Polymerisation in mesoporösen Schichten durch sichtbares Licht und Oberflächenplasmonen

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

M. Sc. Daniel John

aus Siegen

Erstgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung: 14. Juli 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 2022

John, Daniel: Polymerisation in mesoporösen Schichten durch sichtbares Licht und Oberflächenplasmonen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-229855
Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2022

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
https://creativecommons.org/licenses

„Tomorrow is the most important thing in life. Comes into us at midnight very clean. It`s perfect when it arrives and puts itself in our hands. It hopes we´ve learned something from yesterday."

Marion Robert Morrison (John Wayne)

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen in der Zeit vom 15.1.2016 bis zum 30.4.2019 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

Veröffentlichungen:

John, D.; Mohammadi, R.; Vogel, N.; Andrieu-Brunsen, A., Surface-Plasmon-and Green-Light-Induced Polymerization in Mesoporous Thin Silica Films. Langmuir 2020, 36 (7), 1671-1679

John, D.; **Stanzel, M.**; Andrieu-Brunsen, A., Surface Plasmons and Visible Light Iniferter Initiated Polymerization for Nanolocal Functionalization of Mesoporous Separation Layers. Adv. Funct. Mater. 2021, 31 (20), 2009732

Weitere Veröffentlichung:

Kumari, B.; **John, D.**; Hoffmann, P.; Spende, A.; Toimil-Molares, M. E.; Trautmann, C.; Hess, C.; Ruff, P.; Schulze, M.; Stark, R.; Buntkowsky, G.; Andrieu-Brunsen, A.; Gutmann, T., Surface enhanced DNP assisted solid-state NMR of functionalized SiO_2 coated Polycarbonate Membranes. Z. Phys. Chem. 2018, 232 (7-8), 1173-1186

Konferenzbeitrag:

Poster: „Local polymer functionalization of mesoporous silica thin films“, **D. John,** A. Andrieu-Brunsen, Frühjahrssymposium der GdCh „Jungchemikerforum” in Mainz 2017

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für das mir entgegengebrachte Vertrauen in Ihrer Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen. Auch möchte ich mich ausdrücklich für die fachliche Unterstützung während der praktischen und schriftlichen Arbeiten, sowie ein stets offenes Ohr bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Biesalski für die Übernahme des Korreferats und die Möglichkeit der Nutzung von Geräten und Laboren in seinem Arbeitskreis. Die gemeinsamen fachlichen Diskussionen mit ihm und seiner Arbeitsgruppe haben mir sehr geholfen und verdienen an dieser Stelle einen besonderen Dank.

Vielen Dank an die Fachprüfer Prof. Dr. Rose und Prof. Dr. Hess und den Prüfungsvorsitzenden Dr. Immel.

Ein großes Dankeschön geht an die Kollegen des Arbeitskreises Andrieu-Brunsen für die gute Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft und den fruchtbaren fachlichen Austausch während der aktiven Zeit in Darmstadt.

Dabei sei besonders Adnan Khalil und Mathias Stanzel gedankt für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die Korrekturlektüre meiner Dissertation, einige Billardrunden im K60, Weihnachtseinkäufe im „Loop“ und freundliche Aufnahme in Darmstadt oder Frankfurt nach Beendigung meines Mietverhältnisses in Roßdorf.

Außerdem möchte ich mich bei Petra Krause, Bärbel Webert, Vanessa Schmidt, Conny Golla, Heike Herbert und Martina Ewald für die Hilfe bei der Bewerkstelligung von verwaltungstechnischen Dingen, Bestellungen, genereller Hilfestellung und stets freundlichen Gesprächen bedanken.

Dank gilt meinem Bachelor-Studenten Alexander Hübner, meiner Praktikantin Mingyi Zou und meinem Praktikanten Till Wissel, die mich durch ihre Arbeit unterstützt haben. Es hat mir Freude bereitet mit Euch zusammen zu arbeiten.

Ich danke der MS-Abteilung und der NMR-Abteilung der TU Darmstadt für die zuverlässige und schnelle Durchführung mehrerer Messungen und die fachkundige Beratung, im Falle von Rückfragen. Ferner möchte ich mich bei Karl Kopp, Dr. Andreas Geißler, Mathias Stanzel und Nicole Rath für freundliche Hilfe bei XPS- und REM-Messungen, sowie die Einführung in die SPR-Spektroskopie bedanken.

Meinen Freunden Matthias Richtsteig und Kristin Richtsteig geb. Dornfeld, Han Yian Si, Mike Marschall, Thorben Jaik, Gabriel Gomez-Pinheiro, Inessa Pastushkina, Natan Zawadzki, Buwan Gautam und Janosch Bartsch möchte ich für die lang anhaltende Freundschaft, die Rückenstärkung und Verständnis danken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich auf meinem Weg, seit Anfang meines naturwissenschaftlichen Interesses auf vielfältige Weise unterstützt und gefördert hat. Namentlich möchte ich mich posthum bei meinen Großeltern Gustav Bruch und Ilse Bruch geb. Hackler für das Vermitteln des Interesses an der Natur und ihren Phänomenen bedanken. Ebenfalls postum gilt mein Dank meinen Großeltern Helmut

John und Edith John geb. Burdinski, die meine Interessen auch abseits der Naturwissenschaften gefördert und meinen Wissensschatz bereichert haben.

Der besondere Dank gilt allerdings meinen Eltern Jürgen John und Erika John geb. Bruch, die mich auf meinem Lebensweg zu freien Entscheidungen ermutigt und mich immer unterstützt haben. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihnen ist diese Dissertation gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung v

Inhaltsverzeichnis 1

1. Einführung 5

1.1. Funktionalisierungsabhängiger Transport in Poren 7

1.2. Durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsmethoden und deren Anwendung in mesoporösen Grenzschichten 10

1.3. Durch Plasmonen induzierte Polymerisationen, deren lokal begrenzte Reichweite und erhöhte Intensität 13

2. Zielsetzung und Strategie 16

2.1. Funktionalisierung eines mesoporösen Silicafilms durch Oberflächenplasmonen induzierte farbstoffsensitisierte Polymerisationsmethoden 16

2.2. Herstellung und Anwendung eines Iniferters zur Initiierung einer Polymerisation durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in mesoporösem Silica 18

3. Methoden 20

3.1. Farbstoffsensitisierte Polymerisationen 20

3.2. Durch sichtbares Licht induzierte und durch Iniferter initiierte Polymerisation 25

3.3. Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) 32

3.4. Ellipsometrie 42

3.5. Cyclovoltammetrie 48

3.6. UATR-IR Spektroskopie-Messungen direkt vom Substrat 51

4. Ergebnisse und Diskussionen - Farbstoffsensitisierte Polymerisation in mesoporösen Schichten 55

4.1. Auswahl von 4´,5´-Dibromofluorescein als Farbstoff 56

4.2. Korrelation zwischen Carbonylbandenintensität und Porenfüllgrad 58

4.3. Polymerisationen von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen unter Bestrahlung bei 532 nm 62

4.4. Auswirkung von lokaler Polymerfunktionalisierung auf die Permselektivität 67

4.5. Durch Plasmonen induzierte Polymerisationen von DMAEMA am Reflektivitätsminimum des Plasmons und am Plasmonbeginn 72

4.6. Versuch der durch Plasmonen induzierten Polymerisation bei neutralerem pH-Wert zur Vermeidung der Schichtdickenreduzierung des mesoporösen Silicafilms 77

4.7. Zusammenfassung 79

5. Ergebnisse und Diskussionen - Durch Iniferter initiierte Polymerisation 80

5.1. Auswahl der Iniferter 81

5.2. Reaktionsfähigkeit von *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) 83

5.3. Nachweis der Anbindung von SBDTTC 86

5.4. Durch sichtbares Licht induzierte Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen und Abschätzung der Kettenlänge von PDMAEMA 89

5.5. Stabilität der mesoporösen Silicafilme während der Polymerisation 93

5.6. Versuch der Übertragung auf durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen 94

5.7. In x-y-Richtung lokal begrenzte PDMAEMA Funktionalisierung durch 473 nm induzierte durch CDTPA initiierte Polymerisation von DMAEMA in allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen 97

5.8. Zusammenfassung 100

6. Conclusion und Ausblick 101

7. Experimentalteil 103

7.1. Verwendete Chemikalien und Materialien 103

7.1.1. Chemikalien 103

7.1.2. Materialien 104

7.2. Verwendete Geräte 105

7.2.1. UATR-IR-Spektrometer 105

7.2.2. Ellipsometer 105

7.2.3. Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer (SPR) 106

7.2.4. Thermische Bedampfungsanlage 106

7.2.5. UV-Vis Spektrometer 107

7.2.6. Rasterelektronenmikroskop (REM) 107

7.2.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 107

7.2.8. Massenspektrometrie 107

7.2.9. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) 108

7.2.10. CO_2-Plasmabehandlung 108

7.2.11. Cyclovoltammetrie 108

7.2.12. Thermogravimetrische Analyse (TGA) 109

7.2.13. Spincoater 109

7.3. Synthesen und Präparationen 110

7.3.1. Herstellung einer Prähydrolyselösung 110

7.3.2. Herstellung von Lösungen zur Tauchziehbeschichtung 110

7.3.3. Herstellung einer Tauchziehbeschichtungslösung für mesoporöse Filme mit größerem Porendurchmesser 110

7.3.4. Herstellung mesoporöser Silicafilme auf Glas, ITO und Siliziumträgern mittels Tauchziehbeschichtung 111

7.3.5. Thermische Bedampfung von LASF9N-gläsern mit Chrom und Silber 111

7.3.6. Herstellung mesoporöser Filme auf silberbeschichteten LASF9N-Gläsern 112

7.3.7. Anbindung von [Bis(2-hydroxyethyl)-3-amino]propyltriethoxysilan 112

7.3.8. Polymerfunktionalisierung mesoporöser Silicafilme mit PDMAEMA mittels 4´,5´-Dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation 112

7.3.9. Plasmoneninduzierte, farbstoffsensitisierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen 113

7.3.10. Synthese von SBDTTC 114

7.3.11. Oberflächenanbindung von SBDTTC 115

7.3.12. Polymerisation in Lösung mit SBDTTC 115

7.3.13. Durch sichtbares Licht initiierte Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silikafilmen auf Glas-, ITO- und Siliziumträgern 115

7.3.14. Oberflächenplasmonenresonanzmessung von DMAEMA-Lösung (in DMSO) in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen 115

7.3.15. Oberflächenanbindung von Allyltriethoxysilan 116

7.3.16. CDTPA-induzierte Polymerisation von DMAEMA in allylfunktionalisierten mesoporösen Filmen 116

7.3.17. Übertragung von mesoporösen Silicafilmen von Silberfilmen auf Siliciumträger 117

8. Referenzen 118

9. Anhang 125

9.1. Abkürzungsverzeichnis 125

9.2. Abbildungsverzeichnis 127

9.3. Tabellenverzeichnis 141

9.4. Zusätzliche Informationen 142

Erklärungen laut Promotionsordnung 185

1. Einführung

Seit den 1990er Jahren rücken mesoporöse Materialien (z.B. Silica) zunehmend in den Fokus der aktuellen Forschung.[1] Mesoporöse Materialien zeichnen sich durch eine große reaktive Oberfläche aus und finden in der Katalyse, Sensorik, Membranmodellsystemen und multifunktionalen Systemen Anwendung.[2-5] Die Anwendung als Membranmodellsystem erfordert oft eine spezifische Oberflächenfunktionalisierung, um z.B. ein gezieltes Stimuli-responsives Verhalten zu erzeugen. Bisher wurden Stimuli wie Redoxprozesse,[6] Bestrahlung mit Licht,[7-8] elektrische Spannung,[6, 9-10] Gegenwart von Ionen,[11] Temperatur[12] und pH-Wert[13-14] untersucht. Hierdurch wird ein permselektives Verhalten mesoporöser Filme gegenüber Anionen und Kationen erreicht. Eine wirkungsvolle Methode der Oberflächenmodifikation besteht in der Funktionalisierung mit Polymeren. Durch eine geschickte Monomerauswahl und der passenden Polymerisationsmethode ist die Herstellung von Stimuli-responsiven mesoporösen Filmen in der Breite gelungen. Einige ausgewählte Übersichtsartikel zu polymerfunktionalisierten Mesoporen geben eine detailliertere Übersicht für den interessierten Leser.[15-17] Membransysteme und deren Steuerbarkeit werden im **Teilkapitel 1.1** genauer erklärt.

Aktuell besteht eine Herausforderung darin multifunktionale mesoporöse Silicafilme zu erzeugen, um die Anwendung von Membranmodellsystemen z. B. selektiver gegenüber diversen Analyten zu gestalten. Eine präzise Steuerung von Transportprozessen wird ggf. durch die Verwendung mehrerer Funktionen begünstigt, v.a. wenn damit eine gezielte Positionierung der Funktionalitäten innerhalb eines Materials einhergeht.[18] Diese Hypothese wird durch Janusmaterialien gestützt,[19-20] die an entgegengesetzten Porenöffnungen unterschiedlich funktionalisiert sind und auch durch biologische Poren inspiriert wurden.[21-22] Der Aufbau natürlicher biologischer Poren ist auf den Transport von beispielsweise Kaliumionen ausgelegt, was durch mehrere funktionale Bereiche entlang eines für den Transport notwendigen Ionenkanals erreicht wird.[23] Technologisch lässt sich eine räumlich strukturierte Anordnung von Funktionalitäten an Oberflächen z.B. durch Lithographieprozesse erreichen.[24-25] Allerdings sind Lithographieprozesse nicht für die lokale Funktionalisierung von mesoporösen Materialien mit lokaler Auflösung entlang der z-Achse (Poren-Achse, bzw. Filmdicke) der porösen Schicht anwendbar. Zudem ist die lokale Auflösung auf die Mikrometerskala begrenzt. Es ist daher notwendig eine Methode mit einer natürlich begrenzten Reichweite auch entlang der Filmdicke auszuwählen bzw. zu entwickeln.

In diesem Zusammenhang sind Nahfeldmoden sehr interessant, da sie sich durch nanolokal begrenzte elektromagnetische Felder, Feldverstärkung und eine Reichweite im kleinen Nanometerbereich auszeichnen. Durch die Verwendung von Nahfeldmoden können (Photo-) Polymerisationen an dreidimensionalen plasmonischen Nanoobjekten lokal begrenzt initiiert werden.[26-29] Allerdings liegt die Wellenlänge, die zur Anregung dieser Nahfeldmoden benötigt wird, in der Regel im sichtbaren Bereich des Spektrums, so dass klassische mit UV-Licht initiierte Polymerisationen nicht verwendet werden können. Durch Plasmonen induzierte Polymerisationen werden im **Teilkapitel 1.3** näher beschrieben.

In diesem Kontext können durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsreaktionen, wie zum Beispiel farbstoffsensitisierte Polymerisation oder durch Vis-Iniferter initiierte Polymerisation, eine interessante Möglichkeit darstellen, um mesoporöse Filme lokal begrenzt zu funktionalisieren. Diese werden seit einigen Jahren mit zunehmender Intensität entwickelt, was auch im **Teilkapitel 1.2** gezeigt wird.

Im Zuge dieser Arbeit wird die farbstoffsensitisierte Polymerisation auf Polymerfunktionalisierung in mesoporösen Silicafilmen mittels Oberflächenplasmonen zur Erzeugung von multifunktionalen Filmen erforscht. Die mit sichtbarem Licht initiierte Polymerisation durch Iniferter wird auf die Anwendung in mesoporösen Silicafilmen hin untersucht. Ferner wird die durch Iniferter initiierte Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen auf die Initiierung durch Oberflächenplasmonen geprüft.

1.1. Funktionalisierungsabhängiger Transport in Poren

Die Fähigkeit biologischer Membranen Anionen und Kationen gezielt zu transportieren oder auszuschließen ist eine Herausforderung an synthetische Membransysteme. Ein Ziel aktueller Forschung ist es, auf synthetischem Weg eine Selektivität und Transportrichtung zu erhalten, die an das Niveau natürlicher Membranen heranreicht. Durch Oberflächenbeschichtungen existieren viele Möglichkeiten Nanoporen für ein breites Anwendungsportfolio zu erschaffen.[30] Neben experimentellen Ansätzen existieren dazu auch theoretische Modellrechnungen, die zu einem Vergleich mit experimentellen Daten herangezogen werden können, um die Frage nach dem Erreichen des Niveaus natürlicher Membranen zu beantworten.[31] Dabei ist es essenziell den Unterschied der transportierten Menge einer Ionensorte durch eine geschlossene und die der durch eine offene Pore klar voneinander abzugrenzen.[31] Membransysteme sind verstärkt in den Fokus der Forschung gerückt, da diese Systeme einen wichtigen Beitrag beispielsweise zu Entsalzungsprozessen[32] oder Abwasserreinigungsprozessen[33] leisten können. Vor allem auf Polyelektrolyten basierte Membranen spielen in der Forschung eine wichtige Rolle um Transportprozesse, katalytische Prozesse, Separationen und weitere Anwendungen zu untersuchen.[34] In diesem Zusammenhang spielt die Steuerung der Porenzugänglichkeit für geladene und ungeladene Teilchen durch externe biologische, chemische oder physikalische Stimuli eine entscheidende Rolle.[15] Mesoporöse Silicafilme ermöglichen bereits ohne eine Funktionalisierung den Transport von positiv geladenen Testmolekülen und den Ausschluss von negativ geladenen Testmolekülen in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenstärke.[35] Des Weiteren kann der Transport von negativ geladenen Testmolekülen durch den Einsatz von nicht kovalent gebundenen Mediatormolekülen ermöglicht werden.[35] Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 2019 zeigt, dass das Infiltrieren von mesoporösen Silicafilmen mit oligomeren Ladungsträgern nicht unbedingt zu einem effizienten Ladungstransport führt.[36] Daher ist eine Strategie, die auf der Funktionalisierung mit Polymeren basiert, zu bevorzugen.

Poren mit Polymeren zu funktionalisieren ist bereits eine etablierte Vorgehensweise, um Zugang zu Transportsteuerung in Nanoporen zu erhalten und diese auf ihr Stimuli-responsives Transportverhalten zu untersuchen, wie eine Auswahl geeigneter Literatur zeigt.[4, 12-13, 37]

So ist es beispielsweise möglich durch Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen mit Poly(2-methacryloyloxy)-ethyltrimethylammoniumchlorid den Transport von Kationen mit zunehmender Funktionalisierungsdichte auszuschließen und gleichzeitig die Zugänglichkeit von Anionen zu erhöhen.[38]

Eine effiziente Steuerung der Porenzugänglichkeit wird auch von der Porengeometrie mitbestimmt.[10] So sind beispielsweise konische Poren dazu geeignet mit oder ohne asymmetrische Polymerfunktionalisierung Transportprozesse zum Beispiel pH-abhängig zu steuern und auszurichten.[9] Konische Poren sind durch Ätzvorgänge unter Spannung herstellbar und basieren auf Polymerfolien, wie zum Beispiel Polyethylenterephthalat (PET).[39] Eine konische Pore zeichnet sich durch einen größeren Poreneingangsradius und einen kleineren Porenausgangsradius relativ zur Ionenbewegungsrichtung aus. Besonders hervorzuheben

ist daher eine Veröffentlichung der Arbeitsgruppe um Siwy, in der die lokale begrenzte Funktionalisierung am Porenausgang zu einer höheren Sensitivität gegenüber dem untersuchten Analyten auch bei geringeren Konzentrationen führt.[40] Mit sich verringerndem Innenradius der Pore ist eine zunehmende Ladungsdichte zu beobachten, was zu einem exponentiellen Anstieg des Ionentransports führt, der sich in einem exponentiellen Anstieg des Stromflusses in Abhängigkeit von der angesetzten Spannung zeigt. In einer zylindrischen Pore hingegen steigt der Stromfluss linear proportional zur angesetzten Spannung.[14] Durch gezielte Modifizierung der Oberflächenladung ist es auch möglich zwei entgegengesetzte Oberflächenladungen innerhalb einer Pore einzubinden.[41] Ein Artikel von Zuzanna S. Siwy sei dem interessierten Leser an dieser Stelle empfohlen, in dem der Einfluss der Porengeometrie und der Porenfunktionalisierung von konischen Poren auf die Transporteigenschaften genauer beleuchtet wird.[42]

In Janusmembranen liegen zwei entgegengesetzte und scharf voneinander abgetrennte Funktionen auf zwei gegenüberliegenden Porenzugängen vor. Janusmembranen weisen einen gerichteten Transport von Flüssigkeiten auf. Daraus ergeben sich zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Reinigung von Wasser, Analytik, etc..[19-20] Diese Membransysteme eignen sich beispielsweise zur Einstellung von hydrophoben und hydrophilen Oberflächeneigenschaften auf gegenüberliegenden Seiten des Membransystems.[43]

Theoretische Berechnungen von auf Polymerfunktionalisierung basierenden Nanoporen ermutigen weiter dazu polymerfunktionalisierte Membranen experimentell zu untersuchen, da die Berechnungen interessante Effekte von Ioneneinschluss bis hin zum gezielten Transport im Sinne von Ionenpumpen erwarten lassen.[18]

Die Funktionalisierung von sanduhrähnlich aufgebauten Poren mit zwei funktionellen Polymeren ermöglicht das Steuern von Transportprozessen über zwei Stimuli,[44-45] wie zum Beispiel Temperatur und pH-Wert, wie es bereits in Polyethylenterephthalat(PET)-Poren mit Poly-N-isopropylacrylamid und Polacrylsäure gezeigt wurde.[46] Der sanduhrähnliche Aufbau der Pore eignet sich in diesem konkreten Beispiel sehr gut, um die Durchlässigkeit einer Ionensorte von zwei unterschiedlichen Stimuli abhängig zu machen. Durch die Asymmetrie der Porengeometrie und der damit einhergehenden Ladungsverteilung wird eine Ionenrektifizierung, also ein aktiver Transport ermöglicht.

Als Ionenpumpe wurde der Einsatz einer zigarrenförmigen PET-Pore unter Funktionalisierung mit Polyvinylpyridin und Polyacrylsäuren an den beiden entgegengesetzten Porenenden realisiert.[47] Jiang und Mitarbeitern ist es gelungen eine zigarrenähnliche Pore mit C4-DNA und G4-DNA an entgegengesetzten Porenenden zu funktionalisieren. Diese doppelte Funktionalität führte zu einem Nanokanal, der sowohl durch die Einstellung der Kaliumionenkonzentration als auch durch die Einstellung des pH-Werts in vier unterschiedliche Transportzustände geschaltet werden kann: 1.) offen/geschlossen, 2.) offen/offen, 3.) geschlossen/offen und 4.) geschlossen/geschlossen. Die Kaliumionenkonzentration und der pH-Wert beeinflussen dabei konkret die DNA-Konformation.[48]

Allerdings liegt zwischen den beiden Eingängen eine Zone, die nicht mit potenziellen Ladungsträgern versehen ist. Daher ist es sinnvoll einen Funktionalisierungsansatz eines Materials auszuwählen, der eine Ladungsverteilung entlang der gesamten Pore ermöglicht. In diesem Zusammenhang stellt die Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen mittels durch Oberflächenplasmonen induzierter Polymerisationstechniken eine interessante Möglichkeit dar, die es in der Anwendung noch zu erforschen gilt.

1.2. Durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsmethoden und deren Anwendung in mesoporösen Grenzschichten

Im Folgenden werden durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsmethoden sowie deren Anwendung in mesoporösen Silicafilmen vorgestellt. Diese bilden die Schnittstelle zu durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisationen, da die Erzeugung von Oberflächenplasmonen eine Wellenlänge im sichtbaren Wellenlängenbereich voraussetzt.

Sichtbares Licht hat sich zu einer besonders interessanten Energiequelle zur Initiierung von Polymerisationen entwickelt. Sichtbares Licht bietet unter anderem den Vorteil keine ungewollten Nebenreaktionen zu begünstigen, wie es unter anderem bei höher energetischem UV-Licht der Fall ist.[49] Eine Vielzahl von Polymerisationsmethoden, die klassischer Weise thermisch oder mittels UV-Licht initiiert wurden, sind nun durch einfache Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm zugänglich. In der Literatur sind unter anderem mit sichtbarem Licht initiierte farbstoffsensitisierte Polymerisation,[50-52] durch Iniferter initiierte Polymerisation,[53-55] Atom Transfer radikalische Polymerisation (ATRP)[56-57] und ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP)[58-60] bekannt.[16] Im Zuge dieser Arbeit wurden farbstoffsensitisierte und durch Iniferter initiierte Polymerisationen durchgeführt. Diese beiden Polymerisationstechniken werden im Weiteren näher vorgestellt.

Die farbstoffsensitisierte Polymerisation stellt eine freie radikalische Polymerisationsmethode dar.

Die breite Vielfalt der verfügbaren Farbstoffe sorgt dafür, dass mittels Farbstoffen Polymerisationen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht im gesamten sichtbaren Spektrum initiiert werden können.[50-51, 61-63]

Die Initiierung kann dabei unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Form von einem Ein-Komponentensystem erfolgen.[64] Oftmals sind in den Polymerisationssystemen jedoch Coinitiatoren notwendig, die mit dem angeregten Farbstoff in einer Redoxreaktion die für die Initiierung einer Polymerisationsreaktion benötigten Radikale bilden.[50, 65]

In einer Publikation unserer Arbeitsgruppe wurde erfolgreich die Anwendung von farbstoffsensitisierter Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen an den Beispielen Methylenblau, 4´,5´-Dibromofluorescein und Chlorothioxanthon dargestellt. Mit Methylenblau konnte des Weiteren eine Polymerisation im mesoporösen System durch Oberflächenplasmonen, die von einem dünnen Goldfilm unter Bestrahlung mit einem 632 nm Laser ausgingen, realisiert werden.[66] Diese Publikation war zu Beginn dieser Arbeit die Einzige, die sich mit einer durch Oberflächenplasmonen induzierten, farbstoffsensitisierten Polymerisation von einer flachen Goldoberfläche und einem darauf abgeschiedenen mesoporösen Film ausgehend beschäftigt. Konkrete Beschreibungen der, in der Literatur beschriebenen, durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisation befinden sich in **Teilkapitel 1.3**.

Allerdings bleibt die Frage offen, ob diese Polymerisationstechnik, die auch auf plasmonischen 3D-Nanoobjekten bereits zu nanolokal begrenzten Polymerfunktionalisierungen geführt hat,[26-27, 67] auch auf einen flachen Film bei geringerer Wellenlänge (532 nm) übertragbar ist, da in diesem Fall nicht mehr auf Gold sondern auf Silber zurückgegriffen werden muss. Auch Fragen nach Einstellbarkeit der Polymermenge und Polymerisationsverlauf – also Möglichkeiten und Grenzen – sind in diesem Zusammenhang ungeklärt.

Um über eine „einfache“ Polymerfunktionalisierung hinaus eine möglichst hohe Kontrolle der Polymerzusammensetzung und der Funktionsdichte z. B. auch innerhalb jeder Kette (Blockcopolymere) zu erhalten, werden kontrollierte / quasilebende Polymerisationsverfahren benötigt. Eine Variante, die potenziell eine kontrollierte Polymerisation zulässt, ist die durch sogenannte Iniferter initiierte Polymerisation. Iniferter basieren wie klassische Kettentransferagenzien auf Thiocarbonylverbindungen. Dabei wird eine quasilebendige Polymerisation durch Initiierung, Kettentransfer und den Kettenabbruch erreicht. Lange Zeit waren Inifertersysteme auf thermische Energie oder UV-Licht angewiesen,[68-71] um die zur Initiierung nötigen Radikale zu bilden. Die Arbeitsgruppe von Qiao demonstrierte 2015 einen Iniferter, der sowohl durch UV-Licht als auch durch sichtbares Licht bei 460 nm eine Polymerisation initiieren konnte, bei beiden angewandten Wellenlängen ein lineares Wachstum der Polymerkette aufwies und eine enge Molekulargewichtsverteilung ermöglichte.[72]

In den letzten Jahren hat sich die Erforschung der durch Iniferter initiierten Polymerisation stetig in Richtung der durch sichtbares Licht initiierten Polymerisation entwickelt. Dabei stellen die Arbeiten der Arbeitsgruppen um Qiao,[55, 72] Boyer[53, 73-74] und Johnson[75-77] die wichtigsten Grundlagen für die Polymerisation ohne weitere externe Katalysatoren oder Radikalquellen in Lösung dar.

Die durch Iniferter initiierte Polymerisation ist ferner kombinierbar mit weiteren Katalysatoren, wie etwa Farbstoffen[73] oder Metallkomplexen, um einen noch breiteren Spektralbereich abzudecken und den quasilebenden Charakter zu bewahren. Dies wurde 2014 erstmals durch Arbeiten der Arbeitsgruppe um C. Boyer in Verbindung mit Metallkomplexen beschrieben.[78-79] In diesem Fall wird jedoch nicht mehr von einer durch Iniferter initiierten Polymerisation, sondern von einer Photoelektronenübertragungs reversibler Additionsfragmentationskettenübertragungspolymerisation (PET-RAFT) gesprochen. 2019 wurde ferner die Anwendung einer PET-RAFT zur Funktionalisierung von planaren Oberflächen durch die Arbeitsgruppe Boyer beschrieben.[80] Die Absorptionsbereiche in der Literatur beschriebener Iniferter werden im **Teilkapitel 3.2** dargestellt.

Die durch Iniferter initiierte Polymerisation wurde in mesoporösen Silicafilmen bisher nur durch UV-Licht oder durch thermische Initiierung von der Oberfläche aus initiiert in *grafting-from* Ansätzen realisiert.[68-70] Hier stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit auf mesoporöse Filme, die Kombination mit Nahfeldmoden als Lichtquelle und Grenzen sowie Möglichkeiten dieser Methode zur Funktionalisierung von porösen Grenzflächen.

Im Zuge dieser Arbeit soll die durch Iniferter initiierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen mit sichtbarem Licht durchgeführt werden und die Anwendbarkeit auf Oberflächenplasmonen überprüft werden.

1.3. Durch Plasmonen induzierte Polymerisationen, deren lokal begrenzte Reichweite und erhöhte Intensität

Polymerisationsreaktionen finden nicht mehr nur in Reaktionsgefäßen in Lösung statt. Die Forschung richtet sich immer weiter auch in Richtung einer lokal begrenzten Polymerfunktionalisierung von Grenzflächen aus.

Auf einer Mikrometerskala ist eine lokal begrenzte Polymerisation durch Lithographie-Verfahren möglich. Diese Methode ist jedoch in der Auflösung durch das Diffraktionslimit begrenzt, da diese Methode auf dem Einsatz einer Photomaske basiert.[25]

Die Entwicklung von maskenlosen Lithographieprozessen erlaubt auch die lokale Begrenzung im Nanometerbereich.[81] So erlaubt STM (aus dem Englischen für Scanning tunneling microscopy) eine nanoskalig aufgelöste Polymerisation, die zwischen der Oberfläche und der STM-Spitze stattfindet.[82-83]

Nanoskalig aufgelöste Polymerfunktionalisierungen sind also bereits verfügbar. Jedoch erlauben diese Lithographieprozesse oder STM-basierte Polymerisationen nur eine Funktionalisierung, die im zweidimensionalen Raum definiert aufgelöst vorliegt und damit in der Regel an planaren Oberflächen. Zur lokal begrenzten Polymerisation im dreidimensionalen Raum ist eine natürliche Begrenzung in z-Richtung (orthogonal zur Oberfläche) wünschenswert. Dies gilt insbesondere, wenn die Polymerisation in einem begrenzten Raum, wie Mesoporen stattfinden soll. In diesem Zusammenhang ist das Nutzen nanoskalig räumlich begrenzter Oberflächenplasmonen interessant, wie erstmals von Soppera und Kollegen an plasmonischen Silbernanopartikeln gezeigt.[27]

Neben plasmonischen Nanopartikeln sind Oberflächenplasmonen klassischerweise aus der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie bekannt. Dies ist eine Methode um Filmdicken- und Brechungsindexänderungen, z. B. durch Adsorption an Metalloberflächen, zu analysieren. Dazu wird ein winkelabhängiges Spektrum des an einem dünnen Metallfilms reflektierten Laserstrahls aufgenommen. Bei Winkeln oberhalb des kritischen Winkels und passender Metallfilmdicke entsteht ein Oberflächenplasmon (Nahfeldmode) im Metallfilm und die Intensität des reflektierten Strahls nimmt ab. Aufgrund der hohen Sensitivität gegenüber Änderungen des Brechungsindex hat sich diese Methode beispielsweise zur Bestimmung von Bindungskonstanten von Biomolekülen an Oberflächen etabliert.[84]

Jedoch ist die Reichweite des elektromagnetischen Feldes dieses Oberflächenplasmons begrenzt auf eine Reichweite von Nanometern und die Intensität nimmt exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab (Evaneszenz). Dabei kann die Reichweite des entstehenden evaneszenten Feldes über Gleichung 1 berechnet werden[84-86]:

$$l_d \approx \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{-\varepsilon_d^2}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m} \right)^{-\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes l_d ist definiert durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts λ, der Dielektrizitätskonstante des nichtabsorbierenden Mediums ε_d und der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Metalls ε'_m. Innerhalb der Reichweite des evaneszenten Feldes ist die Energie im Vergleich zum initial eingestrahlten Licht jedoch um ein Vielfaches größer. Die Verstärkung ist dabei genau wie die Reichweite des evaneszenten Feldes von der Wellenlänge des Lichts, der Dielektrizitätskonstanten des Metalls und des angrenzenden Mediums sowie des Einstrahlwinkels des Lichts abhängig und nimmt exponentiell zum Abstand zur Metalloberfläche ab.[87]

Diese Reichweite im Nanometerbereich macht Oberflächenplasmonen zu einer interessanten Lichtquelle um Polymerfunktionalisierungen an Oberflächen nanolokal zu realisieren. Polymerbeschichtungen konnten bereits nanolokal an Nanopartikeln durchgeführt werden.[26]

Der Arbeitsgruppe um Soppera ist es 2011 gelungen eine plasmoneninduzierte Polymerisation an Silbernanopartikeln mit Eosin Y als Farbstoff und Methyldiethanolamin als Coinitiator zu initiieren.[27] Eine Initiierung außerhalb des Nahfelds konnte dabei ausgeschlossen werden, da die eingestrahlte Lichtintensität für eine Initiierung in Abwesenheit von Silbernanopartikeln zu gering ausfiel.[27] Durch plasmoneninduzierte Ladungstrennung konnte die Arbeitsgruppe um Yamada eine Polymerisation von Pyrrol um Goldnanopartikel initiieren, die auf Titandioxid immobilisiert wurden. Die eingesetzten Lichtquellen deckten das sichtbare Spektrum bis in den nahen Infrarotbereich ab.[88] Die Selbstlimitierung der plasmoneninduzierten Polymerisation an Goldnanopartikeln wurde durch die Arbeitsgruppe um Baumberg untersucht. Dabei wurde aufgezeigt, dass die Polymerisation auch durch die Wahl der Wellenlänge gesteuert werden kann und selbstbegrenzend ist.[89] Die Selbstbegrenzung basiert auf der Übereinstimmung zwischen der Anregungswellenlänge und der eingekoppelten Plasmonenmode. Diese Übereinstimmung bestimmt dann die Erzeugung heißer Elektronen und ermöglicht damit eine programmierbare autonome Einstellung der Plasmonen. Außerdem gelang es der Arbeitsgruppe um Baumberg die Polarisierung des Lasers und die Nahfeldverteilung als bestimmende Faktoren für die Orientierung des Polymerwachstums um Goldnanopartikel herauszustellen.[90] Erst 2020 wurde die Anwendung von plasmoneninduzierter photoinitiiterter Atomtransfer radikalischer Polymerisation (Photo-ATRP) durch die gemeinsame Publikation verschiedener Arbeitsgruppen in Frankreich (Korrespondierender Autor: O. Soppera) gezeigt.[91] Dabei wurde nicht nur eine erste Initiierung erfolgreich durchgeführt, es konnte auch eine weitere Polymerschicht durch plasmoneninduzierte Reinitiierung um polymerbeschichtete Goldnanopartikel nachgewiesen werden.[91] 2018 ist es gelungen von einer mit einem RAFT-Agens funktionalisierten, gefurchten Goldoberfläche mittels Plasmonen eine RAFT-Polymerisation mit Azobisisobutyronitril (AIBN) als externem Radikalstarter zu initiieren.[92] Im Jahr 2019 wurde das gleiche Konzept auf eine plasmoneninduzierte nitroxidvermittelte Polymerisation übertragen.[93] Auf einer gefurchten Goldoberfläche ist es der Arbeitsgruppe um Matyjaszewski gelungen eine Polymerisation mittels PET-RAFT plasmoneninduziert zu initiieren.[94] Versuche mit länglichen Metallnanostäben zeigen, dass die Polarisierung des eingestrahlten Lichts die Entstehung des evaneszenten Feldes maßgeblich beeinflusst und eine Ausrichtung des

Polymerwachstums auf 3D-Nanoobjekten erlaubt.[28] Ferner wurde durch die Arbeitsgruppe um Deckert gezeigt, dass die Erzeugung von Oberflächenplasmonen in Kombination mit Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) an der Spitze des Cantilevers zur lokalen Polymerfunktionalisierung genutzt werden kann.[95]

Dadurch eröffnen sich im Bereich der Sensorik vollkommen neue Möglichkeiten, wie zum Beispiel in Lab-on-a-Chip-Geräten. Im Zuge immer weiter fortschreitender Miniaturisierung und steigendem Interesse an Nanotechnologie ist die nanolokal gezielt eingesetzte Polymerfunktionalisierung eine große Herausforderung. Dazu ist es unter anderem notwendig die plasmoneninduzierte Polymerisation von 3D-Strukturen auf flache Filme zu übertragen.

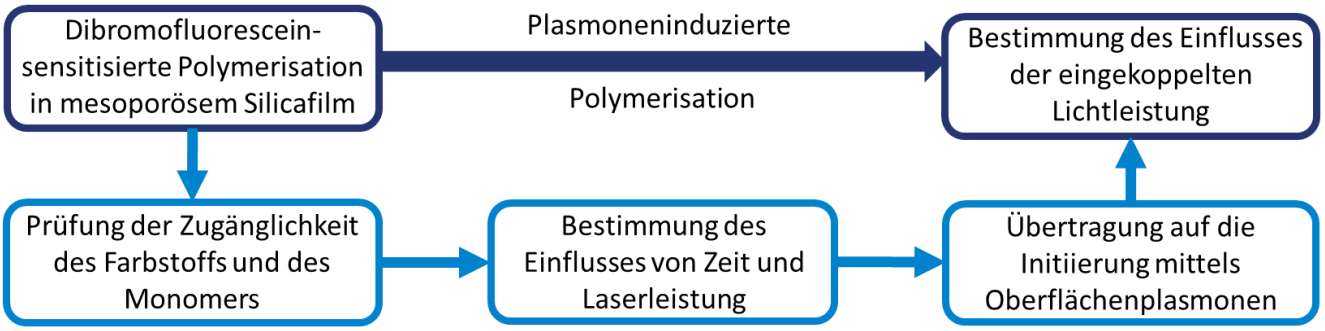
2. Zielsetzung und Strategie

Basierend auf den in der Einleitung herausgearbeiteten Forschungsfragen werden hier die Ziele und die angewandte Strategie zu ihrem Erreichen dargestellt. Dabei wird zwischen den einzelnen Initiierungsmethoden der durchgeführten Polymerisationen unterschieden.

Ziel der Arbeit ist es durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsmethoden auf eine Initiierung mittels Oberflächenplasmonen zu übertragen. In der Folge ist das Ziel die durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation zur lokal begrenzten Polymerfunktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen einzusetzen. Grundvoraussetzung dafür ist die Auswahl geeigneter Initiierungsmethoden und deren Optimierung in Bezug auf eine millimeterskalige lokale Begrenzbarkeit in x-y-Richtung.

Durch sichtbares Licht initiierte Polymerisationsmethoden werden zur Funktionalisierung von mesoporösen Filmen entwickelt und eingesetzt. Dabei wird zum einen die farbstoffsensitisierte Polymerisation auf Basis von 4´,5´-Dibromofluoroscein untersucht. Diese wird ausgewählt, da eine Übertragung auf durch Oberflächenplasmonen initiierte Polymerisation auf Silber mit einer Oberflächenplasmonenwellenlänge bei 532 nm angestrebt wird. Darüber hinaus wird die durch Iniferter initiierte Polymerisation auf Basis der Iniferter *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S*´-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) und 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA) als potentiell kontrollierte Polymerisation bei einer Wellenlänge von 473 nm untersucht. Diese sollte ebenfalls mit der Wellenlänge des Oberflächenplasmons auf Silber bei 473 nm kompatibel sein.

2.1. Funktionalisierung eines mesoporösen Silicafilms durch Oberflächenplasmonen induzierte farbstoffsensitisierte Polymerisationsmethoden



Schema 1. Strategie zur Untersuchung der durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisation von Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) in einem mesoporösen Silicafilm auf den Einfluss der Lichtleistung.

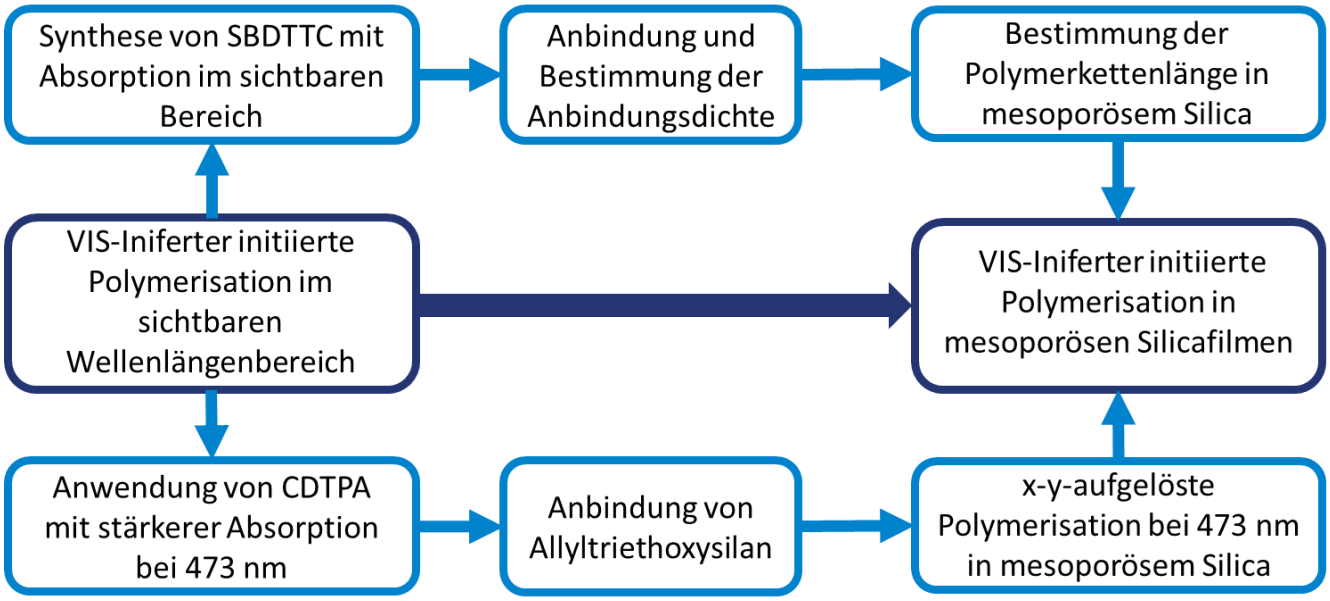
Im Falle der farbstoffsensitisierten Polymerisation ist die Polymerisation durch Oberflächenplasmonen auf Goldfilmen bereits in unserer Arbeitsgruppe durch Nicole Rath (geb. Herzog) erfolgreich durchgeführt worden. Dabei wurde Methylenblau als Farbstoff und ein roter Laser (633 nm) verwendet.[66] Zur Erweiterung des anwendbaren Spektrums und um die grundsätzliche Möglichkeit zu schaffen unterschiedliche Funktionen einzubringen, soll dieser Ansatz auf 4´,5´-Dibromofluorescein erweitert werden und die Polymerisation systematisch hinsichtlich ihrer Möglichkeiten und Grenzen untersucht werden. Dazu wird ein grüner Laser (532 nm) verwendet. Durch die Verwendung eines grünen Lasers ist die Verwendung von Silber als Oberflächenbeschichtung notwendig, um auch in Gegenwart von wässrigen Lösungen unter Bestrahlung Oberflächenplasmonen auszubilden.

In einem ersten Schritt ist nachzuweisen, dass das Monomer (DMAEMA) und der Farbstoff (4´,5´-Dibromofluorescein) eine gute Zugänglichkeit in den mesoporösen Film aufweisen. Der nächste Schritt besteht darin die Zeit- und Energieabhängigkeit der Polymerisation im mesoporösen System zu untersuchen, um daraus die Parameter für die durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation abzuleiten. Das Ziel ist dabei den Einfluss der eingekoppelten Lichtleistung zu untersuchen (Siehe dazu **Schema 1**).

2.2. Herstellung und Anwendung eines Iniferters zur Initiierung einer Polymerisation durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in mesoporösem Silica

Um zu überprüfen, ob auch quasilebende Polymerisationsmethoden durch sichtbares Licht in mesoporösen Systemen zu deren Funktionalisierung genutzt werden können, werden zwei Inifertersysteme untersucht.

In der Arbeitsgruppe sind bereits Iniferter bekannt und wurden für Polymerisationen in mesoporösen Silicafilmen eingesetzt.[68-70] Allerdings basieren die verwendeten Iniferter auf einer thermischen oder einer UV-Licht induzierten Initiierung. Um diesen Polymerisationstyp mit Oberflächenplasmonen initiieren zu können, werden literaturbekannte, mit sichtbarem Licht initiierbare Iniferter ausgewählt und hinsichtlich der Polymerisation in mesoporösem Silica untersucht (**Schema 2**).



Schema 2. Strategie zur Darstellung eines polymerfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms durch Iniferter initiierte Polymerisation im blauen Lichtspektrum. Im Zuge dieser Strategie wurden die zwei Iniferter SBDTTC und CDTPA untersucht.

Die durch Iniferter initiierte Polymerisation wird in einem von der Oberfläche initiierten Ansatz (*grafting-from*) und in einem an die Oberfläche durch Polymerisation bindenden Ansatz (*grafting-through*) untersucht. In einem ersten Schritt ist es notwendig einen Iniferter zu identifizieren, der Licht im blauen Spektralbereich (460 – 480 nm) absorbieren kann und mittels einer Silanankergruppe an die Oberfläche angebunden werden kann. In Publikationen aus der Arbeitsgruppe um G.G. Qiao ist es bereits gelungen einen Iniferter auf Trithiocarbonatbasis herzustellen und mittels einer blauen LED (460 nm) eine Polymerisation zu initiieren.[72] Der Arbeitsgruppe um C. Boyer ist es gelungen mit CDTPA in ethanolischer Lösung eine durch sichtbares Licht kontrollierte radikalische Polymerisation zu initiieren.[53] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Polymer durch die Polymerisationsreaktion an die Silicaoberfläche zu binden (*grafting-through*). Beide Varianten bieten jeweils Vor- und Nachteile: Während *grafting-from* lineare Polymerketten auch in hoher Dichte (Bürsten) generiert, die von der Oberfläche weg wachsen, entstehen bei *grafting-through* Y-Artige Kettenanbindungen an

die Oberfläche, da die Polymerisation in Lösung abläuft und Doppelbindungen an der Oberfläche als „Monomere“ mit in die Polymerisation eingebunden werden, die danach von der Oberfläche weg weiterlaufen kann. Für eine *grafting-through* Strategie ist zudem eine Iniferteranbindung an die Oberfläche nicht nötig, was das Spektrum an nutzbaren Inifertern erweitern könnte.

3. Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen Methoden beschrieben. Dazu gehören die Reaktionen der farbstoffsensitisierten Polymerisation der durch Vis-Iniferter initiierten Polymerisation. Die Technik der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) wird als Messmethode und ihre Bedeutung für oberflächeninitiierte Polymerisationen näher erläutert. Ebenso werden die für diese Arbeit bedeutendsten analytischen Messverfahren, wie die UATR-IR Spektroskopie, Ellipsometrie und Cyclovoltammetrie eingeführt.

3.1. Farbstoffsensitisierte Polymerisationen

Farbstoffsensitisierte Polymerisationen nutzen sichtbares Licht, um zusammen mit einem Wasserstoffdonator (Coinitiator) unter Bestrahlung Radikale zu bilden. Als Wasserstoffdonatoren eignen sich beispielsweise Alkohole, tertiäre Amine oder THF.[96] Die für die Initiierung einer Polymerisation relevanten Radikale befinden sich dabei am deprotonierten Wasserstoffdonatormolekül im Weiteren Coinitiatormolekül genannt[96] (**Abbildung 2**). In dieser Arbeit wird oberflächengebundenes 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyltriethoxysilan als Coinitiator für die oberflächeninitiierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen verwendet.

Die Grundlagen der Initiierung können beispielsweise in einer Veröffentlichung der Arbeitsgruppe um Lalevée nachgelesen werden.[50] Die Radikalbildung erfolgt zusammen mit dem Farbstoff 4´,5´-Dibromofluorescein (DBF) unter Bestrahlung mit einer Lampe oder eines Lasers in Gegenwart von DMAEMA in einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung. DBF wurde ausgewählt, da es bei einer Wellenlänge von 532 nm absorbiert und in wässriger, 0,1 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung, also einem nicht toxischen Lösungsmittel, löslich ist.

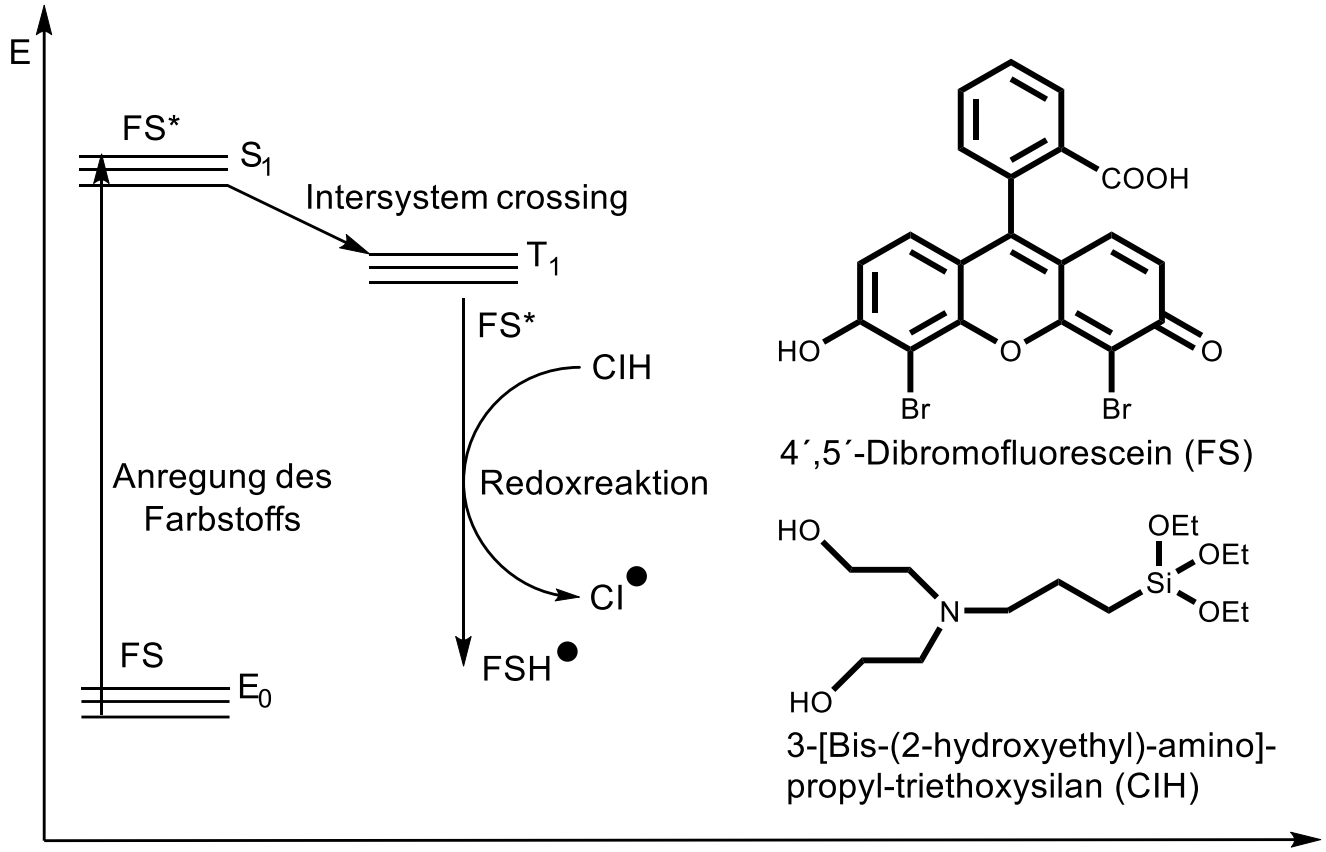


Abbildung 1. Radikalbildung einer farbstoffsensitisierten Polymerisation im Jablonsky-Diagramm. FS: Farbstoff; FS*: Farbstoff im angeregten Zustand; FSH: Protoniertes Farbstoffmolekül, das als Radikal vorliegend nicht initiiert; CIH: Coinitiator, CI: deprotonierter Coinitiator, der als Radikal vorliegend die Polymerisation initiiert. Auf der rechten Seite sind die Molekülstrukturen des verwendeten Farbstoffs (4´,5´-Dibromofluorescein) und des Coinitiators (3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan) dargestellt.

Zur Anregung des Farbstoffs unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht muss die Lichtquelle an den Absorptionsbereich des Farbstoffs angepasst sein. Um eine Polymerisation zu beobachten muss zudem eine bestimmte Schwellenenergie im Sinne einer Photonendichte über einen definierten Zeitraum erreicht werden.[27] Diese Schwellenenergie ist bei einer angenommen konstanten Farbstoffkonzentration von der Lichtintensität oder der Leistung der Lichtquelle, im Sinne einer statistischen Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens eines Farbstoffmoleküls mit einem Photon, abhängig. Wird diese erforderliche Lichtintensität oder Leistung der Lichtquelle bei einer passenden Wellenlänge des emittierten Lichts erreicht oder überschritten, wird eine ausreichende Anzahl an Farbstoffmolekülen in einen angeregten Singulettzustand überführt (Siehe dazu **Abbildung 1**, und **Abbildung 2**). Die Abhängigkeit der Polymerisation von der Lichtintensität wird in der folgenden Betrachtung der Radikalbildung deutlich, die, zusammen mit den Polymerisationsverlauf beeinflussenden Nebenreaktionen, durch Soppera postuliert wurde (Siehe dazu **Abbildung 2**, **a**) und den Mechanismus am Beispiel von Eosin *E* darstellt.[27]

Ein Teil der angeregten Farbstoffmoleküle *E* (Singlet)* unterliegt mittels Fluoreszenz einem Übergang zurück in seinen Grundzustand *E*. Der andere Teil der angeregten Farbstoffmoleküle liegt nach einem *Intersystem crossing* in einem Triplettzustand vor *E* (Triplet)*.[27] Zusammen mit einem tertiären Amin als Coinitiator (**Abbildung 2**, **a**, am Beispiel von Methyldiethanolamin *MDEA*) (**Abbildung 1**, CIH) bildet sich ein Ladungstransferkomplex, der eine Redoxreaktion zwischen dem angeregten Farbstoffmolekül im Triplettzustand und dem Coinitiator erlaubt. Im Zuge dieser Redoxreaktion entstehen zwei Radikale. Die Reaktionsgleichungen zur Radikalbildung am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten 4´,5´-Dibromofluoresceins und 3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan sind der **Abbildung 2**, **b** zu entnehmen. Eine Reaktion des angeregten Farbstoffmoleküls im Triplettzustand mit Sauerstoff führt zur Rücküberführung des Farbstoffmoleküls in den Grundzustand. Durch Wasserstoffaufnahme entsteht ein Farbstoffradikal *EH°*, das nicht zur Initiierung der Polymerisation geeignet ist. Die Wasserstoffabstrahierung am Amin-benachbarten Kohlenstoffatom hingegen führt zu einem Coinitiatorradikal[96] *R°* (Siehe dazu auch **Abbildung 2**, **a**), welches dann in Gegenwart eines Monomers *M* eine klassische radikalische Polymerisation mit Kettenstart, Kettenwachstum, Radikalübertragung und Kettenabbruchreaktionen durchläuft. Das Farbstoffradikal kann nach Soppera unterschiedlichen Folgereaktionen unterliegen, die für die Betrachtung des Gesamtsystems ebenfalls relevant sind.[27] Eine Reaktion mit Sauerstoff O_2, aktiven radikalischen Kettenenden *RMn°*, oder Peroxidradikalen $RO_2°$ *und* $RMnO_2°$ führt zur Regeneration des Farbstoffmoleküls, sodass es wieder für eine Anregung durch Bestrahlung mit Licht einer passenden Wellenlänge zur Verfügung steht. Die Reaktion mit einem weiteren Farbstoffradikal verläuft unter Disproportionierung in ein Molekül im Grundzustand und ein Molekül, welches in der farblosen Leukoform nicht mehr zur Anregung zur Verfügung steht. Die Reaktion läuft so lange ab, wie Farbstoffmoleküle in ausreichender Anzahl durch Bestrahlung mit Licht angeregt werden können. Mit fortschreitender Polymerisationsdauer bilden sich längere Polymerketten aus und es kann zu Vernetzungsreaktionen kommen.[27]

Die Bildung der Leukoform des Farbstoffs ist dabei die Nebenreaktion, die maßgeblich die Bildung neuer Radikale beeinflusst, da die Leukoform (Abgeleitet aus dem Altgriechischen: *leukós* = klar) per Definition farblos ist und damit nicht durch Bestrahlung mit Licht in einen angeregten Zustand überführt werden kann. Eine nahezu vollständige Überführung des Farbstoffs in seine Leukoform hat das Ende der Initiierungsreaktion zur Folge, was die weitere Polymerisation unterbricht. Im Zuge der durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisationen dieser Arbeit wird stets mit einem konstanten Volumenstrom der Reaktionszelle neue Polymerisationslösung zugeführt und damit stets eine nahezu konstante Farbstoffkonzentration gewährleistet.

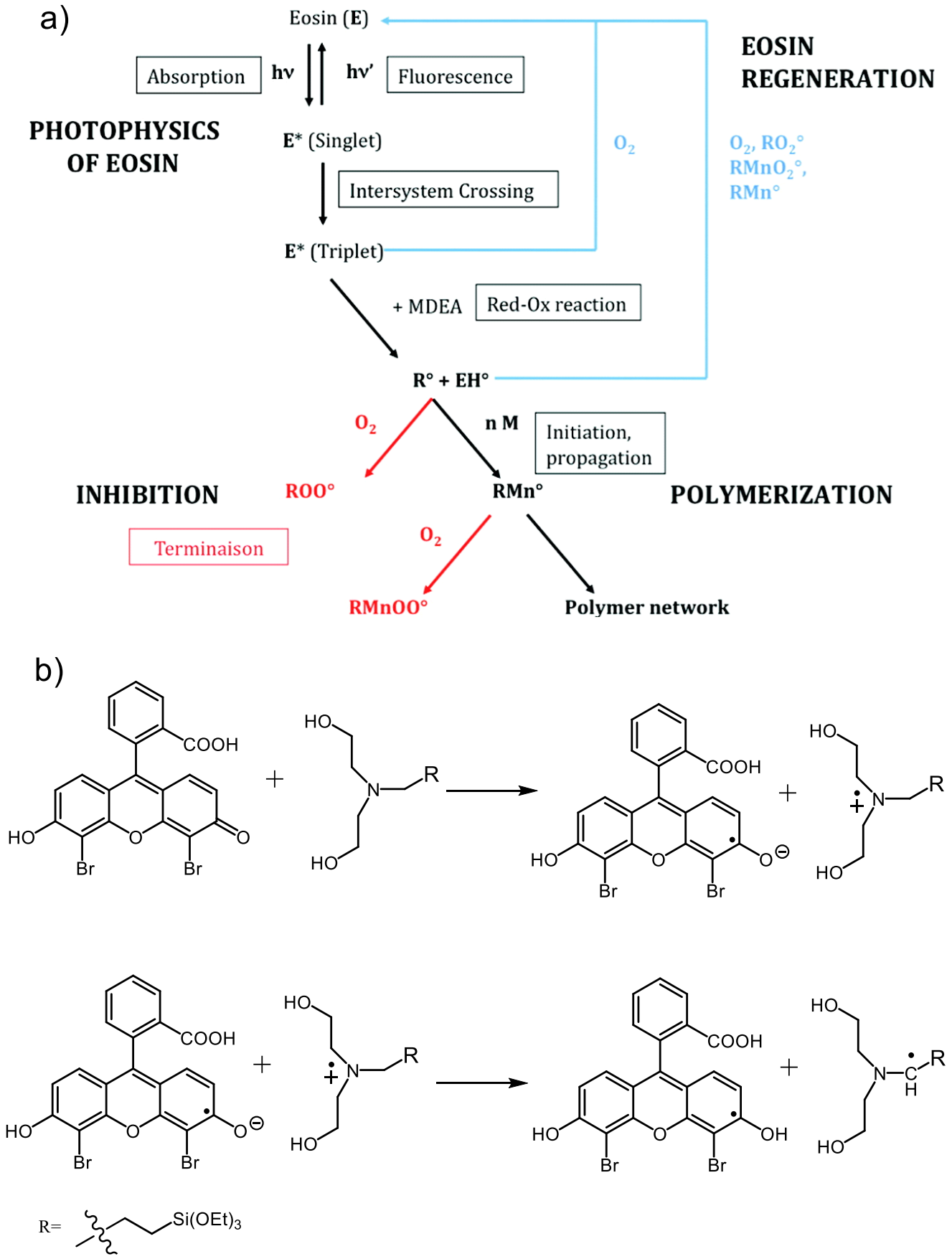


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der Initiierung der farbstoffsensitisierten Polymerisation. Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von ACS aus Soppera et al[27] übernommen. **b)** Vorgeschlagene

Reaktionen zur Radikalbildung der farbstoffsensitisierten Polymerisation für 4´,5´-Dibromofluorescein und 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyltriethoxysilan. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley adaptiert aus *Jacques Lalevée und Jean-Pierre Fouassier, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency* [96].

3.2. Durch sichtbares Licht induzierte und durch Iniferter initiierte Polymerisation

Der Begriff „Iniferter“ geht auf den japanischen Chemiker Takayuki Otsu zurück. Der Begriff beschreibt das Konzept eines Stoffs, der zur *Ini*tiierung, zum Kettentrans*fer* und zur *Ter*minierung einer Polymerisationsreaktion in der Lage ist.[71]

Thiocarbonylverbindungen sind schon länger als Kettentransferagenzien in kontrollierten radikalischen Polymerisationen bekannt. Die klassischen Vertreter sind Dithioester, Trithiocarbonate, Dithiocarbamate und Xanthate (Siehe dazu **Abbildung 3**).[97] In den letzten Jahren wurden unterschiedliche Initiierungsmethoden in Verbindung mit dieser Stoffklasse erforscht.[98] Eine Energiezufuhr (z. B. durch Wärme, UV-Licht oder sichtbares Licht) führt zu einem Zerfall in zwei Radikale, die eine Polymerisationsreaktion initiieren und terminieren können. Dabei wird zwischen einem A-B-Typ und einem C-C-Typ unterschieden.[99] Der C-C-Typ zerfällt symmetrisch in zwei gleiche Radikale. Für eine Polymerisationsreaktion mit einem definierten Kettenwachstum und definierten Endgruppen ist jedoch der A-B-Typ zu bevorzugen, da dieser asymmetrisch in ein Alkylradikal, welches eine radikalische Polymerisation starten kann, und ein Thiocarbonylradikal, welches mit einem Polymerradikal wieder rekombinieren kann, zerfällt.[53, 71] Dadurch wird erreicht, dass die Polymerisation durch Energiezufuhr an- und ausgeschaltet werden kann. Es wird in diesem Zusammenhang von quasilebenden Polymerisationen gesprochen. Vis-Iniferter, also Iniferter die durch Belichtung mit sichtbarem Licht eine Polymerisation starten können, wie *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) oder 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA), weisen oft in ihren Absorptionsspektren eine starke UV-Bande im Wellenlängenbereich von 294 – 313 nm und eine schwächere Bande im sichtbaren Bereich von 429 – 516 nm auf.[100] Dadurch sind sie in der Lage durch zwei unterschiedliche Lichtquellen zur Polymerisationsinitiierung angeregt zu werden. Zwei Thiocarbonylgruppen fallen besonders durch eine breite spektrale Überlappung im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Zum einen Dithioester und zum anderen Trithiocarbonate, wie eine Veröffentlichung zur UV-Vis-Absorption von RAFT-Agenzien aus der Arbeitsgruppe um Laschewsky zeigt.[100] Die gelbe Farbe dieser beiden Stoffgruppen liegt in ihrer Thiocarbonylgruppe begründet. Dabei ist die Absorption des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 429 und 516 nm 100 – 400 mal schwächer, verglichen zu dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang, der im ultravioletten Wellenlängenbereich zwischen 294 und 313 nm auftritt.[100] Obwohl die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich sehr schwach ist, kann dieser genutzt werden, um eine Radikalbildung zu ermöglichen und damit eine Polymerisationsreaktion zu starten.[53, 55, 72, 74, 101] Währenddessen ist die Thiocarbonylgruppe der Dithiocarbamate, die seit den 1980er Jahren als Photoiniferter bekannt sind, nur dazu in der Lage Licht in einem Wellenlängenbereich von etwa 282 nm zu absorbieren und zur Spaltung in zwei Radikale zu nutzen.[99] Xanthate erlauben eine Photoinitiierung im UV-Bereich[102-103] und im blauen Spektralbereich.[104-105]

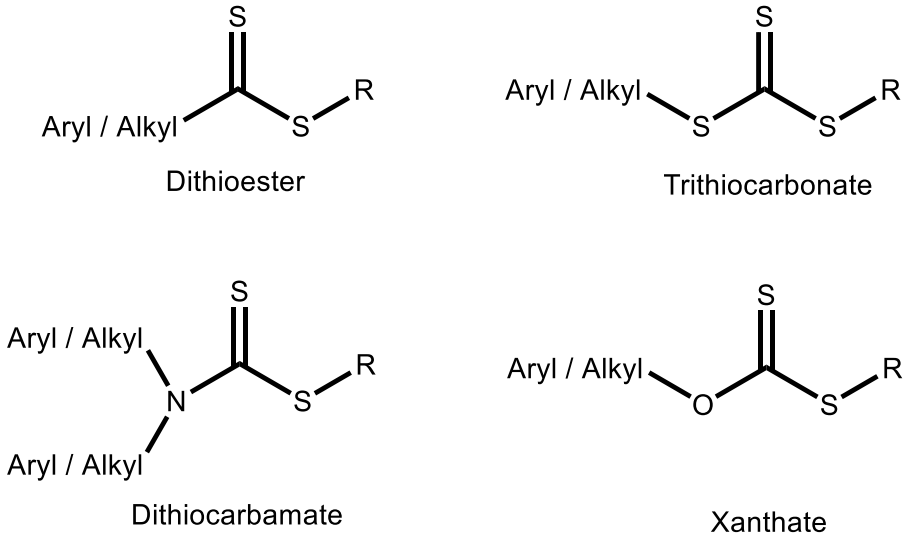


Abbildung 3. Auswahl von Thiocarbonylgruppen, die als Kettentransferagenzien einsetzbar sind. Die einzelnen Strukturen sind aus der Literatur[97] adaptiert.

