Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

# Abschlussbericht

zum BMBF-geförderten Forschungsprojekt

## Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung der Zugänglichkeit und Reaktivität funktioneller Gruppen an Polymeroberflächen gegenüber großen Molekülen

Förderkennzeichen: 03N8906 2

Zeitraum: 01.10.1999 bis 30.09.2002

Projektleitung: Dr. Frank Simon

Projektbearbeitung: Dr. Ralf Frenzel

Dresden, 31.03.2003

# I Einleitung

## 1 Aufgabenstellung

Reaktionen an Festkörperoberflächen spielen in technologischen und biologischen Prozessen eine bedeutende Rolle. Adsorption, Adhäsion und Verträglichkeit von zwei Phasen sind bekannte Beispiele für solche heterogenen Reaktionen, die zur Herstellung von Verbundmaterialien, zur Metallisierung oder Blendbildung genutzt werden können. Bei der Entwicklung von Werkstoffen für den prothetischen Einsatz ist ein Steuern der Proteinimmobilisierung an der Materialoberfläche erwünscht.
Der Erfolg von Reaktionen eines sich in Lösung befindlichen Reaktanden mit einer Festkörperoberfläche hängt von der Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen ab. Bei vielen Festkörperoberflächen (z.B. bei Metalloxiden) ist die Anzahl der reaktiven Oberflächengruppen durch Rauheit und Porosität als invariable Größe bestimmt, so dass der maximale Reaktionsgrad an Oberflächen limitiert ist. Viele Polymeroberflächen quellen in Gegenwart von bestimmten Agenzien, so dass aufgrund der sich ändernden Konformation der Polymerketten reaktive Gruppen zur Oberfläche migrieren können. Natürlich ist auch an solchen Oberflächen die Zugänglichkeit der funktionellen oder reaktiven Gruppen für ein gelöstes Agens sterisch beschränkt. Diese Limitierung gibt insbesondere für Reaktionen, die über sterisch anspruchsvolle Zwischenkomplexe verlaufen (z.B. nucleophile Substitutionsreaktionen, die nach einem $S_N2$-Mechanismus ablaufen).
Ziel der Arbeiten war es, solche Modifizierungsreaktionen an den funktionellen Oberflächengruppen auszuführen, die das Anpassen der Festkörperoberfläche an eine zweite Phase ermöglichen können. Dabei bestand – neben dem Suchen neuer Synthesestrategien zur Oberflächenmodifizierung – ein besonderes Interesse im Finden eines Parameters, der als stoffspezifische Größe den Reaktionsgrad in geometrisch eingeschränkten Reaktionsräumen beschreibt.

## 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben gliederte sich formal in einen synthetischen und einen analytischen Teil. Ziel der synthetischen Arbeiten war die Suche und Ausführung neuer Synthesestrategien zur Modifizierung von silicatischen und Polymeroberflächen mit niedermolekularen linearen und verzweigten Molekülen. Dabei sollten die Modifikatoren bei gleicher chemischer Reaktivität definierter Reaktionszentren unterschiedliche sterische Ansprüche besitzen. Der Erfolg der Oberflächenreaktionen sollte vorzugsweise mittels Photoelektronenspektroskopie qualitativ nachgewiesen und hinsichtlich des Reaktionsgrades quantifiziert werden.
Das gesamte Vorhaben wurde am Institut für Polymerforschung Dresden e.V. durchgeführt. Für die Durchführung der synthetischen und analytischen Arbei-

ten wurde eine vom BMBF finanzierte BAT-IIa-Projektstelle mit einem promovierten Diplomchemiker besetzt. Die röntgen-photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten am Spektrometer *AXIS ULTRA* (Kratos Analytical, Manchester, Großbritannien), das im Rahmen des Projekts erworben wurde und sich für oberflächenanalytische Untersuchungen von elektrisch nichtleitenden Proben ausgezeichnet bewährt hat.
Unterstützung erfuhr das Projekt seitens des Instituts für Polymerforschung Dresden e.V. durch die Bereitstellung von Haushalt-Kapazitäten für die Plasmamodifizierungen von Polymeroberflächen und ergänzende analytische, polymer- und oberflächenanalytische Untersuchungen.

## 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Anzahl der für Oberflächenreaktionen zur Verfügung stehenden funktionellen Oberflächengruppen wird durch verschiedenen Prozesse beeinflusst. Seitens der Festkörperoberfläche wird sie durch die Oberflächenrauhigkeit, die Porosität und die Quelleigenschaften des Festkörpers vorgegeben. Die Geometrie und die Möglichkeiten zu Konformationsänderungen potentieller Reaktanden beeinflusst seitens der zweiten Phase die Anzahl der für Oberflächenreaktionen zur Verfügung stehenden funktionellen Oberflächengruppen. Lösungsmittelmoleküle der zweiten Phase bestimmen das Konformations- und Quellverhalten des Festkörpers.
Für die spektroskopischen Untersuchungen erschien es zunächst notwendig, die Komplexität der Einflüsse zu reduzieren.
An hochdispersen, in organischen Solventien nicht- oder wenig quellbaren Polykieselsäuren wurde der Einfluss der Geometrie und die Möglichkeiten zu Konformationsänderungen von potentiellen Reaktanden aus einer zweiten Phase auf die sterische Zugänglichkeit von funktionellen Oberflächengruppen der Polykieselsäuren untersucht. Dabei wurden zunächst lineare Silane mit verschiedenen funktionellen Endgruppen und Silane mit teilfluorierten Alkylresten an den Polykieselsäureoberflächen kondensiert. Der Erfolg der Kondensation der Silane wurde erstmals mittels XPS belegt.
Auf die Darstellung der semifluorierte Silanamide nach Owen und Williams [1] wurde verzichtet. Es zeigte sich, dass die Darstellung der hochreaktiven Substanzen außergewöhnlich aufwendig war und eine sichere Handhabbarkeit aufgrund der schnellen Hydrolyse der Verbindungen ausgeschlossen war.
Um den sterischen Anspruch der Reaktanden zu variieren und sukzessive zu erhöhen, wurde die Reaktion von bromsubstituierten Benzoesäuren an aminofunktionalisierten Polykieselsäuren genutzt. Es konnte gezeigt werden, dass das Säurechlorid der 4-Brombenzoesäure in Gegenwart eines Überschusses an Triethylamin leicht mit den Aminogruppen der funktionalisierten Polykieselsäureoberflächen zur Reaktion gebracht werden kann. Das mit der Reaktion in die Polykieselsäureoberfläche eingebrachte Brom konnte als Maß für den Umsatz mittels

XPS quantifiziert werden. Anderseits erlaubt eine zweite Bromfunktionalität den Aufbau voluminöserer aromatischer Carbonsäuren. Diese wurden durch Alkylierung der Methylester von Hydroxybenzoesäuren mit 4-Brombenzylbromid und nachträglicher alkalischer Verseifung der Ester erhalten. Unter Verwendung von Di- und Trihydroxybenzoesäurederivaten wurden auch einfache dendrimerartige Strukturen mit entsprechenden Verzweigungen im Molekül erzeugt. Der hier vorgeschlagene Syntheseweg soll hinsichtlich seiner Eignung zum *Grafting-from*-Aufbau dendritischer Oligomere und Polymere an Festkörperoberflächen erprobt werden.
Im dritten Abschnitt des Projektes konnte gezeigt werden, dass sich die bromsubstituierten Benzoesäuren auch an Polymeroberflächen kondensieren lassen. Hierzu wurde in die Oberflächenregion von Folien aus Poly(tetrafluorethylen-*co*-hexafluorpropylen) (FEP) durch eine moderate Ammoniak-Plasmabehandlung [2, 3] Aminogruppen eingeführt, die anschließend mit den bromsubstituierten Benzoesäurederivaten zur Reaktion gebracht wurden. Auch hier wurde der Umsatz der Oberflächenreaktion in Abhängigkeit von der Molekülgröße des Reagenz bestimmt.
Bei allen Oberflächenmodifizierungen wurde der Umsatz (Anzahl der Formelumsätze) anhand der Quantifizierung eines Heteroelements, das nur das Modifizierungsagenz enthielt, mittels XPS bestimmt. Das Molekülvolumen ($V_r$) der kondensierten Spezies wurde mit dem Programm *Cerius Version 2.4.6*, *Dreiding*-Kraftfeld [4] berechnet. Die Größe $V_r$ wurde als Maßstab (u) für die Zugänglichkeit der funktionellen Oberflächengruppen, d.h. der Silanol- bzw. Aminogruppen angesehen. Aus dem Anstieg der Funktion $\ln[1/u] = f(\ln[V_r])$ wurde eine fraktale Dimension D berechnet, die eine eindeutige Größe zur Beschreibung der Zugänglichkeit funktioneller und reaktiver Oberflächengruppen darstellt und unabhängig von der Molekülgröße der reagierenden Komponenten ist.

[1] Williams, D.E.: Abstracts of the 182nd ACS National Meeting, P INDE-23, American Chemical Society, New York (1981)
[2] Lappan, U.; Nitschke, M.; Pleul, D.; Uhlmann, S.; Simon, F.: Plasmas and Polymers 6 (2001) 211.
[3] König, U.; Nitschke, M.; Pilz, M.; Simon, F.; Arnhold, C.; Werner, C.: Coll. Surf. Biointerfaces 25 (2002) 313.
[4] Mayo, S.L.; Olafson, B.D.; Goddard, W.A.: J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897.

## 4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist ein verbreitetes analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von Polymeroberflächen [1-9]. Die forcierte Entwicklung und Anwendung der XPS in den Polymerwissenschaften ist auf die enorme technische und technologische Bedeutung von Oberflächenreaktionen von und an Polymeren zurückzuführen [10,11]. So ist ihre Entwicklung

ganz eng mit der Entwicklung der Oberflächenmodifizierung von Polymeren durch Plasmen verbunden [z.B. 5,8,12-15]. Aber auch andere technologisch bedeutende Oberflächenmodifizierungsverfahren haben die Entwicklung der XPS geprägt. Beispielhaft seien hier das Beflammen [16-18], das Ätzen [19-21] und die Ionenimplantation [22-24] genannt. Polymeraufbaureaktionen an Festkörperoberflächen wurden ebenfalls mit XPS untersucht [19, 25-27]. Die Bedeutung der XPS für die Oberflächenchemie beruht auf ihrer extremen Oberflächensensitivität (die effektive Informationstiefe beträgt bei Polymeren ca. 5 nm [3, 28]). Neben den Elementen (außer Wasserstoff) können auch die Bindungszustände der jeweiligen Elemente qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Aus solchen spektroskopischen Daten lassen sich prinzipiell Aussagen zu Reaktionsmöglichkeiten der untersuchten Festkörperoberfläche gegenüber einer zweiten Phase ableiten. Die Aussagen beruhen aber auf Erfahrungen, die an anderen Stoffsystemen mit ähnlichen funktionellen Gruppe beobachtet wurden. Eine unmittelbare Bestimmung der Reaktivität funktioneller Oberflächengruppen mit Hilfe der XPS ist nicht möglich. Aus diesem Grund erscheint es häufig sinnvoll, die oberflächenspektroskopischen Daten mit Daten verschiedener Gleichgewichtsmethoden (z.B. Randwinkelmessungen, elektrokinetische Messungen, Adsorptionsuntersuchungen usw.) zu korrelieren [29-31] oder andere molekülspezifische, oberflächensensitive spektroskopische Methoden (z.B. Methoden der Oberflächenmassenspektrometrie, der Infrarotspektroskopie oder Beugungsmethoden) zu nutzen.

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Vorhersage der Oberflächenreaktivität ist durch das generelle Problem der eindeutigen Identifizierung funktioneller Gruppen gegeben. Dies gilt insbesondere bei organischen Polymeren. Die Vielfalt der möglichen Bindungsarten des Kohlenstoffatoms führt für verschiedene funktionelle Gruppen zu einer Überlappung der Erwartungsbereiche der C 1s-Bindungsenergien [32, 33]. Bei anderen Elementen gilt – unabhängig der Breite der chemischen Verschiebung für ein Element – das gleiche. Elementbilanzierungen [14], d.h. der Vergleich der Interpretation der Bindungszustände eines Elements mit der quantitativen Elementzusammensetzung der Probenoberfläche führen nur bei relativ einfachen Systemen, die wenig verschiedene Elemente enthalten, zu eindeutigen Aussagen. Daher war es bisher nicht möglich, die postulierte Kondensation von Silanen an Polykieselsäure-, Glas- und Quarzoberflächen spektroskopisch zu belegen.

