

Amphiphile Kammpolymere von Poly(2,7-carbazol)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes-Gutenberg Universität zu Mainz
vorgelegt von

Andrea Fruth
geboren in Lichtenstein/Sa.

Mainz, 2009

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Dezember 2007 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Müllen ausgeführt.

D 77

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	GRUNDLAGEN UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1	Vorwort	1
1.2	Konjugierte Polyelektrolyte	2
1.2.1	Definition.....	2
1.2.2	Synthese – State-of-the-Art.....	3
1.2.3	Lösungsverhalten konjugierter Polyelektrolyte	6
1.2.3.1	Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten	6
1.2.3.2	Konformation und Konjugation von konjugierten Polyelektrolyten	6
1.2.3.3	Supramolekulare Organisation konjugierter Polyelektrolyte	7
1.2.3.4	Aggregationsverhalten konjugierter Polyelektrolyte	9
1.2.3.5	Optische Eigenschaften konjugierter Polyelektrolyte als Hilfsmittel zum Strukturnachweis.....	10
1.3	Kammpolymere	12
1.3.1	Definition.....	12
1.3.2	Synthesestrategien und bisheriger Stand der Literatur.....	13
1.3.2.1	Allgemeine Synthesestrategien für Kammpolymere.....	13
1.3.2.2	Polyelektrolytkammpolymere.....	16
1.3.3	Ionische Homopeptide als Polyelektrolytseitenketten.....	18
1.3.4	Eigenschaften von Kammpolymeren in Lösung	19
1.4	Zielsetzung und Motivation	21
2	MONOMERSYNTHESE	26
2.1	Einleitung	26
2.2	Grundlagen der Carbazolchemie	26
2.3	Möglichkeiten der Polymerisation von Polycarbazolen	28
2.4	Synthesestrategien zur Darstellung der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymere	30
2.5	Darstellung der Grundbausteine	31
2.5.1	Funktionalisierung in der 9-Position.....	31
2.5.1.1	Synthese eines aminofunktionalisierten Carbazols.....	31

2.5.1.2	Darstellung eines alkinfunktionalisierten Carbazols.....	33
2.5.1.3	Einführung einer polymeren Seitenkette in der 9-Position.....	34
2.5.2	Überführung in Boronsäureester.....	39
2.6	Synthese der Makromomere.....	42
2.6.1	NCA-Polymerisation.....	43
2.6.2	Festphasensynthese.....	49
2.6.2.1	Grundlagen der Festphasensynthese.....	50
2.6.2.2	Synthese monodisperser PLL.....	51
2.6.2.3	Aktivester-vermittelte Kupplungsreaktion zur Synthese der Makromomere.....	53
2.7	Zusammenfassung.....	56
3	SYNTHESE DER POLY(2,7-CARBAZOL)-BASIERENDEN POLYELEKTROLYTKAMMPOLYMERE.....	58
3.1	Einleitung.....	58
3.2	Darstellung von Homopolymeren.....	58
3.3	Synthese streng alternierender Copolymere.....	62
3.3.1	Synthese von alternierenden PLL-/alkylsubstituierten Kammpolymeren.....	62
3.3.1.1	Die Einwaage als Einflussfaktor auf die erreichten Molmassen.....	64
3.3.1.2	Einfluss der PLL-Kettenlänge auf den Polymerisationsgrad.....	65
3.3.2	Betrachtungen zur Molekulargewichtsbestimmung der synthetisierten Kammpolymere.....	67
3.3.3	Aufbau alternierender PLL-/Polyethylenglykol-substituierter Kammpolymere durch polymeranaloges „grafting-onto“.....	70
3.3.4	Darstellung von PLL-/Polyethylenglykol-substituierten Kammpolymeren durch 1,3-dipolare Cycloaddition.....	77
3.4	Überführung in die ionischen, konjugierten Polyelektrolytkammpolymere..	85
3.5	Zusammenfassung.....	91
4	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN IN LÖSUNG.....	93
4.1	Einleitung.....	93
4.2	Konformative Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)hauptkette und Poly(L- lysin)seitenketten.....	93

4.2.1	Theoretische Betrachtungen zur Konformation der Haupt- und Seitenketten von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammopolymeren.....	94
4.2.2	Konformative Eigenschaften der PLL-Ketten	96
4.2.2.1	Konformation der PLL-Seitenketten in den Verbindungen 53 – 55	97
4.2.2.2	Einfluss anderer Seitenketten auf die Konformation der PLL-Substituenten	100
4.2.3	Konformative Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)hauptkette der Polyelektrolytkammopolymere 53 – 58	102
4.2.3.1	Einleitende Bemerkungen zum optischen Verhalten konjugierter Polyelektrolyte sowie wichtige Referenzdaten.....	102
4.2.3.2	Konformative Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates in den Verbindungen 35 – 37c und 53 – 55 bei verschiedenen PLL-Kettenlängen	104
4.2.3.2.1	Konformation des konjugierten Rückgrates der Precursorpolymere 35 – 37c.....	104
4.2.3.2.2	Konformative Eigenschaften des Rückgrates in den Polyelektrolytkammopolymeren 53 – 55	108
4.2.3.3	Einfluss der freigesetzten Ladungen der PLL-Seitenketten auf die Konformation des Poly(2,7-carbazol)rückgrates	110
4.2.2.4	Einfluss des pH-Wertes auf die Konformation der konjugierten Hauptkette	112
4.2.2.5	Einfluss der zusätzlichen Seitenketten auf die Konformation des Rückgrates	114
4.2.2.5.1	Gegenüberstellung PLL-/Alkyl- und PLL-/PEG-substituierter Precursorpolymere	114
4.2.2.5.2	Gegenüberstellung der PLL-/Alkyl- und PLL-/PEG-substituierten Polyelektrolytkammopolymere	117
4.2.2.5.3	Sterische versus elektrostatische Wechselwirkungen	119
4.3	Einfluss des amphiphilen Charakters der Polyelektrolytkammopolymere 53 – 58 auf ihre Anordnung in Lösung	120
4.3.1	Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel	121
4.3.2	Aggregationsverhalten von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammopolymeren	123
4.3.2.1	Aggregationsverhalten der Precursorpolymere 35 – 37c	124
4.3.2.2	Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkammopolymere 53 – 55.....	125
4.3.2.2.1	Allgemeines Aggregationsverhalten	125
4.3.2.2.2	Einfluss von π -Wechselwirkungen auf die Aggregation	127
4.3.2.2.3	Anteil der π -Wechselwirkungen an Aggregation der Polyelektrolytkammopolymere 53 – 55	129

4.3.2.3	Betrachtungen zum Einfluss der Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Aggregationsverhalten von konjugierten Polyelektrolyten	129
4.3.2.3.1	Allgemeines Aggregationsverhalten der Verbindungen 53 – 55 bei verschiedenen pH-Werten	129
4.3.2.3.2	Untersuchungen zur Aggregation durch π -Wechselwirkungen.....	131
4.3.2.3.3	Rückschluss über den Einfluss der Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Aggregationsverhalten der Polymere 53 – 55.....	133
4.3.2.4	Aggregationsverhalten nach Veränderung der Amphiphilie durch Variation der Seitenketten	135
4.3.2.4.1	Allgemeines Aggregationsverhalten des Substitutionsmusters 56 – 58	135
4.3.2.4.2	Untersuchungen zur Aggregation von 56 – 58 durch π -Wechselwirkungen	136
4.3.2.4.3	Anteil von π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Poly(2,7-carbazol)-hauptketten am Gesamt aggregationsverhalten der Verbindungen 56 – 58	138
4.3.2.4.4	Einfluss der amphiphilen Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymere auf ihr Aggregationsverhalten	139
4.3.3	Domänenbildung durch elektrostatische Kopplungseffekte.....	142
4.3.3.1	Allgemeine Betrachtungen zum dynamischen Verhalten von Polyelektrolyten....	143
4.3.3.2	Untersuchungen zur Domänenbildung von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymeren	144
4.3.4	Untersuchung zur Bildung definierter, supramolekularer Überstrukturen bei Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymeren	146
4.3.4.1	Rückblick auf das molekulare Ordnungsverhalten von konjugierten Polyelektrolyten	146
4.3.4.2	Formanalyse PLL- und Alkylsubstituierter Poly(2,7-carbazole)	148
4.4	Zusammenfassung	150
5	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN OBERFLÄCHEN UND IN DER FESTEN PHASE	153
5.1	Einleitung	153
5.2	Konformation der PLL-Seitenketten in der Festphase	154
5.2.1	Einführung in die Konformationsbestimmung von Homopeptiden durch ¹³ C-CMPAS-NMR-Spektroskopie.....	154
5.2.2	Sekundärstrukturen der PLL-Seitenketten der Kampolymere 35 – 37c und 53 – 55	155

5.3	Anordnung der Kammpolymere 35 – 37c und 53 – 55 in der festen Phase.....	160
5.4	Morphologieuntersuchungen der Kammpolymere 35 – 37c und 53 – 55	164
5.4.1	Bisheriger Kenntnisstand zur Morphologie konjugierter Polymere und konjugierter Polyelektrolyte	164
5.4.2	Strukturuntersuchungen an Oberflächen.....	165
5.4.2.1	Morphologieuntersuchungen an den Precursorpolymeren 35 – 37c	165
5.4.2.2	Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkammpolymere 53 – 55	167
5.4.3	Strukturen der Verbindungen 53 – 55 an der fest-flüssig Grenzphase	169
5.4.3.1	AFM-Messungen in Flüssigkeiten.....	170
5.4.3.1.1	Molekülgestalt der Verbindungen 53 – 55 in flüssiger Phase	170
5.4.3.1.2	Nachweis elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyt- kammpolymeren 53 - 55 und dem Substrat	172
5.4.3.2	Untersuchungen der Verbindungen 53 – 55 zu Strukturen in Flüssigkeiten durch spezielle Probenvorbereitung	173
5.5	Zusammenfassung.....	177
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	180
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	186
7.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	186
7.2	Physikalische und analytische Methoden.....	186
7.3	Synthesevorschriften.....	189
7.3.1	Synthese der Carbazol-Monomere.....	189
7.3.1.1	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(3-phthalimidopropyl)- <i>9H</i> -carbazol (2).....	189
7.3.1.2	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(1-(2-(2-(2-methoxy ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)- <i>9H</i> -carbazol (13)	190
7.3.1.3	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(pent-4-ynyl)- <i>9H</i> -carbazol (5).....	190
7.3.1.4	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(3-aminopropyl)- <i>9H</i> -carbazol (3).....	191
7.3.1.5	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)- <i>9H</i> -carbazol (6).....	192
7.3.1.6	2,7-Dibrom- <i>N</i> -[3-(1-(2-(2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)amido- propyl]- <i>9H</i> -carbazol (14).....	193
7.3.1.7	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan-2-yl)- <i>N</i> -(5-(triisopropylsilyl)- pent-4-ynyl)- <i>9H</i> -carbazol (15).....	194

7.3.1.8	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- <i>N</i> -(3-phthalimidopropyl)- <i>9H</i> -carbazol (18).....	194
7.3.1.9	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- <i>9H</i> -carbazol (17).....	195
7.3.1.10	Synthese der Poly- <i>L</i> -Aminosäuren.....	195
7.3.1.11	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(6-(oligo(<i>L</i> -lysin(<i>Z</i>))hexyl)- <i>9H</i> -carbazol (21).....	196
7.3.1.12	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(6-(oligo(<i>L</i> -lysin(<i>Z</i>)- <i>Z</i>)hexyl)- <i>9H</i> -carbazol (23).....	197
7.3.1.13	Monodisperse Makromonomere.....	198
7.3.2	Polymersynthesen	200
7.3.2.1	Yamamoto-Polymerisation.....	200
7.3.2.2	Suzuki-Polymerisation.....	200
7.3.2.2.1	Synthese von Poly(<i>N</i> -(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol- <i>alt-N</i> -(3-oligo(ϵ - <i>Z</i> - <i>L</i> -lysine(<i>Z</i>))-propyl)-2,7-carbazol) (34 – 37).....	201
7.3.2.2.2	Synthese von Poly(2,7-carbazol- <i>alt-N</i> -(3-oligo(ϵ - <i>Z</i> - <i>L</i> -lysine(<i>Z</i>))-propyl)-2,7-carbazol) (38 – 41).....	202
7.3.2.2.3	Synthese of Poly(<i>N</i> -(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-2,7-carbazol- <i>alt-N</i> -(3-oligo(ϵ - <i>Z</i> - <i>L</i> -lysine(<i>Z</i>))-propyl)-2,7-carbazol) (44 – 46).....	203
7.3.2.3	Polymeranaloge Reaktionen.....	204
7.3.2.3.1	Darstellung der Verbindungen 47 – 49 unter Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe	204
7.3.2.3.2	Click-Reaktion zur Einführung der PEG-Seitenkette.....	205
7.3.2.4	Überführung in die Polyelektrolytkampolymere.....	206
7.3.2.4.1	Synthese von Poly(<i>N</i> -(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol- <i>alt-N</i> -(3-oligo(<i>L</i> -lysin)-propyl)-2,7-carbazol) (53 – 55).....	207
7.3.2.4.2	Synthese von Poly(<i>N</i> -(3-polyethylenglykol)-2,7-carbazol- <i>alt-N</i> -(3-oligo(<i>L</i> -lysine)-propyl)-2,7-carbazol) (56 – 58).....	208
7.4	Probenvorbereitung	209
7.4.1	AFM-Probenvorbereitung.....	209
7.4.2	Probenvorbereitung Zirkulardichroismus, UV-vis- und PL-Spektroskopie, dynamische Lichtstreuung.....	209
7.4.3	Probenvorbereitung ¹³ C-CPMAS-NMR-Spektroskopie.....	209
	LITERATURVERZEICHNIS	210

Häufig verwendete Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
AFM	Atomkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
Bipy	2,2'-Bipyridin
BPin	Bis(pinacolatodiboran)
CD	Zirkulardichroismus (engl. Circular dichroism)
COD	1,5-Cyclooctadien
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DP	Polymerisationsgrad (engl. degree of polymerization)
DSC	Differential scanning calorimetry
Fmoc	9-Fluorenylmethoxycarbonyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBr	Bromwasserstoff
HBTU	<i>O</i> -(Benzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluronium-hexafluoro-phosphat
HOBT	<i>N</i> -Hydroxybenzotriazol
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
MWCO	Molecular Weight Cut Off
NCA	<i>N</i> -Carboxyanhydrid
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OBzl	Benzylcarbamate
OLED	Organic Light Emitting Diode
PCz	Polycarbazol
Pd(dppf)Cl ₂	[1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-palladiumdichlorid
PEG	Polyethylenglykol
PF	Polyfluoren
PL	Photolumineszenz

PLL	Poly(<i>L</i> -lysin)
PMDETA	<i>N, N, N', N'', N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
SLS	Statische Lichtstreuung
SPPS	Festphasensynthese (Solid Phase Peptide Synthesis)
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
UV-vis	Ultraviolett-sichtbare Spektroskopie
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (Wide Angle X-Ray Scattering)
Z	Benzoyloxycarbonyl

1 Grundlagen und Aufgabenstellung

1.1 Vorwort

Bereits die Natur zeigt in ihrer ganzen Vielfalt, dass polymere Substanzen eine Vielzahl verschiedener Funktionen übernehmen. Die wohl bekanntesten Beispiele solcher, natürlich vorkommender Polymere sind Proteine, wie beispielsweise die Reaktionszentren in Enzymen und Ionenmembran-Kanalproteine. Auch der in diesem Kontext viel zitierte Tabak-Mosaikvirus¹ (Abbildung 1-1) sei an dieser Stelle genannt. Der Aufbau dieser Verbindungen basiert meist auf hierarchisch geordneten Strukturen und ist eng mit ihrer Funktion verknüpft. Die Strukturbildung dieser Substanzen erfolgt diesbezüglich jedoch nicht durch kovalente Bindungen, sondern durch sogenannte sekundäre Wechselwirkungen, wie Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen zwischen hydrophoben und hydrophilen Bereichen.

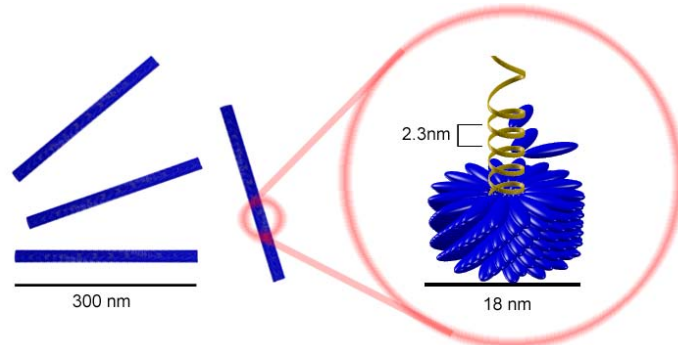


Abbildung 1-1: Schematische Abbildung zum strukturellen Aufbau des Tabak-Mosaikvirus.²

Die Übertragung des Prinzips der supramolekularen Selbstorganisation in natürlichen Systemen auf das Gebiet der Materialwissenschaften ist seit längerer Zeit ein Schwerpunkt intensiver Forschungsarbeit.^{3,4,5} Hierbei wird über die Verknüpfung einfacher chemischer Module versucht, durch Selbstorganisation neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften herzustellen sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zuzuweisen.