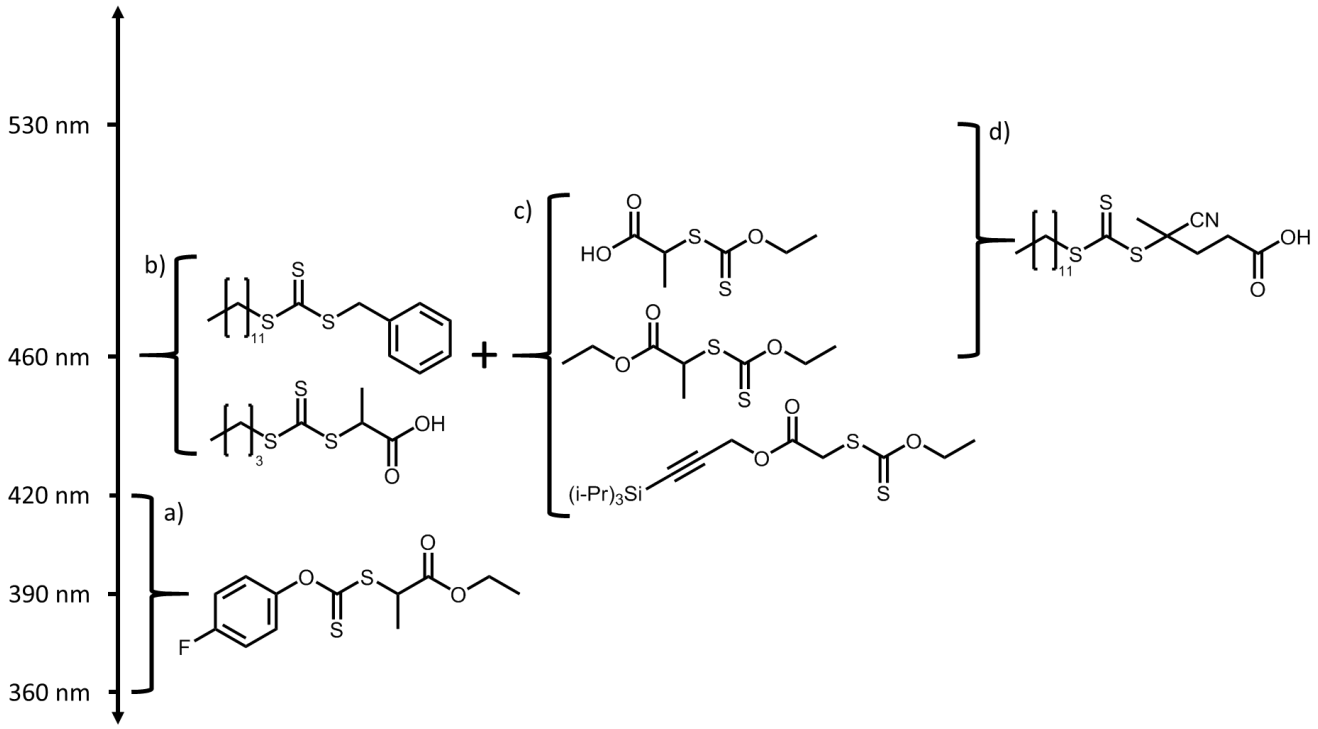


Abbildung 4. Im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierende und initiierende literaturbekannte Iniferter auf Trithiocarbonat- und Xanthatbasis sowie der Wellenlängenbereich, der zur Anregung verwendet wird. **a)** 2-((4-fluorophenoxycarbonothioyl)thio)ethylpropanoat (FPXEP),[104] **b)** Benzyldodecylcarbontrithioat (TTC-1, oben) und 2-(((Butylthio)carbonothiolyl)thio)propansäure (TTC-2, unten). Trithiocarbonate, wie sie in der Arbeitsgruppe um Qiao untersucht wurden,[55, 72] **c)** EXEP, EXAP und EXSD (von oben nach unten). Xanthate, die in einer Publikation der Arbeitsgruppen Zhu und Zhang erprobt wurden[105] und **d)** CDTPA, ein Trithiocarbonat, das in der Arbeitsgruppe um Boyer untersucht wurde.

2-((4-fluorophenoxycarbonothioyl)thio)ethylpropanoat ist ein Xanthat, das im sichtbaren Wellenlängenbereich mit einer 390 ± 30 nm LED angeregt wird (**Abbildung 4**, **a**). Die Polymerisation wird dabei ohne Einsatz von Lösemitteln durchgeführt.[104] Trithiocarbonate wurden durch die Arbeitsgruppe um Qiao in DMSO, Toluol, Dimethylformamid und Wasser/Dioxan-Mischungen eingesetzt und mit einer 460 nm LED angeregt (**Abbildung 4**, **b**).[55, 72] Die dargestellten Xanthate, die in einer Publikation der Arbeitsgruppen um Zhu und Zhang vorgestellt wurden, benötigen zur Anregung eine Bestrahlung mit einer blauen LED (460 – 470 nm). Die Polymerisationen wurden dabei in Substanz durchgeführt (**Abbildung 4**, **c**).[105] CDTPA wurde in Arbeiten der Arbeitsgruppe um Boyer als Iniferter mit einem breiten Anregungsbereich vorgestellt (**Abbildung 4**, **d**). Zur Anregung kann wahlweise eine 460 nm LED oder eine 530 nm LED eingesetzt werden. Die Polymerisationen wurden in Ethanol durchgeführt.[53]

Auf die Anregung folgt der Zerfall in zwei Radikale.[71] Im Verlauf der Polymerisation kommt es immer wieder zu der Anregung der Thiocarbonylgruppe und einem Zerfall in ein initiierendes und ein rekombinierendes Thiocarbonylradikal. Das initiierende Radikal entspricht dabei dem Kettenende (Siehe dazu **Abbildung 5**).

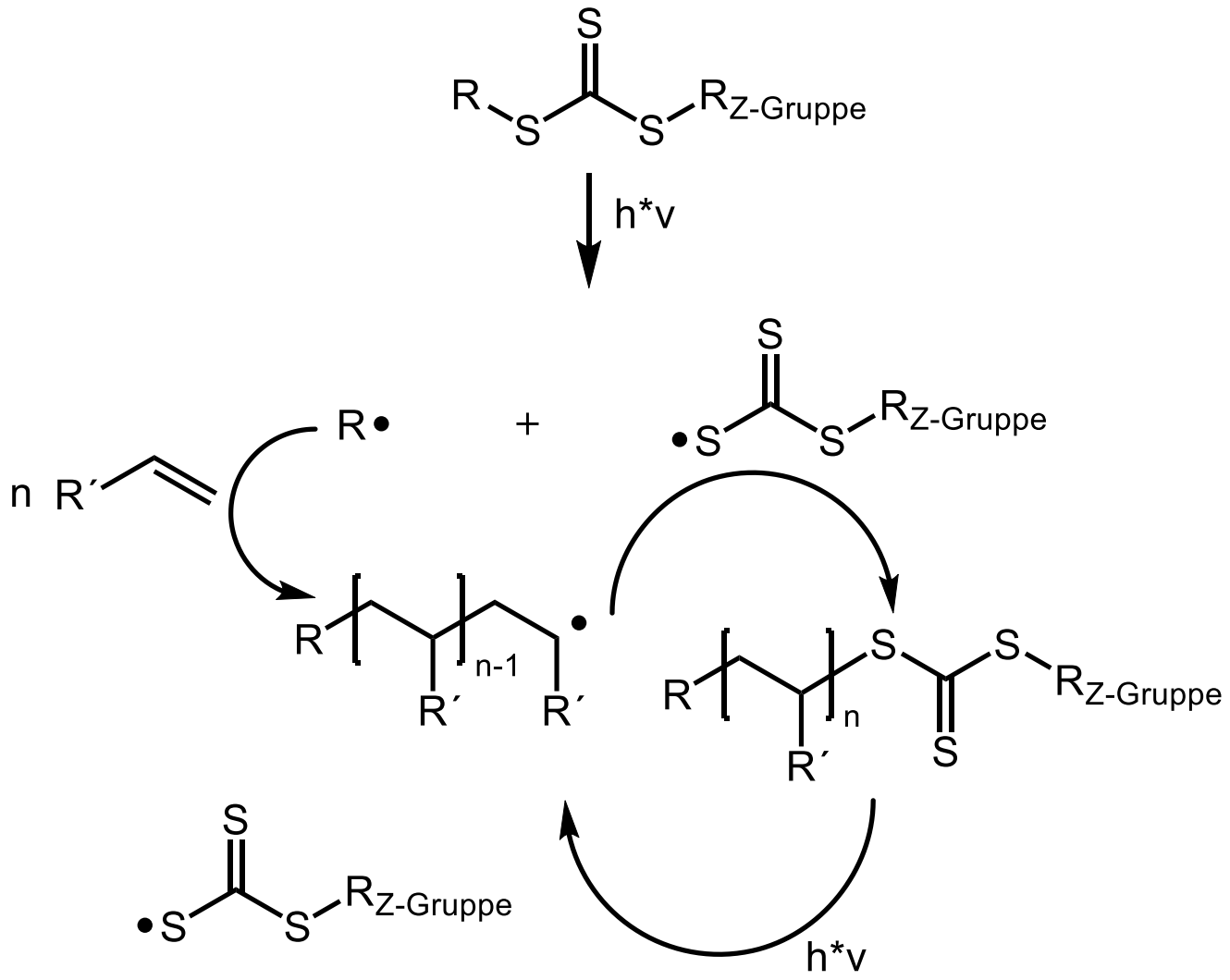


Abbildung 5. Initiierung und Rekombination einer Iniferter initiierten Polymerisation am Beispiel eines Trithiocarbonats, wie es auch im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde. Die weitere Bestrahlung mit Licht erlaubt einen erneuten Bindungsbruch in ein Polymerradikal, welches weiter mit Monomermolekülen ein Kettenwachstum bewirken kann und ein Thiocarbonylradikal, welches wieder zur Rekombination zur Verfügung steht.

Aktive Polymerradikale werden durch die Gegenwart von nicht dissoziierten Inifertermolekülen an den klassischen Kettenabbruchsreaktionen, wie sie aus freien radikalischen Polymerisationen bekannt sind, gehindert. Dies geschieht auch durch die Reaktion des aktiven Radikals mit einer nicht dissoziierten Thiocarbonylgruppe oder eines thiocarbonylenfunktionalisierten Kettenendes. Dabei geht die aktive Kette eine Bindung mit dem doppeltgebundenen Schwefelatom ein und das Radikal wird auf das zentrale Kohlenstoffatom übertragen. In einem weiteren Schritt wird ein aktives Radikal zu weiteren Kettenwachstumsreaktionen freigegeben[53] (Siehe dazu **Abbildung 6**). Die einzelnen Reaktionen sind dabei Gleichgewichtsreaktionen.[97]

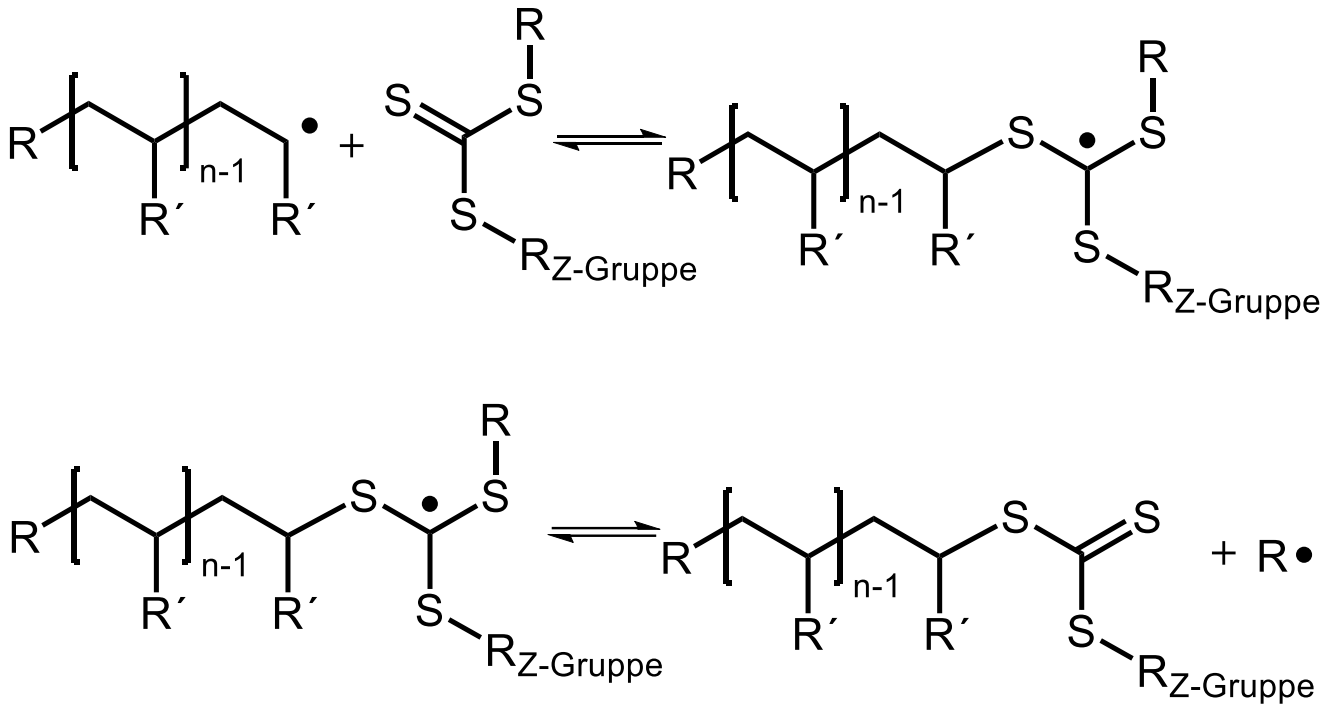


Abbildung 6. Gleichgewichtsreaktionen von Radikalen mit Thiocarbonylgruppen am Beispiel eines aktiven Polymerkettenendenradikals und einer Trithiocarbonatgruppe. Die Reaktionen sind aus der Literatur adaptiert.[97]

Im Zuge dieser Arbeit werden zwei Ansätze verfolgt, um mittels einer durch sichtbares Licht induzierten und durch Iniferter initiierten Polymerisation eine Polymerfunktionalisierung an der Porenwand eines mesoporösen Films zu erreichen.

Zunächst wurde eine Polymerfunktionalisierung mittels *grafting-from* angestrebt (**Abbildung 7**). Dazu wurde der Iniferter SBDTTC (**Abbildung 7**, rot) nach einer Vorschrift von Qiao[106] in Verbindung mit einer Vorschrift von Wilden[107] synthetisiert und mit einer Trimethoxysilanendfunktionalität als Ankergruppe versehen, um direkt eine Anbindung an die Porenwand des mesoporösen Silicafilms zu ermöglichen und unter Bestrahlung mit blauem Licht eine Polymerisation an der Porenwand zu initiieren (*grafting-from*). SBDTTC kann sowohl durch Bestrahlung mit UV-Licht als auch durch Bestrahlung mit blauem Licht des sichtbaren Spektrums zu einem Bindungsbruch in zwei asymmetrische Radikale angeregt werden. Das, eine Polymerisation initiierende Benzylradikal, ist durch einen Trimethoxysilananker an der Silicaoberfläche angebunden, so dass das Polymerwachstum von der Oberfläche ausgeht. Allerdings benötigt SBDTTC DMSO, Dimethylformamid, Toluol oder Aceton als Lösemittel, um erfolgreich eine Polymerisation zu initiieren.[72] Der hohe Brechungsindex von DMSO (n= 1,4865)[108] schließt dann die Übertragung auf die Initiierung mittels Oberflächenplasmonen in mesoporösen Silicafilmen auf dünnen Silberfilmen aus, da es in diesem Fall zu einer zu starken Verschiebung des Resonanzwinkels des Oberflächenplasmons auf Winkel >80 ° kommt. Dieser ist gerätetechnisch nicht mehr ansteuerbar. Auch Toluol (n= 1,5054)[109] und Dimethylformamid (n 20/D= 1,429 – 1,431 nach Händlerangaben von Merck auf der Seite: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/NN-

Dimethylformamide,MDA_CHEM-103053, abgerufen am 1.3.2022 um 13:00 Uhr) weisen einen hohen Brechungsindex auf und wurden daher nicht weiter in Betracht gezogen. Auf die Verwendung von Aceton wurde verzichtet, um ein Auflösen oder Aufquellen des Messequipments zu verhindern. Nähere Informationen dazu befinden sich im Ergebnis- und Diskussionsteil in **Teilkapitel 5.6**.

Daher wurde ein weiterer Ansatz mit CDTPA angestrebt, der auf einem *grafting-through*-Ansatz in allylsilicafunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen basiert (Siehe dazu auch die vergleichende **Abbildung 7**, schwarz).

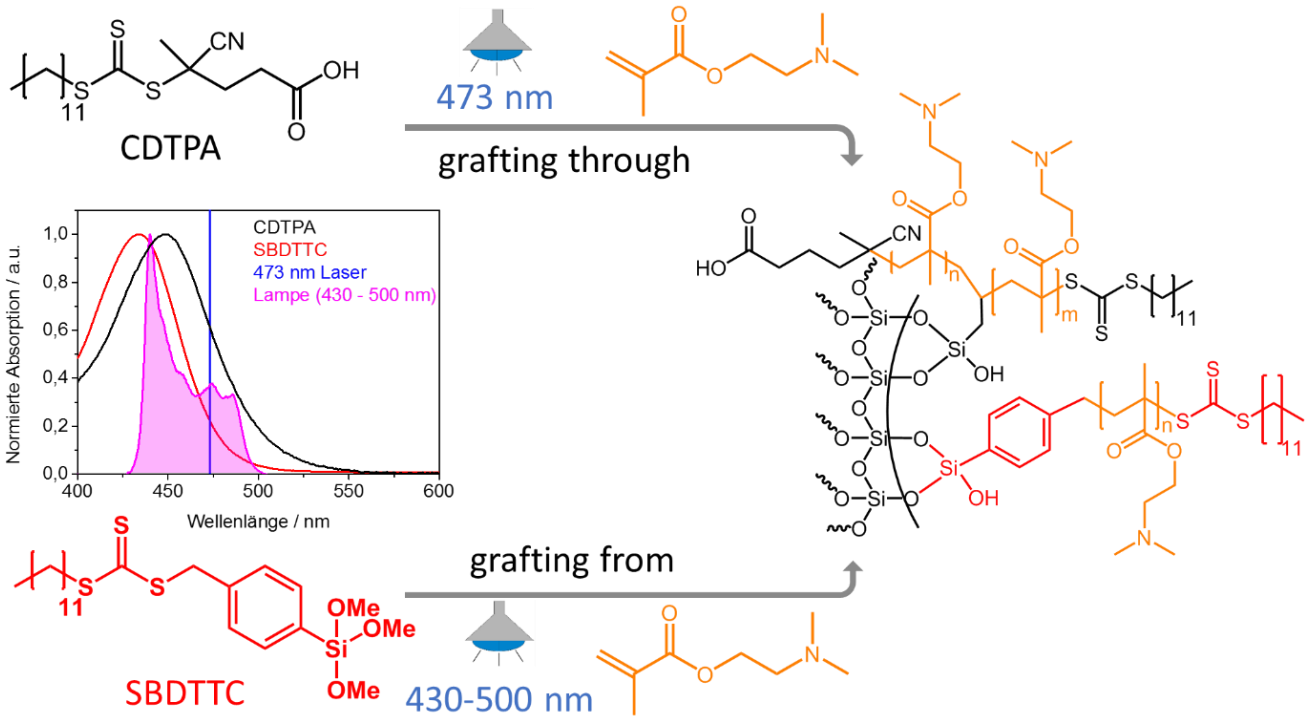


Abbildung 7. Im Zuge dieser Dissertation verfolgte Ansätze zur PDMAEMA-funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen. Eine in x-y-Ebene lokal begrenzte Polymerisation unter Bestrahlung mit einem blauen 473 nm-Laser unter Verwendung von CDTPA in allylsilicafunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen und ein *grafting-from*-Ansatz mit an der mesoporösen Silicaoberfläche gebundenem SBDTTC unter Bestrahlung mit einer Lampe (430-500 nm; LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Die Polymerfunktionalisierung mittels *grafting-through* wird unter Nutzen von 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA) als Iniferter (**Abbildung 7**) verfolgt. Diese Methode ist mit vielen bekannten Polymerisationsmethoden kombinierbar.[111] Ein *grafting-through* Ansatz unterscheidet sich fundamental von einem *grafting-from* Ansatz, da die Polymerisationsreaktion dabei in Lösung initiiert wird (Siehe dazu auch **Abbildung 8**, in der die Polymerbildung auf einer flachen Oberfläche schematisch dargestellt ist). An die Mesoporenwand angebundenes Allyltriethoxysilan kann analog zu einem Monomer in Lösung an der Polymerisation teilnehmen (*grafting-through*). Unter Bestrahlung mit Licht wurde die

Polymerisation in Lösung initiiert und durch eine Radikalübertragung des aktiven Kettenendes in Lösung auf die Doppelbindung der Allylgruppe an der Oberfläche eine Anbindung der Polymerkette ermöglicht. Das aktive Kettenende ist danach weiter dazu in der Lage mit weiteren Monomeren, die sich in Lösung befinden oder an der Oberfläche gebunden sein können, zu reagieren und damit das Kettenwachstum weiter fortzusetzen.[112] Das Absorptionsspektrum von CDTPA zeigt eine dreifach größere Absorption bei 473 nm im Vergleich zu SBDTTC. Daher wurde die Übertragung auf eine lokal begrenzte Polymerisation durch Bestrahlung mit einem 473 nm Laser mit diesem Iniferter in einem *grafting-through* Ansatz untersucht.

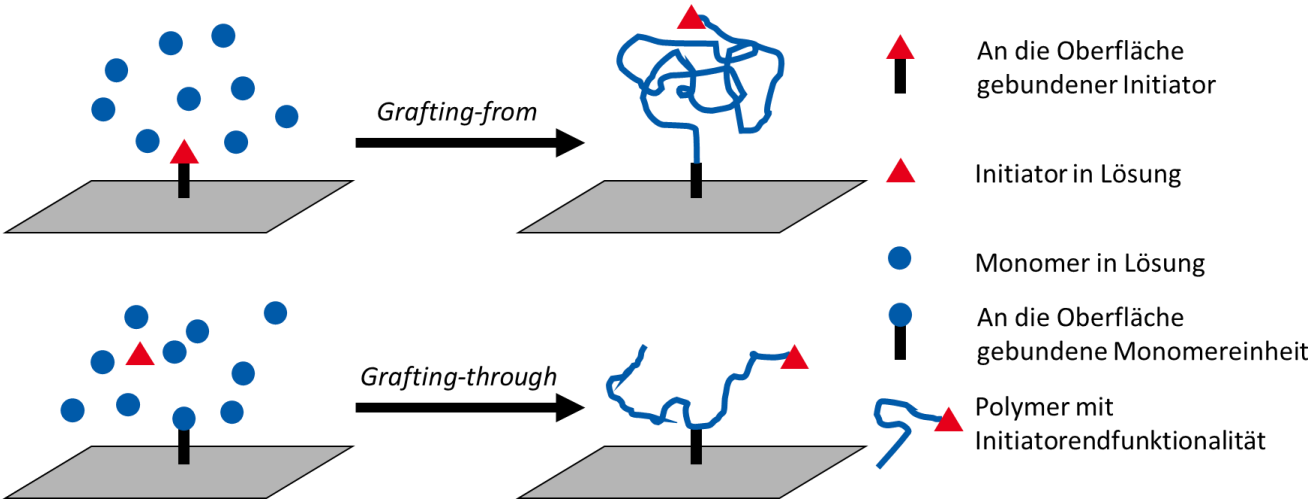


Abbildung 8. Vergleich der beiden Anbindungsstrategien des *grafting-from* und *grafting-through*. *Grafting-from* geht von einer an der Oberfläche angebundenen Initiatoreinheit aus und resultiert in einer Polymerkette, deren Kettenende an der Oberfläche angebunden ist. *Grafting-through* geht von einer an der Oberfläche angebundenen Monomereinheit aus, die in die Polymerisation in Lösung eingebunden wird. *Grafting-through* resultiert in einer Y-artigen Anbindung an der Oberfläche mit zwei freien Kettenenden.

3.3. Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR)

Für durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen wurde im Zuge dieser Arbeit ein Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer (Firma Restec) verwendet. Der Aufbau ist in **Abbildung 9** dargestellt.

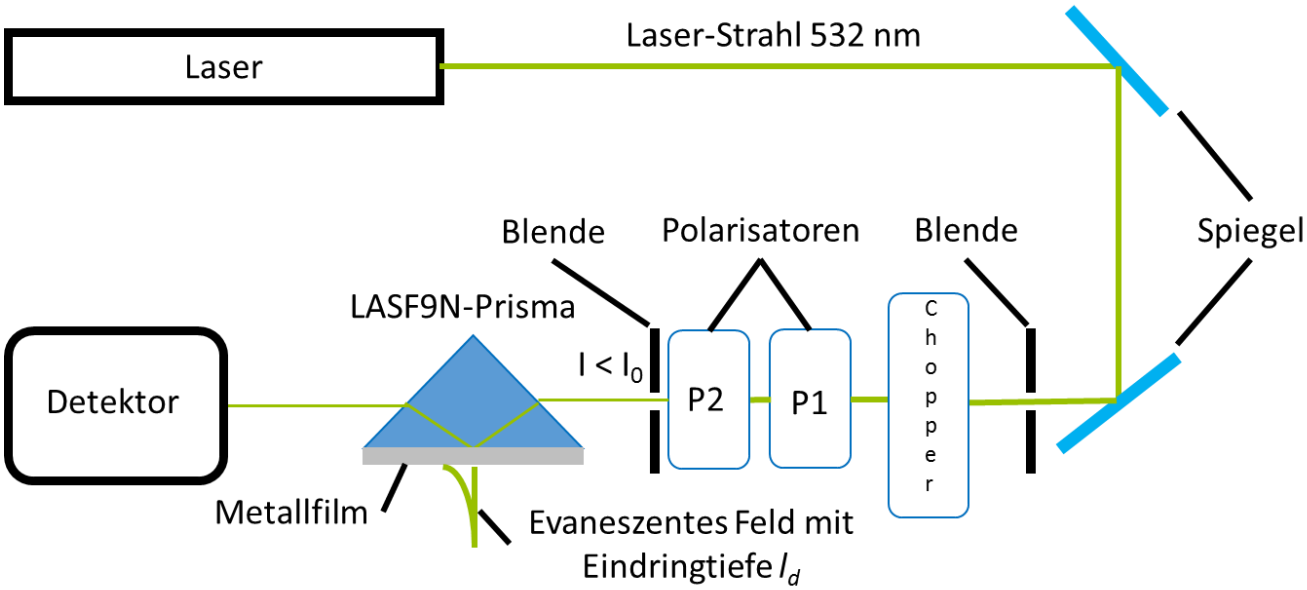


Abbildung 9. Messaufbau eines Oberflächenplasmonenresonanzspektrometers. Der Laserstrahl wird über zwei Spiegel durch einen Chopper und zwei Polarisatoren gelenkt. Mittels der Polarisatoren wird die Intensität des Lichts nach dem Gesetz von Malus eingestellt. Durch das Prisma aus optischem LASF9N-Glas wird das Licht zum Metallfilm hin gebrochen und in einem Winkelbereich, der größer als der kritische Winkel Θ_{krit} ist, nur noch teilweise reflektiert. In diesem Winkelbereich kommt es zur Ausbildung des evaneszenten Feldes. Das evaneszente Feld ist dabei in seiner Reichweite im Nanometerbereich limitiert. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR aus dem Englischen: *surface plasmon resonance*) ist eine analytische Methode, mit der, über ein winkelabhängiges Spektrum, klassischerweise Adsorptionsprozesse an Oberflächen quantitativ und kinetisch betrachtet werden können. Dazu wird ein aus optischem Glas (hier LASF9N-Glas: n= 1,8449) gefertigtes Prisma, unter dem sich ein etwa 50 nm dicker Metallfilm (In dieser Arbeit Silber) befindet, mit p-polarisiertem, monochromatischem Licht bestrahlt.

Die Lichtintensität I wird nach dem Gesetz von Malus (Gleichung 2) nach dem Passieren von zwei Polarisatoren aus der Ausgangsintensität I_0 und dem Winkel der beiden Polarisatoren zueinander α bestimmt und wird in **Teilkapitel 3.4** näher erläutert:

$$I = I_0 * cos^2\alpha \qquad (2)$$

Die Reflektivität der Metallschicht ist dabei abhängig vom Einstrahlwinkel des Lichts und vom an den Metallfilm angrenzenden Medium. Vor dem Erreichen des kritischen Winkels Θ_{krit} transmittiert ein Teil des Lichts durch den Metallfilm hindurch. Die Lage des kritischen Winkels ist dabei abhängig von der dielektrischen Konstante ε des an die äußerste Schicht angrenzenden Dielektrikums, hier Luft und Wasser. An dieser Stelle sei auf die Darstellung des in dieser Dissertation verwendeten Schichtaufbaus in **Abbildung 13**, **b** und **Abbildung 14** verwiesen. Danach wird das Licht im Winkelbereich der Totalreflexion vollständig reflektiert, bis es unter Resonanzbedingungen zur Ausbildung eines nanolokal begrenzten evaneszenten Feldes, des sogenannten Oberflächenplasmons, kommt (Siehe dazu **Abbildung 10**). Zunächst sollen an dieser Stelle die physikalischen Zusammenhänge erklärt werden:

Da Oberflächenplasmonen an einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche ausgebildet werden, muss der Anteil des Wellenvektors in x-Richtung k_x, der über die die optischen Eigenschaften dieser Grenzfläche definiert ist, betrachtet werden (Gleichung 3):[87]

$$k_x = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \tag{3}$$

Der Wellenvektor k_x ist dabei abhängig von der Winkelfrequenz ω, der Lichtgeschwindigkeit c, der dielektrischen Konstante des Dielektrikums ε_d und der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Metalls ε_m.

Im Zuge dieser Arbeit wurde SPR-Spektroskopie in der Kretschmann-Konfiguration gemessen. Dabei wird das Licht über ein Prisma aus Glas mit einer hohen optischen Dichte (LaSF9N-Glas, n= 1,8449) auf einen Silberfilm gestrahlt. Der Wellenvektor ist dabei wie folgt definiert und an Luft mit einer Dielektrizitätskonstante ε= 1 von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Prismas ε_{Prisma} und dem Einstrahlwinkel θ verknüpft (Gleichung 4):[114]

$$k_x = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{Prisma}}\sin\theta \tag{4}$$

Für die Ausbildung von Oberflächenplasmonen ist der Resonanzwinkel größer als der Winkel der Totalreflexion (Siehe **Abbildung 10**, grau und blassrot hinterlegte Bereiche). Der Reflexionswinkel ist über das Snelliussche Brechungsgesetz in Abgängigkeit der Brechungsindices n_i von zwei optischen Medien beschrieben (Gleichung 5):

$$n_1 * \sin\theta_1 = n_2 * \sin\theta_2 \tag{5}$$

Es wird also während der Aufnahme eines winkelaufgelösten Spektrums ein Teil des Lichts transmittiert und ein weiterer Teil reflektiert. Der transmittierte Teil des Lichts ist für die Ausbildung von Oberflächenplasmonen verantwortlich. Im Spektrum lässt sich die Ausbildung von Oberflächenplasmonen über die deutlich reduzierte Reflektivität erkennen (Siehe **Abbildung 10**, grau und blassrot hinterlegte Bereiche).

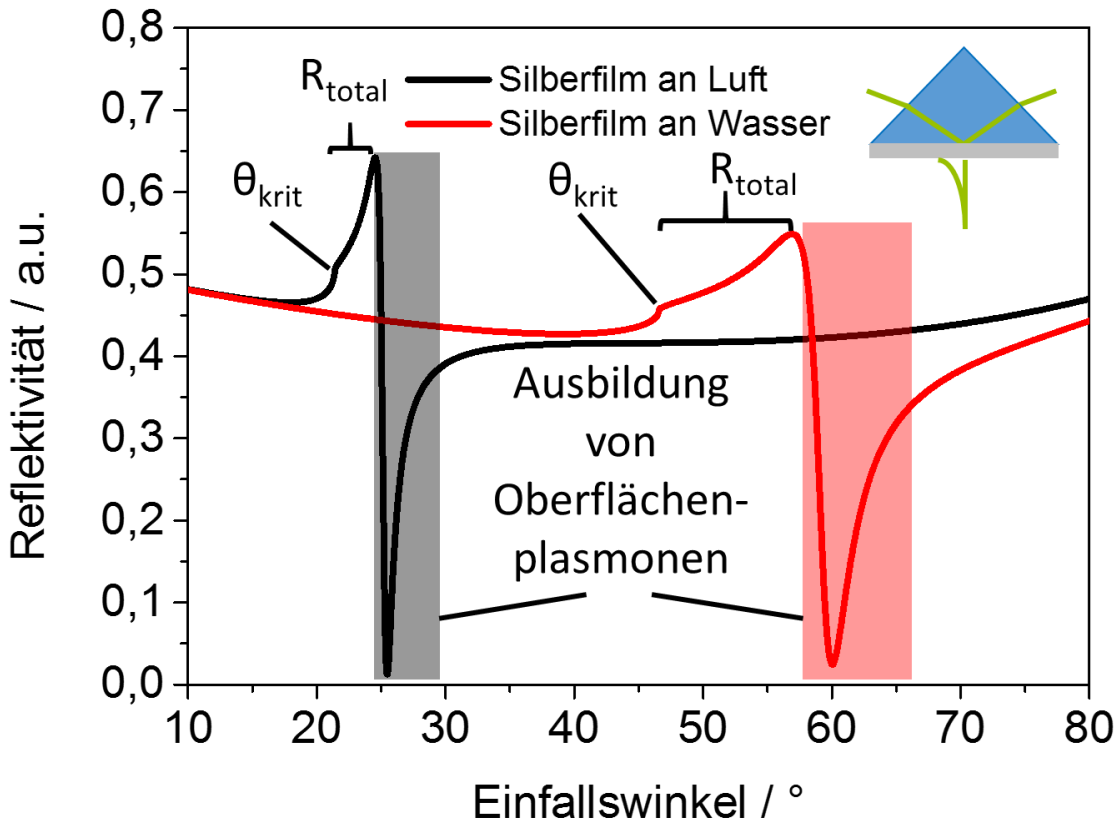


Abbildung 10. Exemplarische SPR-Spektren. LASF9N-Glas. Wellenlänge 532 nm. Metall: Silber. Dielektrikum Schwarz: Luft, Dielektrikum Rot: Wasser. Grau und Blassrot: Bereiche der Ausbildung von Oberflächenplasmonen unter Verringerung der Reflektivität als Resultat der Transmission von Licht durch die Metallschicht am Dielektrikum Luft (grau) und Wasser (blassrot).

Die Energie des evaneszenten Feldes ist dabei bedeutend höher als die ursprünglich eingestrahlte Lichtenergie.[87] Diese Verstärkung ist ein wichtiger Faktor für die durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation, da sie auch von der eingekoppelten Energie abhängt, die über den Einstrahlwinkel im Bereich der abnehmenden Reflektivität gesteuert werden kann[87] und die zur Anregung eines Farbstoffmoleküls zur Verfügung stehende Energie mitbestimmt.[27] Die größte Verstärkung erfährt das evaneszente Feld bei Erreichen des Reflektivitätsminimums, also dem Resonanzwinkel des Plasmons (Siehe **Abbildung 11**).

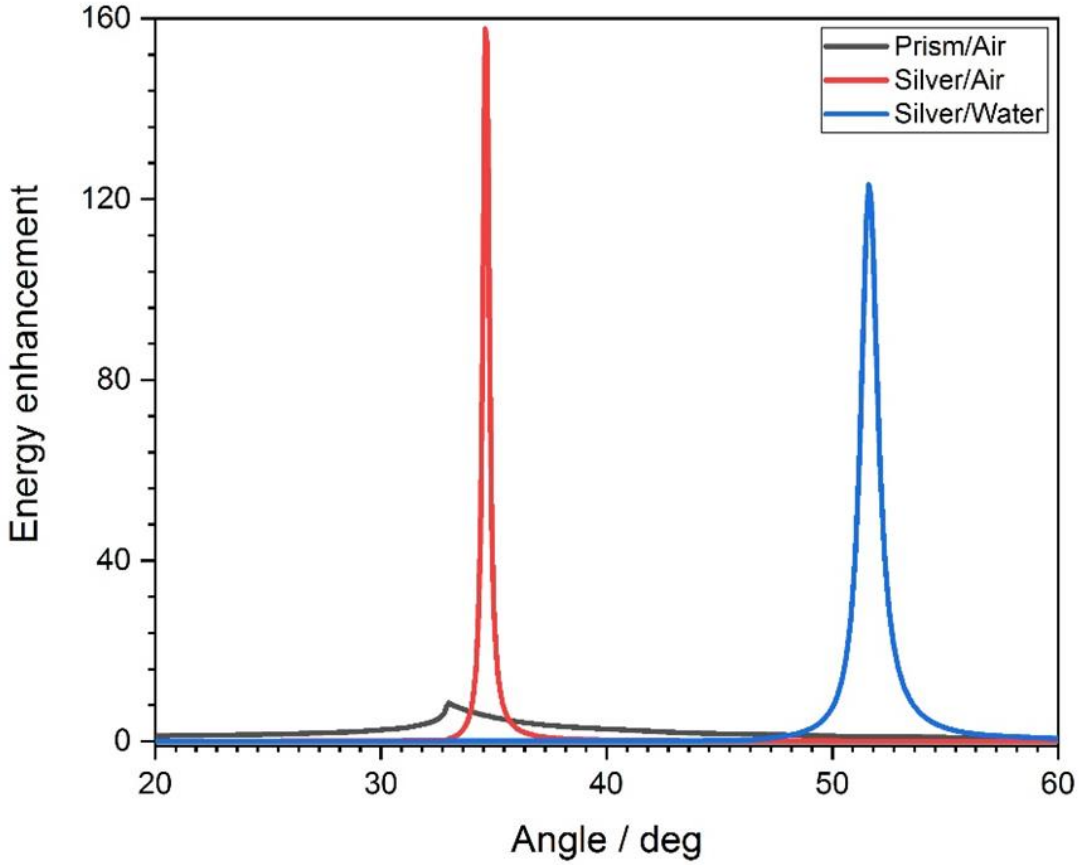


Abbildung 11. Energieverstärkung an drei Grenzflächen. Schwarz: An der Grenzfläche eines Prismas zu Luft, Rot: An der Grenzfläche eines Silberfilms zu Luft und Blau: an der Grenzfläche eines Silberfilms zu Wasser. Die Simulation der Energieverstärkung wurde von Reza Mohammadi an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Simulation bezieht sich auf simulierte SPR-Spektren deren Plasmonminima am gleichen Winkel auftauchen, wie die dargestellten Verstärkungsmaxima dieser Abbildung. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Im Zuge der Ergebnisdiskussion der durch Plasmonen induzierten Polymerisationsversuche muss die eingekoppelte Lichtenergie nach Durchdringen der Metallschicht bestimmt werden. Die eingekoppelte Lichtenergie aus Licht, das nicht reflektiert wird, wird aus der maximalen Reflektivität Ref_{max} und der Reflektivität am zur Polymerisation eingestellten Winkel Ref_{pol} als Einkopplungsfaktor *Ef* bestimmt. Dies ist in **Abbildung 12** illustriert. Der Einkopplungsfaktor wird berechnet über Gleichung 6:

$$Ef = \frac{(Ref_{max} - Ref_{pol})}{Ref_{max}} \quad (6)$$

Der Einkopplungsfaktor wird im Zuge der Diskussion der Ergebnisse nach Multiplikation mit dem Faktor 100 in Prozent angegeben.

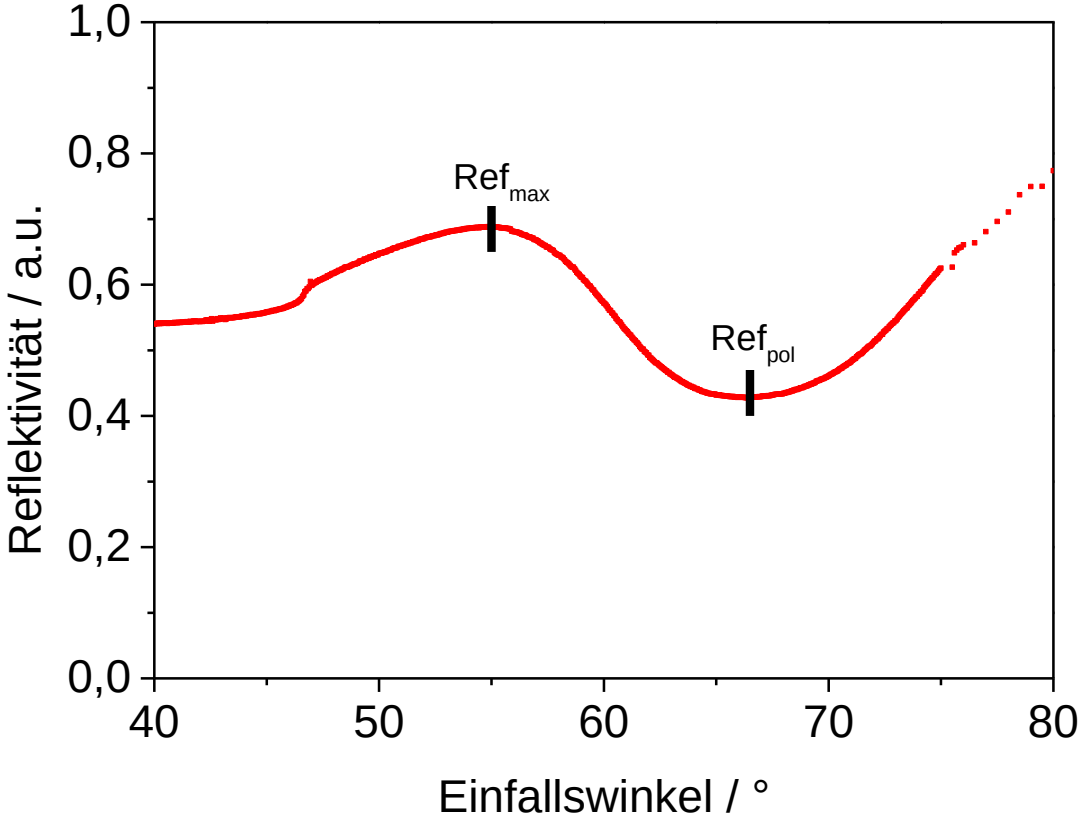


Abbildung 12. Beispiel eines SPR-Spektrums aufgenommen an Wasser. Die zur Bestimmung des Einkopplungsfaktors benötigten Punkte zur Reflektivitätsbestimmung am Maximum und am zur Polymerisation eingestellten Winkel. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Wenn der zur Polymerisation eingestellte Winkel nah an dem Winkel des Reflektivitätsmaximums liegt, wird in dieser Arbeit von einer Polymerisation am Plasmonbeginn gesprochen. Der Einkopplungsfaktor ist an dieser Stelle kleiner als am Plasmonminimum, welches gleichbedeutend mit dem Resonanzwinkel des Plasmons ist.

Im Zuge einer Polymerisation innerhalb des mesoporösen Silicafilms sollte sich die Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Films vergrößern. Der Grund dafür ist der höhere Brechungsindex des Polymers im Vergleich zum Medium Luft.

Daher ist es notwendig die Schichtdicke $d_{Schicht}$ und die Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms $\varepsilon_{Schicht}$ zu bestimmen, die in weiterer Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des an die Schicht angrenzenden Mediums ε_d in einer Funktion eine Änderung des Resonanzwinkels $\Delta\theta$ bedingen (Gleichung 7):[87]

$$\Delta\theta = f(d_{Schicht}, (\varepsilon_{Schicht} - \varepsilon_d)) \quad (7)$$

Dies erfordert eine Betrachtung der Schichtdicke und des Brechungsindex über mehrere Messungen. In der ersten Messung wird die Schichtdicke der Metallschichten bei gegebenen Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Da Silber anfällig für Reaktionen mit Bestandteilen der Luft oder mit Salzsäure beim Tauchziehbeschichtungsverfahren ist und Messungen nicht allein auf Basis der Silberschichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des Silbers gefittet werden konnten, wird eine weitere Silberchloridschicht bei bekannter Dielektrizitätskonstante (ε= 4,2716624)[115] mitbetrachtet (Siehe **Abbildung 13**).

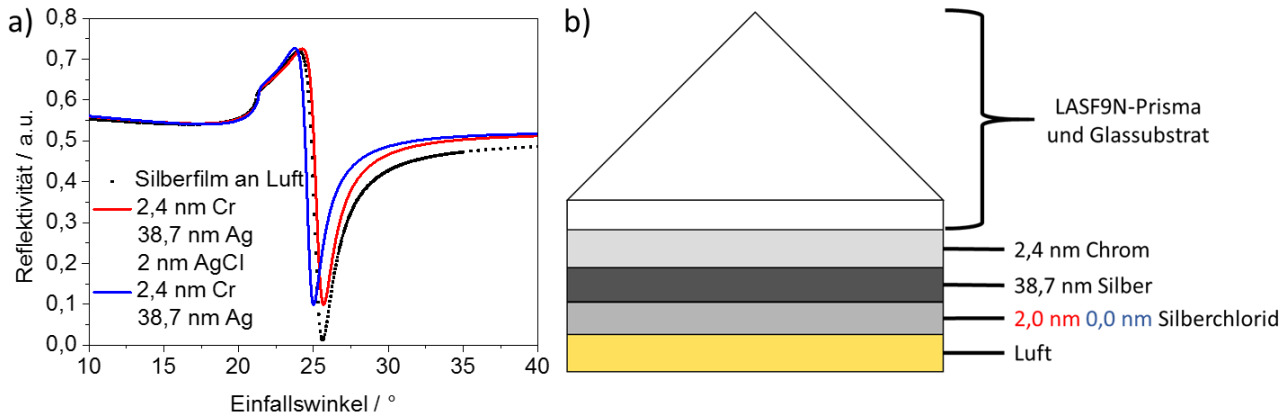


Abbildung 13. a) Beispiel eines SPR-Spektrums eines Silberfilms an Luft. Schwarz gepunktet: Die Originalmessung; Rot: Fit mit einer 2,4 nm dicken Chromschicht, einer 38,7 nm dicken Silberschicht und einer 2 nm dicken Silberchloridschicht; Blau: Fit mit einer 2,4 nm dicken Chromschicht und einer 38,7 nm dicken Silberschicht ohne Berücksichtigung einer Silberchloridschicht **b)** Fitmodell mit angegebenen Schichtdicken der Metalloberfläche an Luft.

Im nächsten Schritt werden die Schichtdicke und die Dielektrizitätskonstante des [Bis(2-hydroxyethyl)-3-amino]propyltriethoxysilan-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms bestimmt. Die zugehörige Messung wird an Luft durchgeführt.

Eine Messung an Wasser dient der Bestimmung des Winkelbereichs, der für die Polymerisation mit 4´,5´-Dibromofluorescein und DMAEMA eingestellt werden muss. Nach der Polymerisation (Siehe **Teilkapitel 7.3.9**) wird eine erneute Messung an Luft durchgeführt, um die Änderung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante zu erfassen. Dies ist in **Abbildung 14** dargestellt. Es werden nur die Parameter der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante der mesoporösen Silicaschicht gefittet. Für die Messungen an Luft und Wasser vor der Polymerisation (**Abbildung 14**, **a**, schwarz und rot) ist die Schichtdicke als konstant definiert. Nach der Polymerisation (**Abbildung 14**, **a**, blau) liegt mitunter eine geringere Schichtdicke vor, was sich in zwei angegebenen Schichtdicken und gleichzeitig bestimmten Dielektrizitätskonstanten zeigt.

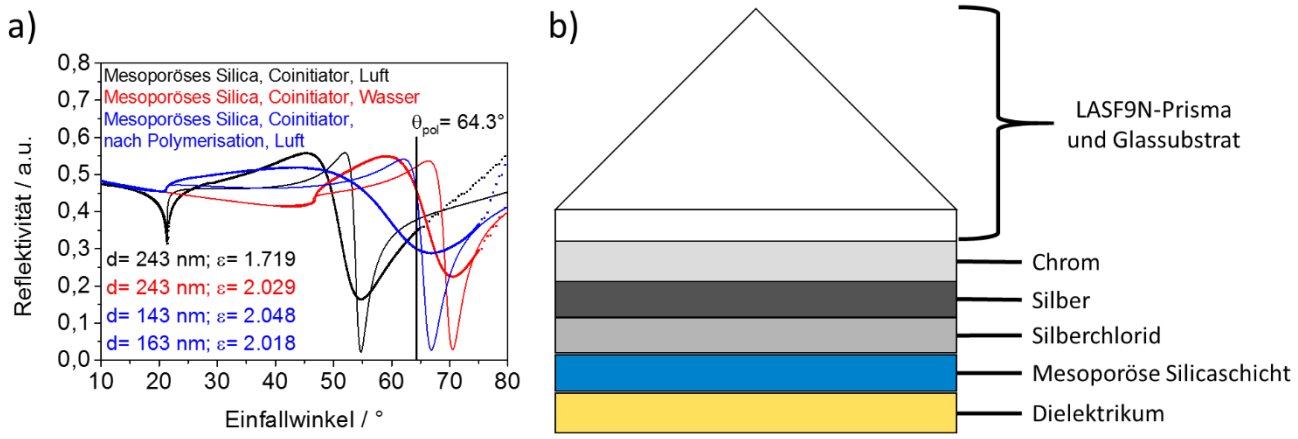


Abbildung 14. a) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Plasmonbeginn. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in Wasser (rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren der gleichen Stelle in Luft aufgenommen (blau). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **b)** Schichtmodell der SPR-Fitprozesse. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Durch einen Fitprozess werden nach den Messungen die Schichtdicke und die dielektrischen Konstanten der einzelnen Schichten bestimmt. Dabei wird über ein Anpassungsmodell ein Spektrum in Abhängigkeit der Schichtdicken und dielektrischen Konstanten der einzelnen Schichten angepasst. Das Schichtmodell ist in **Abbildung 14**, **b** dargestellt. Die zugehörigen Parameter wie Schichtdicke, reale Dielektrizitätskonstante und imaginäre Dielektrizitätskonstante sind in **Tabelle 1** für eine Wellenlänge von 532 nm und **Tabelle 2** für eine Wellenlänge von 473 nm zusammengefasst.

Die Chrom-, Silber- und Silberchloridschicht werden im Anpassungsmodell nur in der Schichtdicke variiert.[116] Die Dielektrizitätskonstanten sind aus der Literatur bekannt (Siehe dazu **Tabelle 1** und **Tabelle 2**).

Die Schichtdicke des LASF9N-Glases und der Subphase werden immer mit einer Schichtdicke von 0 nm und ihren aus der Literatur bekannten Dielektrizitätskonstanten in die Anpassung mit einbezogen.

Eine dünne Chromschicht zwischen LASF9N-Glas und Silber sorgt für eine bessere Haftung des Silbers auf der Glasoberfläche. Da Chrom lediglich als Haftvermittler für das Silber auf der LaSF9N-Glasoberfläche dient, wird hier eine Schichtdicke zwischen 3 und 5 nm angestrebt.

Es ist bei Silber nicht auszuschließen, dass es zu einer Reaktion der äußeren Oberfläche mit Komponenten aus der Luft oder auch mit Salzsäure während des Tauchziehbeschichtungsvorgangs kommt. Daher wird in den angewandten Simulationen eine 0,7 – 1,5 nm dicke Silberchloridschicht zwischen Silber und mesoporöser Silicaschicht in die Simulationen mit einbezogen.

Die Metallschichtdicken und die Silberchloridschicht werden bei der Anpassungssimulation der mesoporösen Silicaschicht als konstant betrachtet.

Tabelle 1. Schichten des Anpassungsmodells, ihre respektiven Schichtdickenbereiche und dielektrischen Konstanten bei einer Wellenlänge von 532 nm

Schicht	Schichtdickenbereich / nm	ε_{real}	ε_{imag}
LASF9N-Glas[117]	0	3,4559	0
Chrom[118]	3 – 5	-1,8820	20,208
Silber[119]	47 - 50	-11,755	0,37038
Silberchlorid[115]	0,7 – 1,5	4,2716624	0
Silica[120]	1 - 7	2,1767	0
Mesoporöses Silica	170 - 230	zu bestimmen	0
Dielektrikum: Luft[121]	0	1	0
Dielektrikum: Wasser[122]	0	3,4559	0
Subphase: 0,1 molare $NaHCO_3$-Lösung	0	1,7898	0

Tabelle 2. Schichten des Anpassungsmodells, ihre respektiven Schichtdickenbereiche und dielektrischen Konstanten bei einer Wellenlänge von 473 nm

Schicht	Schichtdickenbereich / nm	ε_{real}	ε_{imag}
LASF9N-Glas[117]	0	3,5062	0
Chrom[118]	3 – 5	-4,1319	16,413
Silber[119]	47 - 50	-8,3128	0,28836
Silberchlorid[115]	0,7 – 1,5	4,2716624	0
Silica[120]	20 - 50	2,1855	0
Mesoporöses Silica	600 - 800	zu bestimmen	0
Subphase: Luft[121]	0	1	0
Subphase: Wasser[122]	0	1,7851	0
Subphase: Ethanol[123]	0	1,8676	0
Subphase: DMSO[108]	0	2,2097	0

3.4. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine optische Analysemethode zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes von dünnen Filmen auf reflektierenden Oberflächen. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung des Porenfüllgrades nach farbstoffsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Filmen eingesetzt.

Bei der Ellipsometriemessung wird monochromatisches, linear polarisiertes Licht auf eine reflektierende Oberfläche gestrahlt. Das von der Oberfläche reflektierte Licht wird dabei in der Regel elliptisch polarisiert. Umgekehrt kann elliptisch polarisiertes Licht nach der Reflexion von einer Oberfläche linear polarisiert sein. Die Messung basiert darauf, dass Licht seine Polarisation bei Durchtritt durch eine Schicht mit unterschiedlicher optischer Dichte und Dicke vor und nach Reflektion an einer Oberfläche ändert. Diese Polarisationsänderung hängt von der Schichtdicke und dem Brechungsindex ab. Die Änderung der Polarisation des reflektierten Lichtstrahls im Vergleich zum einfallenden Licht wird in der Ellipsometrie analysiert. Daraus werden Schichtdicke und Brechungsindex abgeleitet.

Durch die Verwendung von Polarisatoren ist es möglich die Polarisation des reflektierten Lichts zu bestimmen. Dies geschieht durch Detektion der Polarisatorwinkel, an dem die Lichtintensität, die auf eine nachgeschaltete CCD-Kamera trifft, minimal wird, also null wird. Daher wird diese Technik auch „Nullpunkts-Ellipsometrie“ genannt. Aus den Polarisatorwinkeln für das Intensitätsminimum im reflektierten Strahl werden die Phasenverschiebung Ψ und die Amplitudenänderung Δ abgeleitet.

Die elliptische Polarisation wird durch den *Jones-Vektor* ausgedrückt:[124]

$$\begin{bmatrix} \sin\Psi e^{i\Delta} \\ \cos\Psi \end{bmatrix}$$

Wichtig für die Polarisierung ist dabei die Orthogonalität der Polarisationszustände. Um eine Orthogonalität zu erreichen müssen die *Jones-Vektoren* beider Polarisationszustände im Sinne der Vektoralgebra gleich sein. Es gilt Gleichung 8:[124]

$$\begin{bmatrix} -\cos\Psi e^{i\Delta} \\ \sin\Psi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\left(\frac{\pi}{2} - \Psi\right) e^{i(\Delta\pm\pi)} \\ \cos\left(\frac{\pi}{2} - \Psi\right) \end{bmatrix} \tag{8}$$

Lineare Polarisation wird erreicht, wenn $\Delta = 0$ oder π ist. Eine lineare Polarisation wird durch lineare Polarisatoren erreicht. Eine zirkuläre Polarisation ist gegeben wenn $\Psi = \pi/4$ und $\Delta = \pi/2$ oder $-\pi/2$ ist. In diesem Fall sind die x- und die y-Komponente der Ellipse gleich groß und die Ellipse wird kreisförmig.

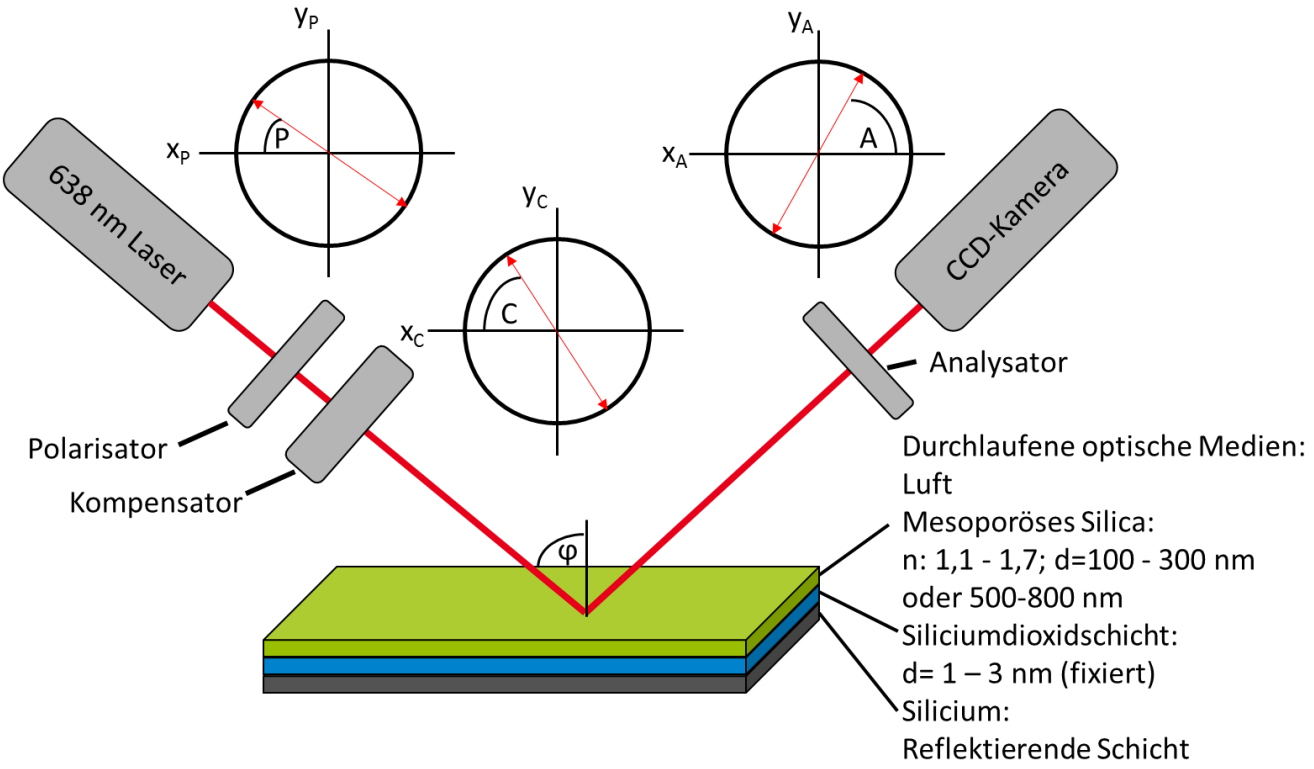


Abbildung 15. Messaufbau eines Ellipsometers, das zur Nullpunkts-Ellipsometrie eingesetzt werden kann, die Polarisationszustände nach Durchlaufen des Polarisators (P), des Kompensators (C) und des Analysators (A). φ beschreibt den Winkel des einfallenden Lichts auf die Probe. Das gezeigte Schichtmodell der Probe zeigt die jeweiligen Schichten mit den für den Fitprozess angesetzten Grenzwerten.

In dem dargestellten Messaufbau wird ein Kompensator verwendet. Die Messung basiert auf einem Polarisator vor der Probe, dem Kompensator, der Probe und einem Analysator. Ein solcher Aufbau erlaubt die sogenannte Nullpunkts-Ellipsometrie, bei der der Analysator so eingestellt wird, dass die Intensität des von der Probe reflektierten Lichts minimal, also „Null“ wird. Daraus lässt sich die Polarisationsänderung durch die Reflektion von der Probe bestimmen. Das Polarisationsverhältnis ρ wird dabei wie folgt dargestellt (Gleichung 9):[124]

$$\rho = \frac{\tan \Psi_c e^{i\Delta_c} \tan(P_0 - C_0) + \tan C_0}{\tan(P_0 - C_0) \tan C_0 - 1} \tan A_0 \qquad (9)$$

Mit einem komplexem Transmissionsverhältnis, das als Tangensfunktion der Winkel Ψ_c und Δ_c beschrieben ist.

Im Zuge dieser Arbeit wurden Ellipsometriemessungen mit einem nanofilm EP3-SE-Ellipsometer der Firma Accurion durchgeführt. Die Messungen wurden mit der Software EP4-View gesteuert.

Das Ellipsometer besteht aus einem 658 nm Laser als Lichtquelle, gefolgt von einem Polarisator, der das Licht linear polarisiert. Der Kompensator besteht aus einer π/4-Platte. Nach dem Passieren des Kompensators ist das Licht zirkular polarisiert. Dadurch wird elliptisch polarisiertes Licht erzeugt, bevor es auf die Probe gestrahlt wird. Nach dem Passieren der Probe liegt das reflektierte Licht als linear polarisiertes Licht vor. Gemäß dem Gesetz

von Malus (Gleichung 2) ist es möglich die Intensität linear polarisierten Lichts durch den Einsatz von zwei Polarisatoren die in einem Winkel α zueinander stehen zu steuern:

$$I = I_0 \, cos^2 \, \alpha \tag{2}$$

Mit I der resultierenden Intensität, I_0 der Ausgangsintensität und α der Winkelverschiebung der zwei Polarisatoren. Wenn also zwei Polarisatoren in einem 90 °-Winkel zueinander stehen, wird die Intensität des Lichts „Null“.

Dies kann in Abhängigkeit des Winkels des Polarisators vor dem Kompensator bis zu viermal pro Probe und eingestrahltem Winkel erfolgen. In diesem Zusammenhang wird von einer *four-zone*-Messung gesprochen. Im Zuge dieser Arbeit wurde jedoch auf eine schnellere *one-zone*-Messung zurückgegriffen, bei der eine Polarisatoreinstellung gegenüber der Probe pro einfallendem Winkel gemessen wurde.

Aus Ψ und Δ kann in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels über ein softwaregestütztes Iterativverfahren die Schichtdicke und der Brechungsindex berechnet werden. Dazu wurde die Software *EP3View* verwendet.

Bei der Bestimmung von Brechungsindices in nanoskaligen Poren muss beachtet werden, dass es bei Erreichen eines kritischen Partialdrucks und einer kritischen relativen Luftfeuchtigkeit in mesoporösen Materialien in Abhängigkeit der Porengröße zur Kondensation von Wasser innerhalb des Porensystems kommt. Dieser Zusammenhang wird über die Kelvin-Gleichung unter Verwendung der allgemeinen Gaskonstante R, der Temperatur T, des relativen Drucks des adsorbierenden Stoffs (in diesem Fall Wasser), der Oberflächenspannung an der Wasser-Luft-Grenzfläche γ, dem molaren Volumen des adsorbierten Stoffs nach der Kapillarkondensation V_L, dem Fest-Flüssig-Benetzungswinkel θ und der Oberflächenänderung dS, während der Volumenausbildung dV ausgedrückt (Gleichung 10):[125]

$$RT \, ln \frac{P}{P_0} = \gamma \, V_L \cos\theta \, \frac{dS}{dV} \tag{10}$$

Dies führt zu einer höheren Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Films im Vergleich zu luftgefüllten Poren. Dies kann über die Effektiv-Medium-Theorie nach Bruggeman für ein System aus zwei Medien mit bekannten Dielektrizitätskonstanten am Beispiel von mesoporösen Silicafilmen wie folgt beschrieben werden (Gleichung 11):[69, 125-127]

$$f_{SiO_x} \frac{\varepsilon_{SiO_x} - \varepsilon_{MPS}}{\varepsilon_{SiO_x} + 2\,\varepsilon_{MPS}} + f_{Pore} \frac{\varepsilon_{Pore} - \varepsilon_{MPS}}{\varepsilon_{Pore} + 2\varepsilon_{MPS}} = 0 \tag{11}$$

Mit f_{SiO_x}, dem Volumenanteil des reinen Silicas, ε_{SiO_x} der Dielektrizitätskonstante des reinen Silicas, ε_{MPS} der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms, f_{Pore} dem Volumenanteil der Pore, die mit Luft, Wasser oder Polymer gefüllt sein kann und ε_{Pore} der Dielektrizitätskonstante des Poreninhalts.

Im Ergebnis- und Diskussionsteil wird jedoch im Zusammenhang mit Ellipsometrieergebnissen nicht mehr von Dielektrizitätskonstanten, sondern von Brechungsindices gesprochen. Der Brechungsindex *n* entspricht dabei der Quadratwurzel der bestimmten Dielektrizitätskonstante.

Folglich ist es notwendig die Messungen unter kontrollierten klimatischen Bedingungen und möglichst geringer Luftfeuchtigkeit durchzuführen, wenn die Porenfüllung durch Polymer analysiert werden soll.[125] Dazu werden die Proben in einer Messzelle vermessen (Siehe dazu **Abbildung 16**). Innerhalb dieser Messzelle wird durch ein Gemisch aus trockener und befeuchteter Druckluft eine definierte Luftfeuchtigkeit eingestellt. Da es bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von bis zu 20 % in den hier verwendeten Mesoporen in der Regel nicht zu einer signifikanten Wasseraufnahme kommt,[125] werden Ellipsometriemessungen bei einer Luftfeuchtigkeit von 20 % und bei Raumtemperatur (20 – 25 °C) durchgeführt.

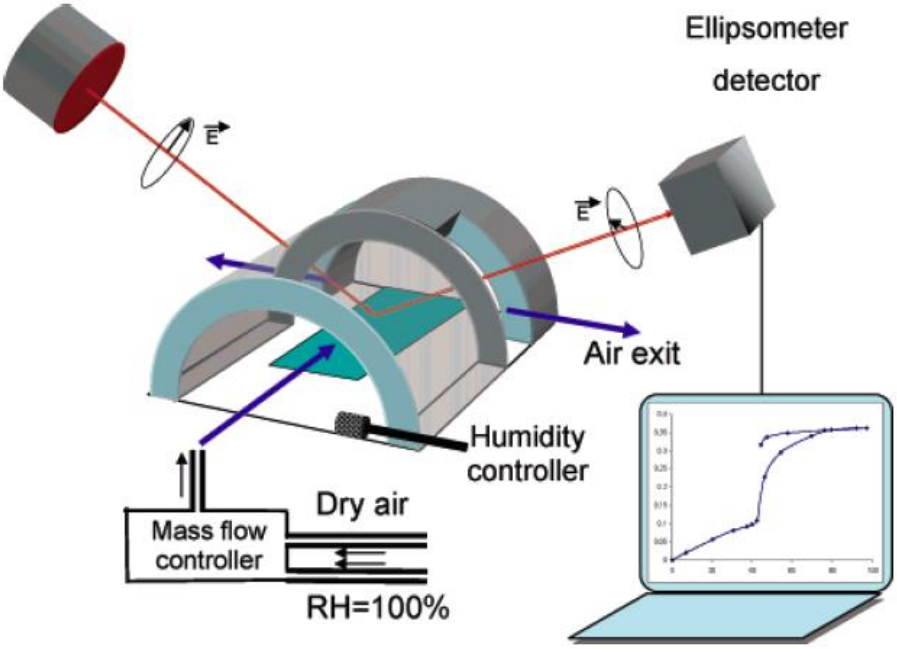


Abbildung 16. Darstellung der Funktionsweise der Messzelle zur Messung bei definierter Luftfeuchtigkeit. Übernommen aus Referenz.[125] Mit freundlicher Genehmigung von Annual Reviews wurde Abbildung 1 aus C. Sanchez, et al., Langmuir, 2005, 21, 12362-12371 nachgedruckt.

Die Konstruktion der Messzelle erlaubt es ein winkelabhängiges Spektrum von 38 – 66 ° aufzunehmen.

Daraus resultieren bei gleichbleibenden Messbedingungen:

- *One-Zone*-Messung
- Winkelbereich von 38 ° bis 66 °
- Messschritte: 2 °
- Relative Luftfeuchtigkeit: 20 %

Für die Evaluation der Schichtdicke und des Brechungsindexes der mesoporösen Silicaschicht wird ein Modell aus mehreren Schichten angewandt. Vor der Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindexes der mesoporösen Silicaschicht wird in einem Einschichtmodell die Schichtdicke der natürlichen Siliciumdioxidschicht des Siliciumträgermaterials bestimmt.