Funktionelle Gruppen an Polymeroberflächen lassen sich für spezifische Reaktionen nutzen. Findet man spezifische und quantitativ ablaufende Reaktionen, bei denen während der Reaktion ein Heteroelement in den Oberflächenbereich eingebaut wird, kann man diese Reaktionen zum eindeutigen Nachweis der Präsents einer solchen Gruppe mittels XPS nutzen. Solche spezifischen Oberflächenreaktionen sind als Labelling oder Derivatisierungsreaktionen in der Literatur beschrieben [11, 34-46]. Große Bedeutung haben solche *Labelling*reaktionen als Nachweis für den Einbau bestimmter funktioneller Gruppen während einer Plasmabehandlung erlangt [36-39,42,45]. Bei der Oberflächencharakteri-

sierung von Metalloxiden bietet das Silan-*Labelling* der für die Hybridbildung essentiell wichtigen Me–OH-Gruppen die einzige Möglichkeit ihres quantitativen spektroskopischen Nachweises [43,44,47], wobei der Nachweis der eigentlichen Kondensationsreaktion nicht erfolgt.
Trotz der Bedeutung der *Labelling*reaktionen und den mit ihnen verknüpften Erfolgen bei der Charakterisierung von polymeren und keramischen Festkörperoberflächen, ist ihr Gebrauch nicht unumstritten [36]. Gerade Polymere haben z.T. bei Raumtemperatur eine hohe Kettenbeweglichkeit und können mit Reorientierungs- und konformellen Umlagerungsreaktionen auf die Präsents einer zweiten Phase reagieren. Bekannt sind auch die Quellerscheinungen vieler Polymere, bei denen die molare freie Mischungsenthalpie von Polymer und kontaktierender Phase die Triebkraft ist. Häufig wird bei plasmamodifizierten Polyolefinoberflächen ein zeitliches Abklingen der Modifizierungseffekte beobachtet [14,48-50]. Als Ursache wird auch hier die hohe Kettenbeweglichkeit der Polymerketten angegeben. Das Gesamtsystem versucht über die Minimierung der freien Oberflächenenthalpie, ein energetisches Minimum zu erreichen. Dabei migrieren hydrophile funktionelle Gruppen entropiegetrieben in die Bulkphase, während hydrophobe Segemnte an die Oberfläche gelangen. Analoge Verhaltensmuster wurden bei einer Vielzahl von Blends beobachtet [51-55].
Es ist leicht einzusehen, daß solche Quellprozesse, Segregationen und Migrationen von Kettensegmenten und Umorientierungsreaktionen das Oberflächenverhalten von Polymeren signifikant verändern können. Betroffen davon sind alle als Nachreaktion zu verstehenden adsorptiven, adhäsiven und kompatibilisierenden Wechselwirkungsprozesse, wie z.B. das Verträglichkeitsverhalten einer Polymeroberfläche gegenüber einem biologisch aktiven Vielkomponentensystem (Biokompatibilität).
Natürlich sind Quellung, Segregation, Migration und Umorientierungsreaktionen auch in Gegenwart der Labellingreagenzien – unabhängig von ihrem Aggregatzustand – zu erwarten. Daher führt eine quantitative Betrachtung der Ergebnisse eines Labellings zur systematischen Fehleinschätzung der Oberflächeneigenschaft und -reaktivität von Polymeren [36]. Weiterhin sind die *Labelling*moleküle in der Regel kleine Moleküle, die mit anderen Oberflächenzentren Reaktionen eingehen können, als sterisch anspruchsvolle Makromoleküle.
Hier ergab sich die prinzipielle Frage nach der Definition einer Oberfläche. Porosität und Oberflächenrauhigkeit führen bei einer gegebenen Oberfläche zu einer fraktalen Dimension dieser [56,57]. In dem Gebilde mit einer fraktalen Dimension zwischen zwei und drei befinden sich die funktionellen Oberflächengruppen, die je nach sterischen Anspruch des Reaktionspartners, zur Reaktion gebracht werden können oder aufgrund sterischer Hinderung nicht reagieren können. Quellung, Segregation, Migration und Umorientierungsreaktionen verändern die fraktale Dimension einer Festkörperoberfläche und ermöglichen oder verhindern in Abhängigkeit ihres konformativen Befindens den Zugang des Reaktanden.

[ 1] Briggs, D.: Polymer surfaces and interfaces, J. Wiley, Chincester (1987).
[ 2] Ratner, B.D.: The surface characterization of Biomaterials, *in* "Progress in Biomedical Engineering 6", Ducheyne, P.; Lee, A.J.C. (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1988).
[ 3] Briggs, D.: Characterization of surfaces, *in:* "Comprehensive polymer science", Booth, C.; Price, C. (Eds.), Pergamon, Oxford UK, VOL 1 (1989) 543-559.
[ 4] Wightman, J.P.: Application of surface analysis to high performance polymeric adhesives and composites, NATO ASI Ser., Ser. E 230 (Interfacial Interactions in Polymeric Composites) (1993) 125-149.
[ 5] Liston, E.M.; Martinu, L.; Wertheimer, M.R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *in:* "Plasma Surface Modification of Polymers, Relevance to Adhesion", Strobel, M; Lyons, C.S.; Mittal, K.L. (Eds.), VSP, Utrecht, (1994) 3-39.
[ 6] Perry, S.S.; Somorjai, G.A.: Anal. Chem (1994) 403A-415A.
[ 7] Suzuki, N.; Ishida, H.: Macromol. Symp 108 (1996) 19-53.
[ 8] Proceedings of the 20th Annual Aniversary Meeting of The Adhesion Society, Hilton Head Island, South Carolina, 23.02.-26.02.1997, Drzal, L.T., Schreiber, H.P. (Eds.), The Adhesion Society, Blacksburg (USA) (1997).
[ 9] Nanse, G.; Papirer, E.; Fioux, P.; Moguet, F.; Tressaud, A.: Carbon 35 (1997) 175-194
[10] Caspar, L.A.; Powell, C.J.: Industrial Applications of Surface Analysis, Am. Chem. Soc., ASC Symp. Series 199, Washington DC (1982).
[11] Briggs, D.: Application of XPS in Polymer Technology, *in:* Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Briggs, D.; Seah, M.P. (Eds.), John Wiley, Chinchester (1990) 437-484.
[12] Clark, D.T.; Dilks, A.: Plasma modification of polymers studied by means ESCA, *in:* Advances in the characterization of polymer and metal surfaces, Lee, L.H. (Ed.), Intern. Symp. Adv. in the Characterization of Polymer and Metal Surfaces, Academic Press, New York, VOL 2 (1977) 101-132.
[13] Clark, D.T.; Feast, W.J.: Polymer Surfaces, John Wiley, New York (1978).
[14] Friedrich, J.F.; Kühn, G.; Gähde, J.: Acta Polymerica 30 (1979) 470-477.
[15] Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.: Surf. Interface Ana. 16 (1990) 412.
[16] Brewis, D.M.; Briggs, D.: Polymer 22 (1981) 7-16.
[17] Garbassi, F.; Occhiello, E.; Polato, F.: J. Mat. Sci. 22 (1987) 207-212.
[18] Strobel, M.; Walzak, M.J.; Hill, J.M.; Lin, A.; Karbashewski, E.; Lyons, C.S.: J. Adh. Sci. Techn. 9 (1995) 365-383.
[19] Dwight, D.W.; Riggs, W.M.: J. Coll. Interf. Sci. 47 (1974) 650-660.
[20] Lukas, J.; Lochmann, L.; Kalal, J.: Angew. Makromol. Chem. 181 (1990) 183-190.
[21] Batich, C.; Yahiaoui, A. J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.; 25 (1987) 3479-3488
[22] Marletta, G.; Catalano, S.M.; Pignataro, S.: Surf. Interface Ana. 16 (1990) 407-411

[23] Stevie, F.A.; Wilson, R.G.; Simons, D.S.; Current, M.I.; Zalm, P.C.: J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 2263-2279.
[24] Tsuji, H.; Satoh, H.; Ikeda, S.; Gotoh, Y.; Ishikawa, J.: Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. B 141 (1998) 197-201.
[25] Brennan, A.B.; Arnold, J.J.; Zamora, M.P.: J. Adh. Sci. Techn. 9 (1995) 1031-1048.
[26] Vasilets, V.; Hermel, G.; König, U.; Werner, C.; Müller, M.; Simon, F.; Grundke, K.; Jacobasch H.J.: Biomaterials, 18 (1997) 1139-1145.
[27] Simon, F.; Jacobasch, H.J.; Spange, S.: Coll. Polym. Sci. 276 (1998) 930-939.
[28] Briggs, D.; Seah, M.P.: Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley, Chinchester (1990) 201-255.
[29] Allara, D.L.; Fowkes, F.M.; Noolandi, J.; Rubloff, G.W.; Tirrell, M.V.: Mat. Sci. Eng. 83 (1986) 213-226.
[30] Bergström, L.; Pugh, R.J.: J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 103.
[31] Kowalczyk, D.; Slomkowski, A.; Chehimi, M.; Delamar, M.: Int. J. Adh. Adhesives 16 (1996) 227-232.
[32] Beamson, G.; Briggs, D.: High resolution of organic polymers, The Scienta ESCA 300 Database, J. Wiley and Sons, Chichester (1992).
[33] Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.; Bomben, K.D.; Chastain, J.: PHI-Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie (1992).
[34] Brecht, H.; Mayer, F.; Binder, H.: Angew. Makromol. Chem. 33 (1973) 89-100.
[35] Everhart, D.S.; Reilley, C.N.: Anal. Chem. 53 (1981) 665-676.
[36] Briggs, D.: Polymer 25 (1984) 1379-1391.
[37] Suzuki, M.; Kishida, A.; Iwata, H.; Ikada, Y.: Macromolecules 19 (1986) 1804-1808.
[38] Pochan, M.; Gerenser, L.J.; Elman, J.F.: Polymer 27 (1986) 1058-1062.
[39] Nakayama, Y.; Takahagi, T.; Soeda, F.; Hatada, K.; Nagaoka, S.; Suzuki, J.; Ishitani, A.: J. Polymer Science: Part A: Polym. Chem. 26 (1998) 559.
[40] Gombotz, W.R.; Hoffman, A.S.: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 42 (1988) 255.
[41] Batich, C.: Applied Surface Science 32 (1988) 57.
[42] Lub, J.; Van Vroonhoven, F.C.B.M.; Bruininx, E.; Benninghoven, A.: Polymer 30 (1989) 40-44.
[43] Dang, T.A.; Gnanasekaran, R.: Surf. Interf. Ana. 15 (1990) 113.
[44] Owen, M.J.; Williams, D.E.: J. Adh. Sci. Techn. 5 (1991) 307-320.
[45] Gengenbach, T.R.; Xie, X.; Chatelier, R.C.; Griesser, H.J.: J. Adh. Sci. Techn. 8 (1994) 303-328.
[46] Spange, S.; Müller, H.; Pleul, D.; Simon, F.: Studies in Surface Science and Catalysis 132 (2001) 301-306.
[47] Williams, D.E.: Abstracts of the 182$^{nd}$ ACS National Meeting, P INDE-23, American Chemical Society, New York (1981).

[48] Brennan, W.J.; Munro, H.S.; Feast, W.J.; Walker, S.A.: Polymer 32 (1991) 1527-1530.
[49] Sutherland, I.; Sheng, E.; Brewis, D.M.; Heath, R.J.: J. of Adhesion 44 (1994) 17-27.
[50] Loh, F.C.; Lau, C.B.; Tan, K.L.; Kang, E.T.: J. Appl. Polym. Sci. 56 (1995) 1707-1713.
[51] Vargo, T.G.; Gardella, J.A.: J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1733.
[52] Chan, C.M.; Nixon, A.; Venkatraman, S.: J. Rheol. (New York) 36 (1992) 807-820.
[53] Lin, H.B.; Lewis, K.B.; Leach Scampavia, D., Ratner, B.D.; Cooper, S.L.: Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition 4 (1993) 183-198.
[54] Chihani, T.; Bergmark, P.; Flodin, P.: J. Adhesion Sci. Technol. 9 (1995) 843-857.
[55] Kano, Y.; Akiyama, S.; Kasemura, T.: J. Adhesion Sci.Technol. 11 (1997) 407-418.
[56] Avnir, D.: The fractal approach to heterogeneous chemistry. Surfaces, colloids, polymers, J. Wiley and Sons.
[57] Stoyan, D.; Stoyan, H.: Fractals, random shapes and point fields, J. Wiley and Sons, Chichester (1994).

## 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wir danken Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. habil. D. Stoyan vom Institut für Stochastik der Fakultät für Mathematik und Informatik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg für anregende Diskussionen zur fraktalen Geometrie.
Herrn Prof. Dr. Wolfram Vogelsberger vom Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität danken wir für die Informationen zu silicatischen Substratmaterialien, die für unsere Untersuchungen geeignet sein sollten.