Interessante und vielversprechende Ansätze zur Bildung von Strukturen liefern dabei sowohl konjugierte Polyelektrolyte⁶ als auch amphiphile Kammpolymere.⁷ Diese zeichnen sich als Folge ihrer molekularen Struktur durch einen amphiphilen Charakter und dem damit verbundenen Strukturbildungsverhalten aus. Insbesondere der Einbau steifer Segmente kann hierbei den Grad der räumlichen Anordnung erhöhen.⁸ Die Komplexität natürlicher Systeme wird in diesem Zusammenhang jedoch nicht erzielt. Aus diesem Grund treten zunehmend Polymersysteme in den Vordergrund, welche natürliche Segmente, wie zum Beispiele Peptide, enthalten.⁹ Diese sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur Strukturbildung und ihrer biologischen Bedeutung von Interesse.

1.2 Konjugierte Polyelektrolyte

1.2.1 Definition

Gemäß der Definition bestehen konjugierte Polyelektrolyte aus einem π -delokalisierten, steifen Rückgrat und Seitengruppen, welche in stark dielektrischen Medien ionisierbar sind.^{6,10} Konjugierte Polymere müssen aufgrund ihres π -konjugierten, hydrophoben Rückgrates und ihrer ionischen, hydrophilen Gruppen als amphiphile Systeme verstanden werden. Infolgedessen zeigen sie sowohl in Lösung als auch in der festen Phase eine starke Tendenz zur supramolekularen Selbstorganisation.^{11,12} Das Auftreten dieser Architekturen beruht zusätzlich auf elektrostatischen Interaktionen zwischen den Ladungen der Polymerketten sowie mit den jeweiligen Gegenionen und hydrophoben Wechselwirkungen durch π - π -stacking. Konjugierte Polyelektrolyte verfügen des Weiteren über die Möglichkeit, mit anderen geladenen Spezies in Wechselwirkung zu treten.¹³ Bedingt durch die ionischen Seitengruppen sind konjugierte Polyelektrolyte in Wasser sowie anderen polaren Lösungsmitteln löslich. Zusätzlich zeichnen sich diese Substanzen durch ihre charakteristischen optischen und elektronischen Eigenschaften, wie eine starke Absorption im sichtbaren Bereich, starke Fluoreszenz und eine hohe Leitfähigkeit aus. Damit vereinen konjugierte Polyelektrolyte die traditionellen Eigenschaften von konjugierten Polymeren mit dem einzigartigen Lösungsverhalten und dem ionischen Charakter von Polyelektrolyten.¹⁴ Aus diesem Grund findet diese Substanzklasse

Anwendung auf dem Gebiet der biologischen und chemischen Sensoren^{15,16} sowie in optoelektronischen Bausteinen, wie beispielsweise in LEDs.¹⁷

1.2.2 Synthese – State-of-the-art

Die Synthese von konjugierten Polyelektrolyten folgt zwei grundlegenden Prinzipien.¹⁸ Bei der direkten Methode werden unter Verwendung geeigneter Reaktionsbedingungen die bereits ionischen Monomerbausteine polymerisiert. Im Gegensatz dazu werden bei der indirekten Methode neutrale Precursorpolymere erhalten, welche anschließend durch polymeranaloge Reaktionen in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Polyelektrolyte umgewandelt werden. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass eine wesentlich größere Anzahl an ionischen Seitengruppen zugänglich ist. Außerdem besteht die Möglichkeit, das neutrale Precursorpolymer mittels GPC und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren, ohne die mit Polyelektrolyten verbundenen Schwierigkeiten, wie Aggregation, Hygroskopie und dem Einfluss der Gegenionen.

Bedingt durch die mittlerweile zahlreichen Anwendungen im optoelektronischen Bereich sowie für biologische und chemische Sensoren wurde in den letzten Jahren mehr und mehr Augenmerk auf die Synthese von konjugierten Polyelektrolyten gelegt. Zudem bieten neue synthetische Methoden auf dem Gebiet der Kohlenstoff-Kohlenstoff Kupplung, katalysiert durch Übergangsmetalle, die Möglichkeit, unter sehr milden Bedingungen weitgehend defektfreie konjugierte Polymere zu synthetisieren. Die gebräuchlichsten Kupplungsmethoden sind daher die Suzuki-, Yamamoto- und Stille-Kupplungen für Poly(*p*-phenylene) (PPPs)¹⁹, Polycarbazole²⁰ und Polyfluorene²¹, die Wittig-, Horner- und Heck-Reaktionen für Poly(phenylenvinylene)²² sowie die Sonogashira-Kupplung und Alkin-Metathese-Reaktionen für Poly(phenylenethynylene).^{23,24} Insbesondere die Suzuki-, Stille-, Heck und Sonogashira-Kupplungen zeichnen sich durch eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen²⁵ und einer Vielzahl an Lösungsmitteln sowie dem Einsatz sehr milder Reaktionsbedingungen aus.

Die erste Synthese von konjugierten Polyelektrolyten^{26,27,28} wurde von Novak und Wallow durchgeführt.²⁹ Diese Polymere basierten auf Poly(*p*-phenylenen), welche mit Säuregruppen funktionalisiert waren (Abbildung 1-2). Rau und Rehahn entwickelten den bereits

beschriebenen Precursorpolymer-Ansatz³⁰, wobei das hydrophobe Precursorpolymer durch Reaktionen an reaktiven Alkylbromiden in das entsprechende wasserlösliche PPP überführt wurde.

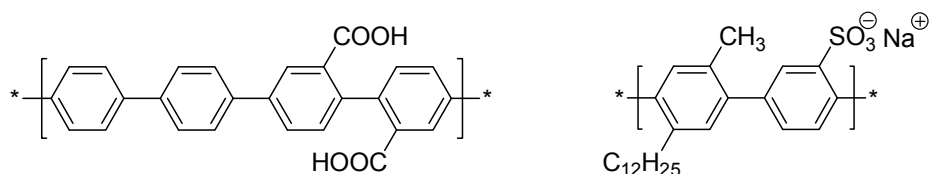


Abbildung 1-2: Strukturformeln anionischer Poly(*p*-phenylene).

Die ersten konjugierten, kationischen Polyelektrolyte wurden von Ballauff und Rehahn publiziert (Abbildung 1-3).³¹ Dabei wurde unter Anwendung der Precursor-Route eine Vielzahl an kationischen PPPs synthetisiert, um einen Zusammenhang zwischen der Struktur und dem Verhalten in Lösungen zu erhalten. Mit den Arbeiten von Witteman und Rehahn³² wurde erstmals die Anzahl der ionischen Gruppen pro Wiederholungseinheit erhöht (Abbildung 1-3). Dabei trugen die kationischen PPPs vier positive Ladungen pro Wiederholungseinheit und erzeugten dadurch eine relativ hohe Ladungsdichte am Polymer.

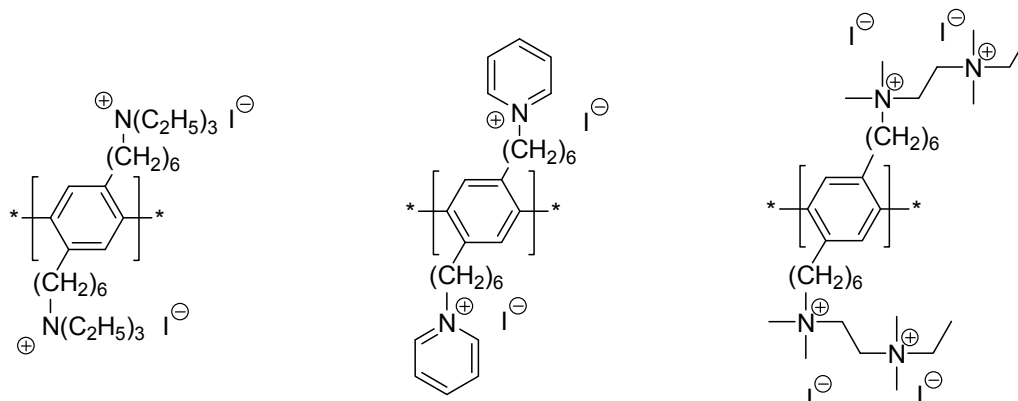


Abbildung 1-3: Beispiele für kationische, konjugierte Polyelektrolyte.

Im weiteren Verlauf wurde von Bazan *et. al.* sowie Cao *et. al.* das Syntheseprinzip der Precursorpolymere auf ionische Polyfluorene übertragen (Abbildung 1-4). Beide Forschergruppen befassten sich mit der Herstellung von PLEDs³³, Einkomponenten lichtemittierende, elektrochemische Zellen³⁴ sowie Biosensoren.¹⁵

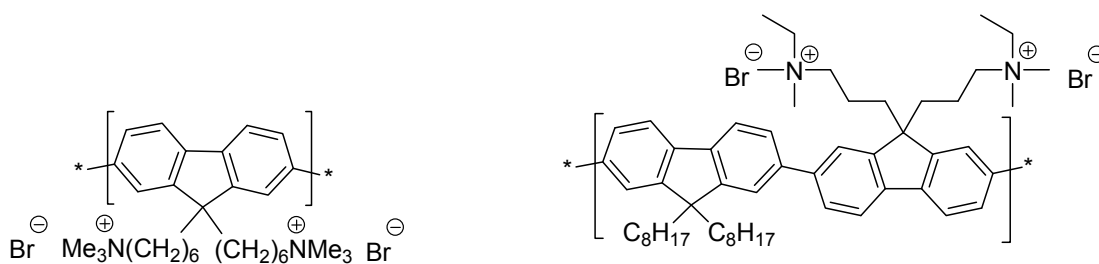


Abbildung 1-4: Strukturformeln ionischer Polyfluorene.

Einen gänzlich anderen Ansatz verfolgten die Arbeiten von Matile *et. al.*⁹ Diese konzentrierten sich auf die Herstellung von künstlichen Membranen und dabei insbesondere auf synthetische Ionenkanäle und Poren, welche mittels Oligo(*p*-phenylenen), substituiert mit Peptiden, realisiert wurden (Abbildung 1-5). Diese Peptide zeigen infolge ihrer Molekülarchitektur eine Selbstanordnung und reagieren sensitiv auf die Änderungen des pH-Wertes, wodurch die Aktivität der Poren und Ionenkanäle gesteuert werden kann.

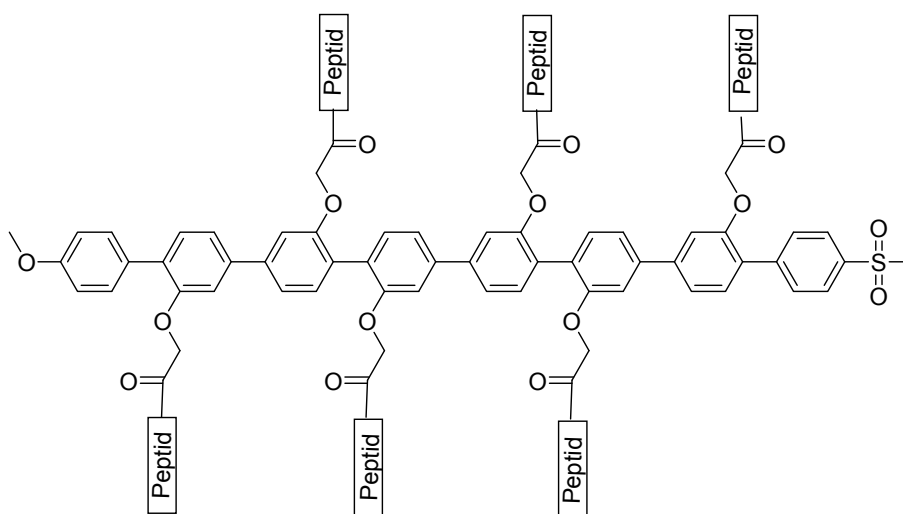


Abbildung 1-5: Oligo(*p*-phenylen) substituiert mit Peptiden für die Anwendung als künstliche Ionenkanäle oder Poren.

1.2.3 Lösungsverhalten konjugierter Polyelektrolyte

1.2.3.1 Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten

Die Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten unterscheiden sich maßgeblich von denen neutraler Polymere.³⁵ Für dieses ungewöhnliche Lösungsverhalten zeigt sich das Zusammenspiel zwischen Polymer-Lösungsmittel- und elektrostatischen Wechselwirkungen verantwortlich.^{36,37} Untersuchungen zum Verhalten von Polyelektrolyten beschreiben das Auftreten von Cluster-artigen, dynamischen Strukturen in Lösung, welche aus der Literatur vielfach als Domänen bekannt sind.^{38,39} Als Ursache werden elektrostatische Kopplungseffekte zwischen den Polyionen und ihren Gegenionen sowie zwischen den Polyionen selbst genannt.⁴⁰ Dies führt im Vergleich zu neutralen Polymeren zu einem veränderten dynamischen Verhalten von Polyelektrolyten und zum Auftreten verschiedener Diffusionsprozesse in Lösung. So tritt neben einem schnellen Prozess („fast mode“) zeitgleich ein langsamer Prozess („slow mode“) auf, welcher auf die Bildung von Clustern bzw. Domänen zurückgeht. Letzterer wird vielfach auch als „extraordinary state“ bezeichnet. Das Auftreten eines solchen „slow mode“ bei Variation der Salzkonzentration und einer konstanten Polymerkonzentration wurde erstmal von Schurr anhand von Poly(*L*-lysin) Hydrobromid nachgewiesen.⁴¹ Drifford und Dalbiez zeigten, dass diese langsamen und schnellen Diffusionsprozesse gleichzeitig stattfinden.⁴²

1.2.3.2 Konformation und Konjugation von konjugierten Polyelektrolyten

Im Gegensatz zu flexiblen Polyelektrolyten liegt die Hauptkette konjugierte Polyelektrolyte durch ihre π -Konjugation der einzelnen Segmente in einer gestreckten Konformation vor.³¹ Sie werden daher auch als steife Stäbchen bezeichnet. Aus der gestreckten Konformation ergibt sich, dass elektrostatische Abstoßungseffekte entlang des konjugierten Rückgrates lediglich einen minimalen Einfluss auf dessen Konformation bewirken.³¹ Demzufolge ist die Konformation von konjugierten Polyelektrolyten weitgehend unabhängig von der Ionenstärke in Lösung. Jedoch haben Untersuchungen gezeigt, dass sich PPPs trotz alledem wie semi-flexible Polyelektrolyte verhalten.^{31,55} Dieser Sachverhalt ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen der effektiven Konjugationslänge konjugierter Polyelektrolyte und den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen, gleichnamigen Ladungen entlang der

Polymerkette. Ähnlich den sterischen Wechselwirkungen zwischen sperrigen Substituenten⁴³ stören die auftretenden elektrostatischen Abstoßungskräfte die Planarität der konjugierten Hauptkette. Dadurch werden die Phenylringe leicht aus der Ebene herausgedreht und der Torsionswinkel verändert sich. Dies erzeugt eine Verdrillung der konjugierten Segmente entlang der Polymerkette und führt zu einer geringeren Coplanarität.^{44,45} Folglich nimmt auch die effektive Konjugationslänge der Hauptkette ab.⁴⁶ Konjugierte Polymere weisen demnach eine Rotationsbeweglichkeit auf.

Im Rahmen der Konformation konjugierter Polymere wird vielfach die Anordnung der Seitengruppen entlang der Hauptkette diskutiert.⁴⁷ Hierbei beschreibt die Literatur für Polyfluorene und Polycarbazole eine *all-anti* Konformation, in der sich die Seitenketten benachbarter Monomereinheiten gegenüberstehen (Abbildung 1-6).⁴⁸

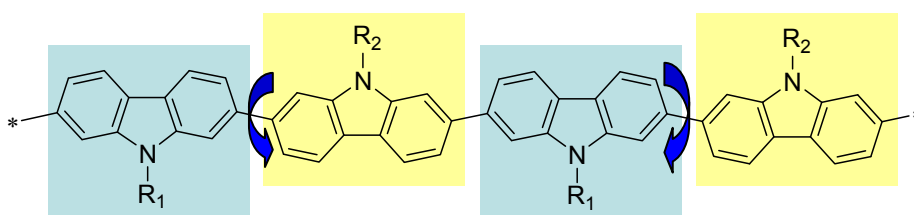


Abbildung 1-6: Anordnung der Carbazoleinheiten mit alternierenden Substituenten entlang der Hauptkette.