Zunächst wird die Schichtdicke der auf dem Siliciumträgermaterial natürlich vorkommenden Siliciumdioxidschicht bestimmt. Diese liegt zwischen 1 und 3 nm. Für den iterativen Fitprozess werden Grenzen zwischen 1 und 10 nm vorgegeben. Nach der Bestimmung der Schichtdicke der natürlichen Siliciumdioxidschicht wird diese als konstant betrachtet. Der Fit erfolgt in einem 1-Schichtmodell, da nur eine Schicht iterativ bestimmt wurde und die Schicht des Siliciums und der Luft nicht in ihrer Schichtdicke oder ihrem Brechungsindex geändert wurden.

Darauf folgend ist es möglich die Schichtdicke und den Brechungsindex eines auf dem Siliciumträger immobilisierten mesoporösen Silicafilms zu bestimmen. In diesem Fall wird von einem Zweischichtmodell ausgegangen, da mit der natürlichen Siliciumdioxidschicht und der mesoporösen Silicaschicht theoretisch zwei variable Schichten vorhanden sind.

Im Falle der durch Iniferter initiierten Polymerisationen werden großporige Filme (12 – 16 nm Porendurchmesser) mit gleichzeitig größerer Schichtdicke eingesetzt.[128]

Da es sich bei der softwaregestützten Auswertung um ein iteratives Verfahren handelt, ist die Anzahl der Iterationsschritte für die Bestimmung des Brechungsindex und der Schichtdicke auf eine Anzahl von 1000 Schritten limitiert. Sollte die maximale Anzahl der Iterationsschritte erreicht sein, so wird der errechnete Brechungsindex und die errechnete Schichtdicke als neuer Startwert übernommen und die Iteration neu gestartet. Im Ergebnis- und Diskussionsteil werden dann die ursprünglichen Startwerte und die Gesamtzahl der Iterationsschritte angegeben.

Die Qualität einer Messung wurde im Wesentlichen durch den softwareberechneten RMSE-Wert (Aus dem Englischen: *Root mean square error*) bestimmt. RMSE-Werte unterhalb von 1 deuten auf ein zuverlässiges Messergebnis, dass zur weiteren Auswertung verwendet werden kann, hin. Des Weiteren sollten die Schichtdicke und der Brechungsindex innerhalb der festgelegten Grenzen liegen. Im Falle der dickeren

großporigen Filme wurden auch RMSE-Werte bis zu 3 zur Beurteilung einer erfolgreichen Messung akzeptiert (Siehe dazu **Tabelle 3**).

Tabelle 3. Iterationsgrenzen und akzeptierte RMSE-Werte der in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Silicafilme auf Siliciumträgern

Schichten	SiOx-Schichtdicke / nm	d(MPS) / nm	n(MPS) / a.u.	Höchster akzeptierter RMSE-Wert
8-10 nm Poren	1 - 10	100 - 300	1,1 – 1,7	1
12-16 nm Poren	1 - 10	500 - 800	1,1 – 1,7	3

Diskutierte Fehlerbalken des Brechungsindex und der Schichtdicke aus Polymerisationsversuchen stammen aus Ellipsometriemessungen von jeweils 3 einzeln durchgeführten Experimenten unter gleichen Bedingungen (Gleiche Lösungszusammensetzung, gleiche Belichtungsdauer und gleiche Lichtintensität). Dazu wurden die mesoporösen Filme an ein und demselben Punkt vor und nach der Polymerisation gemessen. Die Schichtdickenänderung und die Brechungsindexänderung durch Polymerfunktionalisierung bezogen auf denselben Messpunkt auf einem Substrat aus drei versuchen wurde hiernach arithmetisch gemittelt und die Standardabweichung als Fehlerbalken in den Graphiken dargestellt. Die Standardabweichung V_x berechnet sich mit der Anzahl der Werte n und dem Wert am i-ten Element x_i nach Gleichung 12:

$$V_x = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_{arit})^2} \tag{12}$$

Mit dem arithmetischen Mittelwert der Probe x_{arit} (Gleichung 13):

$$x_{arit} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{13}$$

3.5. Cyclovoltammetrie

Mittels Cyclovoltammetrie wird die Permselektivität eines mesoporösen Silicafilms bestimmt. Dazu wird ein auf drei Elektroden (Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode) basierter Messaufbau angewandt. An der Arbeitselektrode aus Indiumzinnoxid (ITO aus dem Englischen: Indium tin oxide) werden die verwendeten Testmoleküle $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ und $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{2+/3+}$ über das Anlegen eines Potentials *U* oxidiert und reduziert (Vergleiche dazu **Abbildung 17**).

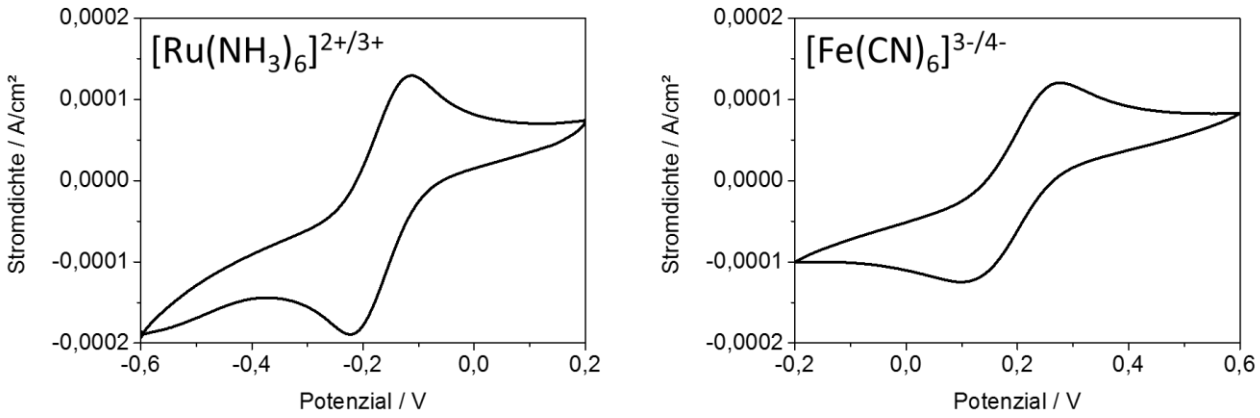


Abbildung 17. Cyclovoltammogramme der beiden Testmoleküle bei pH-Wert 9 an einer ITO-Elektrode ohne Beschichtung mit mesoporösem Silicafilm.

Das Potenzial wird im Zuge der Messungen zeitabhängig in einem definierten Zyklus variiert und der resultierende Stromfluss *I* aufgezeichnet. Innerhalb eines Zyklus wird das Testmolekül zunächst bei steigendem Potential reduziert. Im weiteren Messverlauf wird das Potential in der gleichen Zeit wieder verringert und es findet die Oxidation der Testmoleküle statt.

Drei wesentliche Faktoren beeinflussen den Spitzenstrom:

- Die Konzentration des Testmoleküls in der Lösung, welche in den Messungen nicht variiert wird.
- Die Messrate bzw. Scanrate in V/s. Eine schnellere Messrate bedingt einen höheren messbaren Spitzenstrom.
- Die Konzentration der Testmoleküle an der Arbeitselektrode, welche von ihrer Zugänglichkeit zum mesoporösen Silica und von der Ausbildung eines Konzentrationsgleichgewichts zwischen Poreninnerem und der Elektrolytlösung abhängt.

Die Zugänglichkeit der Testmoleküle zur Arbeitselektrode ist bestimmt durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Testmolekül und Porenwand. Negativ geladene Testmoleküle besitzen eine gute Zugänglichkeit im Falle von positivgeladenen Porenwänden, während positivgeladene Testmoleküle besser in Poren mit negativgeladener Oberfläche eindiffundieren können (Siehe dazu **Abbildung 18**). Daher werden die Messungen bei pH-Werten von 2 und 10 durchgeführt, um die Ladung der Porenwand einzustellen. Einige

ausgewählte Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe um Walcarius seien an dieser Stelle dem interessierten Leser empfohlen, um einen Einblick in die Anwendung von Cyclovoltammetrie in Verbindung mit mesoporösen Silicafilmen zu erhalten.[3, 5, 129]

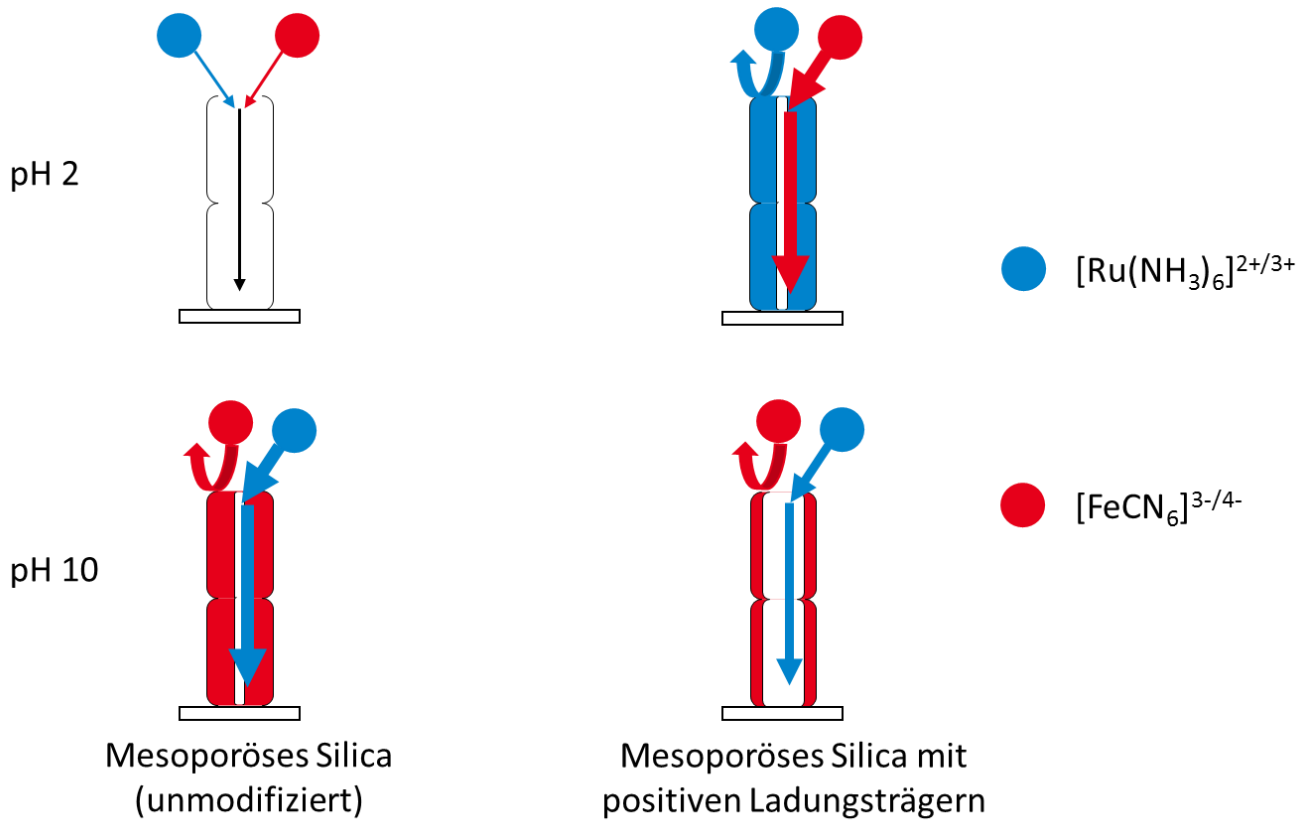


Abbildung 18. Porenschemata mesoporöser Silicafilme und deren Zugänglichkeit für positive geladene Testmoleküle (blau) und negativ geladene Testmoleküle (rot). Links: Unmodifiziert mit freien Silanolgruppen an der Porenwand bei pH 2 (ladungsneutral) und pH 10 (negativ geladen). Rechts: Mit pH-sensitiven potentiell positiven Ladungsträgern funktionalisierte Porenwand bei pH 2 (positiv geladen) und pH10 (schwach negativ geladen durch teilweise abgeschirmte restliche freie deprotonierbare Silanolgruppen).

Der Messbereich ist abhängig vom Testmolekül. Messungen mit $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{2+/3+}$werden in einem Spannungsbereich von -0,6 V bis 0,2 V und Messungen mit $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ werden von -0,2 V bis 0,6 V durchgeführt.

Eine Messung besteht aus mehreren Messraten, die in folgenden Abfolgen in Abhängigkeit des Testmoleküls durchlaufen werden:

- $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{2+/3+}$: 0,2 V/s → 0,1 V/s → 0,025 V/s → 0,3 V/s → 1 V/s → 0,2 V/s
- $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$: 0,2 V/s → 0,1 V/s → 0,025 V/s → 0,3 V/s → 0,5 V/s → 0,2 V/s

Pro Messrate wird ein Zyklus dreimal durchlaufen, um ein Konzentrationsgleichgewicht der Testmoleküle innerhalb der Poren zu gewährleisten und die Reproduzierbarkeit der Messung sicherzustellen. Messungen

werden zudem nur dann ausgewertet und diskutiert, wenn die erste und die letzte Messung bei einer Messrate von 0,2 V/s vergleichbare Verläufe zeigen. Auch wurde die zuerst gemessene Bedingung (z. B. pH-Wert) am Ende nochmal gemessen und verglichen. Nur bei identischem bzw. sehr ähnlichem Verlauf werden die Daten ausgewertet.

Um zu gewährleisten, dass sich die Testmoleküle nur während dem Durchlaufen der Messzyklen innerhalb der Poren anreichern, wird zunächst das Testmolekül bei einem pH-Wert gemessen, bei dem am wenigsten davon auszugehen ist, dass das Testmolekül in die Poren eindringen kann. Diese Messung wird nach der Messung, bei dem pH-Wert, welcher die bessere Zugänglichkeit des Testmoleküls in die Poren zur Folge haben sollte, wiederholt, um sicherzustellen, dass das jeweilige Testmolekül sich nicht dauerhaft in den Poren angereichert hat.

Dieses Vorgehen wurde auch herangezogen, um sicherzustellen, dass die verwendeten Filme unter den Messbedingungen nach wie vor stabil erhalten blieben, da mesoporöse Silicafilme bei den gewählten pH-Werten von 10 bzw. 2 zur Auflösung neigen.[130]

3.6. UATR-IR Spektroskopie-Messungen direkt vom Substrat

Im Zuge dieser Arbeit werden UATR-IR-Spektren gezeigt, die von substratgeträgerten mesoporösen Silicafilmen aufgenommen werden. Dabei werden zum Vergleich des Polymergehalts die Bandenintensität der Carbonylstreckschwingung bei 1728 cm^{-1} relativ zu einer dominierenden Silica-Bande verglichen. Die angezeigten Silicabanden unterscheiden sich dabei in ihrer Wellenzahl. Messungen von mesoporösen Silicafilmen auf mit Silber beschichteten LASF9N-Gläsern zeigen eine Si-O-Si-Bande bei 1100 cm^{-1}, die einer asymmetrischen Streckschwingung zuzuordnen ist. Bei Messungen von mesoporösen Silicafilmen auf Glas dominiert hingegen eine Si-O-H-Bande bei 915 cm^{-1}, die einer Streckschwingung zuzuordnen ist und resultieren aus dem verwendeten Glasträgermaterial.[131-132] Eine Gegenüberstellung der Banden ist in **Abbildung 19** dargestellt.

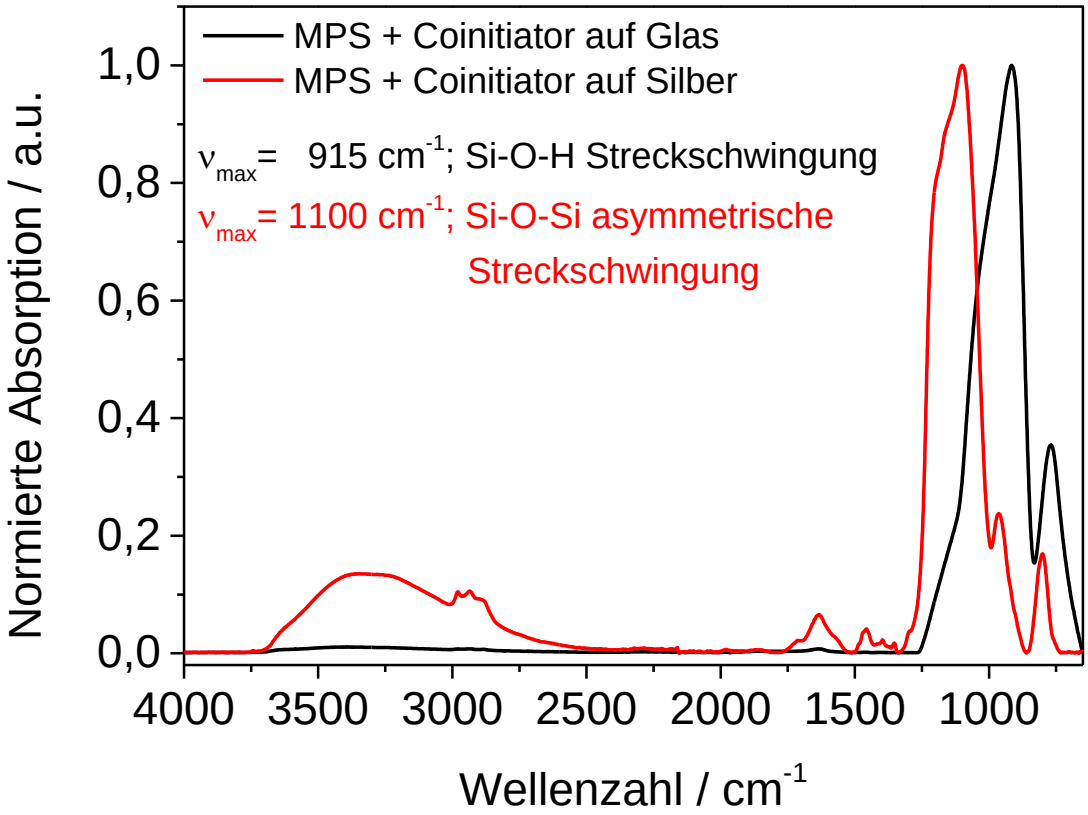


Abbildung 19. UATR-IR-Spektren von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (MPS) aufgenommen auf Glasobjektträgern (schwarz) und mit Silber beschichtetem LASF9N-Glas (rot). Die Si-O-Streckschwingungen wurden gemäß Literatur zugeordnet.[131-132] Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

In der Gegenüberstellung wird ersichtlich, dass die Silicabande, die dem mesoporösen Silicafilm entspricht, hauptsächlich der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung bei 1100 cm^{-1} zuzuordnen ist. Die Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} ist hingegen nur schwach exprimiert.

Zur Bewertung der Polymerisationen wird die Intensität der C=O-Streckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1}, die in der Funktionalisierung mit PDMAEMA begründet liegt, mit der Silicabande des mesoporösen Silicafilms verglichen. Besonders bei Polymerisationen, die mit einem Laser durchgeführt werden, um eine in x-y-Richtung lokal begrenzte Funktionalisierung zu erreichen, ist es notwendig die Charakterisierung direkt vom Substrat durchzuführen. Ein Abkratzen des Films von der Glasoberfläche ist in diesen Fällen nicht möglich.

Daher werden durch Laserlicht initiierte farbstoffsensitisierte Polymerisationen bei gleichbleibenden Bedingungen (Lösungszusammensetzung, Belichtungszeit und Leistung des Lasers) dreimal auf individuellen Substraten durchgeführt. Die IR-Charakterisierung erfolgte danach auf dem laserfokussierten Punkt und in jeweils angegebenen Abständen zum laserfokussierten Punkt. Die Messungen wurden jeweils auf die Si-O-H-Bande bei 915 cm^{-1} normiert, die wie in **Abbildung 19** gezeigt dominiert. Die daraus resultierende C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} wurde daraufhin aus dem normierten Spektrum bestimmt. Die dreifache Durchführung eines Experiments erlaubt dann die Ermittlung eines arithmetisch gemittelten Mittelwerts. Der ermittelte experimentelle Fehler entspricht dann der Standardabweichung.

Daraus folgt, dass die Messung von dünnen mesoporösen Silicafilmen mit einer Schichtdicke von 150 - 230 nm einer besonderen Fehlerbetrachtung bedarf, die vorkommenden Schichtdickevariationen entlang eines Substrats Rechnung trägt.

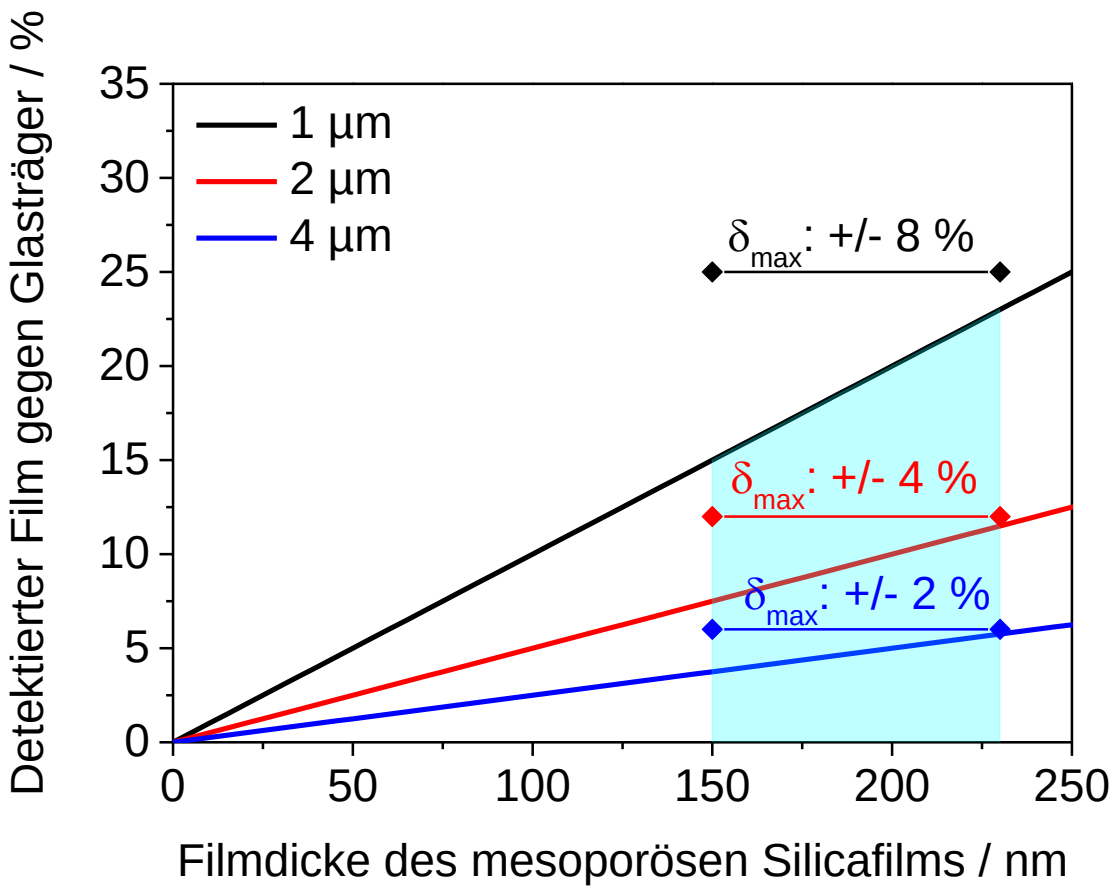


Abbildung 20. Berechnete Verhältnisse der detektierbaren mesoporösen Silicaschichtdicke zur detektierbaren Glasschicht bei UATR-IR-Messungen von mesoporösen Silicafilmen auf Glassusbtraten. Das Verhältnis wird maßgeblich von der Eindringtiefe des evaneszenten Felds des UATR-IR-Geräts beeinflusst. Gegenübergestellt werden die Eindringtiefen 1 µm (schwarz), 2 µm (rot) und 4 µm (blau) bei einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1}. Der cyanblaue Bereich zeigt den Bereich der mesoporösen Silicaschichtdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s an, der mittels Ellipsometriemessungen ermittelt wurde. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Die maximale prozentuale Abweichung zwischen einer minimalen Schichtdicke von 150 nm und einer maximalen Schichtdicke von 230 nm ist dabei maßgeblich von der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes des UATR-IR-Kristalls abhängig (Siehe **Abbildung 20**), da die Eindringtiefe das Verhältnis zwischen detektiertem mesoporösen Silicafilm und Glasträgermaterial beeinflusst. Eine größere Eindringtiefe bedeutet eine geringere Fehleranfälligkeit. So ist bei einer Eindringtiefe von 1 µm eine Varianz von 8 % zu erwarten, während bei 4 µm die Varianz nur noch 2 % beträgt.

Da die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von verschiedenen Faktoren, wie dem Anpressdruck des Substrates an den Kristall des UATR-IR abhängig ist, wurde während den Messungen stets auf einen gleichmäßigen Anpressdruck des Substrats auf den UATR-IR-Kristall geachtet.

Die Eindringtiefe ist jedoch auch abhängig von der Wellenzahl, die während der Messung variiert wird. Daher wird der mögliche Fehler der UATR-IR-Messungen direkt vom Substrat bei Filmen von geringer Schichtdicke (150 – 230 nm) auf 2 – 8 % geschätzt. Damit liegt der potentielle Messfehler unter dem prozentualen experimentellen Fehler. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Messfehler zu einem geringen Anteil zum experimentellen Fehler beiträgt.

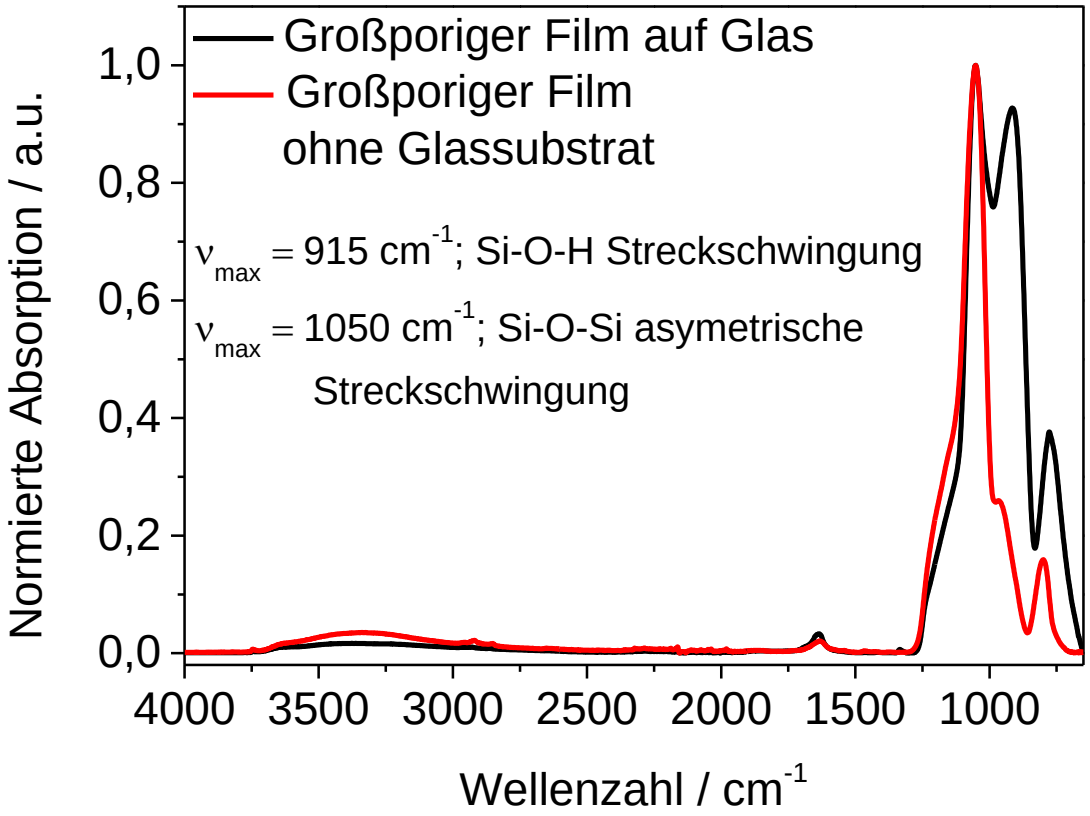


Abbildung 21. UATR-IR-Spektren großporiger mesoporöser Silicafilme aufgenommen auf Glasobjektträger (schwarz) und nach Entfernung von der Glasoberfläche (rot). Die Si-O-Streckschwingungen wurden gemäß Literatur zugeordnet.[131-132]

Die Filme, die für die Iniferter initiierte Polymerisation verwendet werden, weisen eine größere Schichtdicke (zwischen 600 nm und 900 nm bei 12 nm bis 16 nm Porendurchmesser) auf und die Si-O-Si asymmetrische Streckschwingungsbande bei 1050 cm^{-1} ist dem mesoporösen Silicafilm zuzuordnen (Vergleiche dazu **Abbildung 21** schwarzes und rotes Spektrum). Da die Si-O-Si asymmetrische Streckschwingungsbande stark exprimiert ist und sich von der, vorwiegend dem Glasträgermaterial zuzuordnenden Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} ausreichend abgrenzt, ist die Normierung auf die Si-O-Si asymmetrische Streckschwingungsbande auch bei Messungen direkt vom Substrat möglich. Daher entfällt für die durch Iniferter initiierten Polymerisationen die oben beschriebene Fehlerbetrachtung.

4. Ergebnisse und Diskussionen - Farbstoffsensitisierte Polymerisation in mesoporösen Schichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierten Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind zum Teil in John, D.; Mohammadi, R.; Vogel, N.; Andrieu-Brunsen, A., Surface-Plasmon-and Green-Light-Induced Polymerization in Mesoporous Thin Silica Films. Langmuir 2020, 36 (7), 1671-1679 veröffentlicht.[113] Die farbstoffsensitisierte Polymerisation wurde bereits erfolgreich mit Methylenblau bei 632 nm auf die plasmoneninduzierte Polymerisation an flachen Goldfilmen angewandt.[66] Es gilt nun die farbstoffsensitisierte plasmoneninduzierte Polymerisation auf ein System basierend auf 4´,5´-Dibromofluorescein bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm auf Silberfilmen zu übertragen und die physikalischen Einflüsse der Lichtleistung und der Bestrahlungsdauer auf die angebundene Polymermenge zu untersuchen.

4.1. Auswahl von 4´,5´-Dibromofluorescein als Farbstoff

Die Auswahl des Farbstoffs muss auf die Wellenlängen der zur Verfügung stehenden Lichtquellen in Form einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen) und eines Lasers (532 nm, Laser 2000) angepasst sein, um eine Anregung der Farbstoffmoleküle unter Bestrahlung zu gewährleisten.

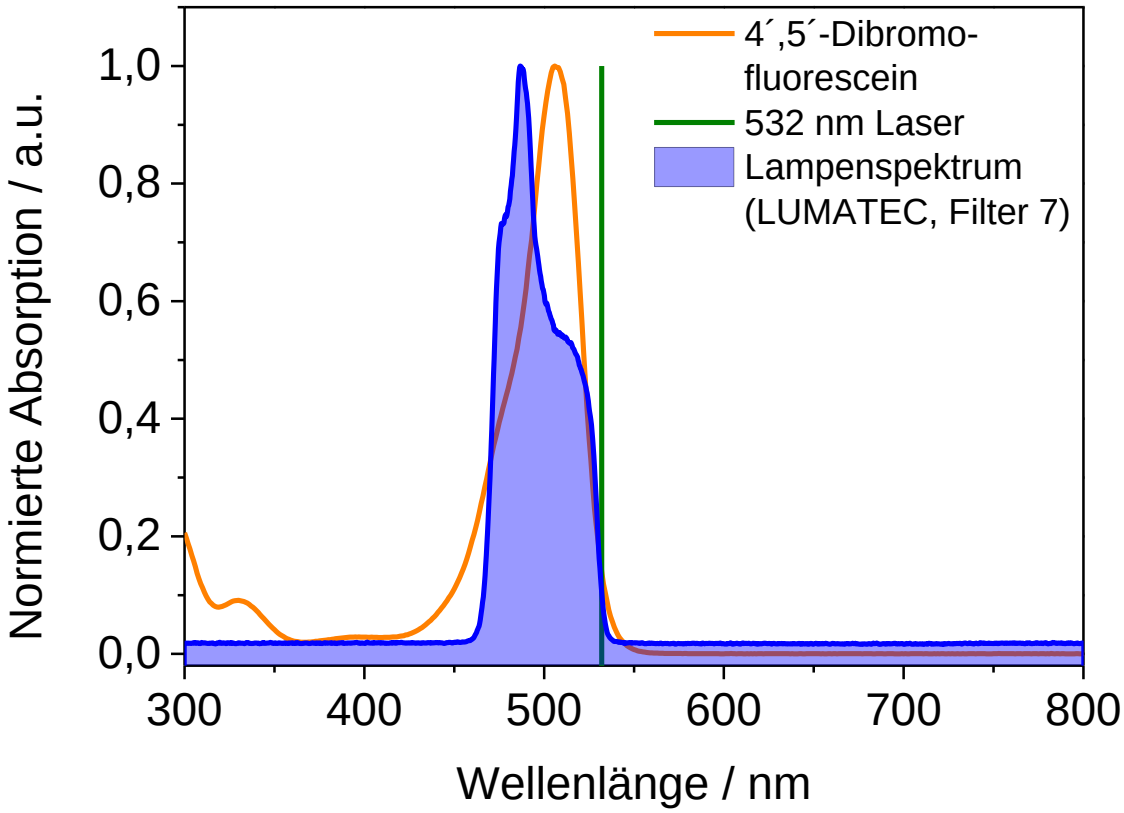


Abbildung 22. Normiertes UV-Vis-Absorptionsspektrum von 4´,5´- Dibromofluorescein aufgenommen in 0,1 molarer $NaHCO_3$-Lösung (orange) mit dem Emissionsspektrum des verwendeten Lampenfilters (blau) und der Emissionswellenlänge des 532 nm-Lasers (grün). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Für die farbstoffsensitisierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen wird 4´,5´-Dibromofluorescein (DBF) ausgewählt. DBF besitzt ein Absorptionsmaximum bei 507 nm. Damit liegt eine gute spektrale Überlappung mit einem auswählbaren Filter der Lampe vor (Vergleiche hierzu **Abbildung 22**, orangefarbenes Absorptionsspektrum und blaues Emissionsspektrum).

Wesentlich wichtiger für die weitere Anwendung in durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisationen ist jedoch die Absorption bei der Wellenlänge des zur Verfügung stehenden Lasers von 532 nm (Vergleiche hierzu **Abbildung 22**, orange und grün). Diese scheint initial mit einer Absorption von 0,2 relativ zum

Absorptionsmaximum gering auszufallen. Bei der Auswahl von DBF werden allerdings zwei wesentliche Aspekte mit berücksichtigt:

a) Der verwendete 532nm-Laser besitzt eine sehr hohe Ausgangsleistung von 200 mW, wodurch ausreichend Energie auch bei geringer spektraler Überlappung zur Verfügung steht.
b) Außerdem ist bei einer durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisation das für die Anregung des Farbstoffs wichtige evaneszente Feld deutlich verstärkt.[87, 113]

Daher ist DBF ein geeigneter Farbstoff, um, in Verbindung mit einem Coinitiator, eine Polymerisation sowohl durch Bestrahlung mit einer Lampe als auch mit einem 532 nm-Laser zu initiieren.

4.2. Korrelation zwischen Carbonylbandenintensität und Porenfüllgrad

Im Zuge der Untersuchung der Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen auf unterschiedlichen Substraten werden stets UATR-IR Spektren zur Bewertung der Polymerisation herangezogen. In einem IR-Spektrum ist es jedoch nur möglich die Carbonylstreckschwingungsbandenintensität bei ν= 1728 cm^{-1} des Polymers PDMAEMA relativ zur in den Spektren dominanten Si-O-H-Bande bei ν= 915 cm^{-1} zu betrachten. Dies erlaubt zwar einen direkten Vergleich von Einzelexperimenten in einer Versuchsreihe, lässt aber die Frage nach einer Quantifizierung des Polymers innerhalb des mesoporösen Systems weitgehend offen, da der Vergleich von Schwingungsbandenintensitäten nach Normierung nur eine Relativmethode ist, die keine Aussage über die Verteilung von PDMAEMA innerhalb der Poren zulässt. So ist es beispielsweise prinzipiell möglich, dass PDMAEMA nur an der äußeren Oberfläche zu finden ist, die Poren allerdings leer bleiben. Daher ist es notwendig die Carbonylstreckschwingungsbandenintensität mit einer weiteren berechenbaren Größe zu korrelieren. Dazu bietet sich, unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke vor und nach dem Polymerisationsversuch gleich bleibt, der Porenfüllgrad an. Um die Korrelation herzustellen, wird eine Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen (Porendurchmesser: 8 – 10 nm, Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**, **Tabelle 3**) auf Glas für die Charakterisierung mittels UATR-IR-Spektroskopie und in mesoporösen Silicafilmen auf Siliciumträgern für eine Charakterisierung mittels Ellipsometrie bei gleicher Lichtintensität und zwischen 10 und 60 Minuten variierender Bestrahlungsdauer durchgeführt. Die Polymerisationen werden in coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen durchgeführt, die vor der Polymerisation mit CO_2-Plasma behandelt wurden, um eine Polymerisation auf der äußeren Oberfläche zu unterbinden.[133]

Die Ergebnisse der Ellipsometriemessungen lassen sich nach der Messung über die Effektiv-Medium-Theorie nach Bruggeman[69, 125-127] in den Porenfüllgrad umrechnen (Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**).

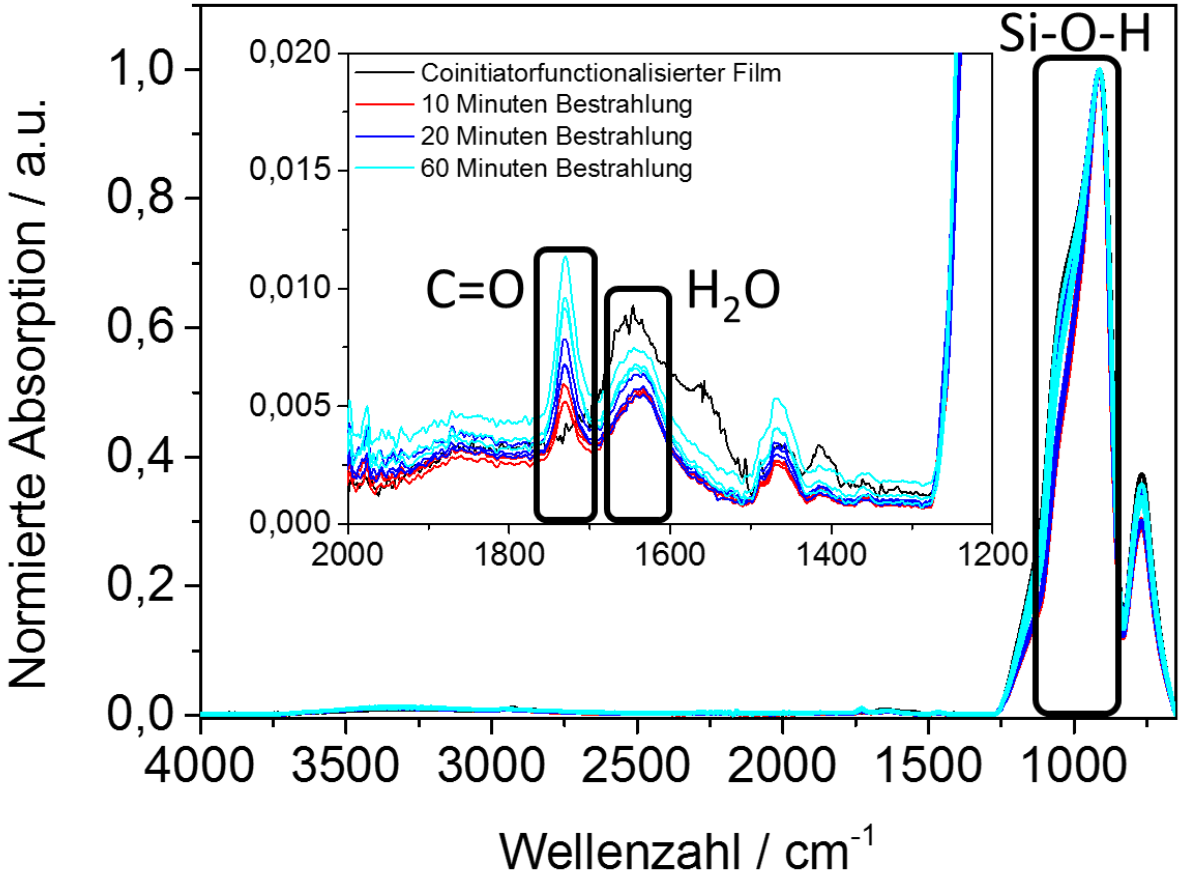


Abbildung 23. UATR-IR Spektren von mesoporösen Silicafilmen auf Glas. Schwarz: coinitiatorfunktionalisierter Film ohne PDMAEMA; Nach 10-minütiger (rot), nach 20-minütiger (blau) und nach 60-minütiger 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA (cyanblau). Alle Polymerisationen wurden in coinitiatorfunktionalisierten CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen durchgeführt und durch Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) initiiert. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Carbonylstreckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} mit zunehmender Polymerisationszeit von 0,003 bei 10-minütiger Bestrahlung bis hin zu 0,009 bei 60-minütiger Bestrahlung zunimmt (**Abbildung 23**). Jede Polymerisation wird unter den jeweiligen Bedingungen dreimal in mesoporösen Silicafilmen auf Glassubstraten und dreimal in mesoporösen Silicafilmen auf Siliciumträgern durchgeführt. Nach der Bestimmung der Brechungsindizes vor und nach der Polymerisation auf Siliciumträgern wird der Porenfüllgrad aus der Änderung des Brechungsindex an dem jeweiligen Messpunkt berechnet. Die resultierende Korrelation ist in **Abbildung 24**, **b** dargestellt.

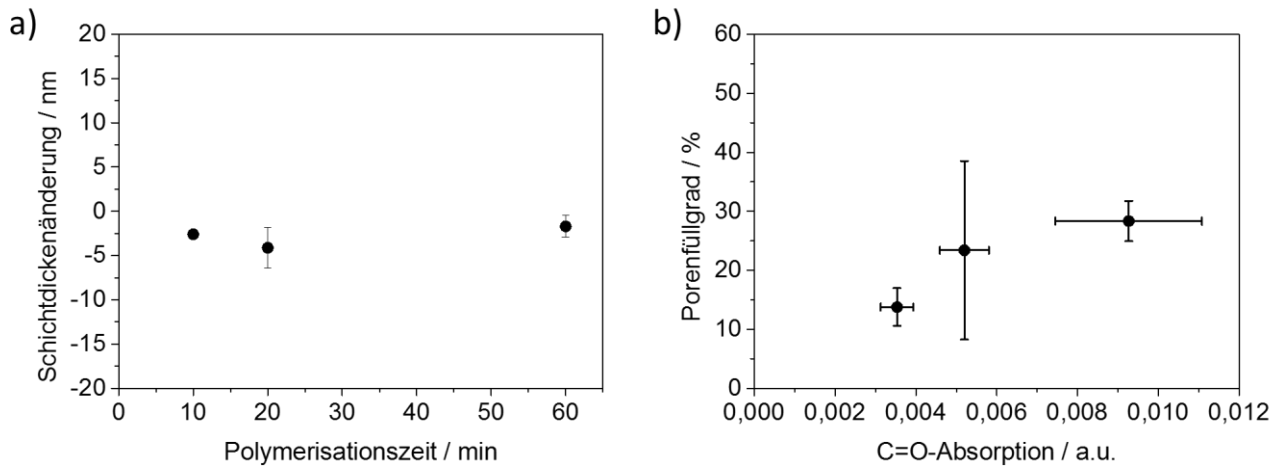


Abbildung 24. a) Schichtdickenänderung nach DBF-sensitisierter Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Siliciumträgern in Abhängigkeit der Polymerisationszeit. Die Polymerisation wurde durch die Verwendung einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) initiiert. **b)** Porenfüllgrad berechnet nach der Effektiv-Medium-Theorie nach Bruggeman, aufgetragen gegen die C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} normiert gegen die Si-O-H-Streckschwingung bei 915 cm^{-1} nach DBF-sensitisierter (600 µg/L; 0,12µmol/L) Polymerisation von DMAEMA (225 mg/mL; 1,43 mol/L) durch Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) für 10, 20, und 60 Minuten. Die Polymerisation wurde für jede Belichtungszeit dreimal durchgeführt und die Änderung der Schichtdicken und Brechungsindizes auf jedem Messpunkt vor und nach der Polymerisation mittels Ellipsometrie bestimmt. Die erhaltenen Werte der C=O-Streckschwingungsintensität, der Schichtdickenänderung und des Porenfüllgrads wurden arithmetisch gemittelt. Die jeweiligen Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung nach 3 unabhängigen Messungen für eine Bedingung. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Es ist zu erkennen, dass sich unter den gewählten Bedingungen die Schichtdicke der mesoporösen Silicaschicht mit einer Differenz von maximal -5 nm nicht signifikant verändert. Daher sind die verwendeten mesoporösen Silicafilme unter den eingestellten Reaktionsbedingungen stabil und eignen sich für eine weitere Betrachtung zur Korrelation des Porenfüllgrades mit der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-H-Streckschwingung bei 915 cm^{-1} (**Abbildung 24**, **a**). Des Weiteren zeigt eine fehlende Zunahme der Schichtdicke nach der Polymerisation, dass die Polymerfunktionalisierung, durch die CO_2-Plasmabehandlung der coinitiatorfunktionalisierten Filme vor der Polymerisation, nur im Poreninneren stattfindet.

Die Fehlerbalken der Schichtdickenbestimmung (**Abbildung 24**, **a**) und des Porenfüllgrads (**Abbildung 24**, **b**) zeigen, dass sich mesoporöse Silicafilme im 3-dimensionalen Raum nicht vollständig homogen ausbilden. Allerdings ist zu erkennen, dass der Porenfüllgrad mit steigender C=O-Streckschwingungsintensität zunimmt. So entspricht eine C=O-Streckschwingungsintensität von 0,003 einem Porenfüllgrad von 15 %, 0,005 entspricht

einem Porenfüllgrad von 25 % und bei einer C=O-Streckschwingungsintensität von 0,009 ist ein Porenfüllgrad von 30 % erreicht.

Mit diesem Vergleich ist eine Grundlage geschaffen, um die Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen nach einer UATR-IR-Analyse semiquantitativ zu betrachten. Die Stabilität der mesoporösen Silicafilme gegenüber dem Reaktionsmedium für die Zeit von 60 Minuten ist wichtig in der Betrachtung der experimentellen Bestimmung der Schwellenenergie.

4.3. Polymerisationen von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen unter Bestrahlung bei 532 nm

In diesem Unterkapitel werden Polymerisationen betrachtet und diskutiert, die unter Bestrahlung mit einem 532 nm Laser auf einen Punkt (Durchmesser ca. 1,5 mm) des mesoporösen Silicafilms (Porendurchmesser: 8 – 10 nm, Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**, **Tabelle 3**) durchgeführt werden. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 25** dargestellt.

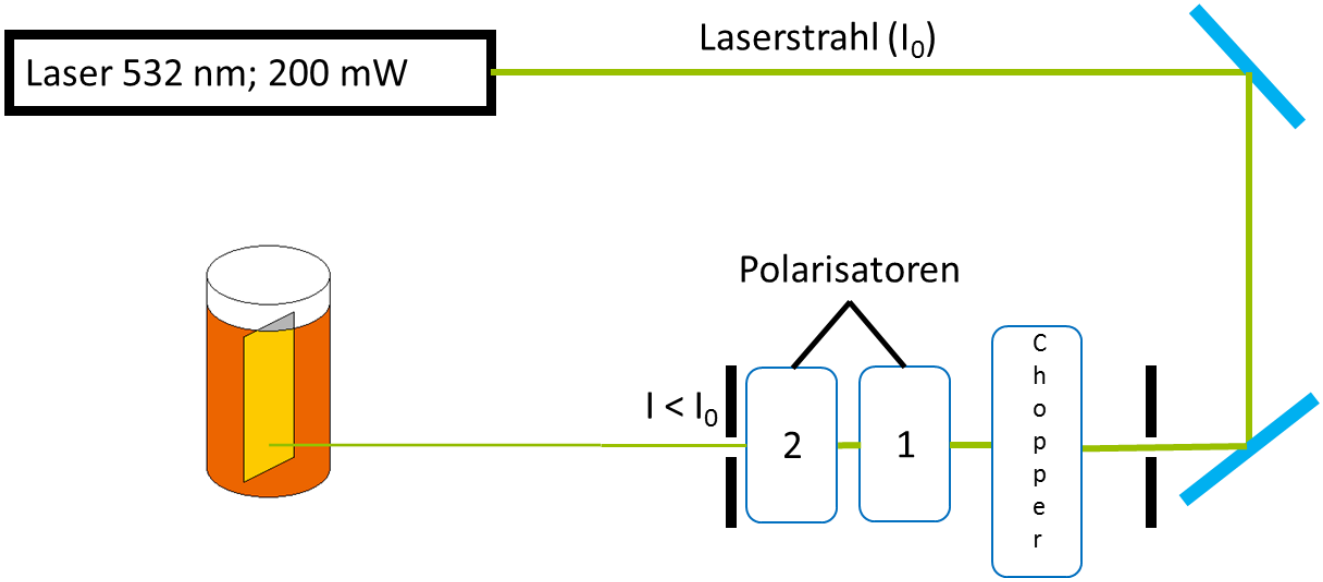


Abbildung 25. Versuchsaufbau der DBF-sensitisierten Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glassubstraten. Der verwendete Laser hat eine Ausgangsleistung I_0 von 200 mW. Der Strahlengang wird über zwei Spiegel und eine Blende durch einen Chopper geleitet. Durch das Passieren von zwei Polarisatoren kann die Leistung des Lichts, das final auf die Probe trifft, gemäß dem Gesetz von Malus eingestellt werden. Das Gesetz von Malus ist in **Teilkapitel 3.4**, (Gleichung 2) beschrieben. Die resultierenden Lichtleistungen werden in **Abbildung 26**, **a** im Zuge der Ergebnisdarstellung der lichtleistungsabhängigen DBF-sensitisierten Polymerisation von DMAEMA bei 532 nm mit dargestellt.

Diese Experimentalreihen dienen der Betrachtung der laserinduzierten Polymerisation, ihrer lokalen Begrenzung und einer folgenden Übertragung auf durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen, bei denen der 532 nm-Laser als Belichtungsquelle ebenfalls zu Einsatz kommt. Es werden drei experimentelle Reihen dargestellt und auf die lokale Begrenzung der PDMAEMA-funktionalisierung hin untersucht. Zuerst wird bei einer festen Zeit von 30 Minuten die Bestrahlung bei zunehmender Laserlichtleistungen untersucht und diskutiert. Für eine genaue Darstellung der Einstellung der Lichtleistung siehe Experimentalteil **Kapitel 7.3.9**. Der dabei im Wesentlichen betrachtete Aspekt ist die Bestimmung einer Schwellenenergie, wie sie auch in Arbeiten von Soppera, et al., für plasmoneninduzierte Polymerisationen mit Metallnanopartikeln bestimmt wurde, um eine Polymerisation durch eingestrahltes Licht auszuschließen und eine gezielte Anregung der Farbstoffmoleküle durch Plasmonen zu erzielen.[27]

In zwei weiteren Reihen werden die Bestrahlungsdauern bei einer festen Laserleistung gesteigert und die Lokalisierbarkeit der PDMAEMA-Funktionalisierung in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bewertet. Die Laserleistung ist dabei einmal knapp oberhalb der ermittelten Schwellenenergie und einmal deutlich oberhalb der Schwellenenergie eingestellt.

Um die lokale Begrenzung der Polymerisation in Abhängigkeit der Zeit und der Lichtleistung zu untersuchen, wurde die Polymerverteilung nach der Polymerisation am laserfokussierten Punkt und in Abständen von 5 mm und 10 mm analysiert (**Abbildung 26**).

Zunächst ist es dazu wichtig die Polymerisation bei einer konstanten Belichtungsdauer und steigenden Lichtleistungen zu betrachten. Dazu wird die C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} gegen den eingestellten Polarisatorwinkel der beiden Polarisatoren zueinander aufgetragen und drei Punkte auf einem Substrat (Der vom Laser fokussierte Punkt, sowie zwei Punkte in einem Abstand von 5 mm bzw. 10 mm zum laserfokussierten Punkt) miteinander verglichen (**Abbildung 26**, **a**). Daraus lassen sich Rückschlüsse über die Schwellenleistung des Lasers bei einer konstanten Belichtungsdauer und der lokalen Begrenzbarkeit der Polymerfunktionalisierung zumindest in der x-y-Ebene treffen. Darauf folgt die Polymerisation von DMAEMA bei fest eingestellten Polarisatoreinstellungen und variierenden Zeiten über 5, 10, 20, 30, 45 und 60 Minuten (**Abbildung 26**, **b** und **c**). Es wird erneut die C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} aufgetragen, diesmal allerdings gegen die jeweilige Bestrahlungszeit. Die zeitabhängigen Polymerisationen bei einem Polarisatorwinkel von 15 ° (0,3 mW) sind in **Abbildung 26**, **b** dargestellt und repräsentieren eine Polymerisation bei einer niedrigen Energie, die bei einer Belichtungszeit von 30 Minuten eine Polymerfunktionalisierung am laserfokussierten Punkt zeigt, jedoch keine Polymerfunktionalisierung in 5 und 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt. Dabei wird überprüft ob die lokal begrenzte Polymerfunktionalisierung auch bei längerer Belichtungsdauer von bis zu 60 Minuten erhalten bleibt und ab welcher Zeit sich signifikant am laserfokussierten Punkt PDMAEMA bildet. Die zweite zeitabhängige Polymerisationsreihe wird bei einer Polarisatoreinstellung von 45 ° (18,4 mW) durchgeführt (**Abbildung 26**, **c**). Bei dieser Lichtleistung ist nach einer Zeit von 30 Minuten zwar eine größere C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} am laserfokussierten Punkt zu erkennen, jedoch ist die daraus zu erkennende Polymerfunktionalisierung nicht auf den laserfokussierten Punkt begrenzt. Es gilt daher zu untersuchen ob eine lokal begrenzte Polymerisation bei dieser Lichtleistung unter Anwendung einer kürzeren Bestrahlungsdauer erreicht werden kann. Ferner soll eine längere Belichtungszeit Aufschluss über eine mögliche größere erreichbare PDMAEMA-Menge am bestrahlten Punkt geben.

Neben den UATR-IR Spektren werden Porenfüllgrade analysiert. Die in diesem Teilkapitel diskutierten abgeschätzten Porenfüllgrade gehen auf einen Vergleich der ermittelten C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} an den jeweiligen Punkten mit den Ergebnissen zum Vergleich Porenfüllgrad aus Ellipsometrie und C=O Bandenintensität des **Teilkapitels 4.2**, insbesondere **Abbildung 24**, **b** zurück.

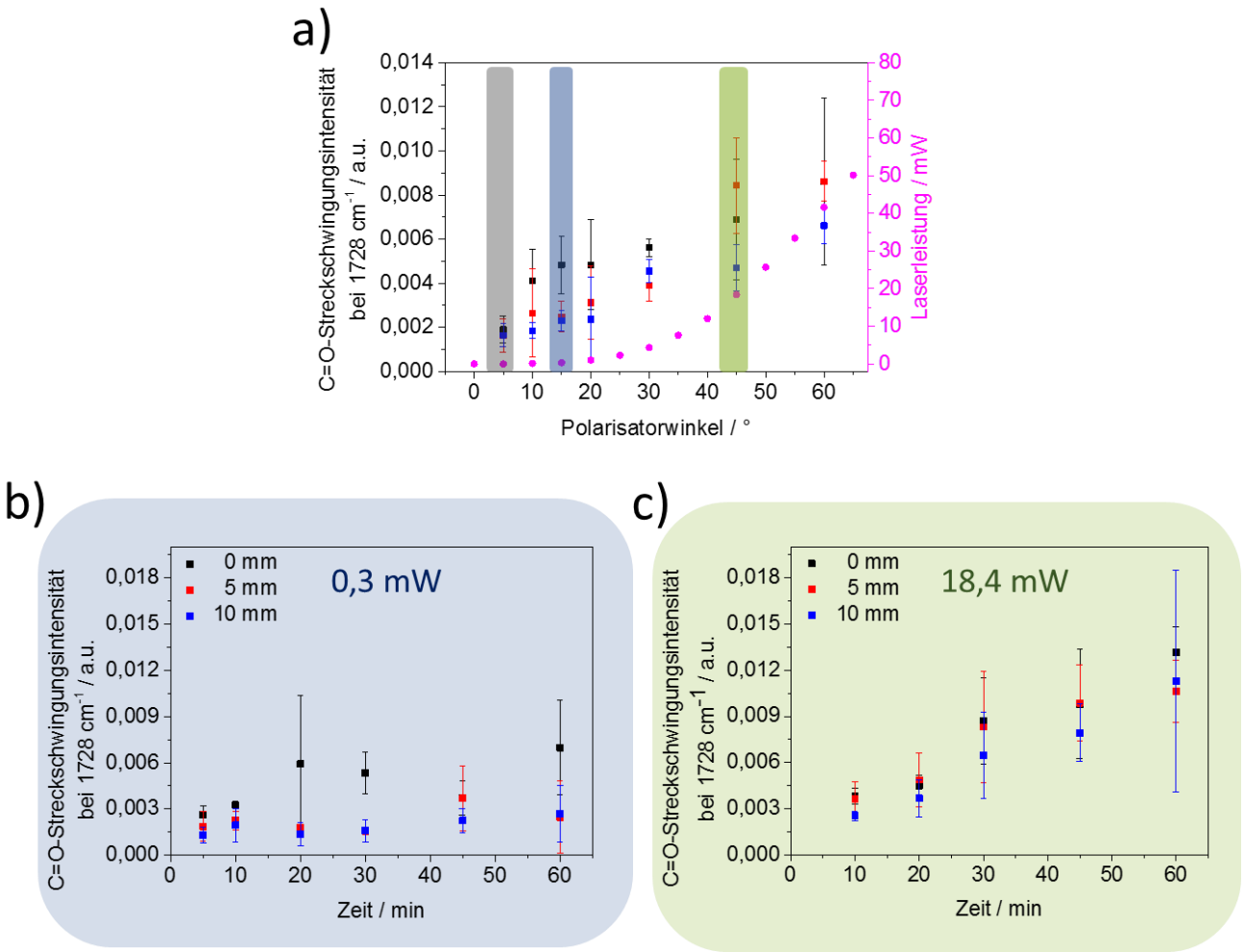


Abbildung 26. a) Abhängigkeit der Polymerisation von DMAEMA, in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glas, von der Laserleistung unter Bestrahlung mit einem 532 nm-Laser, gezeigt durch das Auftragen der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} eines UATR-IR-Spektrums normiert auf die Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} gegen den im Experimentalaufbau eingestellten Polarisatorwinkel bei einer festen Bestrahlungsdauer von 30 Minuten. Der Polarisatorwinkel wird verwendet, um die Laserleistung einzustellen. Die resultierende Laserleistung ist in magentafarbenen Punkten aufgetragen. Die Farben der Punkte zeigen den Abstand zum mit dem Laser bestrahlten Punkt an (Schwarz: 0 mm, Rot: 5 mm, Blau: 10 mm). **b), c)** Zeitabhängigkeit der PDMAEMA-Funktionalisierung dargestellt durch die Auftragung der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} gegen die Bestrahlungszeit. **b)** bei einer geringen Laserleistung (0,3 mW) und **c)** bei einer hohen Laserleistung (18,4 mW). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Zur Bestimmung der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} wurde eine weitere Grundlinienkorrektur zwischen 2000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} durchgeführt, da die Basislinie sich in diesem Bereich auch ohne weitere Banden nicht mehr auf den Wert 0 abnahm. Die C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} wurde durch Subtraktion des Grundlinienwertes bei 1728 cm^{-1} von dem Wert der C=O-Bande bestimmt. Polymerisationen einer Bedingung wurden dabei dreimal in separaten mesoporösen Silicafilmen auf Glasträgern durchgeführt und die

C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} in auf die Si-O-H-Bande bei 915 cm^{-1} normierten UATR-IR Spektren am laserfokussierten Punkt, in 5 mm Abstand und in 10 mm Abstand gemessen. Die C=O-Bandenintensität wurde arithmetisch gemittelt und der experimentelle Fehler aus der Standardabweichung bestimmt. Die in diesem Abschnitt diskutierten C=O-Bandenintensitäten beziehen sich immer auch eine C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-OH-Streckschwingungsintensität bei 915 cm^{-1}.

Aus der leistungsabhängigen Polymerisation von DMAEMA (**Abbildung 26**, **a**) ist ersichtlich, dass die C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-OH-Bande bei 915 cm^{-1} mit zunehmender Lichtleistung und konstanter Belichtungszeit von 30 min zunimmt. Bei einer sehr geringen Energie von >0,1 mW (**Abbildung 26**, **a**, grauer Bereich) liegt nach 30 Minuten Belichtungszeit keine, mittels UATR-IR-Messungen bestimmbare, Polymerfunktionalisierung vor. Es ist also ersichtlich, dass die eingestrahlte Energie zu gering war, als dass eine ausreichende Menge Farbstoffmoleküle angeregt hätte werden können bzw. die dabei, über eine Redoxreaktion zwischen angeregten Farbstoffmolekülen und dem an der Oberfläche gebundenen Coinitiator, gebildete Radikalmenge ausreicht, um nachweisbar PDMAEMA im mesoporösen Silicafilm zu generieren (Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.1**). Bei einer Steigerung der Lichtleistung auf 0,3 mW zeigt sich mit einer C=O-Bandenintensität von 0,005 bei 1728 cm^{-1} eine nachweisbare Polymerfunktionalisierung ausschließlich am laserfokussierten Punkt (Geschätzter Porenfüllgrad 25 %) (**Abbildung 26**, **a**, blauer Bereich). Diese Energie bei einer Belichtungszeit von 30 Minuten reicht also aus, um Polymerfunktionalisierung zu erhalten und nachzuweisen und um diese lokal auf den Laserspot zu begrenzen. Eine weitere Erhöhung der Lichtleistung auf 18,4 mW (**Abbildung 26**, **a**, grüner Bereich) geht mit einer Erhöhung der C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} auf 0,007 (Geschätzter Porenfüllgrad etwa 25-30 %) am laserfokussierten Punkt einher, zeigt aber auch eine Zunahme der C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1} in Abständen von 5 mm (rot) und 10 mm (blau) im gleichen Bereich. Dadurch zeigt sich, dass eine Erhöhung der Lichtleistung bei einer Bestrahlungszeit von 30 Minuten zu einer Zunahme der Polymermenge führt, was allerdings gleichzeitig bei hohen Lichtleistungen und konstanter Belichtungszeit von 30 Minuten mit einem Verlust der lokalen Funktionalisierung einhergeht.

Um nun den Einfluss der Belichtungszeit zu ermitteln, wurden zeitabhängige Polymerisationsreihen bei 0,3 mW (**Abbildung 26**, **b**) und 18,4 mW (**Abbildung 26**, **c**) Lichtleistung durchgeführt. Die Polymerisationsreihen wurden Belichtungszeiten zwischen 10 und 60 Minuten gewählt.

Die Polymerisationsreihe bei einer konstanten Lichtleistung von 0,3 mW zeigt bis zu einer Belichtungszeit von 10 Minuten keine signifikante Zunahme der C=O-Bandenintensität bei 1728 cm^{-1}. Ab einer Belichtungszeit von 20 Minuten zeigt sich eine Zunahme der C=O-Bandenintensität auf 0,006 am laserfokussierten Punkt (Geschätzter Porenfüllgrad 25 %). Gleichzeitig bleibt die C=O-Bandenintensität in 5 mm und 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt auf dem gleichen Grundniveau, wie bei Belichtungszeiten von 5 oder 10 Minuten. Bemerkenswert ist, dass selbst eine Belichtungsdauer von 60 Minuten immer noch zu einer C=O-

Bandenintensität von 0,007 (Geschätzter Porenfüllgrad 25-30 %) am laserfokussierten Punkt führt, während die C=O-Bandenintensität in 5 und 10 mm Abstand auf dem Grundniveau verbleibt.

Die Polymerisationsreihe bei einer konstanten Lichtleistung von 18,4 mW (**Abbildung 26**, **c**) zeigt eine klare lineare Zunahme der C=O-Bandenintensität von einem Grundniveau von 0,003 bei einer Belichtungszeit von 10 Minuten bis hin zu einer C=O-Bandenintensität von 0,014 (Durch Extrapolation wird der Porenfüllgrad auf nahezu 100 % geschätzt) bei einer Belichtungsdauer von 60 Minuten. Diese signifikante Zunahme der C=O-Bandenintensität ist dabei allerdings zu keinem Zeitpunkt nur an dem laserfokussierten Punkt bestimmbar. Zu jedem Zeitpunkt ist die C=O-Bandenintensität an allen 3 Messpunkten auf einem gleichen Niveau.

Eine hohe Lichtleistung geht also bei einer Belichtungsdauer von mindestens 10 – maximal 60 Minuten zu keinem Zeitpunkt mit einer lokalen Funktionalisierung einher (Vergleiche dazu **Abbildung 26**, **c** mit **Abbildung 24**, **b**), während eine geringere Lichtleistung zumindest bis zu einer Belichtungszeit von 60 Minuten mit einer auf den laserfokussierten Punkt begrenzten Polymerfunktionalisierung bei einem maximalen Porenfüllgrad von 25-30 % einhergeht (Vergleiche dazu **Abbildung 26**, **b** mit **Abbildung 24**, **b**).

Konsequenterweise sind die Bedingungen für die plasmoneninduzierten Polymerisationen auf möglichst geringe Lichtleistungen zu beschränken, um das Ziel einer lokalen Funktionalisierung in z-Richtung zu erreichen. Dabei gilt es neben der Schwellenenergie unter direkter Bestrahlung auch der Verstärkung des evaneszenten Feldes Rechnung zu tragen. Folglich ist für eine durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation eine Polarisatoreinstellung zu wählen, bei der unter direkter Bestrahlung kein PDMAEMA gebildet wurde (ca. 5°).

4.4. Auswirkung von lokaler Polymerfunktionalisierung auf die Permselektivität

In diesem Unterkapitel wird untersucht, welchen Einfluss eine geringe Polymermenge an einem 1,5 mm großen Punkt auf die ionische Porenzugänglichkeit von positiv geladenen $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Ionen und negativ geladenen $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Ionen hat. Zu diesem Zweck wird eine Polymerisation mit PDMAEMA in einem coinitiatorfuktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösem Silicafilm (Porendurchmesser: 8 – 10 nm, Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**, **Tabelle 3**) auf einem Indiumzinnoxid-(ITO)-Träger durchgeführt und das permselektive Verhalten mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Polymerisation wird sowohl unter Bedingungen durchgeführt, die eine lokale Funktionalisierung bei geringer Polymermenge zulassen (Lichtleistung 0,5 mW und 30 Minuten Belichtungsdauer) als auch unter Bedingungen, die zu einer maximalen und nichtlokalen PDMAEMA Funktionalisierung in den Poren führen (Lichtleistung 140 mW und 60 Minuten Belichtungsdauer).