# II Eingehende Darstellung

## 1 Ergebnisdarstellung

### 1.1 Anbindung von Silanen an Kieselgeloberflächen

Es ist bekannt, dass Alkylsilane mit einer oder mehreren Si–Cl oder Si–O–Alk Gruppen in der Lage sind, mit den Silanolgruppen (Si–OH) einer Polykieselsäure (oder Kieselgel) zu reagieren [1]. Für die XPS-Untersuchungen zur Anbindung von n-Alkylsilanen haben wir aminofunktionalisierte und teilfluorierte Silane verwandt. Durch die Silanisierung der Polykieselsäureoberflächen wurden Heteroatome (N bzw. F) als *Label* in die Oberflächenregion eingebracht, die

mittels XPS qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden konnten. Da die Anzahl der eingebauten Heteroatome und die Anzahl angebundener Silane im stöchiometrischen Verhältnis stehen, kann auf die Anzahl der angebundenen Silanmoleküle rückgeschlossen werden. Die Reaktionsmechanismen der Silananbindung und der dabei ablaufenden Nebenreaktionen werden in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Insbesondere war unklar inwieweit mit trifunktionellen Silanen des Typs Alkyl–$Si(OR)_3$ ein stöchiometrischer Umsatz mit den SiOH-Gruppen der Kieselsäureoberfläche möglich ist oder ob es auch zur Netzwerkbildung kommt [2-4].

**Anbindung von Aminosilanen**

Zu Beginn wurde deshalb ein Vergleich der mono- und trifunktionellen Aminosilane 3-Aminopropyldimethylethoxysilan (APDES) bzw. 3-Aminopropyltriethoxysilan (γ-APS) unter den Versuchsbedingungen von Dang u.a [4] vorgenommen. Aminoalkoxysilane besitzen eine durch Autokatalyse bedingte vergleichsweise hohe Reaktivität. Die Versuche wurden in ethanolischer Lösung mit und ohne Wasserzusatz durchgeführt. Nach Adsorption, Extraktion und Trocknung der Polykieselsäureproben zeigte sich beim trifunktionellen Silan eine höhere Massezunahme als beim monofunktionellen. Ohne Wasserzusatz fiel die adsorbierte Menge sowohl mit APDES als auch mit γ-APS geringer aus (Tab. 1). Die höhere Reaktivität des γ-APS gegenüber APDES ist auf Grund der größeren Reaktionsmöglichkeiten nicht überraschend.
Die XPS-Untersuchungen zeigten anhand des Stickstoffs im Spektrum, dass die untersuchten Aminosilane in allen Fällen mit der Polykieselsäureoberfläche reagierten. Der Einfluss von Wasser auf die Reaktivität und den Umsatz der Aminosilane konnte bestätigt werden. Da der Umsetzungsgrad mit APDES selbst in siedendem Toluen unter dem für γ-APS in 95 %-igen Ethanol lag konnten hier Vernetzungsreaktionen welche die Stöchiometrie der Umsetzung verfälschen nicht ausgeschlossen werden (Tab. 1).

Tabelle 1: Atomverhältnisse in den XPS-Spektren

| Aminosilan | [N]:[Si] (bestimmt mit XPS) |
|---|---|
| γ-APS (Ethanol 95 %) | 0,109 |
| γ-APS (Ethanol abs.) | 0,052 |
| APDMES (Ethanol 95 %) | 0,035 |
| APDMES (Ethanol abs.) | 0,022 |
| APDMES (Toluen) | 0,060 |

**Adsorptionsversuche mit 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyldimethylchlorsilanen**

Alle verwendeten Silane wiesen die gleiche Struktur auf und unterschieden sich nur in der Anzahl der fluorierten Methylengruppen ($CF_2$):

$CF_3–(CF_2)_n–CH_2–CH_2–Si(CH_3)_2–Cl$ mit n = 0, 3, 5 oder 7

Da nur ein reaktives Chloratom sowohl für Reaktionen mit Oberflächenhydroxylgruppen als auch zwischen einzelnen Silanmolekülen zur Verfügung steht, konnten unerwünschte Vernetzungsreaktionen ausgeschlossen werden. Optimierungsversuche zeigten, das sowohl unter sauren (in absolutem Ethanol) als auch unter basischen Bedingungen (Tetrahydrofuran/Triethylamin) hohe Umsätze erzielbar sind (Tab. 2 und 3). Wie die Auswertung der XPS-Spektren zeigte, enthielten alle untersuchten Proben Fluor und waren frei von Chlor. Mit steigender Kettenlänge stieg das Atomverhältnis [F]:[Si] erwartungsgemäß an. Bei Berücksichtigung der Anzahl der Fluoratome pro Molekül blieb der Wert des korrigierten Atomverhältnisses, also die Anzahl der gebundenen Moleküle pro Siliciumatom aber annähernd konstant. Um die mittels XPS erhaltenen Ergebnisse besser beurteilen zu können, wurden die Proben auch thermoanalytisch untersucht. Aus dem auftretenden Massenverlust wurde die Silanmenge, welche mit den Oberflächenhydroxylgruppen reagiert hatte, berechnet. Die Ergebnisse zeigten auch hier überraschenderweise keine Abhängigkeit des Umsatzes von der Kettenlänge des Silanmoleküls (Tab. 2).

Tabelle 2: Reaktion von Halogenalkyldimethylchlorsilanen mit Kieselgel 60 (Merck) in Ethanol

| Silan | $[X]:[Si]\|_{korr.}$ (bestimmt mit XPS) | [mmol/g] |
|---|---|---|
| $CF_3C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,05 | 0,30 |
| $CF_3(CF_2)_3C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,042 | 0,49 |
| $CF_3(CF_2)_5C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,05 | 0,51 |
| $CF_3(CF_2)_7C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,062 | 0,56 |
| $C_6F_5(CH_2)_3(CH_3)_2SiCl$ | 0,054 | 0,46 |

Offenbar führte eine Verlängerung der Kette zu keiner sterischen Behinderung bei der Reaktion mit den reaktiven Si–OH-Gruppen der Polykieselsäureoberfläche. Daraus konnte geschlossen werden, dass die funktionalisierten bzw. teilfluorierten Alkylreste in *Tail*-Konformation an der Polykieselsäure fixiert sind. Die Ausbildung solcher Konformationen wird bei längeren Alkylresten von *Self-Assembling*-Effekten unterstützt. Die Selektivität der Reaktion zwischen flu-

orierten monofunktionellen Silanen und Si–OH eröffnete auch einen Weg zur Bestimmung der relativen Anzahl der Si–OH Gruppen an silicatischen Festkörperoberflächen. Allerdings ist auch hier die endliche Dimension der benutzen Sondenmoleküle hinsichtlich der sterischen Zugangsmöglichkeit zu den Si–OH-Gruppen limitierend.

Tabelle 3: Reaktion von Halogenalkyldimethylchlorsilanen mit Kieselgel 60 (Merck) in Tetrahydrofuran und Zusatz von Triethylamin

| Silan | $[X]:[Si]\|_{korr.}$ (bestimmt mit XPS) | [mmol/g] |
|---|---|---|
| $CF_3C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,07 | 0,43 |
| $CF_3(CF_2)_3C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,064 | 0,58 |
| $CF_3(CF_2)_5C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,058 | 0,58 |
| $CF_3(CF_2)_7C_2H_4(CH_3)_2SiCl$ | 0,057 | 0,62 |
| $C_6F_5(CH_2)_3(CH_3)_2SiCl$ | 0,066 | 0,46 |

**Nachweis der Silankondensation mittels XPS**

Silane sind hinsichtlich ihrer Stöchiometrie gut definierte Verbindungen (Tab. 1-3). Dennoch ist die Bestimmung des Silananteils, der an einer silicatischen Oberfläche kondensiert, kein triviales analytisches Problem. Einige Gründe hierfür wurden in den vorherigen Abschnitten erläutert. Bei der Applikation von Silanen in technologischen Prozessen kommen neben den funktionaliserten Silanen auch Netz- und Verarbeitungshilfsmittel sowie gelöste und dispergierte Polymere in den Prozesslösungen vor. Alle Komponenten unterliegen dabei einer Konkurrenz hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze.
Beim Nachweis kondensierter Silane mittels oberflächenspektroskopische Methoden kommt erschwerend hinzu, dass Oberflächen mit Kohlenwasserstoffverbindungen kontaminiert sind. Der Kohlenstoffanteil der kondensierten Silane ist gegenüber den Kontaminationen häufig klein, so dass beim XPS die chemische Verschiebung der Si–C Bindung nur begrenzt zur Bilanzierung genutzt werden kann. Das $SiO_2$-Netzwerk der silicatischen Substrate erlaubt keine Separation verschiedener Si-Bindungszustände anhand konventioneller XPS-Untersuchungen mit Mg K$\alpha$- bzw. Al K$\alpha$-Strahlung, bei der nur die Si 2p und Si 2s Peaks zugänglich sind.
Für unsere Untersuchungen verwendeten wir monochromatisierte Ag L$\alpha$-Strahlung, die auch das Spektroskopieren des Si 1s Peaks ermöglichte. Überraschenderweise zeigte das Spektrum des Si 1s Peaks verschiedene Komponentenpeaks,

die eindeutig den verschiedenen Si-Spezies zugeordnet werden konnten (Abb. 1) [5].

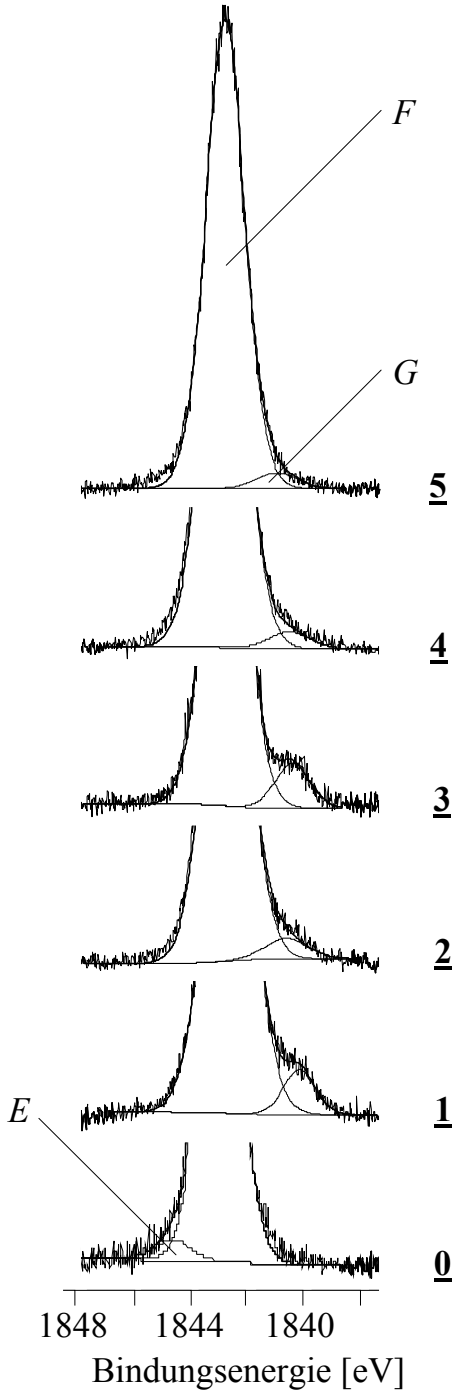


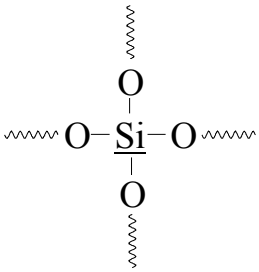
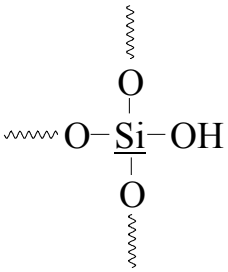
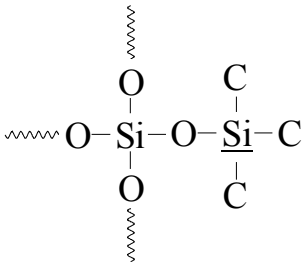
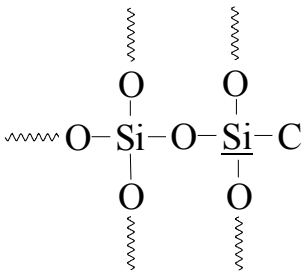

Abb. 1: Hochauflösende Si 1s Spektren von verschieden silanisierten Polykieselsäureoberflächen

**0** unmodifiziertes Kieselgel 60 (Merck) (KG),
**1** KG mit Trimethylchlorsilan,
**2** KG mit 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan,
**3** KG mit Pentafluorphenyldimethylchlorsilan,
**4** KG mit γ-APS,
**5** KG mit N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan.

