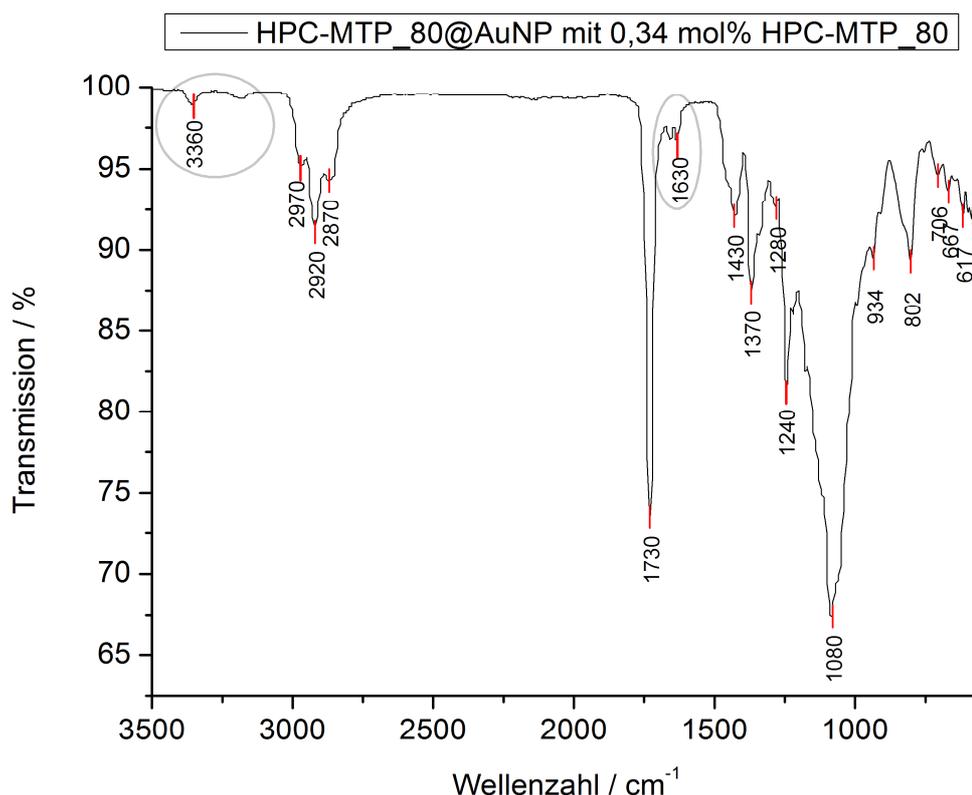


Abbildung 84: IR-Spektrum eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 0,34 mol% HPC-MTP_80 (Probe 3). Die Schwingungsbanden, welche von noch auf der Nanopartikeloberfläche gebundenem Citrat resultieren, sind grau eingekreist. Die IR-Spektren für Probe mit 0,09 und 0,17 mol% HPC-MTP_80 waren identisch.

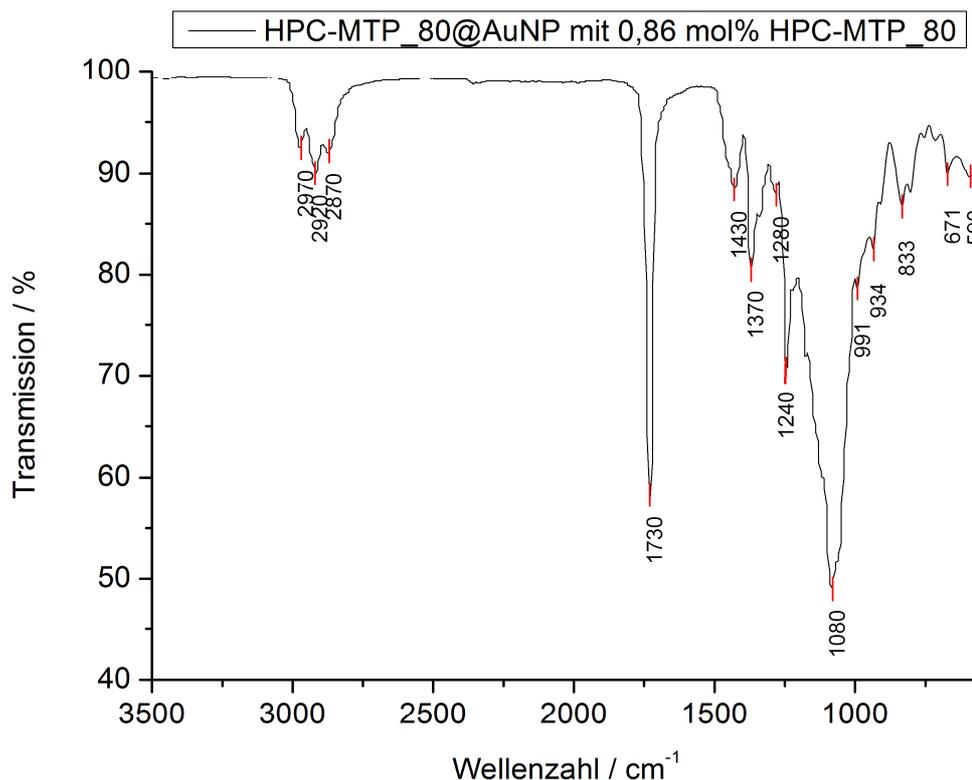


Abbildung 85: IR-Spektrum eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 (Probe 4). Es wurden keine Schwingungsbanden von Citrat detektiert. Die IR-Spektren von Proben mit $> 0,86$ mol% HPC-MTP waren identisch.

4.4.5.2 Polarisationsmikroskopie

Doppelbrechung und damit verbunden die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase der hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Komposite wurde bei Proben mit $\geq 0,34$ mol% HPC-MTP_80 beobachtet (siehe Abbildung 86). Die mit dem Polarisationsmikroskop beobachtete Intensität der Doppelbrechung nahm bei den hergestellten Hybridmaterialien mit steigendem mol% an HPC-MTP_80 bzw. mit abnehmender Goldnanopartikelanteile zu. Unterhalb 0,34 mol% HPC-MTP_80 konnte keine Doppelbrechung und damit verbunden auch keine flüssigkristalline Phase beobachtet werden. Die intensive Rotfärbung der flüssigkristallinen Phasen der Proben mit 0,34 bis 40,84 mol% HPC-MTP_80 resultierte von der Plasmonenresonanz der AuNP. Aufgrund des immer geringer werdenden Anteils der AuNP mit steigenden mol% HPC-MTP_80 nahm die Intensität der Rotfärbung der hergestellten Hybridmaterialien im Bereich von 58 bis 95,67 mol% HPC-MTP_80 deutlich ab.

4. Ergebnisse und Diskussion

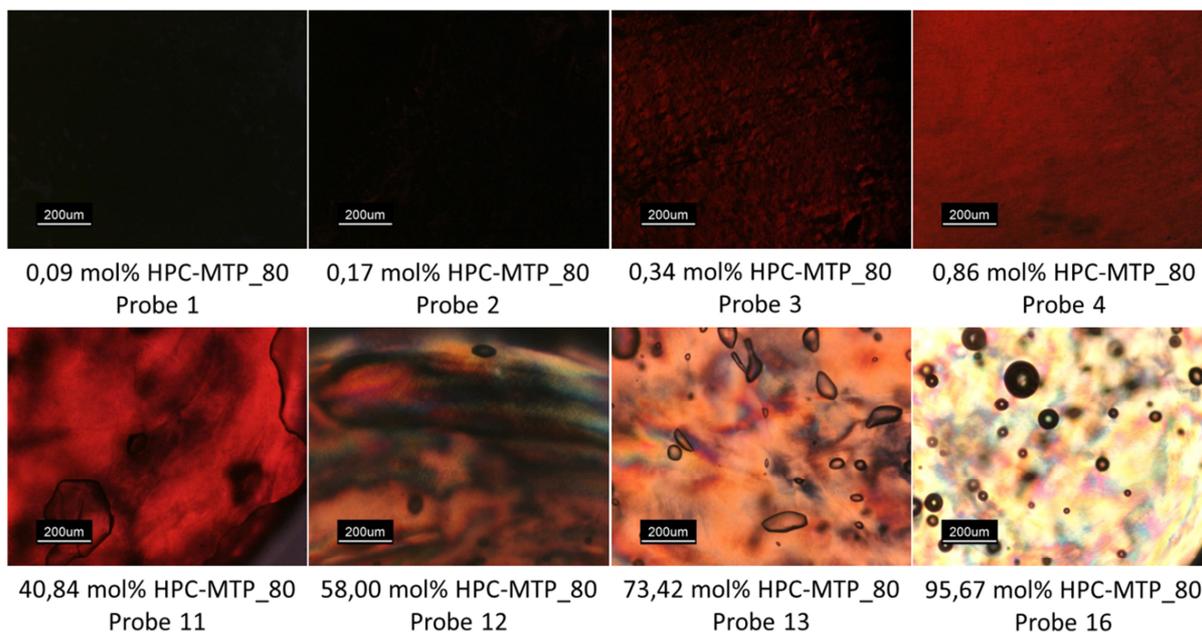


Abbildung 86: Polarisationsmikroskopaufnahmen von HPC-MTP_80@AuNP Komposite bei 25 °C. Proben wurden entweder auf Glasobjektträger aufgebracht und mit einem Deckgläschen abgedeckt (**erste Reihe**) oder zwischen zwei Glasobjektträger mit einer 0,5 mm PTFE-Folie als Spacer platziert (**zweite Reihe**). 0,5 mm dicke Filme von Proben der ersten Reihe konnten nicht analysiert werden, da die hohe AuNP-Konzentration die Betrachtung mit dem Polarisationsmikroskop nicht ermöglichte. Die in der zweiten Reihe zu sehenden Einschlüsse resultierten durch Luftbläschen in den Filmen.

Die Temperaturabhängigkeit der flüssigkristallinen Phase wurde ebenfalls mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. In Übereinstimmung mit dem reinen Liganden HPC-MTP_80 zeigten die meisten Proben einen Übergang zur isotropen Schmelze und damit den vollständigen Verlust der Doppelbrechung bei ~ 160 °C. Außerdem nahm die Helligkeit der mit dem Polarisationsmikroskop beobachteten Doppelbrechung mit steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 87).

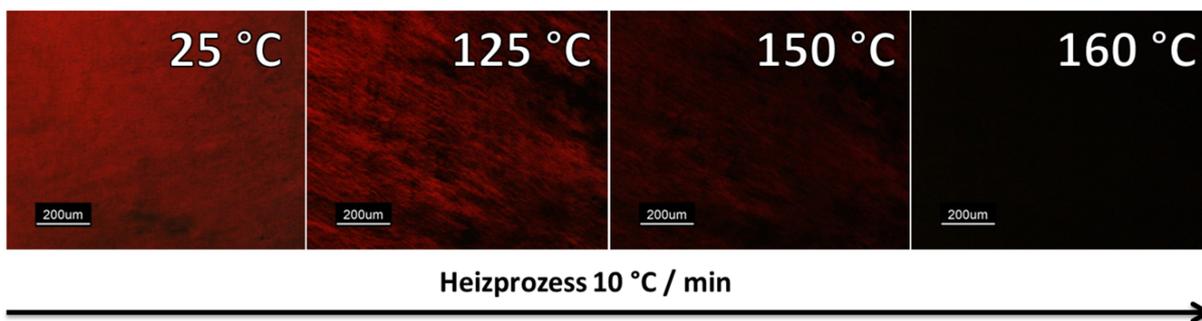


Abbildung 87: Polarisationsmikroskopaufnahmen eines HPC-MTP_80@AuNP Komposit-Films mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 (Probe 4) bei verschiedenen Temperaturen. Der Film wurde auf einem Glasobjektträger platziert und mit einem Deckgläschen abgedeckt.

4.4.5.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Einige Proben wurden außerdem thermogravimetrisch analysiert. Alle zeigten eine einstufige Abbaureaktion bei ca. 358-359 °C, welche in etwa vergleichbar mit der des reinen Ligandens HPC-MTP_80 ist (siehe Abbildung 88). Dieser zeigte unter den gleichen Bedingungen, d. h. der Verwendung eines Aluminiumtiegels anstelle eines Korundtiegels (siehe Kapitel 4.3.2) und eines Heizprogrammes bis 600 °C anstatt 800 °C (da sonst der Al-Tiegel schmilzt), einen einstufigen Abbauprozess bei 360 °C im Gegensatz zu den in Kapitel 4.3.2 detektierten 370 °C (Abbildung 65). Die Verwendung eines Al-Tiegels erfolgte aufgrund der geringen Mengen der Nanokomposite. Dies ermöglichte es, mit dem selben gefüllten Tiegel zunächst eine DSC-Messung und später eine TGA-Messung durchzuführen. Allerdings war im Gegensatz zu einem Korundtiegel keine Korrekturfunktion in der TGA Software für den Al-Tiegel vorhanden. Tabelle 2 zeigt, dass die detektierten Restmassen mit zunehmendem Goldgehalt (mol% Gold) wie erwartet zunahm. Für den reinen Liganden HPC-MTP_80 wurde eine Restmasse von ungefähr 8 wt% bestimmt. Subtrahiert man diese Restmasse von den jeweils detektierten Restmassen der Nanokomposite, erhält man Au-Gewichtsprozentante (Gehalte), die relativ gut mit der Einwaage für die Synthese übereinstimmen. Für Proben mit weniger als 2 wt% eingesetztem Gold bzw. mehr als 98 wt% eingesetztem HPC-MTP_80 war eine Bestimmung des Au-Gehaltes aus der Restmasse nicht möglich, da der Au-Gehalt unterhalb der Auflösungsgrenze des TGA-Gerätes lag (der Fehlerbereich der TGA bei einer Probenmenge von ca. 3-4 mg in Kombination mit dem verursachten Fehlerbereich beim Einwiegen der Probe betrug etwa ± 5 wt%).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2: Auflistung der mit thermogravimetrischer Analyse erhaltenen Gewichtsprozent des Hauptabbauproduktes (HPC-MTP_80) und der Restmasse (Gold) von verschiedenen HPC-MTP_80@AuNP Kompositen.

Probe	mol% HPC-MTP_80	bei der Reaktion eingesetzte wt% HPC-MTP_80	bei der Reaktion eingesetzte wt% Gold	Abbau-temperatur / °C	detektierter Hauptanteil (HPC-MTP_80) / wt%	detektierte Restmasse / wt%
3	0,34	70,2	29,8	359	65,8	34,2
4	0,86	85,5	14,5	358	79,8	20,2
5	1,70	92,2	7,8	358	85,4	14,6
6	2,52	94,6	5,4	358	86,2	13,8
7	3,34	95,9	4,1	358	89,5	10,5
8	4,92	97,2	2,8	359	90,2	9,8
9	9,38	98,6	1,4	358	94,0	6,0
10	14,72	99,2	0,8	359	92,0	8,0
HPC-MTP_80 (reiner Ligand)	100,00	-	-	360	91,8	8,2

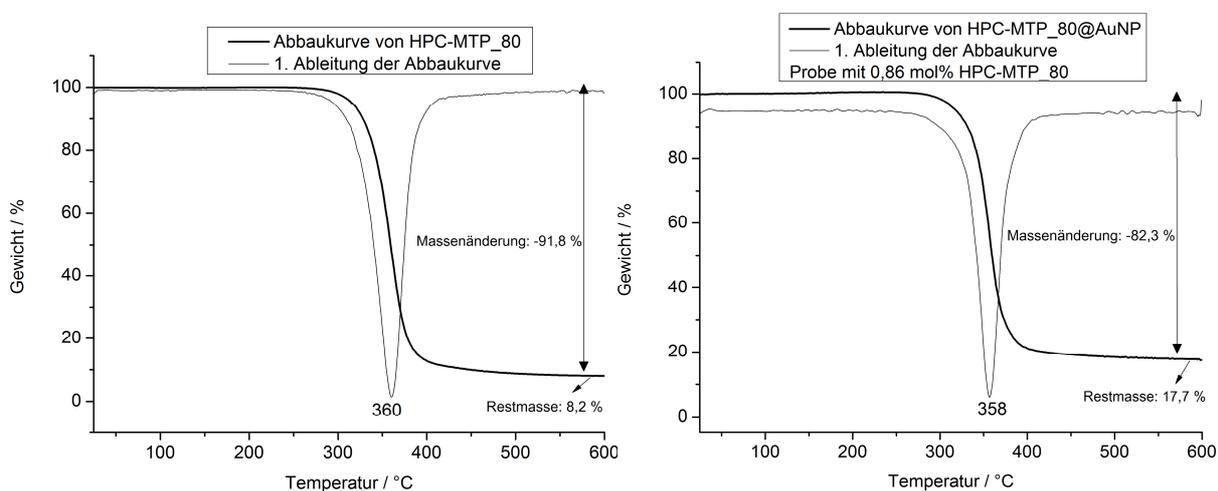


Abbildung 88 Links: Abbaukurve von HPC-MTP_80 mit einer Heizrate von 10 °C/min . **Rechts:** Abbaukurve eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 (Probe 4) bei einer Heizrate von 10 °C/min. Alle erhaltenen Abbaukurven der untersuchten Nanokomposite waren nahezu identisch, lediglich die Restmasse variierte. Zur besseren Übersicht wird an dieser Stelle nur die Abbaukurve einer Nanokompositprobe gezeigt.

4.4.5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Alle vermessenen Nanokomposite zeigten dieselbe Glasübergangstemperatur (T_g) wie der reine Ligand HPC-MTP_80 bei ca. -32 °C (siehe Abbildung 89 und Abbildung 91). Die Übergangstemperatur zur isotropen Schmelze (T_i) nahm mit steigendem HPC-MTP_80 Gehalt zu bis sie bei 1,7 mol% HPC-MTP_80 den Wert vom reinen Liganden bei ca. 163 °C erreicht hatte (siehe Abbildung 91 und Abbildung 66 links im Kapitel 4.3.2). In Abbildung 90 ist deutlich zu erkennen, dass die Probe mit 0,17 mol% HPC-MTP_80 einen zusätzlichen Schmelzpeak bei 59 °C besaß und die Probe mit 0,34 mol% HPC-MTP_80 einen bei 53 °C (Hier sei angemerkt, dass die Probe mit 0,09 mol% HPC-MTP_80 nicht mit DSC gemessen wurde). Dieser zusätzliche Schmelzpeak (T_{i2}) könnte durch das Schmelzen von geordneten Bereichen zwischen immer noch vorhandenem Citrat (siehe Kapitel 4.4.5.1) und ebenfalls auf der AuNP-Oberfläche gebundenem HPC-MTP_80 hervorgerufen worden sein. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von A. Swami et al. für AuNP beobachtet, die mit Natriumdodecylsulfat / Octadecylamin^[207] und Dodecylamin / CTAB^[208] funktionalisiert wurden. Die Zunahme der HPC-MTP_80-Ligandenkonzentration auf der AuNP-Oberfläche der Nanokomposite mit 0,17 bis 0,24 mol% HPC-MTP_80 könnte eine Erklärung für die Abnahme der Temperatur dieses zusätzlichen Schmelzpeaks sein.

Das Auftreten eines schwach ausgebildeten Schmelzpeaks bei 150 °C beim Nanokomposit mit 0,17 mol% HPC-MTP_80 scheint zunächst nicht verständlich, da keine flüssigkristalline Phase bei dieser Probe mit dem Polarisationsmikroskop beobachtet wurde. Allerdings könnten kleine kristalline Bereiche von HPC-MTP_80 auf der Nanopartikeloberfläche das Auftreten dieses Schmelzpeaks erklären.

4. Ergebnisse und Diskussion

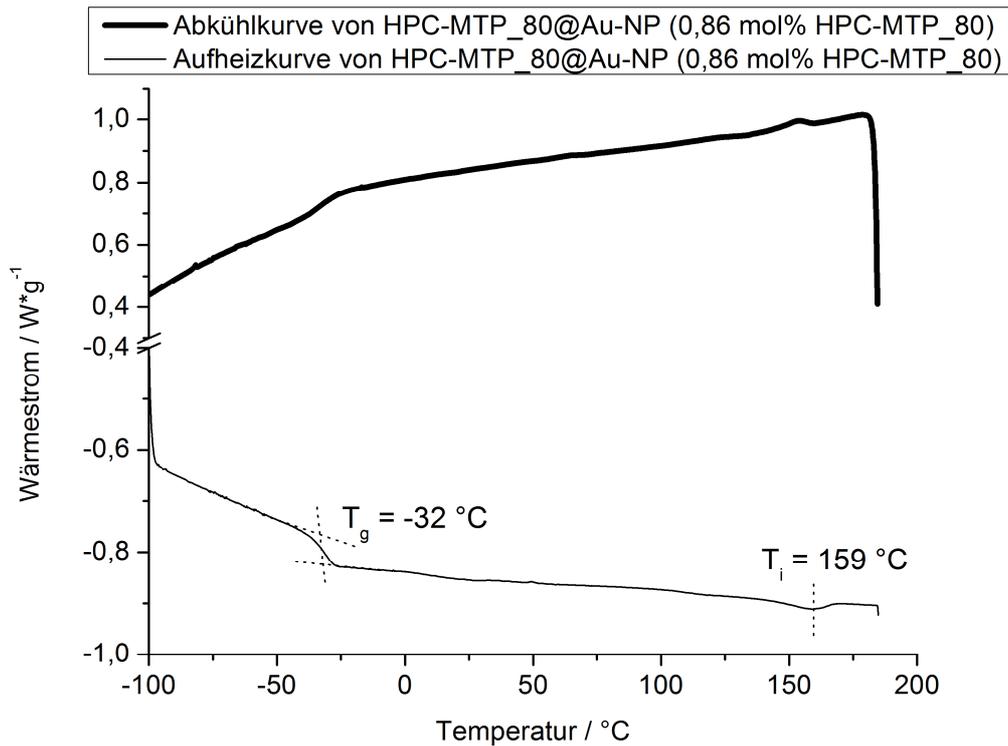


Abbildung 89: DSC-Kurve eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 (Probe 4). Alle anderen DSC-Kurven mit Ausnahme von Probe mit 0,17 und 0,34 mol% HPC-MTP_80 (siehe Abbildung 90) sahen ähnlich aus. Allerdings wurde eine Verschiebung von T_i von 159 zu 163 °C mit zunehmender HPC-MTP_80 Gehalt beobachtet (siehe Abbildung 91). Die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils 10 °C/min.

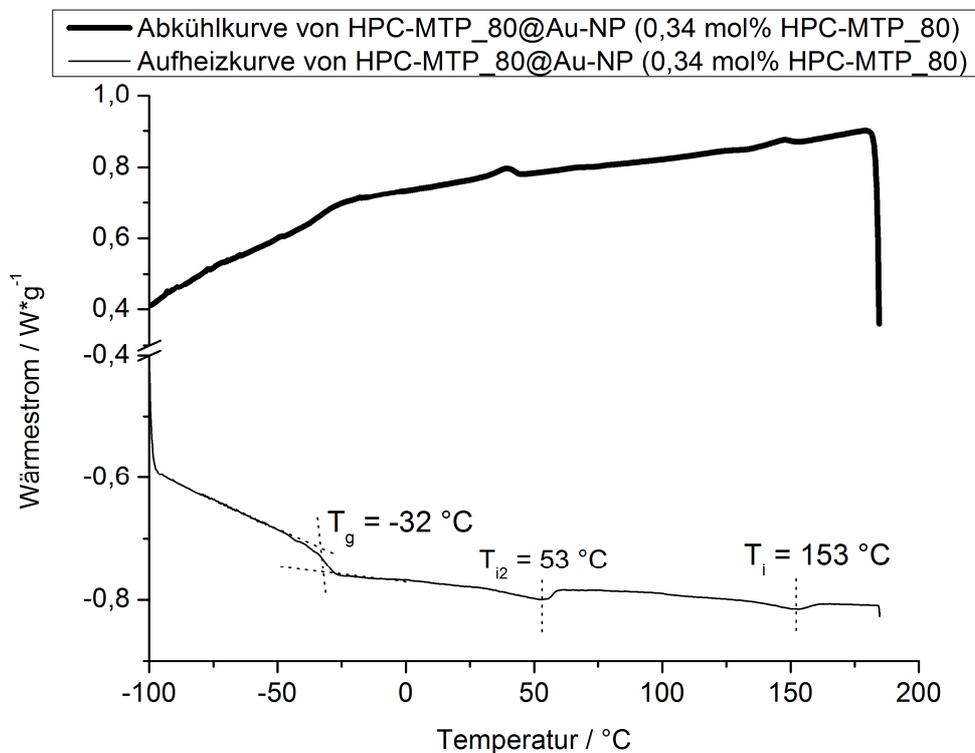


Abbildung 90: DSC-Kurve eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 0,34 mol% HPC-MTP_80 (Probe 3). Im Gegensatz zu den anderen Proben wurde ein zusätzlicher Schmelzpeak T_{i2} bei 53 °C beobachtet (Probe mit 0,17 mol% HPC-MTP_80 besaß einen zusätzlichen Schmelzpeak T_{i2} bei 59 °C). Die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils 10 °C/min.

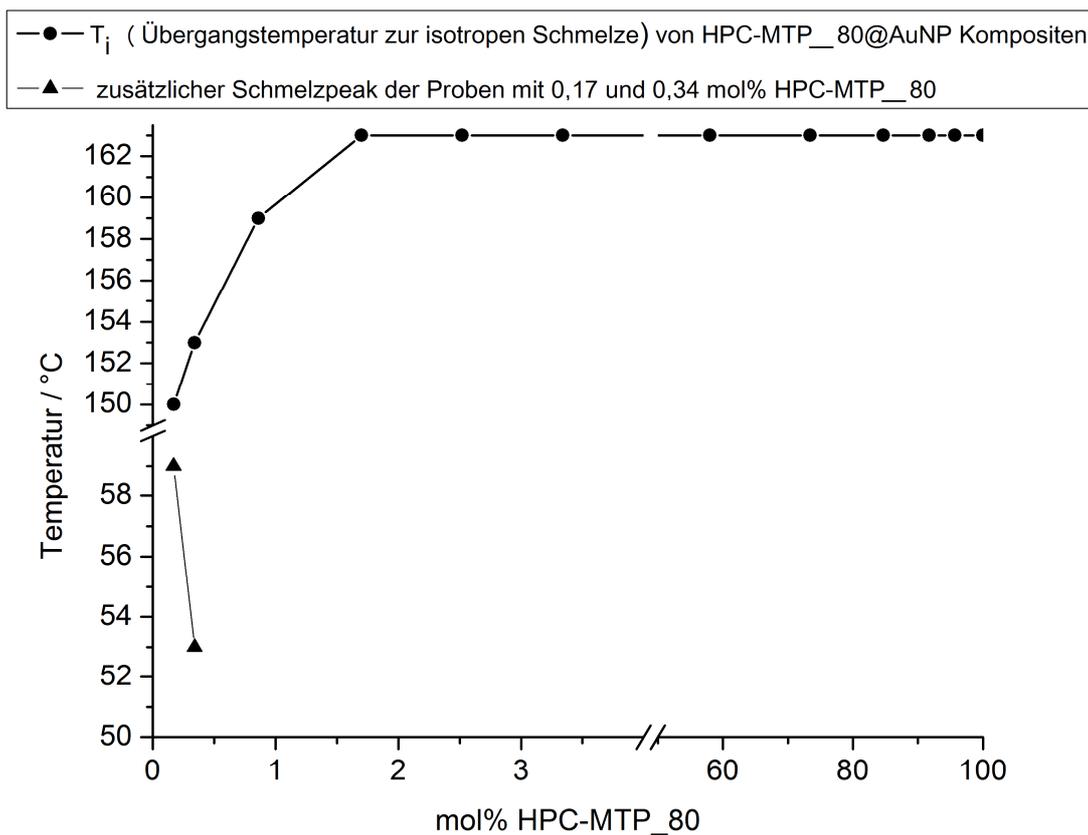


Abbildung 91: Mit DSC beobachtete Übergangstemperaturen von verschiedenen HPC-MTP_80@AuNP Kompositen.