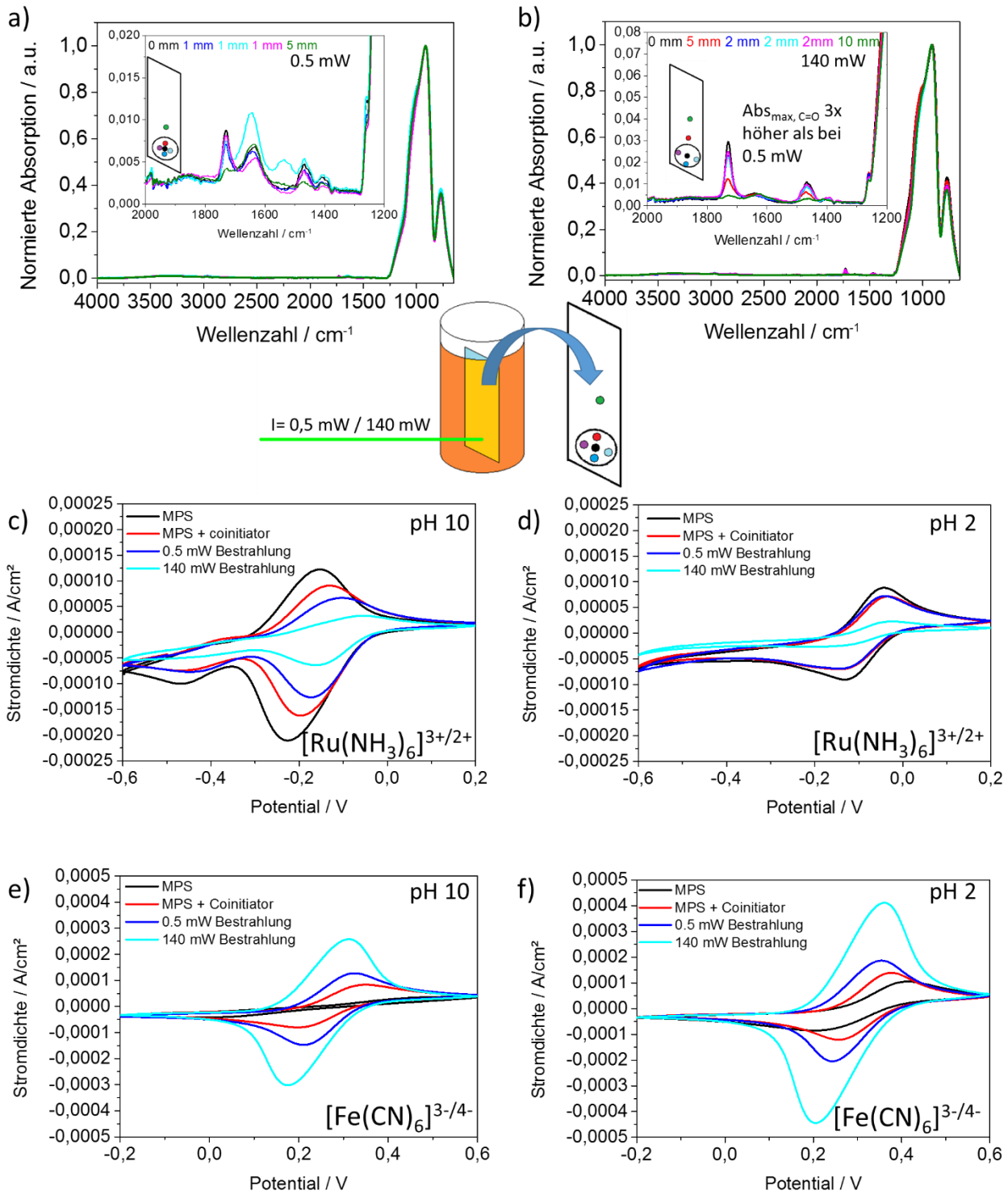


Abbildung 27. a)+ b) UATR-IR-Spektren mesoporöser Silicafilme auf ITO-Trägern nach DBF-sensitisierter PDMAEMA-funktionalisierung. Zur Polymerfuntkioanlisierung wurde ein coinitiatorfunktionalisierter CO_2-plasmabehandelter mesoporöser Silicafilm in einer Natriumhydrogencarbonatlösung (0,1 mol/L) mit DMAEMA (1,4 mol/L) und DBF (1,2 mmol/L) mit einem grünen 532nm-Laser (Laser 2000, 532 nm, 200 mW, 1,5 mm Punktgröße) bestrahlt. **a)** Bestrahlung mit einer Leistung von 0,5 mW für 30 Minuten um eine lokal begrenzte PDMAEMA-Funktionalisierung am laserfokussierten Punkt (schwarz) zu erreichen. Weitere Messpunkte liegen 1 mm tiefer (blau), 1 mm weiter rechts (cyanblau), 1 mm weiter links (magenta) und 5 mm über dem

laserfokussierten Punkt (olivgrün). **b)** Bestrahlung mit einer Leistung von 140 mW für 60 Minuten um eine maximale und nicht lokal begrenzte PDMAEMA-Funktionalisierung am laserfokussierten Punkt (schwarz) zu erreichen. Weitere Messpunkte liegen 5 mm höher (rot) 2 mm tiefer (blau), 2 mm weiter rechts (cyanblau), 2 mm weiter links (magenta) und 10 mm über dem laserfokussierten Punkt (olivgrün). **c)-f)** Cyclovoltammogramme eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm (schwarz), eines coinitiatorfunktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilms (rot), eines mesoporösen Silicafilms nach einer Polymerisation von DMAEMA bei einer Lichtleistung von 0,5 mW für 60 Minuten (blau) und eines mesoporösen Silicafilms nach einer Polymerisation von DMAEMA bei einer Lichtleistung von 140 mW für 60 Minuten (cyanblau), aufgenommen bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0,2 V/s. **c)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei einem pH-Wert von 10, **d)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei einem pH-Wert von 2, **e)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei einem pH-Wert von 10, **f)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei einem pH-Wert von 2. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Aus den UATR-IR-Spektren ist ersichtlich, dass eine Bestrahlung mit 140 mW zu einer 3 mal höheren maximalen C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} am laserfokussierten Punkt führt als eine Bestrahlung mit 0,5 mW (**Abbildung 27**, **a** und **b**). Die Polymerfunktionalisierung mit einer Lichtleistung von 0,5 mW führte zu einer Porenfüllung am laserfokussierten Punkt von ungefähr 30 vol-%. Im Falle der Bestrahlung bei mit 140 mW für 60 Minuten ist ein Gradient des Porenfüllgrades erkennbar von nahezu vollfunktionalisierten Poren im laserfokussierten Punkt bis zu 30 vol-% in 5 mm Abstand und etwa 10 vol-% in einem Abstand von 10 mm zum laserfokussierten Punkt. Diese Ergebnisse korrelieren gut unter Betrachtung der Lichtleistungs- und Zeitabhängigkeit der Polymerisationen mit den Erkenntnissen aus **Unterkapitel 4.3**.

Die ionische Permselektivität wurde auf einer Oberfläche von 0,21 cm^2 mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Die geladenen Testmoleküle werden an einer ITO-Elektrode detektiert, wenn es den Testmolekülen möglich ist die übergelagerten Mesoporen zu durchdringen. Der unmodifizierte Film (**Abbildung 27**, **c**-**f**, schwarz) zeigt die erwartete Zugänglichkeit bei einem sauren pH-Wert von 2 (**Abbildung 27**, **d**, schwarz) und eine erwartete Aufkonzentration der positiv geladenen $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Testmoleküle bei einem basischen pH-Wert von 10, welche sich durch einen hohen Spitzenstrom und eine Verbreiterung des Signals zeigt (**Abbildung 27**, **c**, schwarz) auszeichnet. Die Aufkonzentration wird durch eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen der negativ geladenen Porenwand und den positiv geladenen Testmolekülen hervorgerufen. Konsequenterweise werden aber auch negativ geladene $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmoleküle bei einem basischen pH-Wert von 10, aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der negativ geladenen Testmoleküle von der negativ geladenen Porenwand, vollständig aus den Poren ausgeschlossen (**Abbildung 27**, **e**, schwarz), während eine „normale“ Zugänglichkeit bei einem sauren pH-Wert von 2 vorliegt (**Abbildung 27**, **f**, schwarz).

Die Zugänglichkeit der Testmoleküle ändert sich durch das Einbringen von positiven Ladungsträgern, wie dem verwendeten Coinitiator und PDMAEMA. Durch diese Modifikation der Oberfläche wird zunächst, durch die Funktionalisierung mit dem Coinitiator, eine teilweise Abschirmung der negativ geladenen Porenwand erreicht. Das zeigt sich vor allem durch die leicht erhöhte Zugänglichkeit der negativ geladenen $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmoleküle bei einem pH-Wert von 10 (**Abbildung 27**, **e**, rot) und die reduzierte Zugänglichkeit der positiv geladenen $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Testmoleküle bei einem pH-Wert von 10 (**Abbildung 27**, **c**, rot) und bei einem pH-Wert von 2 (**Abbildung 27**, **d**, rot). Zur Erklärung der Zugänglichkeit der Testmoleküle bei pH-Werten von 2 und 10 siehe auch **Teilkapitel 3.5**, in dem die Methode der Cyclovoltammetriemessungen näher erläutert wird.

Die Funktionalisierung mit PDMAEMA bringt weitere in Abhängigkeit des pH-Werts positive Ladungsträger in die Pore ein, was die oben beschriebenen Effekte der Abschirmung von der negativ geladenen Porenwand und von elektrostatischen Wechselwirkungen mit positiven Ladungsträgern weiter verstärkt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen der $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Testmoleküle mit der negativ geladenen Porenwand nehmen mit zunehmender PDMAEMA-Menge bei einem pH-Wert von 10 ab, was sich in einem stetig reduzierten I_p-Wert zeigt (Vergleiche **Abbildung 27**, **c**, rot, blau und cyanblau). Bei einem sauren pH-Wert von 2 werden die $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Testmoleküle sogar mit Zunahme von positiven Ladungsträgern an der Porenwand durch PDMAEMA-Funktionalisierung nahezu vollständig ausgeschlossen (Vergleiche **Abbildung 27**, **d**, rot, blau und cyanblau). Ein entgegengesetzter Effekt ist bei den Messungen mit negativ geladenen $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmolekülen erkennbar. Hier führt die stärkere Abschirmung der negativ geladenen Porenwand bei einem basischen pH-Wert von 10 offenbar zu einer besseren Zugänglichkeit der negativ geladenen Testmoleküle, welches sich in einem zunehmenden I_p-Wert zeigt (Vergleiche **Abbildung 27**, **e**, rot, blau und cyanblau), während bei einem sauren pH-Wert von 2 sogar eine weitere Zunahme der $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmolekülkonzentration in den Poren mit zunehmender PDMAEMA-Menge beobachtet werden kann (Vergleiche **Abbildung 27**, **f**, rot, blau und cyanblau). Ersichtlich wird die Zunahme der $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmolekülkonzentration durch den Vergleich der maximal erreichten I_p-Werte bei einem pH-Wert von 2 mit einer hohen Dichte positiver Ladungsträger entlang der Porenwand und einem pH-Wert von 10, bei dem die Dichte der positiven Ladungsträger entlang der Porenwand deutlich geringer ausfällt (Vergleiche hierzu **Abbildung 27**, **e**, cyanblau mit **Abbildung 27 f**, cyanblau). Diese Zunahme der $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Testmolekülkonzentration ist genau wie die Zunahme der $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Testmolekülkonzentration in unmodifizierten Poren bei einem pH-Wert von 10 auf eine starke elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen. Nur mit dem Unterschied, dass in diesem Fall negativ geladene Testmoleküle mit einer positiv geladenen Porenwand wechselwirken.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die PDMAEMA-Menge durch die experimentelle Anpassung der Lichtleistung und der Bestrahlungszeit bei der farbstoffsensitisierten Polymerisation basierend auf 4´,5´-Dibromofluorescein und einer 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyltriethoxysilan-funktionalisierten Porenoberfläche lokal und graduell vom laserfokussierten Punkt variierend eingestellt werden kann. Dies

übersetzt sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung auch in die variierende Permselektivität der mesoporösen Schicht.

Es gilt nun die experimentellen Bedingungen auf die durch Plasmonen induzierte Polymerisation zu übertragen.

4.5. Durch Plasmonen induzierte Polymerisationen von DMAEMA am Reflektivitätsminimum des Plasmons und am Plasmonbeginn

Der nächste Schritt ist nun die Übertragung der Polymerisation unter direkter Lichtbestrahlung auf die durch Plasmonen induzierte Polymerisation. Die durch Plasmonen induzierte Polymerisation muss dabei von einer flachen Metallschicht ausgehen. Um mit einem 532 nm-Laser Oberflächenplasmonen, an den Dielektrika Luft und Wasser erzeugen zu können, muss Silber als Metallschicht zur Erzeugung des Oberflächenplasmons verwendet werden. Die Ergebnisse, die in **Abbildung 28** dargestellt werden, wurden bei einer Polymerisation am Reflektivitätsminimum erreicht. Die Begriffe „Reflektivitätsminimum“ und „Plasmonbeginn“ sind im **Teilkapitel 3.3** in Verbindung mit **Abbildung 12** näher definiert.

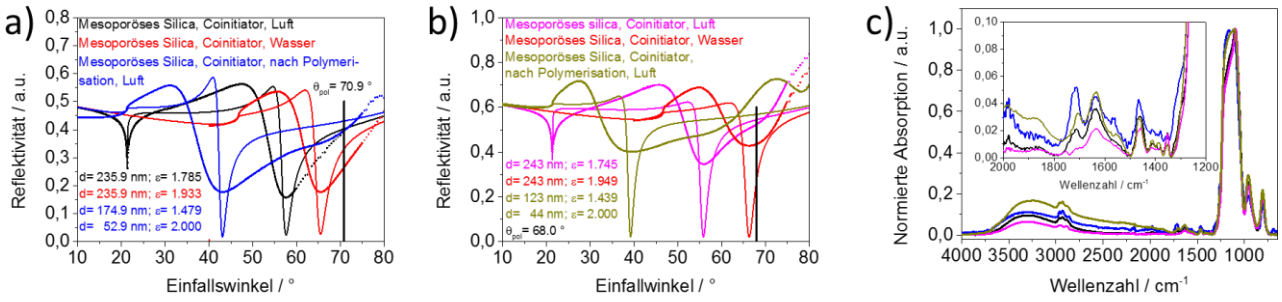


Abbildung 28. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Reflektivitätsminimum. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und magenta) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren derselben Stelle in Luft aufgenommen (blau und dunkelgelb). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **c)** UATR-IR Spektren der coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme auf Silber vor der Polymerisation (schwarz und magenta) und nach der Polymerisation am Beginn der Plasmonausbildung mit einem grünen Laser (532 nm; <0,1 mW blau; 0,018 mW dunkelgelb; eingekoppelte Lichtleistung: 61 % blau, 38 % dunkelgelb). Die Bestrahlungszeit wurde auf 30 Minuten begrenzt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Für die plasmoneninduzierte Polymerisation wurden mesoporöse Silicafilme (Porendurchmesser: 8 – 10 nm, Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**, **Tabelle 3**) auf mit Silber beschichtetes LASF9N-Glas aufgebracht und nach einer sauren Extraktion des Pluronic® F127-Templats mit dem Coinitiator (3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan) funktionalisiert. Da die Polymerisation durch Plasmonen nicht durch direkte Lichtbestrahlung initiiert wird (Siehe dazu **Teilkapitel 3.3**, insbesondere **Abbildung 9** und **Abbildung 14**) und die verwendeten mesoporösen Filme dicker als die Reichweite des evaneszenten Feldes der Oberflächenplasmonen sind, werden

die mesoporösen Silicafilme nach der Coinitiatorfunktionalisierung nicht CO_2-Plasma behandelt, um die Funktionen auf der äußeren planaren Oberfläche zu zerstören. Eine lokal begrenzte Funktionalisierung sollte ohne diese Maßnahme umsetzbar sein. Die Energie des Lasers wurde in zwei unabhängigen Experimenten auf <0,1 mW und auf 0,018 mW eingestellt. Also jeweils einer Energie, die unterhalb der, in der direkten Bestrahlung der Filme bestimmten, Schwellenenergie liegt (Vergleiche dazu **Abbildung 26**, **a**). Dadurch und durch die Konfiguration des Aufbaus sollte gesichert sein, dass eine Polymerisation nur durch feldverstärkte Oberflächenplasmonen und nicht durch das Licht des 532-nm-Lasers initiiert wird. Die Polymerisation wird durch Oberflächenresonanzspektroskopie (Gemessen in der Kretschmann-Konfiguration) und durch UATR-IR Spektroskopie charakterisiert. Die jeweiligen Spektren vor der Polymerisation wurden in Luft (**Abbildung 28**, schwarz und magenta) und in Wasser gemessen (**Abbildung 28**, rot). Die Spektren nach der Polymerisation wurden in Luft aufgenommen (**Abbildung 28**, blau und dunkelgelb).

Die Polymerisation wird durch die Bestrahlung am Reflektivitätsminimum des Plasmons bei einer Einkopplung der Lichtleistung von 61 %, bei einem Winkel von 70,9 ° (**Abbildung 28**, **a**) und 38 %, bei einem Winkel von 68,0 ° (**Abbildung 28**, **b**), erfolgreich initiiert. Die Bestimmung der eingekoppelten Lichtleistung ist im **Methodenkapitel 3.3**, insbesondere **Abbildung 12**, wiedergegeben. Eine Polymerbildung wird durch die UATR-IR-Spektren vor und nach der Polymerisation gezeigt, die einen deutlichen Anstieg der C=O-Streckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} auf bis zu 0,05 relativ zur höchsten gemessenen Bande, die entweder der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung der Si-O-Si-Ketten bei 1100 cm^{-1} oder der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung der cyclischen Si-O-Si-Verbindungen bei 1200 cm^{-1} zugeordnet ist (Vergleiche dazu **Abbildung 28**, schwarz mit blau und magenta mit dunkelgelb), bewirkt.

Die SPR-Spektren, die vor der Polymerisation in Luft aufgenommen wurden, weisen ein Reflektivitätsminimum (Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons) bei 57,6 ° (**Abbildung 28**, **a**, schwarz) und 56,2 ° (**Abbildung 28**, **b**, magenta) auf. Die einsetzende Wellenleitermode nach dem kritischen Winkel erlaubt es in beiden Fällen die Schichtdicke auf 230-245 nm und die Dielektrizitätskonstante ε des coinitiatorfunktionalisierten Films auf 1,7-1,8 zu bestimmen. Dies entspricht einem Brechungsindex n von 1,30-1,34. Nach der Polymerisation ist unter der Annahme einer unveränderlichen Schichtdicke eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante zu erwarten, welche sich in einer Verschiebung des Reflektivitätsminimums zu einem größeren Winkel zeigen würde. Die Spektren nach der Polymerisation lassen jedoch eine Verschiebung des Reflektivitätsminimums zu kleineren Winkeln erkennen (Vergleiche **Abbildung 28**, **a**, blau und **Abbildung 28**, **b**, dunkelgelb). Daraus lassen sich durch das iterative Anpassungsverfahren zwei mögliche Anpassungen ableiten. Es ist möglich bei einer angenommen konstanten Schichtdicke eine geringere Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms zu berechnen. Das lässt sich allerdings nur durch ein Auflösen des mesoporösen Silicafilms unter Vergrößerung der Poren und nicht erfolgter Polymerisation erklären. Da die UATR-IR-Spektren nach der Polymerisation, wie oben bereits erklärt, eine klare Zunahme der C=O-Streckschwingungsbandenintensität bei 1728 cm^{-1} aufweisen, ist diese Anpassungsrechnung nicht logisch erklärbar. Deutlich logischer ist in diesem Falle die Annahme einer Abnahme

der Schichtdicke von 230 - 245 nm auf 40 - 55 nm, bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Dielektrizitätskonstante auf 2,0, was einem Brechungsindex von 1,4 entsprechen würde.

Bekräftigt wird diese Betrachtung durch Elektronenmikroskopieaufnahmen des Querschnitts von mesoporösen Silicafilmen vor und nach der Polymerisation am Plasmonbeginn (**Abbildung 29**, **d** und **e**), die eine deutliche Abnahme der Schichtdicke unter den Polymerisationsbedingungen von 200 nm auf 30 nm zeigen. Zur besseren Visualisierung der Bruchkante wurden die mesoporösen Silicafilme zuvor auf Siliciumträger übertragen (Siehe dazu **Teilkapitel 7.3.17**). Diese Methode wurde in unserer Arbeitsgruppe in Analogie zur Literatur[134] erstmals von Mathias Stanzel erfolgreich mit mesoporösen Silicafilmen auf ITO-Tägermaterialien durchgeführt.

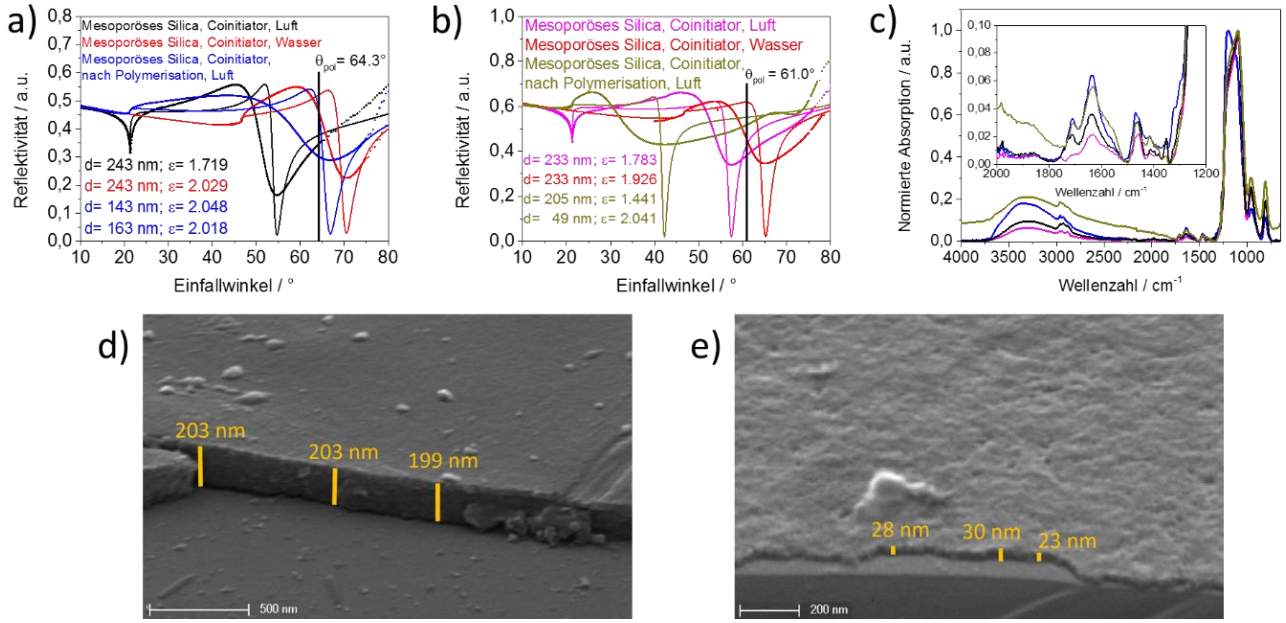


Abbildung 29. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Plasmonbeginn. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und magenta) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren derselben Stelle in Luft aufgenommen (blau und dunkelgelb). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **c)** UATR-IR Spektren der coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme auf Silber vor der Polymerisation (schwarz und magenta) und nach der Polymerisation am Beginn der Plasmonausbildung mit einem grünen Laser (532 nm; <0,1 mW blau; 0,018 mW dunkelgelb; eingekoppelte Lichtleistung: 2 % blau, 8 % dunkelgelb). Die Bestrahlungszeit wurde auf 30 Minuten begrenzt. **d), e)** Elektronenmikroskopie-Aufnahmen des Querschnitts eines coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms **d)** vor der Polymerisation und **e)** nach der Polymerisation am Plasmonbeginn für 30 Minuten. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

In einem weiteren Versuch wird die Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten Filmen bei einer geringeren eingekoppelten Lichtleistung von 2 %, bei einem Winkel von 64,3 ° (**Abbildung 29**, **a**) und 8 %, bei einem Winkel von 61,0 ° (**Abbildung 29**, **b**), untersucht. Dabei ist die Vorgehensweise identisch zu den Polymerisationen am Reflektivitätsminimum des Plasmons.

Die Schichtdicke der mesoporösen Silicaschicht kann auf 230 - 245 nm bei einer Dielektrizitätskonstante von 1,7-1,8 vor der Polymerisation durch ein iteratives Anpassungsverfahren bestimmt werden (**Abbildung 29**, **a** und **b**, schwarz und magenta). Das Reflektivitätsminimum des Plasmons nach der Polymerisation ist in einem Fall von

54,8 ° zu einem erwartet höheren Winkel von 67,1 ° verschoben (**Abbildung 29**, **a**). Dadurch ist es möglich im Zuge des iterativen Anpassungsverfahrens des Spektrums nach der Polymerisation (**Abbildung 29**, **a**, blau) bei einem geringen Schichtdickenverlust auf 140-160 nm eine Dielektrizitätskonstante von 2,0 zu bestimmen, was einem Brechungsindex von 1,4 entspricht, legt man die Effektiv-Medium-Theorie zugrunde.[69, 125-127] Bei einem geschätzten Brechungsindex von 1,49 von Polymethylmethacrylat (PMMA),[135] einem Polymer, das PDMAEMA strukturell sehr ähnlich ist und einem Brechungsindex von 1,3 des mesoporösen Films vor der Polymerisation deutet ein Brechungsindex von 1,4 etwa zur Hälfte gefüllte Poren an.

Das zweite Polymerisationsexperiment am Plasmonbeginn wurde nicht im Resonanzwinkel des Plasmons, also bei maximaler Einkopplung des eingestrahlten Lichts, sondern bei einer zu 2 % (**Abbildung 29**, **a**) oder zu 8 % (**Abbildung 29**, **b**) kleineren Reflektivität als der erreichten maximalen Reflektivität durchgeführt. Ein Ansatz zeigt die bereits zuvor beobachtete negative Verschiebung des Reflektivitätsminimums nach der Polymerisation wie die Polymerisationsexperimente am Reflektivitätsminimum von 57,5 ° auf 42,3 ° (**Abbildung 29**, **b**). Wie bereits beschrieben ist eine Abnahme der Schichtdicke auf 49 nm bei gleichzeitiger Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der mesoporösen Silicaschicht auf 2,0 die Anpassungsmöglichkeit, die am besten mit der jeweils klaren Zunahme der C=O-Streckschwingungsbandenintensität bei 1728 cm^{-1} (Vergleiche **Abbildung 29**, **c**, magenta und dunkelgelb) und den elektronenmikroskopischen Querschnittaufnahmen (Vergleiche **Abbildung 29**, **d** und **e**) vereinbar ist.

Das bedeutet, dass die initial eingebrachte Lichtleistung ausreicht um ein evaneszentes Feld zu erzeugen. Dieses evaneszente Feld am Reflektivitätsminimum des Plasmons weist eine ausreichende Verstärkung auf um die Polymerisation durch Anregung der DBF-Moleküle zu initiieren und die Schwellenenergie zu überschreiten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die durch Oberflächenplasmonen induzierte farbstoffsensitisierte Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen auf planaren Silberoberflächen sowohl im Reflektivitätsminimum bei einer großen eingekoppelten Lichtleistung als auch bei einer geringeren eingekoppelten Lichtleistung am Beginn des Plasmons funktioniert. Dies ist auf eine besonders intensive Verstärkung der Lichtleistung im evaneszenten Feld zurückzuführen.[113]

4.6. Versuch der durch Plasmonen induzierten Polymerisation bei neutralerem pH-Wert zur Vermeidung der Schichtdickenreduzierung des mesoporösen Silicafilms

Die durch Oberflächenplasmonen induzierte, farbstoffsensitisierte Polymerisation von DMAEMA geht mit einer Reduzierung der Filmdicke des mesoporösen Silicafilms (Porendurchmesser: 8 – 10 nm, Siehe dazu auch **Teilkapitel 3.4**, **Tabelle 3**) einher. Dies kann an einem leicht basischen pH-Wert von 9 der verwendeten Polymerisationslösung begründet liegen. Folglich wird die Polymerisation bei neutraleren pH-Werten untersucht, mit dem Ziel eine Schichtdickenreduzierung des mesoporösen Silicafilms möglichst zu vermeiden. Dazu wird die verwendete Polymerisationslösung vor der Polymerisation mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 8 oder 7 eingestellt und die Polymerisation unter den Bedingungen der maximalen Lichteinkopplung am Plasmonminimum durchgeführt.

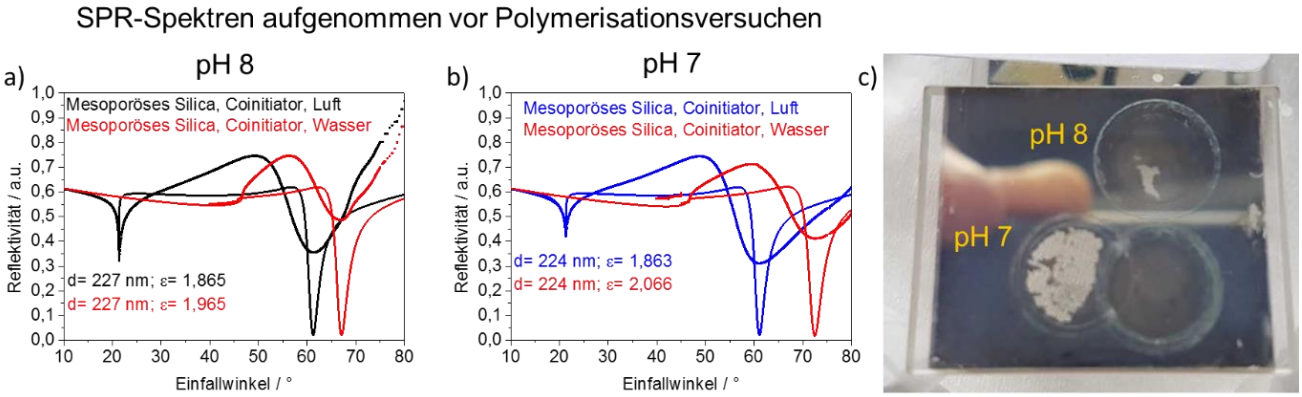


Abbildung 30. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Reflektivitätsminimum. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und blau) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. **c)** Fotoaufnahme des Silberfilms auf LASF9N-Glas, der für die Polymerisationsversuche bei pH-Werten von 8 und 7 verwendet wurde. Nach den Polymerisationsversuchen wurde die Messzelle ausgebaut um die Oberfläche für die Messung an Luft nach der Polymerisation zu wiederholen. Eine weitere Messung war jedoch nicht mehr möglich, da sich der Silberfilm unter den gewählten Bedingungen aufgelöst hat.

Die SPR-Spektren vor den Polymerisationsversuchen bei pH-Werten von 8 (**Abbildung 30**, **a**) und 7 (**Abbildung 30**, **b**), die an Luft aufgenommen wurden, zeigen eine leicht höhere Dielektrizitätskonstante, verglichen mit den Dielektrizitätskonstanten, die bei den zuvor diskutierten Versuchen bestimmt wurden (Vergleiche hierzu mit **Abbildung 28**, **a**, schwarz, **Abbildung 28**, **b**, magenta, **Abbildung 29**, **a**, schwarz und **Abbildung 29**, **b**, magenta). Dies kann in der leicht höheren Luftfeuchtigkeit von 39-40 % an den jeweiligen Messtagen und einer daraus resultierenden leichten Wassereinlagerung im coinitiatorfunktionalisierten Film begründet sein.

Nach den Polymerisationsversuchen ist eine weitere Analyse der Oberfläche mittels SPR-Spektroskopie nicht mehr möglich, da sich der Silberfilm unter den Reaktionsbedingungen auflöst (**Abbildung 30**, **c**).

Dadurch ist ersichtlich, dass die ursprünglich gewählten Polymerisationsbedingungen zwar mit einer Schichtdickenreduzierung des mesoporösen Silicafilms verbunden sind. Gleichzeitig aber für den Erhalt der, für die durch Oberflächenplasmonen induzierten farbstoffsensitisierten Polymerisation wichtigen, Silberschicht weniger schädlich zu sein scheinen. Nach diesen Ergebnissen wurde der Ansatz des Neutralisierens der Polymerisationslösung nicht weiter verfolgt.

4.7. Zusammenfassung

Die farbstoffsensitisierte Polymerisation mit DBF bei einer Wellenlänge von 532 nm kann sehr gezielt zur Polymerfunktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen in der x-y-Ebene des 3-dimensionalen Raums genutzt werden. Die Polymermenge, die durch die Korrelation von Porenfüllgrad und der C=O-Bandenschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} verdeutlicht wird, wird dabei erheblich von der Leistung des eingestrahlten Lichts und der Bestrahlungszeit beeinflusst.

Der Vergleich einer millimeterskalig lokalen Funktionalisierung mit einer nicht lokal begrenzten Polymerfunktionalisierung mit PDMAEMA zeigt den Einfluss der Polymermenge auf die pH-anhängige Zugänglichkeit des mesoporösen Films gegenüber positiv geladenen $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$-Ionen und negativ geladenen $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$-Ionen.

Die nahfeldinduzierte Polymerisation auf flachen Silberfilmen bei 532 nm in Kretschmann-Konfiguration führt bereits bei einer sehr niedrigen Lichtleistung von 0,018 mW zu PDMAEMA-Funktionalisierung nach einer Bestrahlungsdauer von 30 Minuten. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die geringe Absorption von DBF bei der verwendeten Laserwellenlänge von 532 nm und die gleichzeitige geringe Einkopplung von geradem 8 % der Lichtleistung, die durch einen Polymerisationswinkel nahe am Beginn des Plasmons eingestellt wurde. Dadurch zeigt sich sehr deutlich, dass die Verstärkung des evaneszenten Felds des Oberflächenplasmons einen erheblichen Einfluss auf die Anregung des Farbstoffs und damit auf die Initiierung der Polymerisationsreaktion im mesoporösen Silicafilm hat.

Die Polymerisation geht unter den gewählten Bedingungen mit einer basischen Polymerisationslösung mit einer Reduzierung der Schichtdicke des mesoporösen Silicafilms einher. Dies kann von Vorteil sein, wenn das Ziel verfolgt wird sehr dünne polymerfunktionalisierte mesoporöse Silicaschichten in einem Prozessschritt zu erzeugen.

Die Erzeugung von in mesoporösen Silicafilmen mit in z-Richtung lokal aufgelöster Polymerfunktionalisierung erfordert jedoch eine weitere Optimierung im Hinblick auf die Filmstabilität. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von Inifertern eine interessante Möglichkeit, wenn von einer größeren Filmstabilität in organischen und nichtbasischen Lösemitteln ausgegangen wird. Die iniferterinitiierte Polymerisation wird im nächsten Kapitel dieser Dissertation diskutiert.

5. Ergebnisse und Diskussionen - Durch Iniferter initiierte Polymerisation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durch Iniferter initiierten Polymerisation vorgestellt und diskutiert. Es gilt die in der Einleitung eingeführte, durch sichtbares Licht induzierte, mit Inifertern initiierte Polymerisation auf die Anwendung in mesoporösen Silicafilmen zu übertragen. Zu näheren Erläuterungen der Polymerisationsmethode sei an dieser Stelle auf das **Methodenkapitel 3.2** verwiesen, das auch eine Gegenüberstellung bereits literaturbekannter, im sichtbaren Wellenlängenbereich initiierender Iniferter, enthält.

Es werden zunächst in Frage kommende Iniferter vorgestellt und die Auswahl anhand der UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften begründet. In der Folge werden die Polymerisationen auf die Oberflächenfunktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht übertragen. Am Ende dieses Kapitels wird ein Ausblick auf die Polymerisationsinitiierung mittels Oberflächenplasmonen gegeben.

Teile dieses Kapitels sind bereits in John, D.; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A., Surface Plasmons and Visible Light Iniferter Initiated Polymerization for Nanolocal Functionalization of Mesoporous Separation Layers. Adv. Funct. Mater. 2021, 31 (20), 2009732 veröffentlicht.[110]

5.1. Auswahl der Iniferter

Wie schon bei der Auswahl des Farbstoffs, die in **Kapitel 4.1** diskutiert wurde, ist es notwendig einen Iniferter auszuwählen, der bei der Wellenlänge des für Oberflächenplasmonenspektroskopie verwendeten Lasers (473 nm) eine gute Absorption aufweist um auf eine plasmoneninduzierte Polymerisation übertragen werden zu können. Optimalerweise sollte der verwendete Iniferter an die Silicaoberfläche anbindbar sein.

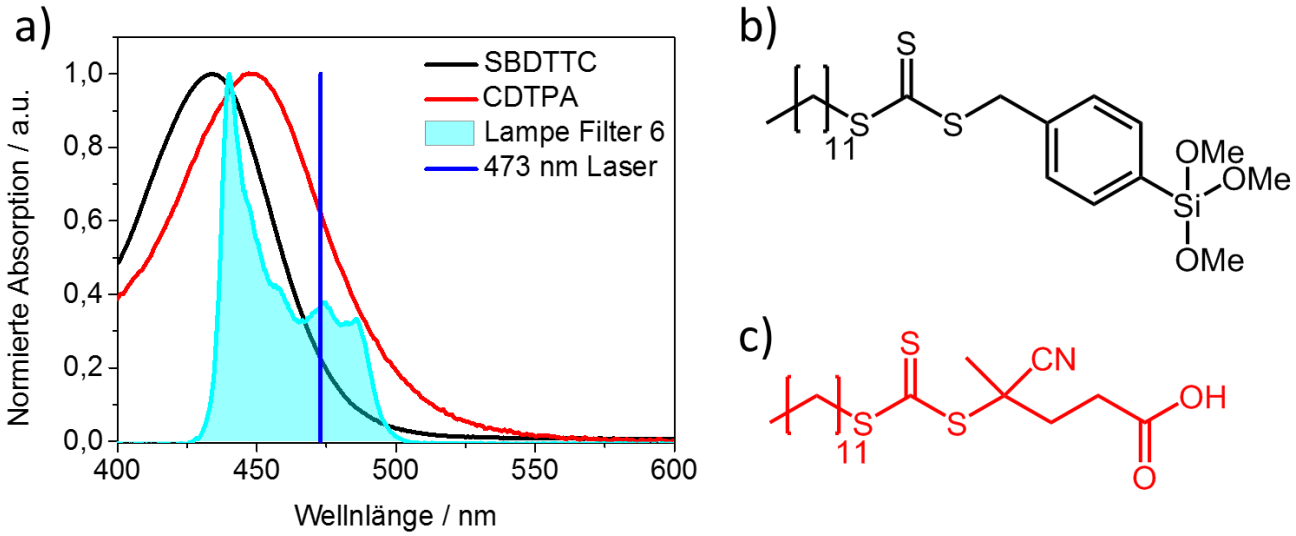


Abbildung 31. a) Normierte Vis-Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich der verwendeten Iniferter SBDTTC aufgenommen in DMSO (schwarz) und CDTPA aufgenommen in Ethanol (rot) mit dem Emissionsspektrum der verwendeten Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Filter 7, 460 nm - 540 nm) (cyan) und der Emissionswellenlänge des 473 nm Lasers, **b)** Molekülstruktur von S-p-trimethoxysilylbenzyl-S´-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) und **c)** Molekülstruktur von 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Es gibt einige Iniferter, die in der Literatur bis dato bekannt sind und Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren.[53, 55, 72, 104-105] Allerdings weist keiner dieser Iniferter einen Silananker auf, der eine Anbindung an eine Silicaoberfläche erlaubt (Siehe dazu auch die **Teilkapitel 1.2 und 3.2**). Im ersten Schritt ist es notwendig einen Iniferter zu synthetisieren, der in seiner Grundstruktur einem bekannten Iniferter gleicht und zudem über eine Silanendfunktionalität verfügt, um die bei sichtbarem Licht durch Iniferter initiierte Polymerisation einem Grafting-from-Ansatz zugänglich zu machen. Zu diesem Zweck wurde die Synthese von *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) durchgeführt. SBDTTC basiert auf einem Iniferter wie er zuvor in Arbeiten von Qiao gezeigt wurde (Für detaillierte Informationen zum Syntheseweg sei hier auf den Experimentalteil verwiesen **Kapitel 7.3.10**).[55, 72] SBDTTC weist im sichtbaren Wellenlängenbereich ein Absorptionsmaximum von 434 nm auf (**Abbildung 31**, schwarz). Im Wellenlängenbereich von 430 bis 500 nm, welcher von der verwendeten Lichtquelle abgedeckt wird, sollte also eine ausreichende Absorption gegeben

sein (**Abbildung 31**, schwarz und cyanblau). Bei 473 nm ist die Absorption auf 0,2 relativ zum Absorptionsmaximum von 1 bei 434 nm reduziert (**Abbildung 31**, schwarz und blau). Eine Polymerisation bei 473 nm ist damit in Analogie zu den Ergebnissen der farbstoffsensitisierten Polymerisation wahrscheinlich umsetzbar.

CDTPA, welches aus den Arbeiten der Arbeitsgruppe von C. Boyer bekannt ist (Siehe dazu die **Teilkapitel 1.2 und 3.2**),[53, 136] weist im sichtbaren Wellenlängenbereich ein Absorptionsmaximum von 448 nm auf (**Abbildung 31**, rot). Die Absorption im Bereich von 430 bis 500 nm ist ebenfalls ausreichend, um eine Polymerisation zu initiieren (Vergleiche **Abbildung 31**, rot und cyanblau). Zudem ist die Absorption bei 473 nm mit 0,6 relativ zum Absorptionsmaximum dreimal größer als die Absorption von SBDTTC bei 473 nm (**Abbildung 31**, rot und blau). CDTPA lässt sich allerdings nicht kovalent an eine Silicaoberfläche binden und die Versuche eine Silanankergruppe anzubringen verliefen nicht erfolgreich. Um dennoch in einer Polymerisation PDMAEMA kovalent an die Silicaoberfläche zu binden, wird ein *grafting-through* Ansatz gewählt. Dabei wird die Silicaoberfläche mit Allyltriethoxysilan funktionalisiert, welches selbst eine C=C-Doppelbindung aufweist, die dazu in der Lage ist in eine Polymerisationsreaktion mit eingebunden zu werden. Die Ergebnisse eines in x-y-Richtung millimeterskalig aufgelösten Ansatzes werden in **Teilkapitel 5.7** diskutiert.

Zunächst wird der Ansatz unter Verwendung von SBDTTC, das in einem *grafting-from*-Ansatz eingesetzt wird, in den **Teilkapiteln 5.2 bis 5.6** diskutiert.

5.2. Reaktionsfähigkeit von *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC)

S-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) trägt eine Trimethoxysilanendfunktionalität und unterscheidet sich dadurch leicht von dem Iniferter, der in Arbeiten der Arbeitsgruppe um Qiao untersucht/ verwendet wurde.[72] Die Synthese des Iniferters und die Analytik sind in **Kapitel 7.3.10** beschrieben. Dabei wird das Ziel verfolgt unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine oberflächeninitiierte Polymerisation mit SBDTTC in mesoporösen Silicafilmen zu starten (Siehe dazu **Abbildung 32**).

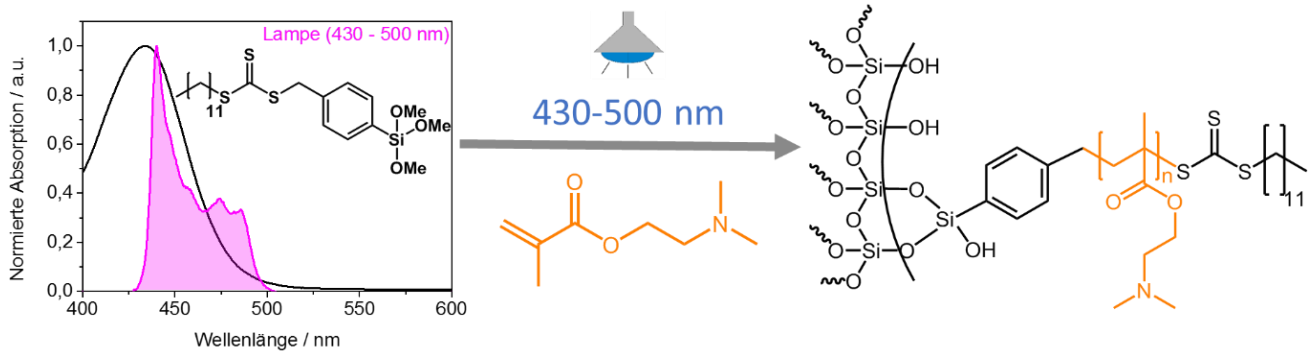


Abbildung 32. Vis-Spektrum von SBDTTC, aufgenommen in DMSO und das Emissionsspektrum der verwendeten Lampe in Verbindung mit dem Funktionalisierungsschema eines mesoporösen Silicafilms unter Verwendung von DMAEMA in einem SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms.

Es ist daher zu untersuchen, ob die Silanendfunktionalität einen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit von SBDTTC hat. Durch diese Silanfunktion ist eine Anbindung an die Silicaoberfläche bei einer Temperatur von 70 °C oder auch bei Raumtemperatur möglich. Es ist daher auch zu untersuchen, ob die Zufuhr von Wärmeenergie zu einer ungewollten Dissoziation von SBDTTC und damit zum Verlust der Initiierungsfähigkeit führen kann. Zur Überprüfung der Reaktionsfähigkeit von SBDTTC wurde die Polymerisation von DMAEMA in Lösung unter zwei Bedingungen (Belichtung mit Licht von einer Wellenlänge von 430 – 500 nm bei Raumtemperatur und Erhitzen auf 70 °C unter Lichtausschluss) untersucht. Dazu wurde der Monomerumsatz in regelmäßigen Abständen mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Siehe dazu **Abbildung 33**). Zur Umsatzbestimmung wurden die NMR Signale der C=C-Doppelbindung bei 5,4 und 5,9 ppm mit dem Seitenkettensignal der Dimethylaminoendfunktionalität bei 4,1 ppm von DMAEMA verglichen. Die NMR Spektren sind im Anhang (**Abbildung 52** und **Abbildung 53**) dargestellt.

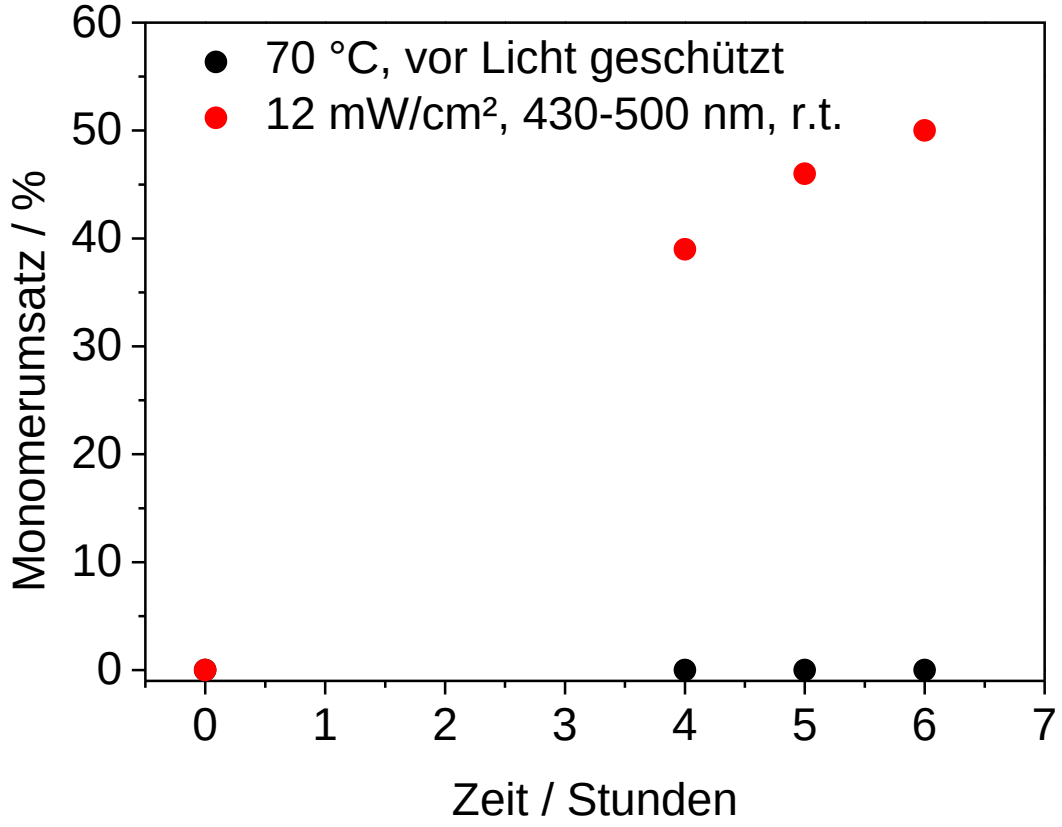


Abbildung 33. Mittels ^{1}H-NMR bestimmter Umsatz der Polymerisation von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC bei 70 °C und vor Licht geschützt (schwarz) und bei Raumtemperatur unter Bestrahlung bei Raumtemperatur mit der Lampe (Filter 6, 430 – 500 nm, LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland) (rot). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Der Iniferter *S*-p-trimethoxysilylbenzyl-*S´*-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) (Siehe **Abbildung 31**, **b**) basiert, wie oben erwähnt, auf Arbeiten der Arbeitsgruppe um Qiao, die den gleichen Iniferter ohne eine Silanankergruppe in Polymerisationen in Lösung einsetzten.[72] Gemäß ihrer Studien, sollte SBDTTC eine Induktionsphase unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht von 5 Stunden aufweisen. Daher wurden die ersten Proben zur Umsatzbestimmung (Siehe **Abbildung 33**) erst nach einer Zeit von 4 Stunden entnommen. Zu diesem Zeitpunkt lag in Experimenten von Qiao und Mitarbeitern unter Bestrahlung mit einer 460 nm LED noch kein Monomerumsatz vor.[72] Während der Polymerisation in Lösung unter Bestrahlung mit einer Lampe (Siehe **Abbildung 33**, rot) wird bereits nach 4 Stunden Polymerbildung ein Monomerumsatz von 40 % beobachtet. Der Monomerumsatz liegt damit unter den gewählten Bedingungen (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) höher als unter Bedingungen von Qiao et al., die in Ihrem Experiment zu diesem Zeitpunkt noch keinen Monomerumsatz beobachten konnten.[72] Im weiteren Verlauf erhöht sich der Monomerumsatz bis zu einer Zeit von 6 Stunden auf bis zu 50 % (**Abbildung 33**, rot).

Bei einem Monomerumsatz von 50 % kann das Molekulargewicht von gebildetem PDMAEMA auf etwa 7900 bis 8700 g/mol geschätzt werden. Dies setzt folgende Annahmen voraus:

- Alle SBDTTC-Moleküle zerfallen gleichmäßig und initiieren die Polymerisationsreaktion,
- Die Kettenbildung verläuft gleichmäßig,
- Es finden ausschließlich Rekombinationsreaktionen mit Trithiocarbonatradikalen statt,
- Es finden keine Radikalübertragungsreaktionen mit anderen Makrotrithiocarbonaten statt,
- Daraus folgt, dass bei einem molaren Verhältnis (SBDTTC : DMAEMA = 1 : 100) vor der Reaktion nach 6 Stunden eine ideale Kettenlänge von 50 Wiederholungseinheiten pro Polymerkette vorliegt.
- Bei 50 Wiederholungseinheiten PDMAEMA bedeutet das ein ideales Molekulargewicht von 8338 g/mol:
  ➔ (50 * M(DMAEMA) + M (SBDTTC) = 50*157 g/mol + 488 g/mol = 8338 g/mol)
- Unter Berücksichtigung einer geschätzten Ungenauigkeit von 5 % und Abrunden der idealen molaren Masse auf einen Wert von 8300 g/mol wird ein Molekulargewicht von ca. 7900 – 8700 g/mol erhalten.

SBDTTC zeigt bis zu einer Reaktionszeit von 6 Stunden keinen Monomerumsatz unter Erhitzen auf 70 °C (**Abbildung 33**, schwarz). Das bedeutet, dass SBDTTC bei einer Temperatur von 70 °C nicht in Radikale zerfällt, die zu einer Polymerisation von DMAEMA führen würden. Folglich ist die Anbindung von SBDTTC an die Silicaoberfläche bei 70 °C möglich, ohne einen Verlust der reaktiven Spezies an der Oberfläche befürchten zu müssen.

5.3. Nachweis der Anbindung von SBDTTC

Klassischerweise kann die Anbindung von schwefelhaltigen Molekülen, wie SBDTTC, an eine Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert werden. In den durchgeführten Messungen war es jedoch nicht möglich Schwefel in einer ausreichenden Menge zu detektieren (Siehe dazu **Abbildung 54** im Anhang). Ebenso war es nicht möglich die Anbindung mittels Ellipsometrie durch eine Änderung des Brechungsindexes nachzuweisen (Vergleiche dazu **Tabelle 6** und **Tabelle 7** im Anhang). Dies deutet entweder auf eine fehlgeschlagene Anbindung oder aber auf eine Menge unterhalb des Detektionslimits hin. Letzteres ist im Kontext oberflächeninitiierter Polymerisationen durchaus literaturbekannt.[68]

In Verbindung mit thermogravimetrischer Analyse (TGA-Messungen), die eine Anbindung von SBDTTC an die Oberfläche durch einen erhöhten Massenverlust nach Anbindung aufweisen (**Abbildung 35**, **b**, schwarz und rot), zeigt sich, dass die Anbindung von SBDTTC erfolgreich ist und nach der Anbindung eine Polymerisation in einem mesoporösen Silicafilm initiiert. Allerdings ist die angebundene Menge zu gering, um mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen zu werden. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Beobachtungen aus einer Arbeit von Laura Silies, die durch einen im UV-Bereich angeregten Iniferter initiierte Polymerisationen in mesoporösem Silica durchgeführt hat. In Ihrer Arbeit, war die Anbindung des Iniferters nur in geringem Maße mittels XPS nachweisbar.[68]

Daher war es notwendig einen experimentellen Ansatz auszuwählen und die Polymerisation in mesoporösen Silicafilmen nach einem Anbindungsversuch mit SBDTTC und in einem unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm zu vergleichen.

Im Vergleich zum im Bereich der farbstoffsensitisierten Polymerisation eingesetzten Coinitiator verfügt SBDTTC über eine Dodecylseitenkette. Damit ist SBDTTC ein wesentlich größeres Molekül. Daher wurden für die Polymerisationen mesoporöse Silicafilme verwendet, die einen größeren Porendurchmesser (12 – 16 nm) aufweisen.[128] Siehe dazu auch **Tabelle 3** in **Teilkapitel 3.4**.

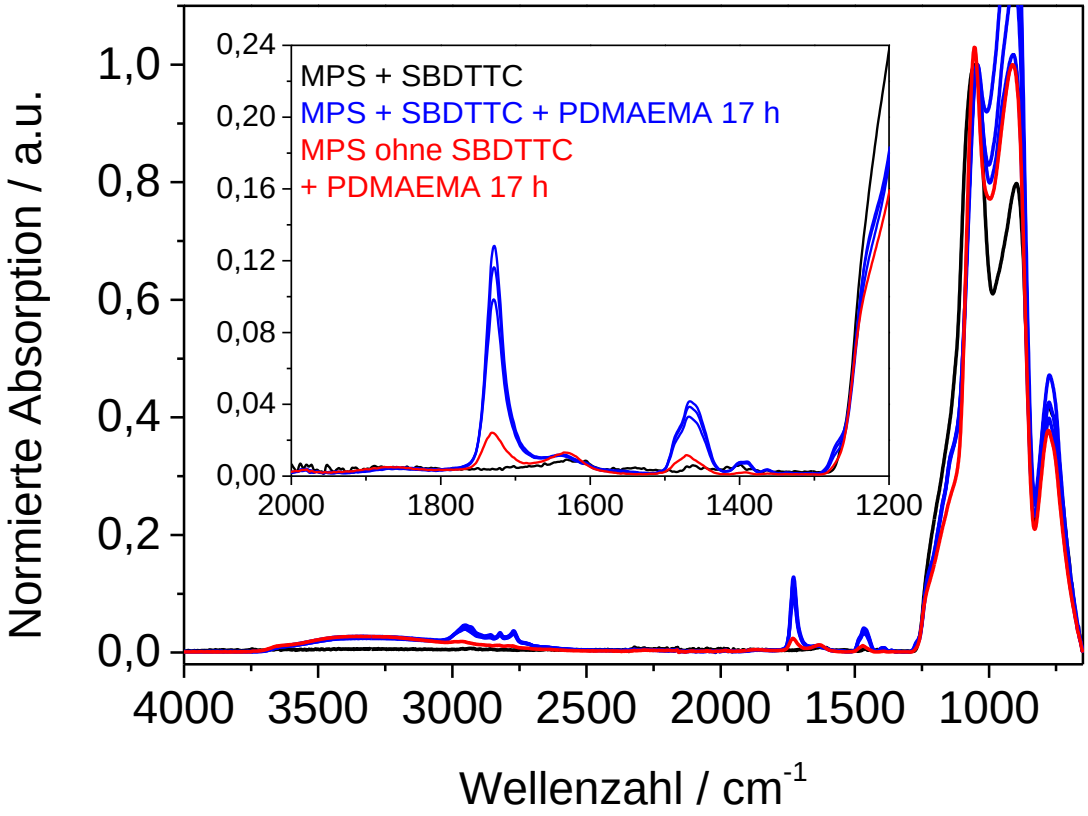


Abbildung 34. Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines mit SBDTTC funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (MPS) (schwarz), eines mit SBDTTC funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach SBDTTC-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 17 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (blau) und einem unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 17 Stunden in einer DMAEMA Lösung (1,3 M in DMSO) und anschließender 30-minütiger Extraktion in Wasser (rot). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Der SBDTTC-funktionalisierte mesoporöse Silicafilm zeigt vor der Polymerisation keine C=O Streckschwingung bei 1728 cm^{-1} (**Abbildung 34**, schwarz). Nach der Bestrahlung eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland, Filter 6, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 17 Stunden in einer DMAEMA-Lösung (1,3 M in DMSO) und 30-minütiger Extraktion in Wasser, ist eine C=O-Streckschwingungsintensität von 0,02 bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} zu erkennen (**Abbildung 34**, rot). Diese Bande ist auf eine mögliche Autoinitiierung der Polymerisation von DMAEMA in Verbindung mit einem Auffangen des gebildeten Polymers in der mesoporösen Struktur oder auf die Adsorption von Monomer zurückzuführen. Im Vergleich dazu ist die C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} nach 17-stündiger Bestrahlung (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) eines mit SBDTTC funktionalisierten Films

in einer DMAEMA-Lösung (1,3 M in DMSO) und anschließender 30-minütiger Extraktion in Wasser, jedoch bei dreifacher Durchführung des Experiments an individuellen Substraten um ein 4 bis 6-faches höher (**Abbildung 34**, blau).

5.4. Durch sichtbares Licht induzierte Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen und Abschätzung der Kettenlänge von PDMAEMA

Im nächsten Schritt gilt es die Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen zeitabhängig und quantitativ zu untersuchen. Dazu wurde die durch sichtbares Licht initiierte Polymerisation in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen über eine Zeit von 5 und 17 Stunden durchgeführt. Die Polymerisation wurde in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen mit einem Porendurchmesser von 12 – 16 nm (Siehe dazu auch **Tabelle 3** in **Teilkapitel 3.4**) durchgeführt. Die Filme wurden nach der Polymerisation für 30 Minuten in Wasser extrahiert, getrocknet und anschließend mit einem Skalpell von der Glasträgeroberfläche gekratzt. Die abgekratzten Filme wurden daraufhin mittels UATR-IR Spektroskopie auf die jeweilige C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} untersucht. Thermogravimetrische Messungen der Filme erlauben, in Kenntnis der spezifischen Oberfläche der Filme, Rückschlüsse auf die Anbindungsdichte von SBDTTC und unter Annahme, dass alle SBDTTC zu Beginn starten, auf die Kettenlänge von PDMAEMA unter den gewählten Bedingungen.

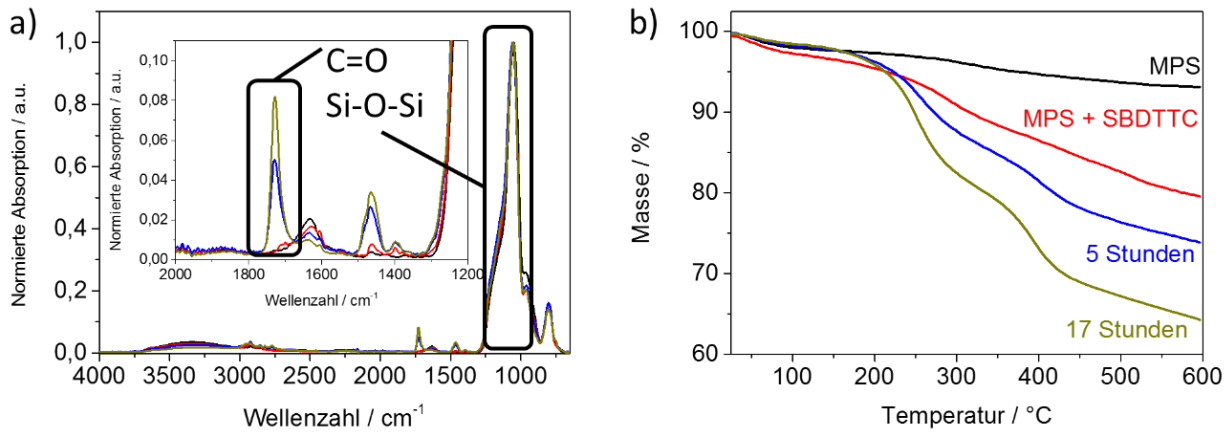


Abbildung 35. a) Auf die Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (schwarz), SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (rot), nach einer durch sichtbares Licht (430 – 500 nm; 12 mW/cm²) in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen initiierten Polymerisation von DMAEMA über eine Reaktionszeit von 5 Stunden (blau) und 17 Stunden (dunkelgelb). **b)** TGA-Messungen von mesoporösem Silica (schwarz), SBDTTC-funktionalisiertem mesoporösem Silica (rot), nach 5 Stunden Polymerisation (blau) und 17 Stunden Polymerisation (dunkelgelb) von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen. Die TGA-Spektren wurden von Raumtemperatur bis 600 °C in Luft aufgenommen. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Durch den Vergleich eines unfunktionalisierten und eines SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms ergibt sich der Nachweis für die erfolgreiche Anbindung von SBDTTC wie im vorherigen Teilkapitel und **Abbildung 34** diskutiert. Es ist ein Masseverlust des SBDTTC-funktionalisierten Films von 20 % bei einer Temperatur von 600 °C zu beobachten (Vergleiche **Abbildung 35**, schwarz und rot), während sich die UATR-IR-Spektren nicht unterscheiden (Vergleiche **Abbildung 35**, **a**, schwarz und rot).

Die Polymerisation von DMAEMA wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²) in SBDTTC-funktionalisierten Filmen durchgeführt. Da SBDTTC keine Initiierung unter Hitzeeinwirkung zeigt (Siehe **Teilkapitel 5.2**), sind die erhöhten C=O-Streckschwingungsintensitäten bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} der erfolgreichen durch sichtbares Licht initiierten Polymerisation von DMAEMA im mesoporösen Porensystem zuzuordnen (**Abbildung 35**, **a**, blau und dunkelgelb).

Nach 5 Stunden Bestrahlungszeit ist eine relative C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} von 0,05 zu erkennen (**Abbildung 35**, **a**, blau). Durch eine Verlängerung der Bestrahlungszeit auf 17 Stunden steigt die beobachtete relative C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} auf 0,08 (**Abbildung 35**, **a**, dunkelgelb).

Die thermogravimetrische Analyse des unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms zeigt einen Gewichtsverlust von 3 % zwischen 100 und 200 °C. Dieser Gewichtsverlust ist adsorbiertem Wasser im mesoporösen System zuzuordnen (**Abbildung 35**, **b**, schwarz). Im weiteren Messverlauf steigt der Gewichtsverlust des unfunktionalisierten Films im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C auf bis zu 7 % an, was auf eine Dehydratation der Si-OH-Gruppen zurückzuführen ist (**Abbildung 35**, **b**, schwarz), wie in der Literatur für diesen Temperaturbereich beschrieben.[137-138] Dem steht ein signifikanter Massenverlust von 20 % bei 600 °C des SBDTTC-funktionalisierten Films gegenüber, was auf die erfolgreiche Anbindung von SBDTTC an die mesoporöse Silicaoberfläche hinweist (**Abbildung 35**, **b**, rot). Nach 5-stündiger Polymerisationszeit in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten Filmen zeigt sich ein Massenverlust von 26 % und nach 17-stündiger Polymerisation ein Massenverlust von 35 % bei einer finalen Temperatur von 600 °C (**Abbildung 35**, **b**, blau und dunkelgelb). Diese Massenverluste stehen in guter Korrelation zu den erhöhten C=O-Streckschwingungsintensitäten bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1}, die in den UATR-IR-Spektren zu beobachten sind (**Abbildung 35**, **a**, blau und dunkelgelb).

Der Verlauf der thermogravimetrischen Messkurven der PDMAEMA-funktionalisierten Filme zeigt außerdem die für PDMAEMA typische schrittweise Degradation zwischen 200 °C und 450 °C, wie in der Literatur beschrieben.[139-140] Das stellt einen klaren Hinweis auf eine erfolgreiche PDMAEMA-funktionalisierung der mesoporösen Filme dar.

Unter der Annahme einer spezifischen Oberfläche von 170 m^2/g, die in Kooperation mit Dr. Johannes Schmidt (TU-Berlin, AG Prof. Arne Thomas) mittels Krypton Adsorptionsmessungen bestimmt wurden, lässt sich eine SBDTTC-Anbindungsdichte von 1,59 Molekülen/nm^2 berechnen. Dieser Wert ist sehr wahrscheinlich höher als die wirkliche SBDTTC-Anbindungsdichte, da die Oberfläche eher unterschätzt wird, was auf die Probenpräparation zurückzuführen ist. Zum Zweck der Probenpräparation wurden die 600 – 800 nm dicken Filme von der Glasoberfläche, auf der sie immobilisiert waren, mit einem Skalpell heruntergekratzt. Basierend auf Stickstoff Adsorptionsmessungen, die von M. Sc. Joanna Mikolei durchgeführt wurden,[110] ergibt sich eine spezifische Oberfläche von 610 m^2/g. Folglich reduziert sich die Anbindungsdichte auf 0,44 Moleküle/nm^2. Unter Einbeziehung der Ergebnisse beider Adsorptionsmessmethoden ergibt sich ein Bereich der SBDTTC-Anbindungsdichte von 0,44 - 1,59 Molekülen/nm^2. Des Weiteren gilt es die Trimethoxysilanankergruppe von SBDTTC, die mit 3 reaktiven Methoxygruppen für die Anbindbarkeit von SBDTTC verantwortlich ist, nicht außer Acht zu lassen. Durch die 3 reaktiven Gruppen ist eine einfache Anbindung an die Silicaoberfläche sehr unwahrscheinlich. Die Anbindung weist unter anderem auch Kondensationsprozesse auf, die in einer Ausbildung von mehreren Schichten resultieren.

Um nun eine Abschätzung der PDMAEMA-Kettenlänge vorzunehmen wird angenommen, dass alle an der Oberfläche gebundenen SBDTTC-Moleküle eine Polymerisation in den gewählten Zeiträumen initiieren. Aufgrund eines Massenverlusts von 26 % bei 600 °C des mesoporösen Silicafilms nach 5-stündiger

Polymerisation, ergibt sich daraus eine PDMAEMA-Kettenlänge von 1 bis 2 Wiederholungseinheiten (**Abbildung 35**, **b**, blau). In Übereinstimmung mit den UATR-IR-Ergebnissen vergrößert sich der Massenverlust auf bis zu 35 % bei 600 °C nach einer Polymerisationszeit von 17 Stunden, woraus sich eine PDMAEMA-Kettenlänge von 4 bis 5 Wiederholungseinheiten ergibt (**Abbildung 35**, **b**, dunkelgelb). Aus der vorangestellten Diskussion um die korrekte Einschätzung der SBDTTC-Anbindungsdichte ergibt sich folglich auch für die Abschätzung der PDMAEMA-Kettenlänge, dass die wirkliche PDMAEMA-Kettenlänge in beiden Fällen (5 und 17 Stunden Polymerisationszeit) vermutlich als größer eingeschätzt werden muss.