Alle Spektren zeigten als Hauptkomponente (*F*) das $\underline{Si}O_2$-Netzwerk mit einer Bindungsenergie von BE = 1843,48 eV. Bei der unmodifizierten Polykieselsäure ist der Anteil der Silanolgruppen (Si–OH) (Komponentenpeak *E*) leicht zu separieren. Nach der Umsetzung der Silane verschwindet die Si–OH Bande fast vollständig. Dafür entsteht ein neuer Komponentenpeak *G*, der den kondensierten Silanen Si–O–<u>Si</u>–C zugeordnet werden konnte. Tab. 4 zeigt, dass die detektierten chemischen Verschiebungen (*Chemical Shifts*) im Si 1s Spektrum ausrei-

chend sind, um auch die unterschiedliche chemische Umgebungen der Si-Atome der Silane (eine Si–C bzw. drei Si–C Bindungen) zu unterscheiden.

Tabelle 4: Bindungsenergien und chemische Verschiebungen der Si-Spezies an silanmodifizierten Polykieselsäuren im Si 1s Spektrum

| Strukturelement | Bindungsenergie [eV] | chemische Verschiebung [eV] |
|---|---|---|
|  | 1843,48 ± 0,15 | 0 |
|  | 1845,46 ± 0,15 | 1,98 |
|  | 1841,18 ± 0,15 | -2,3 |
|  | 1842,36 ± 0,15 | -1.1 |

Die Verifizierung der Zuordnung der Komponentenpeaks zu den in Tab. 4 angegebenen Struktureinheiten erfolgte anhand des separat bestimmbaren Anteils an Heteroatomen (N bzw. F), die infolge der Silankondensation in die Oberflächenregionen der Polykieselsäuren eingebracht wurden [5].
Die Spektren in Abb. 1 zeigen klar die Umsetzung der Silanolgruppen mit den Silanen unter Bildung von Si–O–Si–C Bindungen. Damit ist die postulierte Kondensationsreaktion spektroskopisch belegt und quantifizierbar.

## Experimentelles

### Materialien:

Die verwendeten Silane wurden von der Fa. ABCR bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Auch die Lösungsmittel wurden wie bezogen verwendet (Ethanol abs. p.a., Merck bzw. Tetrahydrofuran abs., puriss. (THF) über Molsieb, Fluka), ebenso das Triethylamin (puriss. p.a., Fluka). Die verwendete Polykieselsäure (Kieselgel 60 – 0,040-0,063mm; Merck) wurde bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### Umsetzung der Aminosilane (vgl. [4]):

Das Kieselgel (1,000 g) wurde mit 3 ml Ethanol mit Hilfe eines Magnetrührers in einem 50 ml-Rundkolben aufgeschlemmt und dann 1 ml Silan mit einer Injektionsspritze zugegeben. Diese wurde bei der Zugabe von weiteren 3 bzw. 4 ml Ethanol gespült. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch 1 h lang gerührt. Anschließend wurde filtriert und mit Ethanol gewaschen. Durch Extraktion mit Ethanol im Soxhlet wurden Reste adsorbierter Substanz enfernt. Nach einer Lufttrocknung bei Raumtemperatur wurde noch eine Stunde bei 120 °C im Trockenschrank nachbehandelt.

### Umsetzung der Fluoralkylsilane:

Die Umsetzung in Ethanol erfolgte analog zu den Aminosilanen. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel wurde zusätzlich 1 ml Triethylamin vor der Silanzugabe zugesetzt.

### Röntgen-Photoelektronenspektroskopie:

Alle Untersuchungen erfolgten mit dem Spektrometer AXIS ULTRA (Kratos Analytical, England), das sowohl über eine monochromatisierte Al $K\alpha_{1,2}$ als auch eine Ag $L\alpha$ Röntgenröhre mit Aufnahmeleistungen von 300 W bei 20 mA verfügt. Die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen erfolgte mit einem hemisphärischen Analysator, bei dem eine konstante Passenergie von 160 eV für Übersichtsspektren bzw. 20 eV für aufgelöste Spektren vorgegeben wurde.
Eine Überkompensation der positiven Aufladung der Probe erfolgte durch eine Niederenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit einer magnetischer Immersionslinse in der Extraktions-Elektronenoptik. Alle Bindungsenergien (BE) wurden auf den C 1s Peak für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit BE = 285,00 eV bezogen.
Die Quantifizierung der Spektren erfolgte nach einem Untergrundabzug nach Shirley durch Integration der Peakflächen intensitätsstarker Elementpeaks. Aus

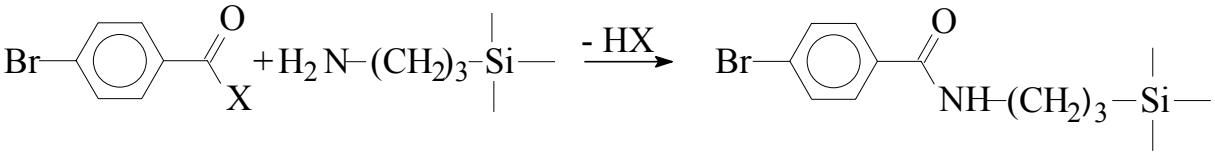
den Peakfächen wurden unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren und der Spektrometer-Transmissionsfunktion die Atombrüche und die Massenbrüche berechnet.
Die energieaufgelösten Elementspektren wurden mittels Software-Routinen (*Kratos Analytical*, England) in strukturtypische Komponentenpeaks zerlegt. Parameter des Fittings waren die BE, die Höhe, die Halbwertsbreite und das Gauß-Lorentz-Verhältnis der Komponentenpeaks.
Die pulverförmigen Proben wurden als Schüttungen ohne Verwendung von Klebebändern speziellen Probenträgern vermessen. Die Folien wurden auf den Probenträgern mit doppelseitigem Klebeband fixiert und bei einem *Take-off*-Winkel von 90° gemessen.
Der Basisdrucks war bei allen Messungen kleiner als $10^{-8}$ Torr.

**Thermoanalysen:**

Die Thermoanalysen wurden mit einem Gerät TGA7 von Perkin Elmer (Pyris-Software Version 3.51) durchgeführt.

## 1.2 Anbindung bromsubstituierter Benzoesäuren an aminofunktionalisierten Polykieselsäuren

Da sich bei unverzweigten kettenförmigen Silanmolekülen kein sterischer Einfluss auf den Umsatz bei der Reaktion mit den Polykieselsäuren zeigte, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, verzweigte Moleküle mit einer einfachen dendritischen Struktur einzusetzen.
Aminosilanfunktionalisierte Polykieselsäuren sind in der Lage mit reaktiven Carbonsäurederivaten unter Amidbildung zu reagieren. Zunächst wurde nach einer effektiven Acylierungsmethode gesucht, die in kurzer Zeit zu hohen Umsätzen führt. Als Modellverbindung diente dabei die 4-Brombenzoesäure. Der Umsatz konnte so über das Atomverhältnis von Brom zu Stickstoff im XPS-Spektrum bestimmt werden (Tab. 5). Die Carbonsäure wurde in unterschiedlicher Weise derivatisiert und mit der aminofunktionalisierten Polykieselsäure umgesetzt (Gl. 1). Während die Verwendung des Imidazolids bzw. des O-Hydroxysuccinimidylesters nur zur Acylierung von etwa 25 % der Aminogruppen führte, konnten mit dem Carbonsäurechlorid in Gegenwart eines Überschusses an Triethylamin die Hälfte der Aminogruppen zur Reaktion gebracht werden (Tab. 5).



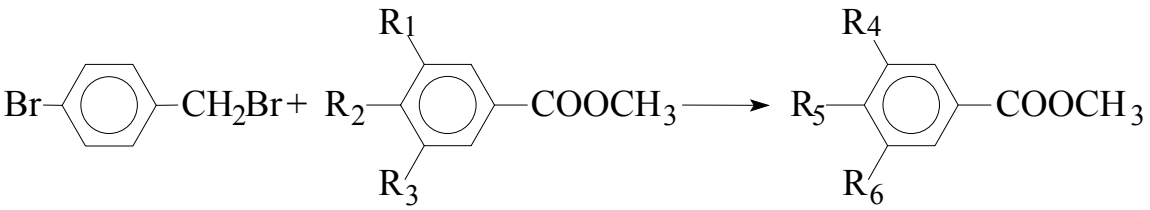

(X = O-Hydroxysuccinimidyl, 1-Imidazolyl, Cl) (1)

Tabelle 5: Atomverhältnisse aus den XPS-Spektren (entspricht dem Umsatz) für mit Derivaten der 4-Brom-benzoesäure modifizierte Amino-Polykieselsäuren

| Reagenz | [Br]:[N] (bestimmt mit XPS) | [Br]:[N*] (bestimmt mit XPS) |
|---|---|---|
| Säure | 0,114 | 0,114 |
| Säure + Triethylamin ($NEt_3$) | 0,049 | 0,044 |
| Säurechlorid | 0,073 | 0,073 |
| Säureimidazolid | 0,242 | 0,232 |
| Hydroxysuccinimidester | 0,264 | 0,313 |
| Säurechlorid + Triethylamin | 0,531 | 0,529 |
| Säurechlorid + Triethylamin | 0,545 | 0,532 |

$[N^*] = [N_0]\cdot[Si] / [Si_0]$

Die Verfahrensweise wurde im Weiteren auf voluminösere aromatische Carbonsäuren übertragen. Diese wurden durch Alkylierung der Methylester von Hydroxybenzoesäuren mit 4-Brombenzylbromid und nachträglicher alkalischer Verseifung der Ester erhalten (Gl 2). Unter Verwendung von Di- und Trihydroxybenzoesäurederivaten wurden auch einfache dendritische Strukturen mit entsprechenden Verzweigungen im Molekül erzeugt. Es wurden nur Hydroxybenzoesäureester mit Hydroxygruppen in 3-, 4- oder/und 5-Position für diese Umsetzungen verwendet, so dass die beiden der Carbonsäureestergruppe benachbarten *ortho*-Positionen nur mit Wasserstoffatomen belegt waren. Dadurch wurde eine sterische Blockierung der Carboxylfunktion durch die 4-Brombenzyloxy-Reste bei der nachfolgenden Acylierungsreaktion vermieden.




($R_1$, $R_2$, $R_3$ = OH, H; $R_4$, $R_5$, $R_6$, = O–$CH_2$–$C_6H_4$–Br, H) (2)

Die bei der nachfolgenden Oberflächenacylierung gebildeten Carbonsäureamidgruppen konnten IR-spektroskopisch (diffuse Reflexion), als auch im XPS C 1s-Spektrum nachgewiesen werden. Die mit diesen aromatischen Ethercarbonsäuren acylierten Aminokieselgele wurden ebenfalls auf ihren Umsetzungsgrad hin untersucht. Die XPS-Auswertung der Atomverhältnisse ergab unter Beachtung der unterschiedlichen stöchiometrischen Bromanteile einen geringeren Umsatz

für die verzweigten Moleküle. Gleichzeitig wurde ein Absinken des [N]:[Si]-Verhältnisses im Vergleich zum unbehandelten Aminokieselgel beobachtet. Dieses wurde auf eine Abschirmung der acylierten Aminogruppen durch die voluminösen Säuremolekülereste zurückgeführt. Bei Berücksichtigung eines Korrekturfaktors, ergab sich eine Verstärkung des Trends (Tab. 6).

Tabelle 6: Bestimmung des Umsetzungsgrades der an der Polykieselsäure fixierten Aminogruppen mittels XPS

| Derivate | [N]:[Si] | $[Br]:[N]\|_{gew.}$ (1) | $[Br]:[N]\|_{korr.}$ (2) |
|---|---|---|---|
| unmodifizierte Amino-Polykieselsäure | 0,13 | 0 | 0 |
| 4-Brombenzoesäure **0** | 0,13 | 0,531 | 0,529 |
| 3-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäure **1** | 0,126 | 0,541 | 0,522 |
| 4-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäure **2** | 0,128 | 0,593 | 0,583 |
| 3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure **3** | 0,114 | 0,405 | 0,354 |
| 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure **4** | 0,128 | 0,471 | 0,464 |
| 3,4,5-Tris-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure **5** | 0,115 | 0,427 | 0,377 |

(1) $[Br]:[N]|_{gew.} = [Br]/([N]\cdot n_{Br})$; (2) $[Br]:[N]|_{korr.} = [Br]\cdot[Si_0]/([N_0]\cdot[Si]\cdot n_{Br})$
mit [Br] gemessene Br-Atomkonzentration der Probe, [N] gemessene N-Atomkonzentration der Probe, [Si] gemessene Si-Atomkonzentration der Probe, $[N_0]$ gemessene N-Atomkonzentration der unmodifizierten Probe, $[Si_0]$ gemessene Si-Atomkonzentration der unmodifizierten Probe, $n_{Br}$ Anzahl der Br-Atome im Acylrest.