4.4.5.5 Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)

Von einigen hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Kompositen wurden Diffraktogramme mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung angefertigt. Alle Diffraktogramme der Nanokomposite zeigten die typische Formfaktor Oszillation von AuNP im q -Bereich von $0,5$ bis 2 nm^{-1} ($q = \text{Streuvektor}$). HPC-MTP_80@AuNP Komposite mit $\geq 0,34 \text{ mol\%}$ HPC-MTP_80 wiesen einen Reflex bei $4,7 \text{ nm}^{-1}$ (entspricht einer räumlichen Distanz von ca. $1,36 \text{ nm}$) auf, dessen Intensität mit steigenden mol% Werten von HPC-MTP_80 zunahm (siehe Abbildung 92). Der Reflex wurde durch eine intermolekulare Ordnung zwischen HPC-MTP_80 Ketten^[201] hervorgerufen (siehe Abbildung 67 in Kapitel 4.3.2). Daraus folgt, dass ab $0,34 \text{ mol\%}$ HPC-MTP_80 bei den hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Kompositen eine Anordnung der Polymerketten vorlag, dessen Ordnungsgrad mit zunehmendem HPC-MTP_80 Anteil in den Nanokompositen anstieg. Bei Proben mit weniger als $0,34 \text{ mol\%}$ HPC-MTP_80 waren alle HPC-MTP_80 Liganden sehr stark auf der Oberfläche der AuNP-Cluster gebunden und somit konnte sich keine supramolekulare Struktur von HPC-MTP_80 ausbilden. Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Beobachtung der Clusterausbildung (nicht geordnete

Struktur) und dem damit verbundenen Erhalt von nicht stabilen Suspensionen in Chloroform bei Proben mit $< 0,34$ mol% HPC_MTP_80 überein. Des Weiteren bewiesen die SAXS Diffraktogramme die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei Proben mit $\geq 0,34$ mol% HPC-MTP_80 und bestätigten damit die mit dem Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen.

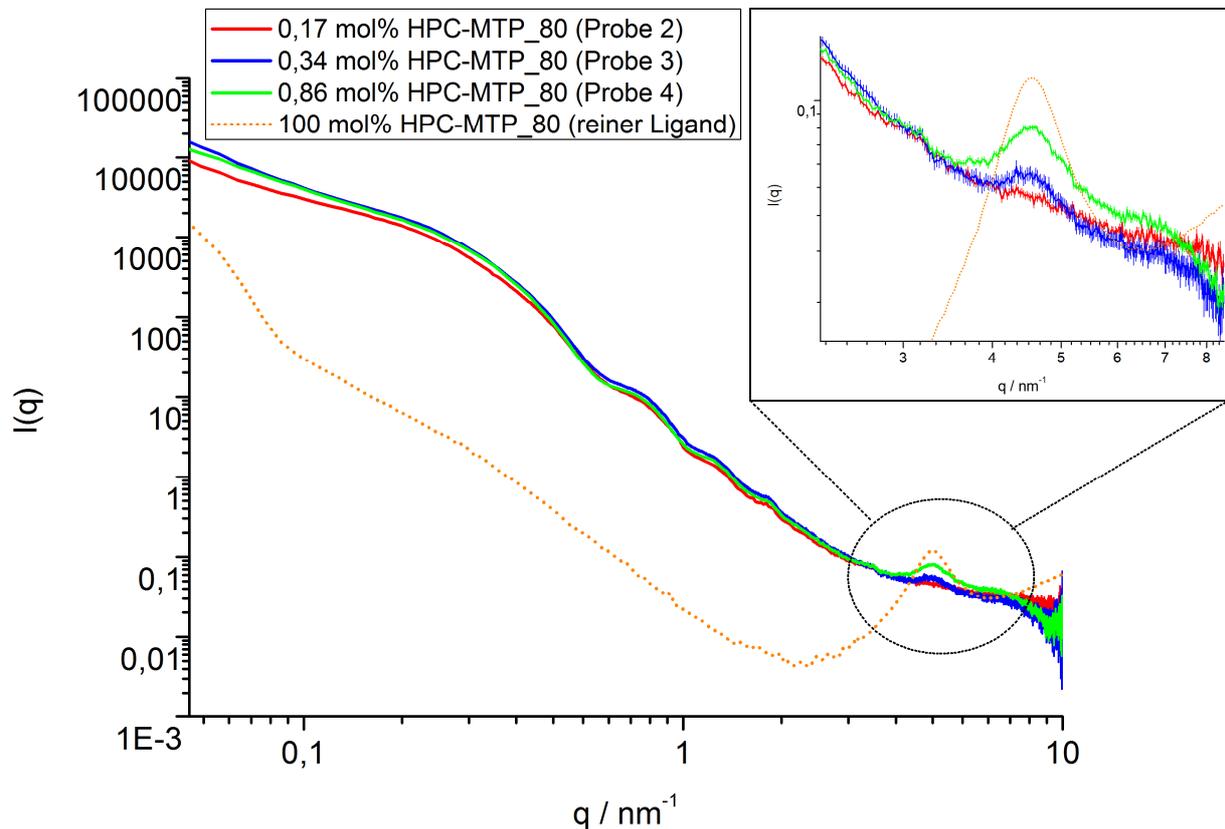


Abbildung 92: SAXS Diffraktogramme von verschiedenen HPC-MTP_80@AuNP Komposite bei Raumtemperatur.

Die Steigung ($q^{-1,28}$) des linearen Bereiches ($q = 0,06$ bis $0,21$ nm^{-1}) für Proben mit 0,34 und 0,86 mol% HPC_MTP_80 in Abbildung 92 deutete eine Anordnung der AuNP in Reihen, ähnlich wie ausgerichtete Stäbchen, an. Allerdings war es nicht möglich, den Typ der flüssigkristallinen Phase (nematisch oder cholesterisch) von den erhaltenen Diffraktogrammen zu bestimmen, da die Periodizität einer cholesterischen Phase außerhalb des messbaren Bereichs des verwendeten SAXS-Gerätes lag.

4.4.5.6 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Anordnung der AuNP in den hergestellten Hybridmaterialien wurde zusätzlich mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Hierbei wurden von ausgewählten Nanokompositen dünne Filme auf einen Siliziumwafer gestrichen. Aufgrund der geringen Größe der AuNP konnten keine hochauflösenden Bilder der Strukturen der reinen (lösungsmittelfreien) Proben angefertigt werden. Außerdem registrierte der verwendete Sekundärelektronendetektor nur Elektronen mit einer Eindringtiefe von ca. 5-10 nm,^[209] sodass nur ein Abrastern der Oberflächenstruktur möglich war. Die in Abbildung 93 sichtbaren hellen Punkte resultierten von den AuNP. Die Probe mit 0,34 mol% HPC-MTP_80 wies eine leichte Reihenanordnung von Clusterstrukturen (von rechts oben nach links unten) auf. Beim Nanokomposit mit 0,86 mol% HPC-MTP_80 war die Reihenanordnung von einzelnen Nanopartikeln und kleinen Clusterstrukturen deutlicher ausgeprägt. Mit zunehmenden mol% von HPC-MTP_80 der Nanokomposite lagen hauptsächlich einzelne HPC-MTP@AuNP mit einer größeren räumlichen Distanz zueinander vor, wodurch es zunehmend schwierig wurde, eine geordnete Struktur anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen.

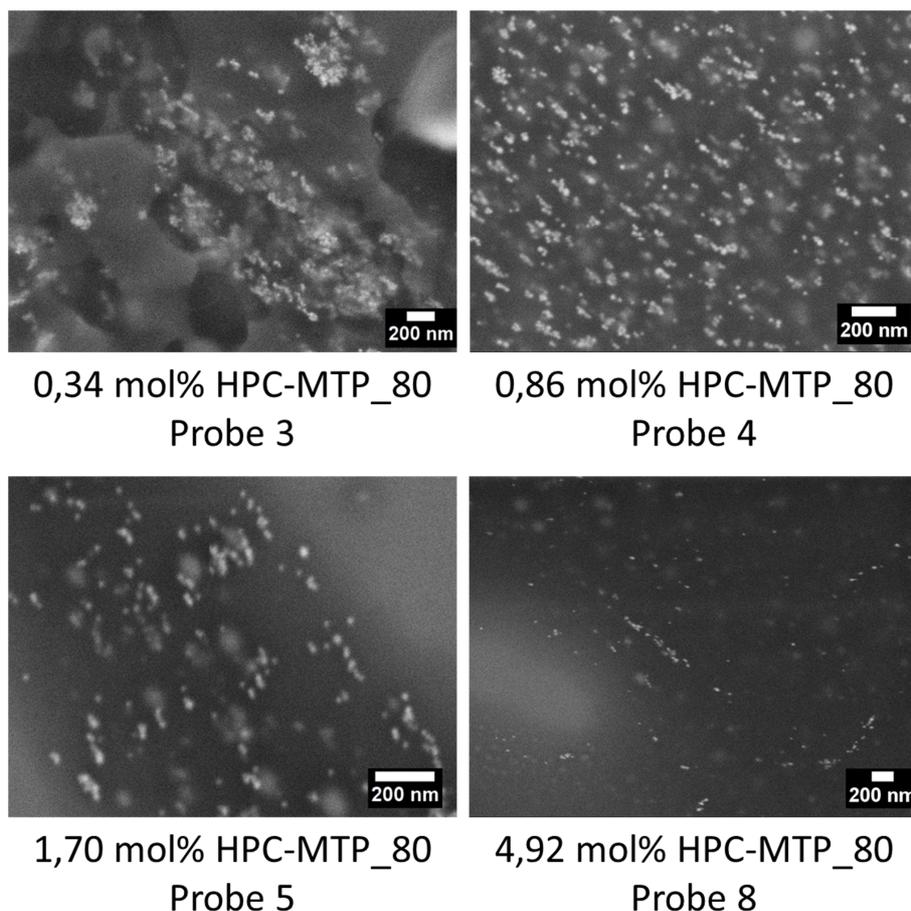


Abbildung 93: REM Aufnahmen von ausgewählten HPC-MTP_80@AuNP Kompositen mit verschiedenen mol% Werten von HPC-MTP_80. Die Proben wurden auf Siliziumwafer aufgetragen und bei Raumtemperatur gemessen.

4.4.5.7 Photographische Ablichtung von HPC-MTP_80@AuNP-Filmen

Von den hergestellten Nanokompositen wurden zusätzliche 0,5 mm dicke Filme, wie in Abbildung 69 gezeigt, angefertigt und es wurde anschließend überprüft, ob diese bei Bestrahlung mit Licht irisieren und damit eine cholesterische Phase mit einem Pitch im sichtbaren Bereich andeuten. Allerdings zeigten selbst Nanokomposite mit hohem HPC-MTP_80-Anteil keinen irisierenden Effekt, wie dies jedoch beim reinen Liganden HPC-MTP_80 der Fall ist (siehe Bild rechts unten in Abbildung 94). Die erhaltenen Ergebnisse ließen vermuten, dass keine cholesterische Phase mit einem Pitch im sichtbaren Bereich in Gegenwart von AuNP ausgebildet wurde.

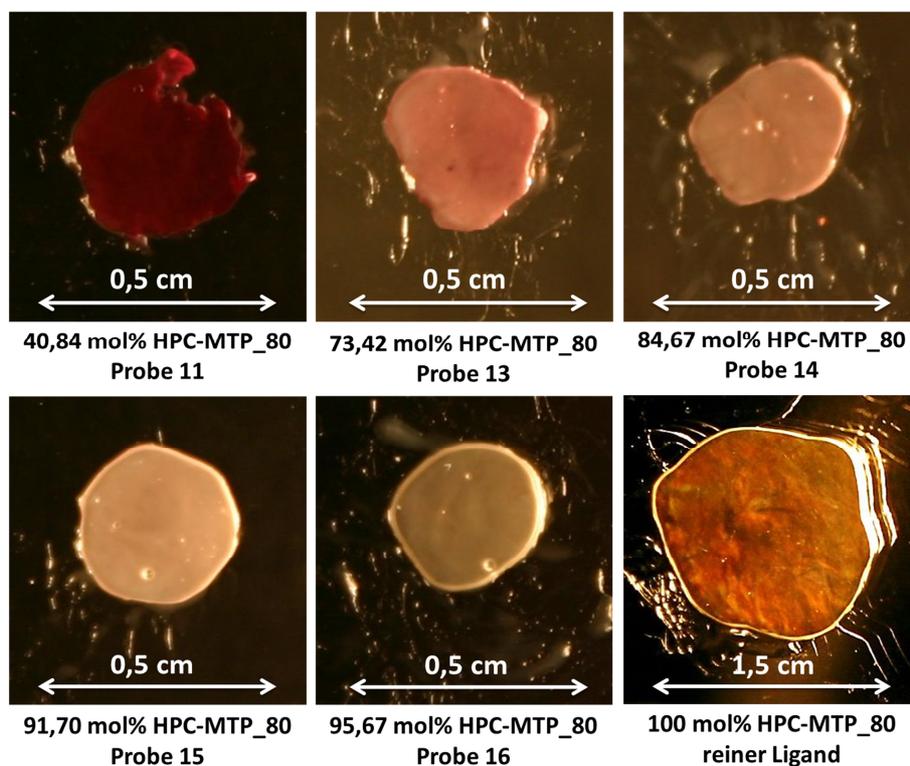


Abbildung 94: Verschiedene mit Licht bestrahlte 0,5 mm dicke HPC-MTP_80@AuNP-Filme. Die Proben wurden zwischen zwei Glasobjektträger mit einer PTFE-Folie als Abstandshalter platziert. Nur der reine Ligand (100 mol% HPC-MTP_80) weist eine irisierenden Effekt auf.

4.4.5.8 UV/Vis-Spektroskopie von HPC-MTP_80@AuNP Kompositfilmen

Ein Probenfilm des reinen Liganden (HPC-MTP_80) zeigte eine cholesterische flüssigkristalline Phase mit einem Pitch $P = 532$ nm bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 4.3.2). Im Folgenden wurde mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht, ob auch die hergestellten Nanokomposite eine cholesterische Phase mit einem Pitch im sichtbaren Bereich besitzen. Die Untersuchung erfolgte wie beim reinen Liganden an 0,5 mm dicken Probenfilmen (Präparation siehe Abbildung 69). Aufgrund der Tatsache, dass dicke Probenfilme

erforderlich waren (siehe ebenfalls Kapitel 4.3.2), um mit UV/Vis-Spektroskopie eine Reflexionsbande detektieren zu können, konnten keine Nanokomposite mit einem Goldgehalt $> 85,25 \text{ mol}\%$ vermessen werden. Bei diesen Proben war entweder der Goldgehalt so hoch, dass das gesamte sichtbare Lichtspektrum absorbiert wurde, oder die Intensität der Goldplasmonenbande war so hoch, dass andere Absorptionsbanden von ihr überlagert und nicht mehr aufgelöst werden konnten (siehe dazu exemplarisch das UV/Vis-Spektrum der Probe mit $14,72 \text{ mol}\%$ HPC-MTP_80 in Abbildung 95). Interessanterweise wurden selbst bei sehr hohen Anteilen von HPC-MTP_80 ($95,67 \text{ mol}\%$) in den Nanokompositen keine Reflexionsbanden im sichtbaren Bereich bis einschließlich 1200 nm ausgebildet. Stattdessen war nur die Plasmonenabsorptionsbande bei ca. 530 nm sichtbar, dessen Intensität mit steigendem mol%-Gehalt von HPC-MTP_80 bei den Nanokompositen abnahm.

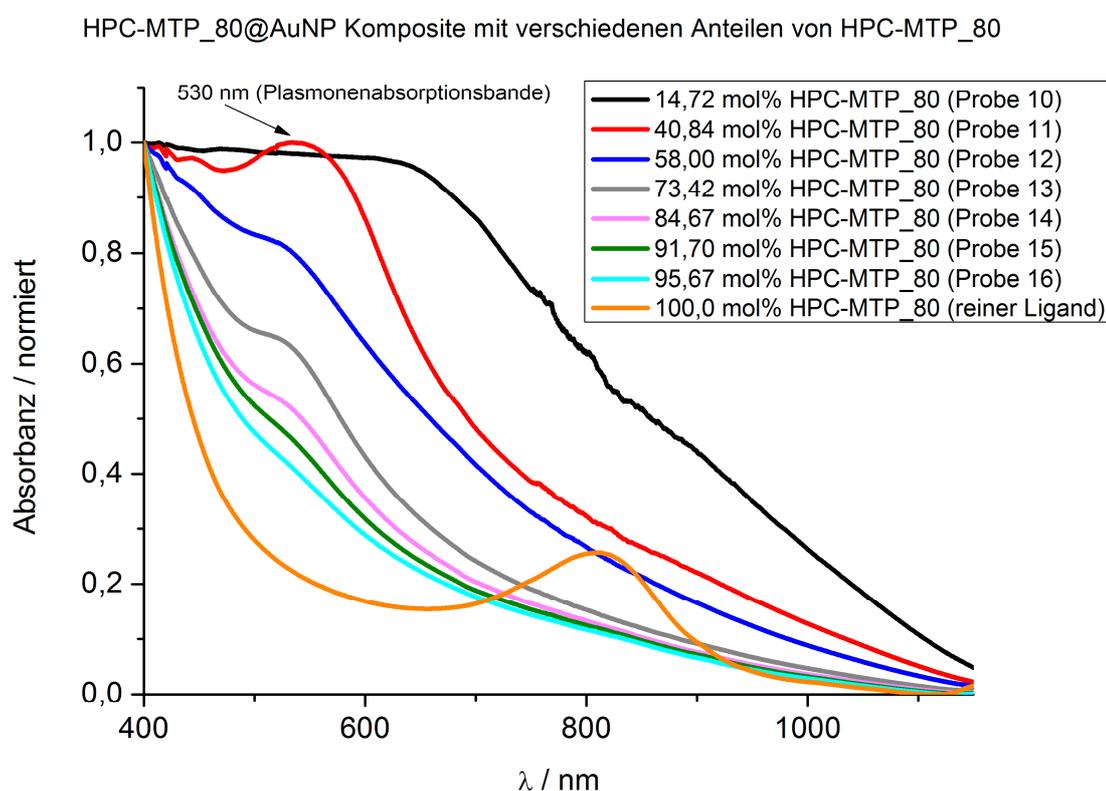


Abbildung 95 UV/Vis-Spektren von verschiedenen $0,5 \text{ mm}$ dicken HPC-MTP_80@AuNP Kompositfilmen mit unterschiedlichen mol% Werten von HPC-MTP_80 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 21 Tage nach Filmherstellung. Diese erfolgte durch Pressen der Probe zwischen zwei Glasobjektträger mit einer PTFE-Folie als Abstandshalter.

Aufgrund der langsamen Kinetik der Ausbildung einer cholesterischen Phase beim reinen Liganden HPC-MTP_80 (ca. 2 Wochen siehe Kapitel 4.3.2) wurden UV/Vis-Spektren der Nanokomposite über mehrere Tage aufgenommen, um kleinste Veränderung detektieren zu können. Allerdings ist exemplarisch anhand des Nanokomposits mit $95,67 \text{ mol}\%$

HPC-MTP_80 in Abbildung 96 zu erkennen, dass keine wesentliche Veränderung und keine Ausbildung einer Reflexionsbande im UV/Vis-Spektrums mit der Zeit erfolgte.

HPC-MTP_80@AuNP Komposit mit 95,67 mol% HPC-MTP_80 nach verschiedenen Lagerzeiten

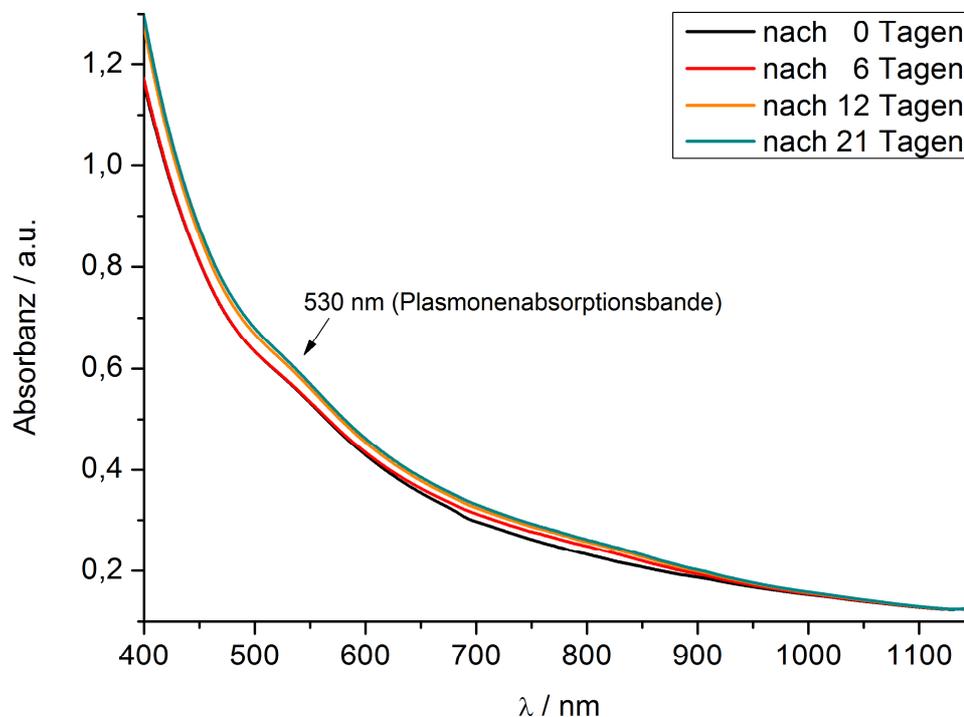


Abbildung 96: UV/Vis-Spektrum eines HPC-MTP_80@AuNP Komposits mit 95,67 mol% HPC-MTP_80 (Probe 16) direkt nach Filmpräparation und nach einigen Tagen. Die Messungen erfolgten an einem 0,5 mm dicken HPC-MTP_80@AuNP Kompositfilm, welcher sich zwischen zwei Glasobjektträgern mit einer PTFE-Folie als Abstandshalter befand. Sowohl die Lagerung als auch die einzelnen Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt, wies die Reflexionsbande des cholesterischen Pitches des reinen Liganden (HPC-MTP_80) mit zunehmender Temperatur aufgrund zunehmender Brownschen Molekularbewegung einen bathochromen Effekt (bis ~ 1100 nm) auf. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um zu prüfen, ob eine mögliche Reflexionsbande eines cholesterischen Pitches der hergestellten Nanokomposite von der Gold-Plasmonenabsorptionsbande überlagert wurde. Dazu wurden Nanokomposite mit 73,42 bis 95,67 mol% HPC-MTP-80 bei zunehmenden Temperaturen für 24 Stunden getempert und anschließend erneut mit UV/Vis-Spektroskopie gemessen. Allerdings konnte auch bei höheren Temperaturen keine Reflexionsbande in den UV/Vis-Spektren beobachtet werden (siehe exemplarisch die Probe mit 95,67 mol% HPC-MTP_80 in Abbildung 97). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass selbst geringe Mengen an AuNP in den Kompositen die Ausbildung eines cholesterischen Pitches im sichtbaren Bereich unterbanden.

HPC-MTP_80@AuNP Komposit mit 95,67 mol% HPC-MTP_80 bei verschiedenen Temperaturen

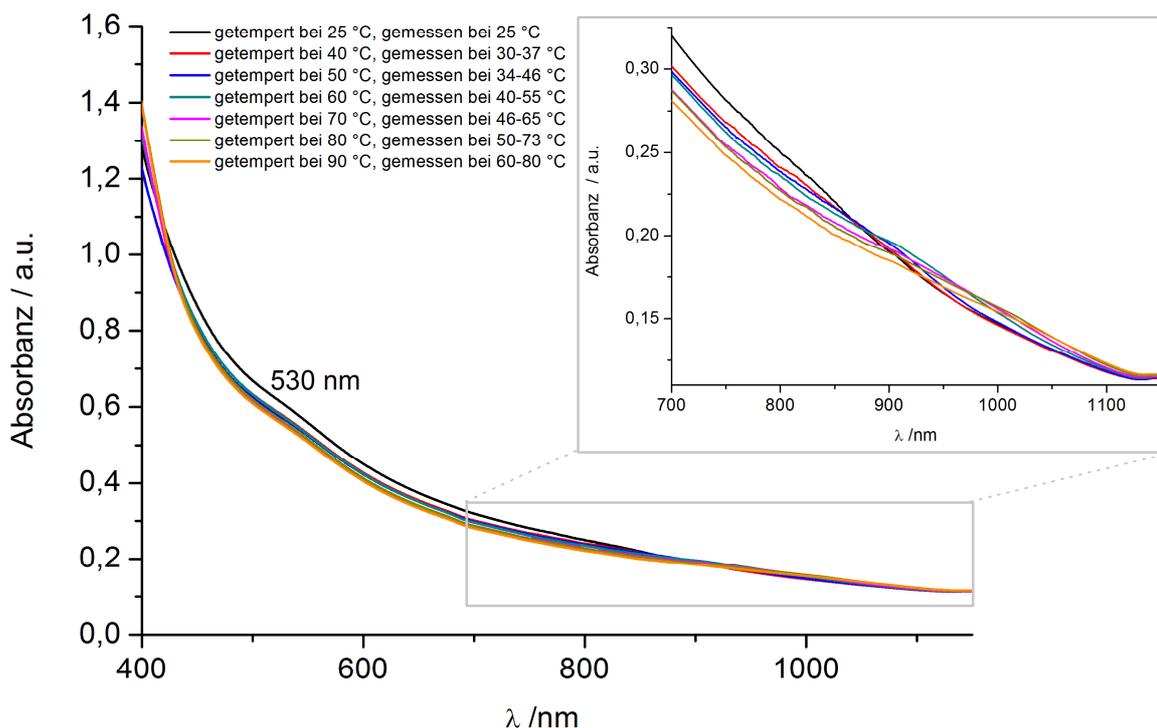


Abbildung 97: UV/Vis-Spektren eines 0,5 mm dicken HPC-MTP_80@AuNP Kompositfilms mit 95,67 mol% HPC-MTP_80 (Probe 16) bei verschiedenen Temperaturen. Aufgrund des experimentellen Aufbaus konnte die Temperatur während der UV/Vis-Messung nicht konstant gehalten werden. Die in der Abbildung angegebenen Messtemperaturen wurden mit einer Infrarotkamera gemessen.

4.4.6 Strukturmodell von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen im trockenen Zustand

Bei den hergestellten Nanokompositen mit $< 0,34$ mol% HPC-MTP_80 dominierte die Agglomeration / Aggregation der AuNP, d. h. es lag keine geordnete Struktur bei diesen Nanokompositen vor. Dagegen existierten flüssigkristalline Clusterstrukturen bei Proben mit 0,34 bis 0,86 mol% HPC-MTP_80. Mit REM Aufnahmen konnte eine Anordnung der AuNP in Reihen beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass eine HPC-MTP_80 Kette mehrere AuNP funktionalisierte. Bei einem Nanokomposit mit einem HPC-MTP_80 mol% Wert von $\sim 1,7$ lagen hauptsächlich einzelne, stabilisierte AuNP vor (siehe Charakterisierung der Hybridmaterialien in Chloroform), welche eine flüssigkristalline Phase ausbildeten. Eine weitere Erhöhung des HPC-MTP_80 Anteils in den Nanokompositen führte immer mehr zur Einbettung einzeln stabilisierter AuNP in die flüssigkristalline Matrix von freien HPC-MTP_80 Liganden. Aufgrund der Tatsache, dass der hydrodynamische

Radius von einzelnen HPC-MTP_80@AuNP (ca. 140-160 nm) in einer ähnlichen Größenregion wie der Pitch ($P = 532 \text{ nm}$, siehe Kapitel 4.3.2) des reinen HPC-MTP_80-Ligandens liegt, ist zu erwarten, dass die „hairy“ Struktur von einzelnen HPC-MTP_80@AuNP die Ausbildung einer flüssigkristallinen cholesterischen Phase, wie sie beim reinen Liganden vorliegt, beeinflusst bzw. stört (siehe Abbildung 98). Dies sollte entweder in einem ansteigenden Pitch bei steigendem Anteil an AuNP oder in einer vollständigen Auflösung der cholesterischen Phase bei den hergestellten Nanokompositen resultieren. Die nicht vorhandene Reflexionsbande in den UV/Vis-Spektren in Kombination mit der fehlenden irisierenden Eigenschaft der Nanokomposite (auch bei denen mit sehr hohem HPC-MTP_80 Anteil) deuteten eine Unterbindung einer cholesterischen Phase mit einem Pitch im sichtbaren Bereich an und ließen stattdessen auf die Ausbildung einer nematischen Phase schließen. Ein Hinweis für einen cholesterischen-nematischen Phasenübergang anstelle einer Verschiebung des Pitches in den μm Bereich könnte die nicht einheitlich beobachtete Farbe mittels Polarisationsmikroskopie bei Proben mit hohem HPC-MTP_80 Anteil sein (siehe Abbildung 86), was bei cholesterische Phasen mit einem Pitch im Bereich von μm nämlich der Fall sein sollte.^[72]

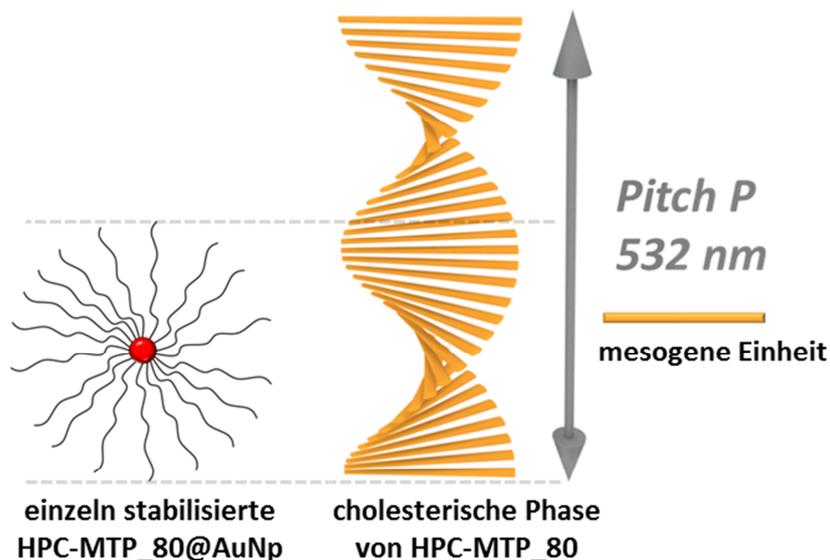


Abbildung 98: Größenvergleich von einzeln stabilisierten HPC-MTP_80@AuNP mit "hairy" Struktur in chloroformischer Lösung mit der Pitch von reinem, lösungsmittelfreien HPC-MTP_80 bei Raumtemperatur.