5.5. Stabilität der mesoporösen Silicafilme während der Polymerisation

Die Stabilität der mesoporösen Silicafilme ist im Fall des farbstoffsensitisierten Polymerisationssystems reduziert (Siehe dazu **Teilkapitel 4.5**, insbesondere vergleiche **Abbildung 29**, **d** und **e**). Daher ist es notwendig auch dieses Polymerisationssystem auf die Beständigkeit des mesoporösen Silicafilms (Hier 12 – 16 nm Poren, siehe **Kapitel 3.4**, **Tabelle 3**) gegenüber dem Polymerisationsmedium zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Querschnitte eines SBDTTC-funktionalisierten Films, nach einer 5-stündigen Polymerisation und nach 17-stündiger Polymerisation unter Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²) aufgenommen. Die Filme wurden zu diesem Zweck auf Siliziumträgern immobilisiert, um eine saubere Bruchkante zu erhalten.

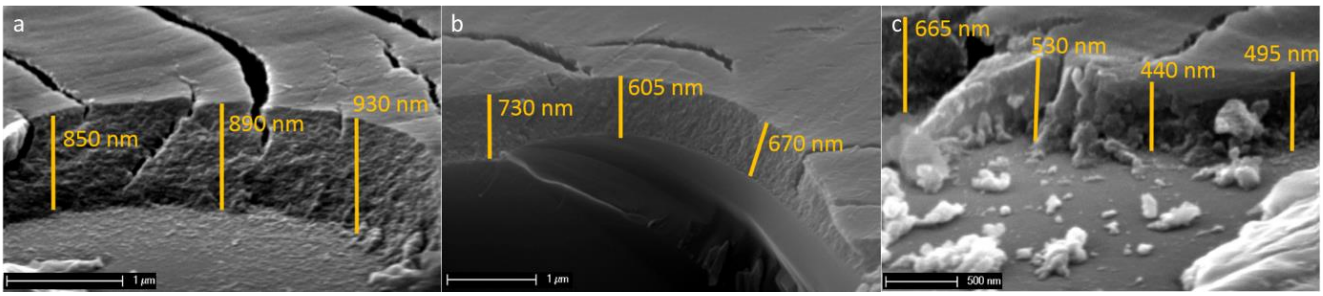


Abbildung 36. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Querschnitte von mesoporösen Silicafilmen. **a)** Nach Anbindung von SBDTTC, **b)** nach 5-stündiger Polymerisation von DMAEMA und **c)** nach 17 stündiger Polymerisation von DMAEMA. Die eingezeichneten Schichtdicken wurden mit der Bildbearbeitungssoftware „FIJI“ ermittelt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zeigen Querschnitte von mesoporösen Silicafilmen, die Defekte in Form von Rissen ausweisen. Diese Risse resultieren vermutlich aus der verhältnismäßig großen Schichtdicke von 600-800 nm. Die Defekte scheinen nur oberflächlich vorhanden zu sein und erreichen den Boden des Siliziumträgers nicht. Mit zunehmender Polymerisationsdauer verringert sich die Schichtdicke von ungefähr 890 nm auf bis zu 500 nm (Vergleiche **Abbildung 36**, **a-c**). Diese Schichtdickenabnahme erscheint zunächst signifikant, wird aber in Verbindung mit einer Reaktionsdauer von 17 Stunden als akzeptabel bewertet. Im Vergleich zu einer wässrigen Farbstoff/Monomer-Lösung, wie sie im Fall der farbstoffsensitisierten Polymerisation eingesetzt wird, scheint die Polymerisation in DMSO deutlich besser für die Filmstabilität zu sein.[113]

5.6. Versuch der Übertragung auf durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen

Da der SBDTTC-funktionalisierte mesoporöse Silicafilm selbst bei Bestrahlungszeiten von bis zu 17 Stunden einen Schichtdickenverlust aufweist, der jedoch weiterhin Transportmessungen ermöglichen sollte, ist dieses System auf die Übertragung auf plasmoneninduzierte Polymerisationen hin zu untersuchen. Des Weiteren ist die verbleibende Schichtdicke von 440 nm bis 665 nm immer noch bedeutend größer als die Eindringtiefe des Plasmons von 74 nm bis 69 nm, die von einem 473 nm Laser in einen mesoporösen Film in DMSO in einem Winkelbereich von 75 ° bis 85 ° ausgeht (Siehe dazu auch **Teilkapitel 1.3**, in dem die Berechnung der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes näher beschrieben wird). Zu diesem Zweck wird ein mesoporöser Silicafilm mit 12 – 16 nm großen Poren auf einen Silberfilm auf LASF9N-Glas beschichtet. Die nähere Vorgehensweise ist in **Teilkapitel 7.3.6** beschrieben. Nach einer Funktionalisierung mit SBDTTC wird eine SPR-Messung unter Verwendung eines 473 nm-Lasers in den Dielektrika Luft und DMSO, als für die Polymerisation von DMAEMA mit SBDTTC verwendeten Lösemittels durchgeführt (Siehe dazu **Abbildung 37**, schwarz und rot). Die Vorgehensweise ist in **Teilkapitel 7.3.14** beschrieben.

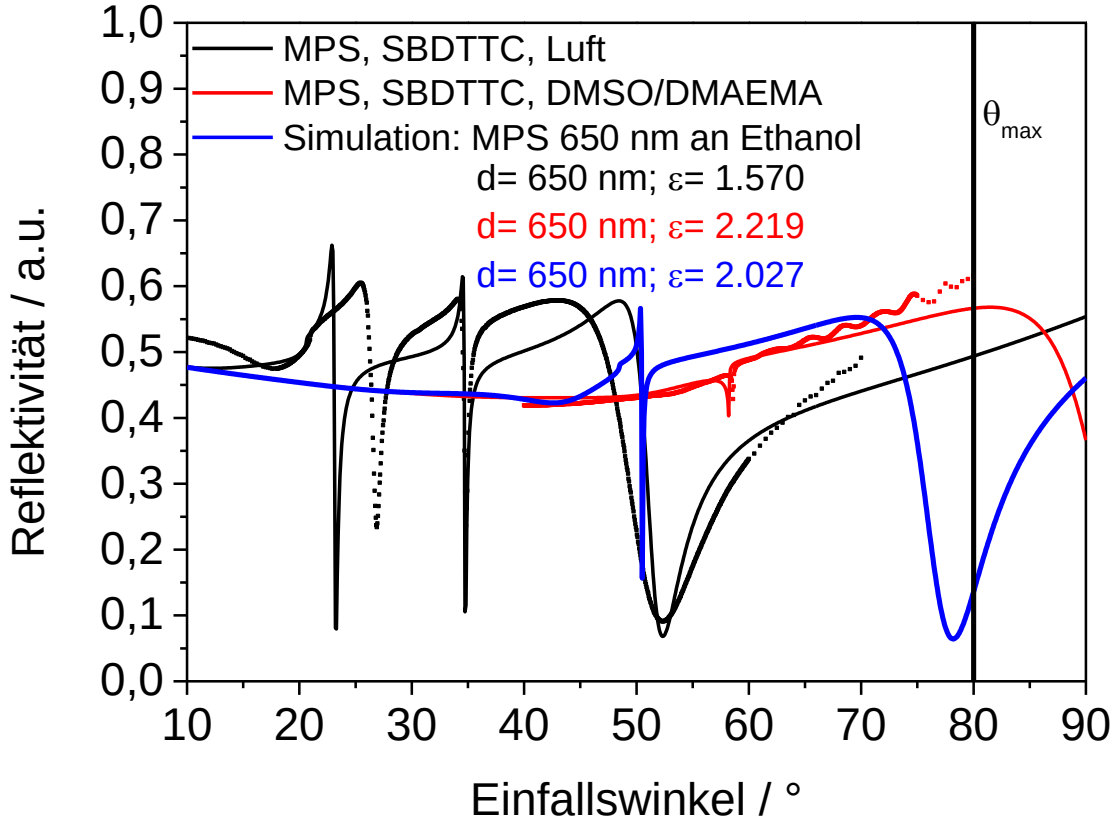


Abbildung 37. SPR-Spektren eines SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in DMSO (rot) von einem SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{max} zeigt den maximalen Einfallswinkel einer SPR-Messung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. Eine Simulation der Verwendung von Ethanol als Lösemittel (blaue durchgezogene Linie) zeigt die Ausbildung eines Oberflächenplasmons mit einem Reflektivitätsminimum bei einem Winkel von 78,2 °.

Die SPR-Messung des SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms an Luft weist neben einem Plasmon mit einem Reflektivitätsminimum bei 52,4 ° noch zwei Wellenleitermoden bei Winkeln von 34,8 ° und 23,2 ° auf (**Abbildung 37**, schwarz). Ein Fit, der beide Wellenleitermoden und das ausgebildete Plasmon berücksichtigt, ist nicht möglich. Daher wurde zur Abschätzung eine Schichtdicke von 650 nm ausgewählt, die sich mit den Schichtdicken, die zuvor in Abbildung 36 dargestellt und diskutiert wurden, vereinbaren lässt. Damit lassen sich das Oberflächenplasmon und eine Wellenleitermode gut im Fit reproduzieren. Die zweite Wellenleitermode im Fit weicht allerdings deutlich von der gemessenen ab. Dies deutet klar auf eine nicht-homogene optische Filmstruktur entlang des Querschnitts hin.

Eine unvollständige Extraktion des Templats kann ausgeschlossen werden, da die Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms von 1,570 einem Brechungsindex von 1,25 entspricht. Ein Brechungsindex von 1,25 ist mit dem aus Ellipsometriemessungen der mesoporösen Silicafilme auf Siliciumträgern vergleichbar (Vergleiche hierzu **Abbildung 37**, schwarz mit **Tabelle 6** und **Tabelle 7** im Anhang). Die mesoporösen Silicafilme auf Siliciumträgern wurden während des Ofenprogramms auf bis zu 350 °C geheizt, um unter anderem das Templat thermisch zu entfernen. Der Brechungsindex von Silica ist bei beiden Wellenlängen vergleichbar und entspricht 1,4783 bei einer Wellenlänge von 473 nm (Angewandt in SPR-Messungen) und 1,4721 bei einer Wellenlänge von 632 nm (Angewandt in Ellipsometriemessungen).[120] Daher ist auch die Vergleichbarkeit der Brechungsindices der beiden Filme in Luft trotz der unterschiedlichen angewandten Strahlungsquellen gegeben.

Bei der Messung in einer zur Polymerisation eingesetzten DMAEMA-Lösung (1,3 M in DMSO) zeigt im Messbereich bis zu einem Winkel von 80 ° keine Ausbildung eines Oberflächenplasmons. Bei einem Fit ist theoretisch erst bei einem Winkel von 85 ° mit dem Beginn der Ausbildung eines Plasmons zu rechnen (**Abbildung 37**, rot). Dieser Winkelbereich ist aber nicht mehr gezielt mit dem verwendeten Messaufbau ansteuerbar.

Die erst bei sehr großen Winkeln außerhalb des messtechnisch erfassbaren Bereichs liegende Ausbildung des Plasmons ist mit der hohen Dielektrizitätskonstante von DMSO bei 473 nm von 2,2097, die einem Brechungsindex von 1,4865 entspricht, begründbar (Siehe dazu auch **Tabelle 2** und die Erklärungen im **Methodenkapitel 3.2**, das über weitere mögliche Lösemittel Auskunft gibt).

Daher ist es notwendig ein alternatives System zu finden, welches die Verwendung eines Lösemittels mit einer geringeren Dielektrizitätskonstante erlaubt. Eine Lösemittelalternative stellt dabei Ethanol dar, welches eine Dielektrizitätskonstante von 1,8676 aufweist, was einem Brechungsindex von 1,3666 entspricht (**Abbildung 37**, blau) (Siehe auch **Tabelle 2**).

Die Verwendung von Ethanol als Lösemittel wurde zunächst auf einem SBDTTC-funktionalisierten Substrat unter 5-stündiger Belichtung mit der Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²) untersucht. Dabei konnte mittels UATR-IR-Spektroskopie kein PDMAEMA im mesoporösen Silicafilm nachgewiesen werden. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang (**Abbildung 55**).

Dies wurde nicht weiter verfolgt, da in diesem Zusammenhang die Verwendung von 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA) eine mögliche Alternative darstellt, da dieser Iniferter bereits in der Arbeitsgruppe um Boyer in ethanolischer Lösung eingesetzt wird.[53]

5.7. In x-y-Richtung lokal begrenzte PDMAEMA Funktionalisierung durch 473 nm induzierte durch CDTPA initiierte Polymerisation von DMAEMA in allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen

Da die durch sichtbares Licht initiierte Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen nicht unter den verwendeten experimentellen Bedingungen auf die Initiierung durch Oberflächenplasmonen bei einer Wellenlänge von 473 nm übertragbar zu sein scheint, ist es notwendig ein alternatives System zu finden, welches eine Polymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel erlaubt. Als eine Lösung kommt kommerziell erhältliche 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA) in Frage. Grund dafür ist der breite Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich von 400 bis 550 nm (λ_{max}= 448 nm) und die gute Löslichkeit in Ethanol, welches einen deutlich niedrigeren Brechungsindex (n= 1,3666 bei 473 nm) als DMSO (n= 1,4865 bei 473 nm) aufweist. CDTPA wurde zuvor durch die Arbeitsgruppe um C. Boyer zur durch sichtbares Licht initiierten Polymerisation in ethanolischer Lösung eingesetzt.[53] Um die Polymerisation in den Poren zu initiieren, ist es entweder notwendig CDTPA mit einem reaktiven Silananker zu versehen, um eine Anbindung an die mesoporöse Silicaoberfläche zu ermöglichen (*grafting-from*) oder die Polymerisation von DMAEMA durch sichtbares Licht in ethanolischer Lösung zu initiieren und durch polymerisierbare Allylgruppen an der Silicaoberfläche durch die Polymerisationsreaktion selbst an die Silicaoberfläche zu binden (*grafting-through*).

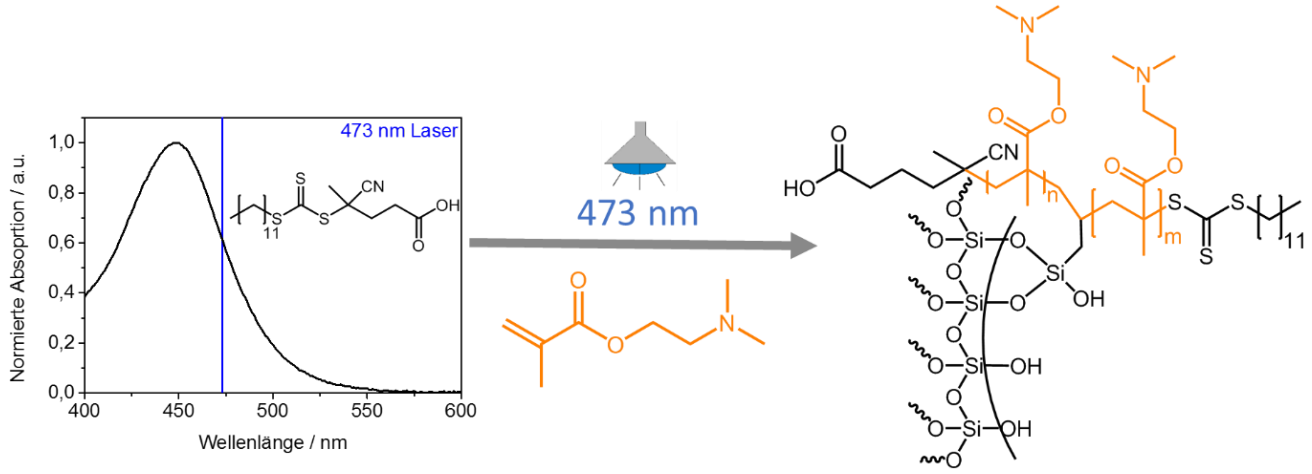


Abbildung 38. Vis-Spektrum von CDTPA, aufgenommen in Ethanol und die Emissionswellenlänge des verwendeten 473 nm-Lasers in Verbindung mit dem Funktionalisierungsschema eines mesoporösen Silicafilms, unter Verwendung von CDTPA und DMAEMA in einem allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm mittels eines grafting-through-Ansatzes

Die Versuche CDTPA durch verschiedene Synthesewege mit einer Silanankergruppe zu versehen sind im Zuge dieser Arbeit leider nicht gelungen (Siehe dazu im Anhang **Abbildung 56** bis **Abbildung 68**). Daher wurde für einen ersten Nachweis auf den *grafting-through* Ansatz zurückgegriffen. Hierzu wurden mesoporöse Filme (Porendurchmesser: 12 – 16 nm) auf Glas immobilisiert, mit Allylthriethoxysilan funktionalisiert und in einer

ethanolischen CDTPA / DMAEMA-Lösung mit einem blauen 473 nm-Laser für 4 Stunden bestrahlt. Mittels UATR-IR-Spektroskopie wurde die Intensität der C=O-Streckschwingung bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} bestimmt. Die Bestimmung der C=O-Streckschwingungsintensität wurde direkt am laserfokussierten Punkt sowie in 5 mm und 10 mm Abstand bestimmt. Der Versuch wurde auf drei Substraten parallel durchgeführt.

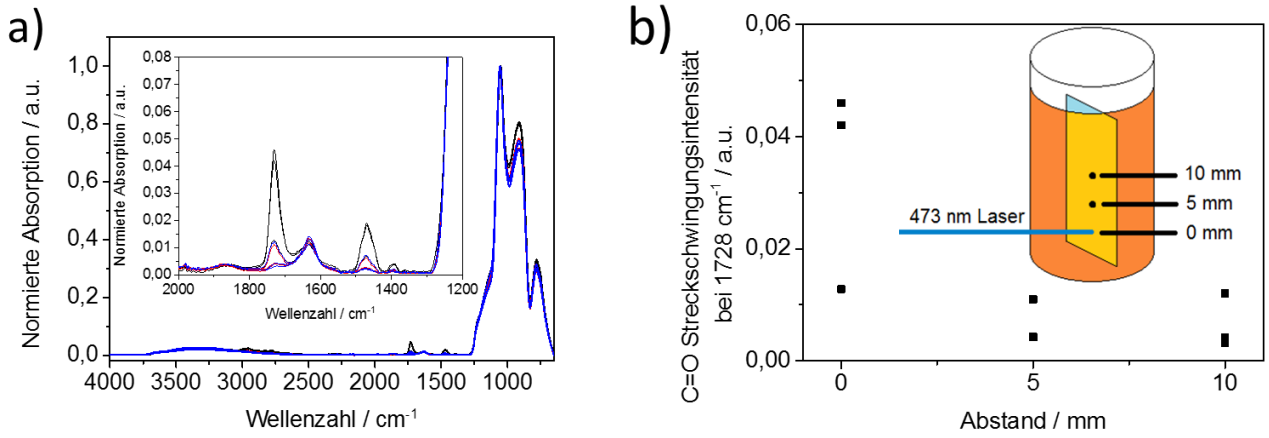


Abbildung 39. a) UATR-IR-Spektren allylthriethoxysilanfunktionalisierter mesoporöser Silicafilme nach einer Polymerisation von DMAEMA, initiiert mit CDTPA in Lösung unter Bestrahlung mit einen 473 nm Laser für 4 Stunden bei einer Laserlichtleistung von 7 mW. Die Spektren wurden an den laserfokussierten Punkten (schwarz), in 5 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt (rot) und in 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt (blau) gemessen. **b)** Vergleich der relativen C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} gegen den Abstand zum laserfokussierten Punkt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Es ist ersichtlich, dass die Bestrahlung eines allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms mit einem 473 nm-Laser in einer ethanolischen CDTPA/DMAEMA-Lösung zu einer signifikanten C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} führt (**Abbildung 39**, **a**, schwarz und **Abbildung 39**, **b** bei 0 mm). Ebenfalls ist es offensichtlich, dass die C=O-Streckschwingungsintensität in 5 und 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt nicht signifikant erhöht ist (Siehe **Abbildung 39**, **a**, rot und blau und **Abbildung 39**, **b**, bei 5 und 10 mm).

Daraus lässt sich ableiten, dass die Polymerisation von DMAEMA in Lösung durch einen sogenannten *grafting-through* Ansatz lokal aufgelöst an einem Punkt an die mesoporöse Silicaoberfläche angebunden wurde oder zumindest millimeterskalig begrenzt zu einer Polymerbildung im mesoporösen Silicafilm führt (Siehe dazu auch **Abbildung 69** im Anhang).

Die millimeterskalig aufgelöste Polymerisation in mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen stellte die Grundlage für die nanoskalig aufgelöste Polymerisation von DMAEMA an plasmonischen Nanopartikeln dar.

In einer Zusammenarbeit ist es Mathias Stanzel gelungen eine nanoskalig aufgelöste Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen durch Einbetten von plasmonischen Nanopartikeln, bestehend aus einer Silber-Gold-Legierung, zu erreichen. Wie bereits im millimeterskalig aufgelösten Ansatz wurde dazu CDTPA als Inferter ohne Zusatz weiterer Katalysatoren oder externer Radikalquellen in ethanolischer Lösung verwendet. Die Lichtintensität der Lampe (LUMATEC, SuperLite S400, Deisenhofen, Filter 6, 430 – 500 nm) wurde für eine durch Nahfeldmoden initiierte Polymerisation so gewählt, dass in Abwesenheit der plasmonischen Nanopartikel keine Polymerisation unter Belichtung initiiert wurde. Dadurch wurde der erfolgreiche Nachweis einer durch Plasmonen induzierten iniferterinitiierten Polymerisation in Abwesenheit von externen Radikalquellen erbracht. Die Ergebnisse sind in John, D.; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A., Surface Plasmons and Visible Light Iniferter Initiated Polymerization for Nanolocal Functionalization of Mesoporous Separation Layers. Adv. Funct. Mater. 2021, 31 (20), 2009732 veröffentlicht.[110]

5.8. Zusammenfassung

Die auf SBDTTC basierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen stellt eine mögliche Alternative zur Polymerfunktionalisierung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht dar. Besonders hervorzuheben ist dabei der vollkommene Verzicht auf externe Radikalquellen oder Katalysatoren. Die Polymerisation mit SBDTTC kann direkt von der Oberfläche aus initiiert werden und führt zu einer PDMAEMA-Funktionalisierung mit Kettenlängen von mindestens 1 bis 2 Wiederholungseinheiten nach einer Bestrahlungszeit von 5 Stunden und 4 bis 5 Wiederholungseinheiten nach einer Bestrahlungszeit von 17 Stunden. Die Übertragung auf eine durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation erfordert jedoch die Verwendung eines alternativen Systems, da die Verwendung von DMSO als Lösemittel die Übertragung auf flachen Silberfilmen durch den hohen Brechungsindex verhindert.

In diesem Zusammenhang ist CDTPA eine gute Alternative, die unter Verwendung von Ethanol das Potenzial zur Anwendung auch auf flachen Silberfilmen besitzt. Versuche CDTPA in ein, an die Oberfläche anbindbares, Derivat zu überführen sind im Zuge dieser Arbeit leider nicht gelungen, da entweder die zur Initiierung notwendige Thiocarbonylgruppe im Zuge der Synthese zerstört wurde oder nach einer Anbindung keine Polymerbildung unter Belichtung mit sichtbarem Licht nachgewiesen werden konnte (Siehe dazu Im Anhang **Abbildung 56** bis **Abbildung 68**).

Die Polymerisation von DMAEMA konnte allerdings unter Verwendung von CDTPA in ethanolischer Lösung unter Bestrahlung mit einem 473 nm-Laser zumindest millimeterskalig in x-y-Richtung lokal begrenzt durchgeführt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen die Grundlage für eine Veröffentlichung dar, in der die nanolokal aufgelöste Polymerisation von DMAEMA mit CDTPA in einem *grafting-through* Ansatz mittels plasmonischen Nanopartikel in mesoporösen Schichten durch Mathias Stanzel erfolgreich durchgeführt wurde.[110]

6. Conclusion und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht initiierte Polymerisationsmethoden vorgestellt und im Hinblick auf Ihre Anwendbarkeit zur Polymerfunktionalisierung in mesoporösen Silicafilmen sowie zur Initiierung durch Oberflächenplasmonen untersucht.

Die Farbstoffsensitisierte Polymerisation unter Nutzung von 4´,5´-Dibromofluorescein (DBF), in Verbindung mit an die Oberfläche gebundenem 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyltriethoxysilan, erlaubt die Polymerfunktionalisierung von mesoporösem Silica unter Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 532 nm. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die geringe Absorption von DBF bei der gewählten Wellenlänge von 532 nm von 0,2 relativ zum Absorptionsmaximum bei 507 nm. Eine Untersuchung der millimeterskaligen lokalen Begrenzung der PDMAEMA-Funktionalisierung zeigt, dass die eingestellte Lichtleistung wesentlich die lokale Funktionalisierung beeinflusst. Bei einer Lichtleistung von 18,4 mW ist selbst bei einer kurzen Belichtungszeit von 10 Minuten keine auf den laserfokussierten Punkt begrenzte Funktionalisierung zu beobachten, während bei einer Lichtleistung von 0,3 mW selbst eine Bestrahlungsdauer von 60 Minuten nicht zu einer mittels UATR-IR-Spektroskopie detektierbaren Polymermenge in 5 oder 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt führt. Daher wurde für die durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation ausgehend von einer Bestrahlung von Silberfilmen mit einem 532 nm-Laser die Polymerisation bei einer initialen Lichtleistung durchgeführt, die bei direkter Bestrahlung für 30 Minuten nicht zu einer PDMAEMA-Funktionalisierung geführt hat.

Die farbstoffsensitisierte Polymerisation konnte dabei erfolgreich auf eine Initiierung durch Oberflächenplasmonen, ausgehend von flachen Silberfilmen unter Bestrahlung mit einem 532 nm-Laser, übertragen werden. Damit wurde die Vorarbeit durch Nicole Rath (geb. Herzog), die dieses System unter Verwendung von Methylenblau in mesoporösen Silicafilmen auf Goldfilmen durchführte,[66] um eine weitere anwendbare Wellenlänge erweitert. Ferner wurde die Polymerisation sowohl bei einer größtmöglichen Lichtleistungseinkopplung, bei einem Winkel nahe dem Reflektivitätsminimum und bei einer geringen Lichtleistungseinkopplung am Plamonbeginn, erfolgreich durchgeführt. Dadurch zeigt sich die äußerst bemerkenswerte Verstärkung des evaneszenten Feldes unter den gewählten Bedingungen, selbst bei Beginn der Ausbildung eines Oberflächenplasmons.

Die Polymerisation in wässriger Lösung geht dabei allerdings mit einer Reduzierung der Schichtdicke einher, was in weiteren Arbeiten durch den Einsatz von pH-stabileren Filmen oder alternativen nichtwässrigen Lösemitteln möglicherweise verhindert werden kann und in Folgearbeiten untersucht werden soll.

Wenn es gelingt die durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisation nanolokal zu begrenzen und eine Folgepolymerisation im mesoporösen Silicafilm mit einem weiteren funktionalen Monomer durchzuführen, ist dieses System dazu in der Lage eine wichtige Stütze in der Erstellung von multifunktionalen Poren zu sein und damit Transportperformance technischer Poren an die biologischer Poren anzunähern.

Darüber hinaus ist es mit der erfolgreichen Synthese von SBDTTC gelungen, einen durch sichtbares Licht anregbaren und an die Silicaoberfläche anbindbaren Iniferter herzustellen. SBDTTC ist dazu in der Lage durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht zwei Radikale auszubilden und eine Polymerisation zu initiieren. Die Anbindung an die Oberfläche wurde durch TGA Messungen und die erfolgreiche Polymerisation nachgewiesen, da die angebundene Menge wahrscheinlich unterhalb der Detektionsgrenze von XPS-Messungen lag.

Es konnte über UATR-IR-Messungen und TGA-Messungen bestimmt werden, dass nach einer Belichtungsdauer von 5 Stunden in einer DMAEMA-Lösung (1,3 M in DMSO) sich eine PDMAEMA-Funktionalisierung mit einer Kettenlänge von mindestens 1-2 Wiederholungseinheiten ausbildet (IR Absorptionsmaximum bezogen auf die jeweilige C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} relativ zur Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1}). Nach einer Belichtungszeit von 17 Stunden liegt eine Kettenlänge von mindestens 4-5 Wiederholungseinheiten im mesoporösen Silicafilm vor.

Die Verwendung von DMSO als Lösemittel verhindert allerdings die Übertragung auf eine durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisation, da der Brechungsindex von DMSO dafür zu hoch ist und kein Plasmon mehr innerhalb des mit dem Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer erreichbaren Winkelbereichs erzeugt werden kann.

Daher ist die Auswahl von CDTPA, das in ethanolischer Lösung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Polymerisationsreaktion initiieren kann, eine mögliche Alternative zu SBDTTC. Die Polymerisation konnte in, mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten, mesoporösen Silicafilmen in einem *grafting-through* Ansatz unter 4-stündiger Bestrahlung mit einem 473 nm-Laser zumindest millimeterskalig auf eine Funktionalisierung am laserfokussierten Punkt begrenzt werden.

Die Übertragung auf eine durch Plasmonen induzierte Polymerisation, die nanoskalig lokal begrenzt ist, ist in der Folge Mathias Stanzel gelungen. Dazu wurden plasmonische Nanopartikel verwendet, die zwischen zwei mesoporösen Silicaschichten immobilisiert wurden.[110]

Die weitere Übertragung auf eine plasmoneninduzierte Polymerisation von flachen Silberfilmen ausgehend oder mittels interner Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie (TIRF) ist eine für die Zukunft spannende weitere Forschungsfrage.

Gerade Inifertersysteme stellen als Einkomponentensysteme eine interessante Initiierungsmethode dar, da sie durch an- und ausschalten der Lichtquelle und gleichzeitigem Monomerwechsel auch zur Ausbildung von Blockcopolymeren in der Lage sind. Dadurch sollte das Einbringen von mehreren Funktionen innerhalb einer Pore möglich sein.

7. Experimentalteil

7.1. Verwendete Chemikalien und Materialien

7.1.1. Chemikalien

3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan	abcr, 62 %
4´,5´-Dibromofluorescein	Alfa Aesar, 95 %
4-Chlorbenzyltrimethoxysilan	abcr, 95 %
4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure	Sigma Aldrich, 97 %
Allyltriethoxilan	Sigma Aldrich, 96 %
Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA)	Sigma Aldrich, 98 %
Dimethylsulfoxid (DMSO)	VWR
Dodecanthiol	Alfa Aesar, 98 %
Essigsäureethylester (Ethylacetat)	VWR
Ethanol	EMPLURA®, Merck, 99 %
Heptan	VWR
Hexaamminoruthenium-(II)-chlorid	VWR, 99 %
Iod	VWR, 99,5 %
Kaliumchlorid	Sigma Aldrich
Kaliumhexacyanoferrat (III)	Sigma Aldrich, 99 %
Kaliumiodid	VWR
Natriumhydrid	Sigma Aldrich, 95 %
Natriumhydrogencarbonat	Sigma Aldrich
Pluronic® F127	Sigma-Aldrich, 99%

Salzsäure (37 %)	VWR
Schwefelkohlenstoff	Sigma Aldrich, 99,9 %
Tetraethylorthosilicat	Acros Organics, 98 %
Tetrahydrofuran, trocken	AppliChem, (0,5 ppm Wasser)
Toluol	AppliChem, (0,5 ppm Wasser)
γ-Alumniniumoxid	Macherey und Nagel

7.1.2. Materialien

Chrom	Alfa Aesar
Index matching Öl (n_D= 1,7000 ± 0,0002)	Cargille Labs
Indiumzinnoxidbeschichtete Glasobjektträger (ITO)	Delta Technologies, Ltd., Loveland, CO, USA, polished float glass, 150*150*1.1 mm SiO_2 passivated / indium tin oxide coated one surface, R_s= 4-8 Ω, cut edges
LASF9N-Glas	Schott
Mikroskopieobjektträger (Glas)	VWR/Roth
Silber	ESG, Scheideanstalt
Siliziumwafer, 525 ± 25 µm, Typ P/Bor, <100> Orientierung	Si-Mat, 2-5 Ω Widerstand

7.2. Verwendete Geräte

7.2.1. UATR-IR-Spektrometer

Infrarotabsorptionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer Spectrum One Gerät im UATR-Modus aufgenommen (UATR: *universal attenuated total reflectance*). Die Spektren wurden direkt vom Substrat (Glassubstrat oder mit Chrom und Silber bedampftes LASF9N-Glas) oder nach mechanischer Entfernung von der Glasoberfläche bei einem Anpressdruck von 30 aufgenommen. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} gemessen. Die aufgenommenen Spektren wurden anschließend grundlinienkorrigiert und normiert. Messungen von mechanisch von der Glasoberfläche entfernten Filmen und Filme, die sich auf einem mit Chrom und Silber bedampften LASF9N-Glas befanden, wurden auf die Si-O-Si Bande bei 1080 cm^{-1} normiert. Filme, die auf Glassubstraten immobilisiert waren, wurden hingegen auf die Si-O-H Bande bei 915 cm^{-1} normiert. Eine detaillierte Diskussion der entstehenden Fehler bei IR-Spektrenaufnahme direkt vom Glassubstrat befindet sich in **Kapitel 3.6**.

7.2.2. Ellipsometer

Die Schichtdicke und der Brechungsindex von mesoporösen Silicafilmen wurde nach Anbindung der Filme auf Silizium-Wafern mit einem Nanofilm EP3-SE Imaging Ellipsometer in Verbindung mit der Steuersoftware EP4-View der Firma Accurion durchgeführt. Hierzu wurden bei einer Luftfeuchte von 20 % bewegungskorrigierte Messungen im One-Zone Modus zwischen den Einfallswinkeln 38 und 66 ° mit einem 658 nm Laser aufgenommen. Die ermittelten Winkel Ψ und Δ wurden zur Berechnung von Schichtdicke und Brechungsindex mittels eines Iterationsverfahrens mit der Analysesoftware EP4-Model der Firma Accurion ermittelt. Die natürlich vorkommende Siliziumoxidschicht auf den Siliziumwafern wurde in einer separaten Messung bestimmt und für die weiteren Messungen mit mesoporösen Silicafilmen als konstant betrachtet. Die Luftfeuchtigkeit wurde mit der Regeleinheit ACEflow der Firma Solgelway und einer nach Boissiere, *et al.*[125] in der Werkstatt der TU Darmstadt nachgebauten Messkammer eingestellt. Die Analysemodelle und Messbedingungen werden in **Kapitel 3.4** beschrieben.

7.2.3. Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer (SPR)

Winkelabhängige Oberflächenplasmonenspektren (SPR: surface plasmon resonance) wurden mit einem Gerät der Firma Restec aufgenommen. Dazu wurde p-polarisertes Licht (473 nm Laser, 50 mW; 532 nm Laser, 200 mW; Laser 2000) auf eine Probe fokussiert und die Änderung der Reflektivität des ausgehenden Lichts mit einer Photodiode (BPW 34B Silizium Photodiode, Siemens) aufgenommen. Die Intensität des eingestrahlten Lichts wurde über ein Zweipolarisatorsystem (Glan-Thompson Polarisator, B. Halle) auf 0,1 mW eingestellt, was einer Reflektivität von 100 % bei einem Detektorwinkel von 180 ° (Detektor im Strahlengang) entsprach. Die Probe bestand aus einem dünnen Metallfilm (50 nm Silber auf 3 nm Chrom), der auf einem optischen Glas (LASF9N-Glas, Hellma Optik GmbH Jena, Brechungsindex n= 1,8449, entspricht einer Dielektrizitätskonstante von ε= 3,4037) thermisch aufgedampft wurde. Das Probenglas wurde mit einem Anpassungsöl (Cargille labs, Brechungsindex n= 1,7000, entspricht einer Dieletrizitätskonstante von 2,8900) an das darüber befindliche LASF9N-Glasprisma angepasst. Die Spektren wurden an Luft und Wasser, 0,1 molarer Natriumhydrogencarbonat-Lösung, DMSO oder Ethanol aufgenommen. Nach Aufnahme der Spektren wurden die Schichtdicke des Metallfilms mittels einer Iteration über die Software Winspall (Version 3.02; 2009, Restec) bestimmt. Diese Schichtdicke des Metallfilms wurde als konstant angesehen bei der Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex der mesoporösen Silicaschicht.

7.2.4. Thermische Bedampfungsanlage

Die thermische Bedampfung von LASF9N-Gläsern mit Chrom und Silber wurde mit einem Creamet 300 V2 thermischen Bedampfungssystem (Creavac, 01159 Dresden) durchgeführt. Die zu bedampfenden Substrate wurden auf einem Drehteller an der Decke der Vakuumkammer fixiert. Bei der Bedampfung wurden die Substrate mit einer Drehgeschwindigkeit von 30 U/min gedreht um eine gleichmäßige Bedampfung zu ermöglichen. Das zur Bedampfung nötige Hochvakuum wurde über zwei Pumpen gewährleistet. Eine Drehschieberpumpe DUO 11M mit einer Saugleistung von ca. 11 m^3/h sorgt für ein Vorvakuum und eine Turbo-Molekularpumpe (HiPace 300) stellte das benötigte Hochvakuum von $<2{,}0*10^{-5}$ mbar her. Zunächst wurde eine 3 nm dicke Chromschicht zur Haftvermittlung aufgetragen. Daraufhin folgte die Bedampfung mit der 50 nm dicken Silberschicht. Die aufgedampften Metallschichtdicken wurden geräteintern über einen Schwingquarzsensor überprüft. Nach dem Bedampfungsprozess wurden die Metallschichtdicken mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie gegengeprüft. Gegebenenfalls wurde der *Tooling*-Faktor für ein Metall, im Falle einer stark abweichenden Metallschichtdicke, nachjustiert.

7.2.5. UV-Vis Spektrometer

UV-Vis Absorptionsspektren wurden mit einem Cary 60 UV/Visspektrometer von Agilent in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Aufgezeichnet wurden die Spektren mit der Agilent Cary WinUV-Software. Die aufgenommenen Spektren wurden hintergrundkorrigiert, durch ein zuvor aufgenommenes Spektrum des jeweiligen Lösemittels.

7.2.6. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Hochauflösende Rasterlektronenmikroskopiebilder wurden mit einem *Philips XL30 FEG*-Mikroskop (FB Materialwissenschaften, AG Prof. Kleebe) unter anderem von Mathias Stanzel aufgenommen. Die Oberflächenleitfähigkeit der Proben wurde mit einer 5 nm dicken Palladium/Platin-Schicht hergestellt. Die Auftragung der Schicht wurde mit einem Sputter Coater 208 HR Cressington im AK Biesalski durch Mathias Stanzel oder Nicole Rath durchgeführt.

7.2.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektren wurden mit einem Surface Science Laboratories SSC-100 Röntgenphotoelektronenspektrometer aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer Al Kα Röntgenquelle ausgestattet. Die Röntgenstrahl-Spotgröße wird auf 250 – 1000 µm eingestellt. Die Kalibration der Bindungsenergieskala erfolgt über die Verwendung von Gold $4f_{7/2}$= 84,0 eV und Cu $2p_{3/2}$= 932,67 eV von Folienproben. Eine Entladung der Pulver-Probe wird durch das Setzen des C 1s-Signals auf 285,0 eV gesichert. Von allen Spektren wird ein Shirley-Hintergrund subtrahiert. Zur Signalanpassung wird die Software Casa XPS verwendet. Die Signalanpassung erfolgt unter Zuhilfenahme von 70/30 Gauss-Lorentz-Produkt-Funktionen. Atomare Verhältnisse werden aus den Integralen der Signalintensitäten bestimmt. Diese werden durch empirische Sensitivitätsfaktoren korrigiert. Die Messungen mit anschließender Auswertung der Spektren wurden durch Herrn Karl Kopp (AK Prof. Hess, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt.

7.2.8. Massenspektrometrie

Massenspektrometrie wurde vom FB Chemie der TU Darmstadt als Serviceleistung durch Christiane Rudolph, Gül Sahinalp oder Dr.-Ing. Alexander Schießer durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit in einem Fisons MD 800 mit einer EI-Ionenquelle und einem Quadrupolmassenfilter gemessen. Der Messbereich befand sich zwischen 1 und 800 u. Die zur Analyse eingereichten Proben wurden als Reinstoffe abgegeben.

7.2.9. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-spektroskopische Analysen wurden an einem Bruker DRX 500 oder einem AC 300 Spektrometer von Christina Spanheimer, Herrn Dr. Matthias Klöck oder Herrn Dr. Meusinger (NMR Abteilung Fachbereich Chemie) durchgeführt. Die jeweiligen Stoffe wurden zuvor in deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Dabei wurde eine Konzentration von etwa 10 mg/mL eingestellt. Die finale Bearbeitung der NMR-Spektren wurde mit der Software MestReNova durchgeführt.

7.2.10. CO_2-Plasmabehandlung

Um funktionale Gruppen auf mesoporösen Silicafilmen selektiv von der äußeren Oberfläche zu entfernen wurde eine CO_2-Plasmabehandlung mit einem kapazitiv gekoppelten Radiofrequenz-Plasmagerät (Diener, Model: Femto, Deutschland, 13,56 MHz, maximale Radiofrequenzenergie: 200 W) durchgeführt. Die Behandlung fand analog zu einem für Carbon Nanotubes entwickelten Protokoll von Babu, et al.[133] statt. Die Vakuumkammer wurde vollständig evakuiert und nach vollständiger Evakuierung mit CO_2 geflutet. Nach Einstellen eines konstanten Drucks von 0,3 mbar wurde der Radiofrequenzgenerator eingeschaltet. Die Behandlung wurde mittels einer Zeitschaltung auf 12 Sekunden fest eingestellt.

7.2.11. Cyclovoltammetrie

Die Charakterisierung der Permselektivität mesoporöser Silicafilme wurde durch cyclovoltammetrische Messungen mit einem PGSTAT302N (Metrohm Autolab BV) Potentiotaten erreicht. Die Aufzeichnung der Messungen erfolgte mithilfe der auch von Metrohm Autolab vertriebenen Software Nova. Die Messungen wurden mit 1 mM Lösungen der jeweiligen Testmoleküle (Komplexionen: $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ und $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{2+/3+}$) in 0,1 molarer wässriger KCl-Lösung als Hintergrundelektrolyt durchgeführt. Der pH-Wert der verwendeten Lösungen wurde mit Natronlauge oder Salzsäure eingestellt. Der Messaufbau bestand aus einer Referenzelektrode für wässrige Elektrolyte (Ag/AgCl, BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) Typ: RE-6), einer Arbeitselektrode (ITO-Redoxelektrode, Delta-Technologies, USA, Widerstand: 4 – 8 Ω) und einer Gegenelektrode (Graphit-Elektrode, Alfa-Aesar). Die Kontaktfläche zu Arbeits- und Gegenelektrode betrug 0,21 cm². Die Cyclovoltammogramme wurden bei verschiedenen Scanraten in der folgenden Reihenfolge aufgezeichnet: 0,2 V/s, 0,1 V/s, 0,025 V/s, 0,3 V/s, 1 V/s und 0,2 V/s. Dabei wurde der Spannungsbereich auf das jeweilige Testmolekül angepasst. Messungen mit $Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ wurden zwischen -0,2 und 0,6 V und Messungen mit $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{2+/3+}$ zwischen -0,6 und 0,2 V aufgezeichnet. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch Messen bei einer Scanrate von 0,2 V/s am Anfang und am Ende eines Messzyklus überprüft. Des Weiteren wird der erste gemessene pH-Wert zweimal aufgenommen, um sicherzustellen, dass

es nicht nach der Umstellung auf den pH-Wert mit einer besseren Zugänglichkeit nicht zu einer unerwünschten Anreicherung des Testmoleküls gekommen ist. Ferner wurde auf eine möglichst kurze Kontaktzeit der mesoporösen Filme zu den Testlösungen geachtet, um ein ungewolltes Auflösen der mesoporösen Silicafilme unter Messbedingungen zu vermeiden.[130]

7.2.12. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Gerät von Mettler-Toledo von Sunna Möhle-Saul (AG Biesalski, TU Darmstadt) aufgenommen. Zur Messung wurden mesoporöse Silicafilme von Glassubstraten abgekratzt, gewogen und zuvor mittels UATR-IR Spektroskopie charakterisiert. Die Messungen wurden in einer Luftatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Höchsttemperatur von 600 °C durchgeführt.

7.2.13. Spincoater

Es wurden zwei Spincoater verwendet. Entweder ein Spincoatertyp: 6 RC der Firma SÜSS MicroTec (AK Biesalski, FB Chemie, TU Darmstadt).

Oder ein Spincoater Model KW-4A der Firma spi SUPPLIES, West Chester, PA, USA. Dieser Spincoater war angeschlossen an eine externe Vakuumpumpe, Typ: DOA – V502 – BN der Firma GAST MANUFACTURING, INC. A Unit of IDEX Corporation, MICH. USA. (AK Schneider, FB Chemie, TU Darmstadt). Der Zugang wurde durch Herrn Dr. Jörg Engstler ermöglicht.

7.3. Synthesen und Präparationen

7.3.1. Herstellung einer Prähydrolyselösung

Ethanol (42 mL) wird in einem Einhalsrundkolben vorgelegt. Tetraethylorthosilicat (TEOS) (35,5 mL) wird unter Rühren hinzugefügt. Eine frisch hergestellte Salzsäurelösung, bestehend aus 0,06 mL rauchender Salzsäure und 4,2 mL deionisiertem Wasser, wird dazugegeben. Der Einhalskolben wird mit einem Rückflusskühler ausgestattet und die Lösung mit einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Die Lösung wird für 20 Minuten bei 80 °C gerührt, bis das Ölbad entfernt wird und die Lösung für 80 Minuten bei Raumtemperatur nachrührt. Die fertige Lösung wird bei -20 °C in einer Braunglasflasche gelagert.

7.3.2. Herstellung von Lösungen zur Tauchziehbeschichtung

Die erhaltene Prähydrolyselösung (6,390 g) wird in einer Braunglasflasche vorgelegt. Unter Rühren wird Ethanol (38 mL) und Pluronic F127 (1,811 g) hinzugegeben. Das feste Pluronic F127 löst sich nicht in der Lösung und es bildet sich eine weiße Suspension. Eine frisch hergestellte Salzsäurelösung, bestehend aus rauchender Salzsäure (0,016 mL) gelöst in deionisiertem Wasser (2,825 mL), wird zu der Suspension hinzugefügt. Nach der Säurezugabe löst sich das Pluronic F127 sofort auf und es bildet sich eine klare Lösung. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei -20 °C gelagert. Diese Lösung wird zur Herstellung von mesoporösen Silicafilmen verwendet (Siehe dazu **Teilkapitel 7.3.4**).

7.3.3. Herstellung einer Tauchziehbeschichtungslösung für mesoporöse Filme mit größerem Porendurchmesser

Die Tauchziehbeschichtungslösung für großporige Filme wird ohne Prähydrolyselösung hergestellt. Hierzu wird Pluronic F127® (5,2 g; 0,41 mmol) in Ethanol (48 ml; 820 mmol) suspendiert. Nach Zugabe einer frisch hergestellten Salzsäurelösung (0,05 mol/L; 12,8 mL) löst sich das Templat sofort auf. Tetraethoxysilan wird hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wird bei -20 °C bis zur Verwendung (Herstellung von mesoporösen Silicafilmen) gelagert. Die Herstellung mesoporöser Silicafilme ist im folgenden Teilkapitel beschrieben.

7.3.4. Herstellung mesoporöser Silicafilme auf Glas, ITO und Siliziumträgern mittels Tauchziehbeschichtung

Die Beschichtungslösung wird in Plastikcontainer gefüllt und die gereinigten Substrate werden in die Lösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit von 2 mm/s für Filme mit einer Schichtdicke von 200 nm oder 10 mm/s für eine resultierende Schichtdicke von 600 nm aus der Lösung gezogen. Diese Abhängigkeit der resultierenden Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit gilt für eine Tauchziehbeschichtungslösung, die in **Teilkapitel 7.3.2** beschrieben wird. Unter Verwendung einer Tauchziehbeschichtungslösung für mesoporöse Silicafilme mit einem größeren Porendurchmesser, wie sie in **Teilkapitel 7.3.3** beschrieben wird, werden Schichtdicken >600 nm bei einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s erreicht. Auf eine höhere Ziehgeschwindigkeit wurde unter Verwendung einer Tauschziehbeschichtungslösung nach **Teilkapitel 7.3.3** verzichtet. Die Beschichtung findet in einem klimatisierten Raum oder einer klimatisierten Kammer statt. Dabei wird eine Luftfeuchtigkeit von 44 bis 52 % und eine Temperatur zwischen 23 und 25 °C eingehalten. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Filme bei genannten klimatischen Bedingungen für mindestens 1 Stunde gelagert. Um fertige Filme zu erhalten, werden die Filme einem Ofenprogramm unterzogen. In 10 Minuten wird auf 60 °C geheizt. 60 °C werden für 60 Minuten gehalten. In 10 Minuten wird auf 130 °C geheizt. Die 130 °C werden 60 Minuten gehalten. Abschließend werden die Filme auf eine Temperatur von 350 °C erhitzt mit einer Heizrate von 1 K/min. 350 °C werden für 120 Minuten gehalten um das Pluronic F127 Templat aus den Poren pyrolytisch zu entfernen und abschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.3.5. Thermische Bedampfung von LASF9N-gläsern mit Chrom und Silber

LASF9N-gläser werden thermisch mit Chrom und Silber bedampft. Die Bedampfung wird mit einem Creamet 300 V2 thermischen Bedampfungssystem (Creavac, 01159 Dresden) durchgeführt. Zunächst wird eine 3 bis 5 nm dicke Chromschicht aufgedampft um die Haftung der folgenden 50 nm dicken Silberschicht zu gewährleisten. Die metallbedampften Filme werden entweder sofort in einem Tauchziehprozess mit einem mesoporösen Film weiterbeschichtet oder in einem Exsikkator unter einer Stickstoffatmosphäre bis zur weiteren Verwendung gelagert.

7.3.6. Herstellung mesoporöser Filme auf silberbeschichteten LASF9N-Gläsern

Mesoporöse Silicafilme auf Silber werden im letzten Schritt der thermischen Behandlung nur bis maximal 200 °C geheizt und für 120 Minuten gehalten, um eine Oxidation des Silbers zu vermeiden. Das Pluronic® F127 Templat wird in diesem Falle anschließend mittels Extraktion in absolutem Ethanol bei 70 °C für 72 Stunden oder durch Extraktion in 0,01 M ethanolischer Salzsäure für 18 Stunden entfernt. Die Silberfilme werden danach in einem Exsikkator unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert um eine Korrosion der Silberschicht mit in Spuren in der Luft enthaltenem Schwefelwasserstoff zu verhindern.

7.3.7. Anbindung von [Bis(2-hydroxyethyl)-3-amino]propyltriethoxysilan

[Bis(2-hydroxyethyl)-3-amino]propyltriethoxysilan (0,035 mL) wird in trockenem Toluol (230 mL) gelöst. Die resultierende Coinitiatorlösung besitzt einen Massenanteil von 0,01 % [Bis(2-hydroxyethyl)-3-amino]propyltriethoxysilan. In einem trockenen Glaskolben werden die zu behandelnden mesoporösen Silikafilme unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit der Coinitiatorlösung bedeckt. Die Anbindung findet bei 80 °C für fünf Stunden in einem Thermobecken statt. Anschließend wird nicht angebundener Coinitiator über eine Extraktion in Ethanol entfernt. Mesoporöse Silicafilme auf Silber werden nur für eine Stunde bei 80 °C behandelt, da eine längere Behandlungszeit zur Korrosion des Silbers führt.

7.3.8. Polymerfunktionalisierung mesoporöser Silicafilme mit PDMAEMA mittels 4´,5´-Dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation

Das Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) wird vor der Herstellung der Monomer/Farbstofflösung über γ-Aluminiumoxid entstabilisiert. Die Monomerlösung für farbstoffsensitiserte Polymerisationen enthält Dimethylaminoethylmethacrylat (225 mg/mL; 1,43 mol/L) und 4´,5´-Dibromofluorescein (600 µg/L; 0,12 µmol/L) in Natriumhydrogencarbonatlösung [c($NaHCO_3$)= 0,1 mol/L]. Die Lösung wird wie in der Literatur beschrieben hergestellt.[66] Die coinitiatorfunktionalisierten Filme werden in die Lösung gestellt und für eine Minute unter Ausschluss von Licht mit Stickstoff entgast. Die Filme werden unter den angegebenen Bedingungen (Lichtquelle, Lichtenergie und Dauer) bestrahlt. Die Filme werden anschließend aus der Lösung entfernt und nicht reagiertes Monomer aus dem mesoporösen Film mittels Extraktion in Wasser für eine Stunde entfernt.

7.3.9. Plasmoneninduzierte, farbstoffsensitisierte Polymerisation von DMAEMA in mesoporösen Silicafilmen

Durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen werden mit einem Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer in der Kretschmannkonfiguration[87] durchgeführt. Für die Messungen wird ein Probenglas (LASF9N-Glas, Hellma Optik GmbH Jena, Brechungsindex n= 1,8449, entspricht einer Dielektrizitätskonstante von ε= 3,4037) in eine Flusszelle (Zellvolumen ~40µL) eingebaut und die Rückseite optisch (bezogen auf den Brechungsindex) an ein LASF9N-glasprisma angepasst (Anpassungsöl: Cargille labs, Brechungsindex n= 1,7000, entspricht einer Dieletrizitätskonstante von 2,8900). Monochromatisches, lineares und entgegengesetzt-magnetisch polarisiertes (Glan-Thompson Polarisator, B. Halle) Laser-Licht (Diodengepumpter Festkörperlaser, Laser 2000, λ=532 nm, 200 mW) wurde direkt durch das LASF9N-glasprisma auf die Probe gerichtet. Ein winkelabhängiges Spektrum wird an Luft, an Wasser oder 0,1 M $NaHCO_3$-Lösung durch Änderung des Bestrahlungswinkels θ (Zweizyklisches Goniometer, 0,005° Auflösung, Huber) und Detektion der Änderung der von der Probe reflektierten Lichtintensität $I(\theta)$ mit einer Photodiode (BPW 34B Silizium Photodiode, Siemens). Oberflächenplasmonenspektren werden bei einer Lichtenergie von 0,1 mW aufgenommen, was einer Reflektivität von 100 % entspricht. Zur Polymerisation wird eine Polymerisationslösung, bestehend aus 4´,5´-Dibromofluorescein (600 µg/L; 0,12 µmol/L) und DMAEMA (225 mg/mL; 1,43 mol/L) mit einer konstanten Flussrate von 2 µL/min durch die Flusszelle durchgeleitet. Die Polymerisationen werden bei den angegebenen Plasmonenresonanzwinkeln, Zeiten und eingestellten Laserleistung durchgeführt. Die Laserleistung wird dabei über ein Zweipolarisatorsystem eingestellt, welches durch das Gesetz von Malus beschrieben wird. Der Polymerisationswinkel wird nach Befüllen der Flusszelle mit der Polymerisationslösung bestimmt. Dies geschieht durch Variation des Bestrahlungswinkels bis zum Beginn der Plasmonenresonanz oder zum Minimum der Plasmonenresonanz. Während der Polymerisation wird der eingestellte Winkel nicht verändert. Nach der Polymerisation wird die Flusszelle wieder mit Wasser oder 0,1 molarer $NaHCO_3$-Lösung gespült und ein Spektrum im jeweiligen Medium aufgenommen. Die Probe wird daraufhin gespült, getrocknet und ein finales Spektrum an Luft aufgenommen. Die Oberflächenplasmonenresonanzspektren werden mit der Software Winspall (Version 3.02; 2009, Restec) auf die Schichtdicke und die Dielektizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms hin untersucht. Die Schichtdicken der Chrom- und Silberschichten werden über eine separate Messung des unmodifizierten Metallfilms bestimmt.

7.3.10. Synthese von SBDTTC

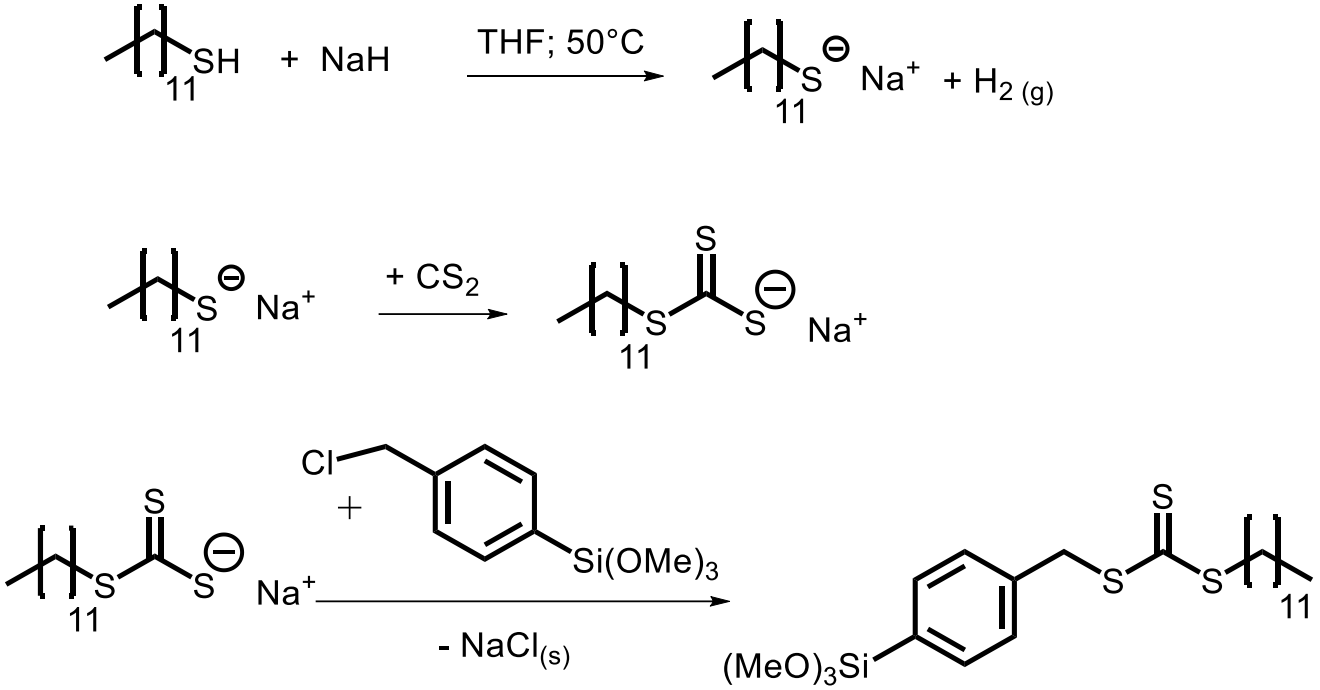


Abbildung 40. Syntheseweg zur Herstellung von SBDTTC

Die Synthese von SBDTTC basiert auf den Veröffentlichungen aus den Arbeitsgruppen von Qiao[106] und von Wilden.[107] Natriumhydrid (0,09 g; 3,75 mmol) wird in trockenem Tetrahydrofuran (20 mL) in einem 100 mL-Dreihalskolben unter Rühren suspendiert. Es bildet sich eine graue Suspension. Nach der Zugabe von Dodecanthiol (0,9 mL; 3,75 mmol) wird die Lösung auf 50 °C erwärmt. Dabei kommt es bei 50 °C zu einer heftigen Gasentwicklung mit Schaumbildung. Die graue Suspension ist nun weiß. Bei 50 °C wird die Lösung für 10 Minuten nachgerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Raumtemperatur wird Kohlenstoffdisulfid (0,45 mL, 7,5 mmol) in einem doppelten Überschuss hinzugegeben. Die weiße Suspension verfärbt sich rasch zu einer orangegelben Lösung. Das Reaktionsgefäß wird vor Licht geschützt und p-Chloromethylphenyltrimethoxysilan (0,9 mL; 3,75 mmol) wird der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss nachgerührt. Dünnschichtchromatographie (Heptan/Ethylacetat 7:1) zeigt in der Reaktionslösung einen definierten Punkt mit einem R_f-Wert von 0,625. Das verwendete p-Chloromethylphenyltrimethoxysilan zeigt hingegen einen R_f-Wert von 0,516. Die Reaktionslösung wird filtriert um ausgefallenes Natriumchlorid zu entfernen. Danach wird die Lösung auf 0 °C mit einem Eiswasserbad gekühlt. THF und andere flüchtige Restbestandteile werden dabei am Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute beträgt 93 %. ^{1}H- und ^{13}C-NMR Analyse weisen auf reines Produkt hin (Siehe dazu **Abbildung 50** im Anhang). Eine Bestimmung der molaren Masse mittels EI-MS bestätigt eine molare Masse von 488 g/mol (Siehe dazu **Abbildung 51** im Anhang).

7.3.11. Oberflächenanbindung von SBDTTC

Mesoporöse Silicafilme auf Trägermaterial werden in eine Iniferterlösung (0,1 mol/L in trockenem Toluol) gelegt und für 4 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach der Funktionalisierung werden die Filme für eine Stunde in Ethanol extrahiert.

Auf Silber immobilisierte mesoporöse Silicafilme wurden für eine Stunde in der oben beschriebenen Iniferterlösung auf 70 °C erhitzt und nach der Funktionalisierung mit Toluol gespült.

Die getrockneten Filme sind bereit zur Polymerisation und werden vor Licht geschützt bis zur Verwendung gelagert.

7.3.12. Polymerisation in Lösung mit SBDTTC

SBDTTC (100 mg; 0,2 mmol) und DMAEMA (3,4 mL; 3,2 g; 20 mmol) werden in DMSO (3,5 mL) gelöst. Die Lösung wird unter Lichtschutz am Stickstoffstrom für 5 Minuten entgast. Ein Teil der Lösung wird unter Schutz vor Licht auf 70 °C erhitzt. Der andere Teil der Lösung wird bei Raumtemperatur mit einer Lampe (LUMATEC, SuperLite S 400, Deisenhofen, Germany) (Filter 6; 12 mW/cm²) bestrahlt. Nach 4, 5,6 und 17 Stunden werden Aliquots entnommen und in $CDCl_3$ gelöst. Die Aliquots werden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie über einen Vergleich der Integrale der Doppelbindunngssignale bei 5,9 und 5,4 ppm mit dem Intergral der Seitenkette bei 4,1 ppm zur Bestimmung der Monomerumsetzung analysiert.

7.3.13. Durch sichtbares Licht initiierte Polymerisation von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silikafilmen auf Glas-, ITO- und Siliziumträgern

Die SBDTTC funktionaliserten mesoporösen Silicafilme werden in eine DMAEMA-Lösung (1,3 mol/L) in DMSO gegeben. Die Lösung wird unter Lichtschutz am Stickstoffstrom für 1 Minute entgast. Die Probe wird unter den angegebenen Bedingungen (Lichtquelle, Lichtenergie, Zeit) bestrahlt. Nicht reagiertes Monomer wird über eine Extraktion in Wasser entfernt.

7.3.14. Oberflächenplasmonenresonanzmessung von DMAEMA-Lösung (in DMSO) in SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen

Durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen werden mit einem Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer in der Kretschmannkonfiguration[87] durchgeführt. Für die Messungen wird ein Probenglas (LASF9N-Glas, Hellma Optik GmbH Jena, Brechungsindex n= 1,8449, entspricht

einer Dielektrizitätskonstante von ε= 3,4037) in eine Flusszelle (Zellvolumen ~40µL) eingebaut und die Rückseite optisch (bezogen auf den Brechungsindex) an ein LASF9N-glasprisma angepasst (Anpassungsöl: Cargille labs, Brechungsindex n= 1,7000, entspricht einer Dieletrizitätskonstante von 2,8900). Monochromatisches, lineares und entgegengesetzt-magnetisch polarisiertes (Glan-Thompson Polarisator, B. Halle) Laser-Licht (Diodengepumpter Festkörperlaser, Laser 2000, λ=473 nm, 50 mW) wurde direkt durch das LASF9N-glasprisma auf die Probe gerichtet. Ein winkelabhängiges Spektrum wird an Luft und an DMSO durch Änderung des Bestrahlungswinkels θ (Zweizyklisches Goniometer, 0,005° Auflösung, Huber) und Detektion der Änderung der von der Probe reflektierten Lichtintensität I(θ) mit einer Photodiode (BPW 34B Silizium Photodiode, Siemens) aufgenommen. Oberflächenplasmonenspektren werden bei einer Lichtenergie von 0,1 mW aufgenommen, was einer Reflektivität von 100 % entspricht. Zur Messung in DMAEMA-Lösung wird eine DMAEMA-lösung, bestehend aus DMAEMA (5 mL in 17,8 mL DMSO, 204 g/L; 1,3 mol/L) mit einer konstanten Flussrate von 2 µL/min durch die Flusszelle durchgeleitet. Die Oberflächenplasmonenresonanzspektren werden mit der Software Winspall (Version 3.02; 2009, Restec) auf die Schichtdicke und die Dielektizitätskonstante des dichten und des mesoporösen Silicafilms hin untersucht. Die Schichtdicken der Chrom- und Silberschichten werden über eine separate Messung des unmodifizierten Metallfilms bestimmt.

7.3.15. Oberflächenanbindung von Allyltriethoxysilan

Allyltriethoxysilan (45 µL; 41 mg; 0,2 mmol) wird in trockenem Toluol (200 mL) gelöst. Die mesoporösen Silicafilme werden in dieser Lösung in ausgeheizten abgeflachten Schlenkkolben für 1 Stunde auf 80 °C erhitzt. Hiernach werden die Filme in Ethanol extrahiert.

7.3.16. CDTPA-induzierte Polymerisation von DMAEMA in allylfunktionalisierten mesoporösen Filmen

CDTPA (40 mg; 99 µmol) und DMAEMA (3 mL; 2,9 g; 18 mmol) werden in Ethanol (10 mL) gelöst. Die allylfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme werden in die Lösung gestellt und die Lösung wird am Stickstoffstrom für eine Minute unter Lichtschutz entgast. Hiernach werden die Proben unter den angegebenen Bedingungen (Lichtquelle, Lichtenergie, Zeit) bestrahlt. Nicht reagiertes Monomer wird über eine Extraktion in Wasser entfernt.

7.3.17. Übertragung von mesoporösen Silicafilmen von Silberfilmen auf Siliciumträger

Die Übertragungsreaktion wurde in unserer Arbeitsgruppe zum ersten Mal durch Mathias Stanzel durchgeführt. Die Idee der Übertragung basiert auf zwei wesentlichen Veröffentlichungen, denen das Auflösen einer Betainschicht[141] oder einer Indiumzinnoxidschicht[134] zu Grunde liegt. In der folgenden Vorschrift wurde die Übertragung von mesoporösen Silicafilmen auf Siliciumträger ausgehend von einer Silberschicht angewandt.

Zur Übertragung von mesoporösen Silicafilmen von Silbersubstraten werden die Filme in einem Spincoater (Spincoatertyp: 6 RC, Hersteller: SÜSS MicroTec; Arbeitskreis Biesalksi oder Typ: Spincoater Model KW-4A, Hersteller: spi SUPPLIES, West Chester, PA, USA, angeschlossen an eine Vakuumpumpe, Typ: DOA – V502 – BN, Hersteller: GAST MANUFACTURING, INC. A Unit of IDEX Corporation, MICH. USA., Arbeitskreis Schneider) mit einer PMMA-Schicht benetzt. Dazu wird eine PMMA-Lösung in Toluol mittels Spin-coating auf den mesoporösen Silicafilm aufgetragen. Das Substrat wird nach 30-minütigem Trocknen an Luft im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Im nächsten Schritt wird das präparierte Substrat zum Ablösen des Films in eine Iod/Kaliumiodidlösung (bestehend aus 1 g Iod und 4 g Kaliumiodid gelöst in 50 mL Milli-Q®-Wasser) gelegt. Nach Auflösen der Silberschicht schwimmt der gelöste Film auf der Oberfläche der Lösung und wird mit einem Glasobjektträger in eine mit VE-Wasser gefüllte Kristallisierschale überführt. Von dort wird der Film auf den Siliziumträger übertragen. Eine Temperaturbehandlung im Trockenschrank bei 100 °C sorgt danach für die kovalente Bindung des mesoporösen Silicafilms an der Oberfläche des Siliziumträgers. Final wird das PMMA aus dem Film mittels einer Extraktion in Aceton über Nacht extrahiert und der Film ist bereit zur Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM).