Auf der Grundlage der festgestellten Abhängigkeit des Umsetzungsgrades von der Größe des Acylrestes wurde versucht, diesen Sachverhalt über einen Ansatz aus der fraktalen Geometrie zu beschreiben. Dazu wurde das Molekülvolumen ($V_r$) der Reaktanden durch *Dreiding-Force-Field*-Rechnungen [6] bestimmt (Abb. 2). Die Größe $V_r$ stellt einen Maßstab für die Zugänglichkeit der funktionellen Oberflächengruppen, d.h. der Aminogruppen dar. Die Anzahl der Formelumsätze ist ein Maß für die Anzahl der Maßstäbe (u), die angelegt werden müssen, um den Anteil reaktiver Oberflächengruppen zu beschreiben.
Tab. 7 zeigt, dass der Umsatz der Aminogruppen auf der Polykieselsäureoberfläche von der Größe des reagierenden Agens abhängt. Die Substanzen **1** und **2**, die als eindimensionale Verlängerung des 4-Brombenzoesäuremoleküls (**0**) angesehen werden können, beeinflussen den Umsetzungsgrad nur wenig. Dieses Verhalten entspricht den Ergebnissen der Silanisierungsreaktionen. Die verzweigten Moleküle **3**, **4** und **5** reduzieren den Umsatz aufgrund ihres erhöhten

sterischen Anspruchs deutlich. Beim Vergleich der Umsetzungsgrade der Derivate **3** und **4** zeigt sich, dass eine Kondensation an der 3- und 5-Stellung des Phenylrings dem Molekül zusätzliche Konformationsmöglichkeiten einräumt, die beim Eintreten des Moleküls in den Reaktionsraum genutzt werden .

Tabelle 7: Auf aminfunktionalisierte Polykieselsäuren gepfropfte mit 4-Brombenzylbromid alkylierte Hydroxybenzoesäuren, ihr molekulares Volumen $V_r$ und ihr Pfrofgrad u (angegeben als Atomverhältnis [Br]:[N])

| Nr. | Derivate | $[Br]:[N]_{korr}$ | $V_r$ [Å$^3$] |
|---|---|---|---|
| **0** | 4-Brombenzoesäure | 0,529 | |
| **1** | 3-(4-Brombenzyloxy)benzoesäure | 0,522 | 359 |
| **2** | 4-(4-Brombenzyloxy)benzoesäure | 0,583 | 372 |
| **3** | 3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)benzoesäure | 0,354 | 484 |
| **4** | 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)benzoesäure | 0,464 | 491 |
| **5** | 3,4,5-Tris-[(4-brombenzyloxy)benzoesäure] | 0,377 | 620 |

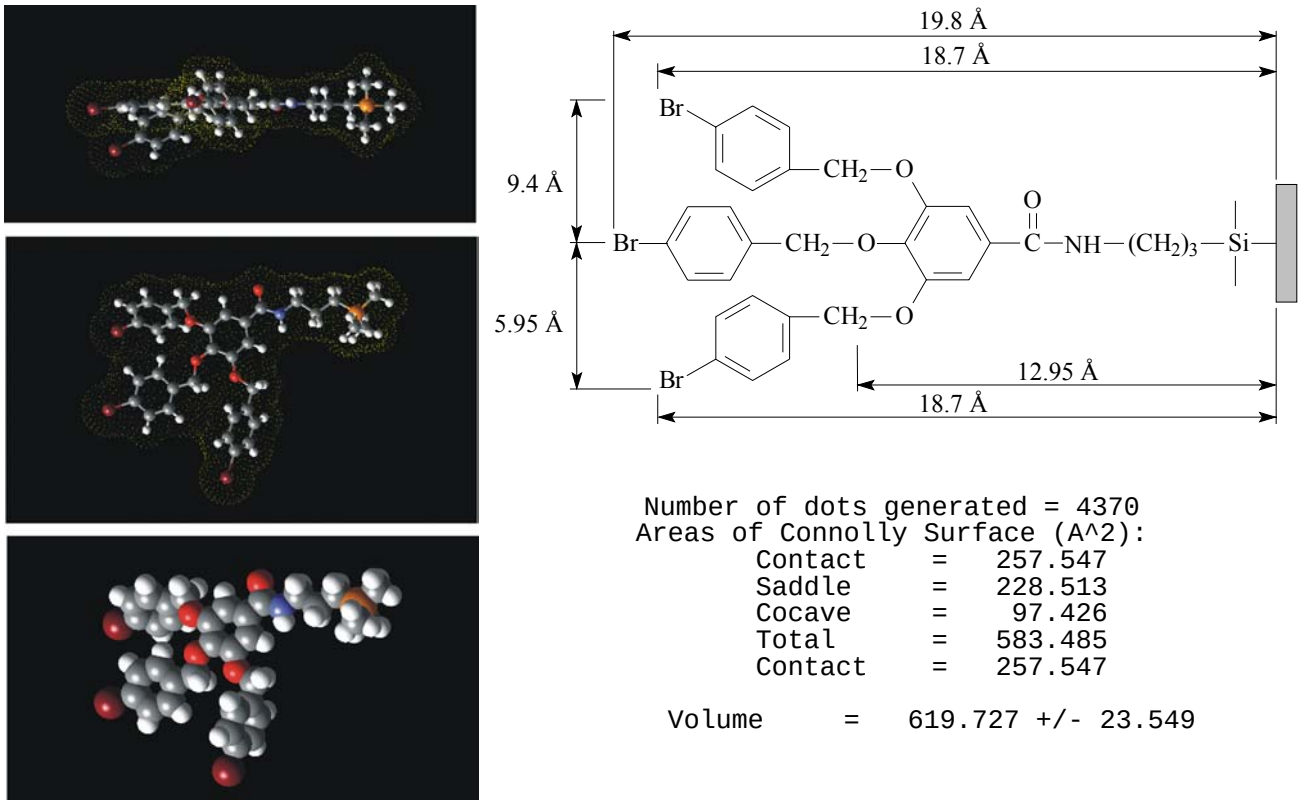



Abb. 2: Ergebnisse der *Dreiding-Force-Field*-Berechnung [6] zu den geometrischen Abmessungen der 3,4,5-Tris-[(4-brombenzyloxy)benzoesäure] (**5**)

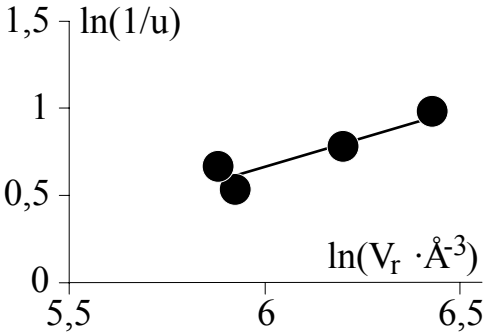
Aus dem Anstieg der Funktion $\ln[1/u] = f(\ln[V_r])$ kann die fraktale Dimension D berechnet werden. Sie sollte eine eindeutige Größe zur Beschreibung der Zu-

gänglichkeit funktioneller und reaktiver Oberflächengruppen und unabhängig von der Molekülgröße der reagierenden Komponenten sein [7].

$u(V_r) = C \cdot V_r^{-D}$
$\ln(1/u) = D \cdot \ln(V_r) + C$

mit u = Umsatz (u ≙ $[Br]:[N]_{korr.}$), $V_r$ = Volumen des Molekülrestes, D = fraktale Größe, C = Konstante.

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension D erfolgte das Auftragen des Umsatzes u = $[Br]:[N]_{korr.}$ gegen die Molekülvolumina $V_r$. Die doppellogarithmische Darstellung zeigte eine gute lineare Korrelation (r = 0,9021) der Wertepaare, wenn der stark abweichende Wert für den Säurerest **3** vernachlässigt wird (Abb. 3). Der Wert für D = 0,69 ergibt sich aus dem Anstieg der Regressionsgeraden.




mit folgenden Werten für $V_r$ [$Å^3$] und u

| Säurerest | $V_r$ [$Å^3$] | u |
|---|---|---|
| **1** | 359 | 0,522 |
| **2** | 372 | 0,583 |
| **4** | 491 | 0,464 |
| **5** | 620 | 0,377 |

Abb. 3: Bestimmung von D durch lineare Regression

## Experimentelles

### Materialien:

Die aminopropylfunktionalisierte Polykieselsäure (Aminokieselgel) wurde von Fluka bezogen (Partikelgröße 0,015...0,035 mm; Porengröße ca. 9 nm; Kapazität 0,9 mmol/g).

### Umsetzung des Aminokieselgels mit dem 4-Brombenzoesäurechlorid:

In einem 50 ml-Rundkolben wurde 1 g 4-Brombenzoesäure mit 5 ml Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid auf dem Wasserbad (50 °C) erwärmt bis sich eine homogene Lösung gebildet hatte. Diese Lösung wurde mit 40 ml THF verdünnt und im Vakuum auf dem Wasserbad eingeengt. Der Rückstand wurde mit 25 ml THF verdünnt, 1 g bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknetes Aminokieselgel zugesetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Filterrückstand mit THF und Ethanol ge-

waschen. Das so behandelte Kieselgel wurde 8 h mit Ethanol am Soxhlet extrahiert und lufttrocken 1 h bei 120 °C nachgetrocknet.

**Umsetzung des Aminokieselgels mit 4-Brombenzoylchlorid/Triethylamin:**

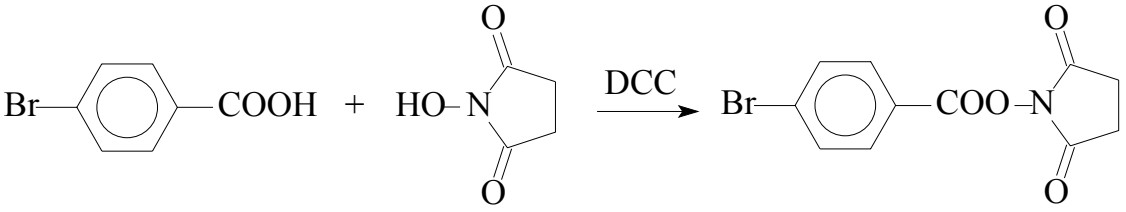
In einem 50 ml-Rundkolben wurde 1 g 4-Brombenzoesäure mit 5 ml Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid auf dem Wasserbad (50 °C) erwärmt bis sich eine homogene Lösung gebildet hatte. Diese Lösung wurde mit 20 ml Toluen verdünnt und im Vakuum auf dem Wasserbad eingeengt. Das Verfahren wurde mit 20 ml THF wiederholt. In einem 100 ml-Rundkolben wurde 1,000g Aminokieselgel vorgelegt, in 10 ml THF aufgeschlämmt und 1 ml Triethylamin zugesetzt. Zu dieser Suspension wurde die Lösung des Säurechlorids in 20 ml THF getropft und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Filterrückstand mit THF und Ethanol gewaschen. Das so behandelte Kieselgel wurde 8 h mit Ethanol am Soxhlet extrahiert und lufttrocken 1 h bei 120 °C nachgetrocknet.
Die Amidbildung konnte mittels IR-Spektroskopie (diffuse Reflexion) nachgewiesen werden. Ebenso lässt sich im XPS-Spektrum eine Schulter des C 1s-Peaks dem Carbonylkohlenstoff zugeordnen.

**Umsetzung des Aminokieselgels mit dem 4-Brombenzoesäureimidazolid:**

In einem 50 ml-Rundkolben wurde 0,5 g (2,5 mmol) 4-Brombenzoesäure mit 0,4 g (2,5 mmol) Carbonyldiimidazol und 20 ml THF bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dieser Lösung wurde 1 g bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknetes Aminokieselgel zugesetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde abfiltriert, der Filterrückstand mit THF gewaschen und nochmals mit 1 ml Triethylamin in THF 1 h gerührt. Es wurde erneut abfiltriert, mit THF und Ethanol gewaschen. Das so behandelte Kieselgel wurde 8 h mit Ethanol am Soxhlet extrahiert und lufttrocken 1 h bei 120 °C nachgetrocknet.

**Umsetzung des Aminokieselgels mit 4-Brombenzoesäure-O-succinimidylester** (Gl. 3)

In einem 100 ml-RK wurden 2,1 g (0,01 mol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) eingewogen. Dazu wurden 20 ml Dioxan und unter Rühren 2,0 g (0,01 mol) 4-Brombenzoesäure, 1,15 g (0,01 mol) N-Hydroxysuccinimid und nochmals 30 ml Dioxan gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde über Nacht stehengelassen, dann der gebildete Harnstoff über eine Fritte abgesaugt und mit Dioxan gewaschen. Die Dioxanlösung wurde einrotiert und der Rückstand aus Dioxan/Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,8 g.