Infolge von Wechselwirkung zwischen den Seitenketten und der damit verbundenen Änderung des Torsionswinkels kann jedoch eine Abweichung von einer *trans*-Konformation, also eine Verdrillung zwischen den konjugierten Segmenten der Polymerkette, auftreten.⁴⁸ Mit Bezug auf die *anti*-Anordnung liegt der Torsionswinkel für alkylsubstituierte Polycarbazole oder Polyfluorene bei Werten zwischen 140° und 165° .^{49,50} Theoretische Untersuchungen für konjugierte Polyelektrolyte lieferten Torsionswinkel mit Werten um 150° .⁵¹

1.2.3.3 Supramolekulare Organisation konjugierter Polyelektrolyte

Die amphiphilen Eigenschaften von konjugierten, kettensteifen Polyelektrolyten führten in Lösung zum Auftreten von Selbstanordnungsprozessen und der Bildung von definierten,

zylindrischen, mizellaren Überstrukturen. Diese Polymere bilden bereits bei relativ geringen Konzentrationen ($c > 2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) lyotrope Phasen, welche aus weiteren Substrukturen aufgebaut sind (Abbildung 1-7).^{52,53,54,55} Eine gegenseitige Orientierung der Moleküle tritt dabei oberhalb der Überlappungskonzentration auf ($c > c^*$). Als verantwortliche Kräfte werden hierfür die anisotrope Form derartiger Moleküle sowie starke π - π -Wechselwirkungen genannt.

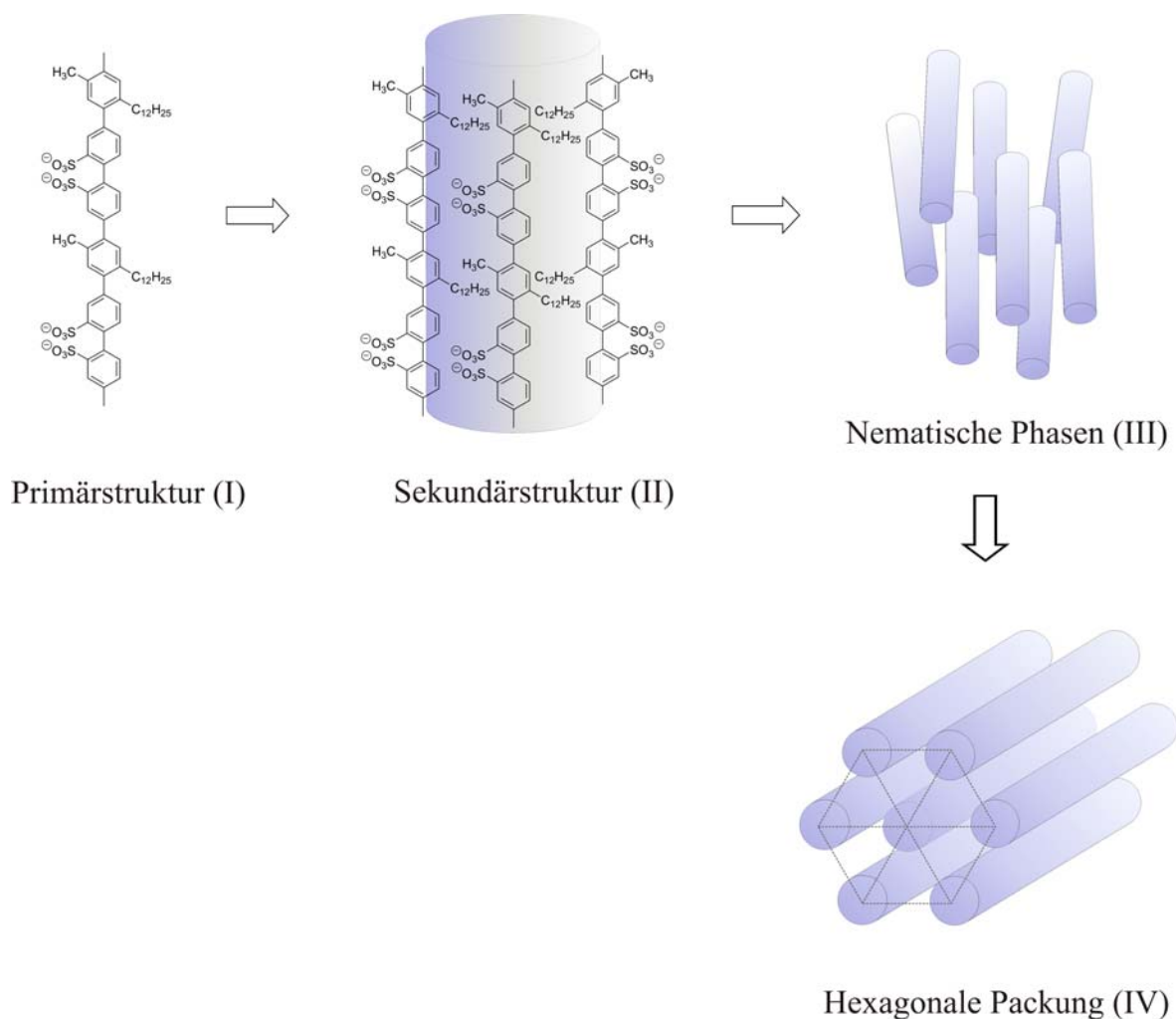


Abbildung 1-7: Überstrukturen bei sulfonierten PPPs⁵⁶: (I) Primärstruktur der verwendeten alkylsubstituierten sulfonierten PPPs⁵; (II) Sekundärstruktur: Ausschnittes aus einer einzelnen zylindrischen Mizelle⁵³; (III) Ausbildung nematischer Phasen⁵⁴; (IV) Überstrukturen mit einer hexagonalen Packung.^{54,5}

Am Beispiel der sulfonierten PPPs konnte nachgewiesen werden, dass aufgrund ihres amphiphilen Charakters bereits bei wesentlich geringeren Konzentrationen eine

Längssegregation hydrophober und hydrophiler Bereiche auftritt, aus welcher sich die Bildung von zylindrischen Mizellen (II) ableitet.⁵³ Oberhalb der dabei verwendeten Konzentrationen kam es zu starken Wechselwirkungen zwischen den Mizellen, wodurch wiederum strukturierte Aggregate im μm -Bereich entstanden.⁵⁷ Bei einer Konzentrationserhöhung ($c > 0,02 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) erfolgte zunächst der Übergang dieser Mizellen in eine lyotrope Anordnung, welche bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration in nematische Phasen (III) überging. Bei hohen Konzentrationen ($c > 8,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) war schließlich die Ausbildung einer hexagonalen Packung (IV) zu beobachten.^{54,58} Eine ähnliche Art von Selbstanordnungsprozessen zur Ausbildung von Überstrukturen wurde von Heitz *et. al.* für Poly(phenylenethynylene) beschrieben.¹¹

1.2.3.4 Aggregationsverhalten konjugierter Polyelektrolyte

Zahlreiche Veröffentlichungen belegen, dass konjugierte Polyelektrolyte in Abhängigkeit vom pH-Wert ein unterschiedliches Aggregationsverhalten zeigen.^{10,59} Ursache hierfür ist der Übergang zwischen geladenen zu ungeladenen Seitengruppen im Polymer durch Variation des pH-Wertes. Demnach können die konjugierten Polyelektrolyte je nach pH-Wert als geladene oder ungeladene Spezies vorliegen. Diese Veränderungen beeinflussen jedoch ebenfalls die amphiphilen Eigenschaften dieser Verbindungen. Durch die Kombination aus ionischen, stark hydrophilen Seitenketten und einer hydrophoben Hauptkette besitzen diese Polymere einen sehr ausgeprägten amphiphilen Charakter. Dieser nimmt folglich ab, sobald das geladene Polymer in die ungeladene Spezies überführt wird.⁶ Somit besteht ein Zusammenhang zwischen dem amphiphilen Charakter konjugierter Polyelektrolyte, ihrem Aggregationsverhalten und dem pH-Wert in Lösung.

Die stark ausgeprägte Tendenz von Polyelektrolyten zur Aggregatbildung ist dafür verantwortlich, dass es bei derartigen Systemen zu Problemen bei der strukturellen Charakterisierung mittels GPC und Lichtstreuung kommt.^{26,27,30,60} Diese Problematik kann umgangen werden, indem der zuvor genannte Precursorpolymer-Ansatz angewendet wird. Hierfür wird zunächst das ungeladene Precursorpolymer charakterisiert, ohne dass Aggregationsphänomene, wie beispielsweise coupled-mode Prozesse in der Lichtstreuung³⁹, auftreten.

1.2.3.5 Optische Eigenschaften konjugierter Polyelektrolyte als Hilfsmittel zum Strukturnachweis

Konjugierte Polyelektrolyte haben aufgrund ihres π -konjugierten Rückgrates charakteristische optische Eigenschaften. Diese Charakteristika entsprechen in wässrigen Lösungen oder polaren organischen Lösungsmitteln im Allgemeinen denen der neutralen Polymere in organischen Lösungsmitteln.^{6,28} So zeigen beispielsweise konjugierte Polyelektrolyte in den meisten Fällen eine durch π - π^* -Übergänge hervorgerufene Absorption im UV-Bereich sowie eine starke Fluoreszenz.⁶⁰ Dabei sind Verschiebungen in den Absorptions- und Emissionsspektren stark mit den im Abschnitt 1.2.3.1 beschriebenen konformativen Eigenschaften des konjugierten Rückgrates sowie intermolekularen Wechselwirkungen assoziiert. Demnach können die optischen Eigenschaften konjugierter Polyelektrolyte genutzt werden, um Informationen zur Molekülarchitektur und der Anordnung der Polymere zu erhalten. Des Weiteren können auf diesem Wege Änderungen in der Amphiphilie von konjugierten Polyelektrolyten durch die damit verbundene Beeinflussung von sowohl intramolekularen als auch intermolekularen Wechselwirkungen nachvollzogen werden.

In amphiphil substituierten, kettensteifen Polymeren tritt oft eine Längssegregation hydrophober und hydrophiler Bereiche auf.⁶¹ Infolge einer solchen Phasentrennung der Substituenten kann eine Veränderung des Torsionswinkels benachbarter konjugierter Segmente eintreten. Demnach tangiert eine Variation des hydrophil/hydrophob-Verhältnisses im Polymermolekül die Konjugation der Hauptkette. Eine mit der Phasentrennung einhergehende Veränderung des Torsionswinkels zwischen den konjugierten Segmenten beeinflusst die effektiven Konjugationslänge und daher ebenso die optischen Eigenschaften dieser Polymere.⁵¹ Eine Zunahme der effektiven Konjugationslänge führt hierbei zu einer Rotverschiebung der Absorption und Emission und umgekehrt.

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, weist die Substanzklasse der kettensteifen Polyelektrolyte eine große Tendenz zur Aggregatbildung auf.¹⁰ Das Auftreten von Aggregation hat einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Polymere. Eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima wird daher auch häufig mit der Aggregation durch π -Wechselwirkungen zwischen konjugierten Polymerketten im elektronischen Grundzustand in Verbindung gebracht. Neben der Rotverschiebung wird eine Verbreiterung der Absorptions- und Emissionsbanden ebenfalls mit starken intermolekularen Wechselwirkungen, wie beispielsweise π -stacking zwischen benachbarten Polymerketten,

begründet.⁶ Daraus ergibt sich, dass als Voraussetzung für das ähnliche Verhalten konjugierter Polymere, im Vergleich zu den neutralen Verbindungen, die Polymere im unaggregierten Zustand vorliegen müssen. Ein weiteres typisches Anzeichen für das Auftreten von Aggregaten ist eine Abnahme der Intensitäten. Diesbezüglich wird die Verringerung der Fluoreszenzintensität in wässrigen Lösungen auf intermolekulare Aggregate zwischen einem Molekül im angeregten Zustand und einem räumlich benachbarten Molekül im Grundzustand zurückgeführt, welche einen Excimer-ähnlichen Anregungszustand erzeugen.⁶ So erbringen optische Untersuchungen einen eindeutigen Nachweis, dass konjugierte Polyelektrolyte in wässrigen Lösungen Aggregate bilden und dass diese Aggregation einen beträchtlichen Einfluss auf das optische Verhalten dieser Polymere ausübt.⁶ Somit besteht die Möglichkeit, die Änderung der optischen Eigenschaften zu nutzen, um den Einfluss der Umgebung auf Selbstorganisationsprozesse zu hinterfragen.

Diesbezügliche Untersuchungen wurden von Bazan *et. al.* am Beispiel von anionischen Polyfluorencopolymeren und von Schanze *et. al.*⁵⁹ an Poly(phenylenethynylen)en durchgeführt. Beide Forschergruppen zeigten eine eindeutige Abhängigkeit der Lage der Absorptions- und Photolumineszenzmaxima vom pH-Wert. Im Falle der anionischen Polyelektrolyte wurden für hohe pH-Werte (geladene Polymere) eng verteilte Banden gefunden. Bei niedrigem pH-Wert (ungeladene Polymere) fanden hingegen eine Rotverschiebung und eine Verbreiterung der Banden, verbunden mit einem Intensitätsverlust, im UV- und Fluoreszenzspektrum statt. Dieses Verhalten wurde durch Aggregation der Polymermoleküle im ungeladenen Zustand erklärt. Als Kontrollexperiment wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich eindeutig, dass die bathochrome Verschiebung der UV- und Fluoreszenzmaxima auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen ist. Durch Aggregatbildung, bei der die Polymerketten parallel zur Molekülachse zueinander ausgerichtet sind, kommt es zu einer Erhöhung der effektiven Konjugationslänge, welche eine bathochrome Verschiebung der UV- und Fluoreszenzbanden hervorruft. Insbesondere im Emissionsspektrum wird ein isosbestischer Punkt erhalten, welcher auf einen pH-induzierten Wechsel zwischen zwei verschiedenen chromophoren Zuständen des Polymers hindeutet. Damit ermöglicht die Gesamtheit des optischen Verhaltens von konjugierten Polyelektrolyten die Entwicklung von chemischen und optischen Detektoren.⁶² Weiterhin wird das Auftreten von Überstrukturen einen eindeutigen Einfluss auf entstehende Techniken, wie z. B. organische Halbleiter, haben.³⁴

1.3 Kammpolymere

1.3.1 Definition

Der Begriff Kammpolymere unterteilt sich in drei Untergruppen und beschreibt Polymerarchitekturen in denen Polymerketten durch eine Ankergruppe kovalent oder nicht-kovalent an (i) eine Oberfläche, (ii) eine Grenzfläche oder (iii) an ein Rückgrat eines anderen Polymers gebunden sind.^{63,64} Hierbei ist die Graftingdichte so hoch, dass diese Polymerketten von der Oberfläche, Grenzfläche bzw. dem Rückgrat in einer büstenähnlichen Anordnung weggestreckt sind (Abbildung 1-8). Dabei wird die dritte Gruppe in der Literatur als molekulare Bürstenpolymere (*engl.* molecular bottlebrushes) bezeichnet. Gemäß Brinke *et. al.* beschreiben diese „molecular brushes“ flexible Polymere, bei denen eine großen Anzahl an ebenso flexiblen Seitenketten mit einem Rückgrat verknüpft sind.⁷ So sind diese zylindrischen Bürsten in der Lage, ihre Konformation und somit auch ihre Länge und Steifigkeit in Abhängigkeit von ihrer Umgebung zu verändern. Daraus ergibt sich ein besonderes Interesse gegenüber diesen Substanzen, da sie eine maßgeschneiderte Empfindlichkeit gegenüber ihrer chemischen Umgebung auf der Molekülebene aufweisen.⁶⁵

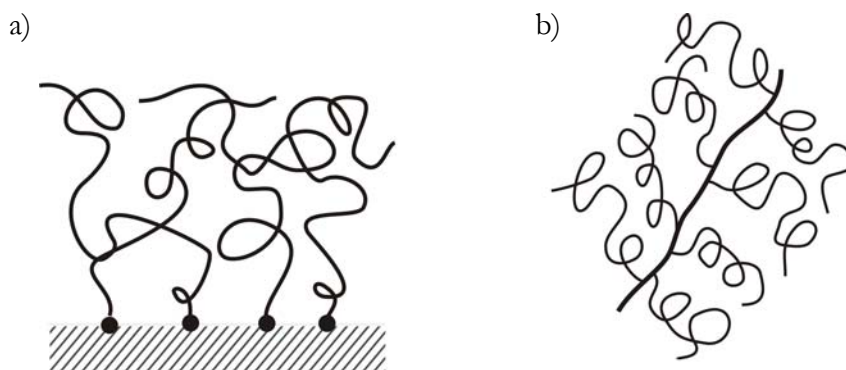


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung von Kammpolymeren: a) gebunden an eine Oberfläche oder Grenzfläche, b) als molekulares Bürstenpolymer.⁶

Aus der Definition für molekulare Kammpolymere leitet sich entsprechend ab, dass an langkettige Makromoleküle gebundene Polyelektrolytketten als molekulare Polyelektrolytbürsten bzw. Polyelektrolytkammpolymere bezeichnet werden⁶⁶ (Abbildung 1-9).