8. Referenzen

1. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C., Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age. *Advanced Materials* **2000,** *12* (19), 1403-1419.
2. Kruk, M., Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization in Ordered Mesoporous Silicas. *Israel Journal of Chemistry* **2012,** *52* (3-4), 246-255.
3. Nasir, T.; Herzog, G.; Hébrant, M.; Despas, C.; Liu, L.; Walcarius, A., Mesoporous Silica Thin Films for Improved Electrochemical Detection of Paraquat. *ACS Sensors* **2018,** *3* (2), 484-493.
4. Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* **2011,** *40* (2), 1107-1150.
5. Maheshwari, H.; Vilà, N.; Herzog, G.; Walcarius, A., Selective detection of cysteine at a mesoporous silica film electrode functionalized with ferrocene in the presence of glutathione. *ChemElectroChem* **2020,** *7* (9), 2095-2101.
6. Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Advanced Functional Materials* **2014,** *24* (11), 1591-1601.
7. Krohm, F.; Kind, J.; Savka, R.; Janßen, M. A.; Herold, D.; Plenio, H.; Thiele, C. M.; Andrieu-Brunsen, A., Photochromic spiropyran-and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP. *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices* **2016,** *4* (18), 4067-4076.
8. Bohaty, A. K.; Newton, M. R.; Zharov, I., Light-controlled ion transport through spiropyran-modified nanoporous silica colloidal films. *Journal of Porous Materials* **2010,** *17* (4), 465-473.
9. Buchsbaum, S. F.; Nguyen, G.; Howorka, S.; Siwy, Z. S., DNA-Modified Polymer Pores Allow pH-and Voltage-Gated Control of Channel Flux. *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (28), 9902-9905.
10. Siwy, Z. S.; Howorka, S., Engineered voltage-responsive nanopores. *Chemical Society Reviews* **2010,** *39* (3), 1115-1132.
11. Silies, L.; Andrieu-Brunsen, A., Programming Ionic Pore Accessibility in Zwitterionic Polymer Modified Nanopores. *Langmuir* **2017,** *34* (3), 807-816.
12. Schmidt, S.; Alberti, S.; Vana, P.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Thermosensitive Cation-Selective Mesochannels: PNIPAM-Capped Mesoporous Thin Films as Bioinspired Interfacial Architectures with Concerted Functions. *Chemistry – A European Journal* **2017,** *23* (58), 14500-14506.
13. Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other To Modulate Ionic Transport in Nanoconfined Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (31), 10866-10868.
14. Perez-Mitta, G.; Albesa, A. G.; Trautmann, C.; Toimil-Molares, M. E.; Azzaroni, O., Bioinspired integrated nanosystems based on solid-state nanopores: "iontronic" transduction of biological, chemical and physical stimuli. *Chemical Science* **2017,** *8* (2), 890-913.
15. Alberti, S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Gated supramolecular chemistry in hybrid mesoporous silica nanoarchitectures: controlled delivery and molecular transport in response to chemical, physical and biological stimuli. *Chemical Communications* **2015,** *51* (28), 6050-6075.
16. Brilmayer, R.; Förster, C.; Zhao, L.; Andrieu-Brunsen, A., Recent trends in nanopore polymer functionalization. *Current Opinion in Biotechnology* **2020,** *63*, 200-209.
17. Zhang, Z.; Wen, L.; Jiang, L., Bioinspired smart asymmetric nanochannel membranes. *Chemical Society Reviews* **2018,** *47* (2), 322-356.
18. Huang, K.; Szleifer, I., Design of Multifunctional Nanogate in Response to Multiple External Stimuli Using Amphiphilic Diblock Copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **2017,** *139* (18), 6422-6430.
19. Söz, Ç. K.; Trosien, S.; Biesalski, M., Janus Interface Materials: A Critical Review and Comparative Study. *ACS Materials Letters* **2020,** *2* (4), 336-357.
20. Wang, Z.; Yang, X.; Cheng, Z.; Liu, Y.; Shao, L.; Jiang, L., Simply realizing “water diode” Janus membranes for multifunctional smart applications. *Materials Horizons* **2017,** *4* (4), 701-708.
21. Dai, B.; Li, K.; Shi, L.; Wan, X.; Liu, X.; Zhang, F.; Jiang, L.; Wang, S., Bioinspired Janus Textile with Conical Micropores for Human Body Moisture and Thermal Management. *Advanced Materials* **2019,** *31* (41), 1904113.

22. Wu, Y.; Lu, J.; Lin, X.; Gao, J.; Chen, L.; Cui, J.; Lv, P.; Liu, X.; Meng, M.; Yan, Y., Bioinspired Synthesis of Janus Nanocomposite-Incorporated Molecularly Imprinted Membranes for Selective Adsorption and Separation Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018,** *6* (7), 9104-9112.
23. Doyle, D. A.; Cabral, J. M.; Pfuetzner, R. A.; Kuo, A.; Gulbis, J. M.; Cohen, S. L.; Chait, B. T.; MacKinnon, R., The Structure of the Potassium Channel: Molecular Basis of K+ Conduction and Selectivity. *Science* **1998,** *280* (5360), 69.
24. Liu, G.; Petrosko, S. H.; Zheng, Z.; Mirkin, C. A., Evolution of Dip-Pen Nanolithography (DPN): From Molecular Patterning to Materials Discovery. *Chemical Reviews* **2020,** *120*, 6009-6047.
25. Nie, Z.; Kumacheva, E., Patterning surfaces with functional polymers. *Nature materials* **2008,** *7* (4), 277-290.
26. Zhou, X.; Soppera, O.; Plain, J.; Jradi, S.; Wei Sun, X.; Volkan Demir, H.; Yang, X.; Deeb, C.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P.; Bachelot, R., Plasmon-based photopolymerization: near-field probing, advanced photonic nanostructures and nanophotochemistry. *Journal of Optics* **2014,** *16* (11), 114002.
27. Deeb, C.; Ecoffet, C.; Bachelot, R.; Plain, J.; Bouhelier, A.; Soppera, O., Plasmon-Based Free-Radical Photopolymerization: Effect of Diffusion on Nanolithography Processes. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (27), 10535-10542.
28. Nguyen, M.; Lamouri, A.; Salameh, C.; Lévi, G.; Grand, J.; Boubekeur-Lecaque, L.; Mangeney, C.; Félidj, N., Plasmon-mediated chemical surface functionalization at the nanoscale. *Nanoscale* **2016,** *8* (16), 8633-8640.
29. Kherbouche, I.; Luo, Y.; Félidj, N.; Mangeney, C., Plasmon-Mediated Surface Functionalization: New Horizons for the Control of Surface Chemistry on the Nanoscale. *Chemistry of Materials* **2020,** *32* (13), 5442-5454.
30. Eggenberger, O. M.; Ying, C.; Mayer, M., Surface coatings for solid-state nanopores. *Nanoscale* **2019,** *11* (42), 19636-19657.
31. Tagliazucchi, M.; Szleifer, I., Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Materials Today* **2015,** *18* (3), 131-142.
32. Giwa, A.; Hasan, S. W.; Yousuf, A.; Chakraborty, S.; Johnson, D. J.; Hilal, N., Biomimetic membranes: A critical review of recent progress. *Desalination* **2017,** *420*, 403-424.
33. Wang, H.; Wang, C.; Tao, S.; Qiu, J.; Yu, Y.; Gu, M., Biomimetic Preparation of Hybrid Porous Adsorbents for Efficiently Purifying Complex Wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016,** *4* (3), 992-998.
34. Zhang, W.; Zhao, Q.; Yuan, J., Poröse Polyelektrolyte: Zusammenspiel zwischen Poren und Ladung für neue Funktionen. *Angewandte Chemie* **2018,** *130* (23), 6868-6889.
35. Karman, C.; Vilà, N.; Walcarius, A., Amplified Charge Transfer for Anionic Redox Probes through Oriented Mesoporous Silica Thin Films. *ChemElectroChem* **2016,** *3* (12), 2130-2137.
36. Saint-André, S.; Albanese, F.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Tagliazucchi, M., Charge percolation in redox-active thin membrane hybrids of mesoporous silica and poly (viologens). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019,** *21* (5), 2743-2754.
37. Brunsen, A.; Díaz, C.; Pietrasanta, L. I.; Yameen, B.; Ceolín, M.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Proton and Calcium-Gated Ionic Mesochannels: Phosphate-Bearing Polymer Brushes Hosted in Mesoporous Thin Films As Biomimetic Interfacial Architectures. *Langmuir* **2012,** *28* (7), 3583-3592.
38. Andrieu-Brunsen, A.; Micoureau, S.; Tagliazucchi, M.; Szleifer, I.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A., Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC@ Silica Architectures: Controlling Ionic Gating through the Tuning of Polyelectrolyte Density. *Chemistry of Materials* **2015,** *27* (3), 808-821.
39. Apel, P. Y.; Korchev, Y. E.; Siwy, Z.; Spohr, R.; Yoshida, M., Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2001,** *184* (3), 337-346.
40. Vlassiouk, I.; Kozel, T. R.; Siwy, Z. S., Biosensing with Nanofluidic Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (23), 8211-8220.
41. Vlassiouk, I.; Siwy, Z. S., Nanofluidic Diode. *Nano letters* **2007,** *7* (3), 552-556.
42. Siwy, Z. S., Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry. *Advanced Functional Materials* **2006,** *16* (6), 735-746.
43. Kulkarni, M. M.; Bandyopadhyaya, R.; Sharma, A., Janus silica film with hydrophobic and hydrophilic surfaces grown at an oil–water interface. *Journal of Materials Chemistry* **2008,** *18* (9), 1021-1028.

44. Kalman, E. B.; Vlassiouk, I.; Siwy, Z. S., Nanofluidic Bipolar Transistors. *Advanced Materials* **2008,** *20* (2), 293-297.
45. Wang, Z.; Fan, X.; Wang, Q.; Hou, S.; Wang, H.; Zhai, J.; Meng, X., pH-and light-regulated ion transport in hourglass shaped Al2O3 nanochannels patterned with N719 and APTES. *RSC Advances* **2016,** *6* (68), 63652-63659.
46. Hou, X.; Yang, F.; Li, L.; Song, Y.; Jiang, L.; Zhu, D., A Biomimetic Asymmetric Responsive Single Nanochannel. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132* (33), 11736-11742.
47. Zhang, H.; Hou, X.; Zeng, L.; Yang, F.; Li, L.; Yan, D.; Tian, Y.; Jiang, L., Bioinspired Artificial Single Ion Pump. *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135* (43), 16102-16110.
48. Liu, M.; Zhang, H.; Li, K.; Heng, L.; Wang, S.; Tian, Y.; Jiang, L., A Bio-inspired Potassium and pH Responsive Double-gated Nanochannel. *Advanced Functional Materials* **2015,** *25* (3), 421-426.
49. Schultz, D. M.; Yoon, T. P., Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. *Science* **2014,** *343* (6174), 1239176.
50. Fouassier, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Ley, C., Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions. *Materials* **2010,** *3* (12), 5130-5142.
51. Kabatc, J.; Pączkowski, J., Monomeric asymmetric two- and three-cationic monomethine cyanine dyes as novel photoinitiators for free-radical polymerization. *Dyes and Pigments* **2010,** *86* (2), 133-142.
52. Abdallah, M.; Dumur, F.; Hijazi, A.; Rodeghiero, G.; Gualandi, A.; Cozzi, P. G.; Lalevée, J., Keto-coumarin scaffold for photoinitiators for 3D printing and photocomposites. *Journal of Polymer Science* **2020,** *58* (8), 1115-1129.
53. Yeow, J.; Sugita, O. R.; Boyer, C., Visible Light-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly in the Absence of External Catalyst or Initiator. *ACS Macro Letters* **2016,** *5* (5), 558-564.
54. Chen, M.; MacLeod, M. J.; Johnson, J. A., Visible-Light-Controlled Living Radical Polymerization from a Trithiocarbonate Iniferter Mediated by an Organic Photoredox Catalyst. *ACS Macro Letters* **2015,** *4* (5), 566-569.
55. McKenzie, T. G.; Wong, E. H. H.; Fu, Q.; Sulistio, A.; Dunstan, D. E.; Qiao, G. G., Controlled Formation of Star Polymer Nanoparticles via Visible Light Photopolymerization. *ACS Macro Letters* **2015,** *4* (9), 1012-1016.
56. Fors, B. P.; Hawker, C. J., Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light. *Angewandte Chemie, International Edition* **2012,** *51* (35), 8850-8853.
57. Treat, N. J.; Fors, B. P.; Kramer, J. W.; Christianson, M.; Chiu, C.-Y.; Read de Alaniz, J.; Hawker, C. J., Controlled Radical Polymerization of Acrylates Regulated by Visible Light. *ACS Macro Letters* **2014,** *3* (6), 580-584.
58. Goetz, A. E.; Boydston, A. J., Metal-Free Preparation of Linear and Cross-Linked Polydicyclopentadiene. *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (24), 7572-7575.
59. Lu, P.; Alrashdi, N. M.; Boydston, A. J., Bidirectional Metal-Free ROMP from Difunctional Organic Initiators. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2017,** *55* (18), 2977-2982.
60. Ogawa, K. A.; Goetz, A. E.; Boydston, A. J., Metal-Free Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (4), 1400-1403.
61. Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J., Blue-to-Red Light Sensitive Push–Pull Structured Photoinitiators: Indanedione Derivatives for Radical and Cationic Photopolymerization Reactions. *Macromolecules* **2013,** *46* (9), 3332-3341.
62. Kabatc, J.; Kostrzewska, K.; Kozak, M.; Balcerak, A., Visible light photoinitiating systems based on squaraine dye: kinetic, mechanistic and laser flash photolysis studies. *RSC Advances* **2016,** *6* (105), 103851-103863.
63. Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Blue Light Sensitive Dyes for Various Photopolymerization Reactions: Naphthalimide and Naphthalic Anhydride Derivatives. *Macromolecules* **2014,** *47* (2), 601-608.
64. Strzelczyk, R.; Podsiadły, R., Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators. *Coloration Technology* **2017,** *133* (2), 178-183.
65. Kabatc, J.; Kostrzewska, K.; Dobosz, R.; Orzeł, Ł.; Jurek, K., N-Alkoxypyridinium Salts as Coinitiators in Radical Polymerization: Synthesis and Photochemical Properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2017,** *55* (17), 2840-2850.

66. Herzog, N.; Kind, J.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Surface plasmon & visible light for polymer functionalization of mesopores and manipulation of ionic permselectivity. *Chemical Communications* **2015,** *51* (58), 11697-11700.
67. Kameche, F.; Heni, W.; Telitel, S.; Vidal, L.; Marguet, S.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Bachelot, R.; Soppera, O., Probing Plasmon-Induced Chemical Mechanisms by Free-Radical Nanophotopolymerization. *Journal of Physical Chemistry C* **2021,** *125* (16), 8719-8731.
68. Silies, L.; Didzoleit, H.; Hess, C.; Stühn, B.; Andrieu-Brunsen, A., Mesoporous Thin Films, Zwitterionic Monomers, and Iniferter-Initiated Polymerization: Polymerization in a Confined Space. *Chemistry of Materials* **2015,** *27* (6), 1971-1981.
69. Tom, J. C.; Brilmayer, R.; Schmidt, J.; Andrieu-Brunsen, A., Optimisation of Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Polymerisation under Confinement, and the Formation of Block Copolymers in Mesoporous Films. *Polymers* **2017,** *9* (12), 539.
70. Brilmayer, R.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Chain Architecture on Nanopore Accessibility in Polyelectrolyte Block-Co-Oligomer Functionalized Mesopores. *Small* **2019,** *15* (41), 1902710.
71. Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T., A Model for Living Radical Polymerization. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982,** *3* (2), 133-140.
72. McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Dunstan, D. E.; Qiao, G. G., Visible Light Mediated Controlled Radical Polymerization in the Absence of Exogenous Radical Sources or Catalysts. *Macromolecules* **2015,** *48* (12), 3864-3872.
73. Yeow, J.; Chapman, R.; Xu, J.; Boyer, C., Oxygen tolerant photopolymerization for ultralow volumes. *Polymer Chemistry* **2017,** *8* (34), 5012-5022.
74. Shanmugam, S.; Cuthbert, J.; Kowalewski, T.; Boyer, C.; Matyjaszewski, K., Catalyst-Free Selective Photoactivation of RAFT Polymerization: A Facile Route for Preparation of Comblike and Bottlebrush Polymers. *Macromolecules* **2018,** *51* (19), 7776-7784.
75. Singh, A.; Kuksenok, O.; Johnson, J. A.; Balazs, A. C., Tailoring the structure of polymer networks with iniferter-mediated photo-growth. *Polymer Chemistry* **2016,** *7* (17), 2955-2964.
76. Singh, A.; Kuksenok, O.; Johnson, J. A.; Balazs, A. C., Photo-regeneration of severed gel with iniferter-mediated photo-growth. *Soft Matter* **2017,** *13* (10), 1978-1987.
77. Lamb, J. R.; Qin, K. P.; Johnson, J. A., Visible-light-mediated, additive-free, and open-to-air controlled radical polymerization of acrylates and acrylamides. *Polymer Chemistry* **2019,** *10* (13), 1585-1590.
78. Shanmugam, S.; Xu, J.; Boyer, C., Photoinduced Electron Transfer–Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization of Vinyl Acetate and N-Vinylpyrrolidinone: Kinetic and Oxygen Tolerance Study. *Macromolecules* **2014,** *47* (15), 4930-4942.
79. Xu, J.; Jung, K.; Boyer, C., Oxygen Tolerance Study of Photoinduced Electron Transfer–Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization Mediated by Ru (bpy) 3Cl2. *Macromolecules* **2014,** *47* (13), 4217-4229.
80. Li, M.; Fromel, M.; Ranaweera, D.; Rocha, S.; Boyer, C.; Pester, C. W., SI-PET-RAFT: Surface-Initiated Photoinduced Electron Transfer-Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *ACS Macro Letters* **2019,** *8* (4), 374-380.
81. Rühe, J., And There Was Light: Prospects for the Creation of Micro- and Nanostructures through Maskless Photolithography. *Acs Nano* **2017,** *11* (9), 8537-8541.
82. Okawa, Y.; Aono, M., Nanoscale control of chain polymerization. *Nature* **2001,** *409* (6821), 683-684.
83. Dri, C.; Peters, M. V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Grill, L., Spatial periodicity in molecular switching. *Nature Nanotechnology* **2008,** *3* (11), 649-653.
84. Liedberg, B.; Lundström, I.; Stenberg, E., Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **1993,** *11* (1-3), 63-72.
85. Jung, L. S.; Campbell, C. T.; Chinowsky, T. M.; Mar, M. N.; Yee, S. S., Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films. *Langmuir* **1998,** *14* (19), 5636-5648.
86. Schoch, R. L.; Lim, R. Y. H., Non-Interacting Molecules as Innate Structural Probes in Surface Plasmon Resonance. *Langmuir* **2013,** *29* (12), 4068-4076.
87. Knoll, W., INTERFACES AND THIN FILMS AS SEEN BY BOUND ELECTROMAGNETIC WAVES. *Annual Review of Physical Chemistry* **1998,** *49*, 569-638.

88. Takahashi, Y.; Furukawa, Y.; Ishida, T.; Yamada, S., Site-selective nanoscale-polymerization of pyrrole on gold nanoparticles via plasmon induced charge separation. *Nanoscale* **2016,** *8* (16), 8520-8524.
89. Ding, T.; Mertens, J.; Lombardi, A.; Scherman, O. A.; Baumberg, J. J., Light-Directed Tuning of Plasmon Resonances via Plasmon-Induced Polymerization Using Hot Electrons. *ACS Photonics* **2017,** *4* (6), 1453-1458.
90. Wang, Y.; Wang, S.; Zhang, S.; Scherman, O. A.; Baumberg, J. J.; Ding, T.; Xu, H., Plasmon-directed polymerization: Regulating polymer growth with light. *Nano Research* **2018,** *11* (12), 6384-6390.
91. Kameche, F.; Heni, W.; Telitel, S.; Ge, D.; Vidal, L.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Lalevée, J.; Marguet, S.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Bachelot, R.; Soppera, O., Plasmon-triggered living photopolymerization for elaboration of hybrid polymer/metal nanoparticles. *Materials Today* **2020,** *40*, 38-47.
92. Erzina, M.; Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Elashnikov, R.; Kolska, Z.; Miliutina, E.; Švorčík, V.; Lyutakov, O., Plasmon-Polariton Induced,"from Surface" RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-Limiting Mechanism. *Advanced Materials Interfaces* **2018,** *5* (22), 1801042.
93. Guselnikova, O.; Marque, S. R. A.; Tretyakov, E. V.; Mares, D.; Jerabek, V.; Audran, G.; Joly, J.-P.; Trusova, M.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; Postnikov, P., Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **2019,** *7* (20), 12414-12419.
94. Jiang, J.; Ye, G.; Lorandi, F.; Liu, Z.; Liu, Y.; Hu, T.; Chen, J.; Lu, Y.; Matyjaszewski, K., Localized Surface Plasmon Resonance Meets Controlled/Living Radical Polymerization: An Adaptable Strategy for Broadband Light-Regulated Macromolecular Synthesis. *Angewandte Chemie* **2019,** *131* (35), 12224-12229.
95. Zhang, Z.; Richard-Lacroix, M.; Deckert, V., Plasmon induced polymerization using a TERS approach: a platform for nanostructured 2D/1D material production. *Faraday Discussions* **2017,** *205*, 213-226.
96. Fouassier, J.-P.; Lalevée, J., *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. John Wiley & Sons: **2012**.
97. Willcock, H.; O'Reilly, R. K., End group removal and modification of RAFT polymers. *Polymer Chemistry* **2010,** *1* (2), 149-157.
98. An, Z., 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Achieving Ultrahigh Molecular Weights with Reversible Deactivation Radical Polymerization. *ACS Macro Letters* **2020,** *9* (3), 350-357.
99. Otsu, T., Iniferter Concept and Living Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000,** *38* (12), 2121-2136.
100. Skrabania, K.; Miasnikova, A.; Bivigou-Koumba, A. M.; Zehm, D.; Laschewsky, A., Examining the UV-vis absorption of RAFT chain transfer agents and their use for polymer analysis. *Polymer Chemistry* **2011,** *2* (9), 2074-2083.
101. Figg, C. A.; Hickman, J. D.; Scheutz, G. M.; Shanmugam, S.; Carmean, R. N.; Tucker, B. S.; Boyer, C.; Sumerlin, B. S., Color-Coding Visible Light Polymerizations To Elucidate the Activation of Trithiocarbonates Using Eosin Y. *Macromolecules* **2018,** *51* (4), 1370-1376.
102. Carmean, R. N.; Becker, T. E.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S., Ultra-High Molecular Weights via Aqueous Reversible-Deactivation Radical Polymerization. *Chem* **2017,** *2* (1), 93-101.
103. Ramakers, G.; Rubens, M.; Krivcov, A.; Möbius, H.; Trouillet, V.; Welle, A.; Junkers, T., Photoiniferter surface grafting of poly(methyl acrylate) using xanthates. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2019,** *57* (18), 2002-2007.
104. Li, J.; Pan, X.; Li, N.; Zhu, J.; Zhu, X., Photoinduced controlled radical polymerization of methyl acrylate and vinyl acetate by xanthate. *Polymer Chemistry* **2018,** *9* (21), 2897-2904.
105. Ding, C.; Fan, C.; Jiang, G.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhu, X., Photocatalyst-Free and Blue Light-Induced RAFT Polymerization of Vinyl Acetate at Ambient Temperature. *Macromolecular Rapid Communications* **2015,** *36* (24), 2181-2185.
106. Wong, E. H. H.; Lam, S. J.; Nam, E.; Qiao, G. G., Biocompatible Single-Chain Polymeric Nanoparticles via Organo-Catalyzed Ring-Opening Polymerization. *ACS Macro Letters* **2014,** *3* (6), 524-528.
107. Gray, V. J.; Cuthbertson, J.; Wilden, J. D., Transition-Metal-Free Synthesis of Ynol Ethers and Thioynol Ethers via Displacement at sp Centers: A Revised Mechanistic Pathway. *Journal of Organic Chemistry* **2014,** *79* (12), 5869-5874.

108. Kozma, I. Z.; Krok, P.; Riedle, E., Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* **2005,** *22* (7), 1479-1485.
109. Moutzouris, K.; Papamichael, M.; Betsis, S. C.; Stavrakas, I.; Hloupis, G.; Triantis, D., Refractive, dispersive and thermo-optic properties of twelve organic solvents in the visible and near-infrared. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2014,** *116* (3), 617-622.
110. John, D.; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A., Surface Plasmons and Visible Light Iniferter Initiated Polymerization for Nanolocal Functionalization of Mesoporous Separation Layers. *Advanced Functional Materials* **2021,** *31* (20), 2009732.
111. Datta, P.; Genzer, J., "Grafting Through" Polymerization Involving Surface-Bound Monomers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2016,** *54* (2), 263-274.
112. Henze, M.; Mädge, D.; Prucker, O.; Rühe, J., "Grafting Through": Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **2014,** *47* (9), 2929-2937.
113. John, D.; Mohammadi, R.; Vogel, N.; Andrieu-Brunsen, A., Surface-Plasmon-and Green-Light-Induced Polymerization in Mesoporous Thin Silica Films. *Langmuir* **2020,** *36* (7), 1671-1679.
114. Kretschmann, E., Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **1971,** *241* (4), 313-324.
115. Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, internet version. 90 ed.; CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL: 2010; pp 10-245.
116. Horn, N.; Kreiter, M., Plasmon Spectroscopy: Methods, Pitfalls and How to Avoid Them. *Plasmonics* **2010,** *5* (4), 331-345.
117. Optical Glass Data Sheets. SCHOTT North America, Inc.: 2017; p 77.
118. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Physical Review B* **1974,** *9* (12), 5056-5070.
119. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **1972,** *6* (12), 4370-4379.
120. Gao, L.; Lemarchand, F.; Lequime, M., Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering. *Optics express* **2012,** *20* (14), 15734-15751.
121. Ciddor, P. E., Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared. *Applied Optics* **1996,** *35* (9), 1566-1573.
122. Hale, G. M.; Querry, M. R., Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-µm Wavelength Region. *Applied Optics* **1973,** *12* (3), 555-563.
123. Sani, E.; Dell'Oro, A., Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared. *Optical Materials* **2016,** *60*, 137-141.
124. Tompkins, H. G.; Irene, E. A., *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew, Inc: United States of America: **2005**.
125. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005,** *21* (26), 12362-12371.
126. Spanier, J. E.; Herman, I. P., Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films. *Physical Review B* **2000,** *61* (15), 10437-10450.
127. Brunsen, A.; Calvo, A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Manipulation of Molecular Transport into Mesoporous Silica Thin Films by the Infiltration of Polyelectrolytes. *Langmuir* **2011,** *27* (8), 4328-4333.
128. Dunphy, D. R.; Sheth, P. H.; Garcia, F. L.; Brinker, C. J., Enlarged Pore Size in Mesoporous Silica Films Templated by Pluronic F127: Use of Poloxamer Mixtures and Increased Template/SiO2 Ratios in Materials Synthesized by Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **2015,** *27* (1), 75-84.
129. Vilà, N.; André, E.; Ciganda, R.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Walcarius, A., Molecular Sieving with Vertically Aligned Mesoporous Silica Films and Electronic Wiring through Isolating Nanochannels. *Chemistry of Materials* **2016,** *28* (8), 2511-2514.

130. Alberti, S.; Steinberg, P. Y.; Giménez, G.; Amenitsch, H.; Ybarra, G.; Azzaroni, O.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A., Chemical Stability of Mesoporous Oxide Thin Film Electrodes under Electrochemical Cycling: from Dissolution to Stabilization. *Langmuir* **2019,** *35* (19), 6279-6287.
131. Lenza, R. F. S.; Vasconcelos, W. L., Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide. *Materials Research* **2001,** *4* (3), 189-194.
132. Herzog, N.; Brilmayer, R.; Stanzel, M.; Kalyta, A.; Spiehl, D.; Dörsam, E.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Gravure printing for mesoporous film preparation. *RSC Advances* **2019,** *9* (41), 23570-23578.
133. Babu, D. J.; Yadav, S.; Heinlein, T.; Cherkashinin, G.; Schneider, J. J., Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (22), 12028-12034.
134. Lin, X.; Yang, Q.; Ding, L.; Su, B., Ultrathin Silica Membranes with Highly Ordered and Perpendicular Nanochannels for Precise and Fast Molecular Separation. *Acs Nano* **2015,** *9* (11), 11266-11277.
135. Sultanova, N.; Kasarova, S.; Nikolov, I., Dispersion Properties of Optical Polymers. *Acta Physica Polonica, A* **2009,** *116* (4), 585-587.
136. Shanmugam, S.; Cuthbert, J.; Flum, J.; Fantin, M.; Boyer, C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K., Transformation of gels via catalyst-free selective RAFT photoactivation. *Polymer Chemistry* **2019,** *10* (19), 2477-2483.
137. Save, M.; Granvorka, G.; Bernard, J.; Charleux, B.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate from Mesoporous Ordered Silica Particles. *Macromolecular Rapid Communications* **2006,** *27* (6), 393-398.
138. Naono, H.; Fujiwara, R.; Yagi, M., Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980,** *76* (1), 74-82.
139. Hemmatpour, H.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H., Synthesis of pH-sensitive poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted halloysite nanotubes for adsorption and controlled release of DPH and DS drugs. *Polymer* **2015,** *65*, 143-153.
140. Cervantes-Uc, J. M.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Herrera-Kao, W. A.; Vázquez-Torres, H.; Marcos-Fernández, A., Thermal degradation behavior of polymethacrylates containing amine side groups. *Polymer Degradation and Stability* **2008,** *93* (10), 1891-1900.
141. Xiang, Y.; Wu, S.; Du, A.; Zhang, Z.; Shen, J.; Zhou, B., A new approach for preparation of free-standing nano-porous SiO2 films with a large area. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2016,** *80* (2), 267-276.

9. Anhang

9.1. Abkürzungsverzeichnis

3D	Dreidimensional
AFM	Rasterkraft-Mikroskopie
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATRP	Atomtransfer radikalische Polymerisation
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil
CDTPA	4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure
CV	Cyclovoltammetrie
DBF	4´-5´-Dibromofluorescein
DMAEMA	Dimethylaminoethylmethacrylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
LED	Lichtemittierende Diode
MDEA	Methyldiethanolamin
MS	Massenspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PDMAEMA	Polydimethylaminoethylmethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PET-RAFT	Photoelektronenübertragungs reversible Additionsfragmentationskettenübertragungspolymerisation
Photo-ATRP	Photoinitiiterte Atomtransfer radikalische Polymerisation

PMMA	Polymethylmethacrylat
RAFT	Reversible Additionsfragmentationskettenübertragungspolymerisation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROMP	Ringöffnende Methathese Polymerisation
SBDTTC	S-p-trimethoxysilylbenzyl-S´-dodecyltrithiocarbonat
SPR	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie
STM	*Scanning tunneling microscopy*
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIRF	Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie
UATR	*Universal attenuated total reflectance*
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbar
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

9.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Radikalbildung einer farbstoffsensitisierten Polymerisation im Jablonsky-Diagramm. FS: Farbstoff; FS*: Farbstoff im angeregten Zustand; FSH: Protoniertes Farbstoffmolekül, das als Radikal vorliegend nicht initiiert; CIH: Coinitiator, CI: deprotonierter Coinitiator, der als Radikal vorliegend die Polymerisation initiiert. Auf der rechten Seite sind die Molekülstrukturen des verwendeten Farbstoffs (4´,5´-Dibromofluorescein) und des Coinitiators (3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan) dargestellt. 21

Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der Initiierung der farbstoffsensitisierten Polymerisation. Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von ACS aus Soppera et al[27] übernommen. **b)** Vorgeschlagene Reaktionen zur Radikalbildung der farbstoffsensitisierten Polymerisation für 4´,5´-Dibromofluorescein und 3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyltriethoxysilan. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley adaptiert aus *Jacques Lalevée und Jean-Pierre Fouassier, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency* [96]. 23

Abbildung 3. Auswahl von Thiocarbonylgruppen, die als Kettentransferagenzien einsetzbar sind. Die einzelnen Strukturen sind aus der Literatur[97] adaptiert. 26

Abbildung 4. Im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierende und initiierende literaturbekannte Iniferter auf Trithiocarbonat- und Xanthatbasis sowie der Wellenlängenbereich, der zur Anregung verwendet wird. **a)** 2-((4-fluorophenoxycarbonothioyl)thio)ethylpropanoat (FPXEP),[104] **b)** Benzyldodecylcarbontrithioat (TTC-1, oben) und 2-(((Butylthio)carbonothiolyl)thio)propansäure (TTC-2, unten). Trithiocarbonate, wie sie in der Arbeitsgruppe um Qiao untersucht wurden,[55, 72] **c)** EXEP, EXAP und EXSD (von oben nach unten). Xanthate, die in einer Publikation der Arbeitsgruppen Zhu und Zhang erprobt wurden[105] und **d)** CDTPA, ein Trithiocarbonat, das in der Arbeitsgruppe um Boyer untersucht wurde. 26

Abbildung 5. Initiierung und Rekombination einer Iniferter initiierten Polymerisation am Beispiel eines Trithiocarbonats, wie es auch im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde. Die weitere Bestrahlung mit Licht erlaubt einen erneuten Bindungsbruch in ein Polymerradikal, welches weiter mit Monomermolekülen ein Kettenwachstum bewirken kann und ein Thiocarbonylradikal, welches wieder zur Rekombination zur Verfügung steht. 28

Abbildung 6. Gleichgewichtsreaktionen von Radikalen mit Thiocarbonylgruppen am Beispiel eines aktiven Polymerkettenendenradikals und einer Trithiocarbonatgruppe. Die Reaktionen sind aus der Literatur adaptiert.[97] 29

Abbildung 7. Im Zuge dieser Dissertation verfolgte Ansätze zur PDMAEMA-funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen. Eine in x-y-Ebene lokal begrenzte Polymerisation unter Bestrahlung mit einem blauen 473 nm-Laser unter Verwendung von CDTPA in allylsilicafunktionalisierten mesoporösen

Silicafilmen und ein *grafting-from*-Ansatz mit an der mesoporösen Silicaoberfläche gebundenem SBDTTC unter Bestrahlung mit einer Lampe (430-500 nm; LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 30

Abbildung 8. Vergleich der beiden Anbindungsstrategien des *grafting-from* und *grafting-through*. *Grafting-from* geht von einer an der Oberfläche angebundenen Initiatoreinheit aus und resultiert in einer Polymerkette, deren Kettenende an der Oberfläche angebunden ist. *Grafting-through* geht von einer an der Oberfläche angebundenen Monomereinheit aus, die in die Polymerisation in Lösung eingebunden wird. *Grafting-through* resultiert in einer Y-artigen Anbindung an der Oberfläche mit zwei freien Kettenenden. 31

Abbildung 9. Messaufbau eines Oberflächenplasmonenresonanzspektrometers. Der Laserstrahl wird über zwei Spiegel durch einen Chopper und zwei Polarisatoren gelenkt. Mittels der Polarisatoren wird die Intensität des Lichts nach dem Gesetz von Malus eingestellt. Durch das Prisma aus optischem LASF9N-Glas wird das Licht zum Metallfilm hin gebrochen und in einem Winkelbereich, der größer als der kritische Winkel Θ_{krit} ist, nur noch teilweise reflektiert. In diesem Winkelbereich kommt es zur Ausbildung des evaneszenten Feldes. Das evaneszente Feld ist dabei in seiner Reichweite im Nanometerbereich limitiert. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 32

Abbildung 10. Exemplarische SPR-Spektren. LASF9N-Glas. Wellenlänge 532 nm. Metall: Silber. Dielektrikum Schwarz: Luft, Dielektrikum Rot: Wasser. Grau und Blassrot: Bereiche der Ausbildung von Oberflächenplasmonen unter Verringerung der Reflektivität als Resultat der Transmission von Licht durch die Metallschicht am Dielektrikum Luft (grau) und Wasser (blassrot). 34

Abbildung 11. Energieverstärkung an drei Grenzflächen. Schwarz: An der Grenzfläche eines Prismas zu Luft, Rot: An der Grenzfläche eines Silberfilms zu Luft und Blau: an der Grenzfläche eines Silberfilms zu Wasser. Die Simulation der Energieverstärkung wurde von Reza Mohammadi an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Simulation bezieht sich auf simulierte SPR-Spektren deren Plasmonminima am gleichen Winkel auftauchen, wie die dargestellten Verstärkungsmaxima dieser Abbildung. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 35

Abbildung 12. Beispiel eines SPR-Spektrums aufgenommen an Wasser. Die zur Bestimmung des Einkopplungsfaktors benötigten Punkte zur Reflektivitätsbestimmung am Maximum und am zur Polymerisation eingestellten Winkel. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 36

Abbildung 13. a) Beispiel eines SPR-Spektrums eines Silberfilms an Luft. Schwarz gepunktet: Die Originalmessung; Rot: Fit mit einer 2,4 nm dicken Chromschicht, einer 38,7 nm dicken Silberschicht und einer 2 nm dicken Silberchloridschicht; Blau: Fit mit einer 2,4 nm dicken Chromschicht und einer 38,7 nm dicken Silberschicht ohne Berücksichtigung einer Silberchloridschicht **b)** Fitmodell mit angegebenen Schichtdicken der Metalloberfläche an Luft.....37

Abbildung 14. a) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Plasmonbeginn. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in Wasser (rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren der gleichen Stelle in Luft aufgenommen (blau). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **b)** Schichtmodell der SPR-Fitprozesse. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 38

Abbildung 15. Messaufbau eines Ellipsometers, das zur Nullpunkts-Ellipsometrie eingesetzt werden kann, die Polarisationszustände nach Durchlaufen des Polarisators (P), des Kompensators (C) und des Analysators (A). φ beschreibt den Winkel des einfallenden Lichts auf die Probe. Das gezeigte Schichtmodell der Probe zeigt die jeweiligen Schichten mit den für den Fitprozess angesetzten Grenzwerten. 43

Abbildung 16. Darstellung der Funktionsweise der Messzelle zur Messung bei definierter Luftfeuchtigkeit. Übernommen aus Referenz.[125] Mit freundlicher Genehmigung von Annual Reviews wurde Abbildung 1 aus C. Sanchez, et al., Langmuir, 2005, 21, 12362-12371 nachgedruckt.....45

Abbildung 17. Cyclovoltammogramme der beiden Testmoleküle bei pH-Wert 9 an einer ITO-Elektrode ohne Beschichtung mit mesoporösem Silicafilm. 48

Abbildung 18. Porenschemata mesoporöser Silicafilme und deren Zugänglichkeit für positive geladene Testmoleküle (blau) und negativ geladene Testmoleküle (rot). Links: Unmodifiziert mit freien Silanolgruppen an der Porenwand bei pH 2 (ladungsneutral) und pH 10 (negativ geladen). Rechts: Mit pH-sensitiven potentiell positiven Ladungsträgern funktionalisierte Porenwand bei pH 2 (positiv geladen) und pH10 (schwach negativ geladen durch teilweise abgeschirmte restliche freie deprotonierbare Silanolgruppen). 49

Abbildung 19. UATR-IR-Spektren von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (MPS) aufgenommen auf Glasobjektträgern (schwarz) und mit Silber beschichtetem LASF9N-Glas (rot). Die Si-O-

Streckschwingungen wurden gemäß Literatur zugeordnet.[131-132] Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 51

Abbildung 20. Berechnete Verhältnisse der detektierbaren mesoporösen Silicaschichtdicke zur detektierbaren Glasschicht bei UATR-IR-Messungen von mesoporösen Silicafilmen auf Glassusbtraten. Das Verhältnis wird maßgeblich von der Eindringtiefe des evaneszenten Felds des UATR-IR-Geräts beeinflusst. Gegenübergestellt werden die Eindringtiefen 1 µm (schwarz), 2 µm (rot) und 4 µm (blau) bei einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1}. Der cyanblaue Bereich zeigt den Bereich der mesoporösen Silicaschichtdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s an, der mittels Ellipsometriemessungen ermittelt wurde. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 53

Abbildung 21. UATR-IR-Spektren großporiger mesoporöser Silicafilme aufgenommen auf Glasobjektträger (schwarz) und nach Entfernung von der Glasoberfläche (rot). Die Si-O-Streckschwingungen wurden gemäß Literatur zugeordnet.[131-132] 54

Abbildung 22. Normiertes UV-Vis-Absorptionsspektrum von 4´,5´- Dibromofluorescein aufgenommen in 0,1 molarer $NaHCO_3$-Lösung (orange) mit dem Emissionsspektrum des verwendeten Lampenfilters (blau) und der Emissionswellenlänge des 532 nm-Lasers (grün). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 56

Abbildung 23. UATR-IR Spektren von mesoporösen Silicafilmen auf Glas. Schwarz: coinitiatorfunktionalisierter Film ohne PDMAEMA; Nach 10-minütiger (rot), nach 20-minütiger (blau) und nach 60-minütiger 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA (cyanblau). Alle Polymerisationen wurden in coinitiatorfunktionalisierten CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen durchgeführt und durch Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) initiiert. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 59

Abbildung 24. a) Schichtdickenänderung nach DBF-sensitisierter Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Siliciumträgern in Abhängigkeit der Polymerisationszeit. Die Polymerisation wurde durch die Verwendung einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) initiiert. **b)** Porenfüllgrad berechnet nach der Effektiv-Medium-Theorie nach Bruggeman, aufgetragen gegen die C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} normiert gegen die Si-O-H-Streckschwingung bei 915 cm^{-1} nach DBF-sensitisierter (600 µg/L; 0,12µmol/L) Polymerisation von DMAEMA (225 mg/mL; 1,43 mol/L) durch Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, 460-540 nm, 6 mW/cm²) für 10, 20, und 60 Minuten. Die Polymerisation wurde für jede Belichtungszeit dreimal durchgeführt und die Änderung der Schichtdicken und Brechungsindizes auf

jedem Messpunkt vor und nach der Polymerisation mittels Ellipsometrie bestimmt. Die erhaltenen Werte der C=O-Streckschwingungsintensität, der Schichtdickenänderung und des Porenfüllgrads wurden arithmetisch gemittelt. Die jeweiligen Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung nach 3 unabhängigen Messungen für eine Bedingung. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 60

Abbildung 25. Versuchsaufbau der DBF-sensitisierten Polymerisation von DMAEMA in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glassubstraten. Der verwendete Laser hat eine Ausgangsleistung I_0 von 200 mW. Der Strahlengang wird über zwei Spiegel und eine Blende durch einen Chopper geleitet. Durch das Passieren von zwei Polarisatoren kann die Leistung des Lichts, das final auf die Probe trifft, gemäß dem Gesetz von Malus eingestellt werden. Das Gesetz von Malus ist in **Teilkapitel 3.4**, (Gleichung 2) beschrieben. Die resultierenden Lichtleistungen werden in **Abbildung 26**, **a** im Zuge der Ergebnisdarstellung der lichtleistungsabhängigen DBF-sensitisierten Polymerisation von DMAEMA bei 532 nm mit dargestellt.....62

Abbildung 26. a) Abhängigkeit der Polymerisation von DMAEMA, in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glas, von der Laserleistung unter Bestrahlung mit einem 532 nm-Laser, gezeigt durch das Auftragen der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} eines UATR-IR-Spektrums normiert auf die Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} gegen den im Experimentalaufbau eingestellten Polarisatorwinkel bei einer festen Bestrahlungsdauer von 30 Minuten. Der Polarisatorwinkel wird verwendet, um die Laserleistung einzustellen. Die resultierende Laserleistung ist in magentafarbenen Punkten aufgetragen. Die Farben der Punkte zeigen den Abstand zum mit dem Laser bestrahlten Punkt an (Schwarz: 0 mm, Rot: 5 mm, Blau: 10 mm). **b), c)** Zeitabhängigkeit der PDMAEMA-Funktionalisierung dargestellt durch die Auftragung der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} gegen die Bestrahlungszeit. **b)** bei einer geringen Laserleistung (0,3 mW) und **c)** bei einer hohen Laserleistung (18,4 mW). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.....64

Abbildung 27. a)+ b) UATR-IR-Spektren mesoporöser Silicafilme auf ITO-Trägern nach DBF-sensitisierter PDMAEMA-funktionalisierung. Zur Polymerfuntkioanlisierung wurde ein coinitiatorfunktionalisierter CO_2-plasmabehandelter mesoporöser Silicafilm in einer Natriumhydrogencarbonatlösung (0,1 mol/L) mit DMAEMA (1,4 mol/L) und DBF (1,2 mmol/L) mit einem grünen 532nm-Laser (Laser 2000, 532 nm, 200 mW, 1,5 mm Punktgröße) bestrahlt. **a)** Bestrahlung mit einer Leistung von 0,5 mW für 30 Minuten um eine lokal begrenzte PDMAEMA-Funktionalisierung am laserfokussierten Punkt (schwarz) zu erreichen. Weitere Messpunkte liegen 1 mm tiefer (blau), 1 mm weiter rechts (cyanblau), 1 mm weiter links (magenta) und 5 mm über dem laserfokussierten Punkt (olivgrün). **b)** Bestrahlung mit einer Leistung von 140 mW für 60 Minuten um eine maximale und nicht lokal begrenzte PDMAEMA-Funktionalisierung am

laserfokussierten Punkt (schwarz) zu erreichen. Weitere Messpunkte liegen 5 mm höher (rot) 2 mm tiefer (blau), 2 mm weiter rechts (cyanblau), 2 mm weiter links (magenta) und 10 mm über dem laserfokussierten Punkt (olivgrün). **c)-f)** Cyclovoltammogramme eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm (schwarz), eines coinitiatorfunktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilms (rot), eines mesoporösen Silicafilms nach einer Polymerisation von DMAEMA bei einer Lichtleistung von 0,5 mW für 60 Minuten (blau) und eines mesoporösen Silicafilms nach einer Polymerisation von DMAEMA bei einer Lichtleistung von 140 mW für 60 Minuten (cyanblau), aufgenommen bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0,2 V/s. **c)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei einem pH-Wert von 10, **d)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei einem pH-Wert von 2, **e)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei einem pH-Wert von 10, **f)** Cyclovoltammogramme gemessen mit $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei einem pH-Wert von 2. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 68

Abbildung 28. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Reflektivitätsminimum. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und magenta) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren derselben Stelle in Luft aufgenommen (blau und dunkelgelb). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **c)** UATR-IR Spektren der coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme auf Silber vor der Polymerisation (schwarz und magenta) und nach der Polymerisation am Beginn der Plasmonausbildung mit einem grünen Laser (532 nm; <0,1 mW blau; 0,018 mW dunkelgelb; eingekoppelte Lichtleistung: 61 % blau, 38 % dunkelgelb). Die Bestrahlungszeit wurde auf 30 Minuten begrenzt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 72

Abbildung 29. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Plasmonbeginn. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und magenta) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach der Polymerisation wurden erneut Spektren derselben Stelle in Luft aufgenommen (blau und dunkelgelb). Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{pol} zeigt den gewählten Einfallwinkel für die Polymerisation in Gegenwart der Monomer/Farbstofflösung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. **c)** UATR-IR Spektren der coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme auf Silber vor der

Polymerisation (schwarz und magenta) und nach der Polymerisation am Beginn der Plasmonausbildung mit einem grünen Laser (532 nm; <0,1 mW blau; 0,018 mW dunkelgelb; eingekoppelte Lichtleistung: 2 % blau, 8 % dunkelgelb). Die Bestrahlungszeit wurde auf 30 Minuten begrenzt. **d), e)** Elektronenmikroskopie-Aufnahmen des Querschnitts eines coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms **d)** vor der Polymerisation und **e)** nach der Polymerisation am Plasmonbeginn für 30 Minuten. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 75

Abbildung 30. a), b) SPR-Spektren von zwei individuellen Polymerisationsversuchen am Reflektivitätsminimum. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz und blau) und in Wasser (jeweils in rot) von einem coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. **c)** Fotoaufnahme des Silberfilms auf LASF9N-Glas, der für die Polymerisationsversuche bei pH-Werten von 8 und 7 verwendet wurde. Nach den Polymerisationsversuchen wurde die Messzelle ausgebaut um die Oberfläche für die Messung an Luft nach der Polymerisation zu wiederholen. Eine weitere Messung war jedoch nicht mehr möglich, da sich der Silberfilm unter den gewählten Bedingungen aufgelöst hat. 77

Abbildung 31. a) Normierte Vis-Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich der verwendeten Iniferter SBDTTC aufgenommen in DMSO (schwarz) und CDTPA aufgenommen in Ethanol (rot) mit dem Emissionsspektrum der verwendeten Lampe (LUMATEC, Deisenhofen, Filter 7, 460 nm - 540 nm) (cyan) und der Emissionswellenlänge des 473 nm Lasers, **b)** Molekülstruktur von S-p-trimethoxysilylbenzyl-S´-dodecyltrithiocarbonat (SBDTTC) und **c)** Molekülstruktur von 4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]-pentansäure (CDTPA). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 81

Abbildung 32. Vis-Spektrum von SBDTTC, aufgenommen in DMSO und das Emissionsspektrum der verwendeten Lampe in Verbindung mit dem Funktionalisierungsschema eines mesoporösen Silicafilms unter Verwendung von DMAEMA in einem SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms. 83

Abbildung 33. Mittels ^{1}H-NMR bestimmter Umsatz der Polymerisation von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC bei 70 °C und vor Licht geschützt (schwarz) und bei Raumtemperatur unter Bestrahlung bei Raumtemperatur mit der Lampe (Filter 6, 430 – 500 nm, LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland) (rot). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 84

Abbildung 34. Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines mit SBDTTC funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (MPS) (schwarz), eines mit SBDTTC funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach SBDTTC-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 17 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (blau)

und einem unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 17 Stunden in einer DMAEMA Lösung (1,3 M in DMSO) und anschließender 30-minütiger Extraktion in Wasser (rot). Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 87

Abbildung 35. a) Auf die Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (schwarz), SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (rot), nach einer durch sichtbares Licht (430 – 500 nm; 12 mW/cm²) in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen initiierten Polymerisation von DMAEMA über eine Reaktionszeit von 5 Stunden (blau) und 17 Stunden (dunkelgelb). **b)** TGA-Messungen von mesoporösem Silica (schwarz), SBDTTC-funktionalisiertem mesoporösem Silica (rot), nach 5 Stunden Polymerisation (blau) und 17 Stunden Polymerisation (dunkelgelb) von DMAEMA in SBDTTC-funktionalisierten CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen. Die TGA-Spektren wurden von Raumtemperatur bis 600 °C in Luft aufgenommen. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 90

Abbildung 36. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Querschnitte von mesoporösen Silicafilmen. **a)** Nach Anbindung von SBDTTC, **b)** nach 5-stündiger Polymerisation von DMAEMA und **c)** nach 17 stündiger Polymerisation von DMAEMA. Die eingezeichneten Schichtdicken wurden mit der Bildbearbeitungssoftware „FIJI“ ermittelt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 93

Abbildung 37. SPR-Spektren eines SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilms. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in DMSO (rot) von einem SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf Silber aufgenommen. Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Θ_{max} zeigt den maximalen Einfallswinkel einer SPR-Messung durch einen vertikalen schwarzen Strich innerhalb der SPR-Spektren an. Eine Simulation der Verwendung von Ethanol als Lösemittel (blaue durchgezogene Linie) zeigt die Ausbildung eines Oberflächenplasmons mit einem Reflektivitätsminimum bei einem Winkel von 78,2 °. 95

Abbildung 38. Vis-Spektrum von CDTPA, aufgenommen in Ethanol und die Emissionswellenlänge des verwendeten 473 nm-Lasers in Verbindung mit dem Funktionalisierungsschema eines mesoporösen Silicafilms, unter Verwendung von CDTPA und DMAEMA in einem allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm mittels eines grafting-through-Ansatzes 97

Abbildung 39. a) UATR-IR-Spektren allylthriethoxysilanfunktionalisierter mesoporöser Silicafilme nach einer Polymerisation von DMAEMA, initiiert mit CDTPA in Lösung unter Bestrahlung mit einen 473 nm Laser für 4 Stunden bei einer Laserlichtleistung von 7 mW. Die Spektren wurden an den laserfokussierten Punkten (schwarz), in 5 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt (rot) und in 10 mm Abstand zum laserfokussierten Punkt (blau) gemessen. **b)** Vergleich der relativen C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} gegen den Abstand zum laserfokussierten Punkt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 98

Abbildung 40. Syntheseweg zur Herstellung von SBDTTC 114

Abbildung 41. a) Vis-Spektrum des verwendeten Lampenfilters im Zuge der Versuche um die farbstoffsensitisierte Polymerisation aufgenommen mit einem Avantes Starline AvaSpec-3648 Spektrometer mit Ava Soft 8 Software. Der Zugang zum Messgerät wurde durch die Arbeitsgruppe von Frau Prof. Thiele ermöglicht. **b)** Intensität in Abhängigkeit der Schaltereinstellung, bestimmt durch Integration der aufgenommenen Vis-Spektren. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 142

Abbildung 42. UATR IR Spektren des verwendeten Pluronic® F127 Templats (schwarz) und von Bis-[2-(hydroxyethyl)]aminopropyltriethoxysilane, dem verwendeten Coinitiator. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 143

Abbildung 43. a) Energieabhängigkeit des 532 nm-Lasers von der Einstellung des ersten Polarisators im Messsetup als ergänzende Information zu **Abbildung 26**, **Abbildung 28**, **a und Abbildung 29, a**. **b)** Energieabhängigkeit des 532 nm-Lasers von der Einstellung des ersten Polarisators im Messsetup als ergänzende Information zu **Abbildung 28**, **b und Abbildung 29, b**. Die Energie des Lasers wurde mit einem THORLABS PM100A Optical Power Meter bestimmt. Der Zugang zum Messgerät wurde durch Dr. Tobias Meckel ermöglicht. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 146

Abbildung 44. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen unter 30-minütiger Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau eingestellt. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Winkeleinstellung des ersten Polarisators mit 5 ° (<0,1 mW, Schwarz), 10 ° (0,1 mW, rot), 15 ° (0,3 mW, blau), 20 ° (1,0 mW, cyanblau), 30 ° (4,4 mW, magenta), 45 ° (18,4 mW, dunkelgelb), 60 ° (41,6 mW, grün) und 90 ° (71,5 mW, dunkelrot).

Vergleiche hierzu auch **Abbildung 43**, **a**. Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **a** dar. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 147

Abbildung 45. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau auf 0,3 mW (Polarisatoreinstellung 15 °) eingestellt. Vergleiche hierzu **Abbildung 43**, **a**. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Dauer der Bestrahlung mit 5 Minuten (Schwarz), 10 Minuten (rot), 20 Minuten (blau), 30 Minuten (cyanblau), 45 Minuten (magenta), 60 Minuten (grün), 120 Minuten (dunkelgelb) und 240 Minuten (dunkelrot). Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **b** dar. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 148

Abbildung 46. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau auf 18,4 mW (Polarisatoreinstellung 45 °) eingestellt. Vergleiche hierzu **Abbildung 43**, **a**. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Dauer der Bestrahlung mit 10 Minuten (Schwarz), 20 Minuten (rot), 30 Minuten (blau), 45 Minuten (cyanblau), 60 Minuten (magenta) und 120 Minuten (dunkelgelb). Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **c** dar. Die, in dieser Abbildung dargestellte, Experimentalreihe wurde von Mingyi Zou im Zuge eines F2-Praktikums durchgeführt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 149

Abbildung 47. a) Schematische Darstellung der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA mit 4´,5´-Dibrmomofluorescein in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glasträgern. **b)** UATR-IR C=O-Absorption bei 1728 cm^{-1} aufgetragen gegen die Position relativ zum laserfokussierten Punkt bei 0 mm, bestimmt aus gegen die Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normierten UATR-IR-Spektren. Die Spektren wurden von mesoporösen Silicafilmen aufgenommen, die auf ITO-Substrate übertragen wurden. Diese Darstellung ergänzt **Abbildung 27, a** und

b. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 150

Abbildung 48. UATR-IR-Spektrum von LaSF9N-Glas. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 151

Abbildung 49. Winkelabhängiges SPR-Spektrum eines coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms auf Silber. Aufgenommen in Luft (schwarz), in Wasser (rot) und nach einem Polymerisationsversuch am Plasmonbeginn (blau). Diese Spektren ergänzen **Abbildung 29**, **d** und **e**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 152

Abbildung 50. a) 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von SBDTTC aufgenommen in $CDCl_3$. **b)** 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von SBDTTC, aufgenommen in $CDCl_3$. Die NMR-Spektren wurden im Department für NMR-Spektroskopie aufgenommen. Die Spektren ergänzen **Kapitel 7.3.10**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 153

Abbildung 51. EI-Massenspektrum von SBDTTC, gemessen und simuliert. Der Vergleich mit der, aus der Summenformel berechneten molaren Masse von 488 g/mol weist auf eine erfolgreiche Synthese hin. Die EI-Massenspektren wurden im Departement für Massenspektrometrie aufgenommen. Das Spektrum ergänzt **Kapitel 7.3.10**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 155

Abbildung 52. Original 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektren des Polymerisationsversuchs von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC in DMSO unter Erhitzen auf 70 °C, aufgenommen in $CDCl_3$. **a)** Initiale Lösung**, b)** nach 4 Stunden Erhitzen, **c)** nach 5 Stunden Erhitzen und **d)** nach 6 Stunden Erhitzen. Ergänzung zu **Abbildung 33**, schwarz. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 156

Abbildung 53. Original 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektren des Polymerisationsversuchs von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC in DMSO unter Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Superlite S 400, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²), aufgenommen in $CDCl_3$. **a)** Initiale Lösung**, b)** nach 4 Stunden Bestrahlung, **c)** nach 5 Stunden Bestrahlung und **d)** nach 6 Stunden Bestrahlung. Ergänzung zu **Abbildung 33**, rot. 157

Abbildung 54. a) XPS-Spektrum eines mesoporösen Silicafilms nach 4-stündiger Anbindung von SBDTTC **b)** Vergrößerung des Bereichs des S 2p-Signals. Auch nach einer 4-stündigen Anbindung ist kein Schwefelsignal auswertbar um die Anbindungsdichte zu bestimmen. Ergänzung zu **Abbildung 34** in **Kapitel 5.3**. 158

Abbildung 55. Auf die Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (schwarz), SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (rot), nach einer durch sichtbares Licht (430 – 500 nm; 12 mW/cm²) in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen initiierten Polymerisation von DMAEMA über eine Reaktionszeit von 5 Stunden (blau und cyanblau) in ethanolischer Lösung als potentieller Ersatz für DMSO 161

Abbildung 56. Angestrebter Syntheseweg zur Herstellung von CDTPA-DMMeOS über eine Aktivesterzwischenstufe (CDTPA-NHS) 162

Abbildung 57. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA-NHS aufgenommen in $CDCl_3$ 163

Abbildung 58. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von CDTPA-NHS aufgenommen in $CDCl_3$ 164

Abbildung 59. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts. Eine Zuordnung der Signale war nicht möglich. 165

Abbildung 60. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Produkts. Ein Eindeutiges Signal der Trithiocarbonatgruppe in einem Bereich von 220 ppm ist nicht mehr zu erkennen. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich. 166

Abbildung 61. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA-TES aufgenommen in $CDCl_3$. 167

Abbildung 62. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von CDTPA-TES aufgenommen in $CDCl_3$. 168

Abbildung 63. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan aufgenommen in $CDCl_3$. 169

Abbildung 64. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan aufgenommen in $CDCl_3$. 170

Abbildung 65. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA aufgenommen in $CDCl_3$. 171

Abbildung 66. 300 MHz ^{13}C-NMR Spektrum von CDTPA aufgenommen in $CDCl_3$ 172

Abbildung 67. EI-Massenspektrum von CDTPA-TES. Der Vergleich mit der, aus der Summenformel berechneten molaren Masse von 607 g/mol weist auf ein unreines Produkt hin. Die EI-Massenspektren wurden im Departement für Massenspektrometrie aufgenommen. 173

Abbildung 68. a) Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms (schwarz), eines mit CDTPA-TES funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (rot) und eines mit CDTPA-TES funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach versuchter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 6 Stunden und 60 minütiger Extraktion in Wasser (blau). **b)** Normiertes Vis-Spektrum von

CDTPA-TES aufgenommen in Ethanol (schwarz) gegenübergestellt das Emissionsspektrum der Lampe (LUMATEC, SuperLite S 400, Deisenhofen, Germany, Filter 6) (magenta) und die Emissionswellenlänge des 473 nm Lasers (blau). 174

Abbildung 69. Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (schwarz), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (rot), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (blau), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach Polymerisationsversuch von DMAEMA in Abwesenheit von CDTPA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (dunkelgelb) und eines mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (magenta).....175

Abbildung 70. Versuchsaufbau der millimeterskalig lokal begrenzten PDMAEMA-Funktionalisierung mesoporöser Silica filme (12 - 16 nm Porendurchmesser) unter Bestrahlung mit einem 473 nm-Laser (Laser 2000, 50 mW) und die Lichtenergie in Abhängigkeit der Einstellung des ersten Polarisators. Die Energie des Lasers wurde mit einem THORLABS PM100A Optical Power Meter bestimmt. Der Zugang zum Messgerät wurde durch Dr. Tobias Meckel ermöglicht. Die maximale Energie von 8 mW in einem Bereich von 40-50 ° ist mit der Vorpolarisierung des Lasers zu erklären, der ein Polarisationsverhältnis von 100:1 aufweist und damit bereits nach Passieren des ersten Polarisators einer Verringerung der Lichtenergie gemäß dem Gesetz von Malus unterliegt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt. 176

Abbildung 71. a) SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA auf einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm über 2 Stunden bei einem Einfallswinkel von 80 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz), in Ethanol (rot) und in ethanolischer DMAEMA-CDTPA-Lösung (dunkelgelb) von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurden erneut Spektren der gleichen Stelle in Luft (blau) und in Ethanol (cyanblau) aufgenommen. **b)** SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA auf einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm über 4 Stunden bei einem Einfallswinkel von 78 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in Ethanol (rot) von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurde erneut ein Spektrum der gleichen Stelle in Luft (blau) aufgenommen. Die

gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des dichten Silicafilms herangezogen wurden. **c)** UATR-IR Spektrum des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilms auf Silber vor der Polymerisation (schwarz) und nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 2 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 56 %. **d)** UATR-IR Spektrum des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilms auf Silber vor der Polymerisation (schwarz) und nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 2 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 26 %..... 180

Abbildung 72. a) SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA in einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm über 4 Stunden bei einem Einfallswinkel von 52,1 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz), in Ethanol (rot) und von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf dichtem Silica auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurde erneut ein Spektrum der gleichen Stelle in Luft (blau) aufgenommen. Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Zur Messung nach der Polymerisation wurden zwei Simulationen durchgeführt, die auf die zwei messbaren Wellenleitermoden angepasst wurden. Dies ist erforderlich, da beide Wellenleitermoden nicht mit einer einzigen Simulation erfasst werden können. **b)** UATR-IR Spektren des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms auf dichtem Silica auf Silber vor der Polymerisation (schwarz), nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 4 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 14 % und nach einer Extraktion des Films in Wasser für 15 Minuten (blau). 183

9.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Schichten des Anpassungsmodells, ihre respektiven Schichtdickenbereiche und dielektrischen Konstanten bei einer Wellenlänge von 532 nm 40

Tabelle 2. Schichten des Anpassungsmodells, ihre respektiven Schichtdickenbereiche und dielektrischen Konstanten bei einer Wellenlänge von 473 nm 41

Tabelle 3. Iterationsgrenzen und akzeptierte RMSE-Werte der in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Silicafilme auf Siliciumträgern 47

Tabelle 4. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern vor der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für die Betrachtungen in **Abbildung 24** dar. Diese Tabelle wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 144

Tabelle 5. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern nach der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für die Betrachtungen in **Abbildung 24** dar. Diese Tabelle wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt. 145

Tabelle 6. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern vor der Anbindung von SBDTTC bei 70 °C. Die Ergebnisse ergänzen die Betrachtungen in **Kapitel 5.3**. 159

Tabelle 7. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern nach der Anbindung von SBDTTC bei 70 °C. Die Ergebnisse ergänzen die Betrachtungen in **Kapitel 5.3**. 160

9.4. Zusätzliche Informationen

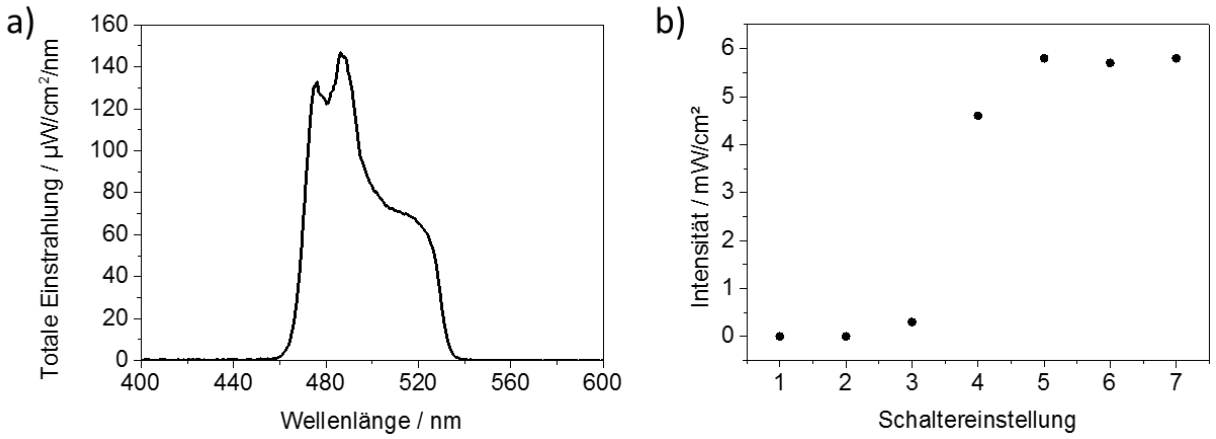


Abbildung 41. a) Vis-Spektrum des verwendeten Lampenfilters im Zuge der Versuche um die farbstoffsensitisierte Polymerisation aufgenommen mit einem Avantes Starline AvaSpec-3648 Spektrometer mit Ava Soft 8 Software. Der Zugang zum Messgerät wurde durch die Arbeitsgruppe von Frau Prof. Thiele ermöglicht. **b)** Intensität in Abhängigkeit der Schaltereinstellung, bestimmt durch Integration der aufgenommenen Vis-Spektren. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