(3)

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (4 H), COC**H$_2$** | 2,90 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,88 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 8,02 ppm |

Umsetzung mit dem Aminokieselgel: In einem 50 ml-RK wurden 0,5 g (2,5 mmol) 4-Brombenzoesäure-O-succinimidylester in 20 ml THF unter Rühren und leichtem Erwärmen (30 °C) gelöst. Dazu wurde 1,000 g Aminokieselgel über einen Pulvertrichter gegeben und mit 10 ml THF nachgespühlt. Nach 3 h weiteren Rührens wurde die Suspension auf ein Papierfilter pipettiert und mit THF und Ethanol gewaschen. Das Filter wurde dann in eine Soxhlethülse überführt und 8 h mit Ethanol extrahiert. Das lufttrockene Material wurde noch 1 h bei 120 °C nachgetrocknet, bevor es mittels XPS untersucht wurde.
Zu Vergleichszwecken wurde auch Aminokieselgel direkt mit 4-Brombenzoesäure in THF verrührt, wobei eine von zwei Proben dieser Art noch mit Triethylamin nachbehandelt wurde.
Die Acylierung des Aminokieselgels mit den Brombenzyloxybenzoesäuren erfolgte in analoger Weise, wie für die 4-Brombenzoesäure beschrieben, durch Umsetzung der Säurechloride in Gegenwart von Triethylamin.

**3-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester**

In einem 100 ml-Rundkolben wurden 5,0 g (20 mmol) 4-Brombenzylbromid eingewogen, dazu 3,0 g (20 mmol) 3-Hydroxybenzoesäuremethylester gegeben und alles unter Rühren in einem Wasserbad (60 °C) in 20 ml Methanol gelöst. Dazu wurden 1,2 g (20 mmol) Kaliumhydroxidplätzchen, gelöst in 20 ml Methanol, langsam zugetropft, wobei nach einiger Zeit Kaliumbromid auszufallen begann. Anschließend wurde auf dem Wasserbad (70 °C) 3 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus. Es wurde abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen. Durch Einengen der methanolischen Lösung wurden zwei weitere Fraktionen gewonnen. Ausbeute 5,7 g (89 %). Eine weitere Reinigung ist durch Umkristallisation aus Methanol (1 g/5 ml) möglich.

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (3 H), COOC**H$_3$** | 3,85 ppm |
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,16 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,30 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,42 ppm |

$^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (1 C), COO**C**H$_3$ | 52,23 ppm |
| S | (1 C), **C**H$_2$–O | 68,65 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 114,88 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 120,16 ppm |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T | (1 H), arom. C**H** | 7,45 ppm | S | (1 C), arom. **C**Br | 121,04 ppm |
| S | (1 H), arom. C**H** | 7,53 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 121,78 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,56 ppm | S | (2 C), arom. **C**H | 129,77 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,59 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 130,02 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**COO | 131,07 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**H | 131,41 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,25 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**–O | 158,23 ppm |
| | | | S | (1 C), **C**$OOCH_3$ | 166,00 ppm |

**3-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäure:**

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 1,0 g 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester, 1 g Kaliumhydroxid, 20 ml Wasser und 20 ml Ethanol auf dem Wasserbad (70 °C) etwa 1 h gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Diese wurde nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser verdünnt und unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure (37 %) angesäuert, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Aus Ethanol (1g/20 ml) kristallisierte die Säure in weißen Nadeln.

$^{1}$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (2 H), C$\mathbf{H_2}$–O | 5,16 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,26 ppm |
| M | (3 H), arom. C**H** | 7,42 ppm |
| S | (1 H), arom. C**H** | 7,51 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,54 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,60 ppm |
| S | (1H), COO**H** | 12,96 ppm |

$^{13}$C-NMR-Spektrum (fre 86-FG32, DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (1 C), **C**$H_2$–O | 68,59 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 114,98 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 119,78 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**Br | 121,00 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 121,96 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 129,78 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 129,80 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,41 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**COO | 132,28 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,36 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**-O | 158,17 ppm |
| S | (1 C), **C**OOH | 167,06 ppm |

**4-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester:**

In einem 100 ml-Rundkolben wurden 1,5 g (0,01 mol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester eingewogen, dazu 2,5 g (0,01 mol) 4-Brombenzylbromid und alles unter Rühren in 40 ml Methanol gelöst. Danach wurden zu der erhaltenen Lösung noch 0,6 g (0,01 mol) Kaliumhydroxidplätzchen zugesetzt und auf dem Wasserbad (75 °C) zum Sieden erhitzt, wobei zuerst eine klare Lösung entstand. Nach etwa einer halben Stunde begann ein weißer Feststoff auszufallen. Nach 3

h Reaktionszeit ließ man abkühlen und saugte über eine Fritte ab. Die kristalline weiße Substanz wurde zweimal mit wenig Methanol gewaschen und nach Wechseln der Vorlage noch dreimal mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde der Ester in einer Ausbeute von 2,4 g (75 %) erhalten. Durch Einengen der methanolischen Lösung kann noch etwas Ester gewonnen werden. Weiße Nadeln aus Methanol.

$^{1}$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (3 H), COOC**H$_3$** | 3,81 ppm |
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,18 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,12 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,42 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,60 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,91 ppm |

$^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (1 C), COO**C**H$_3$ | 51,81 ppm |
| S | (1 C), **C**H$_2$–O | 68,72 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 114,83 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**Br | 121,17 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**COO | 122,24 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 129,87 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,24 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,43 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 135,94 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**–O | 162,02 ppm |
| S | (1 C), **C**OOCH$_3$ | 165,84 ppm |

**4-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäure:**

In einem 100 ml-Rundkolben wurden zu 1,6 g (50 mmol) 4-(4-Brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester 2 g Kaliumhydroxid, 40 ml Ethanol und 40 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Die beim Abkühlen auskristallisierte Substanz (1,6 g) wurde abgesaugt. Nach dem Auflösen durch Erwärmen in 60 ml Ethanol/ Wasser 1:1 wurde mit konzentrierter Salzsäure (37 %) angesäuert, wobei die Säure ausfiel. Diese wurde nach dem Abkühlen der Lösung abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation des noch feuchten Rückstandes aus 90 ml Ethanol ergab 1,4 g (92 %) des Produktes in Form feiner weißer Nadeln.

$^{1}$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,17 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,09 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,42 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,60 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,89 ppm |
| S | (1H), COO**H** | 12,60 ppm |

$^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (1 C), **C**H$_2$–O | 68,68 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 114,68 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**Br | 121,16 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 123,40 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 129,90 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,39 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,45 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,07 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**–O | 161,76 ppm |
| S | (1 C), **C**OOH | 166,96 ppm |

**3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester:**

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 1,7 g (0,01 mol) 3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester eingewogen, dazu 5,0 g (0,02 mol) 4-Brombenzylbromid gegeben und unter Rühren in 20 ml Methanol im Wasserbad auf 60 °C erwärmt. Nachdem alles in Löung gegangen war, wurden 1,3 g (0,03 mol) Kaliumhydroxidplätzchen, gelöst in 20 ml Methanol, zugetropft. Anschließend wurde auf dem Wasserbad noch 3 h gerührt, wobei nach der zuerst erfolgenden Salzabscheidung das Produkt auszufallen begann. Es wurden nach und nach weitere 40 ml Methanol zugesetzt, um das Gemisch rührfähig zu halten. Man ließ dann abkühlen und saugte über eine Fritte ab. Die weiße Substanz wurde mit Methanol gewaschen und nach Wechseln der Vorlage noch dreimal mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde der 3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester in einer Ausbeute von 3,6 g (72 %) erhalten.

$^{1}$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (3 H), COOC**H$_3$** | 3,81 ppm |
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,17 ppm |
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,21 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,18 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,41 ppm |
| M | (6 H), arom. C**H** | 7,59 ppm |

$^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6)

| | | |
|---|---|---|
| S | (1 C), COO**C**H$_3$ | 51,96 ppm |
| S | (1 C), **C**H$_2$–O | 69,21 ppm |
| S | (1 C), **C**H$_2$–O | 69,44 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 113,43 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 114,59 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**Br | 121,00 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**Br | 121,11 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**COO | 122,36 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**H | 123,62 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 129,56 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 129,64 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,38 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,44 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,12 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,44 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**–O | 147,60 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**–O | 152,25 ppm |
| S | (1 C), **C**OOCH$_3$ | 165,80 ppm |

**3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure:**

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 2,4 g 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester, 3 g Kaliumhydroxid, 50 ml Wasser und 100 ml Ethanol auf dem Wasserbad (70 °C) etwa 1 h gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Diese wurde nach dem Abkühlen unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure (37 %) angesäuert, wobei sich ein weißer, sehr voluminöser Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit einem Wasser-Ethanol-Ge-

misch (1:1) gewaschen, Ausbeute 0,9 g (93 %). Die Säure ist fast unlöslich in Ethanol.

| $^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | | $^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,16 ppm | S | (1 C), **C**H$_2$–O | 69,18 ppm |
| S | (2 H), C**H$_2$**–O | 5,20 ppm | S | (1 C), **C**H$_2$–O | 69,38 ppm |
| D | (1 H), arom. C**H** | 7,14 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 113,35 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,41 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 114,83 ppm |
| M | (6 H), arom. C**H** | 7,54-7,61 ppm | S | (1 C), arom. **C**Br | 120,94 ppm |
| S | (1H), COO**H** | 12,66 ppm | S | (1 C), arom. **C**Br | 121,08 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**COO | 123,58 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**H | 123,66 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**H | 129,52 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**H | 129,63 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**H | 131,38 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**H | 131,43 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,23 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,54 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**–O | 147,50 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**–O | 151,92 ppm |
| | | | S | (1 C), **C**OOH | 166,91 ppm |

**3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester:**

In einem 100 ml-Rundkolben wurden 1,7 g (10 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester eingewogen, dazu 5,1 g (20,4 mmol) 4-Brombenzylbromid gegeben und alles unter Rühren in einem Wasserbad (60 °C) in 20 ml Methanol gelöst. Dazu wurden 1,3 g (0,03 mol) Kaliumhydroxidplätzchen, gelöst in 20 ml Methanol, langsam zugetropft, wobei nach kurzer Zeit Kaliumbromid auszufallen begann. Nach Zugabe etwa der Hälfte der Basenlösung bildete sich eine zweite flüssige Phase. Nach beendeter Basenzugabe verblieb eine schwachrote Färbung. Anschließend wurde auf dem Wasserbad (70 °C) 3 h zum Sieden erhitzt, wobei die Färbung nach schwach gelb wechselte. Beim Abkühlen unter Rühren wurde das ausgefallene Produkt fest. Es wurde abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen. Durch Einengen der methanolischen Lösung wurden zwei weitere Fraktionen gewonnen. Noch anhaftendes Natriumbromid konnte durch Lösen in Ethylacetat und Ausschütteln mit Wasser entfernt werden. Der nach Abdestillieren des Ethylacetats verbleibende ölige Rüchstand kristallisierte beim Verreiben mit Methanol. Ausbeute 4,0 g (80 %). Eine weitere Reinigung ist durch Umkristallisation aus Methanol möglich.

| $^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | | $^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S | (3 H), COOC**H$_3$** | 3,84 ppm | S | (1 C), COO**C**H$_3$ | 52,32 ppm |
| S | (4 H), C**H$_2$**–O | 5,15 ppm | S | (2 C), **C**H$_2$–O | 68,79 ppm |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T | (1 H), arom. C**H** | 6,95 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 106,98 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,16 ppm | S | (2 C), arom. **C**H | 108,11 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,40 ppm | S | (2 C), arom. **C**Br | 121,05 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,59 ppm | S | (4 C), arom. **C**H | 129,76 ppm |
| | | | S | (4 C), arom. **C**H | 131,40 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**COO | 131,73 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,15 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**–O | 159,35 ppm |
| | | | S | (1 C), **C**$OOCH_3$ | 165,77 ppm |

**3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure:**

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 2,4 g 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester, 3 g Kaliumhydroxid, 50 ml Wasser und 100 ml Ethanol auf dem Wasserbad (70 °C) etwa 1 h gerührt (bis eine klare Lösung entstand). Diese wurde nach dem Abkühlen unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure (37 %) angesäuert, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) gewaschen. Der Filterrückstand wurde anschließend in 60 ml Ethanol unter Rühren heiß gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt, Ausbeute 1,8 g (77 %). Weitere 0,4 g ergab die Aufarbeitung der Lösungen.

