

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis .....   | iv        |
| <b>Vorwort .....</b>  | <b>I</b>  |
| <b>Kurzfassung .....</b>  | <b>II</b> |
| <b>Abstract .....</b>   | <b>V</b>  |
| <b>I      Einleitung.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1    Hydrogele.....   | 1         |
| 2    Bausteine für Hydrogel-Netzwerke .....   | 2         |
| 3    Die Thiol-Michael-Addition.....  | 4         |
| 4    Lichtgesteuerte Darstellung von Hydrogelen.....  | 6         |
| 5    Polyelektrolyt-Hydrogele.....  | 8         |
| 6    Degradation von Hydrogelen.....  | 9         |
| <b>II     Wissenschaftlicher Rahmen der Arbeit.....</b>   | <b>11</b> |
| 1    Hypothese I zur Darstellung von Hydrogel-Netzwerken durch Triazol-basierte<br>Vernetzer .....                            | 12        |
| 2    Hypothese II zu photolabil geschützten PEG-Thiolen zur Darstellung von Hydrogelen<br>über Thiol-Michael-Additionen ..... | 12        |
| 3    Hypothese III zu multifunktionellen, schwachen Polyelektrolyten auf Polyetherbasis ...                                   | 13        |
| 4    Hypothese IV zu degradierbaren Hydrogelen mit spezifischer Ladungsdichte .....   | 14        |
| <b>III    Stand der Wissenschaft und Technik .....</b>  | <b>16</b> |
| 1    Die Gelbildung.....  | 16        |
| 1.1    Theorien zur Gelbildung .....  | 16        |
| 1.2    Der Gelierungsprozess .....  | 20        |
| 2    Geleigenschaften.....  | 20        |
| 2.1    Der viskoelastische Körper .....   | 21        |
| 2.2    Gummielastizität.....  | 22        |
| 2.3    Maschenweite in Hydrogelen .....   | 26        |
| 3    Photolabile Schutzgruppen .....  | 26        |
| 3.1    O-Nitrobenzyl-Derivate .....   | 28        |
| 3.2    Phenacyl-Derivate .....  | 31        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>IV</b>  | <b>Ergebnisse &amp; Diskussion .....</b>  | <b>34</b>  |
| 1          | Hydrogel-Netzwerke aus Triazol-basierten Vernetzern .....   | 34         |
| 1.1        | <i>Hydrogeldarstellung .....</i>  | <i>34</i>  |
| 1.2        | <i>Einfluss der polymerisierbaren Gruppe .....</i>  | <i>36</i>  |
| 1.3        | <i>Einfluss der Alkylkettenlänge .....</i>  | <i>38</i>  |
| 1.4        | <i>Netzwerkstruktur der Hydrogele .....</i>   | <i>42</i>  |
| 1.5        | <i>Diskussion der Hypothese I .....</i>   | <i>44</i>  |
| 2          | Photolabil geschützte PEG-Thiole zur Darstellung von Hydrogelen über Thiol-Michael-Additionen ..... | 46         |
| 2.1        | <i>Darstellung der Modellverbindungen .....</i>   | <i>47</i>  |
| 2.2        | <i>Darstellung von Polymeren mit photolabil geschützten Thiol-Seitenketten .....</i>                | <i>57</i>  |
| 2.3        | <i>Chromatographische Untersuchungen der Modellverbindungen .....</i>                               | <i>59</i>  |
| 2.4        | <i>Darstellung von Hydrogelen mit photolabil geschützten PEG-Thiolen .....</i>                      | <i>67</i>  |
| 2.5        | <i>Diskussion der Hypothese II .....</i>  | <i>72</i>  |
| 3          | Multifunktionelle, schwache Polyelektrolyte auf Polyetherbasis .....                                | 74         |
| 3.1        | <i>Darstellung der Copolymeren auf Polyetherbasis .....</i>   | <i>75</i>  |
| 3.2        | <i>Darstellung der multifunktionellen Polyether .....</i>   | <i>79</i>  |
| 3.3        | <i>Diskussion der Hypothese III .....</i>   | <i>84</i>  |
| 4          | Degradierbare Hydrogele mit spezifischer Ladungsdichte .....  | 86         |
| 4.1        | <i>Darstellung von Poly(glycidylthiol)-Hydrogelen .....</i>   | <i>86</i>  |
| 4.2        | <i>Hydrogele basierend auf Amin-funktionalisierten Thiol-Acrylat-Netzwerken .....</i>               | <i>89</i>  |
| 4.3        | <i>Hydrogele basierend auf Amin-Epoxy-Netzwerken .....</i>  | <i>98</i>  |
| 4.4        | <i>Diskussion der Hypothese IV .....</i>  | <i>100</i> |
| <b>V</b>   | <b>Zusammenfassende Diskussion &amp; Schlussfolgerung .....</b>                                     | <b>104</b> |
| <b>VI</b>  | <b>Ausblick .....</b>   | <b>106</b> |