Dabei werden die Eigenschaften derartiger Polymere stark durch die Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Seitenketten bestimmt, was zum Auftreten einer Spannung entlang der Hauptkette und damit zu einem signifikanten Verlust ihrer Flexibilität führt. Eine Unterteilung von Polyelektrolytkammpolymeren erfolgt durch die ionisierbaren Gruppen der Polyelektrolytseitenkette gemäß der klassischen Einteilung in starke und schwache Polyelektrolyte. Dabei gilt, dass der Ionisierungsgrad f bei starken Polyelektrolyten nahezu 1 ist und von der Umgebung kaum beeinflusst wird. Hingegen ist bei schwachen Polyelektrolyten der Ionisierungsgrad f vom pH-Wert der Lösung abhängig.

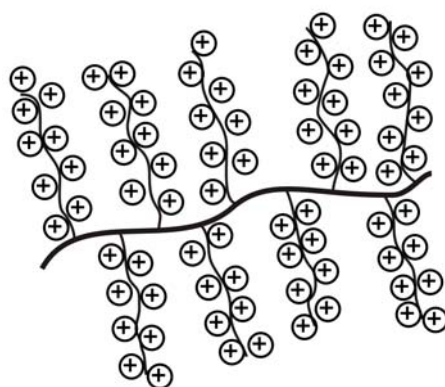


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung eines molekularen Polyelektrolytkammpolymers.

1.3.2 Synthesestrategien und bisheriger Stand der Literatur

1.3.2.1 Allgemeine Synthesestrategien für Kammpolymere

Für den Aufbau von molekularen Kammpolymeren kommen zwei gänzlich verschiedene Synthesansätze zum Tragen⁶⁷, welche am Beispiel von 2,7-Dibromcarbazol als Grundbaustein für das Rückgrat schematisch in Abbildung 1-10 dargestellt sind. Hierbei wird zwischen der Polymerisation von Makromonomeren (A) und den „grafting“-Techniken unterschieden. Letztere werden zudem in „grafting-from“ (B), dem Wegpolymerisieren der Seitenketten von einem Starter am Rückgrat, und „grafting-onto“ (C), dem Aufpfropfen der fertigen Seitenketten an die Hauptkette, unterteilt. Dabei kann das „grafting-onto“ sowohl auf chemischem Weg, also durch eine kovalente Bindung, als auch auf physikalischem Weg, durch Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen, erreicht werden.

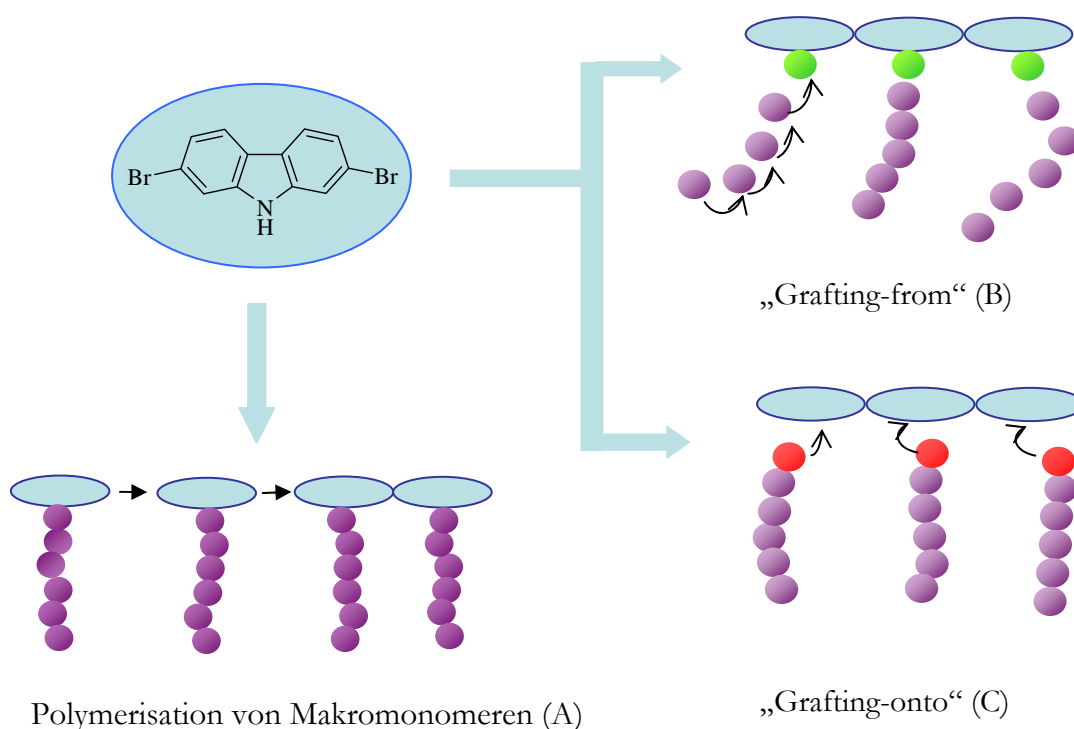


Abbildung 1-10: Schematische Darstellung zum Aufbau von Kammpolymeren am Beispiel von 2,7-Dibromcarbazol als Grundbaustein für ein konjugiertes Rückgrat.

Der große Vorteil des „grafting-from“ ist, dass bei diesem Ansatz die höchste Pfropfdichte erzielt wird, da die aktiven Seitenkettenenden durch die kleinen Monomermoleküle einfach zu erreichen sind. Die am häufigsten verwendeten Reaktionsmechanismen sind hierbei der Klasse der radikalischen und kontrollierten radikalischen Polymerisation zuzuordnen.^{64,68,69,70} Als Beispiele für Kammpolymere mit konjugierten, steifen Hauptketten und flexiblen Seitenketten seien an dieser Stelle die Arbeiten von Zhou *et. al.*⁷¹, der Gruppe um Stokes⁷² sowie McCarley *et. al.*⁷³ genannt (Abbildung 1-11). Als Nachteil bei all diesen Umsetzungen ergab sich, dass eine hohe Konzentration der reaktiven Enden und somit des Polymers erforderlich ist. Dabei besteht jedoch die Gefahr, dass es unter den eingesetzten Bedingungen zu Nebenreaktion, zum Beispiel durch Kettentransfer zum Polymer, und somit zu Defektstrukturen kommt.

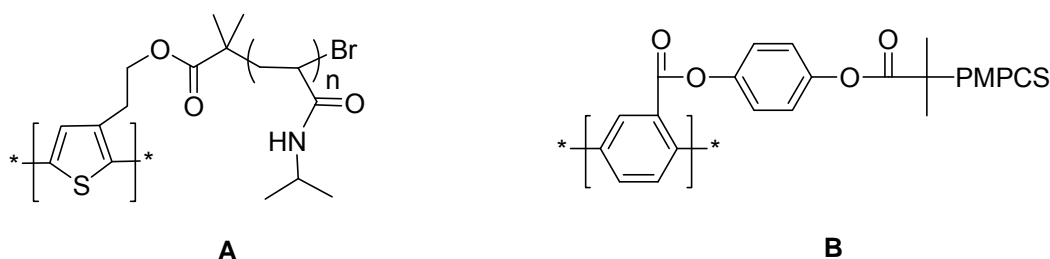


Abbildung 1-11: Beispiele von Kammpolymeren, welche mittels „grafting-from“ synthetisiert werden. (A) Poly(thiophen-g-PNIPAm)⁷³; (B) PPP-g-PMPCS.⁷¹

Während des „grafting-onto“ wird ein endfunktionalisiertes Makromonomer direkt mittels chemischer Reaktion oder Physisorption mit einer komplementären Gruppe an das Rückgrat gepfropft.^{74,75,76,77} Daraus ergeben sich verschiedene Vorteile, wie beispielsweise die Möglichkeit zur vollständigen Charakterisierung der zu pfropfenden Seitenketten vor dem grafting und die synthetisch relativ einfache Möglichkeit zum Pfropfen. Allerdings sind diese Reaktionen unter Verwendung derart endfunktionalisierter Makromonomere durch die Kinetik der Diffusion gehemmt, wodurch lediglich mäßige Pfropfdichten erreicht werden und strukturelle Fehlstellen entlang der Hauptkette entstehen.

Die Polymerisation von Makromonomeren vereint den Vorteil des „grafting-onto“, bei dem die Seitenketten vor der Synthese genau charakterisiert werden, mit der hohen Pfropfdichte des „grafting-from“. Zusätzlich wird insbesondere bei Hauptketten, welche wie beispielsweise PPPs oder Polycarbazole schlecht löslich sind, die Löslichkeit des Systems durch die Seitenketten erhöht.^{78,79,80} Allerdings bedingt die Länge der Seitenkette eine starke sterische Hinderung der reaktiven Endgruppen, woraus niedrige Polymerisationsgrade in der Hauptkette resultieren können. Kammpolymere wurden neben der klassischen radikalischen Polymerisation⁸¹ auch durch ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)^{82,83,84}, anionische⁸⁵ und Koordinations-Polymerisation^{86,87} sowie „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP)^{88,89,90} synthetisiert, welche hohe Molekulargewichte und eine geringere Polydispersität lieferten. Bei all diesen Umsetzungen kommt es jedoch zu statistischen Copolymeren, bei denen die Verteilung der Seitenkette entlang der Hauptkette von der Reaktivität der Monomere abhängt. Im Gegensatz dazu werden von Yagci *et. al.*^{91,92} PPP-Kammpolymere mit Polytetrahydrofuran/Polystyrol Seitenketten synthetisiert, welche

streng alternierend durch Suzuki-Kupplung zugänglich sind. Wie zuvor erwähnt, ermöglicht diese Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Makromonomeren die Synthese von Kammpolymeren mit einer konjugierten Hauptkette und alternierenden Seitenketten (Abbildung 1-12).

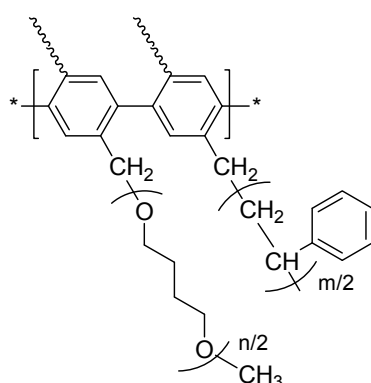


Abbildung 1-12: PPP-Kammpolymere mit Polytetrahydrofuran/Polystyrol Seitenketten.⁹¹

Einen interessanten Ansatz in Bezug auf amphiphile Kammpolymeren mit einem konjugierten Rückgrat verfolgen Schlüter *et. al.* sowie Li *et. al.* mit der Synthese von dendronisierten PPPs.^{93,94} Diese Moleküle zeichnen sich aufgrund alternierender, hydrophober/hydrophiler Seitenketten durch ihre amphiphile Struktur aus, welche eine Mikrophasenseparation sowie die Ausbildung supramolekularer Überstrukturen ermöglicht.

1.3.2.2 Polyelektrolytkammpolymere

Viele Kammpolymere besitzen Seitenketten, deren Konformationen von äußeren Faktoren abhängen und auf deren Änderung sie in einer ganz bestimmten Art und Weise reagieren.⁶⁴ Durch diese Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen der Umgebung besteht die Möglichkeit, diese Kammpolymere in Abhängigkeit von äußeren Faktoren reversibel zu schalten. Dabei hängt deren Verhalten maßgeblich vom Polymerisationsgrad, der Pfropfdichte und dem strukturellen Aufbau der Kammpolymere ab. Derartige Änderungen in der Konformation können dabei neben der Art des Lösungsmittels und der Ionenkonzentration durch zahlreiche weitere Faktoren, wie beispielsweise Temperatur⁹⁵ und Licht⁹⁶ beeinflusst

werden. Ein weiteres großes Gebiet stellen die Polyelektrolyte dar, welche auf Veränderungen des pH-Wertes in Lösung ansprechen und insbesondere in biologischen Systemen von großer Bedeutung sind.⁶⁴ Anionische Kammpolymere^{63,97} sind dabei entweder mittels Sulfonierung von Polystyrolbürsten oder per Hydrolyse von *t*-Butylacrylatbürsten zugänglich. Kationische Kammpolymere können beispielsweise über die Quarternisierung von Polyvinylpyridin Bürstenpolymeren^{63,98} oder mittels grafting von kationischen Oligopeptidketten⁹⁹ synthetisiert werden (Abbildung 1-13).

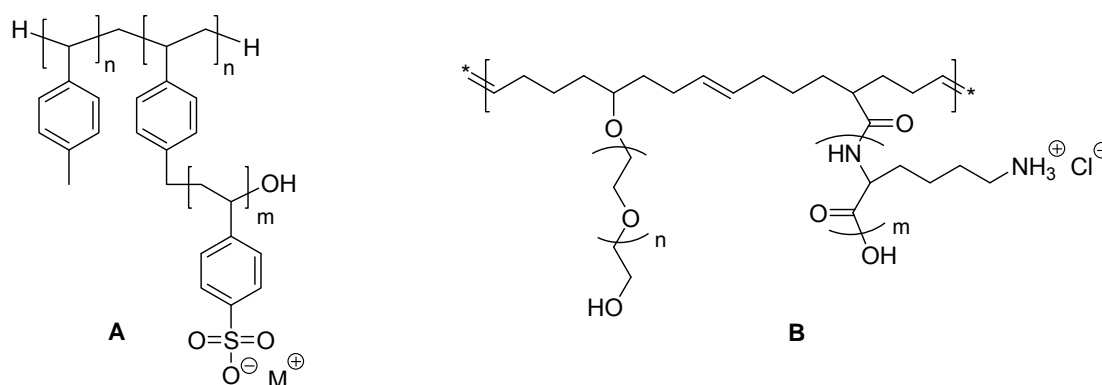


Abbildung 1-13: Beispiele von anionischen und kationischen Polyelektrolytkammpolymeren. (A) Anionisches Kammpolymer mit Polystyrolsulfonatseitenketten^{63,97}; (B) Kationischer Polyelektrolytkamm mit Oligolysinseitenketten.⁹⁹

Trotz der zahlreichen Kombinationen von verschiedenen Hauptketten mit diversen Seitenketten, deren Konformation in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung manipuliert werden kann, gibt es nach bisherigem Stand der Literatur keine Kammpolymere, bestehend aus einem π -konjugierten, steifen Rückgrat und Polyelektrolytseitenketten. Diese Kombination von konjugierten Polyelektrolyten und Kammpolymeren ist von großem Interesse, da sie eine konformative Abhängigkeit der Hauptkette durch das konjugierte, steife Rückgrat ausschließen könnte. Sie würden daher die Möglichkeit bieten, den gezielten Einfluss der Seitenkettenkonformation auf das Verhalten dieser Polymere in Lösung als auch an Oberflächen zu studieren. Erste Versuche zur Synthese derartiger Systeme wurden am Beispiel Polystyrolsulfonsäure-substituierter Phenylkerne unternommen. Jedoch gelang es nicht, diese Makromonomere in die entsprechenden Polyelektrolytkammpolymere zu überführen^{97,100}

1.3.3 Ionische Homopeptide als Polyelektrolytseitenketten

Eine besondere Klasse der Polyelektrolyte sind die ionischen Homopeptide. Diese verbinden die pH-abhängigen Eigenschaften von Polyelektrolyten mit den konformativen Besonderheiten von Peptiden in Form von Sekundärstrukturen.^{101,102} Peptide sind durch ihre Sekundärstruktur definiert, welche eine Art der Selbstorganisation darstellen. Die Sekundärstruktur ist die räumliche Anordnung der Peptidhauptkette und beschreibt deren geordnete Bereiche, zum Beispiel helikale, nichthelikale sowie Faltblattstrukturen. Die Definition der Sekundärstruktur erfasst jedoch nicht die geordneten Seitenketten der Aminosäuren und Wechselwirkungen mit anderen Segmenten. Daneben können Peptide auch ungeordnet als statistisches Knäuel (random coil) vorliegen.