| $^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | | $^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S | (4 H), C$\mathbf{H_2}$–O | 5,14 ppm | S | (2 C), **C**$H_2$–O | 68,74 ppm |
| T | (1 H), arom. C**H** | 6,91 ppm | S | (1 C), arom. **C**H | 106,65 ppm |
| D | (2 H), arom. C**H** | 7,14 ppm | S | (2 C), arom. **C**H | 108,23 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,40 ppm | S | (2 C), arom. **C**Br | 121,03 ppm |
| D | (4 H), arom. C**H** | 7,59 ppm | S | (4 C), arom. **C**H | 129,76 ppm |
| S | (1H), COO**H** | 13,01 ppm | S | (4 C), arom. **C**H | 131,41 ppm |
| | | | S | (1 C), arom. **C**COO | 133,01 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,26 ppm |
| | | | S | (2 C), arom. **C**–O | 159,25 ppm |
| | | | S | (1 C), **C**OOH | 166,83 ppm |

**3,4,5-Tris-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester**

In einem 100 ml-Rundkolben wurden 1,8 g (10 mmol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester eingewogen, dazu 7,5 g (30 mmol) 4-Brombenzylbromid gegeben und alles unter Rühren auf einem Wasserbad (60 °C) in 20 ml Methanol gelöst. Dazu wurden 1,8 g (32 mmol) Kaliumhydroxidplätzchen, gelöst in 20 ml Methanol, während einer halben Stunde langsam zugetropft, wobei nach kurzer Zeit Kaliumbromid auszufallen begann. Gegen Ende der Zugabe der Basenlösung wurde die Suspension durch ausfallendes Produkt zunehmend dickflüssiger, so das weitere 30 ml Methanol zugegeben wurden, um die Rührfähigkeit

zu erhalten. Nach beendeter Basenzugabe verblieb eine schwachrote Färbung. Anschliebend wurde auf dem Wasserbad noch 2 h erhitzt, wobei die Färbung nach schwach gelb wechselte. Nach dem Abkühlen unter Rühren wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und zuerst mit Methanol und dann mit Ethanol/ Wasser gewaschen. Ausbeute 4,8 g (69 %). Eine weitere Reinigung ist durch Umkristallisation aus Aceton/Ethylacetat 2:1 möglich.

| $^1$H-NMR-Spektrum (fre81 – FG26, DMSO-d6) | | $^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | |
|---|---|---|---|
| S (3 H), COOC**H$_3$** | 3,83 ppm | S (1 C), COO**C**H$_3$ | 52,28 ppm |
| S (2 H), C**H$_2$**–O | 5,02 ppm | S (1 C), **C**H$_2$–O | 69,56 ppm |
| S (4 H), C**H$_2$**–O | 5,16 ppm | S (2 C), **C**H$_2$–O | 73,58 ppm |
| D (2 H), arom. C**H** | 7,29 ppm | S (2 C), arom. **C**H | 108,21 ppm |
| S (2 H), arom. C**H** | 7,34 ppm | S (2 C), arom. **C**Br | 121,09 ppm |
| D (4 H), arom. C**H** | 7,39 ppm | S (1 C), arom. **C**Br | 121,14 ppm |
| D (2 H), arom. C**H** | 7,46 ppm | S (1 C), arom. **C**COOCH$_3$ | 124,98 ppm |
| D (4 H), arom. C**H** | 7,60 ppm | S (4 C), arom. **C**H | 129,73 ppm |
| | | S (2 C), arom. **C**H | 130,29 ppm |
| | | S (2 C), arom. **C**H | 131,06 ppm |
| | | S (4 C), arom. **C**H | 131,38 ppm |
| | | S (2 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,17 ppm |
| | | S (1 C), arom. **C**CH$_2$–O | 136,76 ppm |
| | | S (1 C), arom. **C**–O | 141,17 ppm |
| | | S (2 C), arom. **C**–O | 151,91 ppm |
| | | S (1 C), **C**OOCH$_3$ | 165,67 ppm |

**3,4,5-Tris-(4-brombenzyloxy)-benzoesäure:**

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 2,0 g 3,4,5-Tris-(4-brombenzyloxy)-benzoesäuremethylester, 2 g Kaliumhydroxid, 50 ml Wasser und 50 ml Ethanol auf dem Wasserbad (80 °C) etwa 8 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure (37 %) angesäuert, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen 1,9 g (96 %). Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Toluol/Dioxan 2:1.

| $^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | | $^{13}$C-NMR-Spektrum (DMSO-d6) | |
|---|---|---|---|
| S 4 (2 H), C**H$_2$**–O | 5,01 ppm | S (2 C), **C**H$_2$–O | 69,49 ppm |
| S 3 (4 H), C**H$_2$**–O | 5,15 ppm | S (1 C), **C**H$_2$–O | 73,59 ppm |
| D 7 (2 H), arom. C**H** | 7,31 ppm | S (2 C), arom. **C**H | 108,34 ppm |
| S 2 (2 H), arom. C**H** | 7,32 ppm | S (2 C), arom. **C**Br | 121,06 ppm |
| D 5 (4 H), arom. C**H** | 7,38 ppm | S (1 C), arom. **C**Br | 121,11 ppm |
| D 8 (2 H), arom. C**H** | 7,46 ppm | S (1 C), arom. **C**COOH | 126,21 ppm |
| D 6 (4 H), arom. C**H** | 7,59 ppm | S (4 C), arom. **C**H | 129,70 ppm |
| S 1 (1 H), COO**H** | 12,94 ppm | S (2 C), arom. **C**H | 130,30 ppm |

| | | |
|---|---|---|
| S | (2 C), arom. **C**H | 131,05 ppm |
| S | (4 C), arom. **C**H | 131,39 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,29 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**$CH_2$–O | 136,87 ppm |
| S | (1 C), arom. **C**–O | 140,83 ppm |
| S | (2 C), arom. **C**–O | 151,79 ppm |
| S | (1 C), **C**OOH | 166,75 ppm |

Die angegebene Struktur der Verbindungen entspricht den aufgenommenen $^{1}$H- und $^{13}$C-NMR-Spektren.

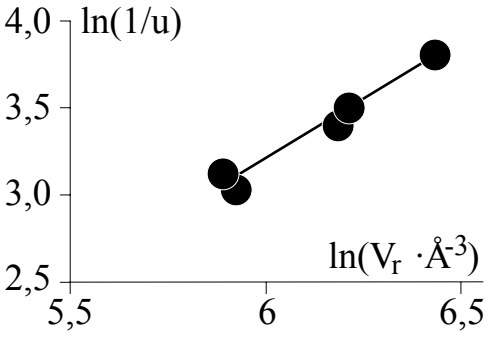
### 1.3 Oberflächenreaktionen an aminofunktionalisierter FEP-Folie

Nachdem an aminofunktionalisierten Polykieselsäuren gezeigt werden konnte, dass der Umsatz der Acylierung mit Brombenzyloxybenzoesäuren von der Molekülgröße des Acylierungsreagenzes abhängig ist, sollte das Verhalten an einer Polymeroberfläche untersucht werden. Als Substrat wurden Foliestücke (1 x 2 $cm^2$) aus Poly(tetrafluorethylen-*co*-hexafluorpropylen) (FEP) ausgewählt. Dieses perfluorierte Copolymer wurde durch Ammoniakplasmabehandlung modifiziert, d.h. in die zunächst unpolare Oberfläche wurden u.a. Aminogruppen eingebracht [8]. Der Nachweis funktioneller Gruppen auf plasmamodifizierten Polymeroberflächen kann mittels XPS nur indirekt erfolgen, da beispielsweise aus dem Elementsignal für Stickstoff nur unzureichend auf die Bindungsverhältnisse der detektierten Stickstoffatome geschlossen werden kann. Durch Reaktionen mit Reagenzien, die *Label*atome – meist Fluor – enthalten, kann ein spezifischer Nachweis erfolgen [9]. Für den Nachweis von Aminogruppen wird meist die Reaktion mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd in der Gasphase benutzt [10]. Auf den Oberflächen von Fluorpolymeren lassen sich fluorhaltige Reagenzien nicht sinnvoll verwenden, da sie vom Untergrund nicht zu unterscheiden wären. Sie lassen sich aber durch bromhaltige Verbindungen ersetzten [11]. Orientierende Acylierungsversuche mit 4-Brombenzoylchlorid und anschließende XPS-Untersuchungen zeigten, dass eine Reaktion mit der Polymeroberfläche erfolgte. Diese Reaktion könnte alternativ zur Detektion und relativen Quantifizierung von Aminogruppen auf der Oberfläche von fluorhaltigen Polymeren genutzt werden. Die Acylierung mit den Brombenzyloxybenzoylchloriden verlief ebenfalls erfolgreich.
Auf den FEP-Folie zeigten die bromsubstituierten Benzoesäurederivate im Vergleich zu den aminofunktionalisierten Polykieselsäuren deutlich niedrigere Umsätze (Tab. 8). Dies wurde auf das Vorhandensein weiterer nicht reaktiver stickstoffhaltiger Funktionalitäten, wie Amid- und Imingruppen [11] zurückgeführt. Die Umsätze zeigen eine klare funktionale Abhängigkeit von der Struktur bzw. dem Volumen des Säurerestes (Abb. 4).

Tabelle 8: Acylierung ammoniakplasma-modifizierter FEP-Folie mit bromsubstituierten Benzoesäurederivaten

| Nr. | Derivate | $[Br]:[N]_{korr}$[1] | $V_r$ [Å$^3$] |
|---|---|---|---|
| **0** | 4-Brombenzoesäure | 0,066 | |
| **1** | 3-(4-Brombenzyloxy)benzoesäure | 0,044 | 359 |
| **2** | 4-(4-Brombenzyloxy)benzoesäure | 0,046 | 372 |
| **3** | 3,4-Bis-(4-brombenzyloxy)benzoesäure | 0,033 | 484 |
| **4** | 3,5-Bis-(4-brombenzyloxy)benzoesäure | 0,031 | 491 |
| **5** | 3,4,5-Tris-[(4-brombenzyloxy)benzoesäure] | 0,022 | 620 |

[1] Im Atomverhältnis aus den XPS-Spektren ist die Anzahl der Bromatome pro Molekül berücksichtigt.




mit folgenden Werten für $V_r$ [Å$^3$] und u

| Säurerest | $V_r$ [Å$^3$] | u |
|---|---|---|
| **1** | 359 | 0,044 |
| **2** | 372 | 0,046 |
| **3** | 484 | 0,033 |
| **4** | 491 | 0,031 |
| **5** | 620 | 0,022 |

Abb. 4: Lineare Korrelation zwischen ln(Vr) und ln(1/u)

Für die fraktale Dimension ergab sich ein Wert von D = 1,31.
Bemerkenswert ist außerdem, dass das als Modellverbindung genutzte 4-Brombenzoylchlorid einen höheren Umsatz ergab als die linearen Brombenzyloxybenzoylchloride, d.h. bereits eine eindimensionale Molekülvergrößerung zu einer Verringerung des Umsatzes führt. Insgesamt gesehen zeigen die an den FEP-Folien ermittelten experimentellen Werte eine bessere Übereinstimmung mit dem mathematischen Modell als die bei den Kieselgelen gefundenen.

**Experimentelles**

Zur Plasmabehandlung wurden Poly(tetrafluorethylen-*co*-hexafluorpropylen)-Folien (0,1 mm Dicke) der Firma Dyneon, Deutschland (Hostaflon FEP 6107) verwendet [8]. Vor der chemischen Modifizerung wurden die Folienabschnitte mit Ethanol und entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend luftgetrocknet.

**Herstellung der Benzoylchloridlösungen und Folienmodifizierung:**

In einem 50 ml-Rundkolben wurde 0,25 g Säure mit 2 ml Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid auf dem Wasserbad (40 °C) bis zum Entstehen einer homogenen Lösung erwärmt. Diese Lösung wurde mit 20 ml Toluen verdünnt, nochmals auf 60 °C erwärmt und nach dem Abkühlen im Vakuum auf dem Wasserbad eingeengt. Das Verfahren wurde mit 20 ml THF wiederholt. Der Rückstand wurde nochmals in 20 ml THF gelöst und nach Zugabe der Folie mit 1 ml Triethylamin versetzt. Der Ansatz wurde nochmals 1 h auf 60 °C erwärmt und nach Abkühlen durch Zugabe von etwas Wasser hydrolysiert. Die THF-Lösung wurde abpipettiert und die Folie mit Ethanol und Wasser gewaschen. Abschließend wurde die Folie 10 min in Ethanol im Ultraschallbad behandelt und getrocknet.