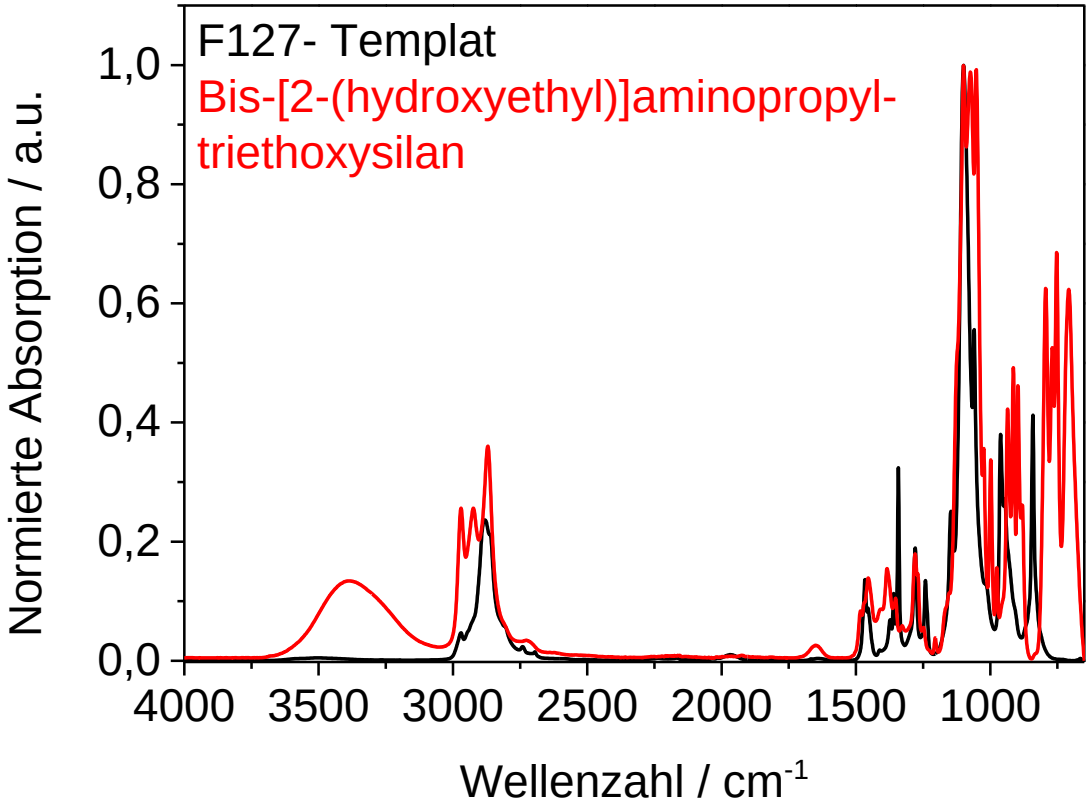


Abbildung 42. UATR IR Spektren des verwendeten Pluronic® F127 Templats (schwarz) und von Bis-[2-(hydroxyethyl)]aminopropyltriethoxysilane, dem verwendeten Coinitiator. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Tabelle 4. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern vor der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für die Betrachtungen in **Abbildung 24** dar. Diese Tabelle wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Nr.	d (Start) / nm	d / nm	δd / nm	n (Start) / a.u.	n / a.u.	δn / a.u.	RMSE
1	204	210,1	1,0	1,267	1,249	0,002	1,199
2	210,1	213,2	1,5	1,249	1,238	0,003	1,687
3	197,8	179,3	0,1	1,231	1,293	0,001	0,276
4	179,3	197,8	0,1	1,293	1,269	0,000	0,196
5	197,8	194,8	0,2	1,269	1,285	0,001	0,258
6	197,8	212,8	0,7	1,269	1,261	0,002	0,724
7	197,8	213,2	1,4	1,269	1,234	0,003	1,563
8	197,8	204,6	0,9	1,269	1,249	0,002	1,146
9	197,8	225,2	1,1	1,269	1,250	0,002	1,030

Tabelle 5. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mit Coinitiator funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern nach der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für die Betrachtungen in **Abbildung 24** dar. Diese Tabelle wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

Nr.	Zeit / min	d (Start) / nm	d / nm	δd/ nm	n (Start) / a.u.	n / a.u.	δn / a.u.	RMSE
1	10	204	207,8	0,6	1,267	1,287	0,002	0,728
2	10	210,1	212,2	1,1	1,249	1,263	0,003	1,238
3	10	197,8	182,2	0,4	1,231	1,321	0,001	0,624
4	20	179,3	200,4	0,3	1,293	1,298	0,001	0,327
5	20	197,8	193,3	0,3	1,269	1,365	0,001	0,359
6	20	197,8	213,3	0,8	1,269	1,296	0,002	0,768
7	60	197,8	216,0	1,3	1,269	1,297	0,003	1,276
8	60	197,8	209,3	0,9	1,269	1,324	0,003	0,906
9	60	197,8	226,4	1,7	1,269	1,316	0,005	1,412

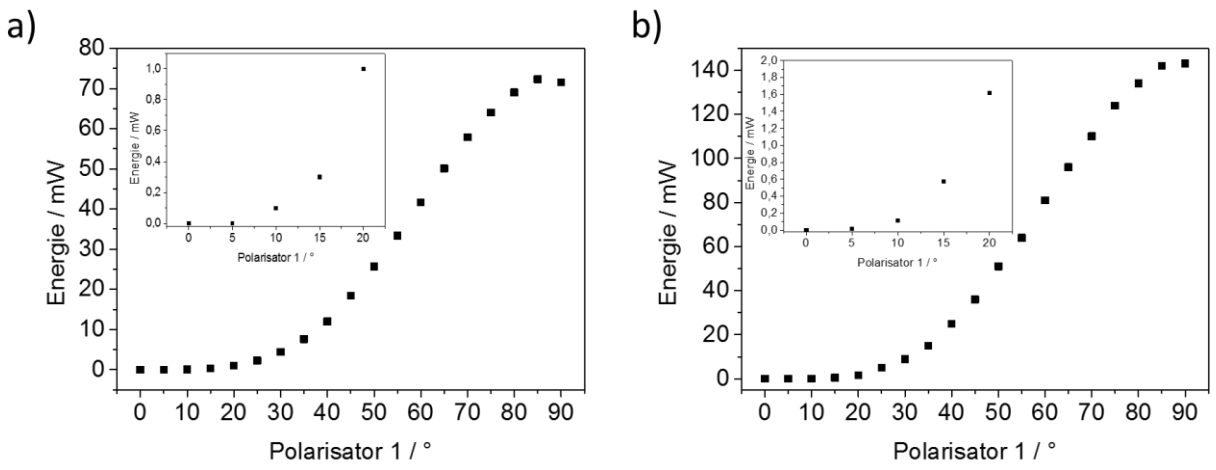


Abbildung 43. a) Energieabhängigkeit des 532 nm-Lasers von der Einstellung des ersten Polarisators im Messsetup als ergänzende Information zu **Abbildung 26**, **Abbildung 28**, **a und Abbildung 29, a**. **b)** Energieabhängigkeit des 532 nm-Lasers von der Einstellung des ersten Polarisators im Messsetup als ergänzende Information zu **Abbildung 28**, **b und Abbildung 29, b**. Die Energie des Lasers wurde mit einem THORLABS PM100A Optical Power Meter bestimmt. Der Zugang zum Messgerät wurde durch Dr. Tobias Meckel ermöglicht. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

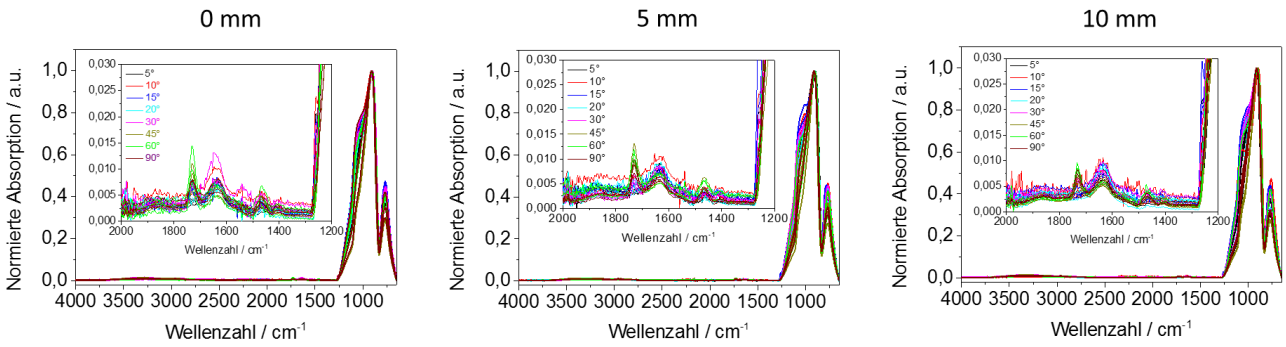


Abbildung 44. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen unter 30-minütiger Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau eingestellt. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Winkeleinstellung des ersten Polarisators mit 5 ° (<0,1 mW, Schwarz), 10 ° (0,1 mW, rot), 15 ° (0,3 mW, blau), 20 ° (1,0 mW, cyanblau), 30 ° (4,4 mW, magenta), 45 ° (18,4 mW, dunkelgelb), 60 ° (41,6 mW, grün) und 90 ° (71,5 mW, dunkelrot). Vergleiche hierzu auch **Abbildung 43**, **a**. Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **a** dar. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

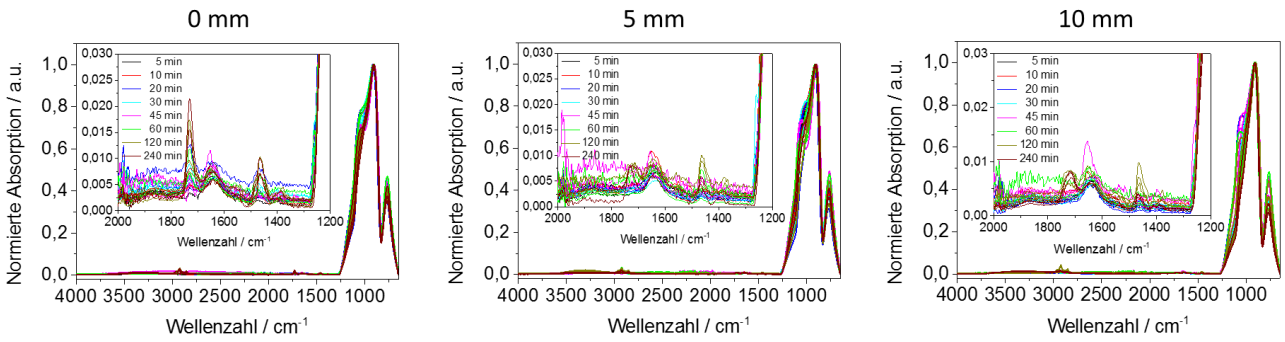


Abbildung 45. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau auf 0,3 mW (Polarisatoreinstellung 15 °) eingestellt. Vergleiche hierzu **Abbildung 43**, **a**. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Dauer der Bestrahlung mit 5 Minuten (Schwarz), 10 Minuten (rot), 20 Minuten (blau), 30 Minuten (cyanblau), 45 Minuten (magenta), 60 Minuten (grün), 120 Minuten (dunkelgelb) und 240 Minuten (dunkelrot). Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **b** dar. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

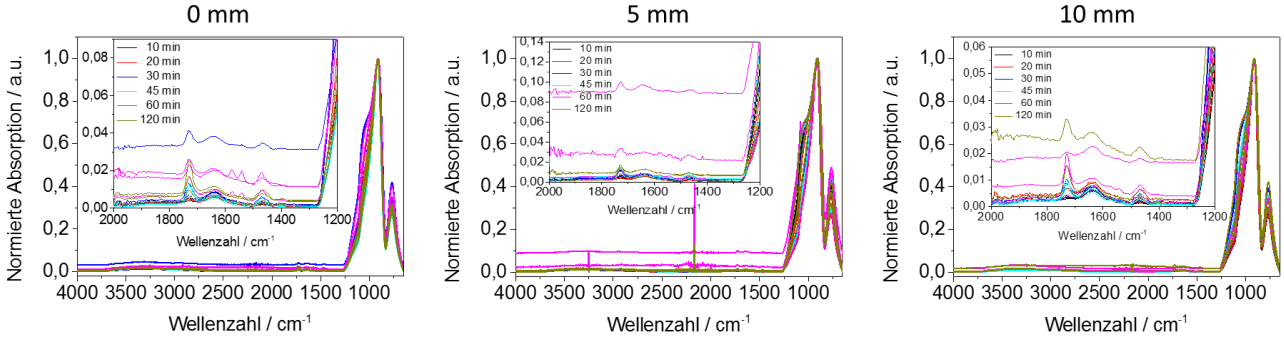


Abbildung 46. Original UATR-IR-Spektren, aufgenommen nach 4´,5´-dibromofluoresceinsensitisierter Polymerisation von DMAEMA in Coinitiator funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen Bestrahlung mit einem grünen (532 nm) Laser. Die Lichtenergie wurde über die Einstellung eines Polarisators in einem aus zwei Polarisatoren bestehenden Aufbau auf 18,4 mW (Polarisatoreinstellung 45 °) eingestellt. Vergleiche hierzu **Abbildung 43**, **a**. Die Spektren wurden direkt am laserfokussierten Punkt (0 mm), sowie in einem Abstand von 5 mm und 10 mm vom laserfokussierten Punkt auf Glassubstraten aufgenommen und auf die Si-O-H Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normiert. Angegeben ist die Dauer der Bestrahlung mit 10 Minuten (Schwarz), 20 Minuten (rot), 30 Minuten (blau), 45 Minuten (cyanblau), 60 Minuten (magenta) und 120 Minuten (dunkelgelb). Diese Originalspektren stellen die Grundlage für die diskutierten Ergebnisse in **Abbildung 26**, **c** dar. Die, in dieser Abbildung dargestellte, Experimentalreihe wurde von Mingyi Zou im Zuge eines F2-Praktikums durchgeführt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

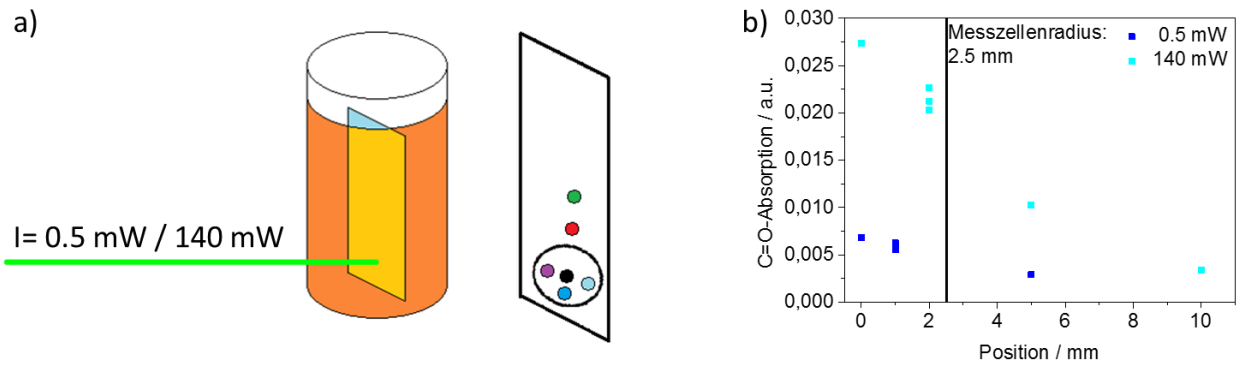


Abbildung 47. a) Schematische Darstellung der farbstoffsensitisierten Polymerisation von DMAEMA mit 4´,5´-Dibrmomofluorescein in coinitiatorfunktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen auf Glasträgern. **b)** UATR-IR C=O-Absorption bei 1728 cm^{-1} aufgetragen gegen die Position relativ zum laserfokussierten Punkt bei 0 mm, bestimmt aus gegen die Si-O-H-Streckschwingungsbande bei 915 cm^{-1} normierten UATR-IR-Spektren. Die Spektren wurden von mesoporösen Silicafilmen aufgenommen, die auf ITO-Substrate übertragen wurden. Diese Darstellung ergänzt **Abbildung 27, a** und **b**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

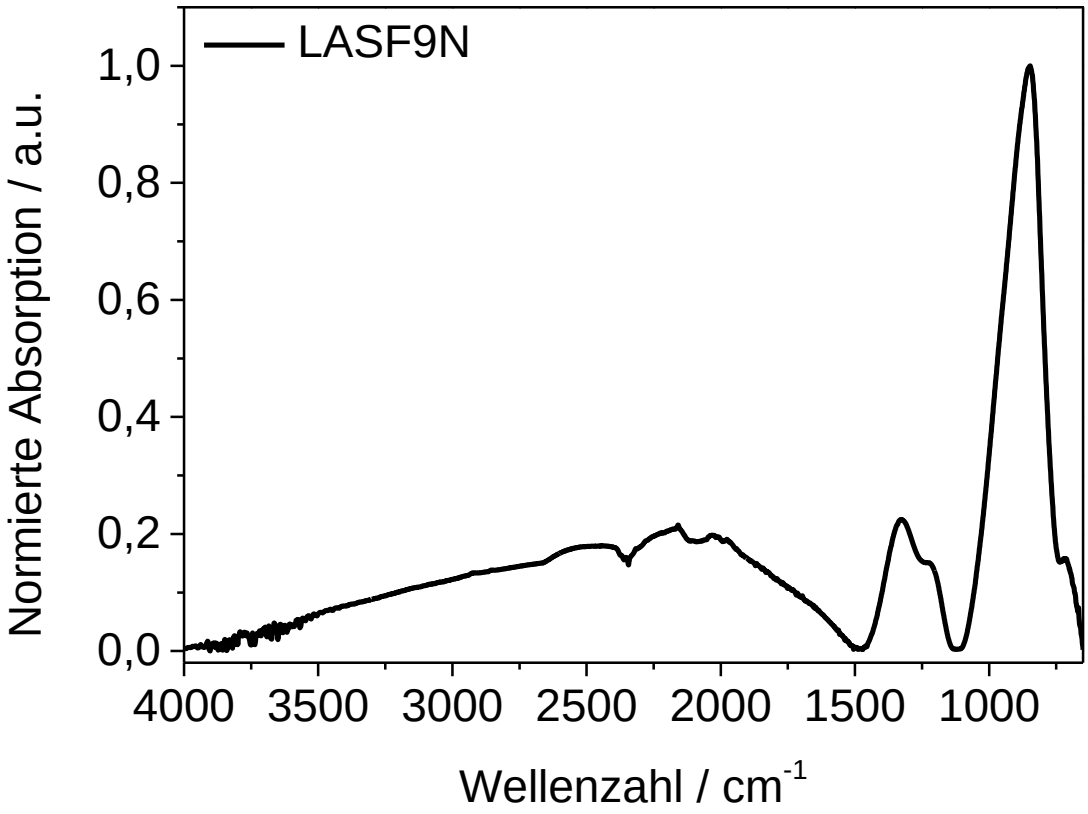


Abbildung 48. UATR-IR-Spektrum von LaSF9N-Glas. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

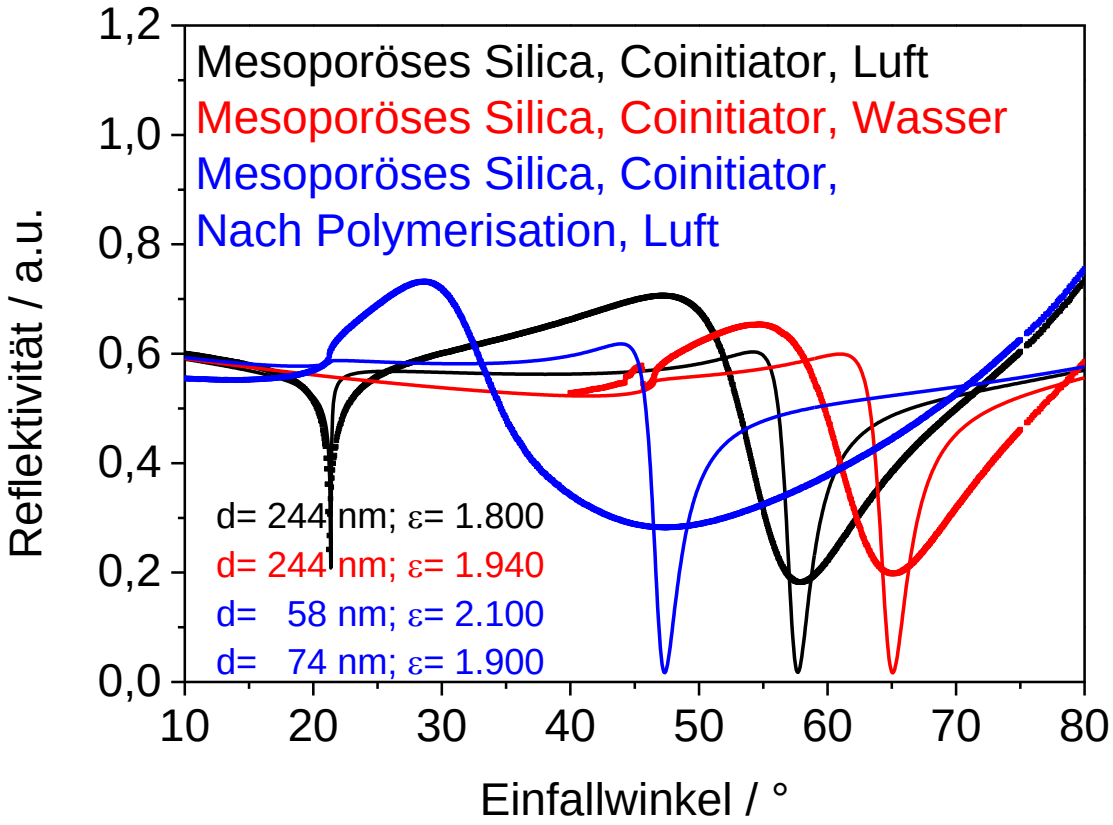


Abbildung 49. Winkelabhängiges SPR-Spektrum eines coinitiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms auf Silber. Aufgenommen in Luft (schwarz), in Wasser (rot) und nach einem Polymerisationsversuch am Plasmonbeginn (blau). Diese Spektren ergänzen **Abbildung 29**, **d** und **e**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[113] und hier mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications nachgedruckt.

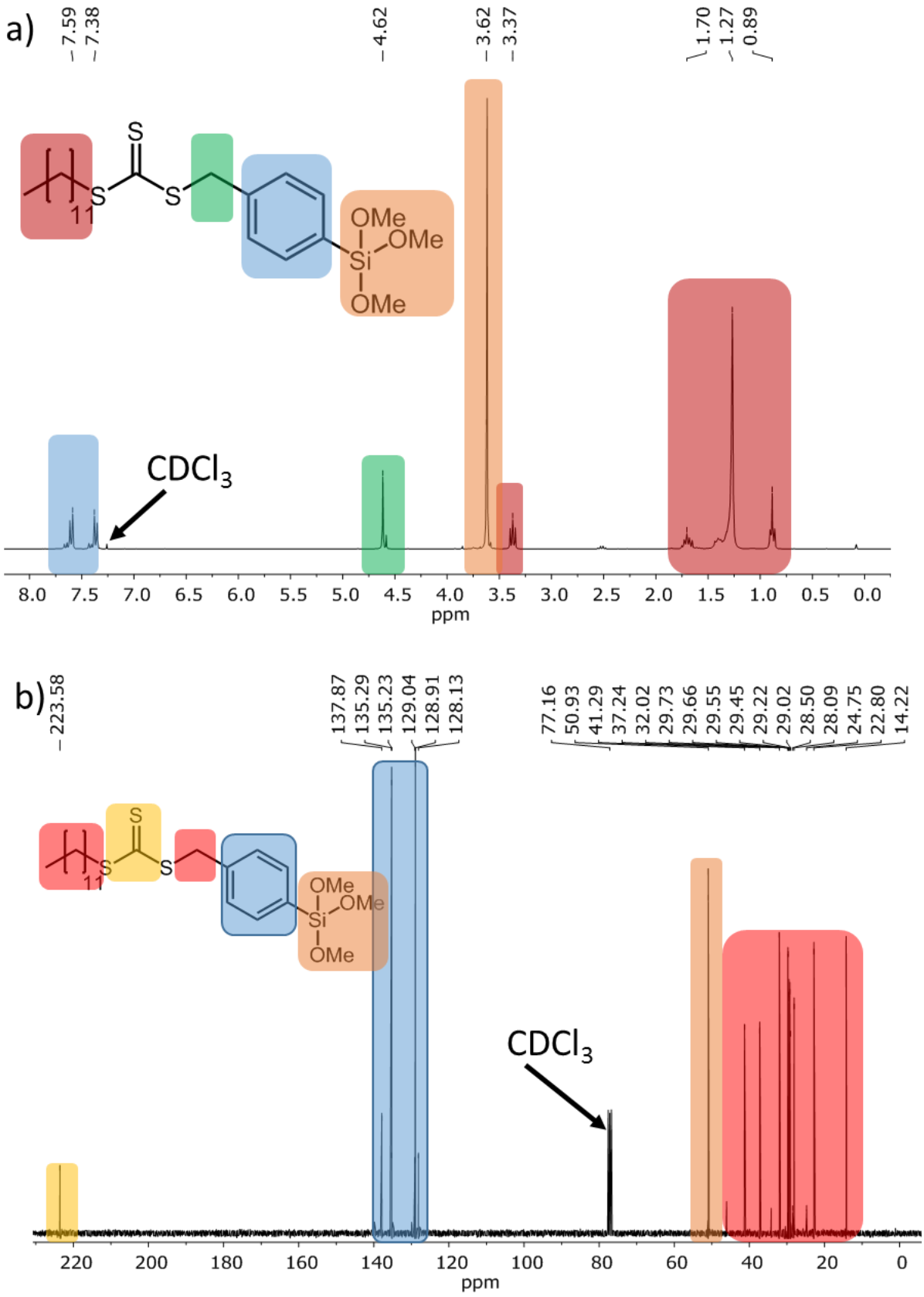


Abbildung 50. a) 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von SBDTTC aufgenommen in $CDCl_3$. **b)** 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von SBDTTC, aufgenommen in $CDCl_3$. Die NMR-Spektren wurden im Department für NMR-

Spektroskopie aufgenommen. Die Spektren ergänzen **Kapitel 7.3.10**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Die aufgenommenen Spektren zeigen Signale, die klar zuzuordnen sind und auf ein reines Produkt hinweisen.

Zuordnung der Signale:

a) ^{1}H-NMR δ (ppm): 7,61-7,38, m, 4H (Aromatenring); 4,62, s, 2H (Benzylische Methylengruppe); 3,62, s, 9H (Trimethoxysilanendfunktionalität); 3,37, t, 2H; 1,70, m, 2H; 1,27, m, 18H; 0,89, t, 3H (alle zugehörig zur alipahtischen Dodecylkette).

b) ^{13}C-NMR δ (ppm): 223,58 (Trithiocarbonatgruppe); 137,87, 135,29, 135,23, 129,04, 128,91 und 128,13 (Aromatenring); 77,16 (Triplett, $CDCl_3$ zugeordnet); 50,93 (Benzylische Methylengruppe); 41,29 und niedriger sind der aliphatischen Dodecylkette zugeordnet.

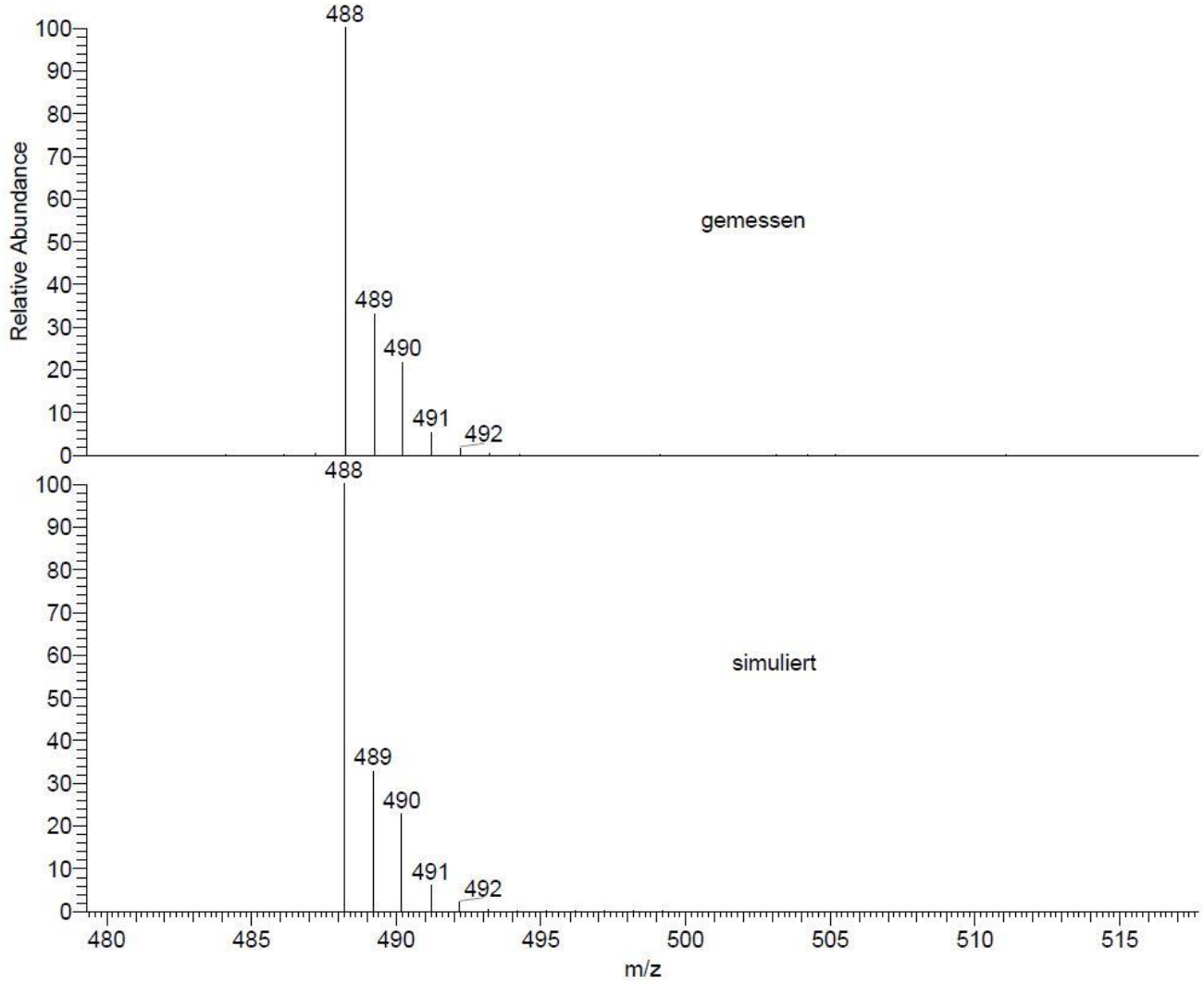


Abbildung 51. EI-Massenspektrum von SBDTTC, gemessen und simuliert. Der Vergleich mit der, aus der Summenformel berechneten molaren Masse von 488 g/mol weist auf eine erfolgreiche Synthese hin. Die EI-Massenspektren wurden im Departement für Massenspektrometrie aufgenommen. Das Spektrum ergänzt **Kapitel 7.3.10**. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

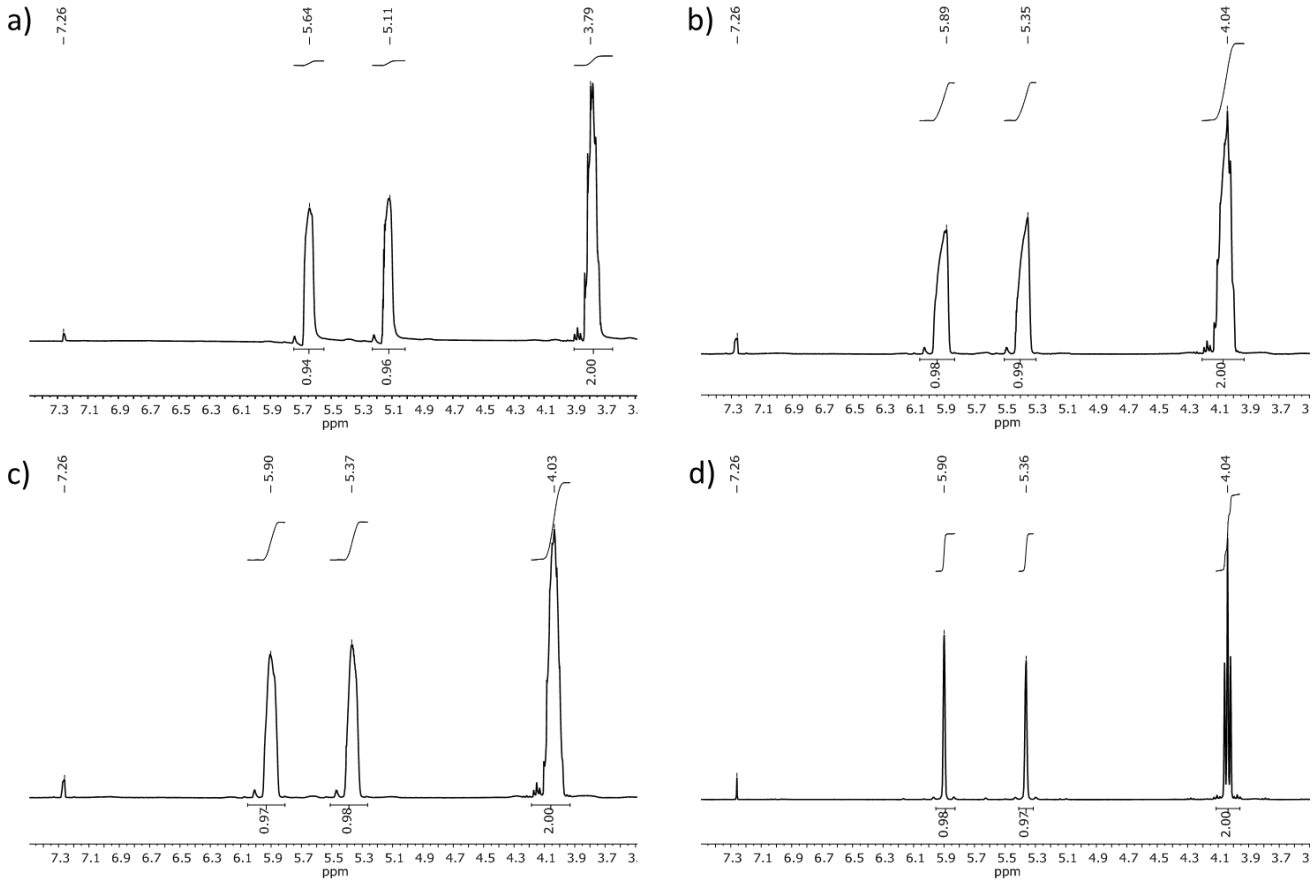


Abbildung 52. Original 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektren des Polymerisationsversuchs von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC in DMSO unter Erhitzen auf 70 °C, aufgenommen in $CDCl_3$. **a)** Initiale Lösung**, b)** nach 4 Stunden Erhitzen, **c)** nach 5 Stunden Erhitzen und **d)** nach 6 Stunden Erhitzen. Ergänzung zu **Abbildung 33**, schwarz. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

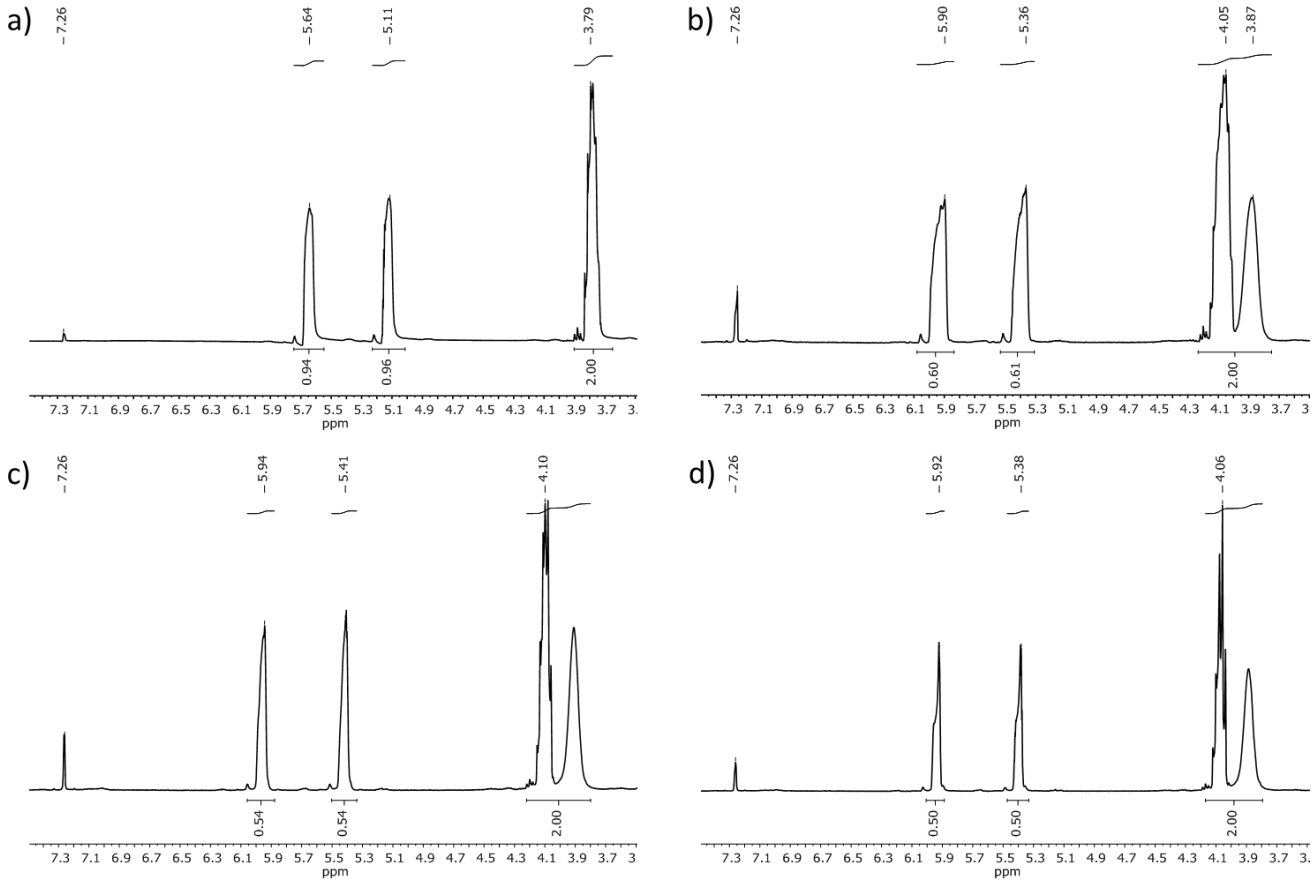


Abbildung 53. Original 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektren des Polymerisationsversuchs von DMAEMA in Lösung mit SBDTTC in DMSO unter Bestrahlung mit einer Lampe (LUMATEC, Superlite S 400, 430 – 500 nm, 12 mW/cm²), aufgenommen in $CDCl_3$. **a)** Initiale Lösung**, b)** nach 4 Stunden Bestrahlung, **c)** nach 5 Stunden Bestrahlung und **d)** nach 6 Stunden Bestrahlung. Ergänzung zu **Abbildung 33**, rot.

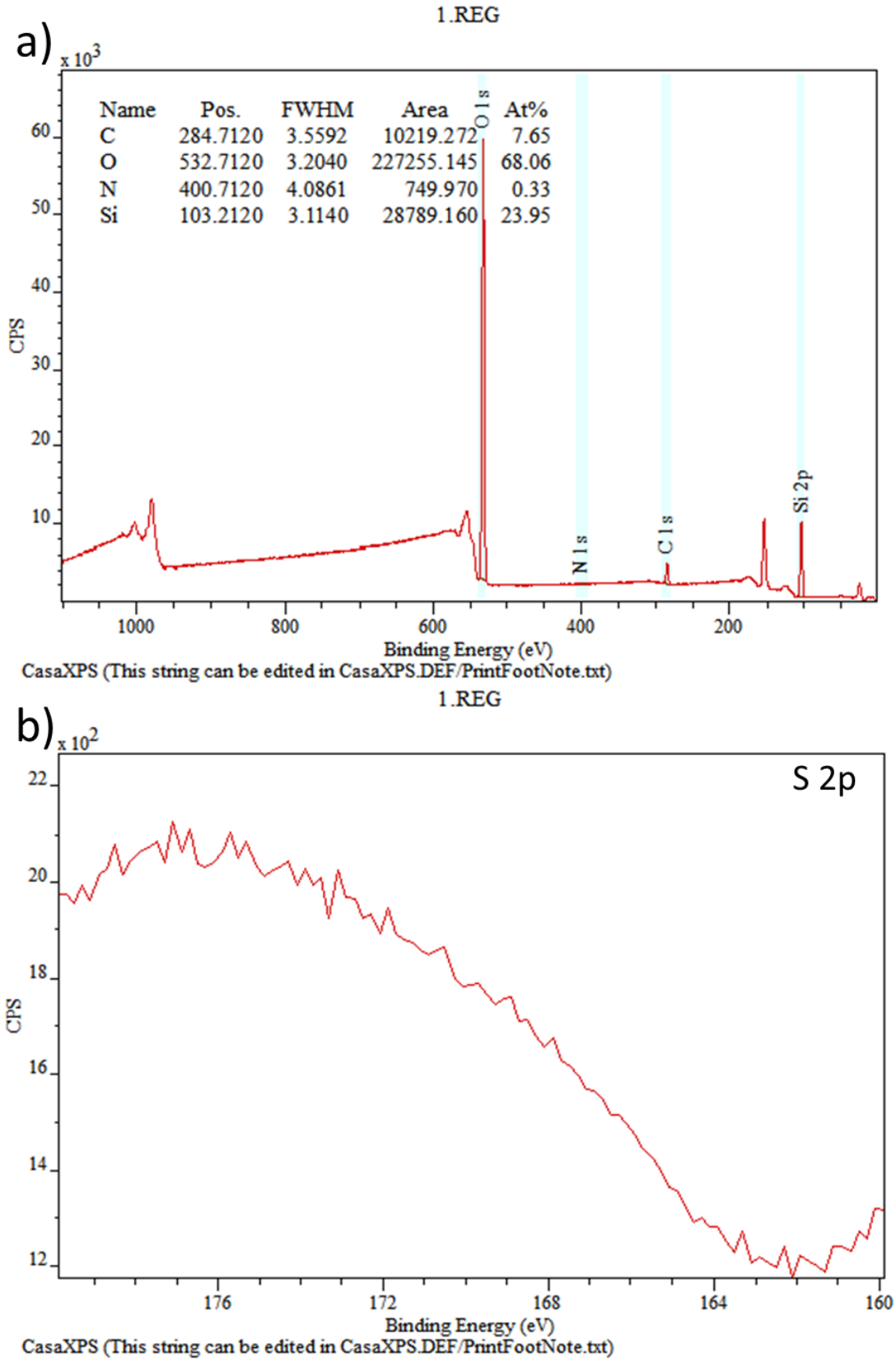


Abbildung 54. a) XPS-Spektrum eines mesoporösen Silicafilms nach 4-stündiger Anbindung von SBDTTC **b)** Vergrößerung des Bereichs des S 2p-Signals. Auch nach einer 4-stündigen Anbindung ist kein Schwefelsignal auswertbar um die Anbindungsdichte zu bestimmen. Ergänzung zu **Abbildung 34** in **Kapitel 5.3**.

Tabelle 6. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern vor der Anbindung von SBDTTC bei 70 °C. Die Ergebnisse ergänzen die Betrachtungen in **Kapitel 5.3**.

Nr.	d (Start) / nm	d / nm	δ d / nm	n (Start) / a.u.	n / a.u.	δ n / a.u.	RMSE
1	544,1	611,7	5,5	1,267	1,198	0,005	2,627
2	560,8	617,6	5,4	1,261	1,207	0,005	2,574
3	560,8	620,0	5,5	1,277	1,220	0,005	2,598
4	560,8	632,2	4,7	1,277	1,218	0,004	2,127
5	611,0	616,8	5,4	1,208	1,203	0,005	2,571
6	611,0	613,3	5,4	1,208	1,205	0,005	2,613
7	639,2	630,5	4,7	1,219	1,219	0,004	2,118
8	639,2	619,6	4,7	1,208	1,208	0,008	2,522
9	639,2	620,0	5,1	1,208	1,220	0,005	2,422
10	639,2	610,0	5,4	1,208	1,200	0,005	2,606
11	598,7	606,3	5,4	1,200	1,194	0,005	2,594
12	598,7	628,3	5,0	1,200	1,216	0,004	2,322

Tabelle 7. Originalmessergebnisse der Ellipsometriemessungen von mesoporösen Silicafilmen auf Siliziumträgern nach der Anbindung von SBDTTC bei 70 °C. Die Ergebnisse ergänzen die Betrachtungen in **Kapitel 5.3**.

Nr.	Zeit / Std.	d (Start) / nm	d / nm	δ d / nm	n (Start) / a.u.	n / a.u.	δ n / a.u.	RMSE
1	1	611,9	604,7	5,4	1,198	1,206	0,005	2,665
2	1	611,9	611,4	5,4	1,198	1,213	0,005	2,615
3	1	611,9	620,7	5,0	1,198	1,222	0,004	2,323
4	2	609,3	609,3	5,7	1,243	1,243	0,005	2,637
5	2	609,3	608,8	5,4	1,243	1,214	0,005	2,634
6	2	597,8	606,0	5,4	1,216	1,212	0,005	2,679
7	3	637,4	627,6	4,7	1,216	1,221	0,004	2,130
8	3	612,8	610,6	5,4	1,216	1,214	0,005	2,650
9	3	612,8	619,4	5,1	1,216	1,217	0,004	2,416
10	4	612,8	602,6	5,4	1,216	1,210	0,005	2,695
11	4	589,9	599,9	5,4	1,216	1,201	0,005	2,630
12	4	627,8	625,1	4,9	1,232	1,221	0,004	2,273

Aus den Ellipsometriemessungen vor und nach der Anbindung wird deutlich, dass die Anbindung von SBDTTC selbst nach 4-stündiger Anbindung nicht zu einer signifikanten Erhöhung des Brechungsindexes des mesoporösen Silicafilms führt. Die Ergebnisse der Ellipsometriemessungen ergänzen die Aussagen in **Kapitel 5.3**.

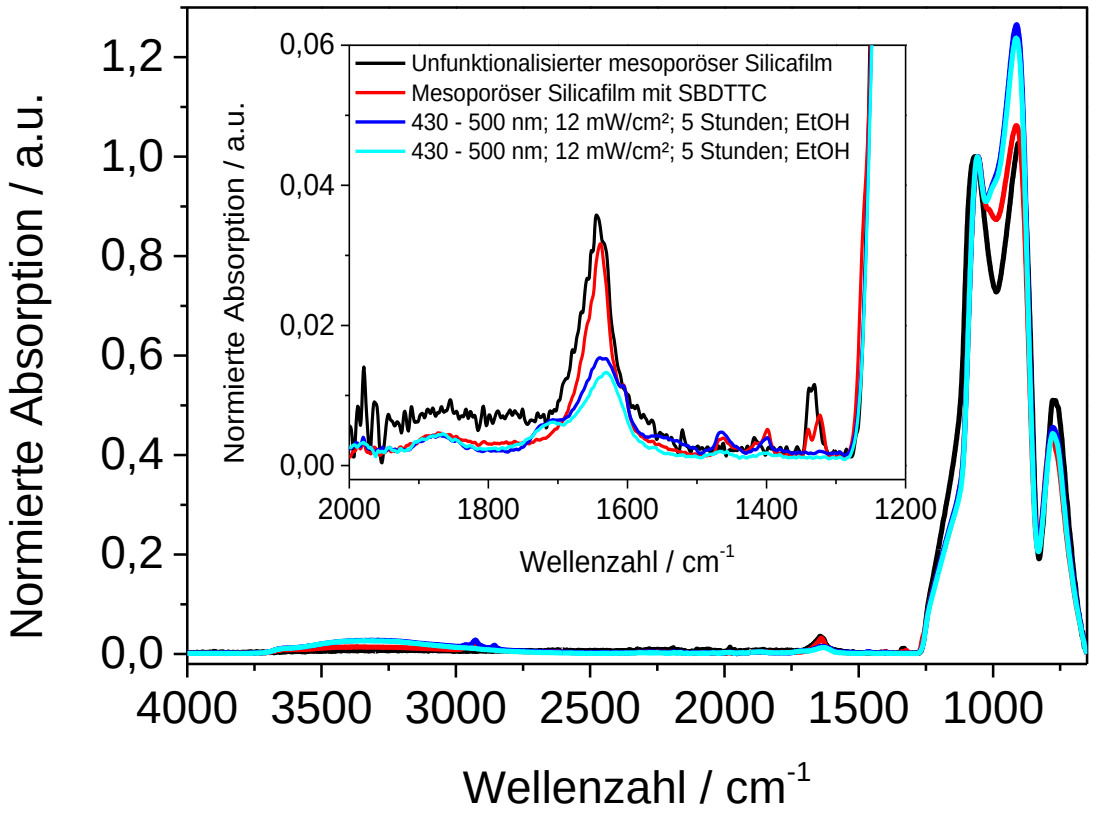


Abbildung 55. Auf die Si-O-Si-Streckschwingungsintensität bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren von unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (schwarz), SBDTTC-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (rot), nach einer durch sichtbares Licht (430 – 500 nm; 12 mW/cm²) in SBDTTC-funktionalisierten, CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen initiierten Polymerisation von DMAEMA über eine Reaktionszeit von 5 Stunden (blau und cyanblau) in ethanolischer Lösung als potentieller Ersatz für DMSO.

Im Zuge dieser Arbeit wurde auch versucht CDTPA in eine an die Oberfläche anbindbare Form zu überführen.

Unter anderem wurde versucht CDTPA in einen *N*-Hydroxysuccinimid-Aktivester (CDTPA-NHS) zu überführen, um den Aktivester in einer folgenden Aminolyse mit 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan über eine Säureamidbindung an eine Dimethylmethoxysilanendfunktionalität (CDTPA-DMMeOS) zu binden:

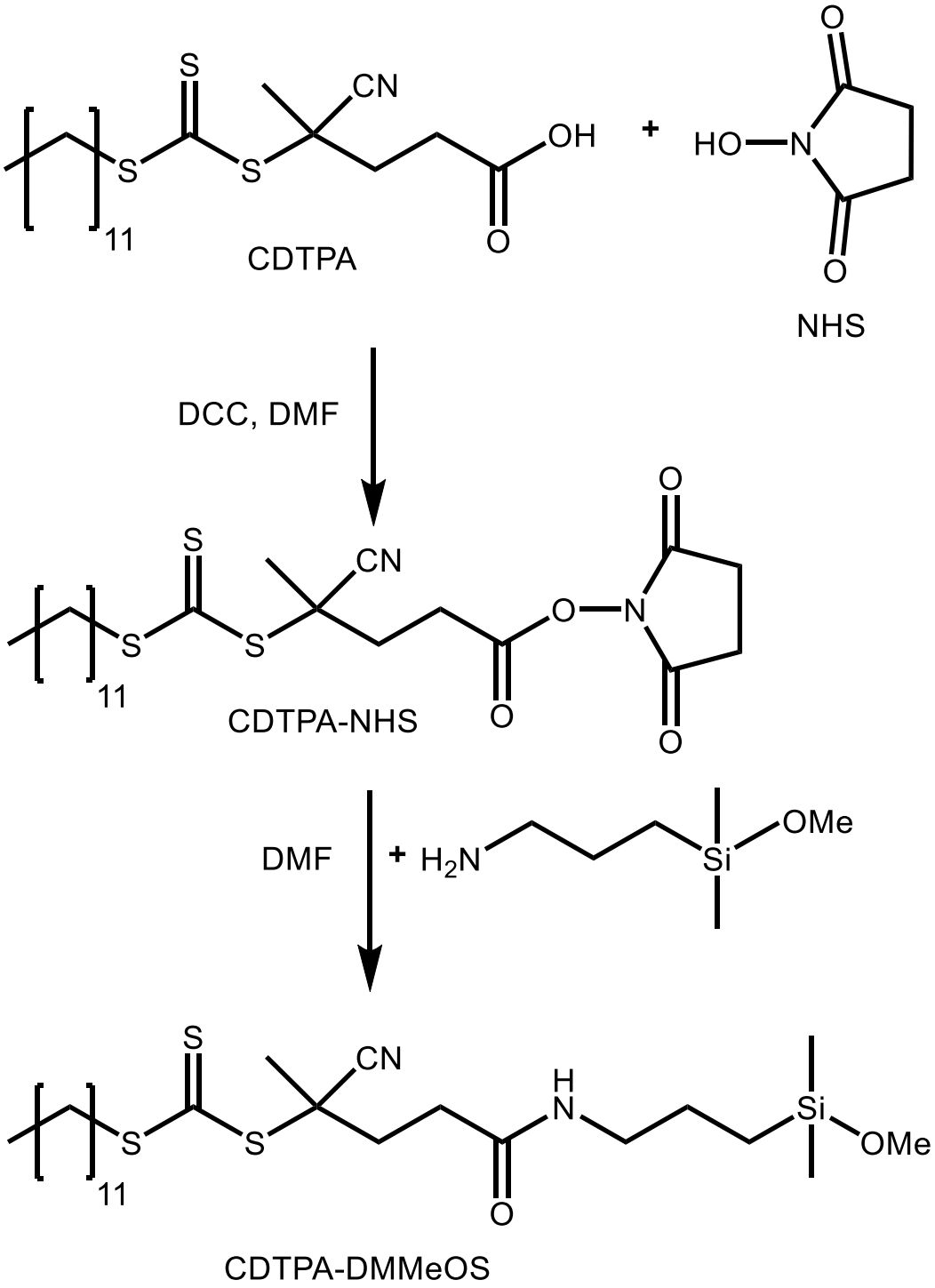


Abbildung 56. Angestrebter Syntheseweg zur Herstellung von CDTPA-DMMeOS über eine Aktivesterzwischenstufe (CDTPA-NHS)

Im ersten Syntheseschritt wird CDTPA (121,8 mg, 0,3 mmol) zusammen mit N-Hydroxysuccinimid (42,2 mg, 0,37 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (78,5 mg, 0,38 mmol) in Dimethylformamid (DMF) (4 mL)gelöst. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und vor Licht geschützt gerührt. Eine Dünnschichtchromatographie (Heptan / Ethylacetat 1:1) zeigte eine vollständige Umsetzung an. Das Produkt

wurde über eine Säulenchromatographie gereinigt. Nach Entfernung des Lösemittelgemischs liegt das Produkt als gelber Feststoff vor.

Die Synthese des Aktivesters (CDTPA-NHS) verlief erfolgreich und es konnte ein NHS-Aktivester isoliert werden (Siehe dazu das ^{1}H-NMR-Spektrum in **Abbildung 57** und das ^{13}C-NMR-Spektrum in **Abbildung 58**).

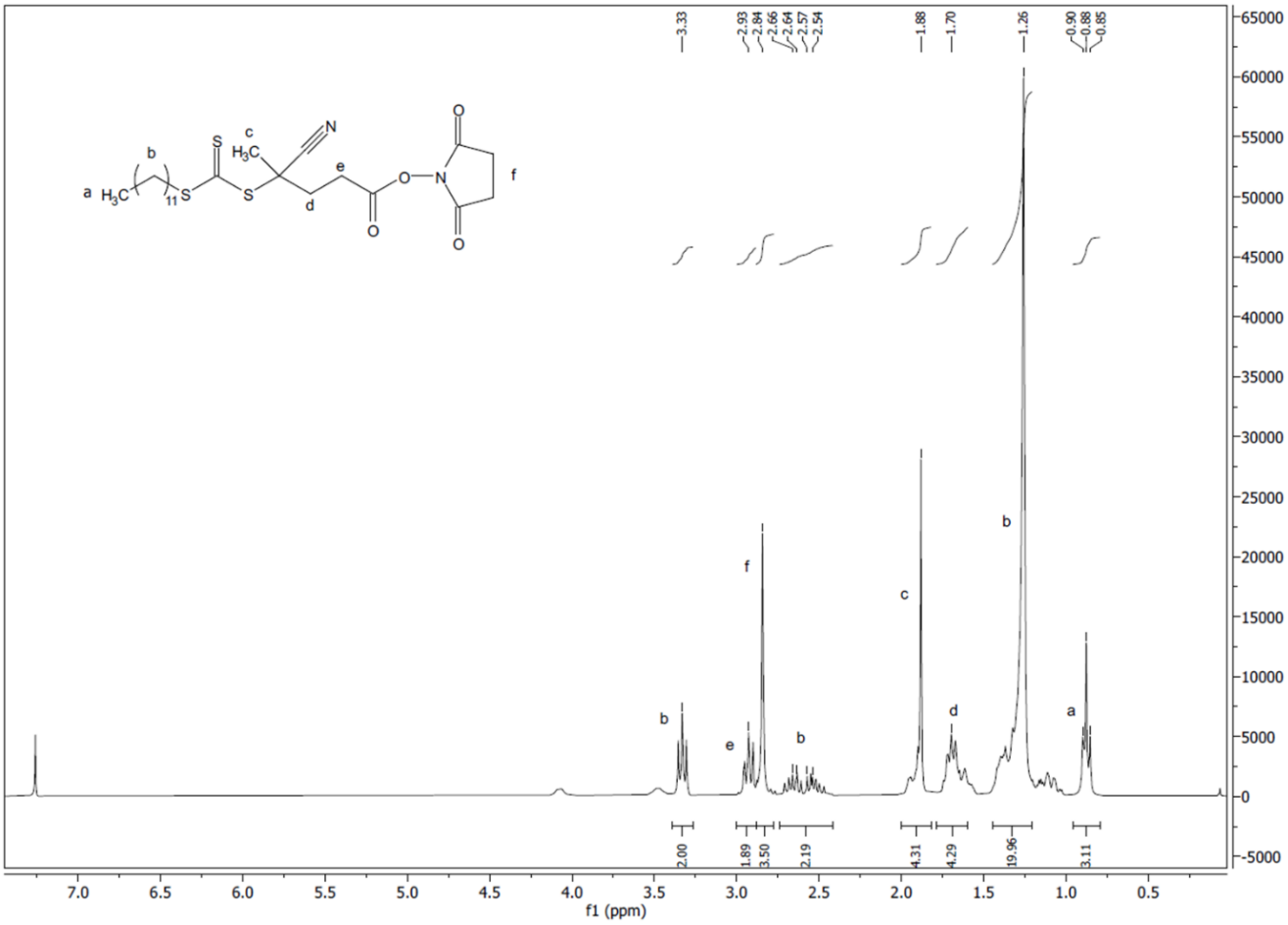


Abbildung 57. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA-NHS aufgenommen in $CDCl_3$

Zuordnung der Signale:

^{1}H-NMR δ (ppm): 3,33, t, 2H (Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zur Trithiocarbonatgruppe); 2,93, t, 2H (Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zur Carbonylgruppe), 2,84, s, 4H (Methylengruppen der NHS-Estergruppe) 2,66 – 2,54, m, 2H (Methylengruppe der Dodecylkette), 1.88, s, 4 H (Methylgruppe neben dem quartären C-Atom), 1,70, t, 4H (Methylengruppe neben dem quartären C-Atom) 1,26, 20H; m, (Methylengruppen der aliphatischen Dodecylkette und Methylgruppen der Triethoxysilanendfunktionalität), 0,85, t, 3 H, (Methylgruppe der Dodecylkette).

Bei 1,88 ppm, 1,70 ppm und 1,26 ppm liegen höhere Multiplizitäten der Protonenzahl, als aufgrund der Struktur des Produkts zu erwarten wäre, vor. Das deutet auf leichte Verunreinigungen des Produkts hin, welche jedoch als tolerierbar eingeschätzt wurden.

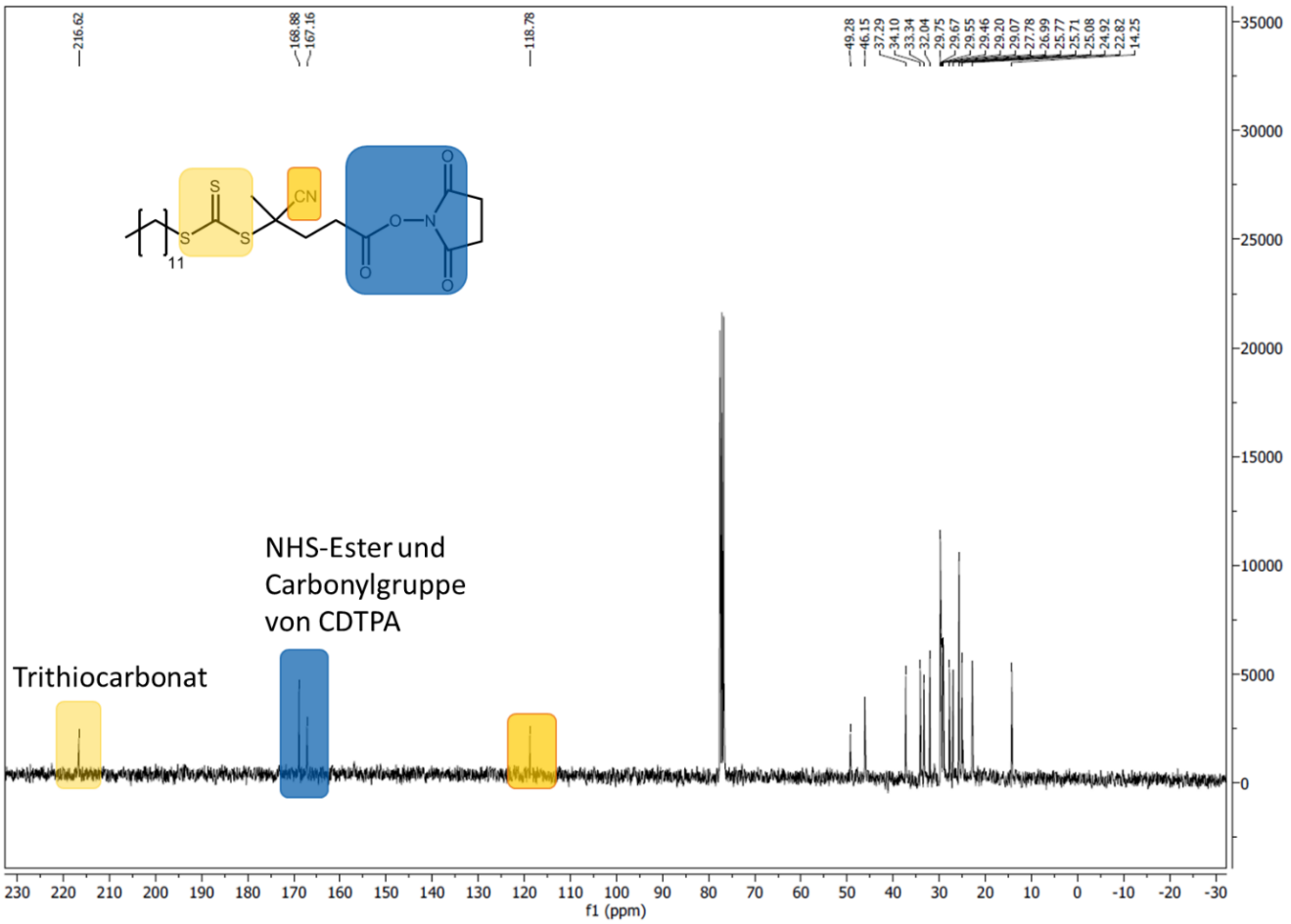


Abbildung 58. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von CDTPA-NHS aufgenommen in $CDCl_3$

Zuordnung der Signale

^{13}C-NMR δ (ppm): 216,62 (Trithiocarbonatgruppe); 168,88 (Carbonylgruppen des NHS-Esters und von CDTPA); 118,78 (Nitrilgruppe); 77 (Triplett, $CDCl_3$ zugeordnet); 49,28 und niedriger sind aliphatischen Ketten zugeordnet.

Im Folgeschritt wurde CDTPA-NHS (40,6 mg, 0,0812 mmol) in trockenem THF (5 mL) gelöst. Es wurde 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan (15 µL, 13 mg, 0,09 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und vor Licht geschützt gerührt. Eine Dünnschichtchromatographie (Heptan / Ethylacetat, 1:1) zeigt die vollständige Umsetzung von CDTPA-NHS an. Die Reaktionslösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und THF am Hochvakuum entfernt.

Die Analyse mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und ^{13}C-NMR-Spektroskopie zeigte, dass die Synthese nicht gelungen ist, da die Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums nicht eindeutig zuzuordnen waren (Siehe ^{1}H-NMR-Spektrum in **Abbildung 59**). Das ^{13}C-Spektrum zeigte, dass während der Reaktion die zentrale Trithiocarbonatgruppe verloren ging (Siehe dazu das ^{13}C-NMR-Spektrum in **Abbildung 60**). Daher ist auch in diesem Spektrum keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich. Das Produkt wurde nach der Analyse verworfen.

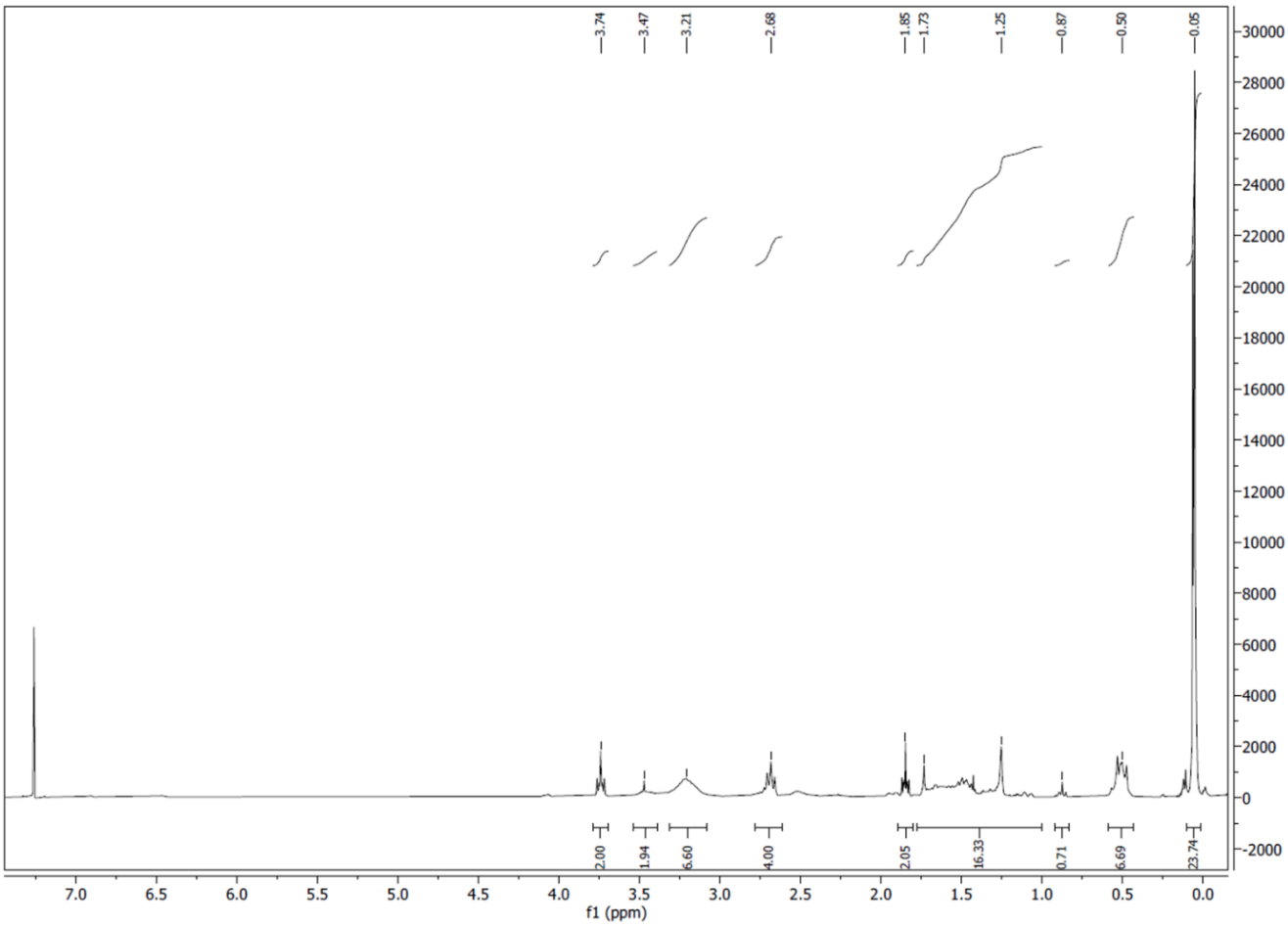


Abbildung 59. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts. Eine Zuordnung der Signale war nicht möglich.