| <b>VII</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>   | <b>108</b> |
| 1          | Arbeitstechniken .....  | 108        |
| 2          | Analytik und Geräte .....   | 108        |
| 2.1        | <i>Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .....</i>  | <i>108</i> |
| 2.2        | <i>Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR) .....</i>                                    | <i>109</i> |
| 2.3        | <i>Massenspektrometrie .....</i>  | <i>112</i> |
| 2.4        | <i>Elementaranalyse .....</i>   | <i>112</i> |
| 2.5        | <i>Gelpermeationschromatographie .....</i>  | <i>112</i> |
| 2.6        | <i>Dynamische Differenzkalorimetrie .....</i>   | <i>114</i> |
| 2.7        | <i>UV/Vis-Spektroskopie .....</i>   | <i>114</i> |
| 2.8        | <i>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie .....</i>   | <i>114</i> |
| 2.9        | <i>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie .....</i>             | <i>116</i> |
| 3          | Synthesen .....   | 117        |
| 3.1        | <i>Glycerolethoxytriacrylat .....</i>   | <i>117</i> |
| 3.2        | <i>S-(o-Nitrobenzyl)thioacetat .....</i>  | <i>118</i> |
| 3.3        | <i>S(p-Hydroxyphenacyl)thioacetat .....</i>   | <i>119</i> |

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| 3.4         | <i>S(p-Methoxyphenacyl)thioacetat</i> .....                                  | 120        |
| 3.5         | <i>3-((2-Nitrobenzyl)thio)propanäsäure</i> .....                             | 121        |
| 3.6         | <i>3-((4-Hydroxyphenacyl)thio)propanäsäure</i> .....                         | 122        |
| 3.7         | <i>3-((4-Methoxyphenacyl)thio)propanäsäure</i> .....                         | 123        |
| 3.8         | <i>Methyl-PEG-3-((2-nitrobenzyl)thio)propanäsäureester</i> .....             | 124        |
| 3.9         | <i>Methyl-PEG-3-((4-methoxyphenacyl)thio)propanäsäureester</i> .....         | 125        |
| 3.10        | <i>Methyl-PEG-3-((4-hydroxyphenacyl)thio)propanäsäureester</i> .....         | 126        |
| 3.11        | <i>Poly(ethylenglykol)methylethertosylat</i> .....                           | 127        |
| 3.12        | <i>(p-Hydroxyphenacyl)(methyl-PEG)thioether</i> .....                        | 128        |
| 3.13        | <i>Glycolethxoy-3-((2-nitrobenzyl)thio)propanäsäureester</i> .....           | 129        |
| 3.14        | <i>Glycolethxoy-3-((4-hydroxyphenacyl)propanäsäureester</i> .....            | 130        |
| 3.15        | <i>Glycolethxoy-3-((4-methoxyphenacyl)propanäsäureester</i> .....            | 131        |
| 3.16        | <i>(1-Ethoxyethyl)glycidylether</i> .....                                    | 132        |
| 4           | <b>Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen</b> .....                  | 133        |
| 4.1         | <i>Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen für Kapitel IV-2</i> ..... | 133        |
| 4.2         | <i>Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen für Kapitel IV-3</i> ..... | 137        |
| 5           | <b>Darstellung und Charakterisierung von Hydrogelen</b> .....                | 143        |
| 5.1         | <i>Herstellung von Acrylamid-basierten Hydrogelen</i> .....                  | 143        |
| 5.2         | <i>Hydrogele über Thiol-Michael-Addition</i> .....                           | 145        |
| 5.3         | <i>Hydrogele mittels nucleophiler Ringöffnung</i> .....                      | 146        |
| 5.4         | <i>Berechnung der spezifischen Ladungsdichte der Hydrogele</i> .....         | 146        |
| <b>VIII</b> | <b>Literaturverzeichnis</b> .....  | <b>148</b> |
| <b>IX</b>   | <b>Anhang</b> .....  | <b>167</b> |
| 1           | Daten zu Hypothese II .....  | 167        |
| 2           | Daten zu Hypothese III .....   | 168        |
| 3           | Daten zu Hypothese IV .....  | 174        |
| 4           | Lebenslauf .....   | 186        |
| 5           | Publikationsliste .....  | 187        |
| 6           | Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation .....                   | 189        |