[ 1] Mittal, K.L. (ed.): Silanes and other coupling agents, VSP, Utrecht (1992).
[ 2] Kallury, K.M.; McDonald, P.M.; Thompson, M.: Langmuir 10 (1994) 492.
[ 3] Tripp, C.P.; Veregin, R.P.N.; Hair, M.L.: Langmuir 9 (1993) 3518.
[ 4] Dang, T.A.; Gnanasekaran, R.; Deppe, D.D.: Surf. Interf. Anal. 18 (1992) 141.
[ 5] Pleul, D.; Frenzel, R.; Simon, F.: X-ray photoelectron spectroscopy used to show different Si–O binding states of silicon, Analytical and Bioanalytical Chemistry, im Druck.
[ 6] Mayo, S.L.; Olafson, B.D.; Goddard, W.A.: J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897.
[ 7] Avnir, D.: The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, *in:* "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Ertl, G. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim (1997) 598.
[ 8] Lappan, U.; Nitschke, M.; Pleul, D.; Simon, F.; Uhlmann, S.: Plasmas Polym. 6 (2001) 211.
[ 9] Everhart, D.S.; Reilley, C.N.: Anal. Chem. 53 (1981) 665.
[10] Terlingen, J.G.A.; Brenneisen, L.M.; Super, H.T.J.; Pijpers, A.P.; Hoffman, A.S.; Feijen, J.: J. Biomater. Sci. Polym. Edn., 4 (1993) 165.
[11] Chevallier, P.; Castonguay, M.; Turgeon, S.; Dubrulle, N.; Mantovani, D.; McBreen, P.H.; Wittmann, J.C.; Laroche, G.: J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12490.


## Zusammenfassung

Die Arbeiten, die in dem oben beschriebenen Vorhaben durchgeführt wurden haben wesentlich zum Verstehen von Oberflächenreaktionen beigetragen. Obwohl das Vorhaben eher als Beitrag zur Grundlagenforschung konzipiert war, ist es gelungen, die Untersuchungen an technologisch relevanten Systemen durchzuführen. Unterschiedlich funktionalisierte Silane wurde mit den Silanolgruppen

silicatischer Oberflächen kondensiert. Die Kondensationsreaktion wurde spektroskopisch belegt. Mit den XPS-Untersuchungen wurde ein Werkzeug zur Charakterisierung und Quantifizierung der Silankondensation auf silicatischen Oberflächen entwickelt, das auch auf Reaktionen an anderen Metalloxid/-hydroxid-Oberflächen übertragbar scheint.
Es konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsgrad linearer Silane mit einer reaktiven Abgangsgruppe weitgehend unabhängig von der Länge der Alkylkette bzw. teilfluorierten Alkylkette und von der Art der Funktionalität in ω-Position ist. Die XPS-Daten zeigten, dass alle im Oberflächenbereich der silicatischen Substrate vorhandenen Silanolgruppen umgesetzt werden. Diese Beobachtungen sind mit Untersuchungen zu ultradünnen, molekular geordneten Silanfilmen auf Silicumwafern und mit Ergebnissen zur Ultrahydrophobausrüstung von Aluminium konsistent.
Die erfolgreiche Kondensation von bromsubstituierten Benzoesäurederivaten an aminofunktionalisierten Polykieselsäureoberflächen eröffnet einen neuen synthetischen Weg zur Organofunktionalisierung anorganischer Oberflächen. Insbesondere erscheint es möglich, die verzweigten Brombenzoesäurederivate zum Aufbau dendritscher Polymersysteme an Festkörperoberflächen mittels *Grafting-from*-Techniken nutzen und auf diese Weise mögliche Löslichkeitsprobleme der oligomeren bzw. polymeren Spezies zu umgehen. Das kovalente Koppeln niedermolekularer Brombenzoesäurederivate an die zu modifizierenden Festkörperoberflächen eröffnet auch eine Steuerung der Pfropfdichte auf der Festkörperoberfläche. Dies konnte an der Abhängigkeit des Umsatzes vom molekularen Volumen der Brombenzoesäurederivate gezeigt werden. Der sterische Anspruch der Brombenzoesäurederivate bestimmt den Umsatzgrad der im Oberflächenbereich des Substrates vorhandenen funktionellen Gruppen, so dass nicht alle der vorhandenen Gruppen zur Reaktion gebracht werden können.

**Danksagung**

Die Autoren danken

Frau G. Adam für die Aufnahme der IR-Spektren,
Frau L. Häussler für die Thermoanalysen,
Herr Dr. H. Komberfür die Aufnahme der NMR-Spektren,
Herr Dr. M. Nitschke für das Durchführen der Plasmabehandlung,
Frau Dr. C. Rauwolf für die Modellrechnungen.

## 2 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das Anliegen des Projekts war im Wesentlichen der angewandten Grundlagenforschung verpflichtet. Das bedeutete von Anbeginn, dass das Ziel des Projekts

nicht darin bestand, wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Die Ergebnisse haben einen neuen Zugang zur Interpretation der Phänomene Adhäsion und Kompatibilität eröffnet. Dies gilt insbesondere für die Entwicklung eines einfachen analytischen Verfahrens zur Bestimmung des Silanisierungsgrades von silicatischen Oberflächen (Polykieselsäuren, Glasfasern, Wafer u.a.).
Inwieweit sich die Kondensation verzweigter Brombenzoesäurederivate auf aminofunktionalisierten Oberflächen zur Darstellung dendritischer Oligomere bzw. Polymere eignet und welche mechanischen und chemischen Eigenschaften (insbesondere Quellverhalten) solche Oberflächen besitzen bleibt abzuwarten. Das reaktive Potential der organofunktionalisierten silicatischen Oberflächen kann prinzipiell als Haftvermittler zu einer wenig reaktiven hydrophoben Polymermatrix (z.B. Polyolefine) genutzt werden.

## 3 Während der Duchführung des Vorhabens bekanntgewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens

Während der Laufzeit dieses Forschungsvorhabens wurden einige neue Wege zur Darstellung von Hybridmaterialen aus anorganischen Metallen und Metalloxiden und einer organischen Komponente bekannt.
So wurden kationische Polyelektrolyte (Poly[vinylformamid-*co*-vinylamin]) an Metalloxiden adsorbiert [1-5]. In nachfolgenden polymeranalogen Reaktionen wurde ein Teil der Aminogruppen mit bifunktionellen niedermolekularen Verbindungen so umgesetzt, dass sich auf der Metalloxidoberfläche stabile Polyelektrolytnetzwerke bildeten. Die nach der Reaktion verbleibenden Aminogruppen standen dann für weitere Reaktionen bzw. Funktionalisierungen zur Verfügung. Es gelang Ag- und $FeS/FeS_2$-Cluster in der Polyelektrolytschicht abzuscheiden. Eine laterale Steuerung der Polyelektrolytadsorption konnte durch das lateral kontrollierte Abscheiden von Goldinseln auf Wafern und den dortigen Aufbau von selbstorganisierenden Mercaptoverbindungen mit Carboxylgruppen in ω-Position erreicht werden. Solche Systeme könnten als Sensorarrays Einsatz finden.
Für das Modifizieren von Aluminium- und Titanoxidoberflächen wurden ω-funktionalisierte Alkylphosphonsäuren dargestellt. Dabei dient die Phosphonsäuregruppe als Haftgruppe auf dem Metalloxid. Der funktionellen Gruppe in der Alkylkette kommt eine haftvermittelnde Funktion zu einer zweiten polymeren Phase zu, so dass korrosionsinhibitierende Wirkung der Schicht zu erwarten ist. Auf diese Weise konnten auch elektrisch leitfähige Polymere an die genannten Oxidoberflächen gekoppelt werden [6]. Phosphonsäuren wurden als effektives Agens zur Ultrahydrophobausrüstung von Aluminiumoberflächen verwand. Diese niedermolekularen Phosphon- und Phosphorsäuren wurden von uns auch hinsichtlich ihres sterischen Anspruchs und dem Ausbilden von ultradünnenschichten Schichten hoher molekularer Ordnung untersucht [7, 8].

Das Pfropfen (*Grafting-from-* bzw. *Grafting-to-*Techniken) unter Verwendung zweier Polymere unterschiedlicher Lyophilie wurde genutzt, um hinsichtlich Hydrophilie/Hydrophobie die Oberflächeneigenschaften schaltbar zu gestalten [9-13].


[ 1] Voigt, I.; Spange, S.; Simon, F.; Komber, H.; Jacobasch, H.J.: Coll. Polym. Sci. 278 (2000) 48.

[ 2] Meyer, T.; Rehak, P.; Jäger, C.; Voigt, I.; Simon, F.; Spange, S.: Macromolecular Symposia 163 (2001) 87.

[ 3] Voigt, I.; Simon, F.; Estel, K.; Spange, S.; Friedrich, M.: Langmuir 17 (2001) 8355.

[ 4] Eschner, M.; Simon, F.; Pleul, D.; Spange, S.: Polyelectrolytes tethered to self-assembled monolayers (SAM) of ω-mercaptoalkylcarboxylic acids on structured gold surfaces – A new way to sensor materials, *in:* "Dresdener Beiträge zur Sensorik", Band 16: "Sensoren im Fokus neuer Anwendungen", Baselt, J.P.; Gerlach, G. (Eds.), w.e.b. Universitätsverlag, Dresden (2002) 149.

[ 5] Spange, S.; Meyer, T.; Voigt, I.; Eschner, M.; Estel, K.; Pleul, D.; Simon, F.: Poly(vinylformamide-co-vinylamine)/inorganic oxide hybrid materials, *in:* "Polyelectrolytes with Defined Molecules Architecture I", Schmidt, M. (Ed.) Adv. Polym. Sci., Vol. 165, Springer Verlag, Heidelberg, (2003), im Druck.

[ 6] Adler, H.J.P.; Jaehne, E.; Henke, A.; Yan, L.; Pich, A.: Macromolecular Symposia 187 (2002) 53.

[ 7] Frenzel, R.; Jaehne, E.; Adler, H.J.P.; Simon, F.: Alkane phosphonic acids – a novel adhesion promoter I. Synthesis of ω-functionalized alkane phosphonic acids, in Vorbereitung.

[ 8] Frenzel, R.; Pleul, D.; Jaehne, E.; Uhlmann, P.; Adler, H.J.P.; Simon, F.: Alkane phosphonic acids – a novel adhesion promoter II. Metal oxide surfaces functionalized by alkylphosphonic acids studied by means of XPS, in Vorbereitung.

[ 9] Minko, S.; Patil, S.; Datsuk, V.; Simon, F.; Eichorn, K.J.; Motornov, M.; Usov, D.; Tokarev, I.; Stamm, M.: Langmuir 18 (2002) 289.

[10] Sidorenko, A.; Zhai, X.W.; Simon, F.; Pleul, D.; Greco, A.; Tsukruk, V.V.: Macromolecules 35 (2002) 5131.

[11] Motornov, M.; Minko, S.; Eichhorn, K.J.; Nitscke, M. Simon, F.; Stamm, M.: Synthesis of self-adaptive polymer brushes on polyamide substrate, Langmuir, eingereicht.

[12] Minko, S.; Luzinov, I.; Patil, R.D.; Datsyuk, V.; Stamm, M.: Polym. Mat. Sci. Eng. 85 (2001) 314.

[13] Minko, S.; Usov, D.; Goreshnik, E.; Stamm, M.: Macromol. Rapid Comm. 22 (2001) 45.

# 4 Veröffentlichungen

Lappan, U.; Nitschke, M.; Pleul, D.; Uhlmann, S.; Simon, F.: Polyelectrolyte adsorption on $NH_3$ plasma treated poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene) (FEP), Plasmas and Polymers 6 (2001) 211-220.

König, U.; Nitschke, M.; Pilz, M.; Simon, F.; Arnhold, C.; Werner, C.: Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 25 (2002) 313-324.

Pleul, D.; Frenzel, R.; Simon, F.: X-ray photoelectron spectroscopy used to show different Si–O binding states of silicon, Analytical and Bioanalytical Chemistry, im Druck.

Frenzel, R.; Pleul, D.; Rauwolf, C.; Simon, F.: The accessibility and reactivity of functional groups on solid surfaces, *in:* "Proceedings Materials Week 2002 incl. 6th International Conference on Joining Ceramics, Glass and Metal", Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt am Main (2003), ISBN 3-88355-314-X.

Frenzel, R.; Pleul, D.; Rauwolf, C.; Simon, F.: Grafting of Silanes onto silica surfaces – Reactivity and steric limitation, Journal of Adhesion Science and Technology, in Vorbereitung.

Frenzel, R.; Pleul, D.; Rauwolf, C.; Simon, F.: Surface modification with bromobenzoic adid derivatives – A new way to graft dendimers on surfaces, Polymer, in Vorbereitung.

Frenzel, R.; Pleul, D.; Rauwolf, C.; Simon, F.: XPS labelling of plasma introduced amino groups on fluoropolymers, Surface and Interface Analysis, in Vorbereitung.