

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 40204 Düsseldorf  
Dekanat der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

An alle  
hauptamtlichen Professoren/innen  
und Privatdozenten/innen  
des Faches Chemie der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

**Mathematisch-  
Naturwissenschaftliche  
Fakultät**

Dekanat

**Promotionsangelegenheiten**

Universitätsstraße 1  
40225 Düsseldorf  
Telefon: +49 (0)211 81 15092  
E-Mail: [promotionmnf@hhu.de](mailto:promotionmnf@hhu.de)

15.04.2024

Promotionsverfahren von **Herrn M.Sc. Martin Diekmann**  
**Auslage** der Dissertation und Gutachten sowie Termin der mündlichen Prüfung  
Anlage: Einseitige Zusammenfassung der Dissertation

Sehr geehrte Damen und Herren,

in dem oben genannten Promotionsverfahren wird die Annahme der Dissertation

### **Charakterisierung und Optimierung von Polythiolen für Klebstoffanwendungen**

von den Berichterstattenden Prof. Dr. L. Hartmann und Prof. Dr. C. Czekelius beantragt. Sie kann zusammen  
mit den Gutachten in der Zeit

**vom 20.04.2024 bis 01.05.2024**

eingesehen werden. Bitte wenden Sie sich zur Einsicht an das Promotionsbüro ([promotionmnf@hhu.de](mailto:promotionmnf@hhu.de)).

Einsprüche gegen diese Dissertation können nur zwei Tage nach der vorgenannten Frist  
geltend gemacht werden. Erfolgt kein Einspruch, so gilt die Dissertation als angenommen  
(§ 7 Ziffer (5) PO).

Sofern die Dissertation angenommen wird, findet die mündliche Prüfung am

**06.05.2024 um 14:00 Uhr**

im **Raum 26.33.00.33** statt. Als Prüferinnen bzw. Prüfer sind vorgesehen:  
Prof. Dr. L. Schmitt, Prof. Dr. C. Seidel und Prof. Dr. B. Strodel.

Die Öffentlichkeit ist bei der Befragung nicht zugelassen.

Mit freundlichen Grüßen  
im Auftrag

Silke Krispin

## Kurzzusammenfassung Dissertation Martin Diekmann

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Polythiole charakterisiert und hinsichtlich ihrer Eignung für die Anwendung in Klebstoffsystemen untersucht. Teilweise wurden diese Polythiole synthetisiert, teilweise wurde auf Polythiole aus nachwachsenden Quellen zurückgegriffen. Die betrachteten Polythiole lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Zum einen wurde hydrolysiertes Federkeratin untersucht, zum anderen 1,2-Dithiolane.

Die betrachteten hydrolysierten Keratin-Peptide (KHPs) entstanden im Zuge eines gemeinsamen FNR-Projekts in wirksamer Zusammenarbeit mit Fraunhofer IGB. Die Entwicklung der Keratin-Hydrolyse durch Fraunhofer IGB, aus welcher die in dieser Arbeit eingesetzten KHPs entstammen, wurde dabei durch gezielte Analytik im Rahmen dieser Arbeit unterstützt – eine detaillierte Beschreibung des Hydrolyseprozesses, sowie der beigesteuerten Analytik ist in Kapitel IV zu finden.

In erster Linie setzt diese Arbeit jedoch nach Erhalt der KHPs ein. Bei diesen handelte es sich um eine gänzlich neue, nicht-charakterisierte Ressource. Deshalb wurden zunächst grundlegende Eigenschaften untersucht. Eine Peptidsequenzierung wurde durchgeführt bei welcher festgestellt wurde, dass die KHPs zwar aus einer Vielzahl unterschiedlicher Peptide bestehen, jedoch ein aus elf Aminosäuren bestehendes, polythioles Peptid bis zu ca. der Hälfte der Peptide ausmacht und ca. 60 % der KHPs Polythiole sind. Als Produkt der Hydrolyse eines Naturstoffes unterliegen diese Werte jedoch bei unterschiedlichen Chargen einer gewissen Schwankung.