Im folgenden Phasendiagramm (Abbildung 99) sind noch einmal alle möglichen Strukturen der hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Komposite im lösungsmittelfreien Zustand in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung (mol% HPC-MTP_80 zu mol% Goldatome) zusammengefasst.

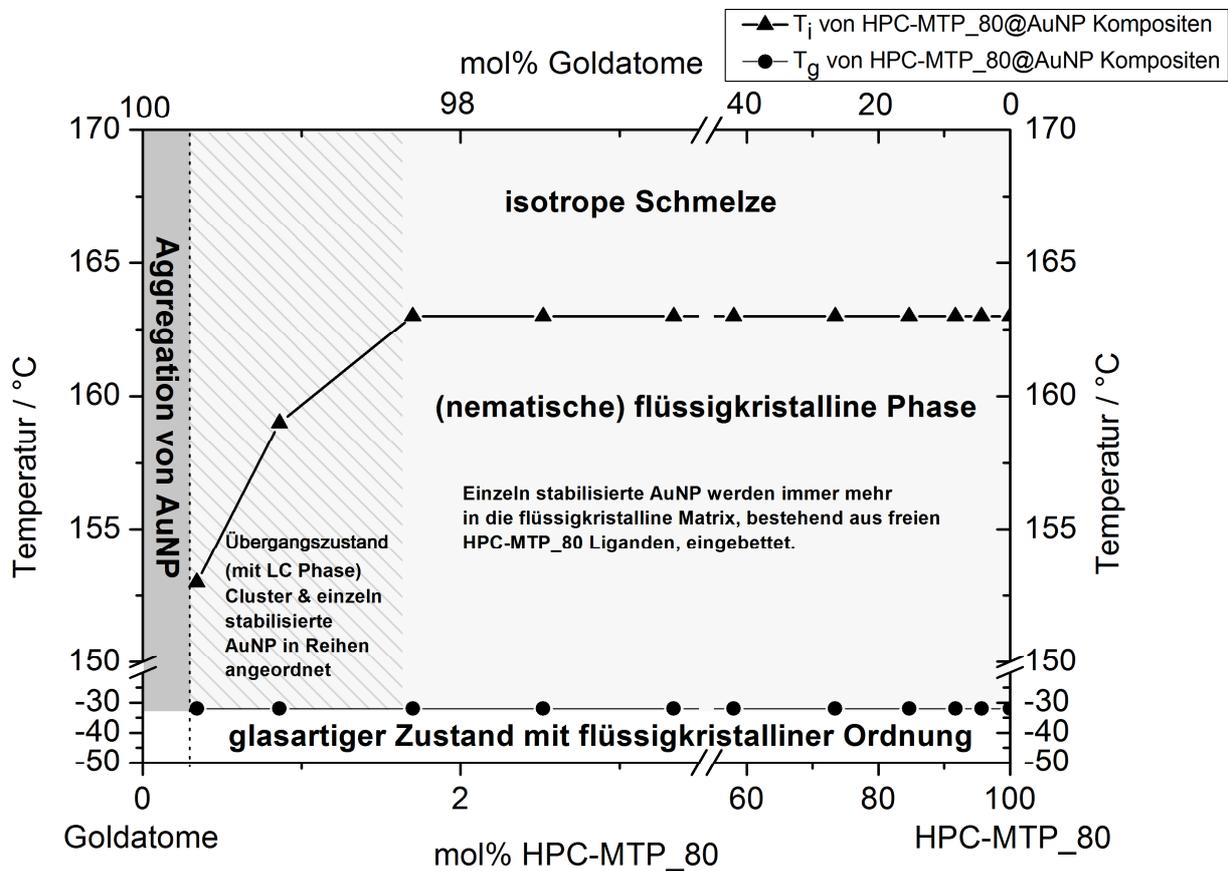


Abbildung 99: Phasendiagramm von lösungsmittelfreien HPC-MTP_80@AuNP Kompositen. Zur besseren Übersicht wurde der cholesterisch-nematische Phasenübergang des reinen HPC-MTP_80 Liganden (100 mol% HPC-MTP_80) oberhalb von 90 °C hier nicht dargestellt.

4.4.7 Synthese und Charakterisierung von HPC-MTP_100@AuNP

Die Funktionalisierung von zuvor hergestellten Citrat-stabilisierten AuNP mit HPC-MTP_100 erfolgte auf die gleiche Weise wie in Kapitel 4.4.2 für HPC-MTP_80@AuNP Komposite beschrieben (Abbildung 100).

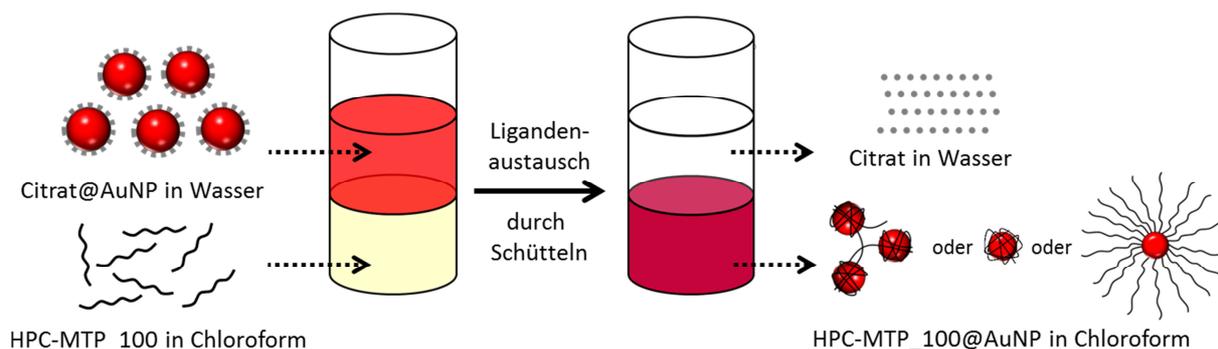


Abbildung 100: Reaktionsschema zum Ligandenaustausch mit HPC-MTP₁₀₀.

Allerdings wurden diese Nanokomposite aufgrund der langsamen Kinetik bzgl. der Pitch-Ausbildung der cholesterischen Phase von HPC-MTP₁₀₀ nur in Lösung charakterisiert. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden zum größten Teil die gleichen molaren Verhältnisse von Thioetherankergruppen zu Goldatomen wie bei den HPC-MTP₈₀@AuNP Kompositen gewählt. Allerdings unterschieden sich durch die verschiedenen Polymerkettenlängen der zwei HPC-MTP Verbindungen die Werte in mol%. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse und deren Interpretation wurde die folgende Tabelle eingefügt.

Tabelle 3: Vergleich der mol% Werte der HPC-MTP in den jeweiligen Nanokompositen bei Verwendung von HPC-MTP₈₀ oder HPC-MTP₁₀₀.

n(SR) : n(Au)*	mol% HPC-MTP ₈₀	mol% HPC-MTP ₁₀₀
	in HPC-MTP ₈₀ @AuNP Kompositen	in HPC-MTP ₁₀₀ @AuNP Kompositen
1:4	wurde nicht durchgeführt	0,03
1:3	wurde nicht durchgeführt	0,05
1:2	0,09	0,07
1:1	0,17	0,14
2:1	0,34	wurde nicht durchgeführt
5:1	0,86	0,69
10:1	1,7	1,36
15:1	2,52	2,03

* n(SR) : n(Au) = molares Verhältnis von Thioetherankergruppen von HPC-MTP zu Goldatomen.

Im Gegensatz zu HPC-MTP_80@AuNP Kompositen konnten bei diesem System bereits stabile Nanopartikelsuspensionen in Chloroform nach dem Ligandenaustausch schon bei 0,07 mol% HPC-MTP_100 anstatt von 0,34 mol% HPC-MTP_80 erhalten werden. Vermutlich wurden die Clusterstrukturen, welche bei geringen Polymerkonzentrationen vorlagen (siehe Abbildung 103), durch die längeren Polymerketten besser stabilisiert.

Die Veränderung der Plasmonenbande im UV/Vis-Spektrum von HPC-MTP_100@AuNP Komposit-Suspensionen in Chloroform war weniger stark ausgeprägt als bei HPC-MTP_80@AuNP Kompositen. Allerdings war auch hier eine zunehmende hypsochrome Verschiebung der Plasmonenbande mit steigendem mol% Wert von HPC-MTP_100 zu beobachten (Erklärung siehe Kapitel 4.4.3.1). Ebenfalls wurde, wie bei den HPC-MTP_80@AuNP Kompositen, bei einem molaren Verhältnis von Thioetherankergruppen zu Goldatomen von ca. 10:1 ein Minimum der Plasmonenbande bei ca. 528 nm erreicht (siehe Abbildung 101). Aufgrund der längeren Polymerketten von HPC-MTP_100 und der damit verbundenen höheren Anzahl an Thioethergruppen pro Kette würde dies bedeuten, dass weniger Polymerketten für die Herstellung von einzeln stabilisierten Nanopartikeln notwendig sind als bei der Verwendung von HPC-MTP_80 (entsprechend 1,36 mol% HPC-MTP_100 anstelle von 1,7 mol% HPC-MTP_80, siehe Tabelle 3). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass kein Syntheseversuch von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen mit einem HPC-MTP_80 mol% Wert zwischen 0,86 und 1,7 (stellte den Übergangsbereich von Clustern zu einzelnen AuNP dar siehe Kapitel 4.4.3 und 4.4.4) erfolgte, ist nicht auszuschließen, dass schon bei geringen mol% Werten von HPC-MTP_80 hauptsächlich einzeln stabilisierte AuNP vorliegen könnten. Somit stimmen die hier erhaltenen Ergebnisse gut mit denen von HPC-MTP_80@AuNP überein, insbesondere im Hinblick auf die Ausbildung einer „hairy“ Struktur (Kapitel 4.4.4.1), bei der nur der Radius der AuNP, nicht aber die Polymerkettenlänge einen Einfluss auf die HPC-MTP mol% Werte haben sollte.

Die Abweichung von ca. 2 nm zum Minimum der Plasmonenbande von HPC-MTP_80@AuNP wurde durch den leicht veränderten Brechungsindex der beiden HPC-MTP Liganden (siehe Kapitel 4.3.2) zueinander hervorgerufen.

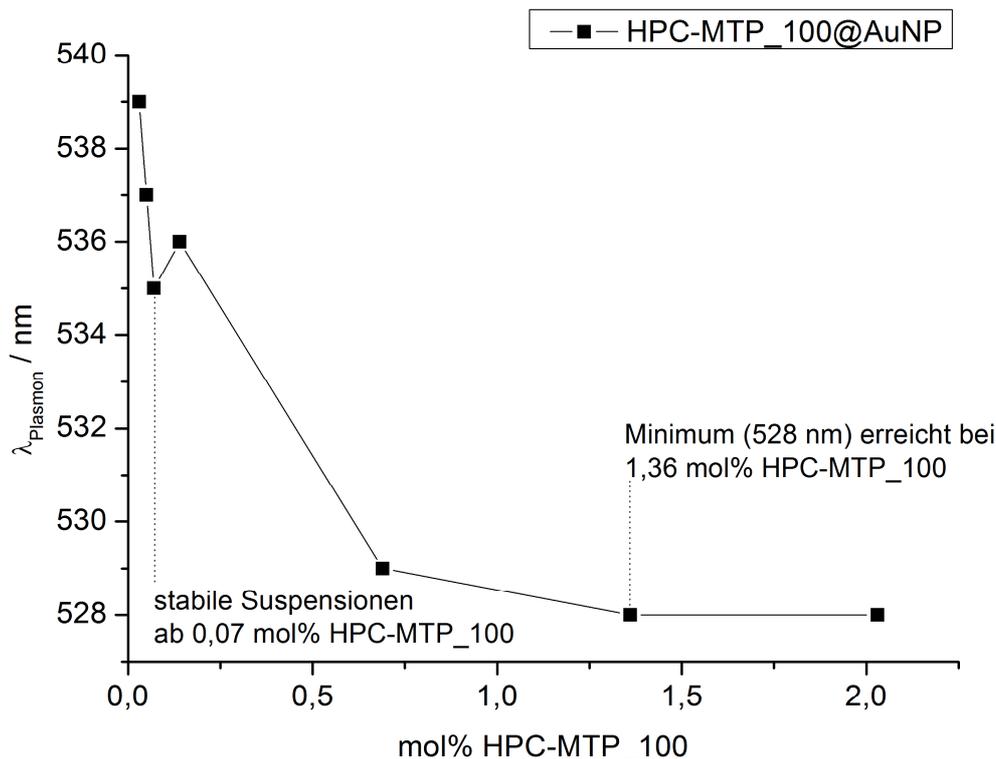


Abbildung 101: Veränderung der Plasmonenbande mit steigenden mol% Wert von HPC-MTP_100 im HPC-MTP_100@AuNP Komposit.

Die mit DLS erhaltenen hydrodynamischen Radien der verschiedenen HPC-MTP_100@AuNP Komposite nahmen zunächst mit steigender Ligandenkonzentration ab, bis bei 1,36 mol% HPC-MTP_100 ein Minimum von 200 nm erreicht wurde (Abbildung 102). Dieser mol% Wert stimmt mit dem Minimum der Plasmonenbande bei den UV/Vis-Spektren überein. Die Änderung des hydrodynamischen Radius, wie in Abbildung 102 dargestellt, ließ auch hier die Ausbildung von AuNP-Clusterstrukturen für HPC-MTP_100 Konzentrationen < 1,36 mol% vermuten und wies auf das Vorhandensein von hauptsächlich einzeln stabilisierten HPC-MTP_100@AuNP mit einem R_H von ca. 200 nm bei HPC-MTP_100 Konzentrationen \geq 1,36 mol% hin. Der leichte Anstieg des hydrodynamischen Radius von 1,36 mol% zu 2,03 mol% HPC-MTP_100 könnte auch hier, wie bei HPC-MTP_80@AuNP, durch Wechselwirkungen mit freiem Polymer verursacht worden sein. Der gefundene HPC-MTP_100 mol% Wert von 1,36 für das Minimum des hydrodynamischen Radius stimmt gut mit dem ermittelten Wert für das Minimum bei HPC-MTP_80@AuNP Kompositen unter Berücksichtigung des Übergangsbereichs zwischen 0,86 und 1,7 mol% HPC-MTP_80 überein. In Anbetracht der längeren Polymerkette von HPC-MTP_100 passt auch der ermittelte Wert des kleinsten R_H bei HPC-MTP_100@AuNP

Kompositen von ~ 200 nm sehr gut zu dem von HPC-MTP_80@AuNP Kompositen (ca. 140-160 nm). Unter der Annahme, dass sich auch in HPC-MTP_100@AuNP Kompositen eine „hairy“ Struktur für einzeln stabilisierte AuNP ausbildete, sollte eine längere Polymerkette auch zu einem größeren hydrodynamischen Radius führen. Die hier erhaltenen Ergebnisse der HPC-MTP_100@AuNP Komposite bestätigten somit die Modellvorstellung einer „hairy“ Struktur anstelle einer „wrapped“ Struktur bei einzeln stabilisiert vorliegenden AuNP.

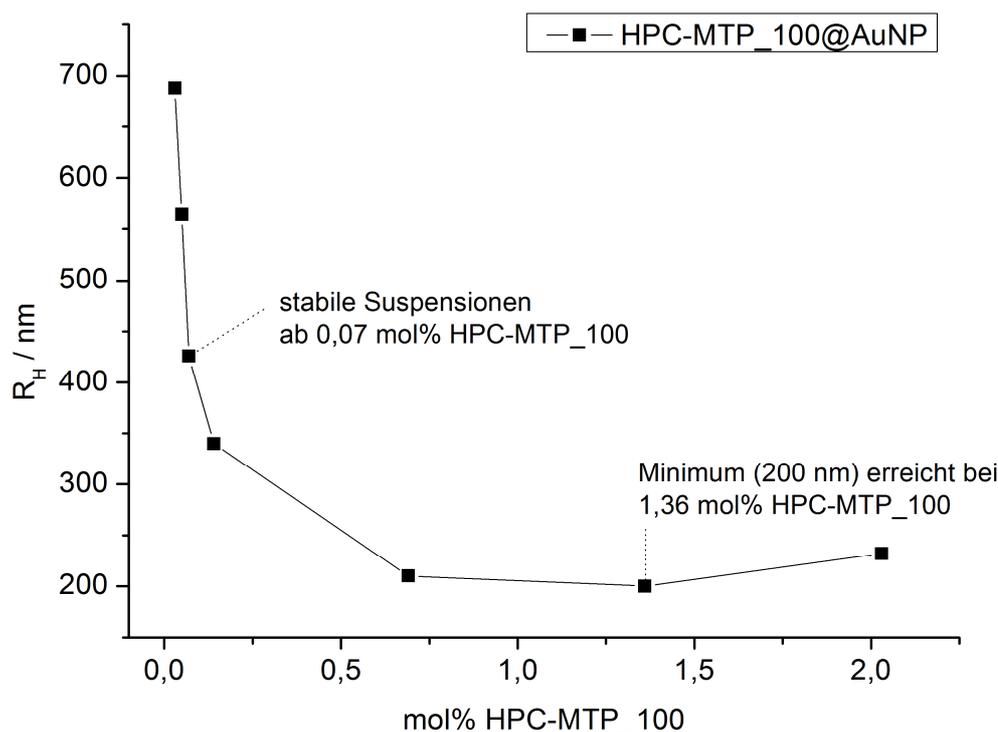
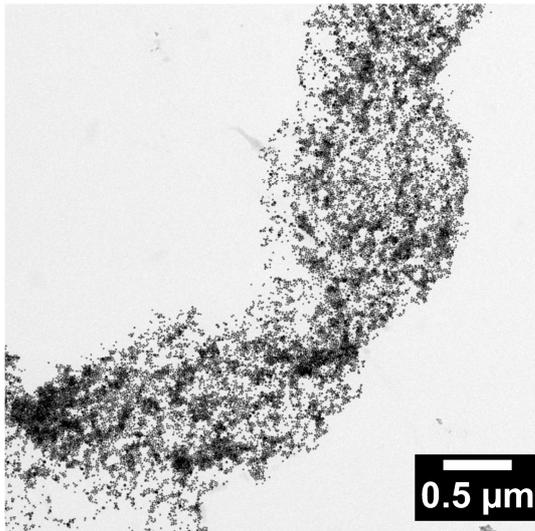


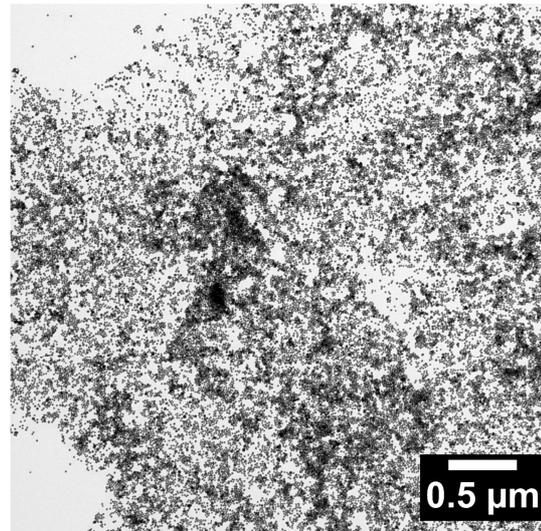
Abbildung 102: Veränderung des hydrodynamischen Radius mit zunehmender Konzentration von HPC-MTP_100 im HPC-MTP_100@AuNP Komposit.

Die hergestellten HPC-MTP_100@AuNP Komposite wurden auch mit TEM analysiert (siehe Abbildung 103). Die erhaltenen TEM Aufnahmen bestätigten die Ausbildung von Clusterstrukturen bei Nanokompositen mit 0,03 bis 0,14 mol% HPC-MTP_100 und die Bildung von hauptsächlich einzeln stabilisiert vorliegenden AuNP bei $\geq 1,36$ mol% HPC-MTP_100. Die TEM Aufnahmen eines Nanokomposits mit 0,69 mol% HPC-MTP_100 zeigten einen Übergangszustand von kleinen AuNP-Clusterstrukturen zu einzeln stabilisierten AuNP.

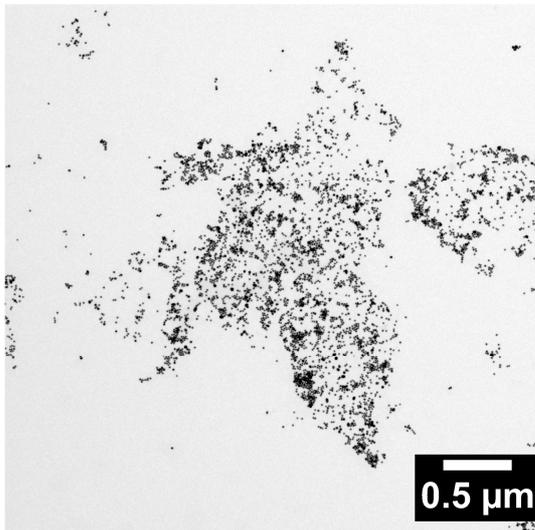
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse der HPC-MTP_100@AuNP Komposite sehr gut mit denen der HPC-MTP_80@AuNP Komposite übereinstimmen und die in Kapitel 4.4.4 aufgeführten Aussagen bzgl. der Struktur in Lösung bestätigen.



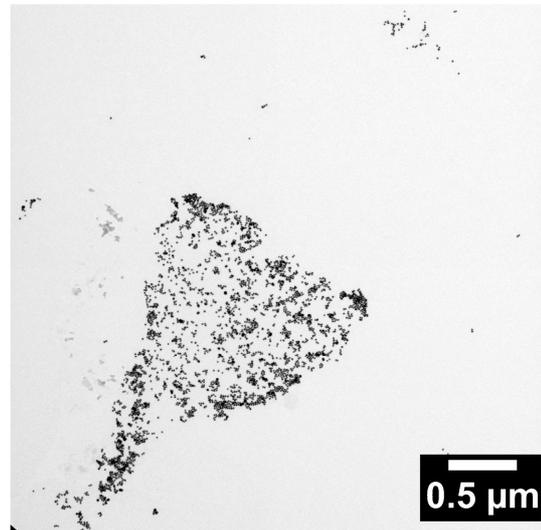
0,03 mol% HPC-MTP_100



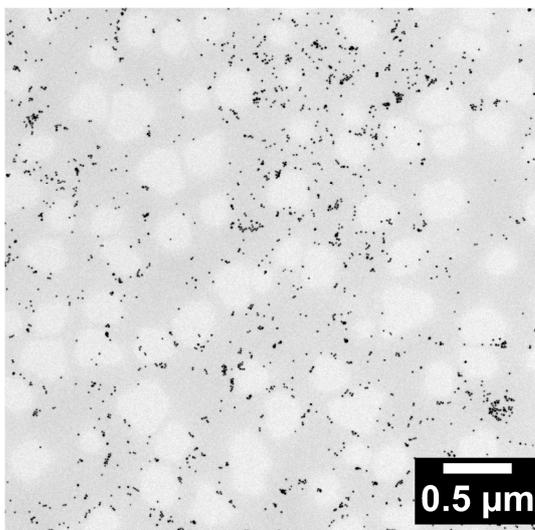
0,05 mol% HPC-MTP_100



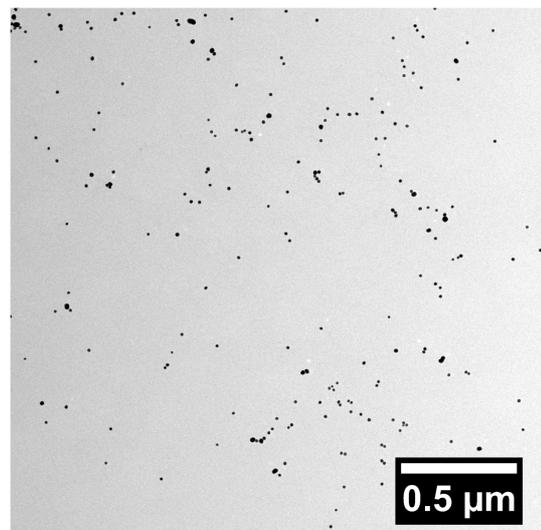
0,07 mol% HPC-MTP_100



0,14 mol% HPC-MTP_100



0,69 mol% HPC-MTP_100



1,36 mol% HPC-MTP_100

Abbildung 103: TEM Aufnahmen der hergestellten HPC-MTP_100@AuNP Komposite. Probe mit 2,03 mol% HPC-MTP_100 zeigte ebenfalls nur einzeln stabilisierte Nanopartikel, auf eine Darstellung wurde hier verzichtet.

4.5 Vorversuche für zukünftige Forschungsarbeiten

In diesem Kapitel wird auf bereits durchgeführte Experimente eingegangen, welche als Grundlage für neue Forschungsarbeiten dienen könnten.

4.5.1 In-situ Synthese von HPC-MTP@AuNP

Mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen HPC-MTP (bei der ein Kettenabbau vorlag) wurde eine in-situ Funktionalisierung von AuNP in Gegenwart von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel durchgeführt. Bei einem bestimmten HPC-MTP/Goldsäure/ NaBH_4 -Konzentrationsverhältnis waren anstelle der üblichen sphärischen AuNP auch Nanodrähte bzw. Nanowürmer zugänglich (siehe Abbildung 104). Eine genauere Analyse dieses Systems erfolgte nicht, da bei dem verwendeten Ligand zuvor Kettenabbau während der Synthese aufgetreten war. Zukünftig könnten in-situ Funktionalisierungen mit HPC-MTP_100 und HPC-MTP_80 unter den gleichen Bedingungen erfolgen. Interessant wäre es vor allem zu klären, ob es sich bei den Nanowürmern eventuell um goldüberzogene Polymerketten handelte. Durch die drei vorhandenen Ankergruppen pro Repetiereinheit in HPC-MTP und die damit eventuell verbundene Aggregation von kleineren AuNP auf der Polymerkettenoberfläche zu einem Goldfilm wäre diese Überlegung durchaus realistisch. Die gemessene Länge einzeln stabilisierter Nanowürmer von ca. 50 nm unterstützt diese Vermutung zusätzlich, da ein HPC-MTP Produkt verwendet wurde, das einen Kettenabbau aufwies; somit sollte eine kleinere Kettenlänge als die in Kapitel 4.4.4.1 berechneten ~ 90 nm vorliegen. Die Stabilisierung der Nanowürmer erfolgte vermutlich durch andere Polymerketten.

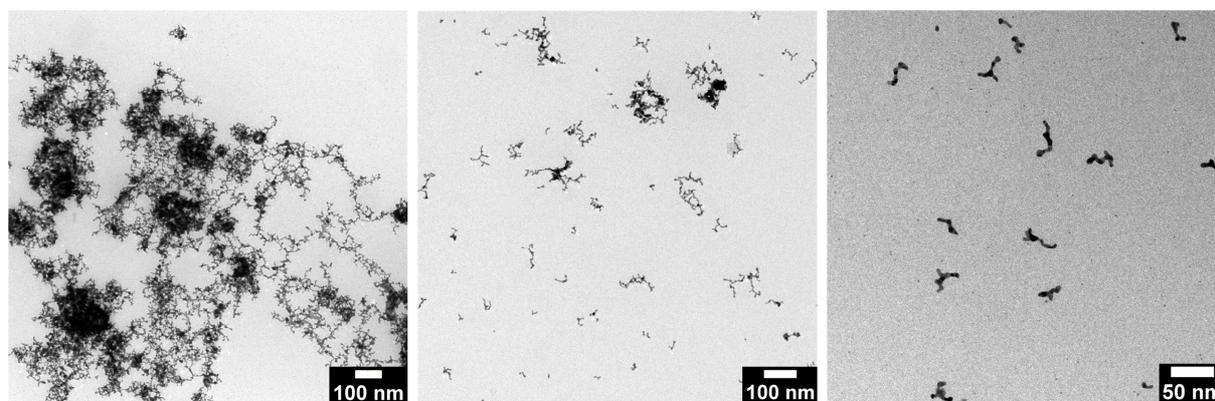


Abbildung 104: TEM Aufnahmen von in-situ hergestellten HPC-MTP-Au-Nanowürmer. Neben einzelnen Nanowürmer (rechte Aufnahme) liegen auch wurmartigen Clusterstrukturen mit einem Durchmesser von bis zu $1,6\ \mu\text{m}$ vor (linke Aufnahme). Proben: PO130301_HPC-MTP@AuNP (links) und PO130107_HPC-MTP@AuNP (Mitte und rechts).