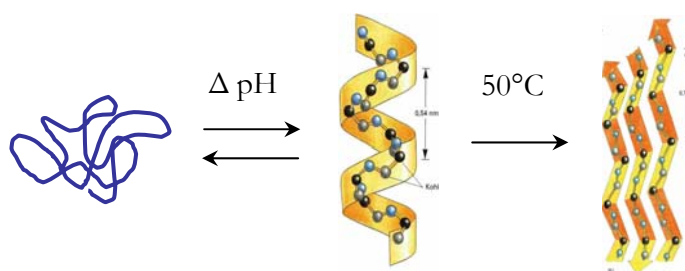


Abbildung 1-14: Umwandlung der Konformationen von Peptiden durch Variation des pH-Wertes und der Temperatur am Beispiel von Poly(L-lysin).

Diese Konformationen können durch Variation des pH-Wertes oder der Temperatur ineinander umgewandelt werden (Abbildung 1-14), wobei die Tendenz der α -Helixbildung wesentlich von der Zusammensetzung der Aminosäuren abhängt.^{198,199} Für Homopolyaminosäuren (Homopeptide) ist dieses Verhalten bekannt und vielfach untersucht.^{198,199} So zählt beispielsweise Lysin zur Gruppe der indifferenten Aminosäuren, was bei Poly(L-lysin) in neutralen Lösungen lediglich zur Ausbildung von Zufallsstrukturen führt. Erst unter der Voraussetzung ungeladener Seitenketten tritt ab einem pH-Wert von 11 spontan die Bildung einer Helix auf.¹⁵⁷ Es besteht somit ein direkter Zusammenhang zwischen den elektrostatischen Wechselwirkungen entlang der Polyelektrolytkette und der Konformation dieses ionischen Homopeptides.³⁶ Die bestimmenden Parameter hierfür sind neben dem pH-Wert, die Ionenstärke in Lösung und die Polyelektrolytkonzentration.³⁷ Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt hingegen die Ausbildung einer β -Faltblattstruktur.

Eingebunden als Seitenketten in Polyelektrolytkammpolymere sind ionische Homopeptide interessante Bausteine, da sie einerseits in der Lage sind, pH-induzierte Änderungen der Konformationen im Polymer hervorzurufen⁹, andererseits aber auch Änderungen bei der Ausbildung supramolekularer Strukturen bewirken könnten. Dieser Zusammenhang ist insbesondere im Bereich der Materialwissenschaften interessant, um mit Hilfe von ionischen Homopeptiden definierte Modifikationen von Materialeigenschaften durch Veränderungen der Anordnung/Morphologie der Moleküle zu erreichen sowie einen Bezug zu biologischen Systemen herzustellen.

Allerdings wird in Copolymeren die Ausbildung von Sekundärstrukturen durch Modifikation mit anderen Polymerketten beeinflusst.^{103,104} Am Beispiel von Dendrimer-(L-lysin)-Konjugaten konnte diesbezüglich gezeigt werden, dass eine bestimmte Peptidmindestkettenlänge notwendig ist, um pH-induzierte Konformationsänderungen von Homopeptiden hervorzurufen.¹⁷¹ Ursache hierfür ist eine Fixierung der an das Copolymer gebundenen Peptidsegmente, welche - im Gegensatz zum Rest der Kette - in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind.

1.3.4 Eigenschaften von amphiphilen Kammpolymeren in Lösung

Aufgrund ihrer einzigartigen Architektur unterscheiden sich die Eigenschaften von Kammpolymeren maßgeblich von denen ihrer linearen Analoga, sowohl in verdünnten als auch in konzentrierten Lösungen.⁶⁵ Im Vergleich zu linearen Polymeren mit ähnlichen Molekulargewichten sind sie kompakter und daher auch kleiner. Zudem erhöht sich die Dichte an Endgruppen wesentlich, da jeder Kamm eine Endgruppe trägt.

Eine Besonderheit von zylindrischen, amphiphilen Kammpolymeren, wie beispielsweise den dendronisierten, amphiphil substituierten PPPs von Schlüter *et. al.* (Abbildung 1-15), ist ihre Fähigkeit zur intramolekularen Phasenseparation. Bei einer Segregation hydrophiler und hydrophober Bereiche innerhalb eines Polymermoleküls wird zwischen den beiden Strukturtypen „unimolekulare Mizelle“ (A) und „Janus-Typ“ (B) unterschieden (Abbildung 1-16).¹⁰⁵

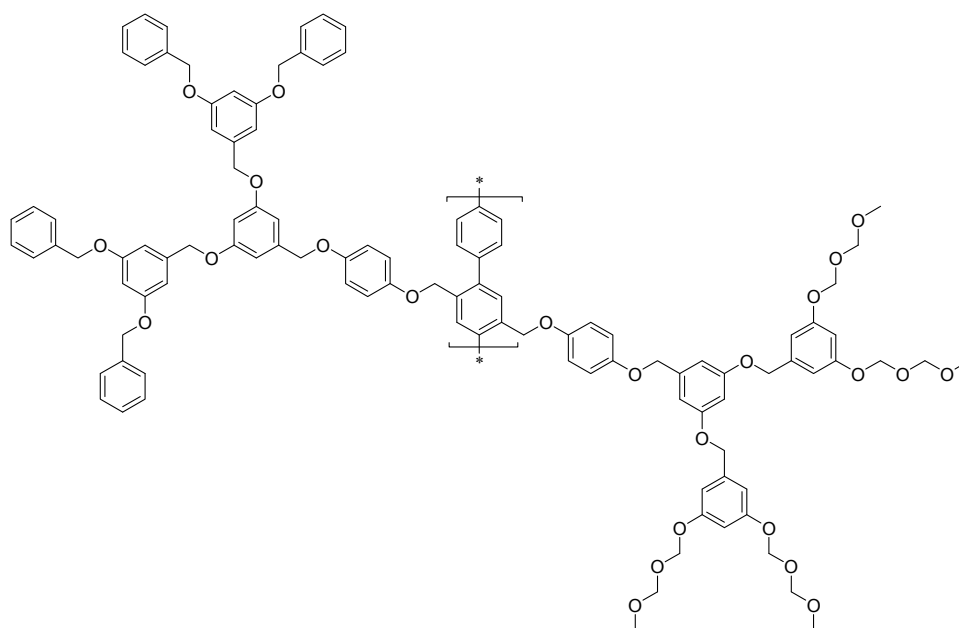


Abbildung 1-15: Amphiphile, dendronisierte Kammpolymere mit einem steifen, π -konjugierten PPP-Rückgrat.

Im ersten Fall, der unimolekularen Mizelle (A), kann es infolge der Amphiphilie zwischen Haupt- und Seitenketten zur Ausbildung einer unimolekularen Mizelle kommen. Beispiele für unimolekulare Mizellen sind amphiphile Kammpolymere aus Polystyrol-*graft*-Poly(2-vinylpyridin)¹⁰⁶ oder Poly(methylmethacrylat)-*graft*-Polystyrol.^{107,108} Die wurmartige Struktur dieser Mizellen wird durch die kovalente Verknüpfung der Seitenketten an das Rückgrat hervorgerufen und ist im Gegensatz zu konventionellen, dynamischen Mizellen unabhängig vom Lösungsmittel und der Polymerkonzentration. Allerdings können die Seitenketten auf etwaige Änderungen der chemischen Umgebung, wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert und Lösungsmittel, reagieren. Im zweiten Modell (B) führen die Inkompatibilität von alternierend hydrophoben/hydrophilen Seitengruppen und die daraus hervorgehende Amphiphilie zu einer Phasenseparation entlang der Hauptachse in zwei Hälften. Dies wurde beispielsweise von Schlüter *et. al.* am bereits genannten Beispiel dendronisierter, amphiphiler Poly(*p*-phenylene) (Abbildung 1-15) gezeigt.¹⁰⁹ In der Natur treten ähnliche Struktur motive bei einigen Ionenkanal-Membranmodellen auf.^{110,111}



Abbildung 1-16: Intramolekulare Phasenseparation. A: Unimolekulare Mizelle; B: Janus-Typ.

1.4 Zielsetzung und Motivation

Die vorgestellten Entwicklungen auf dem Gebiet konjugierter Polyelektrolyte und amphiphiler Kammpolymere hinsichtlich ihrer optischen und konformativen Eigenschaften sowie Selbstorganisation führen zu einer Vereinigung dieser beiden Polymerarchitekturen in Form von amphiphilen Polyelektrolytkammpolymeren mit einem konjugierten, steifen Rückgrat (Abbildung 1-17). Die Verbindung der Strukturen von konjugierten Polyelektrolyten und amphiphilen Kammpolymeren bietet daher die Möglichkeit neue Molekülarchitekturen zu entwickeln, welche steife, hydrophobe Polymere in der Hauptkette und flexible, ionische und somit auch hydrophile Seitenketten beinhalten. In Anlehnung an den Polyelektrolytcharakter konjugierter Polyelektrolyte sollen diese flexiblen Seitenketten aus Polyelektrolyten bestehen.

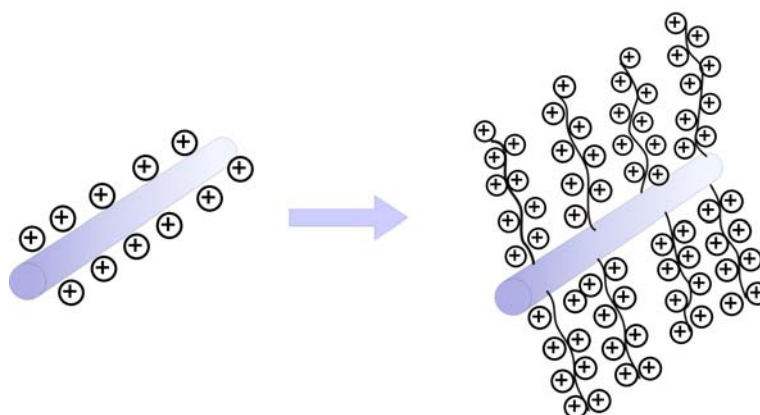


Abbildung 1-17: Erweiterung des Konzepts der konjugierten Polyelektrolyte auf Polyelektrolytkammpolymere.

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 1.3.2.2 vorgestellten Polyelektrolytkammpolymere könnten derartige Seitenketten innerhalb des in Abbildung 1-17 veranschaulichten

Kammpolymers selektiv auf äußere Faktoren reagieren. Aufgrund ihrer besonderen konformativen Eigenschaften sollen vorzugsweise die in Kapitel 1.3.3 genannten ionischen Homopeptide eingesetzt werden. Die Eigenschaften dieser hydrophilen, konformativ schaltbaren Homopeptidseitenketten und die eines π -konjugierten, steifen Polymers sollen in Form von Polyelektrolytkammpolymeren vereint werden (Abbildung 1-17 und Abbildung 1-18). Folglich könnten sich derartige Systeme durch die unterschiedlichen konformativen Besonderheiten der jeweiligen Komponenten innerhalb eines Polymermoleküls auszeichnen.

Aus der Molekülarchitektur der in Abbildung 1-17 schematisch dargestellten konjugierten Polyelektrolytkammpolymere würden sich zudem amphiphile, zylindrische Polymere ergeben, in denen die steife, konjugierte Hauptkette einen hydrophoben Charakter aufweist, während die flexiblen Seitenketten hydrophil sind. Die amphiphilen Eigenschaften dieser Polyelektrolytkammpolymere könnten zur Ausbildung von supramolekularen Überstrukturen führen. Sie würden folglich Molekülarchitekturen darstellen, mit denen die Selbstanordnungsprozesse biologischer Systeme, wie z.B. die zylindrische Gestalt des Tabak-Mosaikvirus, nachgebildet werden können. Die molekulare Architektur mit alternierenden hydrophoben und hydrophilen Seitenketten könnte zudem eine Segregation dieser Ketten mit unterschiedlichen Polaritäten entlang der Hauptkette hervorrufen, ähnlich einer Polaritätsverteilung in Ionenkanal-Membranproteinen.

Im Hinblick auf eine Beeinflussung von möglichen Selbstanordnungsprozessen der Polyelektrolytkammpolymere wären die in Abschnitt 1.3.3 genannten schaltbaren konformativen Eigenschaften der Homopeptidseitenketten von Interesse. Ein solcher, durch äußere Faktoren induzierter Wechsel der Konformation der Seitenketten wäre im Zusammenhang mit den amphiphilen Eigenschaften der Verbindungen in Abbildung 1-8 zur gezielten Steuerung von physikochemischen Eigenschaften interessant, beispielsweise durch unterschiedliche Tendenzen zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophoben Wechselwirkungen.

Um in die eben beschriebenen Bereiche, der Nachbildung von Selbstanordnungsprozessen in natürlichen Systemen sowie der gezielten Steuerung von physikochemischen Charakteristika vorzudringen, besteht die Zielstellung dieser Dissertation in der Synthese und Charakterisierung amphiphiler Polyelektrolytkammpolymere, als neuartige Polymer-

architekturen mit einem steifen Rückgrat und ionischen Homopeptiden als Polyelektrolytseitenketten. Diese Themenstellung soll daher die folgenden zentralen Punkte umfassen:

- Synthese neuartiger, amphiphiler Kammpolymere mit einem π -konjugierten Rückgrat und ionischen Homopeptiden als Polyelektrolytseitenketten (siehe Abbildung 1-18), wobei für letztgenannte die Konformation in Abhängigkeit vom pH-Wert gezielt verändert werden soll;
- Überprüfung des synthetischen Konzeptes durch Untersuchungen der konformativen Eigenschaften der konjugierten Hauptkette und der Poly(*L*-lysin)seitenketten;
- Untersuchungen zum Einfluss konformativer Veränderungen sowie der Amphiphilie im System hinsichtlich der sich daraus ableitenden physikochemischen Eigenschaften, wie den optischen Charakteristika, sowie der Anordnung in Lösung, auf Oberflächen oder in der festen Phase.

Zur Realisierung dieser Polymerarchitekturen soll Poly(2,7-carbazol) als konjugiertes, steifes Rückgrat und Poly(*L*-lysin) als flexible Polyelektrolytseitenkette eingesetzt werden. Die entsprechenden Zielstrukturen dieser Systeme sind in Abbildung 1-18 aufgezeigt. Die Zielsetzung umfasst hierbei sowohl die Darstellung von Homopolymeren (I) als auch von streng alternierenden Copolymeren (II). Im Fall der Copolymere wird zudem eine Variation des hydrophil/hydrophob-Verhältnisses und somit der amphiphilen Eigenschaften im Kammpolymer angestrebt. Dies soll durch die Substitution mit verzweigten Alkylketten oder verschiedenen Seitenketten R erreicht werden. Die Ketten sollen hierbei unterschiedliche Polaritäten und Längen aufweisen. Als Beispiele seien an dieser Stelle Polyethylenglykol und Tetraethylenglykol genannt.

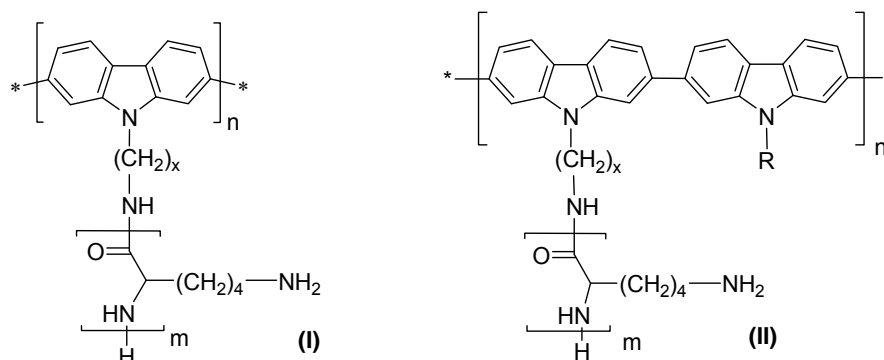


Abbildung 1-18: Schematische Abbildung der Zielstrukturen der Kammpolymere.

Als synthetischer Baustein für die steife, konjugierte Hauptkette soll Poly(2,7-carbazol) eingesetzt werden, da dessen Struktur und Reaktivität deutliche Vorteile gegenüber Phenyl- bzw. Fluoren-basierenden Komponenten²⁰ aufweist. Infolge der einfachen Monofunktionalisierung am Stickstoff des Carbazols wird erwartet, dass Fehlstellen aufgrund gleichzeitig auftretender Mono- und Difunktionalisierung sowie Wechselwirkungen mehrerer Substituenten innerhalb eines Monomermoleküls ausgeschlossen werden können. Die vollständige Aromatizität des Carbazols stellt einen weiteren Vorzug dar, da hierdurch eine oxidative Umsetzung in der 9-Position, ähnlich der Oxidation des Fluorens zum Fluorenon, nicht möglich ist.^{112,113} Daher sollen Defektstrukturen als Folge chemischer Instabilität ausgeschlossen werden²⁰, was für eine spezifische Zuordnung von optischen Effekten dieser Systeme von Bedeutung ist. Zudem wird durch die Verbrückung der Benzolringe im Carbazol die freie Drehbarkeit zwischen Phenyleinheiten in der Hauptkette reduziert, woraus eine Versteifung im Polymer folgt. Carbazole bilden somit eine ideale Grundlage für die Synthese strukturell einheitlicher Kammpolymere.²¹ Die besonderen optischen Eigenschaften von Poly(2,7-carbazol) sollen genutzt werden, um Information zur Molekülarchitektur sowie zur Anordnung der Polymere zu gewinnen.