Ein Raman-Messprotokoll wurde entwickelt welches es schafft, der starken Untergrundfluoreszenz der Keratin-Peptide zum Trotz, aussagekräftige Raman-Analytik durchzuführen. Daraufhin wurden die KHPs umfangreich spektroskopisch charakterisiert und mit den Hühnerfedern, aus welchen sie hydrolysiert wurden, verglichen. Besonderer Fokus wurde dabei darauf gelegt die Oxidationsstufe der im Keratin präsenten Cysteine ermitteln zu können.

Außerdem wurden die Peptide auf ihre Befähigung zur Filmbildung untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die KHPs wie sie erhalten wurden nicht in der Lage waren Filme zu ziehen. Auch bei Zugabe großer Mengen von Koaleszenzmitteln. Als Grund hierfür konnte der Phosphatanteil von ca. 15 % (w/w), welcher aus dem Hydrolyseprozess zurückblieb, ermittelt werden. Daher wurde eine Entsalzungsmethode für die Peptide entwickelt; hierbei erwies sich das Suspendieren in Methanol mit anschließender Filtration und Einengen des Filtrats als effektivste Methode. Nach der Entsalzung der KHPs konnte eine starke Verbesserung der Filmbildungseigenschaften gezeigt werden.

Im Keratin liegen die Thiole in ihrer oxidierten Form, als Disulfide, vor. Um das volle Potential der Peptide nutzbar zu machen war es daher notwendig eine Methode zur Reduktion zu entwickeln. Hierfür stellte sich das phosphin-basierte TCEP als beste Wahl heraus. Dieses führt zu einer vollständigen Reduktion der Disulfide zu den korrespondierenden Thiolen. Dies konnte mittels Raman-Spektroskopie, sowie HPLC-Thiol-Messungen gezeigt werden. Im Anschluss wurde die Filmbildung mit einhergehender Reoxidation der Peptide, sowohl mit sich selbst, als auch mit einem anderen Polythiol durchgeführt und charakterisiert.

Insgesamt konnte eine grundlegende Charakterisierung der KHPs, sowie Anwendungstests durchgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die selektive und vollständige Reduktion zum Thiol und die anschließende gezielte Reoxidation möglich sind. Durch die Arbeiten zur Entsalzung konnte außerdem zur Verbesserung des Hydrolyseprozesses beigetragen werden indem dieser auf ein anderes Puffersystem umgestellt wurde.

Neben den KHPs wurden zudem zwei 1,2-Dithiolane auf ihre Eignung für Klebstoffsysteme untersucht. 1,2-Dithiolane sind Fünfringe mit einer internen Disulfidbindung. (1,2-Dithiolan-4,4-diyl)dimethanol (DT) konnte erfolgreich synthetisiert werden, wobei die bereits berichtete Synthese stark verbessert werden konnte. Eine grundlegende spektroskopische Charakterisierung wurde durchgeführt

Im Anschluss wurde DT für die Synthese von Polyurethanen eingesetzt um eine darüber ablaufende Vernetzung zu ermöglichen. Zwar konnten erste qualitative Tests eine Vergelung der DT-PU's durch Hitzeeinwirkung und durch Umsetzung mit Allyl- und Vinyl ether-PU's zeigen, doch konnte diese bei rheometrischen Messungen nicht reproduziert werden. Da DT durch den Thorpe-Ingold-Effekt eine starke Neigung zur Ausbildung des intramolekularen Disulfids zeigte wurde als Alternative für die Vernetzung von PU's durch 1,2-Dithiolane die Liponsäure herangezogen. Diese bot neben ihrer Verfügbarkeit aus nachwachsenden Quellen den Vorteil nicht dem Thorpe-Ingold-Effekt zu unterliegen, was in einem Experiment zu ihrem Verhalten in Disulfidaustauschreaktionen gezeigt werden konnte. Deshalb wurde die Säure als Endgruppenreagenz für Polyurethane genutzt und es konnte gezeigt werden, dass diese in der Lage ist über die 1,2-Dithiolan-Endgruppen eine Vernetzung zu erzeugen. Somit konnte Liponsäure als spannende Verbindung für die Vernetzung von Polymersystemen identifiziert werden.