4.5.2 Elekterspinnen von HPC-BUA

Mit Hilfe von der im Kapitel 4.1.1.2 hergestellten HPC-BUA wurden erste Elektrospinnversuche unternommen. Das Verspinnen des reinen Cellulosederivates war aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur (-60 °C) nicht möglich, da die erhaltenen Fasern nach dem Spinnprozess nicht formstabil waren (Filmbildung). Mit Hilfe von Polyethylenoxid (PEO) konnten jedoch „Core-Shell“-Fasern (durch koaxiales Elekterspinnen) und Blend-Fasern (durch normales Elekterspinnen einer PEO/HPC-BUA-Mischung) hergestellt werden.

Die erfolgreiche Herstellung von Core-Shell-Fasern durch koaxiales Elekterspinnen wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie bestätigt. Beim Einlegen der in Abbildung 105 (links) sichtbaren Fasermatte in Wasser löste sich die PEO-Schale auf und der übriggebliebene, nicht formstabile HPC-BUA-Kern bildete Filme aus (Abbildung 105, rechts). Abbildung 106 zeigt REM Aufnahmen von Faserbruchstellen. In der linken Abbildung ist deutlich eine relativ formstabile PEO-Schale mit einem „flüssigen“ HPC-BUA-Kern zu erkennen, die Bruchstelle in der rechten Abbildung wies dagegen keinen Kern auf; dieser war vermutlich aufgrund der senkrechten Stellung der Faser zurückgeflossen.

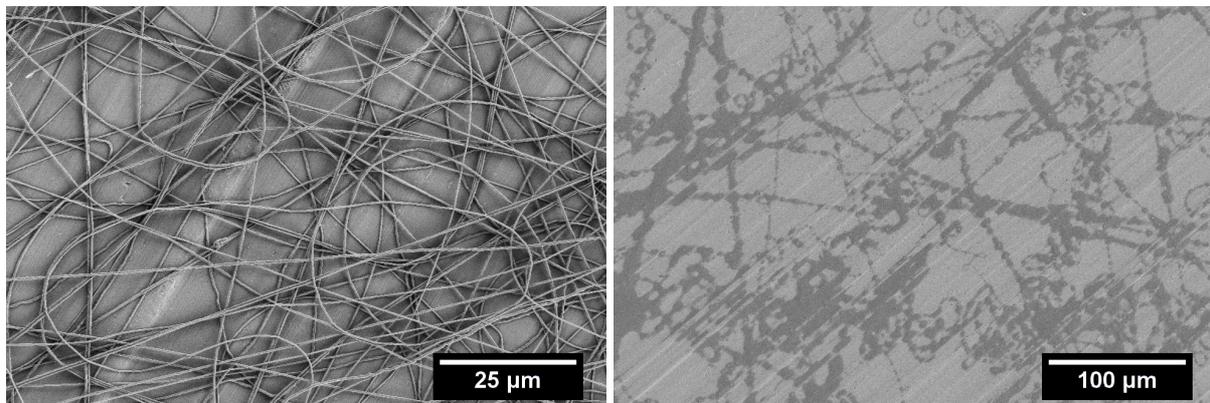


Abbildung 105: REM Aufnahme von PEO_HPC-BUA Core-Shell-Fasern (Probe: PO140410-31) mit einem Faserdurchmesser von $322\pm 113\text{ nm}$ (links) und des Rückstands nach dem Waschen mit H_2O (nur HPC-BUA, rechts).

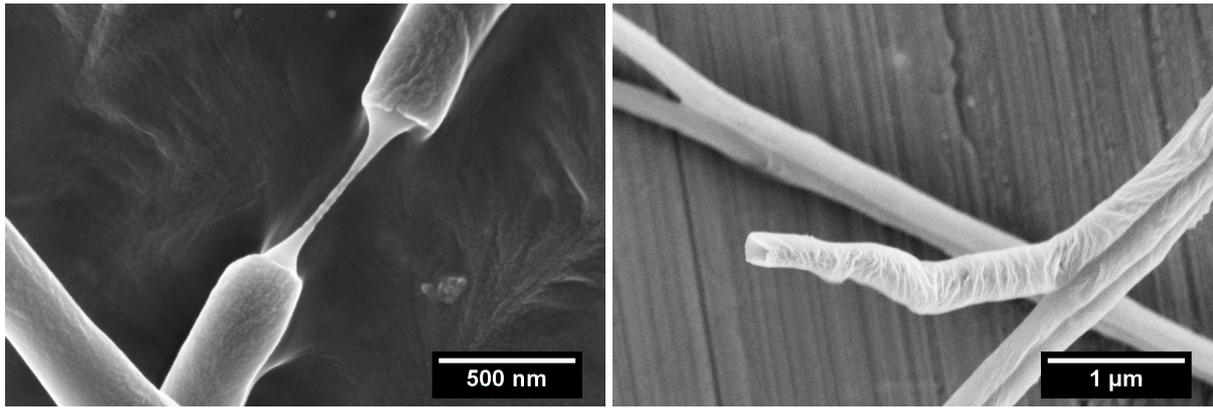


Abbildung 106: REM Aufnahmen von PEO_HPC-BUA Core-Shell-Faserbruchstellen (\varnothing -Kern = 190 ± 13 nm; Probe: PO140410-31).

Beim Elektrosponnen des PEO/HPC-BUA-Blends konnte in Abhängigkeit des Spinnlösungsmittels der Faserdurchmesser variiert werden (siehe Abbildung 107 und Abbildung 108). Diese Variation resultierte aus einer Leitfähigkeitserhöhung des Spinnlösungsmittels, welche durch die Zugabe von DMF zu reinem Chloroform ausgelöst wurde. Die Blend-Fasern wiesen eine raue Oberflächenstruktur auf und waren sehr dehnfähig. Zugdehnungsmessungen der erhaltenen Fasermatten lieferten allerdings aufgrund der Luftempfindlichkeit von PEO keine verlässlichen Ergebnisse.

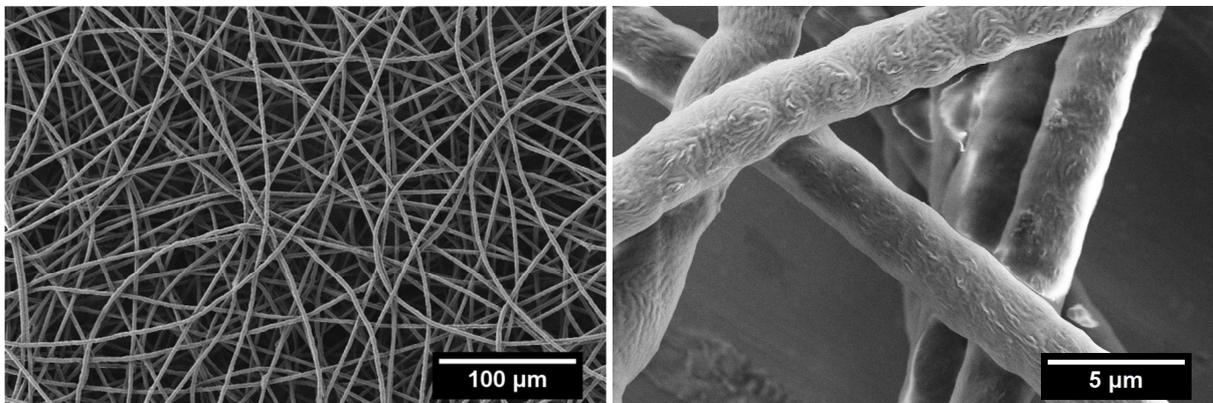


Abbildung 107: REM Aufnahmen von PEO/HPC-BUA Blend-Fasern (Probe: PO140505-33). Übersichtsaufnahme (**links**) und Detailaufnahme mit rauer Oberflächenstruktur (**rechts**). Der Faserdurchmesser betrug $2,9 \pm 0,4$ μ m. Beim Spinnprozess wurde reines Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

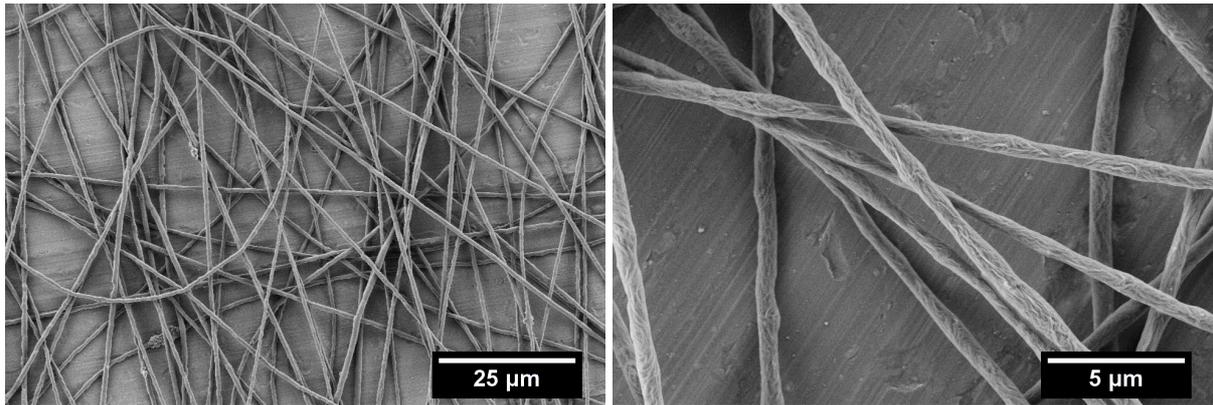


Abbildung 108: REM Aufnahmen von PEO/HPC-BUA Blend-Fasern (Probe: PO140506-36). Übersichtsaufnahme (**links**) und Detailaufnahme mit rauer Oberflächenstruktur (**rechts**). Der Faserdurchmesser betrug 816 ± 180 nm. Beim Spinnprozess wurde eine 1:1 Mischung aus DMF und Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

Die hier erhaltenen Ergebnisse könnten als Grundlage für Elektrospleinversuche mit HPC-MTP_80 bzw. HPC-MTP_100 dienen. Auch hier wird vermutlich, aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur (-32 °C), kein Versplein des reinen Cellulosederivates möglich sein. Um die Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften von HPC-MTP Core-Shell-Fasern ermöglichen zu können, sollte als Schalenpolymer ein amorphes, transparentes Polymer mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb der T_i von HPC-MTP (≥ 170 °C) gewählt werden.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurden die Strukturen von Nanokompositen, bestehend aus zwei chemisch verknüpften supramolekular strukturierten Verbindungen am Beispiel eines neuen funktionalen cholesterischen LC Cellulosederivats und AuNP analysiert. Durch unterschiedliche Nanokompositzusammensetzungen konnten die ausgebildeten bi-supramolekularen Strukturen sowie die Produkteigenschaften variiert werden.

Für eine chemische Verknüpfung von Cellulose an AuNP-Oberflächen werden nach dem HSAB Konzept weiche Basen als Ankergruppe benötigt. Orientierende Syntheseveruche zur Herstellung von Thiol, Pyridin oder Azid funktionalisierten Cellulosederivaten führten jedoch zu unbrauchbaren Produkten. Ein lösliches, nicht quervernetztes, Thioether funktionalisiertes Cellulosederivat konnte jedoch erfolgreich über eine vollständige Veresterung aller Hydroxygruppen von Hydroxypropylcellulose (HPC) mit 3-Methylthiopropionylchlorid synthetisiert werden. Für eine vollständige Veresterung waren langen Reaktionszeiten (24 Std.) erforderlich, die allerdings anfangs zu einem Kettenabbau infolge einer HCl_{aq} -Etherspaltung führten. Durch die Verwendung von trockenem DMAc als Lösungsmittel konnte auch dieses Problem gelöst werden. Es wurden zwei HPC-Ester Derivate mit unterschiedlichem M_w hergestellt: HPC-MTP_100 (mit HPC $M_w = 100000$) und HPC-MTP_80 (mit HPC $M_w = 80000$). Beide Verbindungen waren vollständig verestert und zeigten eine gute Löslichkeit in Aceton, THF, Chloroform, Dioxan, DMF und Triglyme. Außerdem wiesen sie eine thermotrope LC Phase im Bereich von ungefähr -33 bis 165 °C auf. Die irisierende Eigenschaft der zwei Produkte bei Raumtemperatur sowie UV/Vis Spektren bestätigten für beide Produkte eine cholesterische LC Phase mit einem Pitch im Bereich des sichtbaren Lichts. Aufgrund der langsamen Kinetik der HPC-MTP Verbindungen dauerte die Ausbildung des cholesterischen Pitches von $P = 532$ nm für HPC-MTP_80 bei Raumtemperatur zwei Wochen, für HPC-MTP_100 lag selbst nach 18 Wochen kein endgültiger Pitch-Wert vor. Mittels Tempern von HPC-MTP_80 bei verschiedenen Temperaturen und anschließender Aufnahme von UV/Vis Spektren konnte gezeigt werden, dass ein cholesterisch-nematischer Phasenübergang bei ca. 90 - 100 °C erfolgte. Zusätzlich konnte die Ausbildung einer lyotropen LC Phase in Triglyme bei Raumtemperatur ab einer Konzentration von > 50 wt% beobachtet werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Forschungsarbeit wurden erfolgreich relativ monodisperse Citrat-stabilisierte AuNP mit den neu hergestellten HPC-MTP Verbindungen über einen Ligandenaustausch in einem zwei Phasensystem (Wasser / Chloroform) funktionalisiert. Die

Variierung des Konzentrationsverhältnisses der beiden eingesetzten Komponenten zueinander führte in den hergestellten Nanokompositen zu unterschiedlichen bi-supramolekularen Strukturen und Eigenschaften. Die Charakterisierung der hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Komposite erfolgte sowohl als Suspension in Chloroform als auch im trockenen, lösungsmittelfreien Zustand. Es konnte gezeigt werden, dass unterhalb von 0,34 mol% HPC-MTP_80 bzw. bei mehr als 99,66 mol% Goldatomen instabile Nanopartikelsuspensionen vorlagen. In diesem Bereich dominierte die Aggregation der AuNP die Strukturbildung. Eine Erhöhung der HPC-MTP_80 Konzentration führte zu stabilen Nanopartikelsuspensionen in Chloroform. Der Bereich von 0,34 – 0,86 mol% HPC-MTP_80 stellte einen Übergangszustand mit AuNP-Clusterstrukturen dar. Im lösungsmittelfreien Zustand konnte eine flüssigkristalline Phase mit einer Anordnung der AuNP in Reihen beobachtet werden. Ab einer kritischen Konzentration von 1,7 mol% HPC-MTP_80 lagen einzelne HPC-MTP_80@AuNP vor mit einer LC Phase im lösungsmittelfreien Zustand. Das Minimum des R_H und theoretische Berechnungen wiesen deutlich auf eine „hairy“ Struktur für einzeln stabilisierte HPC-MTP_80@AuNP hin, bei der maximal eine Repetiereinheit pro Polymerkette an die AuNP-Oberfläche anbindet. Eine weitere Steigerung der HPC-MTP_80 Konzentration führte im lösungsmittelfreien Zustand zu einer zunehmenden Einlagerung einzelner HPC-MTP_80@AuNP in die flüssigkristalline Polymermatrix aus freiem HPC-MTP_80. Interessant dabei war, dass selbst bei Nanokompositen mit sehr kleiner AuNP Konzentration die Ausbildung eines cholesterischen Pitches im sichtbaren Bereich und damit die irisierende Eigenschaft unterbunden wurde. Die Ursache hierfür liegt vermutlich an dem sehr großen Durchmesser der einzeln vorliegenden HPC-MTP_80@AuNP (~ 300 nm), welcher ca. der Hälfte des cholesterischen Pitches des reinen Liganden entspricht. Ausgehend von diesen Ergebnissen wäre eine potentielle Anwendung von HPC-MTP_80 als AuNP-Sensor durchaus denkbar. Die HPC-MTP_100@AuNP Komposite wurden aufgrund der langsamen Kinetik von HPC-MTP_100 nur als Suspension in Chloroform analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit denen der HPC-MTP_80@AuNP Komposite überein, jedoch waren die kritischen Konzentrationswerte für die jeweiligen Strukturen aufgrund der längeren Polymerketten zu kleineren HPC-MTP-Werten verschoben.

Im finalen Teil der vorliegenden Arbeit wurden bereits erste Vorversuche für zukünftige Forschungsarbeiten präsentiert. Es konnte gezeigt werden, dass HPC-MTP auch in-situ AuNP funktionalisiert. Dadurch waren unter anderem wurmartige Nanostrukturen zugänglich. Außerdem wurden durch erste Elektrospinnversuche Core-Shell-Fasern mit einem HPC-Ester als Kern sowie sehr flexible (HPC-Ester / PEO)-Blend-Fasern hergestellt.

6. Summary

In this thesis the structural competition in nanocomposites consisting of two chemically linked materials, each forming themselves supramolecular structures is exemplarily reported for a new functional cholesteric LC cellulose derivative and AuNP. By changing the composition of the nanocomposites different “bi-supramolecular” structures and material properties could be obtained.

According to the HSAB concept soft basic anchor groups are essential for the chemical linkage of cellulose to an AuNP surface. Preliminary experiments to synthesize thiol, pyridine or azide functionalized cellulose derivatives resulted in products, which were not usable for further reactions due to crosslinking. However, a soluble, non-cross-linked, thioether functionalized cellulose derivative could be successfully synthesized by a complete esterification of all hydroxyl groups of hydroxypropyl cellulose (HPC) with 3-methylthiopropionyl chloride. Long reaction times (24 h) were essential for a complete esterification, which initially caused chain degradation by HCl_{aq} ether cleavage. However, this could be avoided by the use of dried DMAc as solvent. Finally two HPC ester derivatives with different M_w namely HPC-MTP_100 (using HPC $M_w = 100000$) and HPC-MTP_80 (using HPC $M_w = 80000$) were successfully synthesized. Both products were completely esterified and well soluble in acetone, THF, chloroform, dioxane, DMF and triglyme. In addition, they both showed a liquid crystalline phase from approx. -33 to 165 °C. The iridescent character of both products at room temperature as well as the UV/Vis spectra confirmed a cholesteric LC phase with a pitch in the range of visible light. Due to the slow kinetics of HPC-MTP compounds the formation time of the final cholesteric pitch of HPC-MTP_80 ($P = 532$ nm) lasted at room temperature two weeks, for HPC-MTP_100 no final pitch could be detected even after 18 weeks. Annealing of HPC-MTP_80 at different temperatures resulted in an increasing pitch with increasing temperature until it became infinite above ~ 90 °C. This result indicated a cholesteric-nematic phase transition, since the sample was still birefringent until ~ 160 °C. In addition, the formation of lyotropic LC phases was observed in triglyme at room temperature above a critical concentration of 50 wt%.

The newly synthesized HPC ester derivatives were subsequently used for the successful functionalization of nearly monodisperse citrate stabilized AuNP via a ligand exchange reaction in a two phase system (water / chloroform). The variation of the molar ratio of both starting materials resulted in nanocomposites with different “bi-supramolecular” structures and properties. HPC-MTP_80@AuNP composites were characterized as suspensions in

chloroform as well as in the solvent-free, dried state. Instable nanocomposite suspensions were formed below 0.34 mol% HPC-MTP₈₀ or accordingly 99.6 mol% Au Atoms. In this mol% range the agglomeration / aggregation tendency of AuNP was dominating the formation of new structures. Higher concentrations of HPC-MTP₈₀ resulted in stable AuNP suspensions in chloroform. The range of 0.34 mol% to 0.86 mol% HPC-MTP₈₀ represented a transition range with AuNP clusters. In the solvent free, dried state a liquid crystalline phase with HPC-MTP₈₀@AuNP arranged in rows could be observed. From 1.7 mol% HPC-MTP₈₀ onwards single stabilized HPC-MTP@AuNP existed, exhibiting a LC phase in the solvent-free state. The minimum of the hydrodynamic radius and theoretical calculations implied a hairy structure instead of the expected wrapped structure for single stabilized HPC-MTP₈₀@AuNP, where in average only one repeating unit per HPC-MTP₈₀ chain is attached to the AuNP surface. A further increase of the concentration of HPC-MTP₈₀ resulted in single stabilized HPC-MTP₈₀@AuNP, which were more and more embedded in the LC polymer matrix of free HPC-MTP₈₀. Interestingly, even very small amounts of single stabilized HPC-MTP₈₀@AuNP in the nanocomposites suppressed the formation of a cholesteric pitch in the range of visible light as well as the iridescent character of the nanocomposites. The reason could be the huge diameter of a single stabilized HPC-MTP₈₀@AuNP (~ 300 nm), which is close to the cholesteric pitch height ($P = 532$ nm) of pure HPC-MTP₈₀. Based on these results a possible application of HPC-MTP₈₀ could be an AuNP sensor. HPC-MTP₁₀₀@AuNP composites were only characterized as suspensions in chloroform, since the kinetic for the pitch formation of HPC-MTP₁₀₀ was extremely slow. The results are in well agreement with those of HPC-MTP₈₀@AuNP composites. However, as a consequence of longer polymer chains in HPC-MTP₁₀₀ the critical concentration values for the respective structures were shifted to smaller HPC-MTP mol% values.

Finally, preliminary experiments for prospective research activities have been presented in this thesis, like e.g. the in-situ functionalization of AuNP with HPC-MTP, which allowed the access to interesting nanowire structures. In addition first electrospinning experiments resulted in core-shell fibers, based on an HPC ester derivative as core and PEO as shell. Furthermore very flexible (HPC ester derivative / PEO) blend fibers were also successfully electrospun.

7. Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse über die neuartigen HPC-MTP@AuNP Komposite könnten als Grundlage für die Herstellung weiterer neuer Nanokomposite, bestehend aus chemisch verknüpften cholesterischen Hauptketten-LCP und Metallnanopartikeln mit maßgeschneiderten (optischen) Eigenschaften, dienen. An erster Stelle sei dabei an HPC-MTP_80@AuNP Komposite gedacht, welche sich in der Größe der verwendeten AuNP unterscheiden. Die anschließende Charakterisierung könnte klären, welchen Einfluss die Nanopartikelgröße im Komposit auf die Produkteigenschaften hat. Hier wäre es interessant zu erfahren, ob eine Pitch-Ausbildung in Nanokompositen mit einer hohen Konzentration von sehr kleinen AuNP im sichtbaren Bereich möglich ist und welchen Einfluss sehr große AuNP auf die LC Eigenschaft des gebildeten Nanokomposits haben bzw. ob bei Nanokompositen mit großen AuNP die doppelbrechende Eigenschaft unterbunden wird. Gerade im Hinblick auf die bereits in der Zusammenfassung angesprochene potentielle Anwendung von HPC-MTP_80 als biobasierender Nanopartikelsensor ist dies sehr interessant. In diesem Zusammenhang könnte auch die Frage geklärt werden, ob eventuell neben der reinen Detektion von Nanopartikeln auch Aussagen über die Nanopartikelgröße durch die Charakterisierung der optischen Eigenschaften möglich sind.

Im Einklang mit dem HSAB Konzept sollte HPC-MTP über die funktionellen Thioether-Ankergruppen auch andere Metallnanopartikel wie z.B. Silber-, Palladium-, oder auch Cadmium- bzw. halbleitende CdSe-Nanopartikel stabilisieren können. HPC-MTP könnte somit die Herstellung einer Reihe an neuartigen Nanokompositen mit weiteren ganz besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglichen.

Außerdem wäre es interessant zu erfahren, welchen Einfluss eine Vergrößerung der Spacerlänge (Abstand zwischen mesogener Cellulose-Hauptkette und Ankergruppe) im Liganden auf die Struktur und gerade auch auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nanokomposite hat. Eventuell führt gerade dies auch im Hinblick auf die sicherlich zunehmende Flexibilität der Polymerkette zu neuen bi-supramolekularen Strukturen. In diesem Zusammenhang sollte auch geklärt werden, ab welcher kritischen Spacerlänge die LC Eigenschaften verschwinden.

Des Weiteren könnten die bereits erfolgte in-situ Funktionalisierung von AuNP mit HPC-MTP ausführlicher untersucht werden. Eine gründliche Charakterisierung der wurmartigen Nanostrukturen könnte klären, ob in diesem Fall eventuell Au beschichtete

HPC-MTP Polymerketten vorliegen. Durch die Detektion des hydrodynamischen Radius mittels DLS-Messungen und anschließendem Vergleich der durch TEM Aufnahmen ermittelten Nanowurmgröße wären Rückschlüsse auf die Art und Weise der Stabilisierung dieser Nanokomposite möglich. Liegen Au beschichtete Polymerketten vor, wären durch Elektrosinnen eventuell stabile Au-Nanofasern zugänglich.

Generell bietet sich Elektrosinnen von den bereits hergestellten HPC-MTP₈₀@AuNP Kompositen sowie des reinen HPC-MTP₈₀ Liganden an, um Nanofasern mit ganz speziellen (optischen) Eigenschaften zu erhalten. Ein reines Versinnen wird vermutlich in beiden Fällen aufgrund des Fließverhaltens bei Raumtemperatur von HPC-MTP₈₀ nicht möglich sein, wie am Beispiel eines anderen HPC-Esters (HPC-BUA) bereits gezeigt wurde. Koaxiales Versinnen mit einem amorphen, transparenten Schalenpolymer, welches eine Glasübergangstemperatur oberhalb der isotropen Schmelztemperatur von HPC-MTP₈₀ besitzt ($T_g > 170$ °C), könnte zu einzigartigen flüssigkristallinen Core-Shell-Fasern führen. Vor allem ist es spannend zu erfahren, ob der Spinnprozess die cholesterische Phase von reinem HPC-MTP₈₀ beeinflusst. Durch Variierung des Kerndurchmessers (kleinere und größere Durchmesser als der Pitch P von HPC-MTP₈₀ sollten getestet werden) und anschließender Bestimmung eines möglichen Pitches wären Aussagen über die Anordnung der mesogenen Polymerketten in der Faser (parallel oder senkrecht zur Faserlängsseite) möglich. Nicht nur koaxiales Elektrosinnen könnte neue einzigartige Fasern hervorbringen, auch die bereits erfolgten Elektrosinnversuch mit HPC-Ester-Blendsystemen deuten großes Potential zur Herstellung von sehr elastischen Nanofasern an.

Ein weiteres zukünftiges Forschungsgebiet könnte die Funktionalisierung von Goldnanostäbchen bzw. allgemein Metallnanostäbchen mit HPC-MTP₈₀ darstellen. Die Formanisotropie der Stäbchen erleichtert es, geordnete Strukturen mit Hilfe von Elektronenmikroskopie zu erkennen, erschwert jedoch aufgrund einer zweiten Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich die Bestimmung des Pitches mit UV/Vis-Spektroskopie. Bezugnehmend auf den vorherigen Absatz, wären auch Core-Shell-Fasern mit diesen Nanokompositen als Kern durchaus interessant. Schließlich lässt die Formanisotropie der Stäbchen eine schnellere Analyse einer möglichen Vorzugsrichtung im Faserkern zu. Darüber hinaus wäre eventuell durch eine chemische Verknüpfung von Goldnanostäbchen mit HPC-MTP₈₀ und der daraus möglichen resultierenden Ausrichtung der einzelnen Stäbchen ein temperatursensitiver, bio-basierender Polarisator zugänglich.