Als Baustein für die Seitenketten sollen schwache Polyelektrolyte ausgewählt werden, deren Konformationen sensitiv auf Veränderungen des pH-Wertes sowie der Ionenstärke in Lösung reagieren. Aufgrund ihrer Beschaffenheit liegt das Augenmerk auf den Homopeptiden ionischer Aminosäuren, wie beispielsweise Lysin oder Glutaminsäure (Abbildung 1-19), da sie die konformativen Eigenschaften von Polyelektrolyten mit denen von Peptiden vereinen.

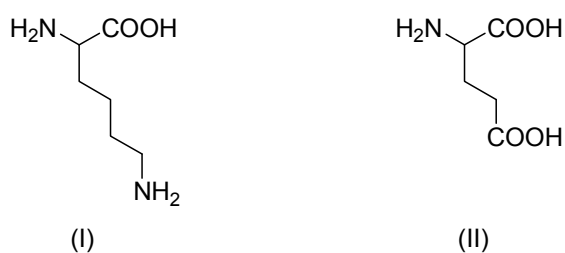


Abbildung 1-19: Strukturformeln von Lysin (I) und Glutaminsäure (II).

Im Gegensatz zu Poly(*L*-glutaminsäure) ist die Konformation von Homopeptiden des Poly(*L*-lysin) sehr stark pH-abhängig. Sie können daher je nach pH-Wert definierte Sekundärstrukturen oder ungeordnete Strukturen aufweisen. Die Poly(*L*-lysin)seitenkette des

Polyelektrolytkammpolymers könnte demnach unter der Variation äußerer Faktoren gezielt ihre Konformation ändern. Dies stellt eine interessante Eigenschaft bezüglich der supramolekularen Anordnung der Zielstrukturen sowohl in Lösung als auch an Grenzflächen und in der festen Phase dar. Als weiterer Aspekt begünstigt der synthetische Zugang von Poly(*L*-lysin), mit einer sehr geringen Molekulargewichtsverteilung bis hin zur Monodispersität, diese Wahl.

Im Anschluss an die Synthese der in Abbildung 1-18 gezeigten Polyelektrolytkammpolymere sollen die konformativen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, also die des konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrates sowie der flexiblen Poly(*L*-lysin)seitenketten untersucht werden. Dabei ergibt sich aus der Verknüpfung dieser beiden Bausteine die Fragestellung, inwieweit im Kammpolymer unterschiedliche konformativen Eigenschaften bei Haupt- und Seitenketten auftreten. Zur Beantwortung der genannten Aufgabenstellung sollen zunächst Studien zu den spezifischen Konformationen der einzelnen Komponenten vorgenommen werden. Bezogen auf die Poly(*L*-lysin)seitenketten soll hierzu geklärt werden, inwieweit diese zur Ausbildung von definierten Sekundärstrukturen in der Lage sind. Wie in Kapitel 1.3.3 am Beispiel der Dendrimer-(*L*-lysin)-Konjugate erläutert, ist die Möglichkeit der reversiblen Ausbildung von Sekundärstrukturen bei einer Fixierung der Homopeptidketten innerhalb von Copolymeren gestört. Aus diesem Grund sollen weitere Untersuchungen den Nachweis einer pH-induzierten Veränderung der Konformation der Poly(*L*-lysin)seitenketten im Kammpolymer einbeziehen. Die konformativen Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)hauptkette sollen mit Hilfe ihrer charakteristischen optischen Eigenschaften erörtert werden. Im weiteren Verlauf soll der Einfluss möglicher konformativer Veränderungen auf die Eigenschaften der Polyelektrolytkammpolymere, wie beispielsweise ihre optischen Charakteristika, ihre Lösungseigenschaften, ihr Aggregationsverhalten, der Ausbildung spezifischer Überstrukturen in Lösung bzw. charakteristischer Morphologien auf Oberflächen untersucht werden.

Eine weitere Zielsetzung ist die Untersuchung zum Einfluss der Amphiphilie auf die Gesamtstruktur der Polyelektrolytkammpolymere in Abbildung 1-18. Dieser Punkt soll anhand des Aggregationsverhaltens sowie der Anordnung der amphiphilen Polyelektrolytkammpolymere in Lösung, an Grenzflächen und in der festen Phase diskutiert werden.

2 Monomersynthese

2.1 Einleitung

Die Substanzklasse der Carbazole hat sowohl in der Forschung als auch in der Industrie aufgrund ihrer Verwendung in elektronischen Bauteilen^{20,114}, des Vorkommens in Naturstoffen, wie zum Beispiel Alkaloiden^{115,116}, sowie der damit verbundenen Entwicklung von neuen pharmazeutischen Wirkstoffen^{117,118} zunehmend an Bedeutung erlangt. Im Hinblick auf die Literatur spiegelt sich dies in einer steigenden Anzahl an veröffentlichten Synthesemethoden^{119,120} wieder. Durch ihre besonderen optischen und ladungsleitenden Eigenschaften sowie ihre hohe thermische Stabilität sind Carbazole wichtige Funktionsbausteine für synthetische Materialien.¹¹⁹ Von besonderem Interesse ist hierbei die Möglichkeit, die Eigenschaften der Carbazole mittels chemischer Funktionalisierung des Carbazolkerns auf einfachem Wege zu verändern und diese Derivate in komplexe Strukturen zu integrieren. Diese Derivatisierung ermöglicht die Synthese neuartiger Kammpolymere mit besonderen optischen und vor allem konformativen Eigenschaften, welche selektiv auf Veränderungen ihrer chemischen Umgebung reagieren.

2.2 Grundlagen der Carbazolchemie

Der Grundkörper des Carbazols besteht aus einer Biphenyleinheit, welche über einen Stickstoff verbrückt ist. Er ist somit isoelektrisch zu Fluoren (Abbildung 2-1). Dennoch stellt Carbazol aufgrund des Stickstoffs in der 9-Position ein vollständig aromatisches System dar. Aus dieser Aromatizität leitet sich im Vergleich zu Fluoren eine höhere thermische und photochemische Stabilität ab.

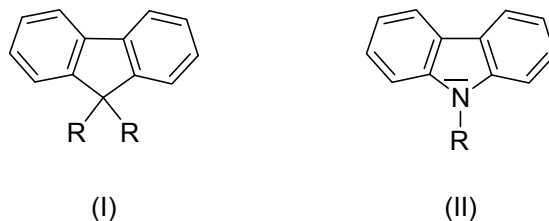


Abbildung 2-1: Strukturformeln von Fluoren (I) und Carbazol (II).

Infolge des Stickstoffatoms in der 9-Position weist Carbazol gegenüber dem Fluoren einen elektronenreichen Charakter auf. Dementsprechend ist eine Derivatisierung mit einer Vielzahl an Elektrophilen möglich, wobei sich jedoch für die einzelnen Ringpositionen unterschiedliche Reaktivitäten ergeben.

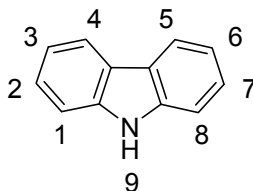


Abbildung 2-2: Strukturformel und Nummerierung von Carbazol.

Dabei zeigen die 3,6-Positionen die größte Reaktivität, während diese in den *ortho*-Positionen weitaus geringer ist. Aus diesem Grund werden bei einer elektrophilen, aromatischen Substitution zunächst die 3- und 6- Position und unter wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen die 1- und 8-Stellungen substituiert.¹²¹ Aus der Reaktivität am Carbazolgrundkörper ergibt sich, dass für eine Substitution in der 1-, 2-, 4-, 5-, 7- oder 8-Ringposition andere Synthesemethoden herangezogen werden müssen. Eine Funktionalisierung der 9-Position ist auf relativ einfachem Wege durch nukleophile Substitution mit Alkylbromiden oder Alkyljodiden möglich.

2.3 Möglichkeiten der Polymerisation von Polycarbazolen

Die synthetisch am einfachsten zugänglichen Polymere mit Carbazoleinheiten in der Hauptkette sind die 3,6-verknüpften Polycarbazole.²⁰ Die Einführung polymerisierbarer Gruppen in der 3,6-Position verläuft aufgrund der elektrophilen, aromatischen Substitution unproblematisch. Die Darstellung der Polymere erfolgt durch die reduktive Polymerisation von 3,5-Dihalocarbazolen mittels Grignard-Reaktionen, elektrochemischen Umsetzungen sowie Palladium- oder Nickel-katalysierten Verknüpfungsreaktionen (Abbildung 2-3).²⁰

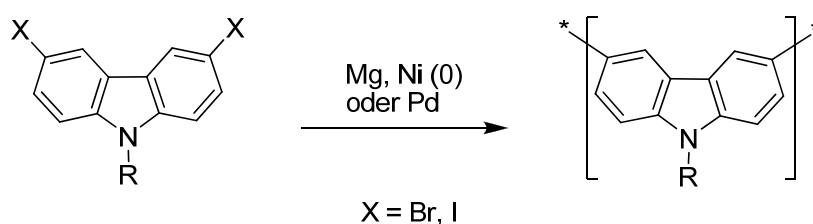


Abbildung 2-3: Polymerisation von Poly(3,6-carbazol).

Allerdings weisen die entsprechenden Poly(3,6-carbazole) aufgrund ihrer *meta*-Verknüpfung eine sehr geringe effektive Konjugationslänge auf und zählen deshalb nicht zur Klasse der Poly(*p*-phenylene) (Abbildung 2-4). Sie besitzen daher nicht die erforderliche Steifigkeit, welche eine Grundvoraussetzung für die Synthese neuartiger Kammpolymere mit einem steifen Rückgrat ist. Aus diesem Grund werden als Grundbausteine für diese Kammpolymere 2,7-verknüpfte Polycarbazole eingesetzt. Infolge ihrer Verknüpfung in der 2,7-Position gehören diese Polymere zur Gruppe der Poly(*p*-phenylene).

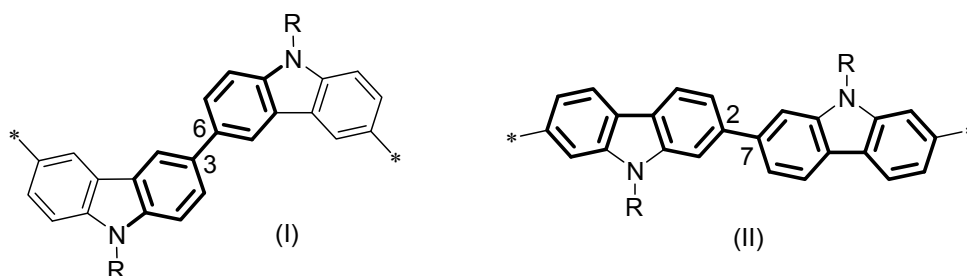


Abbildung 2-4: Unterschiedliche Konjugationslängen in (I) 3,6-verknüpften und (II) 2,7-verknüpften Polycarbazolen.

Die Darstellung von Poly(2,7-carbazol) gestaltet sich jedoch schwieriger als die der 3,6-basierenden Materialien. Aufgrund der Reaktivität am Carbazolgrundkörper können die 2- und 7-Positionen des Carbazols nicht mittels elektrophiler, aromatischer Substitution funktionalisiert werden. Wie in Abbildung 2-5 gezeigt, führte die Synthese des entsprechenden 2,7-substituierten Carbazols über die reduktive Cyclisierung von 2-Nitrobiphenylderivaten in Gegenwart von Organophosphorverbindungen, wie Triethylphosphit, nach Cadogan.^{119,122} Neuere Synthesen zeigten, dass durch den Einsatz von Triphenylphosphin anstelle von Triethylphosphit sowohl die Ausbeuten an 2,7-Dibromcarbazol erhöht als auch die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes 9-Ethyl-2,7-dibromcarbazol verhindert werden konnten.¹¹⁹ Auf diese Weise besteht ein relativ einfacher synthetischer Zugang zu 2,7-Dibromcarbazol, welches eine attraktive Ausgangssubstanz für eine große Anzahl von Carbazolderivaten darstellt.^{123,124}

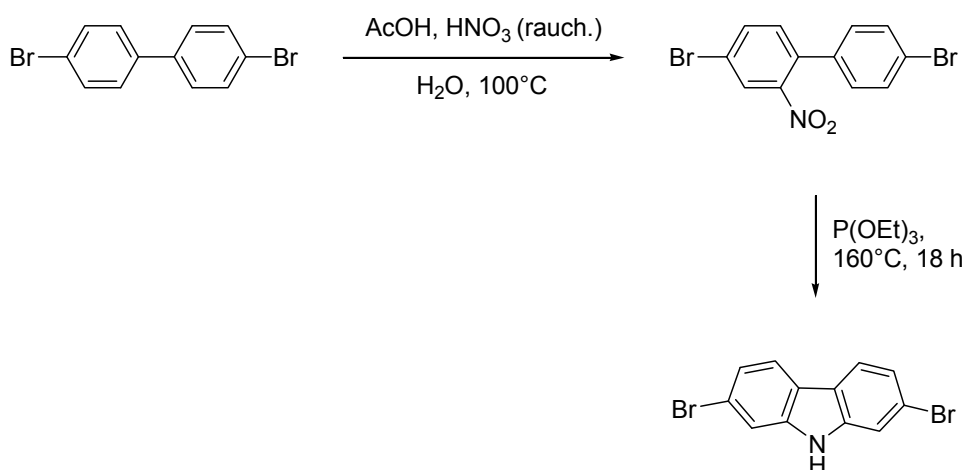


Abbildung 2-5: Reduktive Cyclisierungsreaktion von 2-Nitrobiphenylderivaten nach Cadogan.¹²⁴

Die Polymerisation von 2,7-Polycarbazolen erfolgt analog anderer π -konjugierter Polymere über Aryl-Aryl-Kupplungen.¹¹⁴ Hierbei haben sich die Yamamoto- und die Suzuki-Polymerisation etabliert.^{20,125,126} Die Yamamoto-Reaktion wird zum Aufbau von Homopolymeren und statistischen Copolymeren genutzt und beschreibt die Ni-katalysierte Kondensation von zwei halogenierten Aromaten.¹²⁷ Die Synthese von streng alternierenden AB-Copolymeren findet mittels der Suzuki-Kupplung statt.¹²⁵ Diese Polymerisation verläuft über die Aryl-Aryl-Kupplung eines Arylbromides und einem Arylboronat durch Pd-Katalyse.¹²⁸

Unsubstituierte Polycarbazole sind sehr schlecht löslich.^{21,129} Um eine entsprechende Löslichkeit zu erzielen, ist die Substitution der 9-Position mit sterisch anspruchsvollen Substituenten unabdingbar.^{130,131} Zudem sind durch die einfache Substitution am Stickstoff des Carbazols eine Vielzahl an funktionellen Gruppen am Carbazol zugänglich, welche im späteren Verlauf als Ankerpunkte für die Seitenketten von Kammpolymeren benutzt werden können.¹²⁴

2.4 Synthesestrategie zur Darstellung von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymeren

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften von Polycarbazolen und deren Möglichkeiten zur Polymerisation kam der Synthesestrategie von Kammpolymeren mit einem steifen, π -konjugierten Rückgrat und flexiblen Polyelektrolytseitenketten eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund soll die Darstellung definierter Kammpolymere durch die Polymerisation der konjugierten Hauptkette nach dem Makromonomeransatz^{78,79} erfolgen, bei dem die polymerisierbaren Polycarbazoleinheiten bereits die späteren Seitenketten tragen. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass die eingesetzten Makromonomere vor der Polymerisation charakterisiert und auftretende Effekte bei späteren Strukturuntersuchungen exakt zugeordnet werden können. Weiterhin stellt dieser Syntheseansatz sicher, dass im Gegensatz zu den „grafting“ Methoden jede Wiederholungseinheit eine Seitenkette trägt. Aufgrund der Anwendung sterisch anspruchsvoller Makromonomere soll zudem eine löslichkeitsfördernde Wirkung in Bezug auf die Polymere erzielt werden.

