

1. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Doktorarbeit war die Einbettung von Nanoteilchen in die Doppelschicht von Blockcopolymervesikeln. Der Fokus lag hierbei auf dem Einsatz von Eisenoxid-Nanoteilchen, um die Vesikel in einem Magnetfeld gerichtet bewegen zu können. Der erste hierzu notwendige Schritt war die Synthese entsprechender Nanoteilchen. Es handelte sich hierbei um zwei verschiedene Syntheserouten, die beide Hochtemperatursynthesen in organischen Lösungsmitteln waren. Die erste Route führte über die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl mit Hilfe von Trimethyl-N-aminoxid in n-Hexadecylamin, welches gleichzeitig als Ligand und als Lösungsmittel fungierte. Die zweite Möglichkeit war die Reduktion von Eisentrisacetylacetonat durch 1,2-Hexadecandiol. Mit beiden Syntheserouten war es möglich, stabile Eisenoxidnanoteilchen in einem Größenbereich von 2-14 nm zu präparieren. Die Aufnahmen mit der Transmissionselektronenmikroskopie zeigten deutlich, daß diese Nanoteilchen kristallin waren, und daß es sich um Magnetit handelt.

Der zweite Schritt war die Einbettung der Eisenoxidnanoteilchen in die Vesikel. Es konnten Vesikel aus drei verschiedenen Blockcopolymeren hergestellt werden. Dabei handelte es sich zum einen um ein Polyisopren-*block*-Polyethylenoxid und zum anderen um zwei Poly-2-vinylpyridin-*block*-Polyethylenoxide, die sich in ihren Blocklängen unterschieden. Blockcopolymere sind eine besondere Form eines makromolekularen Moleküls, bei dem zuerst der eine Polymerblock synthetisiert wird und zwar durch eine lebende anionische Polymerisation. Danach wird auf diesen Block der zweite aufpolymerisiert. Um die Nanoteilchen in den Bilayer der Vesikel einzubetten, gab es verschiedene Möglichkeiten, unter anderem das Lösen von Teilchen und Polymer in einem organischen Lösungsmittel, welches dann mit Wasser überschichtet wurde. Während das Lösungsmittel anschließend verdampfte, bildeten sich die Vesikel (Chloroform-Methode). Die Nanoteilchen bevorzugten aufgrund ihrer hydrophoben Hülle entweder ein organisches Lösungsmittel oder wenn dieses langsam evaporierte den hydrophoben Innenteil des Vesikelbilayers. Eine andere Möglichkeit war die Verwendung von ungelösten Nanoteilchen, zu denen Blockcopolymer und Wasser gegeben wurden (Wassermethode). Im nachfolgenden Prozeß der Vesikelbildung lagerten sich die zuvor unlöslichen Nanoteilchen in die Doppelschicht ein. Die dritte Möglichkeit war das Lösen von Polymer und Teilchen in Chloroform. Das Chloroform wurde anschließend unter Schütteln entfernt. Zu dem entstandenen Film wurde Wasser gegeben, woraufhin unter Rühren die Vesikelbildung stattfand (Filmmethode).

Der Erfolg der Einbettung konnte aufgrund der Vesikelgröße problemlos am Lichtmikroskop nachvollzogen werden. Dort ließ sich zuerst überprüfen, ob es zur Bildung von Vesikeln gekommen war und welche Größe und Größenverteilung diese besaßen. Im Allgemeinen lag die Größe der Vesikel zwischen 1-10 µm. Ihre Größenverteilung ebenso wie ihre Morphologie war stark von der verwendeten Präparationstechnik abhängig. Anschließend konnte durch das Anlegen eines mobilen Magneten überprüft werden, ob sich die Vesikel im magnetischen Feld gerichtet bewegen ließen. Durch das Verwenden eines mobilen Magneten war es möglich, während der Analyse die Bewegungsrichtung der magnetischen Vesikel zu verändern. Der Nachweis, daß sich tatsächlich Eisenoxidnanoteilchen in die Doppelschicht eingelagert hatten, erfolgte mittels einer

Tieftemperatureinbettung der Probe, wovon anschließend Schnitte im TEM untersucht wurden. Diese Untersuchung geschah in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Heinrich Hohenberg vom Heinrich-Pette-Institut.

Die durch die zuvor beschriebenen Methoden dargestellten Proben enthielten z. T. noch einen großen Anteil an Polymerpartikeln. Zur Entfernung dieser Partikel ließ sich deren höhere Beladung mit Nanoteilchen nutzen. Dazu wurde die Probe für eine Minute einem Magnetfeld ausgesetzt, dies führte zur Bildung eines Niederschlages mit den Polymerpartikeln, so daß die verbliebene Lösung einen erhöhten Vesikelanteil enthielt.

Da die Vesikel außerdem zum Teil eine große Polydispersität besaßen und sie für eine eventuelle biologisch-medizinische Anwendung zu groß waren, wurden Verfahren gesucht, mit denen es möglich war, die Vesikel zu verkleinern und ihre Polydispersität zu verringern. Diese Verkleinerung und Einengung der Größenverteilung gelang mit einem System aus zwei Spritzen und einer dazwischengesetzten Membran (Porengröße 400 nm). In ersten Versuchen war es möglich die Vesikel auf 1-2 μm zu verkleinern und dabei eine enge Größenverteilung zu erreichen. Auch diese verkleinerten Vesikel zeigten immer noch eine gerichtete Bewegung im Magnetfeld.

Desweiteren wurden Cobaltplatin-Nanoteilchen eingebettet, bei denen sich ebenfalls eine magnetisch gelenkte Bewegung der Vesikel zeigen ließ.