8. Experimenteller Teil

8.1 Messgeräte für die Charakterisierung

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte mit einem Digilab Excalibur FTS-3000 mit einer Pike Miracle ATR Einheit (ZnSe Kristall) und der Software WinIRPro 3.2. Für jedes Spektrum wurden jeweils 16 Scans gemittelt. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Alle ^1H -NMR sowie ^{13}C -NMR Spektren wurden mit einem Bruker AMX-300 Spektrometer bei 300 MHz (^1H -NMR) bzw. 75 MHz (^{13}C -NMR) und bei 19 °C mit deuterierten Lösungsmitteln der Firma Deutero aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software „MestReNova 6“. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsbestimmung der synthetisierten Polymere erfolgte mit GPC. Hierbei wurden 30 cm SDV-Gel Säulen (Partikelgröße: 5 mm, Porengröße: 10^5 , 10^4 , 10^3 und 10^2 Å), ein Brechungsindexdetektor ($\lambda = 254$ nm) und THF (rate 1 ml/min) als Laufmittel verwendet. Die Kalibrierung der GPC erfolgte mit Polystyrol Standards. Das Molekulargewicht wurde anhand der erhaltenen Elugramme mit der Software PSS WinGPC Unity, Build 1321 bestimmt und die Elugramme zur besseren Übersicht noch einmal mit OriginPro V. 8.0951 geplottet.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für die thermogravimetrische Analysen wurde eine NETZSCH TG 209 F1 Libra verwendet. Zuerst erfolgte die Einwaage der reinen Polymerproben (ohne Nanopartikel) in einem Korund-Tiegel (ca. 7 mg) und anschließend die Pyrolyse bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre. Für die Nanokomposite wurden Al-Tiegel verwendet (Probenmenge ca. 4 mg) und ein Heizprogramm bis 600 °C mit 10 °C/min gewählt. Die Auswertung der Abbaukurven erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus - Thermal Analysis - Version 6.1.0. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Abbaukurven noch einmal mit OriginPro V. 8.0951 geplottet.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten mit einem Mettler Toledo DSC 821c unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heiz- / Kühlrate von 10 °C/min., wobei ca. 3-7 mg Probe in Al-Tiegel eingewogen wurden. Die Auswertung der DSC Messungen erfolgte zunächst mit der Mettler STARe Software Version 9.2. Zur besseren Veranschaulichung wurden die DSC Kurven noch einmal mit OriginPro V. 8.0951 geplottet.

UV/Vis-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit dargestellten UV/Vis-Spektren wurden mit einem JASCO V-670 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen von Lösungen (wässrig oder in Chloroform) erfolgten in einem Messbereich von 200-800 nm in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 10 mm bei Raumtemperatur (25 °C). Die AuNP-Konzentration der Suspensionen betrug dabei $\leq 0,2$ mmol/l. Filmmessungen (Pitch-Analysen) erfolgten an 0,5 mm dicken Probenfilmen in einem Bereich von 200-1200 nm bei unterschiedlichen Temperaturen. Eine konstante Filmdicke von 0,5 mm wurde bei der Probenpräparation durch eine entsprechende PTFE-Folie als Abstandshalter zwischen zwei Glasobjektträgern gewährleistet (siehe Abbildung 69). Die hier gezeigten UV/Vis-Spektren wurden mit OriginPro V. 8.0951 geplottet.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der hydrodynamischen Radien der mit HPC-MTP funktionalisierten AuNP erfolgte in chloroformischer Suspensionen mit einem DLS-System, bestehend aus einem ALV Korrelatorsystem mit einem ALV-SP 125 Kompaktgoniometer, einem ALV 5000/E Kreuzkorrelator und einem He-Ne Laser ($\lambda = 623,8$ nm). Die Messungen wurden bei 20 °C (Temperierbad) durchgeführt und die Auswertung der Korrelationsfunktionen erfolgte mit der ALV Correlator-Software Version 3.0. Dabei wurde für die Auswertung der Korrelationsfunktionen ein „DLS-Exponential ($g_2(t)$)“ Fit verwendet. Die DLS-Messungen der Nanopartikelsuspensionen erfolgte bei einer Au-Konzentration von ungefähr 0,2 mmol/l.

Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung der Proben hinsichtlich einer vorhandenen Doppelbrechung diente ein inverses Nikon Diaphot 300 Polarisationsmikroskop. Für die temperaturabhängige Betrachtung wurde eine Mettler Toledo FP82HT Hot Stage mit einem Mettler Toledo FP90 Thermal Central Processor benutzt. Als Software wurde Nikon ACT-1 Version 2.12 verwendet.

Röntgenstreuung WAXS und SAXS

Die in dieser Arbeit gezeigten Diffraktogramme wurden mit einem „Double Genesha AIR“ (SAXSLAB, Dänemark) Kleinwinkel-Röntgensystem gemessen. Eine Kupferanode (MicoMax 007HF, Regaku Corporation, Japan) diente dabei als Röntgenstrahlquelle ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem PILATUS 300K (Dectris) sensitiven Positionsdetektor. Zur Abdeckung des Streuvektorbereichs von 0.03 bis 10 nm^{-1} bei den SAXS-Messungen der Nanokomposite wurden verschiedene Detektorpositionen verwendet. Die zirkular gemittelten Daten wurden auf den einfallenden Strahl, die Probendicke und die Messzeit normiert.

Elementaranalyse

Ein HEKAtech Elementaranalysator EA 3000 (Auflösungsgrenze: 0,05 wt%) diente der Bestimmung des Schwefelgehaltes der hergestellten HPC-Thioester Derivaten.

Optische Emissionsspektrometrie mit ICP (ICP-OES)

Die Bestimmung von Kleinstmengen Kupfer in hergestellten HPC-Ester Derivaten erfolgte mit einem Varian, Vista-Pro Radial-Spektrometer im Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung (BayCEER).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Anfertigung von TEM Aufnahmen der hergestellten Nanopartikelproben erfolgte mit einem LEO 922 OMEGA Elektronenmikroskop bei 200 kV mit integrierter CCD Kamera. Die Probenpräparation geschah durch sogenanntes „drop-casting“ der Nanopartikelsuspension auf kohlenstoffbeschichtete Grids. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen wurde mit ImageJ (National Institute of Health, USA, Version 1.45s) durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. SEM)

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen erfolgten mit einem LEO 1530 (Gemini), der Software SmartSEM (Carl Zeiss SMT Ltd, Version 5.4.5.0) und einem SE2 Detektor. Der Arbeitsabstand betrug ca. 5,4 mm bei einer angelegten Spannung von 3 kV. Für die Auswertung der REM-Aufnahmen wurde ImageJ (National Institute of Health, USA, Version 1.45s) verwendet.

8.2 Verwendete Chemikalien

Die folgende Tabelle listet alle verwendeten Chemikalien inkl. der Angabe des Herstellers und der Reinheit auf. Die Angabe der Art und Weise, wie die Chemikalien bei den verschiedenen Synthesen eingesetzt wurden, erfolgt separat bei jeder Synthesevorschrift.

Tabelle 4: Auflistung aller verwendeten Chemikalien unter Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Substanz	Hersteller und Reinheit
Aceton	technisch
11-Bromundecansäure	Sigma Aldrich, 99%
Calciumchlorid	Sigma Aldrich, wasserfrei $\geq 93.0\%$
Calciumhydrid	Fluka, $\geq 95\%$
1,1-Carbonyldiimidazol	Sigma Aldrich, reagent-grade
Chloroform	VWR AnalaR NORMAPUR, $\geq 99\%$
Cyclohexan	technisch
Dichlormethan	Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$,
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Carl Roth, $\geq 99\%$
5% Dichlordimethylsilan in Heptan (Silanisierungslösung)	Fluka, $\sim 5\%$
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Fisher Chemical, $\geq 99,9\%$,
Essigsäure	Merck, 100%
Ethanol	technisch
Hünig-Base	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$,
Hydroxypropylcellulose	Sigma Aldrich, mittleres $M_w \sim 80000$ und 100000
Isonicotinsäure	Sigma Aldrich, 99%
Kaliumhydroxid	Carl Roth, $\geq 85\%$
Kupfersulfat	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$
Lithiumchlorid	Sigma Aldrich, 99,99%

Substanz	Hersteller und Reinheit
11-Mercaptoundecansäure	Sigma Aldrich, 95%
Methanol	technisch
4-Methoxytriphenylchlormethan	Sigma Aldrich, 97%
3-Methylthiopropionylchlorid	TCI Europe, > 98%
Natriumazid	Sigma Aldrich, ≥ 99,5%
Natriumborhydrid	Sigma Aldrich, ≥ 95%
Natriumdisulfit	Fluka, ≥ 95%
Natriumhydroxid	Sigma Aldrich, 98%
tri-Natriumcitrat-Dihydrat	Merck, ≥ 99%
Polyethylenoxid	Acros Organics, M _w = 90000
Polytetrafluorethylen-Folie	Polyplaste
Pyridin	Sigma Aldrich, ≥ 99%
Salpetersäure	Sigma Aldrich, ≥ 65%
Salzsäure	Grüssing, 37%
Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat	Alfa Aesar, 99,99%
Tetrahydrofuran	technisch
Thioharnstoff	Sigma Aldrich, ≥ 99%
Thionylchlorid	Carl Roth, ≥ 99,9%
Toluol	Carl Roth, ≥ 99%
Trifluoressigsäure	Alfa Aesar, 99%
Triglyme	Sigma Aldrich, 99%
Zinkpulver	Fluka, > 95%

8.3 Orientierende Syntheseveruche zur Funktionalisierung von Cellulose

8.3.1 Thiol-funktionalisierte Cellulose (HPC-MUA)

8.3.1.1 Synthese von HPC-MUA mit MUA-Cl

Synthese von MUA-Cl durch Chlorierung von 11-Mercaptoundecansäure (MUA)

Ansätze: PO111208_MUA-Cl, PO111220_MUA-Cl, PO120329_MUA-Cl

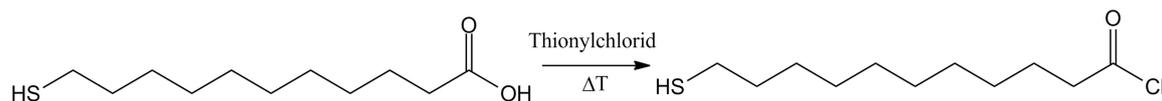


Abbildung 109: Reaktionsschema zur Synthese von MUA-Cl durch Chlorierung von MUA.

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 5 g (22,9 mmol) 11-Mercaptoundecansäure (MUA) in 25 ml trockenem Toluol vorgelegt und dreimal mit „Freeze-Pump-Thaw“ entgast. Anschließend erfolgte die Zugabe von 4,08 g (34,4 mmol) frisch destilliertem und durch „Freeze-Pump-Thaw“ entgastem Thionylchlorid im Argongegenstrom. Es wurde unter Rückfluss gekocht bis die Gasentwicklung aufhörte (ca. 2 Std.). Nach der Entfernung des Lösungsmittels sowie der Thionylchloridreste an der Schlenklinie im Hochvakuum erhielt man eine dunkel gelbe Lösung. Eine weitere destillative Aufreinigung erfolgt aufgrund des hohen Siedepunkts und der damit verbundenen möglichen Nebenreaktionen von MUA-Cl nicht. Aus diesem Grund wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Das Produkt wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2920 (s), 2850 (m), 1800 (vs), 1460 (w), 1400 (w), 1130 (w), 1030 – 814 (m, br), 721 (s), 679 (m), 571 (m).

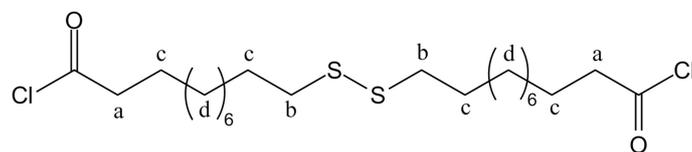


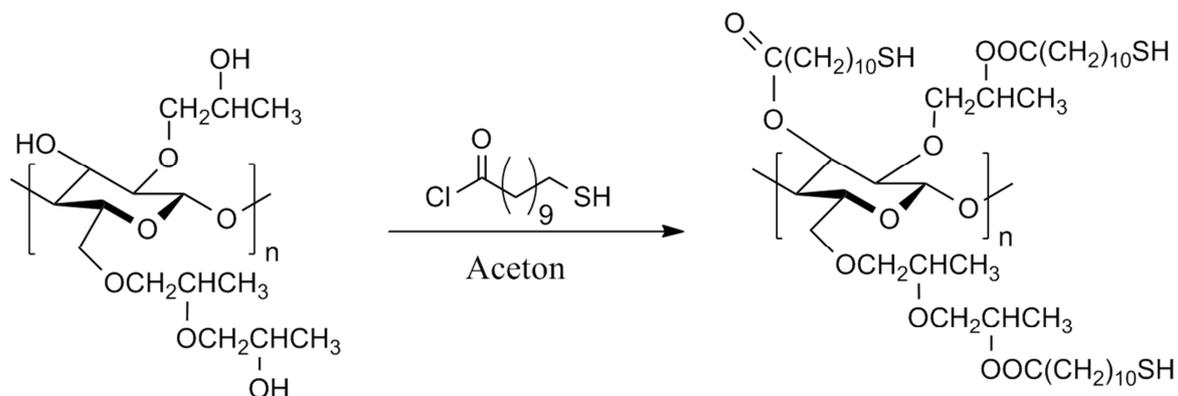
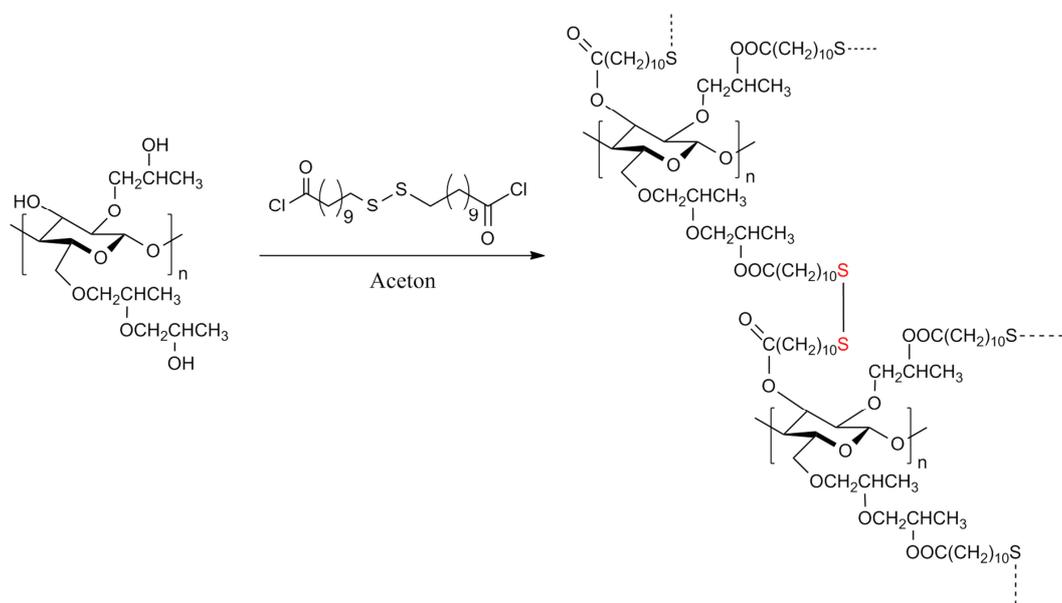
Abbildung 110: Struktur von Cl-MUA-MUA-Cl. Anstelle von MUA-Cl wurde das Disulfid hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 2,87 (4H, t, H_a), 2,66 (4H, t, H_b), 1,69 (8H, m, H_c), 1,28 (24H, m, H_d).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} (75 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 173,8 (R-COCl), 47,16 (C_a), 39,21 (C_b), 29,09 (C_d), 25,12 (C_c).

Veresterung von HPC mit MUA-Cl (eigentlich mit Cl-MUA-MUA-Cl, siehe vorher)

Ansatz: PO111212_HPC-MUA

**Abbildung 111:** Reaktionsschema zur gewollten Synthese von HPC-MUA in Aceton.**Abbildung 112:** Reaktionsschema der erfolgten Synthese von HPC-MUA-MUA-HPC in Aceton.

Zunächst wurde destilliertes Aceton über CaCl_2 5 Tage getrocknet, anschließend unter Argon erneut destilliert und das getrocknete Aceton unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenk Kolben über einem Molekularsieb (3 \AA) gelagert. Die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) wurde vor der Verwendung im Vakuum bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 7 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 15 ml getrocknetes Aceton und 0,92 g (6,13 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt und die HPC durch 24-stündiges Erhitzen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur vollständig gelöst. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Nach der Zugabe von 5,4 g (22,9 mmol bezogen auf die Carbonsäurechloridgruppen) des Disulfids von 11-Mercaptoundecansäurechlorid (dies

entsprach ca. einem 3,7-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) erfolgte 3,5 stündiges Kochen unter Rückfluss. Dabei fiel ein gelber gelartiger Feststoff aus, der sich zu einem Klumpen zusammenfügte. Bei der anschließenden Zugabe der Reaktionslösung in Wasser konnte keine Fällung beobachtet werden, da schon zuvor ein Feststoff ausgefallen war. Alle Versuche, den Feststoff zu lösen, scheiterten aufgrund der Kettenvernetzung. Eine weitere Aufreinigung (durch Dialyse oder Soxhlet-Extraktion) war daher nicht möglich. Das Produkt wurde mit IR-Spektroskopie kurz charakterisiert. Eine Ausbeutebestimmung des unreinen Produktes (siehe C=O Valenzschwingungsbanden eines Esters, einer Carbonsäure und eines Carbonsäurechlorids) erfolgte nicht.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2920 (vs), 2851 (s), 1814 (w), 1731 (s), 1700 (s), 1465-1412 (m, br), 1373 – 948 (s, br), 805 (m), 720 (m).

8.3.1.2 Synthese von HPC-MUA aus HPC-BUA mit Thioharnstoff

Synthese von BUA-Cl durch Chlorierung von 11-Bromundecansäure (BUA)

Ansätze: PO120110_BUA-Cl, PO120314_BUA-Cl

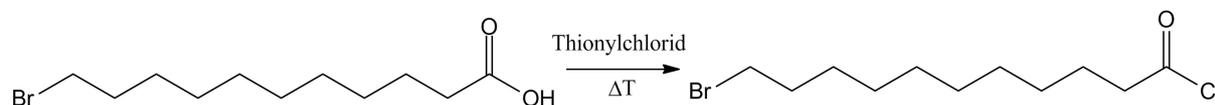


Abbildung 113: Reaktionsschema zur Synthese von BUA-Cl durch Chlorierung von BUA.

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 15 g (56,79 mmol) 11-Bromundecansäure (BUA) in 16,8 g (141,33 mmol) frisch destilliertem Thionylchlorid gelöst und unter Rückfluss gekocht, bis die Gasentwicklung aufhörte (ca. 3 Std.). Die anschließende Abtrennung des Lösungsmittels erfolgte mit Hilfe des Rotationsverdampfers. Spuren von überschüssigem Thionylchlorid wurden im Hochvakuum entfernt und es wurde eine leicht bräunlich / gelbe Lösung erhalten. Eine weitere destillative Aufreinigung erfolgte aufgrund des hohen Siedepunkts von BUA-Cl nicht, da sonst Nebenreaktionen hätten eintreten können. Aufgrund der unvollständigen Aufreinigung wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Das Produkt wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2930 (s), 2850 (m), 1800 (vs), 1460 (w), 1400 (w), 1250 (w, br), 953 (m, br), 721 (s), 679 (m), 644 (w), 567 (m).

8. Experimenteller Teil

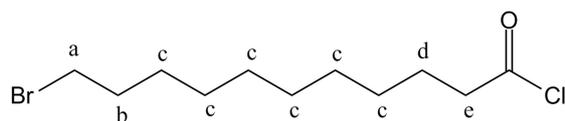


Abbildung 114: Struktur von BUA-Cl.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 3,39 (2H, t, H_a), 2,87 (2H, t, H_e), 1,81 (2H, m, H_b), 1,67 (2H, m, H_d), 1,28 (12H, m, H_c).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} (75 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 173,89 (R-COCl), 47,20 (C_b), 34,07 (C_a), 29,11 (C_c), 25,15 (C_d).

Synthese von HPC-BUA durch Veresterung von HPC mit BUA-Cl

Ansätze: PO120111_HPC-BUA, PO120319_HPC-BUA

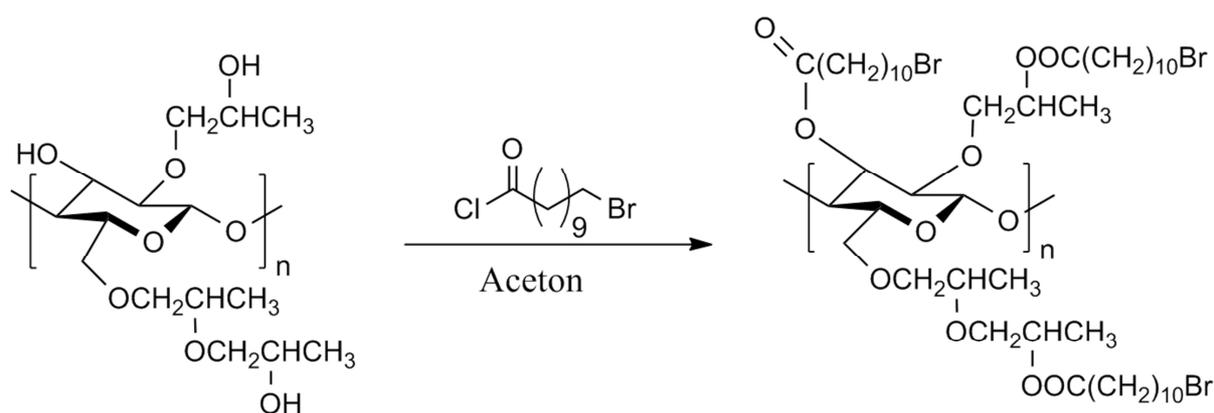


Abbildung 115: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-BUA in Aceton.

Zunächst wurde wieder destilliertes Aceton über CaCl_2 5 Tage getrocknet, anschließend unter Argon erneut destilliert und das getrocknete Aceton unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (3 Å) gelagert. Die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) wurde vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 7 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 45 ml getrocknetes Aceton und 2,1 g (13,98 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt. HPC wurde durch 24-stündiges Erhitzen bei 80 °C Badtemperatur vollständig gelöst. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend wurden 16,11 g (56,79 mmol) Bromundecansäurechlorid (dies entsprach ca. einem 4-fachen Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) zugegeben und unter Rückfluss für 4,5 Stunden gekocht. Die entstandene gelbe Lösung wurde

in 400 ml Wasser gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Lösen in Aceton, erneutem Fällen in Wasser (400 ml), erneutem Lösen in Aceton und Fällen in 400 ml Ethanol. Das leicht gelbe, klebrige (gelartige) Produkt (HPC-BUA) wurde im Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) für 48 Stunden bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,92 g (88 %). Die Charakterisierung des Produktes erfolgte durch IR- und NMR-Spektroskopie.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3460 (w, br), 2920 (m), 2850 (m), 1730 (s), 1460 – 910 (vs, br), 802 (w), 721 (w).

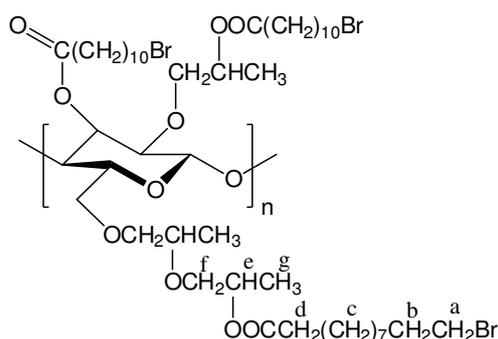


Abbildung 116: Idealierte Struktur von HPC-BUA für einen Veretherungsgrad und Veresterungsgrad von jeweils drei.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 4,98 (2H, m, H_e), 2,8 – 4,6 (9H, m, H_f & Ringprotonen), 3,40 (6H, t, H_a), 2,26 (6H, t, H_d), 1,85 (6H, m, H_b), 1,41 (9H, m, H_g), 1,28 (42H, m, H_c).

Synthese von HPC-MUA aus HPC-BUA

Ansätze: PO120228_HPC-MUA, PO120323_HPC-MUA

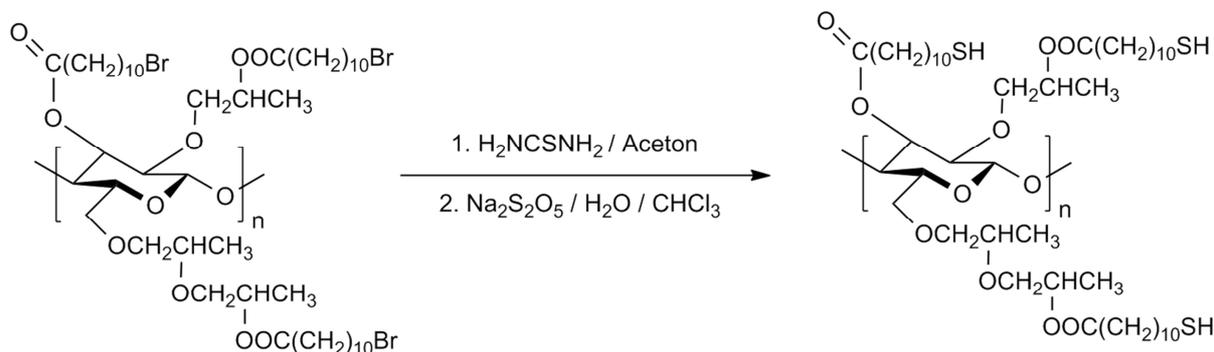


Abbildung 117: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MUA aus HPC-BUA.

Zunächst wurde auch hier destilliertes Aceton über CaCl_2 5 Tage getrocknet, anschließend erneut unter Argon destilliert und das getrocknete Aceton wurde unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (3 \AA) gelagert. In einem ausgeheizten 50 ml

Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde 1 g (2,51 mmol bezogen auf Br-Gruppen) HPC-BUA und 15 ml trockenes Aceton vorgelegt. Anschließend erfolgte im Argongegenstrom die Zugabe von 1,65 g (22 mmol) Thioharnstoff. Beim Aufkochen entstand eine milchig trübe Suspension. Dies ändert sich auch nach einer Stunde unter Rückfluss nicht, deshalb wurden weitere 15 ml Aceton zugegeben und anschließend weiter unter Rückfluss gekocht. Am nächsten Tag (nach 16 Std.) lag ein Stoffgemisch aus einer klaren Lösung und einem brauner Feststoff vor. Es wurden weitere 15 ml Aceton zugegeben, was jedoch zu keiner Veränderung führte. Insgesamt wurde die Reaktionslösung 3 Tage (68 Std.) unter Argon und Rückfluss gekocht und danach das Lösungsmittel destillativ abgetrennt. Neben dem braunen Feststoff blieb ein weißer Feststoff (vermutlich Thioharnstoff) zurück. Das Feststoffgemisch wurde in 20 ml Dichlormethan und 10 ml Wasser aufgenommen. Der braune Feststoff konnte auch hier nicht gelöst werden. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,88 g (9,9 mmol) Natriumdisulfit. Danach wurde 6,5 Stunden unter Rückfluss gekocht und der braune Feststoff im Anschluss mit Wasser gewaschen. Auch dieses Produkt wurde wegen seiner Unlöslichkeit (aufgrund der Ausbildung von Disulfidbindungen) verworfen.

8.3.1.3 Synthese von HPC-MUA mit Schutzgruppenchemie

Synthese von MUA-MMT

Ansatz: PO120420_MUA-MMT

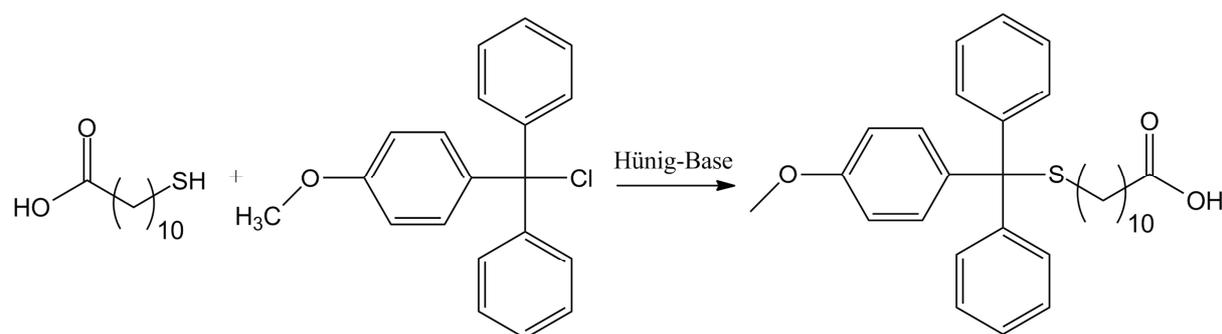


Abbildung 118: Reaktionsschema für die Synthese von MUA-MMT.