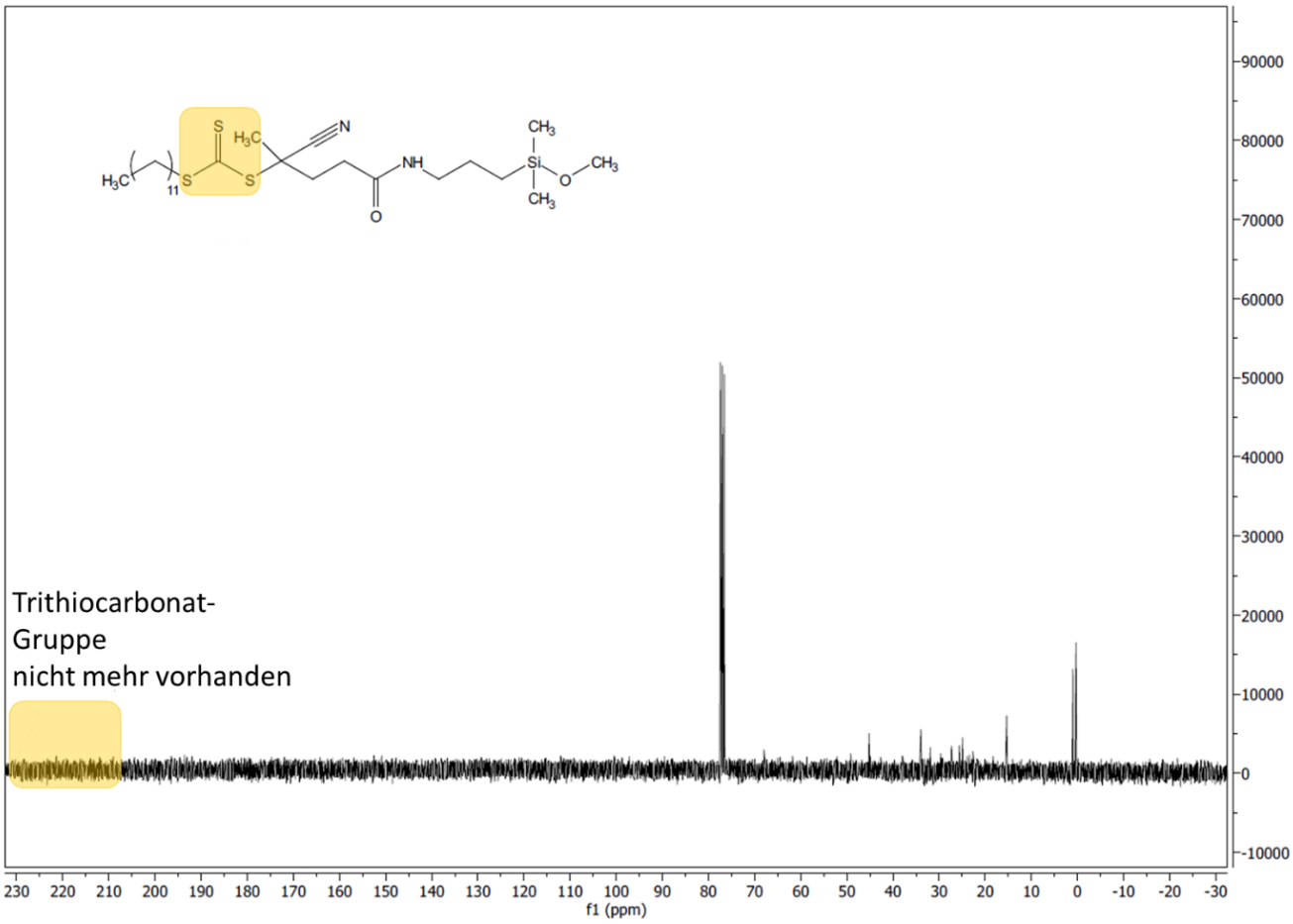


Abbildung 60. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Produkts. Ein Eindeutiges Signal der Trithiocarbonatgruppe in einem Bereich von 220 ppm ist nicht mehr zu erkennen. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

Der vielversprechendste Ansatz war jedoch die direkte Aminolyse von CDTPA mit Isocyanatopropyltriethoxysilan zu CDTPA-TES:

CDTPA (152 mg, 0,376 mmol) wird in THF (5 mL) in einem trockenen Schlenkkolben gelöst. Es bildet sich eine gelbfarbene Lösung. Unter Rühren, unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur wird 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (0,1 mL, 0,4 mol) tropfenweise über 30 Minuten hinzugefügt. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Eine Dünnschichtchromatographie (Heptan / Ethylacetat; 1:3) zeigt Umsetzung von CDTPA. Das Reaktionsgefäß wird auf 0 °C abgekühlt und verbliebenes THF am Hochvakuum entfernt. CDTPA-TES verbleibt als gelbe viskose Flüssigkeit im Kolben.

Abbildung 61 bis **Abbildung 66** zeigen die300 MHz ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des Produkts und der eingesetzten Edukte.

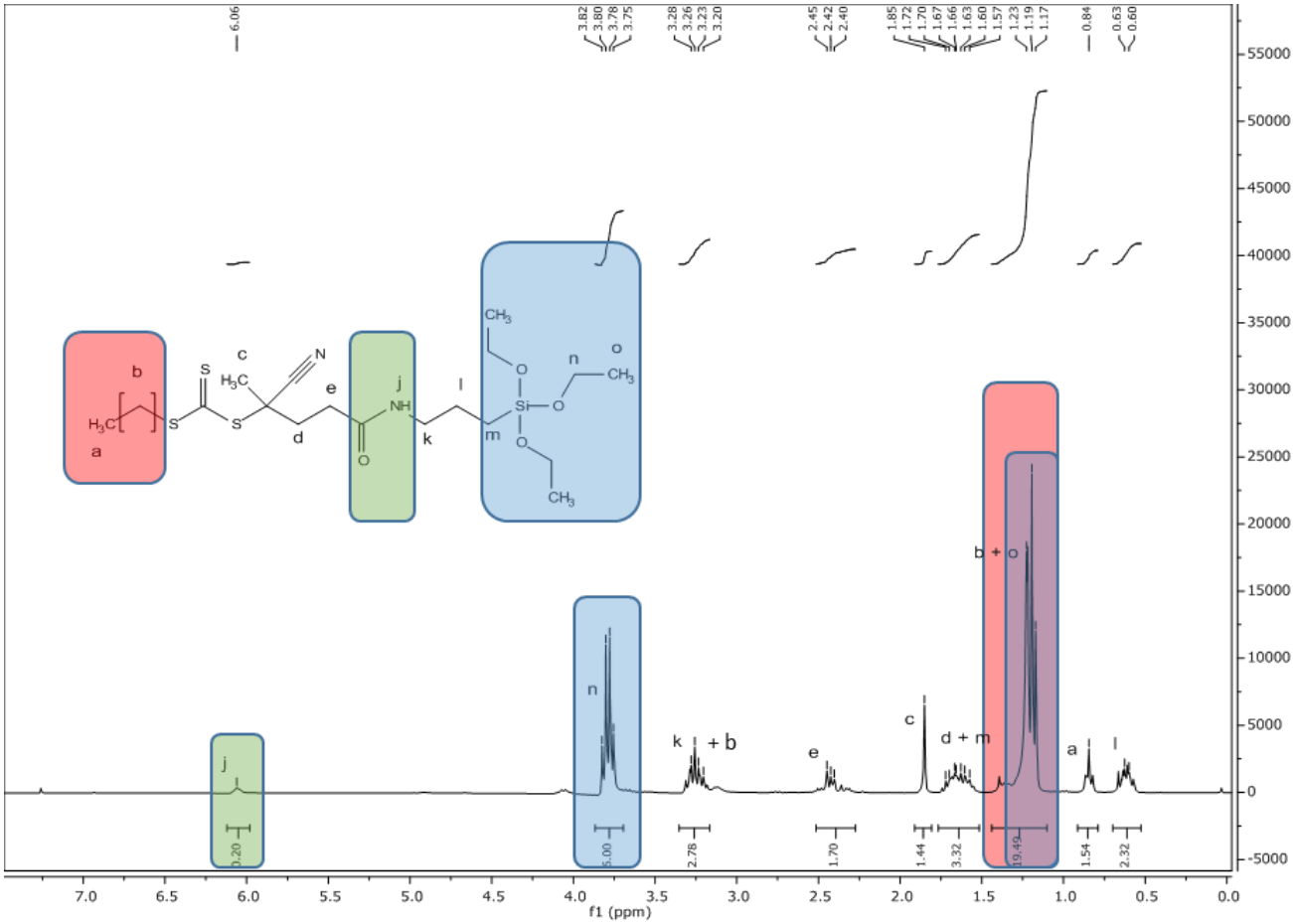


Abbildung 61. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA-TES aufgenommen in $CDCl_3$.

Zuordnung der Signale:

^{1}H-NMR δ (ppm): 6,06, s, 1H (Amidgruppe); 3,62 – 3,75, q, 6H (Methylengruppe der Triethoxysilangruppe); 3,28 – 3,20, m, 3H (Methylengruppe neben der Trithiocarbonatgruppe und Methylengruppe in direkter

Nachbarschaft zur Amidgruppe); 2,45 – 2,40, m, 4H (Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zur Carbonylgruppe), 1,85, s, 3H (Methylgruppe) 1,72 – 1,57, m, 4 H (zwei Methylengruppen), 1,23 – 1,17, 19H; m, (Methylengruppen der aliphatischen Dodecylkette und Methylgruppen der Triethoxysilanendfunktionalität), 0,84, t, 3 H, (Methylgruppe der Dodecylkette) und 0,6, m, 2 H (Methylengruppe der Propylenkette).

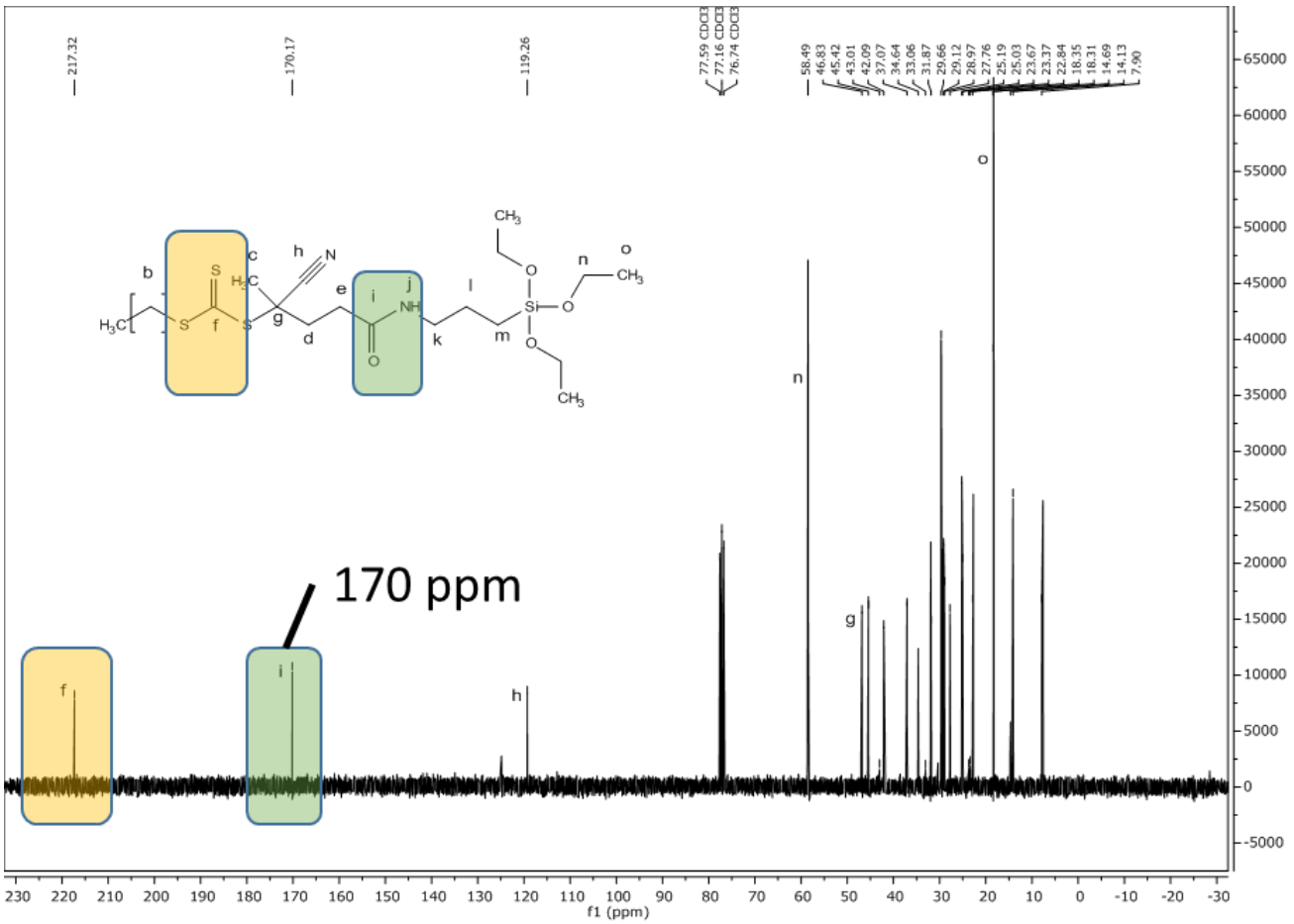


Abbildung 62. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von CDTPA-TES aufgenommen in $CDCl_3$.

Zuordnung der Signale

^{13}C-NMR δ (ppm): 217,32 (Trithiocarbonatgruppe); 170,17 (Carbonsäureamidgruppe); 119,26 (Nitrilgruppe); 77 (Triplett, $CDCl_3$ zugeordnet); 58,49 und niedriger sind aliphatischen Ketten und Seitenketten zugeordnet.

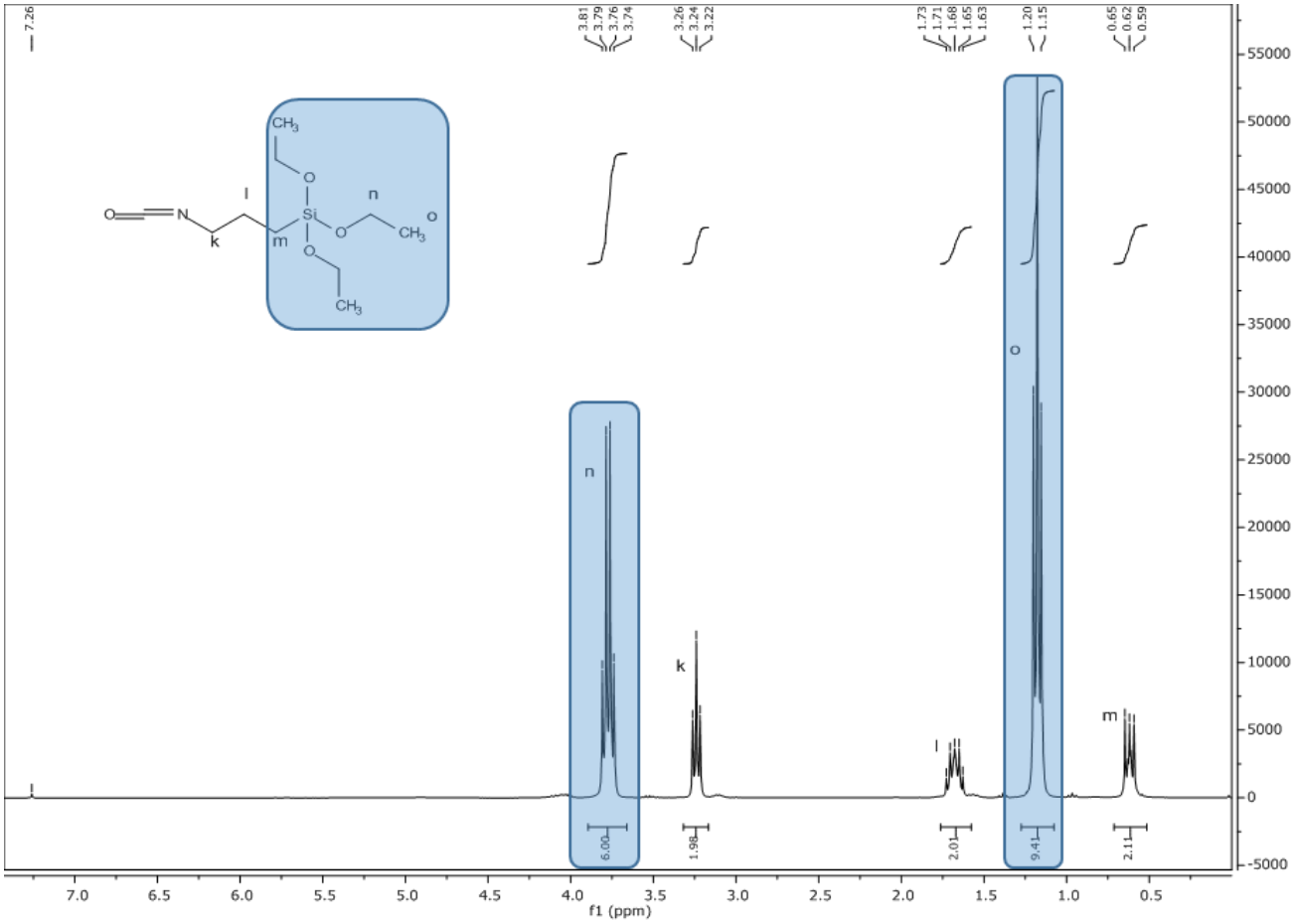


Abbildung 63. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan aufgenommen in $CDCl_3$.

Zuordnung der Signale:

^{1}H-NMR δ (ppm): 3,81 – 3,74, q, 6H (Methylengruppen der Triethoxysilanendgruppen); 3,26 – 3,22, t, 2H (Methylengruppe neben der Isocyanatgruppe); 1,73 – 1,63, m, 2H (Methylengruppe der Propylenkette); 1,20 – 1,15, 9H; m, (Methylgruppen der Triethoxysilanendfunktionalität) und 0,65 – 0,59, t, 2 H, (Methylengruppe neben der Triethoxysilanendfunktionalität).

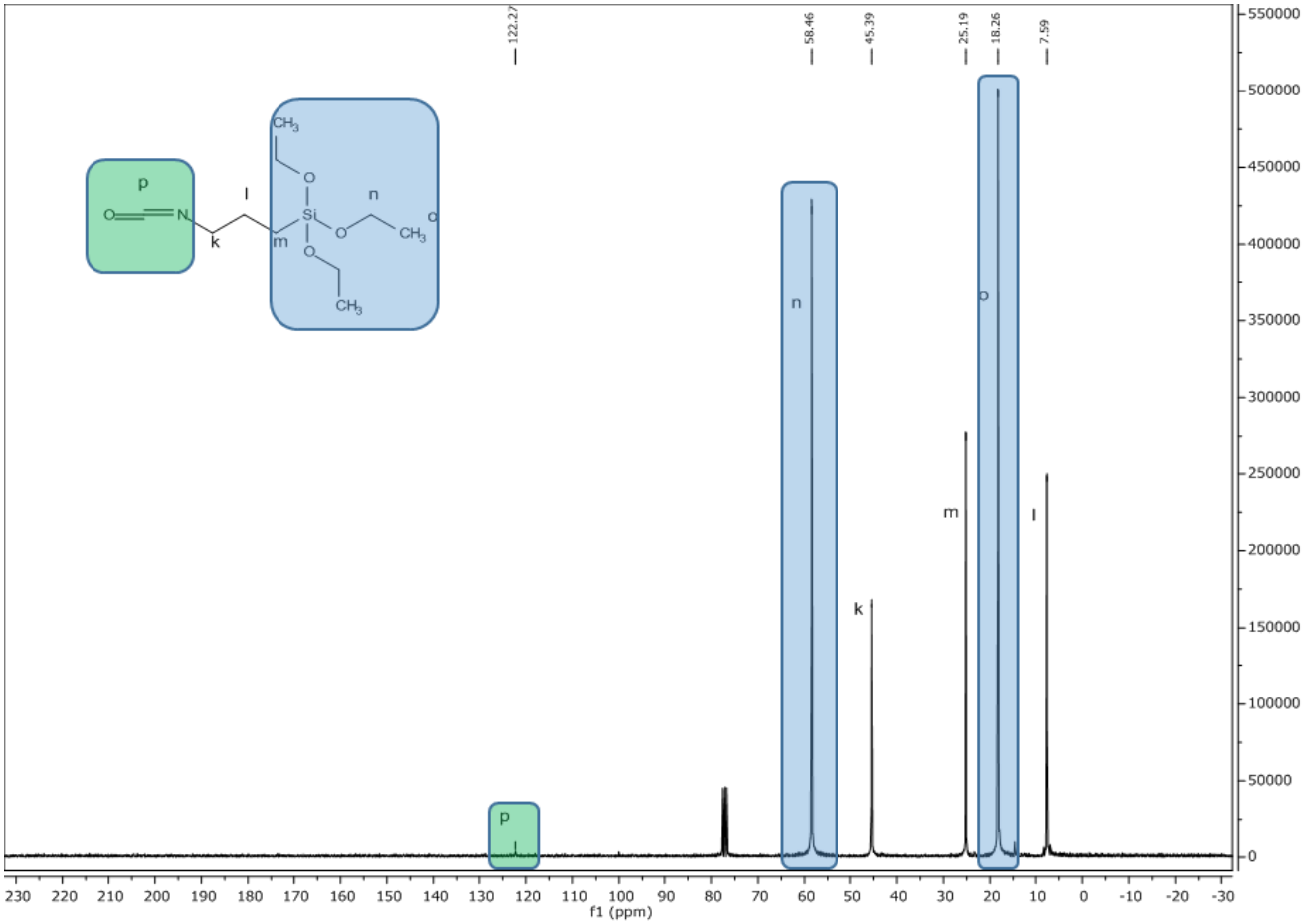


Abbildung 64. 300 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan aufgenommen in $CDCl_3$.

Zuordnung der Signale

^{13}C-NMR δ (ppm): 122,27 (Isocyanatgruppe); 77 (Triplett, $CDCl_3$ zugeordnet); 58,46 (Methylengruppen der Triethoxysilanendfunktionalität); 45,39 (Methylengruppe neben der Isocyanatgruppe); 25,19 (Methylengruppe neben der Triethoxysilanendfunktionalität); 18,26 (Methylgruppen der Triethoxysilanendfunktionalität) und 7,59 (Methylengruppe der Propylenkette).

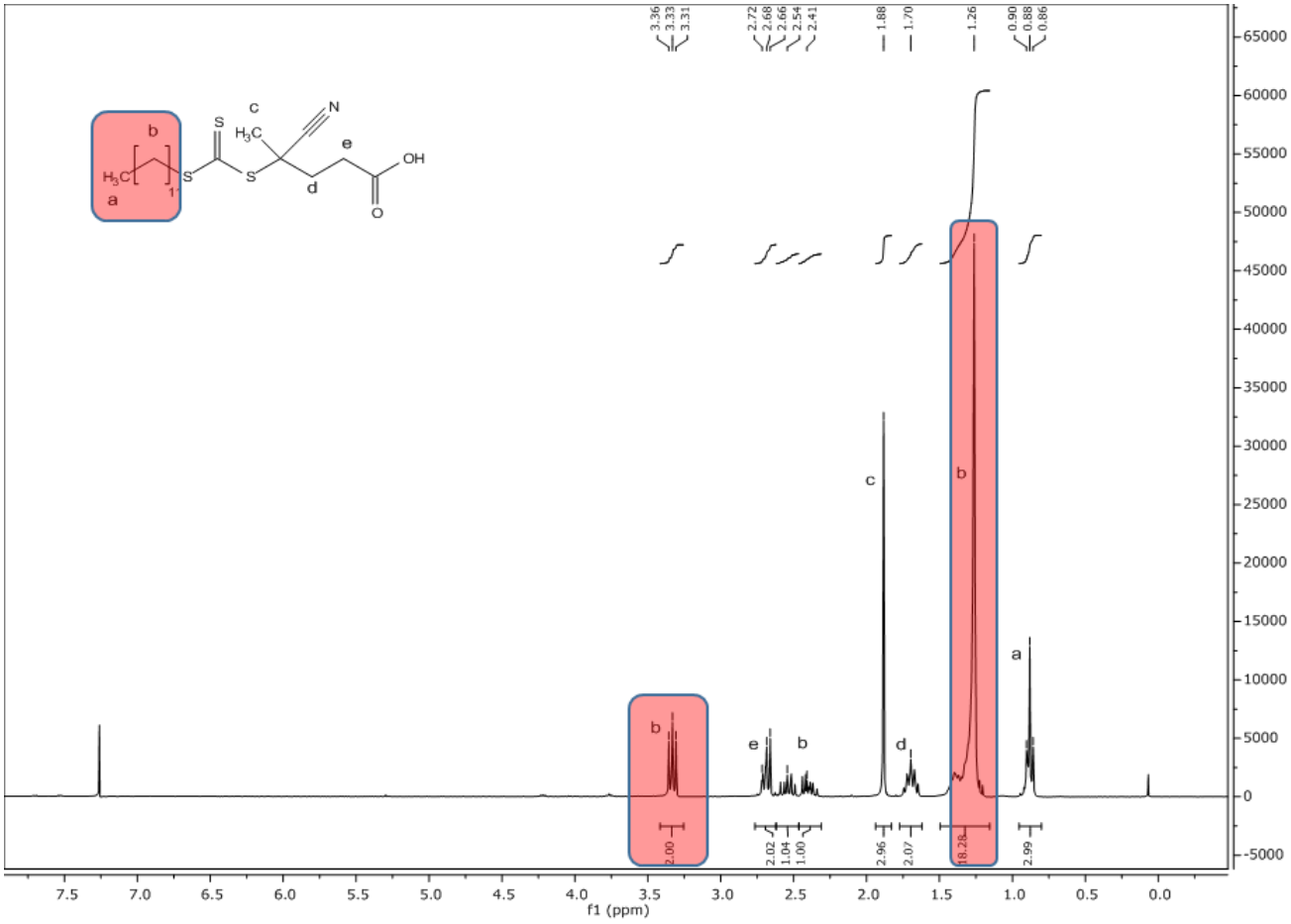


Abbildung 65. 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von CDTPA aufgenommen in $CDCl_3$.

Zuordnung der Signale:

^{1}H-NMR δ (ppm): 3,36 – 3,31, t, 2H (Methylengruppe neben der Trithiocarbonatgruppe); 2,72 – 2,66, t, 2H (Methylengruppe neben der Carbonsäureendfunktionalität); 2,54 – 2,41, m, 2H (Methylengruppe der Dodecylkette); 1,88, s, 3H (Methylgruppe); 1,70, m, 2H (Methylengruppe); 1,26, m, 18H (Dodecylkette) und 0,90 – 0,86, t, 3H (Methylgruppe der Dodecylkette)

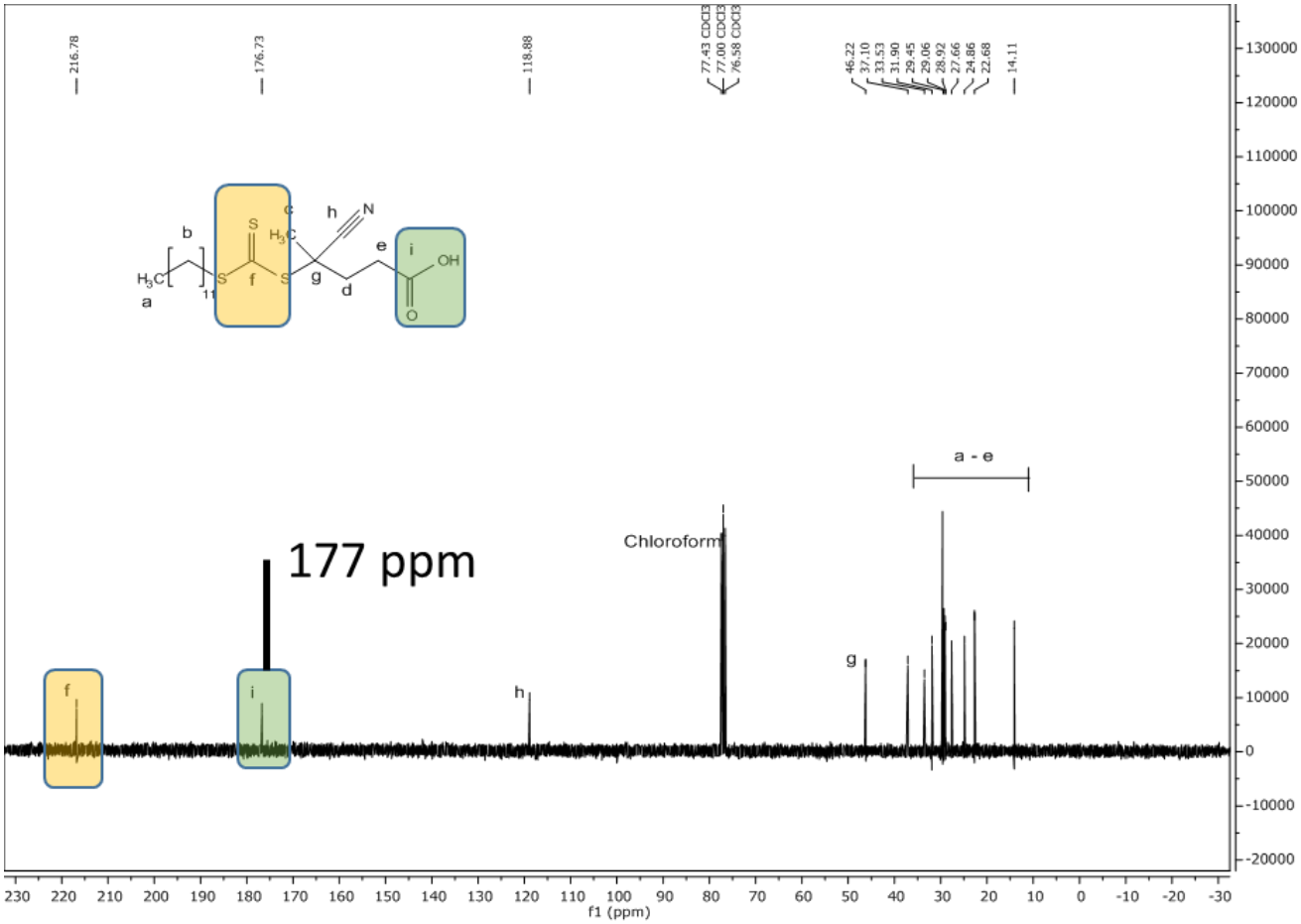


Abbildung 66. 300 MHz ^{13}C-NMR Spektrum von CDTPA aufgenommen in $CDCl_3$

Zuordnung der Signale

^{13}C-NMR δ (ppm): 216,78 (Trithiocarbonatgruppe); 176,73 (Carbonsäuregruppe); 118,88 (Nitrilgruppe); 77 (Triplett, $CDCl_3$ zugeordnet); 46,72 (quartäres C-Atom), 37,10 und niedriger sind aliphatischen Ketten und Seitenketten zugeordnet.

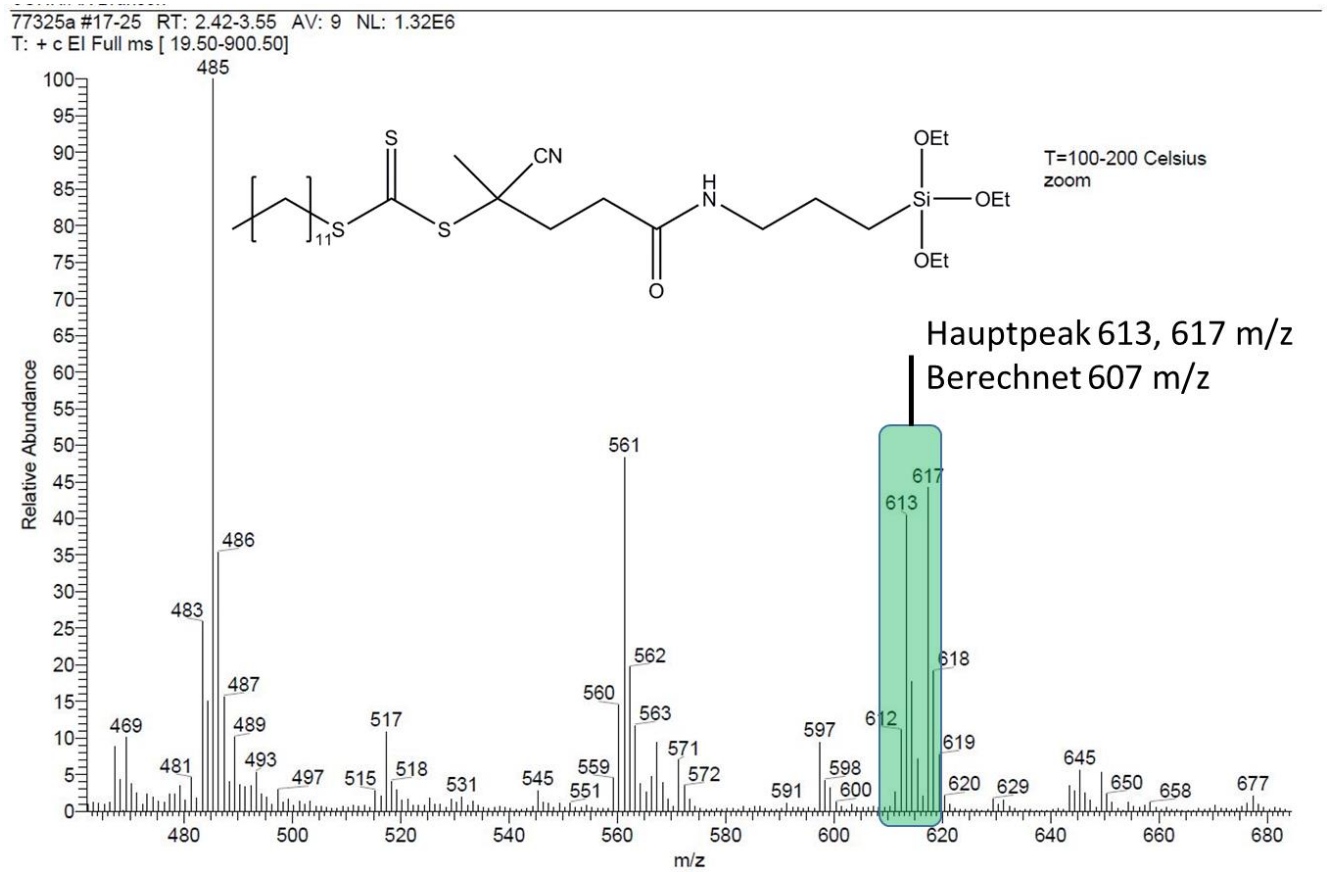


Abbildung 67. EI-Massenspektrum von CDTPA-TES. Der Vergleich mit der, aus der Summenformel berechneten molaren Masse von 607 g/mol weist auf ein unreines Produkt hin. Die EI-Massenspektren wurden im Departement für Massenspektrometrie aufgenommen.

Aus den NMR-Spektren geht hervor, dass die Synthese von CDTPA-TES unter Bildung einer Amidgruppe und gleichzeitigem Erhalt der Trithiocarbonatgruppe funktionierte. Die nicht eindeutige Zuordnung der Protonenanzahlen im Endprodukt deutet auf ein unreines Produkt hin. Verunreinigungen können aber tolerierbar sein, wenn nach einer Anbindung an die Silicaoberfläche nur von einer Anbindung von CDTPA-TES ausgegangen wird. Daher wurde ein Anbindungsversuch unternommen. Der Nachweis der Anbindung sollte wie für SBDTTC experimentell durch einen Polymerisationsversuch mit DMAEMA erfolgen:

Mesoporöse Silicafilme auf Trägermaterial werden in eine Iniferterlösung (0,1 mol/L in trockenem Toluol) gelegt und für 5 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach der Funktionalisierung werden die Filme für eine Stunde in Ethanol extrahiert. Die getrockneten Filme sind bereit zur Polymerisation und werden vor Licht geschützt bis zur Verwendung gelagert.

Zur Testpolymerisation mit DMAEMA wird eine ethanolische DMAEMA-Lösung hergestellt (c(DMAEMA)=1,3 mol/L). Der mit CDTPA-TES funktionalisierte mesoporöse Silicafilm (Porendurchmesser: 12 – 16 nm) wird in die Lösung gestellt und für 6 Stunden mit der Lampe (LUMATEC, SuperLite S 400, Deisenhofen, Germany) (Filter 6;

12 mW/cm²) bestrahlt. Der Film wird für eine Stunde in Wasser extrahiert. Bei erfolgreicher Anbindung und Polymerisation von CDTPA-TES wird eine deutliche C=O Streckschwingung bei 1728 cm^{-1} erwartet. Das Ergebnis ist in **Abbildung 68**, **a** dargestellt. **Abbildung 68**, **b** zeigt das Vis-Absorptionsspektrum von CDTPA-TES mit einer Gegenüberstellung des Emissionsspektrums des verwendeten Lampenfilters und der Emissionswellenlänge des 473 nm Lasers.

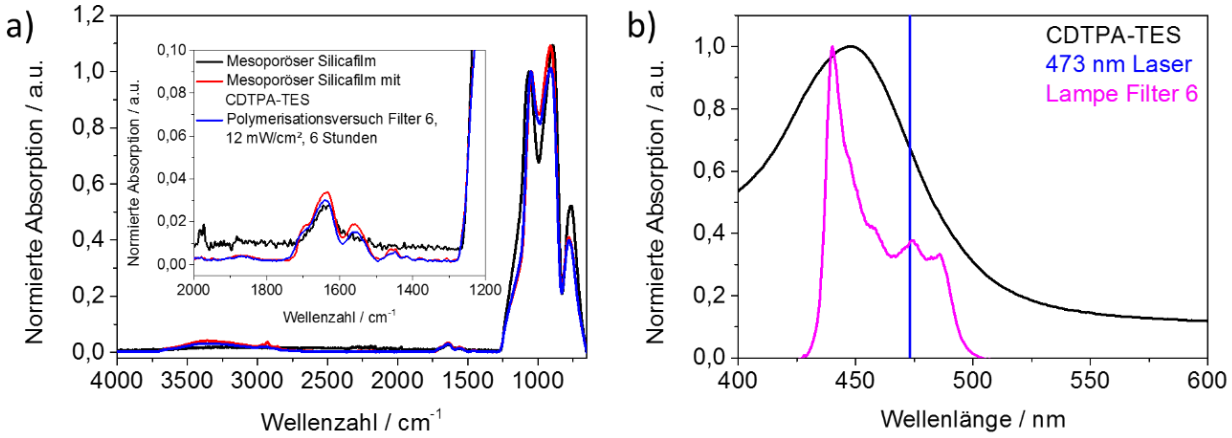


Abbildung 68. a) Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms (schwarz), eines mit CDTPA-TES funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (rot) und eines mit CDTPA-TES funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach versuchter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 6 Stunden und 60 minütiger Extraktion in Wasser (blau). **b)** Normiertes Vis-Spektrum von CDTPA-TES aufgenommen in Ethanol (schwarz) gegenübergestellt das Emissionsspektrum der Lampe (LUMATEC, SuperLite S 400, Deisenhofen, Germany, Filter 6) (magenta) und die Emissionswellenlänge des 473 nm Lasers (blau).

In **Abbildung 68**, **a** ist nach dem Polymerisationsversuch keine C=O-Streckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} zu erkennen (blaues Spektrum). Dabei weist CDTPA-TES eine gute spektrale Überlappung mit der verwendeten Lichtquelle auf (Vergleiche hierzu **Abbildung 68**, **b**, schwarz und magneta). Am wahrscheinlichsten ist die Synthese von CDTPA-TES nicht in ausreichender Reinheit gelungen. Darauf deutet auch das EI-Massenspektrum hin, bei dem der Hauptmassenpeak bei 613 m/z liegt im Gegensatz zu dem errechneten Molmassenpeak von 607 m/z (Siehe dazu **Abbildung 67**).

Nachdem die Anbindung von CDTPA-TES nicht zu einer erfolgreichen Polymerisation an der Oberfläche führte, wurde versucht CDTPA als Initiator in einem *grafting-through*-Ansatz einzusetzen. In einem ersten Versuch wurde zu diesem Zweck ein mesoporöser Silicafilm (12 – 16 nm Porendurchmesser) mit Allyltriethoxysilan funktionalisiert (Siehe dazu **Teilkapitel 7.3.15**). Die Polymerisation wurde mit einer Lampe (Filter 6,

430 – 500 nm, 12 mW/cm², LUMATEC, Deisenhofen, Deutschland) über eine Zeit von 3 Stunden durchgeführt (Siehe zur Vorgehensweise **Teilkapitel 7.3.16**). Die Ergebnisse sind in **Abbildung 64** zusammengefasst:

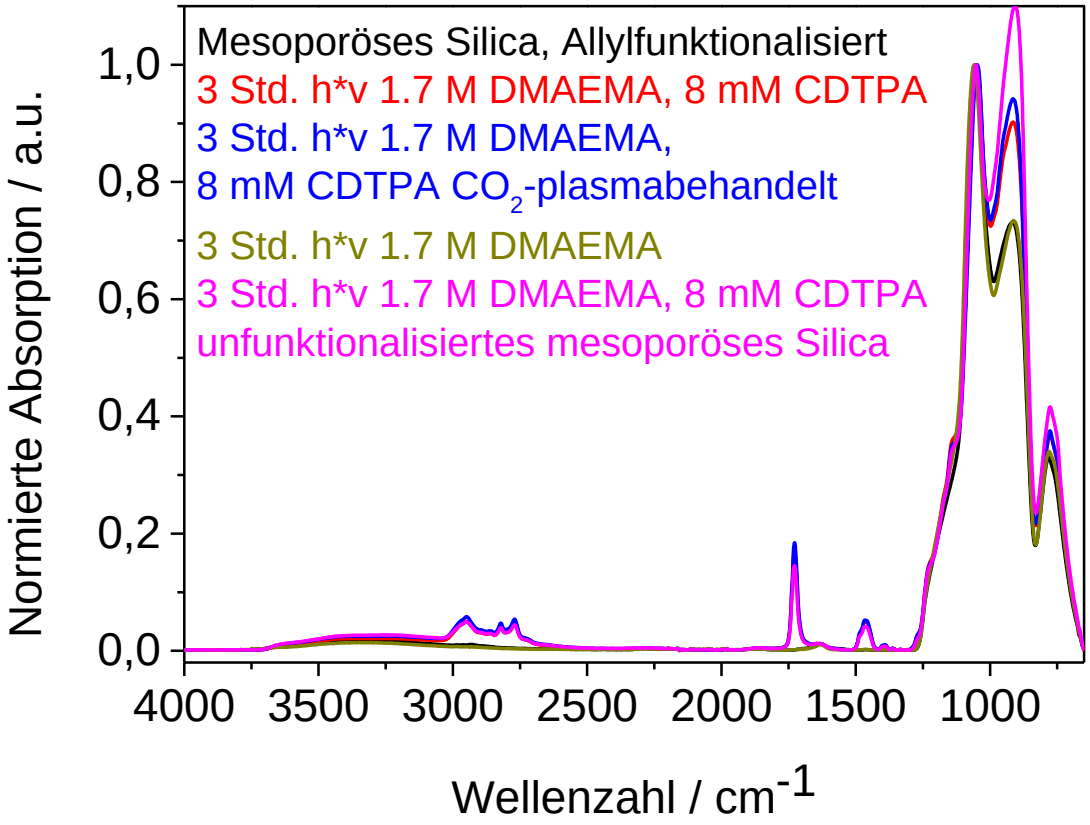


Abbildung 69. Auf die Si-O-Si-Bande bei 1050 cm^{-1} normierte UATR-IR-Spektren eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (schwarz), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (rot), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten und CO_2-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (blau), eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms nach Polymerisationsversuch von DMAEMA in Abwesenheit von CDTPA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (dunkelgelb) und eines mesoporösen Silicafilms nach CDTPA-initiierter Polymerisation von DMAEMA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (430 – 500 nm, 12 mW/cm²) für 3 Stunden und 30 minütiger Extraktion in Wasser (magenta).

Das Spektrum eines mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms zeigt keine C=O-Streckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} (**Abbildung 69**, schwarz). Eine deutlich sichtbare C=O-Streckschwingungsbande ist nach der Polymerisation in mit Allyltriethoxysilanfunktionalisierten mesoporösen

Silicafilmen (**Abbildung 69**, rot und mit CO_2-plasmabehandelt: blau) und in einem unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm (**Abbildung 69**, magenta) zu erkennen. Nach einem Polymerisationsversuch in Abwesenheit von CDTPA in einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm (**Abbildung 69**, dunkelgelb) ist keine C=O-Streckschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} erkennbar.

Daraus folgt, dass die Polymerisation CDTPA als Kettenstarter benötigt und eine 30-minütige Extraktionszeit in Wasser ausreicht, um nicht reagiertes Monomer aus dem mesoporösen Silicafilm zu entfernen. Die Polymerisation von DMAEMA führt jedoch auch in Abwesenheit von Allyltriethoxysilan zu einer Polymerbildung innerhalb des mesoporösen Films. Das gebildete DMAEMA lässt sich in diesem Fall nicht durch eine 30-minütige Extraktion in Wasser entfernen.

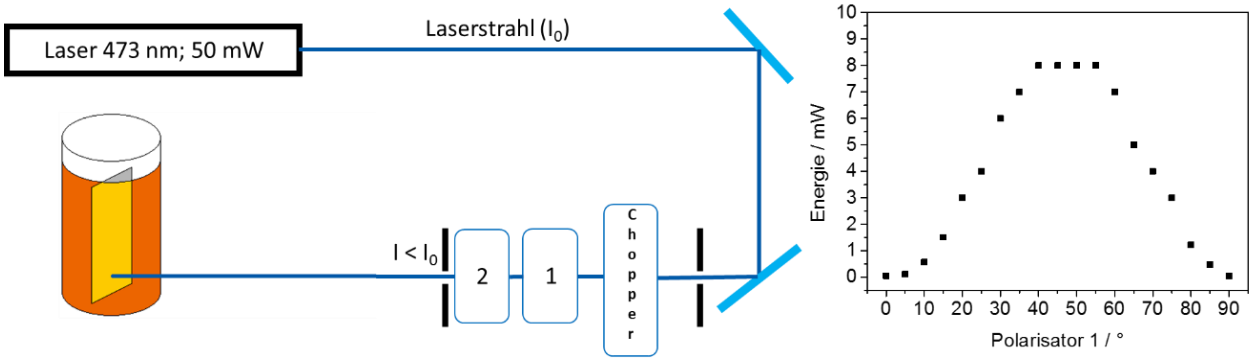


Abbildung 70. Versuchsaufbau der millimeterskalig lokal begrenzten PDMAEMA-Funktionalisierung mesoporöser Silica filme (12 - 16 nm Porendurchmesser) unter Bestrahlung mit einem 473 nm-Laser (Laser 2000, 50 mW) und die Lichtenergie in Abhängigkeit der Einstellung des ersten Polarisators. Die Energie des Lasers wurde mit einem THORLABS PM100A Optical Power Meter bestimmt. Der Zugang zum Messgerät wurde durch Dr. Tobias Meckel ermöglicht. Die maximale Energie von 8 mW in einem Bereich von 40-50 ° ist mit der Vorpolarisierung des Lasers zu erklären, der ein Polarisationsverhältnis von 100:1 aufweist und damit bereits nach Passieren des ersten Polarisators einer Verringerung der Lichtenergie gemäß dem Gesetz von Malus unterliegt. Diese Grafik wurde aus der Literatur entnommen[110] und hier mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons nachgedruckt.

Nach der millimeterskalig aufgelösten PDMAEMA-Funktionalisierung von mit Allyltriethoxysilan-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen wurden auch Versuche unternommen die Polymerisation auf die Initiierung durch Oberflächenplasmonen oder Wellenleitermoden zu übertragen. Zu diesem Zwecke wurden mit Silber bedampfte LASF9N-Gläser zunächst mit einer dichten Silicaschicht überzogen:

Herstellung einer Tauchziehbeschichtungslösung zur Herstellung dichter Silicafilme

Die Tauchziehbeschichtungslösung für dichte Silicafilme werden Ethanol (EMPLURA, Merck, 67,56 mL), TEOS (6,55 mL), deionisiertes Wasser (5,22 mL) und Salzsäure (37 %, 0,67 mL) gemischt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird bis zur Verwendung bei -18 °C gelagert. Die Lösung wurde von Till Wissel im Zuge seines F2/3 Praktikums hergestellt.

Herstellung dichter Silicafilme auf Silberfilmen

Die Beschichtungslösung wird in Plastikcontainer gefüllt und die gereinigten Substrate werden in die Lösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit von 2 mm/s aus der Lösung gezogen. Die Beschichtung findet in einem klimatisierten Raum oder einer klimatisierten Kammer statt. Dabei wird eine Luftfeuchtigkeit von 44 bis 52 % und eine Temperatur zwischen 23 und 25 °C eingehalten. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Filme bei genannten klimatischen Bedingungen für mindestens 1 Stunde gelagert. Um die fertige Filme zu erhalten werden die Filme einem Ofenprogramm unterzogen. In 10 Minuten wird auf 60 °C geheizt. 60 °C werden für 60 Minuten gehalten. In 10 Minuten wird auf 130 °C geheizt. Die 130 °C werden 60 Minuten gehalten. Dichte Silicafilme auf Silber werden im letzten Schritt der thermischen Behandlung nur bis maximal 200 °C geheizt und für 120 Minuten gehalten, um eine Oxidation des Silbers zu vermeiden. Die Silberfilme werden danach in einem Exsikkator unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert, um eine Korrosion der Silberschicht mit in Spuren in der Luft enthaltenem Schwefelwasserstoff zu verhindern.

Herstellung mesoporöser Silicafilme mit großem Porendurchmesser auf dichten Silicafilmen auf Silberfilmen

Die Beschichtungslösung (beschrieben in **Teilkapitel 7.3.3**) wird in Plastikcontainer gefüllt und die gereinigten Substrate werden in die Lösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit von 2 mm/s für Filme mit einer Schichtdicke von 600 - 800 nm aus der Lösung gezogen. Die Beschichtung findet in einem klimatisierten Raum oder einer klimatisierten Kammer statt. Dabei wird eine Luftfeuchtigkeit von 44 bis 52 % und eine Temperatur zwischen 23 und 25 °C eingehalten. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Filme bei genannten klimatischen Bedingungen für mindestens 1 Stunde gelagert. Um die fertige Filme zu erhalten werden die Filme einem Ofenprogramm unterzogen. In 10 Minuten wird auf 60 °C geheizt. 60 °C werden für 60 Minuten gehalten. In 10 Minuten wird auf 130 °C geheizt. Die 130 °C werden 60 Minuten gehalten. Mesoporöse Silicafilme auf dichten Silicafilmen auf Silber werden im letzten Schritt der thermischen Behandlung nur bis maximal 200 °C geheizt und für 120 Minuten gehalten, um eine Oxidation des Silbers zu vermeiden. Das Pluronic® F127 Templat wird in diesem Falle anschließend durch Extraktion in 0.01 M ethanolischer Salzsäure für 18

Stunden entfernt. Die Silberfilme werden danach in einem Exsikkator unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert um eine Korrosion der Silberschicht mit in Spuren in der Luft enthaltenem Schwefelwasserstoff zu verhindern.

Nach Anbindung von Allyltriethoxysilan auf eine dichte Silicaschicht (Die Anbindung findet analog zur Anbindung an mesoporösen Silicafilmen statt, siehe dazu **Teilkapitel 7.3.15**) wurde die Anbindung von PDMAEMA durch Oberflächenplasmonen versucht.

Plasmoneninduzierte, durch Iniferter initiierte Polymerisation von DMAEMA auf dichten Silicafilmen

Durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen werden mit einem Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer in der Kretschmannkonfiguration[87] durchgeführt. Für die Messungen wird ein Probenglas (LASF9N-Glas, Hellma Optik GmbH Jena, Brechungsindex n= 1,8449, entspricht einer Dielektrizitätskonstante von ε= 3,4037) in eine Flusszelle (Zellvolumen ~40µL) eingebaut und die Rückseite optisch (bezogen auf den Brechungsindex) an ein LASF9N-glasprisma angepasst (Anpassungsöl: Cargille labs, Brechungsindex n= 1,7000, entspricht einer Dieletrizitätskonstante von 2,8900). Monochromatisches, lineares und entgegengesetzt-magnetisch polarisiertes (Glan-Thompson Polarisator, B. Halle) Laser-Licht (Diodengepumpter Festkörperlaser, Laser 2000, λ=473 nm, 50 mW) wurde direkt durch das LASF9N-glasprisma auf die Probe gerichtet. Ein winkelabhängiges Spektrum wurde an Luft und an Ethanol durch Änderung des Bestrahlungswinkels θ (Zweizyklisches Goniometer, 0,005° Auflösung, Huber) und Detektion der Änderung der von der Probe reflektierten Lichtintensität I(θ) mit einer Photodiode (BPW 34B Silizium Photodiode, Siemens) aufgenommen. Oberflächenplasmonenspektren werden bei einer Lichtenergie von 0,1 mW aufgenommen, was einer Reflektivität von 100 % entspricht. Zur Polymerisation wird eine Polymerisationslösung, bestehend aus CDTPA (0,02 g in 6,5 mL Lösung; 3 g/L; 7,6 mmol/L) und DMAEMA (1,5 mL; 1,4 g in 5 mL Ethanol, 216 g/L; 1,5 mol/L) mit einer konstanten Flussrate von 2 µL/min durch die Flusszelle durchgeleitet. Die Polymerisationen werden bei den angegebenen Plasmonenresonanzwinkeln, Zeiten und eingestellten Laserleistung durchgeführt. Die Laserleistung wird dabei über ein Zweipolarisatorsystem eingestellt, welches durch das Gesetz von Malus beschrieben wird. Der Polymerisationswinkel wird nach Befüllen der Flusszelle mit der Polymerisationslösung bestimmt. Dies geschieht durch Variation des Bestrahlungswinkels bis zum Minimum der Plasmonenresonanz. Während der Polymerisation wird der eingestellte Winkel nicht verändert. Nach der Polymerisation wird die Flusszelle wieder mit Ethanol gespült und ein Spektrum im jeweiligen Medium aufgenommen. Die Probe wird daraufhin gespült, getrocknet und ein finales Spektrum an Luft aufgenommen. Die Oberflächenplasmonenresonanzspektren werden mit der Software Winspall (Version 3.02; 2009, Restec) auf die Schichtdicke und die Dielektizitätskonstante des dichten und des mesoporösen Silicafilms hin untersucht. Die

Schichtdicken der Chrom- und Silberschichten werden über eine separate Messung des unmodifizierten Metallfilms bestimmt.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche zusammengefasst:

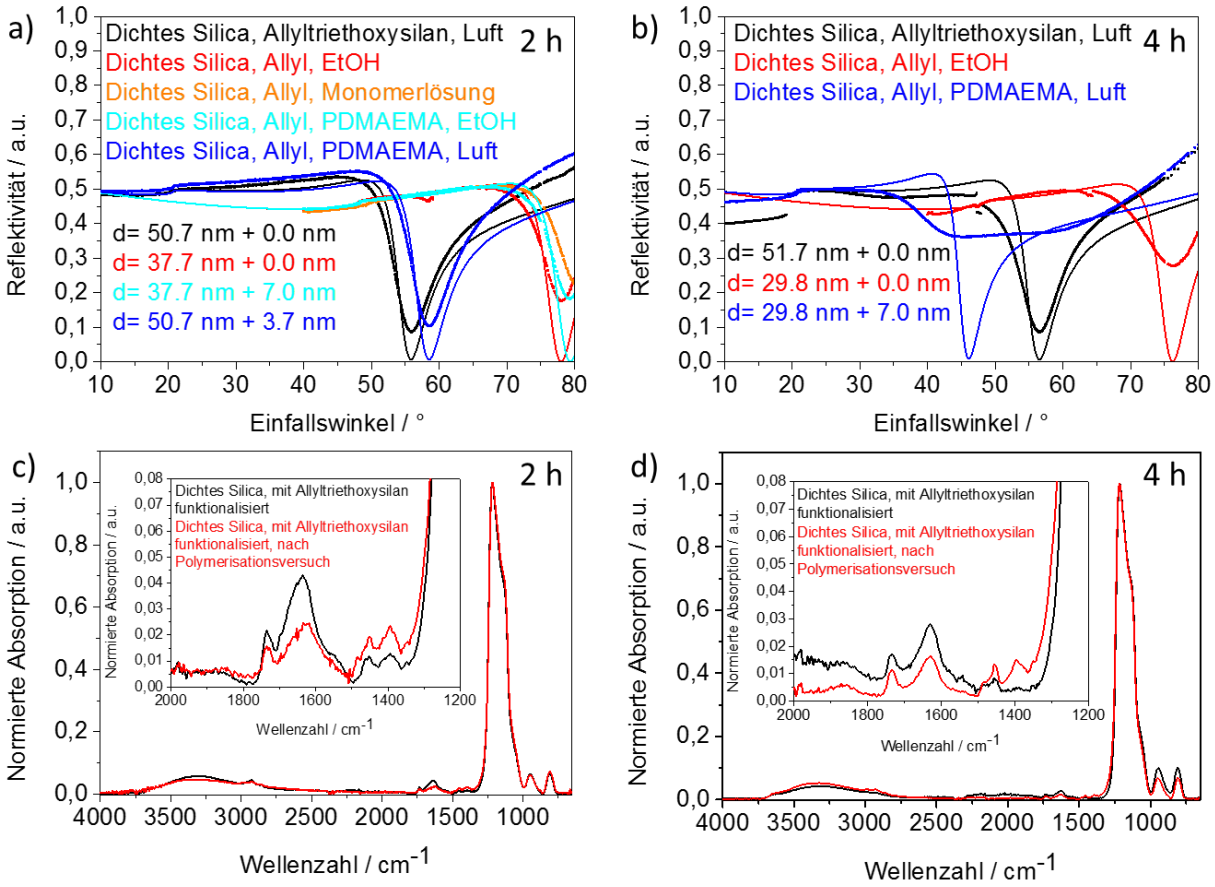


Abbildung 71. a) SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA auf einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm über 2 Stunden bei einem Einfallswinkel von 80 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz), in Ethanol (rot) und in ethanolischer DMAEMA-CDTPA-Lösung (dunkelgelb) von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurden erneut Spektren der gleichen Stelle in Luft (blau) und in Ethanol (cyanblau) aufgenommen. **b)** SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA auf einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm über 4 Stunden bei einem Einfallswinkel von 78 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz) und in Ethanol (rot) von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilm auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurde erneut ein Spektrum der gleichen Stelle in Luft (blau) aufgenommen. Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des dichten Silicafilms herangezogen wurden. **c)** UATR-IR Spektrum des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilms auf Silber vor der Polymerisation (schwarz) und nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 2 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 56 %. **d)** UATR-IR Spektrum des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten dichten Silicafilms auf Silber vor der Polymerisation (schwarz) und nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 2 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 26 %.

Der Polymerisationsversuch auf dichtem Silica ließ aufgrund einer Verschiebung des Plasmon minimums zu höheren Winkeln an Luft (Vergleiche **Abbildung 71**, **a**, schwarz und blau) und in Ethanol (Vergleiche **Abbildung 71**, **a**, rot und cyanblau) eine erfolgreiche Anbindung von PDMAEMA mittels *grafting-through* an der dichten Silicaoberfläche vermuten. Jedoch konnte der Nachweis einer PDMAEMA-Anbindung nicht über UATR-IR-Spektren über eine Zunahme der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1} bestätigt werden (Vergleiche hierzu **Abbildung 71**, **c**, schwarz und rot).

Nach einem 4-stündigen Polymerisationsversuch zeigt das SPR-Spektrum sogar eine negative Verschiebung (Vergleiche hierzu **Abbildung 71**, **b**, schwarz und blau) und keine Zunahme der C=O-Streckschwingungsintensität bei 1728 cm^{-1}.

Plasmoneninduzierte, durch Iniferter initiierte Polymerisation von DMAEMA auf dichten Silicafilmen

Durch Oberflächenplasmonen induzierte Polymerisationen werden mit einem Oberflächenplasmonenresonanzspektrometer in der Kretschmannkonfiguration[87] durchgeführt. Für die Messungen wird ein Probenglas (LASF9N-Glas, Hellma Optik GmbH Jena, Brechungsindex n= 1,8449, entspricht einer Dielektrizitätskonstante von ε= 3,4037) in eine Flusszelle (Zellvolumen ~40µL) eingebaut und die Rückseite optisch (bezogen auf den Brechungsindex) an ein LASF9N-glasprisma angepasst (Anpassungsöl: Cargille labs, Brechungsindex n= 1,7000, entspricht einer Dieletrizitätskonstante von 2,8900). Monochromatisches, lineares und entgegengesetzt-magnetisch polarisiertes (Glan-Thompson Polarisator, B. Halle) Laser-Licht (Diodengepumpter Festkörperlaser, Laser 2000, λ=473 nm, 50 mW) wurde direkt durch das LASF9N-glasprisma auf die Probe gerichtet. Ein winkelabhängiges Spektrum wurde an Luft und an Ethanol durch Änderung des Bestrahlungswinkels θ (Zweizyklisches Goniometer, 0,005° Auflösung, Huber) und Detektion der Änderung der von der Probe reflektierten Lichtintensität $I(\theta)$ mit einer Photodiode (BPW 34B Silizium Photodiode, Siemens) aufgenommen. Oberflächenplasmonenspektren werden bei einer Lichtenergie von 0,1 mW aufgenommen, was einer Reflektivität von 100 % entspricht. Zur Polymerisation wird eine Polymerisationslösung, bestehend aus CDTPA (0,096 g in 18 mL Lösung; 5,3 g/L; 13 mmol/L) und DMAEMA (4 mL; 3,75 g in 14 mL Ethanol, 208 g/L; 1,4 mol/L) mit einer konstanten Flussrate von 2 µL/min durch die Flusszelle durchgeleitet. Die Polymerisationen werden bei den angegebenen Plasmonenresonanzwinkeln, Zeiten und eingestellten Laserleistung durchgeführt. Die Laserleistung wird dabei über ein Zweipolarisatorsystem eingestellt, welches durch das Gesetz von Malus beschrieben wird. Der Polymerisationswinkel wird nach Befüllen der Flusszelle mit der Polymerisationslösung bestimmt. Dies geschieht durch Variation des Bestrahlungswinkels bis zum Minimum der Plasmonenresonanz. Während der Polymerisation wird der eingestellte Winkel nicht verändert. Nach der Polymerisation wird die Flusszelle wieder mit Ethanol gespült und ein Spektrum im jeweiligen Medium aufgenommen. Die Probe wird daraufhin gespült, getrocknet und ein finales Spektrum an Luft aufgenommen. Die Oberflächenplasmonenresonanzspektren werden mit der Software Winspall (Version 3.02; 2009, Restec) auf die

Schichtdicke und die Dielektizitätskonstante des dichten und des mesoporösen Silicafilms hin untersucht. Die Schichtdicken der Chrom- und Silberschichten werden über eine separate Messung des unmodifizierten Metallfilms bestimmt.

Die Ergebnisse eines Polymerisationsversuchs über eine Zeit von 4 Stunden sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

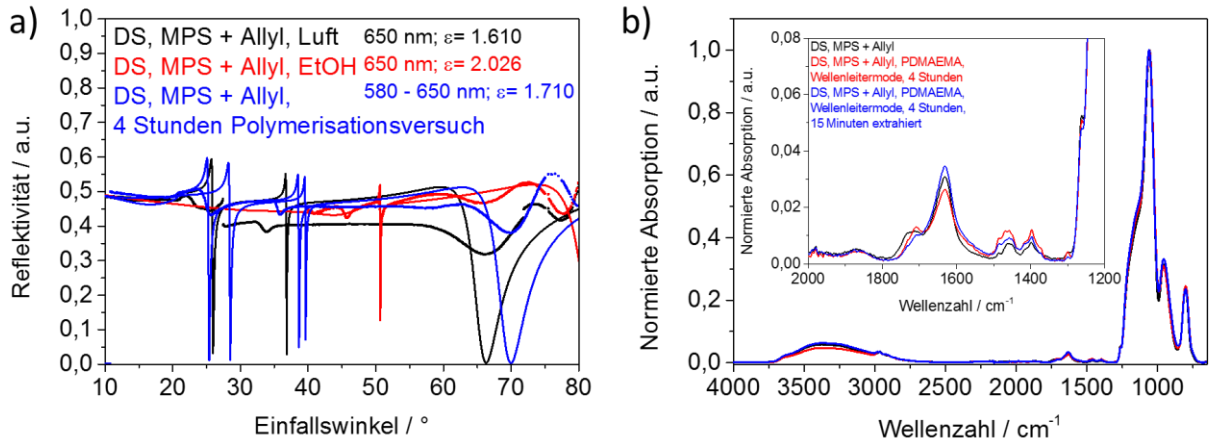


Abbildung 72. a) SPR-Spektren eines Polymerisationsversuchs von DMAEMA mit CDTPA in einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm über 4 Stunden bei einem Einfallswinkel von 52,1 °. Die gezeigten Spektren wurden in Luft (schwarz), in Ethanol (rot) und von einem mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm auf dichtem Silica auf Silber aufgenommen. Nach dem Polymerisationsversuch wurde erneut ein Spektrum der gleichen Stelle in Luft (blau) aufgenommen. Die gepunkteten Linien zeigen die Messungen und die durchgezogenen Linien zeigen die zugehörigen Simulationen, die zur iterativen Bestimmung der Schichtdicke und der Dielektrizitätskonstante des mesoporösen Silicafilms herangezogen wurden. Zur Messung nach der Polymerisation wurden zwei Simulationen durchgeführt, die auf die zwei messbaren Wellenleitermoden angepasst wurden. Dies ist erforderlich, da beide Wellenleitermoden nicht mit einer einzigen Simulation erfasst werden können. **b)** UATR-IR Spektren des mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilms auf dichtem Silica auf Silber vor der Polymerisation (schwarz), nach der Polymerisation am mit einem blauen Laser über 4 Stunden (473 nm; 8 mW rot) eingekoppelte Lichtleistung: 14 % und nach einer Extraktion des Films in Wasser für 15 Minuten (blau).

Bei einer Polymerisationszeit von 4 Stunden wurde bei direkter Lasereinstrahlung am laserfokussierten Punkt eine deutliche PDMAEMA-Bildung bemerkt (Vergleiche hierzu **Teilkapitel 5.7**). Zum Schutz der Silberschicht wurde vor der mesoporösen Silicaschicht eine dichte Silicaschicht auf den Silberfilm übertragen. Die mesoporöse Silicaschicht wurde mit Allyltriethoxysilan funktionalisiert und zum Versuch einer durch Oberflächenplasmonen induzierten Polymerisation von DMAEMA durch CDTPA mittels *grafting-through* verwendet.

Die SPR-Messung des Schichtsystems an Luft zeigt ein schwach exprimiertes Oberflächenplasmon mit einem Plasmonminimum bei ca. 66 ° und zwei vorgelagerte Wellenleitermoden bei ca. 26 ° und 34 ° (**Abbildung 72**, **a**, schwarz). Die Messung in Ethanol lässt kein klar zu erkennendes Oberflächenplasmon mehr erkennen. Am deutlichsten ist die Wellenleitermode bei ca. 51 ° exprimiert (**Abbildung 72**, **a**, rot). Nach einer 4-stündigen Bestrahlung (473 nm, 8 mW) bei einem Winkel von 52,1 ° (Eingekoppelte Energie: 14 %, an einer Wellenleitermode) zeigt die Messung an Luft ein schwach exprimiertes Plasmon mit einem Minimum bei ca. 70 ° und zwei Wellenleitermoden bei ca. 28 ° und ca. 36 °. Eine Simulation kann nur die erste Wellenleitermode und

den Resonanzwinkel des Plasmons abdecken (**Abbildung 72**, **a**, blau). Die zweite Wellenleitermode ist nicht mit der Position des Resonanzwinkels des Plasmons vereinbar. Dennoch ist eine Verschiebung des Resonanzwinkels des Plasmons nach dem Polymerisationsversuch erkennbar. UATR-IR-Messungen zweigen jedoch, dass keine Anbindung von PDMAEMA in mesoporösen Silicafilm mittels UATR-IR-Spektroskopie detektierbar ist (**Abbildung 72**, **b**).

Dieser illustrierte Versuch wurde noch ein weiteres Mal durchgeführt. Auch in dem weiteren Experiment konnte keine PDMAEMA-Anbindung im mit Allyltriethoxysilan funktionalisierten mesoporösen Silicafilm detektiert werden.

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Daniel John