Ferner wird für die Synthese der Polyelektrolytkammpolymere der Precursor-Ansatz¹⁸ zum Tragen kommen. Auf diesem Weg sollen mögliche Nebenreaktionen der primären Aminogruppen des Poly(*L*-lysins) mit der Katalysatorspezies während der Polymerisation des Rückgrates ausgeschlossen werden. Zudem können durch diese Strategie die ungeladenen Precursorpolymere mittels GPC und NMR-Spektroskopie ohne die sonst mit Polyelektrolyten verbundenen Schwierigkeiten, wie Aggregation, Hygroskopie und Einfluss der Gegenionen, charakterisiert werden.

2.5 Darstellung der Grundbausteine

2.5.1 Funktionalisierung in der 9-Position

Zur Realisierung der Synthesestrategie nach dem Makromonomeransatz sollen zunächst die hierfür benötigten Grundbausteine synthetisiert werden. Für die Synthese von Makromonomeren sowie für Pfropfreaktionen am Polymerrückgrat ist es notwendig, Ankergruppen am Carbazol einzuführen. Eine Funktionalisierung in der 9-Position ist, wie bereits erwähnt, durch nukleophile Substitution möglich. Im Folgenden soll anhand von konkreten Beispielen die Einführung dieser Ankergruppen gezeigt werden.

2.5.1.1 Synthese eines aminofunktionalisierten Carbazols

Für die Darstellung von Makromonomeren mit Poly(*L*-lysin)- (PLL-)ketten stellt ein Aminofunktionalisiertes 2,7-Dibromcarbazol eine wertvolle Ausgangskomponente dar. Die primäre Aminofunktion soll dabei als Ankerpunkt für die hydrophilen PLL-Seitenketten dienen, welche zum einen mittels ringöffnender *N*-Carboxyanhydridpolymerisation aufgebaut und zum anderen über eine Amidbindung durch einen Aktivester angeknüpft werden sollen. Allerdings war es notwendig, funktionelle Gruppen während der nukleophilen Substitution mit einer Schutzgruppe zu schützen, um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen. Beispielsweise stellt die Aminogruppe selbst ebenfalls ein Nukleophil dar und ist daher in der Lage, das Alkylbromid zu substituieren. Aufgrund ihrer Basenstabilität wurde an dieser Stelle die Phthalimid-Schutzgruppe eingesetzt. Für die Einführung eines primären Amins am Carbazol wurde zunächst 2,7-Dibromcarbazol mit Bromalkylphthalimid in einer nukleophilen Substitution umgesetzt (50% Ausbeute, Abbildung 2-6). Die Alkylierung mittels Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat als Base lief dabei in zwei Schritten ab. Zunächst erfolgte unter Einsatz der Base die Bildung des Carbazolanions, welches im weiteren Verlauf das Bromid im Alkylbromid nukleophil substituierte. Zur Aufreinigung des phthalimidopropylsubstituierten Carbazols **2** genügte eine Umkristallisation aus Ethanol und ersetzte damit die bisher genutzte, zeitaufwendige säulenchromatographische Reinigung.¹²³

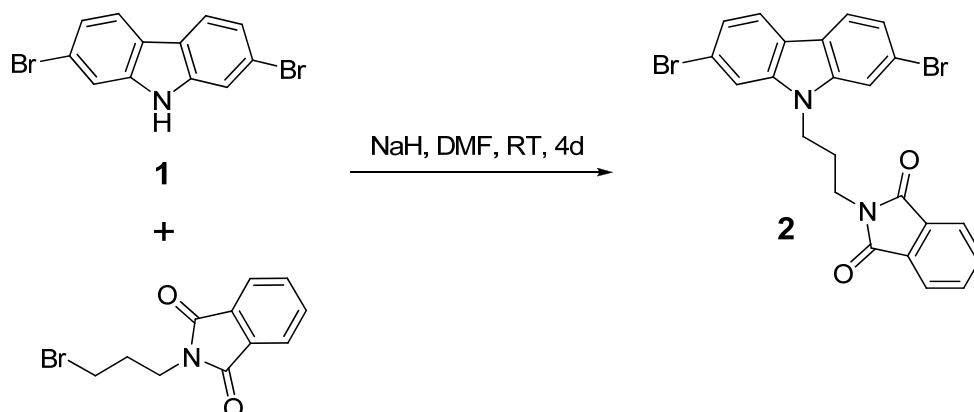


Abbildung 2-6: Substitution von 2,7-Dibromcarbazol durch Alkylierung am Stickstoffatom in der 9-Position.

Durch die Umsetzung der Verbindung **2** mit Hydrazin-Monohydrat^{132,133} gelang die erfolgreiche Abspaltung der Phthalimid-Schutzgruppe und ergab in sehr guten Ausbeuten (97%) das Monomer 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-9*H*-carbazol (**3**) (Abbildung 2-7). Die Abtrennung des schwerlöslichen Nebenproduktes Phthalhydrazid wurde durch Aufnehmen des eingengteten Reaktionsgemisches mit Dichlormethan und anschließender Filtration erreicht. Das Monomer **3** stellt insbesondere für die Synthese der Makromonomere **23** sowie **28** – **31** eine zentrale Ausgangsverbindung dar.

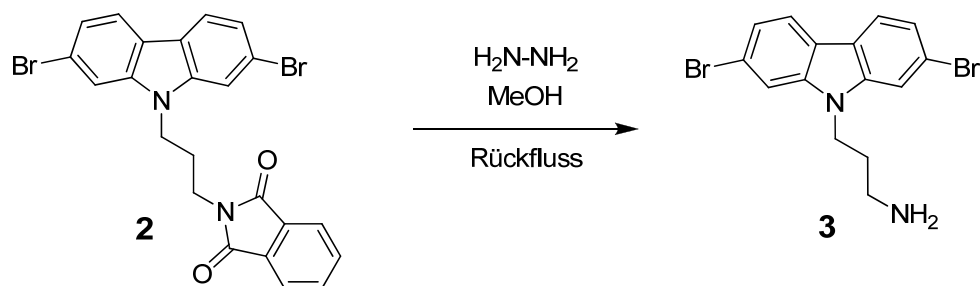


Abbildung 2-7: Darstellung der Verbindung **3** durch Hydrazinolyse.

2.5.1.2 Darstellung eines alkinfunktionalisierten Carbazols

Für die Synthese von alternierend aufgebauten Kammpolymeren mittels Suzuki-Polymerisation war es notwendig, einen weiteren Baustein zu synthetisieren, welcher ein selektives Pfropfen am Carbazolrückgrat ermöglichte. Diese Option bot die 1,3-dipolare Cycloaddition (auch „Click“-Reaktion) nach Huisgens und Sharpless.^{134,135,136} Sie ist aufgrund ihrer Selektivität, quantitativer Umsätze, hoher Reaktionsgeschwindigkeiten sowie einer großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sehr gut für polymeranaloge Umsetzungen geeignet.¹³⁷ Als Synthesebaustein sollte das alkylsubstituierte Carbazol **6** dienen, welches durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit einer Azid-terminierten Seitenkette ein selektives „grafting-onto“ der Seitenkette gewährleistet.

Das endständige Alkin musste aufgrund seiner C,H-Acidität bis zur entsprechenden Pfropfreaktion durch eine Schutzgruppe geschützt werden. Im Gegensatz zu einer Trimethylsilylschutzgruppe (TMS) stellte die Triisopropylsilylgruppe- (TIPS)-Schutzgruppe eine ausreichende Stabilität gegenüber den verwendeten Reaktionsbedingungen während der Polymerisation sicher.¹³⁸ Zudem ist die TIPS-Schutzgruppe sterisch wesentlich anspruchsvoller als die TMS-Gruppe. Es wurde daher erwartet, dass erstgenannte einen löslichkeitsfördernden Effekt auf das Carbazolderivat sowie im entsprechenden Polymer ausübt.¹³⁹

Die Gewinnung des alkylsubstituierten Carbazols **6** verlief in mehreren Stufen. Zuerst wurde das vorab in einer Finkelstein-Reaktion hergestellte (5-Iod-1-pentynyl)trimethylsilan^{140,141} in einer nukleophilen Substitution mit 2,7-Dibromcarbazol (**1**) in mäßigen Ausbeuten (39%) zur Verbindung **4** umgesetzt (Abbildung 2-8). Trotz der Variation verschiedener Reaktionsparameter gelang es nicht, die Ausbeute zu steigern. Hierfür wurde unter anderem die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 80°C erhöht, die Reaktionszeit von einem auf fünf Tage verlängert und die Stärke der eingesetzten Base durch Verwendung von Kaliumcarbonat oder Natriumhydrid sowie deren Mengen variiert. Trotz aller Bemühungen wurde in allen Versuchen nicht umgesetztes 2,7-Dibromcarbazol mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen. Als Folge der basischen Reaktionsbedingungen trat zudem während der Reaktion stets eine teilweise Abspaltung der TMS-Gruppe auf.

Der Austausch der TMS- gegen eine TIPS-Schutzgruppe erfolgte wie in Abbildung 5-8 gezeigt.¹⁴² Hierfür wurde die TMS-Gruppe unter Einwirkung von Kaliumhydroxid mit 97% Ausbeute entfernt. Für die Einführung der TIPS-Schutzgruppe wurde mittels der Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) das Alkin deprotoniert und anschließend mit Triisopropylsilylchlorid umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde das reine Monomer 2,7-Dibrom-*N*-(5-(triisopropylsilyl)-pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol (**6**) in guten Ausbeuten (69%) erhalten.

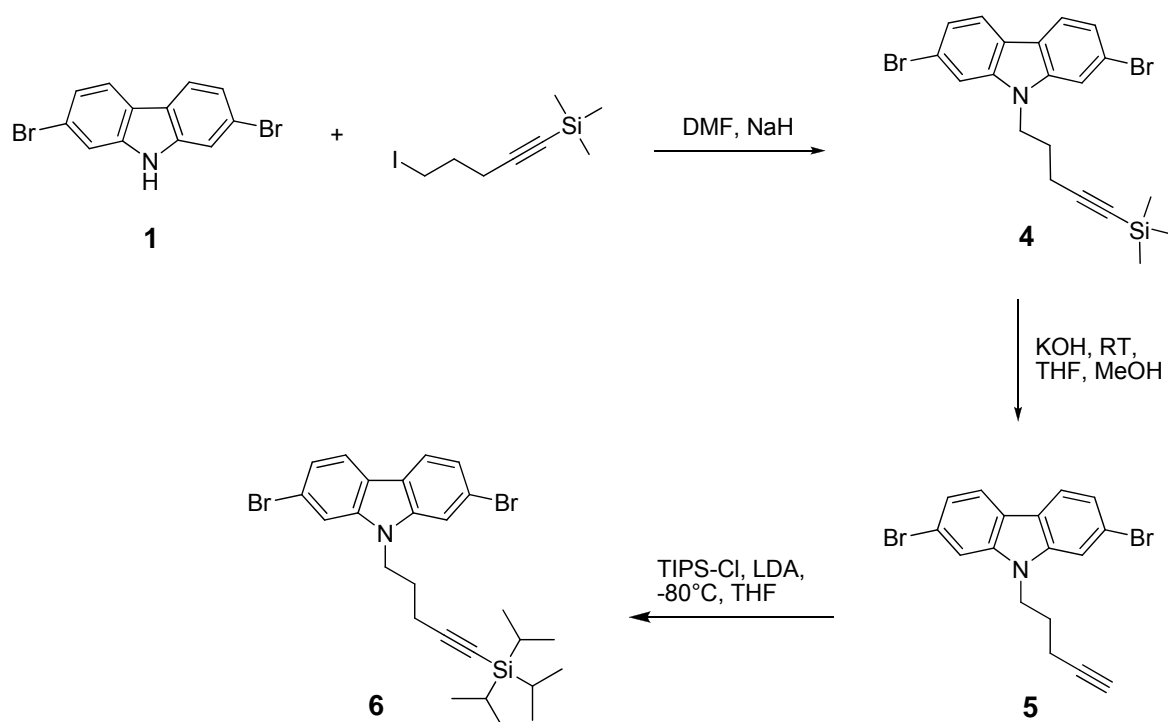


Abbildung 2-8: Umsetzung zum alkylsubstituierten Carbazolderivat **6**.

2.5.1.3 Einführung einer polymeren Seitenkette in der 9-Position

Um die Hydrophilie und Löslichkeit der Zielkamppolymere zu erhöhen sowie eine sterische Abschirmung der Poly(L-lysin)seitenketten im Kamppolymer voneinander zu erreichen, wurde die Synthese eines Polyethylenglykol- (PEG)-funktionalisierten Carbazols^{143,144} angestrebt. Hierfür wurde das Prinzip der Festphasensynthese genutzt (Abbildung 2-9). Dieses bot den Vorteil, überschüssige Reagenzien sowie Nebenprodukte nach der Synthese durch

einfaches Waschen mit einem Lösungsmittel entfernen zu können. Als Harz wurde der TentaGel Pap Harz® verwendet, in welchem PEG über eine Benzyletherbindung an den Polymerträger gebunden ist. Diese Benzyletherbindung konnte unter Einwirkung von 100% Trifluoressigsäure (TFA) bzw. Trifluoressigsäure/Thioanisol gespalten werden. Die Anwendung der Festphasensynthese lieferte das Zwischenprodukt **9** als farblosen Feststoff in guten Ausbeuten (85%).

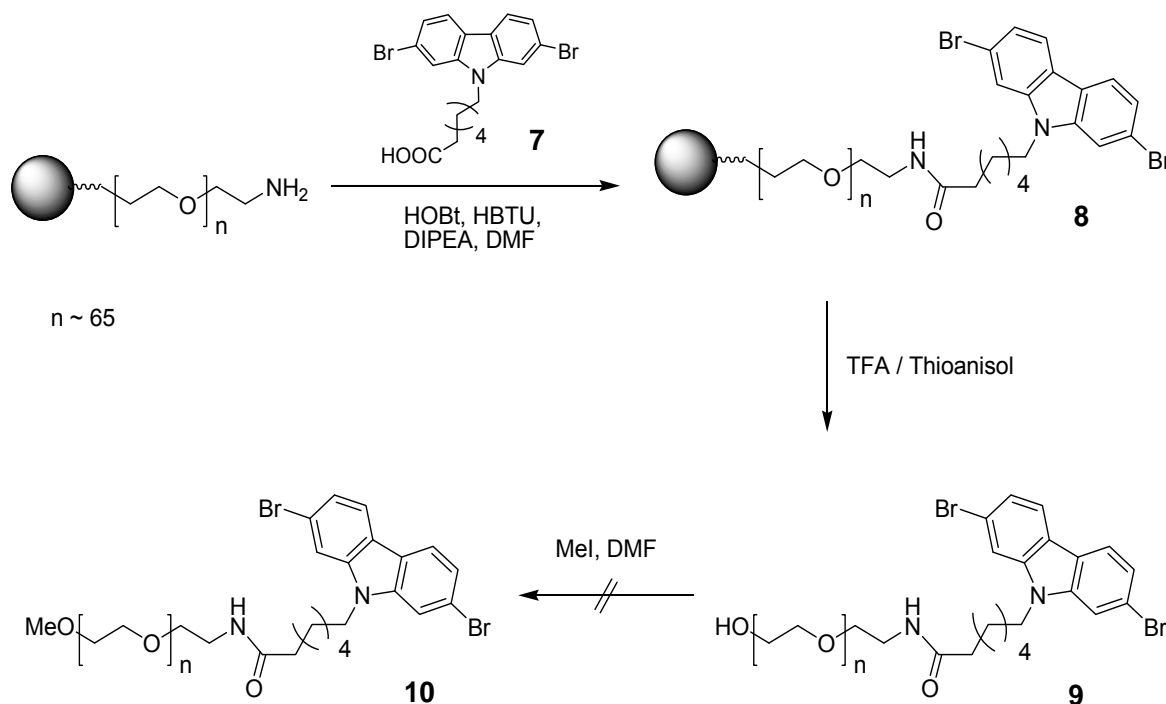


Abbildung 2-9: Synthese eines PEG-modifizierten 2,7-Dibromcarbazols **10** mittels Festphasensynthese an einem TentaGel PAP® Harz.

Um eventuelle Nebenreaktionen der endständigen Hydroxygruppe während der Polymerisation ausschließen zu können, bestand der abschließende Schritt in der Einführung einer Schutzgruppe. Dies sollte in Form eines Methylethers unter Einsatz von Methyljodid realisiert werden.¹⁴⁵ Allerdings gelang es nicht, die Verbindung **10** zu reinigen bzw. zu isolieren. Eine chromatographische Reinigung konnte aufgrund des polymeren Charakters der beiden Verbindungen **9** und **10** und des daraus resultierenden geringen Anteils an unterschiedlichen Endgruppen nicht durchgeführt werden. Das Ausfällen des Produktes in verschiedenen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Diethylether oder *n*-Hexan, verlief ebenso erfolglos, wie die Dialyse zum Entfernen niedermolekularer Reagenzien. Nach dem Ausfällen bzw. dem

Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde stets ein klebriger, gelblicher Rückstand erhalten, wodurch Einschlüsse der Verunreinigungen auftraten.