In einem 50 ml Rundkolben wurden 2,5 g (11,45 mmol) 11-Mercaptoundecansäure (MUA) und 4,24 g (13,74 mmol) 4-Methoxytriphenylchloromethan (MMT) vorgelegt und in ca. 10 ml DMF:DCM (1:1) gelöst und anschließend durch „Freeze-Pump-Thaw“ entgast. Danach erfolgte die Zugabe einer ebenfalls zuvor entgasten Lösung, bestehend aus 1,75 ml (10,31 mmol) Hunig-Base und 10 ml DCM:DMF (1:1). Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion erfolgte die Zugabe von 15 ml einer

Essigsäure:Trifluoressigsäure:DCM-Mischung (1:2:7), um ggf. gebildeten Ester zu spalten. Nach 15 minütigem Rühren bei RT wurde die Lösung eingengt. Die Desaktivierung von überschüssigem MMT erfolgte durch Zugabe von 20 ml einer Methanol:Hünig-Base:DCM-Mischung (3:1:16). Als Endprodukt erhielt man ein gelb/orangeses Gel. Da das IR-Spektrum noch deutliche Reste von DMF im Produkt zeigte, wurde die Reaktionslösung mit 20 ml Cyclohexan versetzt, 10 min bei RT gerührt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Cyclohexanphase wurde eingengt und das gelbe Gel im Hochvakuum getrocknet. Es erfolgte keine Ausbeutebestimmung, da weiterhin ein unreines Produkt vorlag. Die Charakterisierung erfolgte mit IR- und NMR-Spektroskopie.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3056 (w, br), 2924 (m), 2852 (m), 1705 (m), 1605 (w), 1581 (w), 1507 (m), 1461-1412 (m, br), 1294 (m), 1249 (s), 1179 (s), 1116 (w), 1081(w), 1034 (s), 891 (w), 822 (m), 792 (m), 742 (s), 699 (vs).

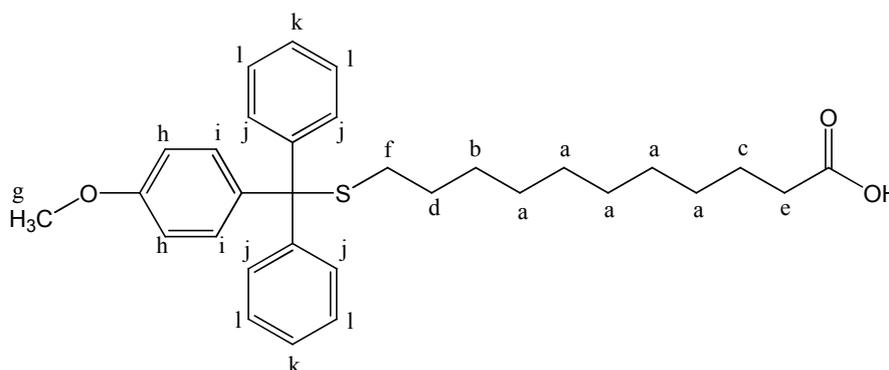
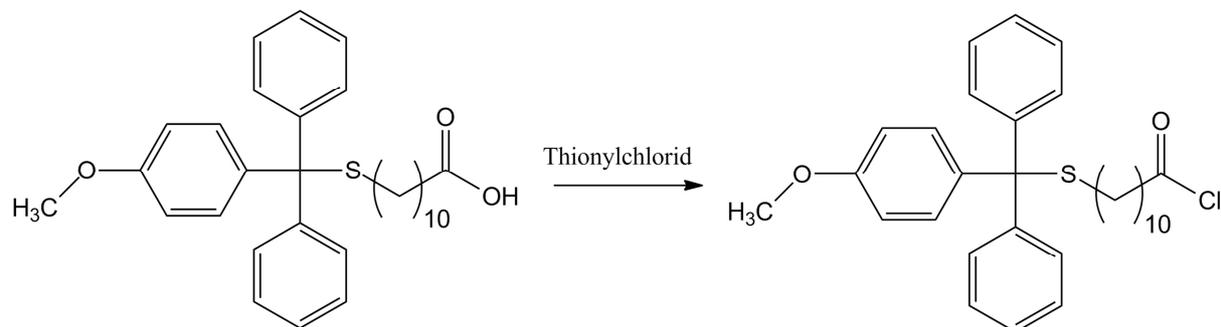


Abbildung 119 Struktur von MUA-MMT.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 7,35 (4H, m, H_l), 7,25 (2H, m, H_k), 7,24 (4H, m, H_j), 7,23 (2H, m, H_i), 6,79 (2H, m, H_h), 3,77 (3H, s, H_g), 2,31 (2H, t, H_f), 2,10 (2H, t, H_c), 1,58 (2H, m H_d), 1,49 (2H, m, H_e), 1,39 (2H, m, H_b), 1,19 (10H, m, H_a).

Synthese von MUA-MMT-Cl durch Chlorierung von MUA-MMT

Ansatz: PO120510_MUA-MMT-Cl

**Abbildung 120:** Reaktionsschema für die Synthese von MUA-MMT-Cl.

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 3,74 g (7,62 mmol) MMT-MUA in 2,27 g (19,05 mmol) frisch destilliertem Thionylchlorid gelöst, entgast (durch „Freeze-Pump-Thaw“) und unter Rückfluss gekocht, bis die Gasentwicklung beendet war (ca. 2 Std.). Spuren von überschüssigem Thionylchlorid wurden im Hochvakuum entfernt. Eine weitere Aufreinigung z.B. durch Destillation der leicht bräunlich/gelben Lösung erfolgte aufgrund einer möglichen Produktzersetzung nicht. Da ein unreines Produkt vorlag, wurde die Ausbeute nicht bestimmt. Die Probe wurde mit IR-Spektroskopie untersucht.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3061 (w), 2930 (m), 2850 (m), 1800 (m), 1610 (m), 1510 (m), 1460-1440 (m, br), 1300 (m), 1250 (s), 1180 (s), 1150 (w), 1030 (m), 936 (w), 810 (m), 741 (s), 698 (vs).

Bei der anschließenden Veresterung analog den Bedingungen unter Kapitel 8.3.1.1 trat auch hier Quervernetzung ein, welche ein unlösliches Produkt zur Folge hatte.

8.3.2 Pyridin- und Azid-funktionalisierte Cellulose

8.3.2.1 Synthese von Pyridin-funktionalisierter Cellulose (HPC-Py)

Synthese von Isonicotinsäurechlorid durch Chlorierung von Isonicotinsäure^[193]

Ansatz: PO130111_IN-Cl

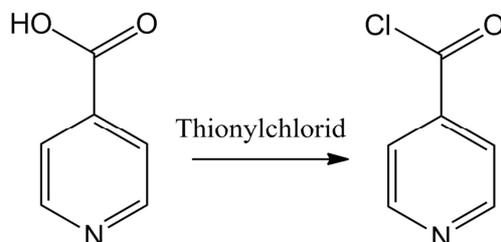


Abbildung 121: Reaktionsschema zur Synthese von Isonicotinsäurechlorid.

In einem 100 ml Reaktionskolben wurden 10 g (0,08 mol) Isonicotinsäure und 40 ml trockenes Dichlormethan (DCM) vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 15 ml (0,21 mol) Thionylchlorid im Argongegenstrom. Danach wurde unter Rückfluss insgesamt 18 Stunden, verteilt über 3 Tage, gekocht. Der Grund für die lange Reaktionszeit war die niedrige Reaktionstemperatur (bedingt durch DCM). Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und der Rückstand dreimal mit je 30 ml DCM gewaschen. Die Charakterisierung erfolgte mit NMR- und IR-Spektroskopie. Eine Ausbeutebestimmung erfolgte nicht.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3102-1981 (w, br), 1721 (s), 1600 (m), 1503 (m), 1405 (s), 1257 (s, br), 1189 (w, br), 1133 (m), 1087 (m), 1053 (w), 1032 (w), 1008 (w), 887 (m, br), 836 (m), 800 (m, br), 752 (s), 727 (w), 675 (s, br), 635 (m).

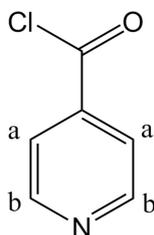


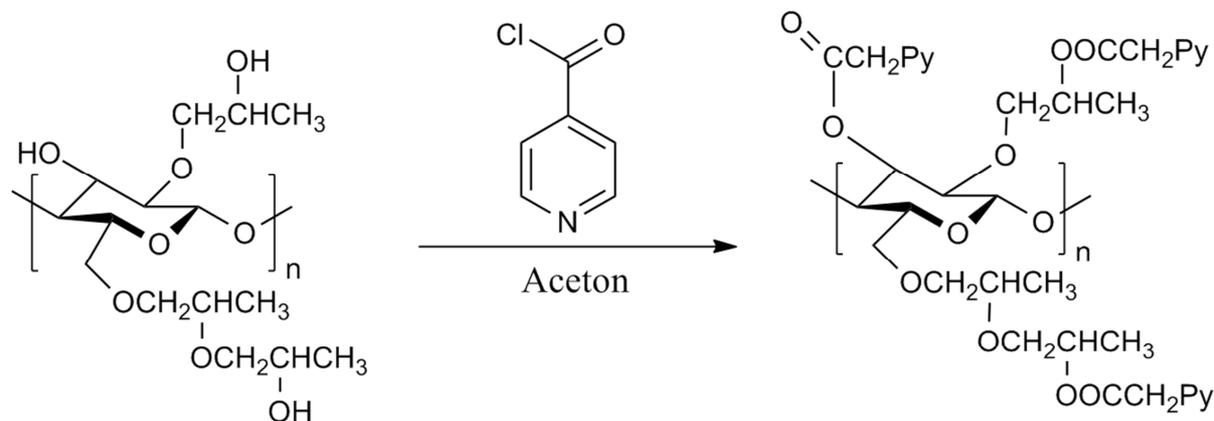
Abbildung 122: Struktur von Isonicotinsäurechlorid.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; D_2O ; Me_4Si): 8,88 (2H, d, H_b), 8,43 (2H, d, H_a).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} (75 MHz; D_2O ; Me_4Si): 165,25 (R-COCl), 147,34 (C_b), 142,39 (ArCCOCl), 126,93 (C_a).

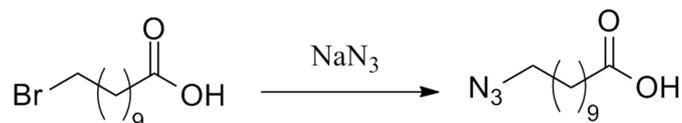
Synthese von HPC-Py durch Veresterung von HPC mit Isonicotinsäurechlorid

Ansatz: PO130213_HPC-Py

**Abbildung 123:** Reaktionsschema zur Synthese von HPC-Py in Aceton.

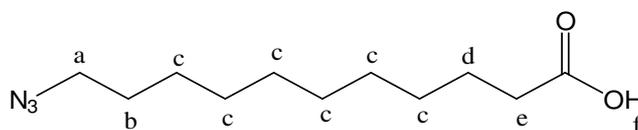
Zunächst wurde destilliertes Aceton, wie schon zuvor beschrieben über CaCl₂ 5 Tage getrocknet und anschließend erneut unter Argon destilliert. Das getrocknete Aceton wurde unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (3 Å) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, M_w = 100000) vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 7 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 60 ml getrocknetes Aceton und 1,5 g (9,9 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt und die HPC unter Argonatmosphäre durch 24-stündiges Erhitzen bei 80 °C Badtemperatur vollständig gelöst. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend wurden 5,31 g (37,55 mmol) Isonicotinsäurechlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) zugegeben und unter Rückfluss 5 Stunden gekocht. Isonicotinsäurechlorid löste sich allerdings nicht. Die Reaktionslösung blieb unter Argon bei RT stehen und am nächsten Tag wurde erneut 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei einer anschließenden Aufreinigung in Wasser ging jedoch alles in Lösung. Nach dem Einengen wurden mehrere Fällungsversuche unternommen. Durch Lösen in Wasser und Fällen in THF konnte letztendlich eine Aufreinigung erzielt werden. Jedoch konnten nur sehr geringe Mengen an Produkt isoliert werden, ca. 0,1 g (4 %).

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3377 (m, br), 3077-2100 (w, br), 1730 (s), 1610 (m), 1503 (w), 1456 (w), 1280 (s), 1060 (vs, br), 849 (m), 756 (s), 683 (m).

8.3.2.2 Synthese von Azid-funktionalisierter Cellulose (HPC-N₃UA)Synthese von Azidoundecansäure (N₃UA)Ansatz: PO120626_N₃UAAbbildung 124: Reaktionsschema zur Herstellung von Azidoundecansäure (N₃UA).

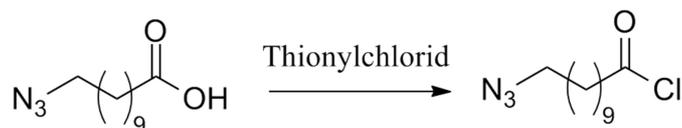
In einem 250 ml Rundkolben mit Rührfisch wurden 5,4 g (83 mmol) Natriumazid 20 g (75 mmol) 11-Bromundecansäure (BUA) und 100 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gegeben und 20 Stunden bei 65 °C unter Rühren gekocht. Dabei färbte sich die rote Lösung orange/braun. Außerdem blieb ein weißer Bodenkörper (vermutlich überschüssiges Natriumazid) zurück. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingengt, in 50 ml einer 0,1 molaren wässrigen NaOH-Lsg. wieder aufgenommen und anschließend mit 100 ml DCM ausgeschüttelt. Dabei erfolgte die Phasenseparierung sehr langsam. Die organische Phase wurde zwei weitere Male mit je 50 ml NaOH-Lsg. gewaschen. Die Zugabe von 6 molarer HCl-Lösung bewirkte eine Ansäuerung der vereinigten wässrigen Phasen (pH = 3). Anschließend wurde dreimal mit 50 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und danach im Vakuum eingengt. Man erhielt 8 g (47 %) einer gelben Flüssigkeit. Die Charakterisierung der Probe erfolgte mit Hilfe von IR- und NMR-Spektroskopie.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2928 (m), 2856 (m), 2096 (m), 1706 (s), 1458 (w, br), 1413 (w, br), 1283 (m, br), 1257 (m, br), 907 (s), 729 (vs), 649 (m).

Abbildung 125: Struktur von Azidoundecansäure (N₃UA).

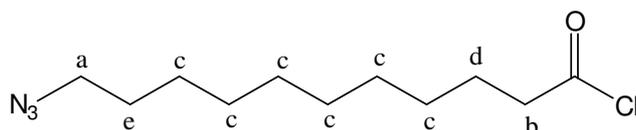
¹H-NMR δ_{H} (300 MHz; CDCl₃; Me₄Si): 11,07 (1H, a, H_f), 3,24 (2H, t, H_a), 2,33 (2H, t, H_e), 1,56 (4H, m, H_b & H_d), 1,28 (12H, m, H_c).

¹³C-NMR δ_{C} (75 MHz; CDCl₃; Me₄Si): 180,38 (R-COOH), 51,59 (C_a), 34,20 (C_e), 29,20 (C_c), 26,80 (C_b), 24,76 (C_d).

Synthese von Azidoundecansäurechlorid (N_3UA-Cl) durch Chlorierung von N_3UA Ansatz: PO120709_ N_3UA-Cl **Abbildung 126:** Reaktionsschema zur Synthese von Azidoundecansäurechlorid.

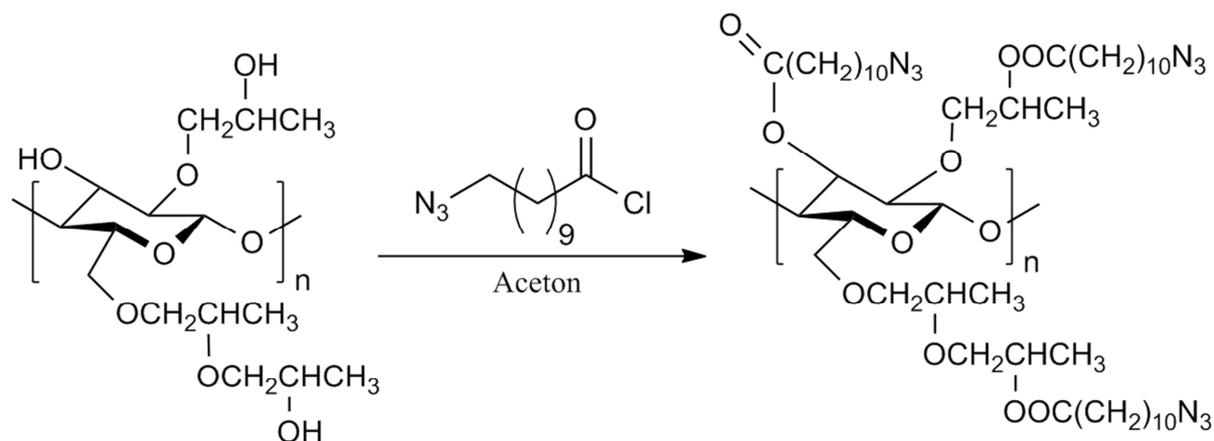
In einem 50 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 3,35 g (14,75 mmol) 11-Azidoundecansäure in 10 ml trockenem Toluol gelöst, mit 4,38 g (36,88 mmol) frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis die Gasentwicklung aufhörte (ca. 3 Std.). Dabei färbte sich die Reaktionslösung von gelb nach orange/braun. Die anschließende Abtrennung des Lösungsmittels erfolgte mit Hilfe des Rotationsverdampfers und die Entfernung von überschüssigem Thionylchlorid im Hochvakuum. Eine Aufreinigung der bräunlichen Lösung erfolgte aufgrund einer möglichen Produktzersetzung nicht. Aus diesem Grund wurde auf eine Bestimmung der Ausbeute verzichtet. Das Produkt wurde mit IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

FTIR(ATR): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2930 (m), 2850 (m), 2090 (vs), 1800 (s), 1460 (m), 1400 (w), 1350 (w), 1260 (m, br), 1120 (w), 953 (m, br), 721(m), 679 (m), 569 (m).

**Abbildung 127:** Struktur von Azidoundecansäurechlorid (N_3UA-Cl).

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 3,25 (2H, t, H_a), 2,88 (2H, t, H_b), 1,70 (2H, m, H_d), 1,58 (2H, m, H_e), 1,28 (12H, m, H_c).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} (75 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 173,93(R-COCl), 51,59 (C_a), 47,21 (C_b), 29,20 (C_c), 26,80 (C_e), 25,16 (C_d).

Synthese von HPC-N₃UA durch Veresterung von HPC mit AzidoundecansäurechloridAnsatz: PO120710_HPC-N₃UA**Abbildung 128:** Reaktionsschema für die Synthese von HPC-N₃UA in Aceton.

Zunächst wurde wieder destilliertes Aceton über CaCl₂ 5 Tage getrocknet, anschließend erneut unter Argon destilliert, das getrocknete Aceton wurde unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (3 Å) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, M_w = 100000) vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 7 Stunden getrocknet. 17 ml getrocknetes Aceton und 0,6 g (4 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC wurden in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Die HPC wurde durch 24-stündiges Erhitzen bei 80 °C Badtemperatur vollständig gelöst. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3,6 g (14,75 mmol) 11-Azidoundecansäurechlorid, wobei sich die Lösung leicht braun färbte. Nach 42,5-stündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Polymer in 400 ml dest. Wasser gefällt, der braune, klebrige Rückstand erneut in 80 ml Aceton aufgenommen, durch Zuführung von 400 ml Wasser gefällt und das Produkt durch Dekantieren von der Flüssigkeit abgetrennt. Der Niederschlag wurde dreimal wieder gelöst und anschließend gefällt, bis die wässrige Phase nicht mehr sauer reagierte (mit pH-Papier getestet). Danach wurde das Produkt erneut in Aceton gelöst und in 400 ml Ethanol gefällt. Mit dem letzten Schritt konnten Azidoundecansäurereste zwar abgetrennt werden, allerdings lag danach ein leicht gelbes, unlösliches Gel vor, von dem ein IR-Spektrum aufgenommen wurde.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2930 (m), 2855 (m), 2090 (s), 1730 (s), 1456 (w), 1374 (w), 1260 (m), 1090 (s, br), 799 (m).

8.4 Syntheseversuche von Thioether-funktionalisierter Cellulose

8.4.1 Synthese von HPC-MTP in Aceton (Kettenabbau)

Ansatz: PO130802-5

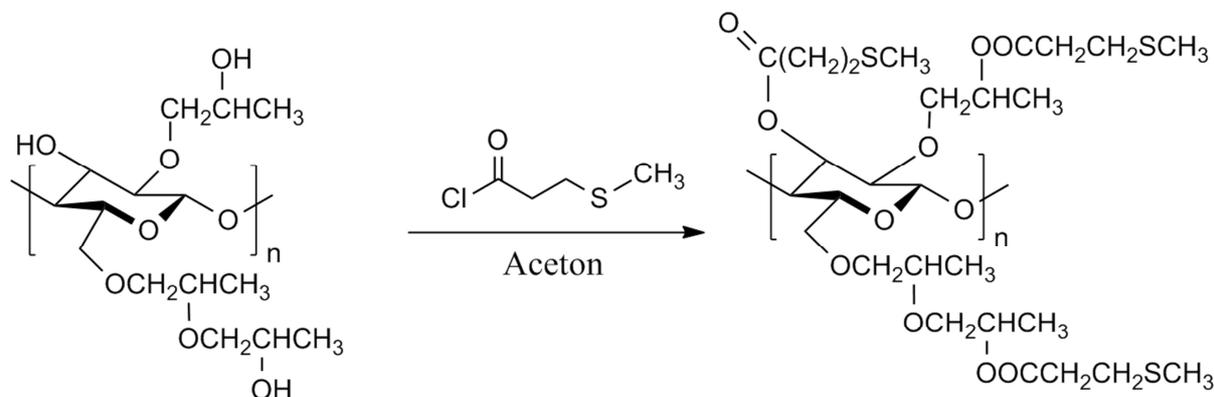


Abbildung 129: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MTP in Aceton.

Zunächst wurde wieder destilliertes Aceton über CaCl_2 5 Tage getrocknet, anschließend erneut unter Argon destilliert, das getrocknete Aceton unter Schutzgas (Argon) in einem Schlenkcolben über einem Molekularsieb (3 \AA) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) vor der Verwendung im Vakuum bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 7 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 120 ml getrocknetes Aceton und 6,83 g (45,5 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC in einem ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Die HPC wurde durch 24-stündiges Erhitzen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur vollständig gelöst. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend wurden 20 ml (171 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) zugegeben und unter Rückfluss gekocht. Zur besseren Beobachtung der Veresterung erfolgte nach 2, 4, 6 und 8 Stunden eine Probenentnahme mit einer Aufreinigung durch Fällung (siehe im folgenden Absatz) und anschließender Charakterisierung mit IR-, NMR-Spektroskopie und GPC.

Nach 24 Stunden wurde die Reaktion beendet. Die Aufreinigung des 24 Stundenproduktes erfolgte durch Fällen in 1,5 Liter Wasser. Anschließend wurde das Produkt wieder in 200 ml Aceton aufgenommen und erneut gefällt. Dies geschah mehrmals nacheinander, bis die wässrige Phase nicht mehr sauer reagierte. Danach wurde das Produkt erneut in Aceton gelöst, in einem Liter Methanol gefällt und im Hochvakuum bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Als

8. Experimenteller Teil

Produkt wurden 7,79 g (68 %) einer gelben, klebrigen, hochviskosen Polymerschmelze erhalten.

M_w : HPC-MTP_2-Stunden = 187870 g/mol, HPC-MTP_4-Stunden = 77238 g/mol, HPC-MTP_6-Stunden = 78991 g/mol, HPC-MTP_8-Stunden = 44480 g/mol, HPC-MTP_24-Stunden = 35392 g/mol

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3500 \rightarrow alle außer 24 Stunden Produkt (w, br), 2970 – 2870 (m, br), 1730 (s), 1430 – 910 (s, br), 835 (m).

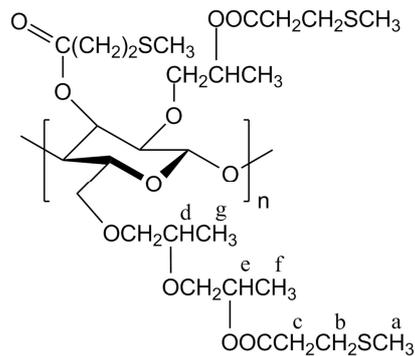


Abbildung 130: Idealierte Struktur von HPC-MTP für einen Veretherungsgrad und Veresterungsgrad von jeweils 3.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 5,03 (2H, m, H_e), 2,8 – 4,6 (9H, m, H_d & Ringprotonen), 2,75 (6H, t, H_b), 2,60 (6H, t, H_c), 2,11 (9H, s, H_a), 1,24 (9H, m, H_f), 1,13 (9H, m, H_g).

8.4.2 Versuche zur Unterbindung des Kettenabbaus

8.4.2.1 Synthese von HPC-MTP in Aceton mit aktiviertem Zink (analog der Veresterungsmethode von Yadav et al.)^[196]

Ansatz: PO130813-6

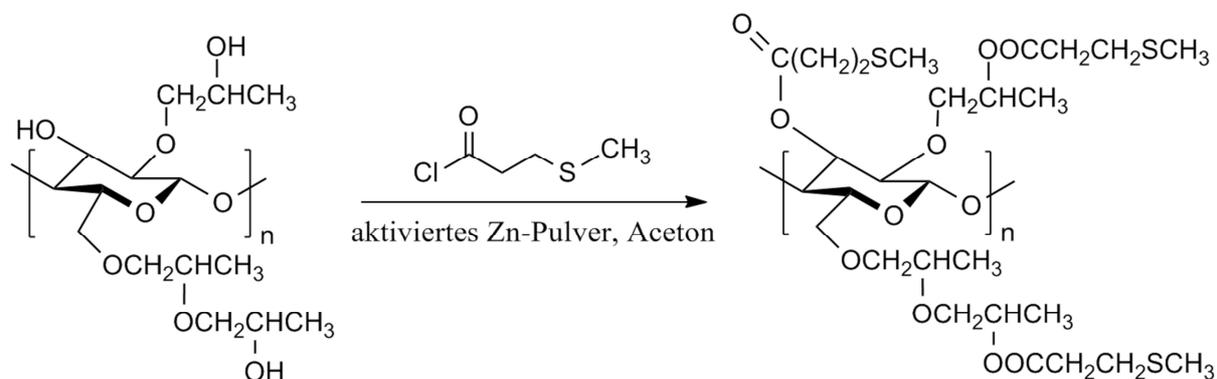


Abbildung 131: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MTP in Aceton mit aktiviertem Zink-Pulver.

Wieder wurde destilliertes Aceton über CaCl_2 5 Tage getrocknet, anschließend erneut unter Argon destilliert, das getrocknete Aceton unter Schutzgas in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (3 \AA) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) vor der Verwendung im Vakuum bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 7 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 120 ml getrocknetes Aceton, 6,81 g (45,5 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC und 11,12 g (170 mmol) aktiviertes Zinkpulver (200 mg Kupfersulfat in 20 ml H_2O mit 50 mg Zinkpulver gerührt, abfiltriert und getrocknet) vorgelegt. Die HPC ging durch 7-stündiges Erhitzen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur in Lösung. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend wurde die Apparatur auf Raumtemperatur gekühlt und unter Argon über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurden erneut 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach kurzem Abkühlen auf ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 ml (171 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) zugegeben. Kurz darauf trat eine heftige Gasentwicklung ein, welche ca. 10 Minuten andauerte. Danach wurde die Reaktionslösung wieder auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, unter Rückfluss 3 Stunden gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat in ca. 1,5 Liter Wasser gefällt. Das Produkt wurde wieder in 200 ml Aceton aufgenommen, erneut aus Wasser gefällt und dieser Schritt so oft wiederholt, bis die wässrige Phase nicht mehr sauer reagierte. Danach wurde das Produkt erneut in Aceton gelöst und in einem Liter Methanol

gefällt. Nach Trocknung im Hochvakuum bei 40 °C entstanden 8,23 g (71,4 %) einer leicht gelben, klebrigen, hochviskosen Polymerschmelze.

M_w : 40518 g/mol

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2970 – 2870 (m, br), 1730 (s), 1430 – 910 (s, br), 833 (m).

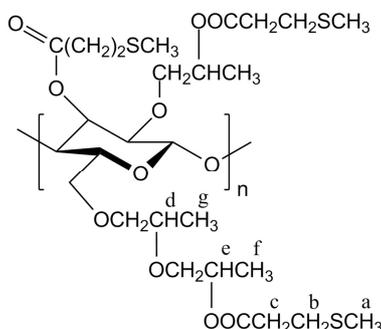


Abbildung 132: Idealisierte Struktur von HPC-MTP für einen Veretherungsgrad und Veresterungsgrad von jeweils 3.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 5,03 (2H, m, H_e), 2,8 - 4,6 (9H, m, H_d & Ringprotonen), 2,75 (6H, t, H_b), 2,60 (6H, t, H_c), 2,11 (9H, s, H_a), 1,24 (9H, m, H_f), 1,13 (9H, m, H_g).

8.4.2.2 Synthese von HPC-MTP mit Pyridin als Lösungsmittel und HCl-Fänger

Ansatz: PO140218-23

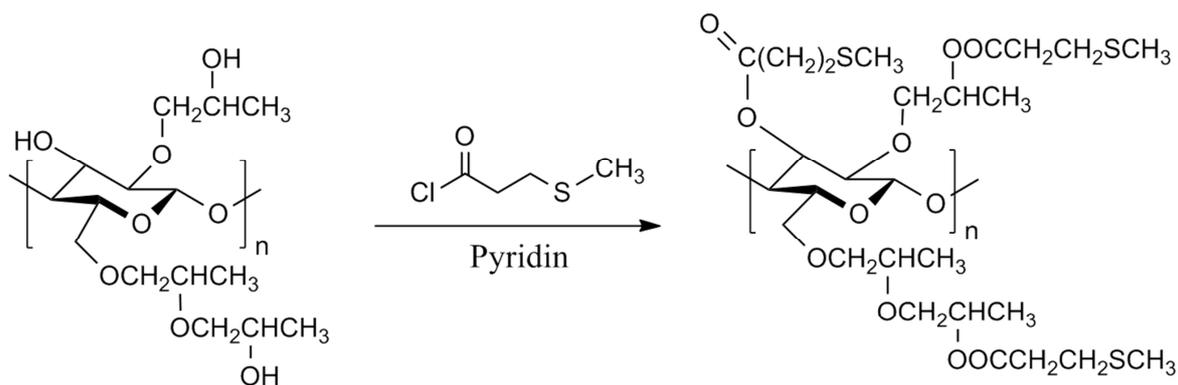


Abbildung 133: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MTP in Pyridin.

Zunächst wurde Pyridin über Kaliumhydroxid 4 Tage getrocknet, anschließend unter Argon destilliert, das getrocknete Pyridin unter Schutzgas in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (4 Å) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 8 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 250 ml

Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 120 ml (1,48 mol) getrocknetes Pyridin und 6,83 g (45,5 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt. Die HPC ging durch 30 minütiges Erhitzen bei 100 °C Badtemperatur in Lösung. Es entstand eine zähflüssige farblose Lösung. Anschließend erfolgte die Abkühlung der Apparatur auf 50 °C und 20 ml (171 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-fachen Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) wurden im Argongegenstrom in den Tropftrichter gegeben. Dabei bildeten sich im Tropftrichter durch Anwesenheit von Pyridindämpfen geringe Mengen eines gelben Salzes. Aufgrund des Säurechloridüberschusses in Bezug auf die Hydroxygruppen der HPC war die geringe Salzmenge vernachlässigbar. Durch anschließendes Zutropfen des Säurechlorids innerhalb von 30 Minuten färbte sich die Reaktionslösung rot und wurde danach 24 Stunden bei 70 °C unter Argon gerührt. Die Aufreinigung erfolgt durch Fällung in Wasser, anschließendem Lösen in Aceton (gelang nicht vollständig) und erneuter Fällung in Wasser. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, danach das Produktgemisch erneut in Aceton gelöst (gelang nicht vollständig) und anschließend in Ethanol gefällt. Es entstand ein leicht brauner, gelartiger, unlöslicher Feststoff. Eine Ausbeutebestimmung erfolgte nicht, da ein unreines, unlösliches Produkt vorlag.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2970 – 2870 (m, br), 1730 (s), 1670 (m), 1630 (w), 1430 – 910 (s, br), 833 (m).

8.4.2.3 Synthese von HPC-MTP in DMAc mit LiCl bzw. CDI als Katalysator

Synthese von HPC-MTP in DMAc mit LiCl

Ansatz: PO140423-30

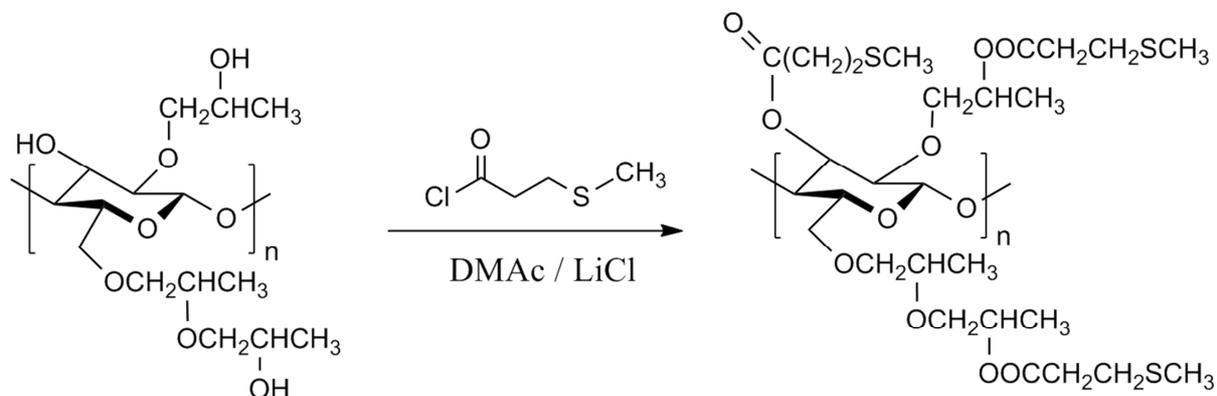
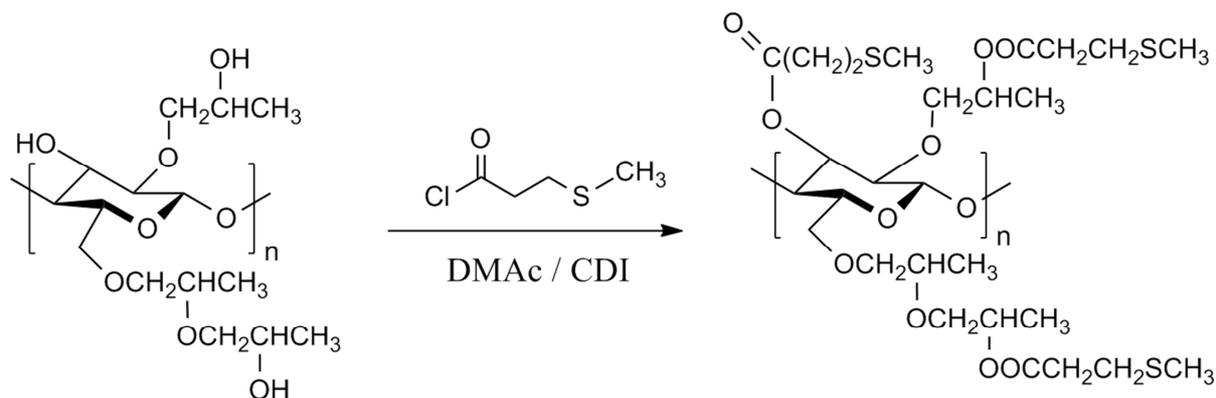


Abbildung 134: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MTP in DMAc / LiCl.

Zunächst wurde Dimethylacetamid (DMAc) einen Tag über CaH_2 getrocknet, anschließend unter Argon und Vakuum destilliert, das getrocknete DMAc unter Schutzgas in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (4 \AA) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$) vor der Verwendung im Vakuum bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 8 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 60 ml getrocknetes DMAc und 1,5 g (10 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt. HPC ging durch zwei stündiges Erhitzen bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur in Lösung. Die zähflüssige leicht bräunliche Reaktionslösung wurde zunächst auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 4,7 g LiCl versetzt und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionslösung jetzt leicht gelb gefärbt). Danach erfolgte im Argongegenstrom die Zugabe von 4,38 ml (37,5 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können), gefolgt von 24 stündigem Rühren bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Die entstandene leicht gelbe Suspension wurde in 1,5 Liter Wasser gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Waschen mit Wasser und anschließendem Lösen in THF, Fällen in Wasser, erneutem Lösen in THF und Fällen in Ethanol. Erwähnt werden sollte, dass nur ein Aufquellen des Polymers bei Lösungsversuchen in THF beobachtet werden konnte. Das Ergebnis war ein unreines, nicht lösliches Produkt und wurde deshalb verworfen. Aus diesem Grund wurde auch auf eine Bestimmung der Ausbeute sowie eine Charakterisierung verzichtet.

Synthese von HPC-MTP in DMAc mit CDI

Ansatz: PO140513-37

**Abbildung 135:** Reaktionsschema zur Synthese von HPC-MTP in DMAc mit CDI.

Zunächst wurde Dimethylacetamid (DMAc) einen Tag über CaH₂ getrocknet, anschließend unter Argon und Vakuum destilliert, das getrocknete DMAc wurde unter Schutzgas in einem Schlenkkolben über einem Molekularsieb (4 Å) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, M_w = 100000) vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 8 Stunden getrocknet. 6,09 g (37,5 mmol) 1,1-Carbonyldiimidazol (CDI) wurden in einen ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben überführt und in 41 ml DMAc gelöst. Im Anschluss wurden 4,38 ml (37,5 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid (dies entsprach ca. einem 3,8-facher Überschuss in Bezug auf HPC, um eine vollständige Veresterung der Hydroxygruppen der HPC gewährleisten zu können) durch ein Septum mit einer Spritzenpumpe (14 ml/Stunde) zu getropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung unter Gasentwicklung (HCl) intensiv rot. Gleichzeitig fiel ein feinverteiltes Salz (HCl reagiert insitu mit Imidazol zu einem Salz) aus. Die Reaktionslösung wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gerührt.

Parallel wurde in einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler 60 ml getrocknetes DMAc und 1,5 g (10 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt. HPC ging durch zwei stündiges Erhitzen bei 130 °C Badtemperatur in Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt (langames Abkühlen durch Abschaltung der Heizfunktion) und für weitere 12 Stunden bei RT gerührt. Danach erfolgte im Argongegenstrom die Zugabe der CDI-MTP DMAc-Lösung, gefolgt von 24 stündigem Rühren bei 68 °C. Die entstandene rote Lösung wurde in 1,25 Liter Wasser gefällt. Auf eine Charakterisierung des Produktes wurde verzichtet, da ein unlöslicher Feststoff entstanden war.

8.5 Erfolgreiche Synthese von Thioether-funktionalisierter Cellulose (HPC-MTP)^[201]

Ansätze: HPC-MTP_80 (PO140519-43, PO140909-62)

HPC-MTP_100 (PO140505-32, PO140523-47)

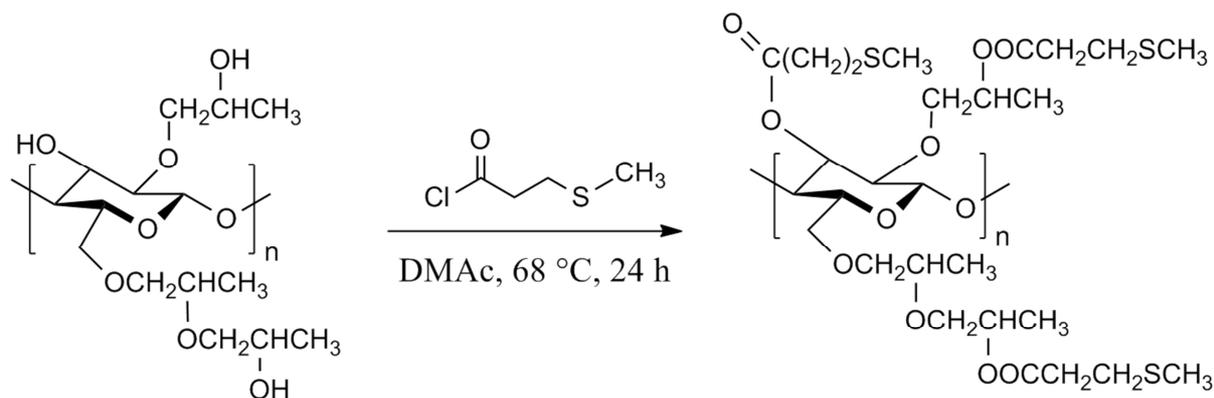


Abbildung 136: Reaktionsschema für die Synthese von HPC-MTP in DMAc.

Zunächst wurde Dimethylacetamid (DMAc) einen Tag über CaH_2 getrocknet, anschließend unter Argon und Vakuum destilliert, das getrocknete DMAc unter Schutzgas in einem Schlenkcolben über einem Molekularsieb (4 \AA) gelagert und die Hydroxypropylcellulose (HPC, $M_w = 100000$ resultiert in HPC-MTP_100 oder 80000 führt zu HPC-MTP_80) vor der Verwendung im Vakuum bei 80 °C 8 Stunden getrocknet. In einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 60 ml getrocknetes DMAc und 1,5 g (10 mmol bezogen auf die Hydroxygruppen) HPC vorgelegt und die HPC anschließend unter Rühren durch zweistündiges Erhitzen bei 130 °C Badtemperatur vollständig gelöst. Die Abkühlung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur erfolgte langsam unter Rühren (langsam Abkühlen durch Abschaltung der Heizfunktion), danach wurde der Rührvorgang für weitere 12 Std. bei RT fortgesetzt. Anschließend erfolgte im Argongegenstrom die Zugabe von 4,38 ml (37,5 mmol) 3-Methylthiopropionylchlorid, gefolgt von nochmaligem 24 stündigem Rühren bei 68 °C . Die entstandene gelbe Lösung wurde in 1,25 Liter Wasser gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Lösen in THF, erneutem Fällen in Wasser (1,25 Liter), erneutem Lösen in THF und Fällen in einem Liter Ethanol. Das leicht gelbe, klebrige, irisierende Produkt (HPC-MTP) wurde im Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) für 48 Std. bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug für HPC-MTP_100 = 2,05 g (81 %) und für HPC-MTP_80 = 1,9 g (75 %).

8. Experimenteller Teil

Anmerkung: Beide HPC-MTP Produkte wurden mehrmals erfolgreich nach der oben beschriebenen Methode, allerdings in verschiedener Ansatzgröße, hergestellt.

M_w : HPC-MTP_80 = 230000 g/mol und HPC-MTP_100 = 390000 g/mol.

FTIR(ATR): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2970 – 2870 (m, br), 1730 (s), 1430 – 910 (s, br), 833 (m).

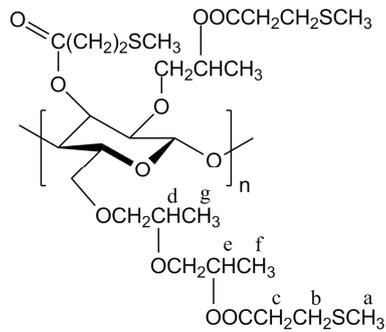


Abbildung 137: Idealierte Struktur von HPC-MTP für einen Veretherungsgrad und Veresterungsgrad von jeweils 3.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 5,03 (2H, m, H_e), 2,8 - 4,6 (9H, m, H_d & Ringprotonen), 2,75 (6H, t, H_b), 2,60 (6H, t, H_c), 2,11 (9H, s, H_a), 1,24 (9H, m, H_f), 1,13 (9H, m, H_g).

8.6 Synthese von HPC-MTP-funktionalisierten Goldnanopartikeln

8.6.1 Synthese von Citrat@AuNP nach der Methode von Turkevich^[132]

Ansatz: PO140506-34 (wurde mehrfach reproduziert)

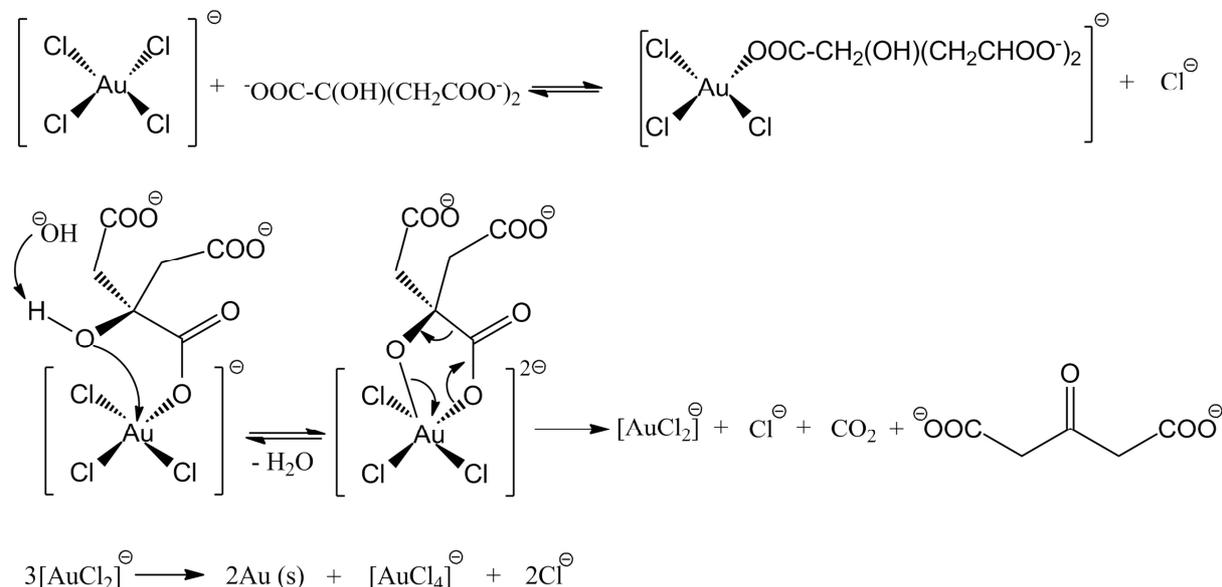


Abbildung 138: Reaktionsmechanismus zur Herstellung von Citrat@AuNP.^[137]

Der typische Reaktionsansatz erfolgte in einem zuvor mit Königswasser gereinigten und anschließend mit Reinstwasser dreimal gespülten 250 ml Rundkolben. 100 ml einer wässrigen 1 mM HAuCl₄-Lösung (HAuCl₄·3H₂O wurde in Reinstwasser gelöst) wurden vorgelegt, die Reaktionslösung zum Kochen gebracht und anschließend 10 ml einer 1 wt%, wässrigen Natriumcitrat-Lösung zugegeben. Nach dreiminütigem Kochen unter starkem Rühren färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot und der Kochvorgang wurde für weitere 7 Minuten unter Rühren fortgesetzt. Danach erfolgte unter Rühren und Lichtausschluss langsames Abkühlen auf Raumtemperatur. Die entstandene Nanopartikelsuspension wurde mit UV/Vis-Spektroskopie, DLS und TEM charakterisiert und unter Lichtausschluss im Kühlschrank gelagert.

8.6.2 Synthese von HPC-MTP_80@AuNP

Die hier beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen erfolgten mit Citrat-stabilisierten AuNP (Beschreibung in Kapitel 8.6.1) und der hergestellten HPC-MTP_80 (siehe Kapitel 8.5).

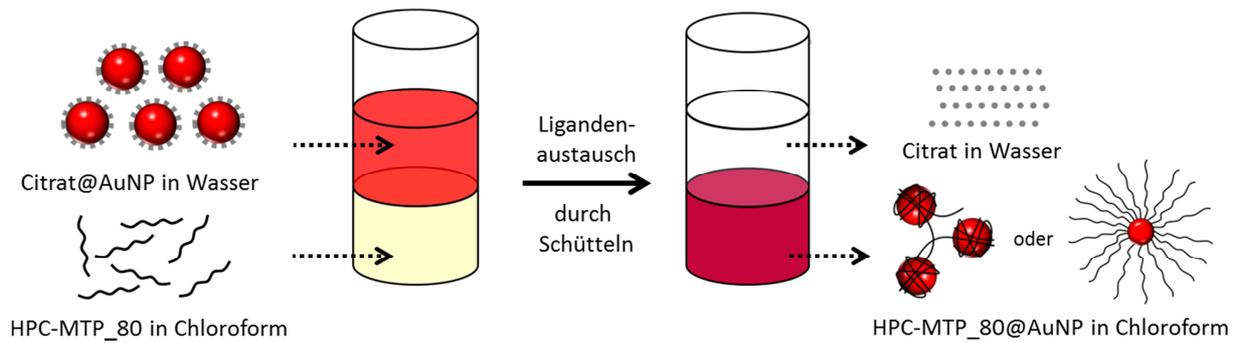


Abbildung 139: Reaktionsschema zum Ligandenaustausch mit HPC-MTP_80.

Der Ligandenaustausch erfolgte in einem Zwei-Phasensystem aus Chloroform und Wasser. Verschiedene Mengen HPC-MTP_80 wurden in 10 ml Chloroform gelöst und mit 10 ml einer unterschiedlich stark konzentrierten wässrigen Citrat@AuNP-Suspension überschichtet (siehe Tabelle 5). Es muss hier erwähnt werden, dass zunächst das Konzentrationsverhältnis HPC-MTP_80 zu AuNP durch eine zunehmende Menge an HPC-MTP_80 bei konstanter Goldnanopartikelkonzentration variiert wurde (Probe 1 - 5 in Tabelle 5). Die anschließende Verringerung der Nanopartikelkonzentration erfolgte durch Verdünnung (Probe 6 – 16 in Tabelle 5), wobei die HPC-MTP_80 Konzentration konstant blieb. Die Gründe für dieses Vorgehen sind im Kapitel 4.4.2 erläutert. Alle Ligandenaustauschexperimente fanden in zuvor mit Königswasser gereinigten 40 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss und PTFE-Dichtscheibe statt. Zusätzlich wurde der Schraubverschluss mit Teflonband abgedichtet und das Reaktionsgefäß in Aluminiumfolie (zum Lichtausschluss) eingewickelt. Der Ligandenaustausch erfolgte bei verschiedenen Schüttelgeschwindigkeiten und Schüttelzeiten (siehe Tabelle 5), die anschließende Phasenseparierung bei 300 bzw. 125 Umdrehung pro Minute. Die Entfärbung der wässrigen Phase und die violett/rot Färbung der Chloroform-Phase in Folge eines vollständigen Phasentransfers der AuNP von der wässrigen in die Chloroform-Phase (siehe Abbildung 77 im Kapitel 4.4.2) deuteten auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hin. Anschließend wurde die Chloroform-Phase isoliert und ohne weitere Aufreinigung mit UV/Vis-Spektroskopie, DLS und nach erfolgtem „drop-casting“ mit TEM untersucht. Eine Aufreinigung durch Zentrifugieren erfolgte nicht, da wie schon unter Kapitel 4.4.2 beschrieben, die Strukturen der Nanokomposite (inkl. denjenigen bei denen freies Polymer vorliegt) untersucht werden sollte. Außerdem wurden die hergestellten HPC-MTP_80@AuNP Kompositen im lösungsmittelfreien Zustand nach Trocknung im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar für 72 Stunden bei 25 °C) mit IR-Spektroskopie, Polarisationsmikroskopie, TGA, DSC, SAXS und REM analysiert. Zusätzlich wurden von 0,5 mm dicken Probenfilmen (Herstellung erfolgte durch Pressen der Probe zwischen zwei

8. Experimenteller Teil

Glasobjektträgern unter der Verwendung einer PTFE-Folie als Abstandshalter, siehe Abbildung 69 im Kapitel 4.3.2) UV/Vis-Spektren angefertigt.

Tabelle 5: Auflistung der durchgeführten Ligandenaustauschexperimente mit HPC-MTP_80 inkl. unter Angabe der Konzentrationsverhältnissen und Reaktionsbedingungen.

Probe	m (HPC-MTP_80) / mg	v (Citrat@Au) / ml (1 mmol/l)**	n(SR) : n(Au)***	mol% HPC-MTP_80	mol% Au-Atome	Reaktionsbindungen (Schüttelgeschwindigkeit)
1	1,16	10,00	1:2	0,09	99,91	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
2	2,32	10,00	1:1	0,17	99,83	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
3	4,64	10,00	2:1	0,34	99,66	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
4	11,6	10,00	5:1	0,86	99,14	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
5	23,2	10,00	10:1	1,70	98,30	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
6	23,2	6,67	15:1	2,52	97,48	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 5 Std. bei 125 UpM. 26 Std. bei 1350 UpM. 24 Std. bei 300 UpM. 16 Std. bei 125 UpM.
7	23,2	5,00	20:1	3,34	96,66	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
8	23,2	3,33	30:1	4,92	95,08	20 min bei 2054 UpM. 16 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
9*	23,2	1,67	60:1	9,38	90,62	24 Std. bei 2054 UpM. 20 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
10*	23,2	1,00	100:1	14,72	85,28	24 Std. bei 2054 UpM. 20 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
11*	23,2	0,25	400:1	40,84	59,16	24 Std. bei 2054 UpM. 20 Std. bei 999 UpM. 4 Std. bei 125 UpM.
12*	23,2	0,13	800:1	58,00	42,00	24 Std. bei 2054 UpM. 24 Std. bei 1350 UpM. 1 Std. bei 999 UpM. 15 Std. bei 300 UpM.

8. Experimenteller Teil

Probe	m (HPC-MTP_80) / mg	v (Citrat@Au) / ml (1 mmol/l)**	n(SR) : n(Au)***	mol% HPC-MTP_80	mol% Au-Atome	Reaktionsbindungen (Schüttelgeschwindigkeit)
13*	23,2	0,06	1600:1	73,42	26,58	24 Std. bei 2054 UpM. 24 Std. bei 1350 UpM. 1 Std. bei 999 UpM. 15 Std. bei 300 UpM.
14*	23,2	0,03	3200:1	84,67	15,33	24 Std. bei 2054 UpM. 24 Std. bei 1350 UpM. 1 Std. bei 999 UpM. 15 Std. bei 300 UpM.
15*	23,2	0,016	6400:1	91,70	8,30	24 Std. bei 2054 UpM. 24 Std. bei 1350 UpM. 1 Std. bei 999 UpM. 15 Std. bei 300 UpM.
16*	23,2	0,008	12800:1	95,67	4,33	24 Std. bei 2054 UpM. 24 Std. bei 1350 UpM. 1 Std. bei 999 UpM. 15 Std. bei 300 UpM.

Die in Spalte 2 angegebenen Mengen HPC-MTP_80 wurden jeweils, wie in der Durchführung beschrieben, in 10 ml Chloroform für die jeweiligen Experimente gelöst. * Bei diesen Reaktionsansätzen wurden zuvor zentrifugierte Citrat-stabilisierte AuNP (3000 UpM für 14 Std.) eingesetzt (Grund siehe Kapitel 4.4.2). ** Bei Probe 1 - 5 wurden jeweils 10 ml einer wässrigen 1 mmol/l Citrat@AuNP-Suspension verwendet, danach wurden die in Spalte 3 aufgelisteten Volumina der 1 mmol/l Citrat@AuNP-Suspension jeweils auf 10 ml verdünnt (Grund siehe Kapitel 4.4.2). *** n(SR) : n(Au) = molares Verhältnis von Thioetherankergruppen von HPC-MTP_80 zu Goldatomen.

Tabelle 6: Bezeichnungen der zugehörigen Ansätze zu den Proben-Nr. aus Tabelle 5. Einige Versuche wurden mehrfach reproduziert.

Proben-Nr. aus Tabelle 5	Ansatz/Ansätze
1	PO141013-86
2	PO141010-83, PO141117-107, PO150209-126
3	PO141015-88, PO141117-108, PO150107-117
4	PO141015-89, PO141117-109, PO150107-118
5	PO141015-90, PO141112-103, PO150107-119
6	PO141030-99
7	PO141015-91
8	PO141015-92, PO150119-122
9	PO140925-63, PO150119-123
10	PO141114-104
11	PO141114-105
12	PO141118-110
13	PO141216-113
14	PO141216-114
15	PO141216-115
16	PO141216-116, PO150107-120

8.6.3 Synthese von HPC-MTP_100@AuNP

Für die hier beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen wurden die in Kapitel 8.6.1 beschriebenen Citrat-stabilisierten AuNP und die in Kapitel 8.5 hergestellte HPC-MTP_100 verwendet.

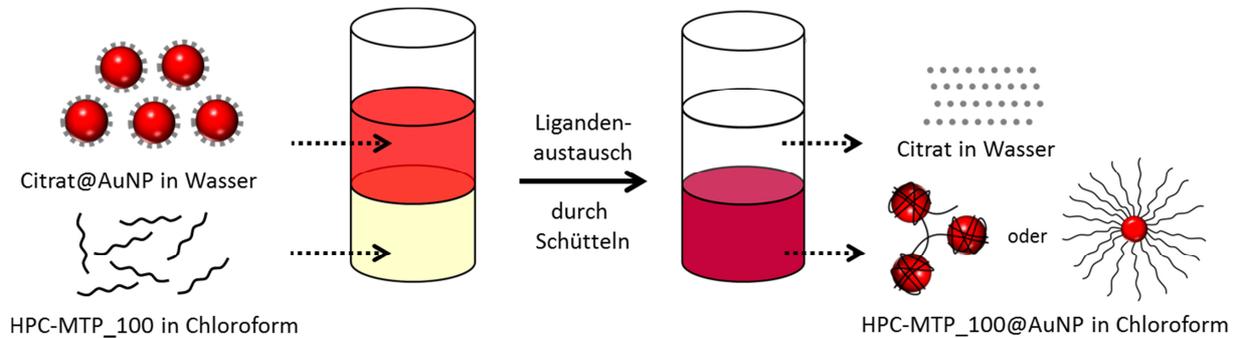


Abbildung 140: Reaktionsschema zum Ligandenaustausch mit HPC-MTP_100.

Der Ligandenaustausch wurde in einem Zwei-Phasensystem, bestehend aus Chloroform und Wasser, durchgeführt. Verschiedene Mengen HPC-MTP_100 wurden in 10 ml Chloroform gelöst und mit 10 ml einer 1 mmol/l wässrigen Citrat@AuNP-Suspension überschichtet (siehe Tabelle 7). Alle Ligandenaustauschexperimente wurden in zuvor mit Königswasser gereinigten 40 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss und PTFE-Dichtscheibe durchgeführt. Zusätzlich wurde der Schraubverschluss mit Teflonband abgedichtet und das Reaktionsgefäß in Aluminiumfolie (zum Lichtausschluss) eingewickelt. Der Ligandenaustausch erfolgte durch kräftiges Schütteln per Hand, 10 minütiges Schütteln bei 2054 Umdrehungen pro Minute (mit Multi Reax von Heidolph) und anschließender 20-stündiger Phasenseparierung bei 999 Umdrehungen pro Minute. Danach lag ein vollständiger Phasentransfer der AuNP von der farblosen wässrigen in die jetzt violett/rot gefärbte Chloroform-Phase vor (siehe Abbildung 140). Die Chloroform-Phase wurde abgetrennt und, wie zuvor beschrieben, ohne weitere Aufreinigung (Begründung in Kapitel 4.4.2) mit UV/Vis-Spektroskopie, DLS und TEM analysiert. Die langsame Kinetik bzgl. der Pitch-Ausbildung (siehe Kapitel 4.3.2) erübrigte das Einengen der Proben und Charakterisierung des lösungsmittelfreien Zustands.

8. Experimenteller Teil

Tabelle 7: Auflistung der durchgeführten Ligandenaustauschexperimente mit HPC-MTP_100 unter Angabe der Konzentrationsverhältnissen.

Probe	Ansatz	m (HPC-MTP_100) / mg	v (Citrat@Au) / ml (1 mmol/l)	n(SR) : n (Au)*	mol% HPC-MTP_100	mol% Goldatome
1	PO140520-46	0,58	10	1:4	0,03	99,97
2	PO140520-45	0,77	10	1:3	0,05	99,95
3	PO140520-44	1,16	10	1:2	0,07	99,93
4	PO140515-39	2,32	10	1:1	0,14	99,86
5	PO140515-40	11,6	10	5:1	0,69	99,31
6	PO140610-50	23,2	10	10:1	1,36	98,64
7	PO140515-42	34,8	10	15:1	2,03	97,97

* n(SR) : n(Au) = molares Verhältnis von Thioetherankergruppen von HPC-MTP_100 zu Goldatomen.

8.7 Synthesen von Vorversuchen für zukünftige Forschungsarbeiten

8.7.1 In-situ Synthese von HPC-MTP@AuNP

Ansätze: *PO130107_HPC-MTP@AuNP*, *PO130301_HPC-MTP@AuNP*



Abbildung 141: Reaktionsgleichung zur in-situ Synthese von HPC-MTP@AuNP

In einem zuvor mit Königswasser gereinigten 50 ml Rundkolben mit Rührfisch wurden 15,4 mg (0,061 mmol bezogen auf die Thioetherankergruppen) HPC-MTP (Probe aus Kapitel 8.4.1 → 24 Stunden-Produkt) sowie 14 mg (0,035 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml THF gelöst. Anschließend erfolgte unter Rühren tropfenweise die Zugabe von 1 ml einer 0,16 molaren wässriger NaBH_4 -Lsg. Nach 30 Minuten unter Rühren und Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung in einen Dialyseschlauch (MWCO 1000) überführt und 2 Tage gegen THF, gefolgt von 2 Tagen gegen H_2O , dialysiert. Anschließend wurde die Lösung aus dem Dialyseschlauch entnommen und im Kühlschrank gelagert. Die Charakterisierung der Lösung erfolgte mit UV/Vis-Spektroskopie ($\lambda_{\text{Plasmon}} = 548 \text{ nm}$) und TEM.

8.7.2 Elekterspinnen von HPC-BUA mit PEO

Für die Spinnversuche wurde PEO mit einem M_w von 90.000 und HPC-BUA aus Kapitel 8.3.1.2 verwendet.

8.7.2.1 Herstellung von PEO_HPC-BUA Core-Shell-Fasern (koaxiales Elekterspinnen)

Ansatz: *PO140410-31*

Zunächst erfolgte der Ansatz von zwei Polymerlösungen: 1.) 2 ml einer 30 wt%igen HPC-BUA Chloroform-Lösung und 2.) 2 ml einer 4 wt%igen wässrigen PEO-Lösung. Das anschließende koaxiale Elekterspinnen geschah mit Flussraten von 4,780 ml/Std. für die PEO-Lösung und 0,154 ml/Std. für die HPC-BUA-Lösung. Daraus ergab sich eine Faserzusammensetzung von PEO zu HPC-BUA von 3:1. Die weiteren Spinnbedingungen betragen: Spannung (+15 kV / -1 kV), Luftfeuchtigkeit 22 % und 24 °C.

8.7.2.2 Herstellung von PEO/HPC-BUA Blend-Fasern

Elektrospinnen der PEO/HPC-BUA Blend-Fasern aus reinem Chloroform

Ansatz: PO140505-33

Durch Lösen von 0,166 g PEO und 0,052 g HPC-BUA in 4 ml Chloroform wurde eine Spinnlösung mit einem PEO/HPC-BUA-Mischungsverhältnis von 3:1 hergestellt. Das Elektrospinnen erfolgte nach folgenden Parametern: Flussrate (Spinnlösung) = 1,1 ml/Std., Spannung (+15 kV / -1 kV), Luftfeuchtigkeit 22 % und 24 °C.

Elektrospinnen der PEO/HPC-BUA Blend-Fasern aus 1:1 Chloroform/DMF-Mischung

Ansatz: PO140506-36

Durch Lösen von 0,166 g PEO und 0,052 g HPC-BUA in 4 ml Chloroform/DMF-Mischung (hergestellt aus 2 ml Chloroform und 2 ml DMF) wurde eine Spinnlösung mit einem PEO/HPC-BUA-Mischungsverhältnis von 3:1 hergestellt. Für das Elektrospinnen wurden folgende Parameter gewählt: Flussrate (Spinnlösung) = 1,1 ml/Std., Spannung (+10,3 kV / -0 kV), Luftfeuchtigkeit 30 % und 22 °C.

9. Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner bedanken, dieses sehr interessante Thema erforschen zu dürfen sowie für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen während meiner Promotion. Herr Prof. Dr. Andreas Greiner gab mir die Möglichkeit sehr selbstständig zu forschen und dabei eigene Ideen umzusetzen sowie meine Forschungsergebnisse auf einer internationalen Konferenz in Japan vorstellen zu dürfen. Auch dafür möchte ich ihm danken. Im Zusammenhang mit meiner Teilnahme an der Konferenz in Japan möchte ich mich auch für die finanzielle Unterstützung bei der Bayreuther Graduiertenschule bedanken.

Prof. Dr. Stephan Förster und Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt danke ich für die Übernahme meines Mentoriats im Rahmen der BayNAT Graduiertenschule und natürlich für die hilfreichen Diskussionen und Denkanstöße.

Prof. Dr. Seema Agarwal danke ich für hilfreiche Ratschläge während meiner Promotion.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Thomas Heinze von der Friedrich-Schiller-Universität Jena bedanken, der mir durch sein Fachwissen auf dem Gebiet der Cellulose-Chemie sehr weiterhelfen konnte.

Frau Edith Schmidt, Herrn Rigobert Donner und natürlich unserer lieben Sekretärin Frau Gaby Rösner-Oliver möchte ich für die administrative und organisatorische Arbeit danken.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Martin Dulle für die vielen Röntgenuntersuchungen und deren Auswertung sowie Frau Birgit Brunner für die Elementaranalyse-Messungen. Dem Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung (Bayceer) danke ich für die ICP-OES Messung. Marietta Böhm, Kathrin Bubel, Fabian Mitschang, Yinfeng Shi und Bianca Uch möchte ich für die Durchführung von GPC Messungen danken. Ein weiterer Dank gilt Melanie Müller für die Unterstützung bei der Anfertigung der TEM Aufnahmen, sowie Markus Langner und Viola Buchholz für die Anfertigung der REM Aufnahmen. Markus danke ich außerdem für die Unterstützung bei den Elektrosppinnversuchen.

Meiner Laborkollegin Melissa Koehn danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen. Natürlich möchte ich mich an dieser Stelle auch beim gesamten Arbeitskreis Greiner sowie dem Arbeitskreis Agarwal für das angenehme Arbeitsklima und für die hilfreiche Unterstützung bedanken. Besonders gewertschätzt habe ich mit Euch allen die Abwechslung vom normalen Arbeitsalltag und die vielen schönen Gruppenaktivitäten an

den Wochenenden. Gerade nach unserem Umzug von Marburg nach Bayreuth halfen mir diese sehr, mich an die neue Heimat zu gewöhnen.

Meinen Praktikanten insbesondere Tanja Feller und Patrick Probst möchte ich ebenfalls für Ihre gute Zuarbeit danken.

Auch möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner Dissertation bei Viola Buchholz, Matthias Burgard, Dr. Roland Dersch, Oliver Hauenstein, Florian Käfer, Markus Langner, Tobias Moss und Steffen Reich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Fangyao Liu. Er überzeugte mich nicht nur vom Badminton als perfekten Ausgleichssport, sondern gab mir dadurch gleichzeitig die Gelegenheit, meine bezaubernde Freundin kennen lernen zu dürfen. Außerdem danke ich Fangyao für eine tolle Zeit in Japan, sowie für eine perfekte Führung durch die Hauptstadt Chinas auf dem Heimweg nach Deutschland.

Im „finalen“ Teil meiner Danksagung möchte ich mich bei meiner Freundin Carolin Holzinger und meiner Familie sehr herzlich bedanken, die mir immer Rückhalt und Unterstützung gaben. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen DANKE.

10. Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Jopp, *Nanotechnologie - Aufbruch ins Reich der Zwerge*, Gabler, Wiesbaden, **2006**.
- [2] "Becher des Lykurgus", zu finden unter http://nanoinformation.at/fileadmin/_migrated/pics/lykurgusbecher.jpg (29.04.2015).
- [3] L. B. Hunt, *Gold Bull.* **1976**, 9, 134-139.
- [4] A. Marmur, *Langmuir* **2004**, 20, 3517–3519.
- [5] E. Nun, M. Oles, B. Schleich, *Macromol. Symp.* **2002**, 187, 677–682.
- [6] N. A. Ochekepe, P. O. Olorunfemi, N. C. Ngwuluka, *Trop. J. Pharm. Res.* **2009**, 8, 265–274.
- [7] C. Krüger, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2008**.
- [8] O. V. Yaroshchuk, L. O. Dolgov, A. D. Kiselev, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2005**, 72, 51715.
- [9] M. Jamil, F. Ahmad, J. T. Rhee, Y. J. Jeon, *Curr. Sci.* **2011**, 101, 1544–1552.
- [10] C. Xue, Q. Li in *NanoScience and Technology, Nanoscience with Liquid Crystals* (Ed.: Q. Li), Springer International Publishing, Cham, **2014**.
- [11] T.-Y. Ye, X.-F. Chen, K. Qian, Z. Shen, L. Qi, X.-H. Fan, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 1-12.
- [12] J. Mirzaei, M. Urbanski, H.-S. Kitzerow, T. Hegmann, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1381–1394.
- [13] S. Kumar, *NPG Asia Mater.* **2014**, 6, e82.
- [14] C. T. Nguyen, Y. Zhu, X. Chen, G. A. Sotzing, S. Granados-Focil, R. M. Kasi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 3, 399–408.
- [15] Q. Fu, T. A. P. Seery, *MRS Online Proc. Libr.* **2000**, 661, DOI 10.1557/PROC-661-KK8.7.
- [16] R. A. Festucci-Buselli, W. C. Otoni, C. P. Joshi, *Braz. J. Plant Physiol.* **2007**, 19, 1–13.
- [17] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman, New York, **2002**.
- [18] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581-587.
- [19] R. Virchow, *Archiv f. pathol. Anat.* **1854**, 6, 562-572.
- [20] C. Mettenheimer, *Corr. Blatt Verein gem. Arb. Förderung wissenschaftl. Heilkunde* **1857**, 24, 331.
- [21] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, 9, 421-441.

- [22] "Friedrich Reinitzer", zu finden unter http://austria-forum.org/attach/Wissenssammlungen/Bibliothek/TUGraz_200_Jahre/Die_Technik_in_Graz/Vom_Erzherzog_zur_scientific_community/TiG_7_Friedrich_Reinitzer.jpg (29.04.2015).
- [23] J. Hoogboom, J. A. Elemans, A. E. Rowan, T. H. Rasing, R. J. Nolte, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2007**, *365*, 1553–1576.
- [24] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [25] T. J. Sluckin, D. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow. Classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor & Francis, London, New York, **2004**.
- [26] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462–472.
- [27] G. Tammann, *Ann. Phys.* **1901**, *309*, 524–530.
- [28] G. Tammann, *Ann. Phys.* **1902**, *313*, 103–108.
- [29] G. Tammann, *Ann. Phys.* **1906**, *324*, 421–425.
- [30] R. Schneck-Marburg, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1905**, *11*, 415.
- [31] D. Vorländer, *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Enke, Stuttgart, **1905**.
- [32] C. W. Oseen, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1929**, *35*, 809.
- [33] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273–474.
- [34] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten: kurze Anleitung zur Synthese und Untersuchung polymorpher und kristallin-flüssiger Substanzen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1924**.
- [35] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627–659.
- [36] W. Maier, S. Sauper, *Z. Naturforsch. A* **1957**, *12 a*, 668–669.
- [37] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1958**, *13 a*, 564–566.
- [38] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 91–92.
- [39] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, WILEY-VCH, Weinheim, **2014**.
- [40] R. Williams, *Nature* **1963**, *199*, 273–274.
- [41] M. Prehm, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2006**.
- [42] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 840–848.

- [43] "Kajak", zu finden unter <http://lh6.ggpht.com/RfVNgb2MLJc/T6JSiEv3mMI/AAAAAAAAACR4/f1FiGXV6j4o/NewImage.png?imgmax=800> (29.04.2015).
- [44] H. Yoshizawa, T. Mihara, N. Koide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *423*, 61–72.
- [45] S. U. Vallerien, M. Werth, F. Kremer, H. W. Spiess, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 889–893.
- [46] J. M. Buisine, H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *151*, 391–398.
- [47] Songnan Qu, Min Li, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12429–12436.
- [48] D. Haristoy, S. Mery, B. Heinrich, L. Mager, J. F. Nicoud, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 321–328.
- [49] M. A. Zharova, N. V. Usol'tseva, I. V. Kholodkov, V. V. Rybkin, S. G. Yudin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *546*, 126/[1596]-133/[1603].
- [50] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 355–370.
- [51] T. Kosa, L. Sukhomlinova, L. Su, B. Taheri, T. J. White, T. J. Bunning, *Nature* **2012**, *485*, 347–349.
- [52] P. G. de Gennes, J. Prost, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford, New York, **1993**.
- [53] A. A. Joshi, J. K. Whitmer, O. Guzmán, N. L. Abbott, J. J. de Pablo, *Soft Matter* **2014**, *10*, 882–893.
- [54] H. Sackmann, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 43–55.
- [55] D. Brisbin, R. DeHoff, T. Lockhart, D. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1171–1174.
- [56] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieurwissenschaft*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [57] E. Dujardin, M. Blaseby, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 696–699.
- [58] Ó. Lafuente Cerdá, *Thermoreversible Gele von isotropen und anisotropen Flüssigkeiten mit chiralen Organogelatoren. Dissertation*, Cuvillier, Göttingen, **2005**.
- [59] S. Masubuchi, T. Akahane, K. Nakao, T. Tako, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *35*, 135–142.
- [60] R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3198–3200.
- [61] G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, M. P. de Santo, M. A. Matranga, P. Collings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *453*, 123–140.
- [62] J. Xiang, S. V. Shiyankovskii, C. Imrie, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 217801.

- [63] D. Wenzlik, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.
- [64] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447.
- [65] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385–415.
- [66] H. de Vries, *Acta Cryst* **1951**, *4*, 219–226.
- [67] P. A. Heiney, E. Fontes, W. H. de Jeu, A. Riera, P. Carroll, A. B. Smith, *J. Phys. France* **1989**, *50*, 461–483.
- [68] S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *44*, 882–885.
- [69] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*, Springer, Berlin, **2002**.
- [70] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Steinkopff; Springer, Darmstadt, New York, **1994**.
- [71] U. C. Dawin, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [72] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [73] D. W. Bruce, K. Heyns, V. Vill, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 813–819.
- [74] H. Mera, T. Takata in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiesbaden, **2000**.
- [75] T.-S. Chung, *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26*, 901–919.
- [76] C. Ober, J.-I. Jin, R. W. Lenz, *Polym. J.* **1982**, *14*, 9–17.
- [77] S. Berg, V. Krone, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 381–388.
- [78] H. Han, P. K. Bhowmik, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1431–1502.
- [79] J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, R. W. Lenz, *Brit. Poly. J.* **1980**, *12*, 132–146.
- [80] A. Kumar, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8551–8553.
- [81] R. W. Lenz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1985**, *79*, 21–32.
- [82] R. W. Lenz, *Polym. J.* **1985**, *17*, 105–115.
- [83] G. V. Laivins, P. Sixou, D. G. Gray, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1986**, *24*, 2779–2792.
- [84] P. Keller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 707–713.
- [85] H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann, *Macromolecules* **1984**, *17*, 851–856.
- [86] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, High Molecular Weight Liquid Crystals Vol. 3*, Wiley, Weinheim, **1998**.
- [87] A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1868–1880.
- [88] T. Ganicz, W. Stańczyk, *Materials* **2009**, *2*, 95–128.

- [89] P. Zugenmaier in *Handbook of Liquid Crystals, Cellulosic Liquid Crystals Vol. 7* (Ed.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
- [90] V. K. Varshney, S. Naithani in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* (Eds.: S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur), Springer Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [91] "Struktur von Cellulose", zu finden unter <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/figures/cellulose.png> (29.04.2015)
- [92] J. Giasson, J.-F. Revol, A. M. Ritcey, D. G. Gray, *Biopolymers* **1988**, *27*, 1999–2004.
- [93] T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 373-377.
- [94] D. G. Gray, B. R. Harkness in *Partially Ordered Systems* (Eds.: V. Shibaev, L. Lam), Springer, New York, **1994**.
- [95] Mari Granström, *Dissertation*, University of Helsinki, Helsinki, **2009**.
- [96] H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2050–2054.
- [97] C. Wan, *Methanol, carbon monoxide, acetic anhydride, methyl acetate*, **1980**, Google Patents, zu finden unter <http://www.google.com/patents/US4234719> (29.04.2015).
- [98] C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M. E. Borredon, G. Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 315-319.
- [99] M. P. Adinugraha, D. W. Marseno, Haryadi, *Carbohydr. Polym.* **2005**, *62*, 164–169.
- [100] R. L. Kenyon, R. H. Hasek, L. G. Davy, K. J. Broadbooks, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2–8.
- [101] T. Ishii, A. Ishizu, J. Nakano, *Carbohydr. Res.* **1977**, *59*, 155–163.
- [102] C. L. McCormick, T. R. Dawsey, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3606–3610.
- [103] A. Hufendiek, V. Trouillet, M. A. R. Meier, C. Barner-Kowollik, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 2563-2572.
- [104] A. Potthast, S. Schiehser, T. Rosenau, M. Kostic, *Holzforschung* **2009**, *63*.
- [105] S. N. Bhadani, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *102*, 255–260.
- [106] D. Klemm, T. Heinze, B. Philipp, W. Wagenknecht, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 277–297.
- [107] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1969**, *7*, 1197–1258.
- [108] M. G. Wirick, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1968**, *6*, 1705–1718.
- [109] J. Kim, S. Yun, Z. Ounaies, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4202–4206.
- [110] D. F. Siqueira Petri, S. Choi, H. Beyer, T. Schimmel, M. Bruns, G. Wenz, *Polymer* **1999**, *40*, 1593–1601.
- [111] J.-L. Huang, C.-J. Li, D. G. Gray, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6965-6969.

- [112] G. N. Richards, *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, *5*, 558–562.
- [113] J. Tan, H. Kang, R. Liu, D. Wang, X. Jin, Q. Li, Y. Huang, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 672–678.
- [114] G.-L. Zhao, J. Hafrén, L. Deiana, A. Córdova, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 740–744.
- [115] G. Wenz, P. Liepold, N. Bordeanu, *Cellulose* **2005**, *12*, 85–96.
- [116] M. Bagheri, S. Shateri, *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 1–13.
- [117] D. L. Berthier, A. Herrmann, L. Ouali, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2093.
- [118] R. G. Bishop, US3351583 A, zu finden unter <http://www.google.com/patents/US3351583> **1964**.
- [119] T. Heinze, T. Liebert, A. Koschella, *Esterification of polysaccharides*, Springer, Berlin, New York, **2006**.
- [120] S. L. Tseng, G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1262–1264.
- [121] K. Shimamura, J. L. White, J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 2165–2180.
- [122] S.-L. Tseng, A. Valente, D. G. Gray, *Macromolecules* **1981**, *14*, 715–719.
- [123] I. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Filliatre, A. F. Martins, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1907–1914.
- [124] S. N. Bhadani, S.-L. Tseng, D. G. Gray, *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 1727–1740.
- [125] R. Riemschneider, J. Sickfeld, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1964**, *95*, 194–202.
- [126] A. Grün, F. Wittka, *Z. Angew. Chem.* **1921**, *34*, 645–648.
- [127] T. Kyu, P. Mukherjee, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 631–644.
- [128] F. M. Winnik, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2745–2750.
- [129] S. Guido, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4530–4539.
- [130] R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 97–103.
- [131] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [132] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- [133] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Rühm, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10411–10412.
- [134] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [135] B. V. Enustun, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317–3328.
- [136] G. Frens, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* **1972**, *250*, 736–741.

- [137] I. Ojea-Jiménez, F. M. Romero, N. G. Bastús, V. Puentes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1800–1804.
- [138] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- [139] K. Gries, K. Bubel, M. Wohlfahrt, S. Agarwal, U. Koert, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2551–2557.
- [140] K. Naka, H. Itoh, S.-Y. Park, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2004**, *52*, 171–176.
- [141] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [142] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [143] G. Raschke, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, **2005**.
- [144] K. A. Willets, R. P. van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- [145] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.
- [146] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377–445.
- [147] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- [148] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall et al., *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
- [149] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 564–570.
- [150] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *Nanomaterials chemistry. Recent developments and new directions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [151] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga, L. M. Liz-Marzán, *Nano Today* **2009**, *4*, 244–251.
- [152] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828–3857.
- [153] L. Zhao, K. L. Kelly, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7343–7350.
- [154] Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J. H. T. Luong, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4046–4052.
- [155] K. Gries, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2012**.
- [156] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- [157] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408.
- [158] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [159] K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, S. Fujii, Y. Nakamura, *Langmuir* **2010**, *26*, 1254–1259.

- [160] B. H. Sohn, B. H. Seo, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1752–1757.
- [161] S. Bokern, J. Getze, S. Agarwal, A. Greiner, *Polymer* **2011**, *52*, 912–920.
- [162] H. Otsuka, Y. Akiyama, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8226–8230.
- [163] Y. Shi, V. Selin, Y. Wang, S. A. Sukhishvili, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 950–957.
- [164] L. Kemal, X. C. Jiang, K. Wong, A. B. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15656–15664.
- [165] K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2751–2754.
- [166] S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M. L. Hallensleben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4016–4018.
- [167] L. Hu, A. Percheron, D. Chaumont, C.-H. Brachais in *Microwave Heating, Microwave synthesis of core-shell structured biocompatible magnetic nanohybrids in aqueous medium* (Ed.: U. Chandra), InTech, DOI: 10.5772/23381, **2011**.
- [168] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, R. B. Lennox, *Langmuir* **2004**, *20*, 2867–2873.
- [169] G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172–2183.
- [170] S. Rucareanu, M. Maccarini, J. L. Shepherd, R. B. Lennox, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5830–5834.
- [171] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, *9*, 3408–3413.
- [172] R. A. Sperling, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2008**.
- [173] M. Sastry, *Curr. Sci.* **2003**, *85*, 1735–1745.
- [174] L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 882–883.
- [175] H. Pletsch, L. Peng, F. Mitschang, A. Schaper, M. Hellwig, D. Nette, A. Seubert, A. Greiner, S. Agarwal, *Small* **2014**, *10*, 201–208.
- [176] J. Tian, J. Jin, F. Zheng, H. Zhao, *Langmuir* **2010**, *26*, 8762–8768.
- [177] Y. Zhao, Y. Li, Y. Song, W. Jiang, Z. Wu, Y. A. Wang, J. Sun, J. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *339*, 336–343.
- [178] E. B. Barmatov, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova, *Langmuir* **2004**, *20*, 10868–10871.
- [179] G. A. Shandryuk, E. V. Matukhina, R. B. Vasil'ev, A. Rebrov, G. N. Bondarenko, A. S. Merekalov, A. M. Gas'kov, R. V. Talroze, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2178–2185.
- [180] T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **2010**, *377*, 42–46.
- [181] N. C. Cady, J. L. Behnke, A. D. Strickland, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2506–2514.

- [182] J. Johnston, T. Nilsson, *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 1103-1112.
- [183] W. Wang, T.-J. Zhang, D.-W. Zhang, H.-Y. Li, Y.-R. Ma, L.-M. Qi, Y.-L. Zhou, X.-X. Zhang, *Talanta* **2011**, *84*, 71–77.
- [184] W. Wang, H.-Y. Li, D.-W. Zhang, J. Jiang, Y.-R. Cui, S. Qiu, Y.-L. Zhou, X.-X. Zhang, *Electroanalysis* **2010**, *22*, 2543–2550.
- [185] Ricardo J. B. Pinto, Carlos Pascoal Neto, Márcia C. Neves, Tito Trindade in *Nanocomposites - New Trends and Developments, Composites of Cellulose and Metal Nanoparticles* (Ed.: F. Ebrahimi), InTech, DOI: 10.5772/50553, **2012**.
- [186] A. Querejeta-Fernández, G. Chauve, M. Methot, J. Bouchard, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4788–4793.
- [187] S. Boufi, A. M. Ferraria, A. M. B. do Rego, N. Battaglini, F. Herbst, M. R. Vilar, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1586–1594.
- [188] C.-C. Huang, Z. Yang, K.-H. Lee, H.-T. Chang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6948–6952.
- [189] A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, A. Thomas, J. H. Wendorff, S. Zimmermann, *Cellulose* **2003**, *10*, 37-52.
- [190] M. A. Hussain, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 747-752.
- [191] P. Angelova, K. Kostova, K. Hinrichs, D. Tsankov, *Cent. Eur. J. Chem.* **2005**, *3*, 658–667.
- [192] T. Ye, X. Chen, X. Fan, Z. Shen, *Soft Matter* **2013**, *9*, 4715-4724.
- [193] C. A. Bignozzi, V. Ferri, M. Scoponi, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1851-1862.
- [194] D. Thompson, J. P. Hermes, A. J. Quinn, M. Mayor, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3007–3017.
- [195] *Competition Science Vision* **2009**, April 2009, 182–183.
- [196] J. Yadav, G. SudershanReddy, D. Srinivas, K. Himabindu, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2337–2342.
- [197] S. N. Bhadani, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *99*, 29–38.
- [198] C. L. McCormick, P. A. Callais, *Polymer* **1987**, *28*, 2317–2323.
- [199] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier, T. Heinze, D. Keutel, W. Linert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1945–1955.
- [200] T. Cai, Z. Hu, B. Ponder, J. St. John, D. Moro, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6559–6564.
- [201] P. Ohlendorf, A. Greiner, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2734–2739.
- [202] F. F. L. Ho, R. R. Kohler, G. A. Ward, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 178–181.
- [203] E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2083–2090.
- [204] J., M. G. Samant, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **1999**, 98–99, 189–207.

- [205] J. M. Zook, V. Rastogi, R. I. MacCuspie, A. M. Keene, J. Fagan, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8070–8079.
- [206] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, *Colloids Surf., B* **2007**, *58*, 3–7.
- [207] A. Swami, A. Jadhav, A. Kumar, S. Adyanthaya, M. Sastry, *J. Chem. Sci.* **2003**, *115*, 679-687.
- [208] A. Swami, A. Kumar, M. Sastry, *Langmuir* **2003**, *19*, 1168–1172.
- [209] L. Sabbatini, *Polymer Surface Characterization*, De Gruyter, Berlin, **2014**.

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 8 S. 2 Nr. 6 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zu Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 10 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerbliche Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

.....
Ort, Datum, Unterschrift