Um die nachträgliche Einführung einer Schutzgruppe zu umgehen, erfolgte die Umsetzung des aminofunktionalisierten Carbazols **11** mit einem Polyethylenglykol ($M \approx 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), welches sowohl eine terminale Carboxylfunktion als auch eine Methoxyendgruppe trägt. Wie in Abbildung 2-10 gezeigt, wurde die Umsetzung über eine Aktivester-vermittelte Kupplungsreaktion durchgeführt.

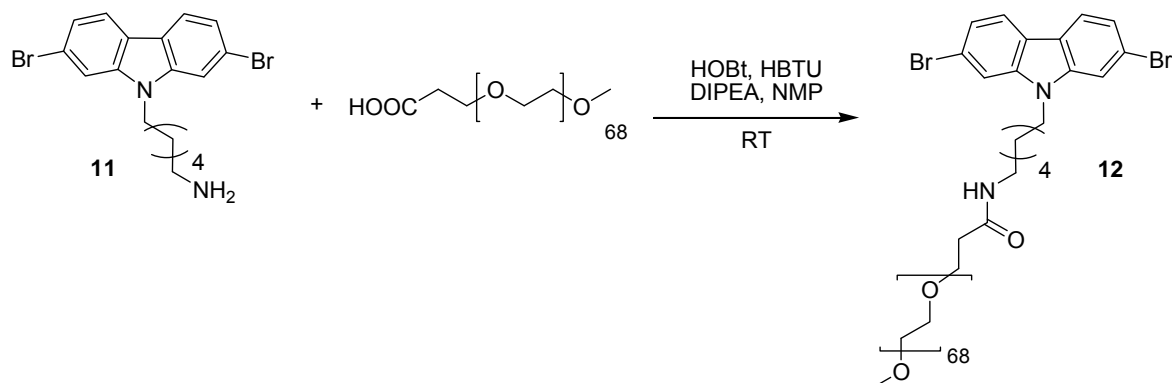


Abbildung 2-10: Aktivester-vermittelte Kupplungsreaktion zur Darstellung der Verbindung **12**.

Den Beweis für die erfolgreiche Kupplung lieferte das MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **12**, welches in der Abbildung 2-11 als Ausschnitt wiedergegeben ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Peaks betragen 44 Dalton und entsprechen somit der Molmasse einer Wiederholungseinheit von Polyethylenglykol. Weiterhin traten zwei parallel verlaufende Serien mit einem Abstand von 16 Dalton auf, welche die jeweiligen Natrium- und Kaliumaddukte der Verbindung **12** beschreiben.

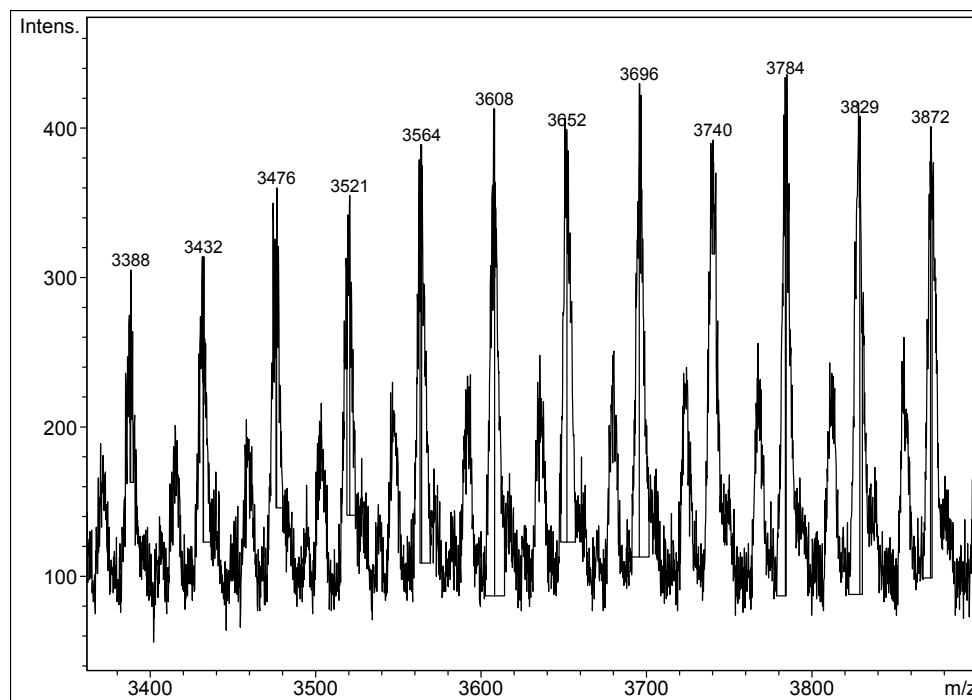


Abbildung 2-11: MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung 12 auf Dithranol, vergrößerter Ausschnitt.

Allerdings zeigten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verunreinigungen in Form der eingesetzten Kupplungsreagenzien. Analog zur Verbindung **10** gelang es jedoch nicht, die Zielverbindung zu isolieren. Zahlreiche Versuche das Polyethylenglykol-substituierte Carbazol **12** auszufällen, schlugen fehl und ergaben stets einen klebrigen Feststoff, wobei wiederum Verunreinigungen eingeschlossen wurden. Demnach war es nicht möglich, Carbazolderivate mit einem Methoxyendfunktionalisierten Polyethylenglykolsubstituenten zu isolieren.

Dies führte zu der Fragestellung, ob die Schwierigkeiten bei der Isolierung der Zielverbindungen mit dem polymeren Charakter dieses Substituenten in Zusammenhang stehen. Hierfür sollten auf zwei verschiedenen Wegen Tetraethylenglykolsubstituenten in das Carbazolmonomer eingeführt werden (Abbildung 2-12). Die Variante A führte über eine nukleophile Substitution am Stickstoff des Carbazols unter Verwendung eines Monomethylethertetraethylglykoltosylates.^{146,147,148} In der Variante B erfolgte die Umsetzung über die ebenfalls für Polyethylenglykole angewendete Aktivester-vermittelte Kupplung.

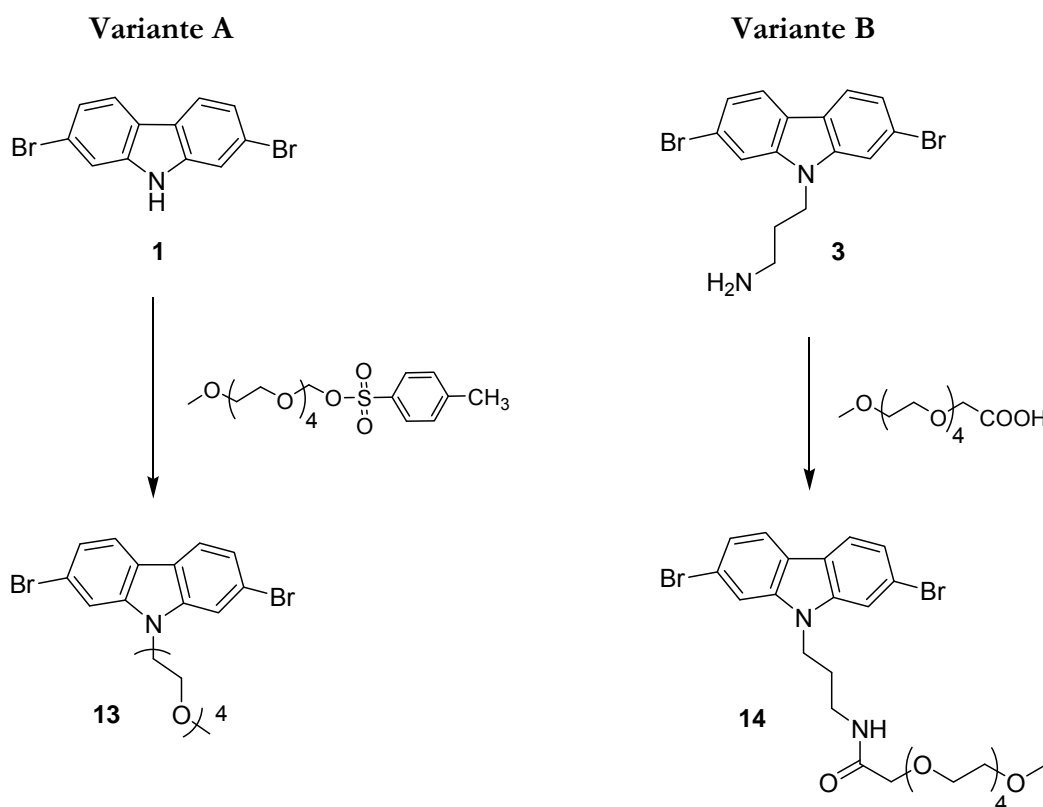


Abbildung 2-12: Darstellung von Tetraethylenglykol-funktionalisierten Carbazol-derivaten.

Im Gegensatz zur Modifizierung des 2,7-Dibromcarbazols mit Polyethylenglykol verliefen die Substitution und die anschließende Isolierung der Verbindungen **13** und **14** mit je 89%iger Ausbeute erfolgreich. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die FD-Massenspektren der beiden Monomere **13** und **14** belegten das Gelingen der Aufreinigung dieser beiden Monomere. Im Fall von **13** zeigte das ^1H -NMR-Spektrum bei höherem Feld das Singulett der Methoxygruppe (3,34 ppm), das Multipllett der Tetraethylenglykolkette (3,55 ppm) sowie die beiden Methylengruppen zwischen Carbazol und dem Tetraethylenglykol (3,87 und 4,43 ppm) (Abbildung 2-13). Im Tieffeldbereich war ausschließlich das charakteristische Linienspektrum des Carbazolgerüestes mit einer Substitution in der 2,7-Position sichtbar.

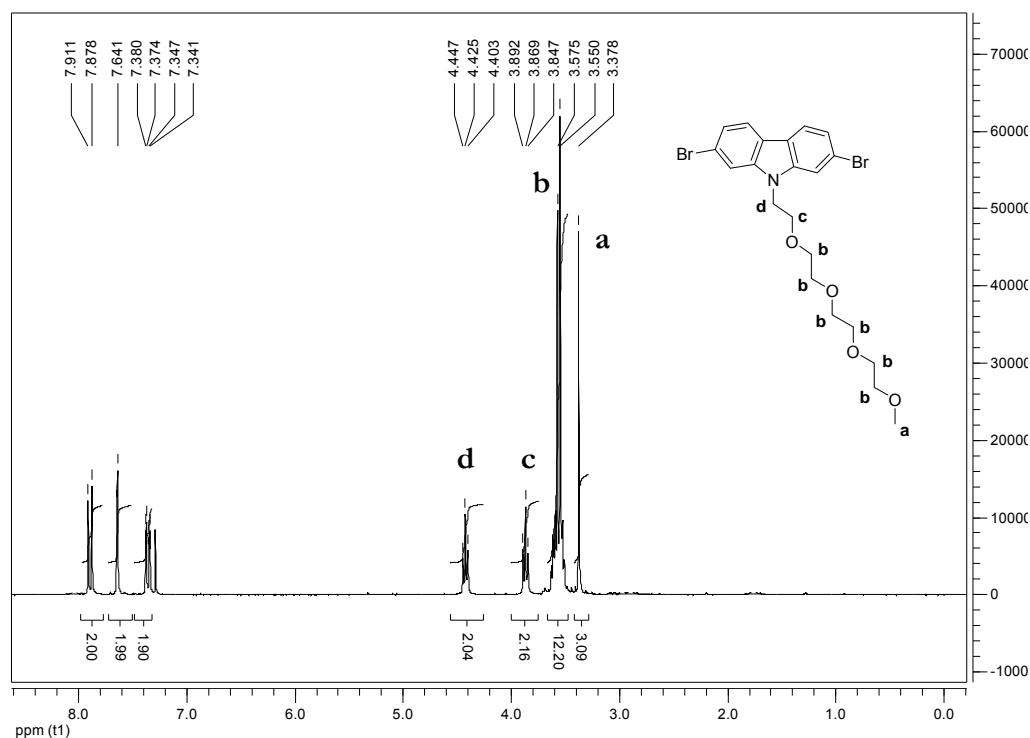


Abbildung 2-13: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) der Verbindung 13.

Anhand dieser Ergebnisse wurde geschlossen, dass der polymere Charakter von Polyethylglykolketten mit einer Methyletherendgruppe verantwortlich für die Probleme bei der Isolierung der entsprechenden Carbazolderivate war. Ursachen hierfür waren jedoch aus diesen Experimenten nicht ersichtlich.

2.5.2 Überführung in Boronsäureester

Für die Darstellung von streng alternierenden Copolymeren durch die Palladium-katalysierte Suzuki-Polymerisation war es notwendig, die Boronsäureester der jeweiligen Carbazolderivate zu synthetisieren. Ähnlich dem *N*-(2-Ethylhexyl)-2,7-dibromcarbazol¹²⁴ sollten auch die Bromfunktionen von Carbazolderivaten mit anderen Substituenten in der 9-Position in die entsprechenden Boronsäureester überführt werden. Die Umsetzungen zu Boronsäureestern erfolgten bisher zumeist mit *n*-Butyllithium und 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in guten Ausbeuten (66%).¹³⁰ Diese Boronierung in einem Syntheseschritt ist eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der von Zotti vorgeschlagenen, 5-stufigen

Synthese.¹⁴⁹ Eine weitere Vereinfachung in der Reaktionsführung bei gleichen Ausbeuten stellte die über eine Stufe verlaufende Umsetzung mit Bis(pinacolatodiboran) (BPin), [1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-palladiumdichlorid (Pd(dppf)Cl₂) sowie Kaliumacetat dar.¹⁵⁰ Sie wurde daher in dieser Arbeit angewendet.

Als Beispiel für die Überführung eines funktionalisierten 2,7-Dibromderivates in den betreffenden Boronsäureester wird an dieser Stelle die Reaktion des alkinsubstituierten Carbazols mit BPin angeführt (Abbildung 2-14). Die Darstellung des für die Suzuki-Polymerisation benötigten Carbazolmonomers **15** erfolgte in 64% Ausbeute.

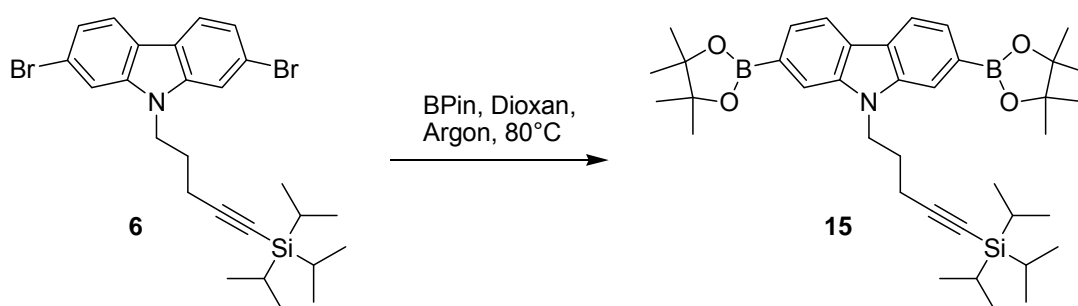


Abbildung 2-14: Darstellung von 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol **15**.

Um hohe Molmassen in einer Polykondensation zu erreichen, mussten die eingesetzten Monomere zuvor sorgfältig gereinigt und von Lösungsmitteln befreit werden. Die hohe Reinheit des Boronsäureesters **15** belegte, neben der Dünnschichtchromatographie und dem FD-Massenspektrum, auch das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 2-15. Neben den Methylenprotonen des Alkylspacers bei 2,03 (Quintett), 2,34 (Triplett) sowie 4,43 ppm (Triplett) waren bei höherem Feld die Protonen der TIPS-Schutzgruppe (1,02 ppm) und die der Methylgruppen im Boronsäureester (1,22 ppm) zu erkennen. Bei tiefem Feld zeigten sich wiederum die Linienspektren des Carbazolgrundkörpers, welcher in der 2- und 7-Position substituiert ist. Es konnte somit ausgeschlossen werden, dass ein Monoboronsäureester vorlag, welcher einen frühzeitigen Kettenabbruch während der Polymerisation verursachen würde. Demzufolge erbrachte das ¹H-NMR-Spektrum den Nachweis, dass der Boronsäureester **15** frei von Lösungsmittelresten und Verunreinigungen war, welche während der Suzuki-Polymerisation stören könnten.

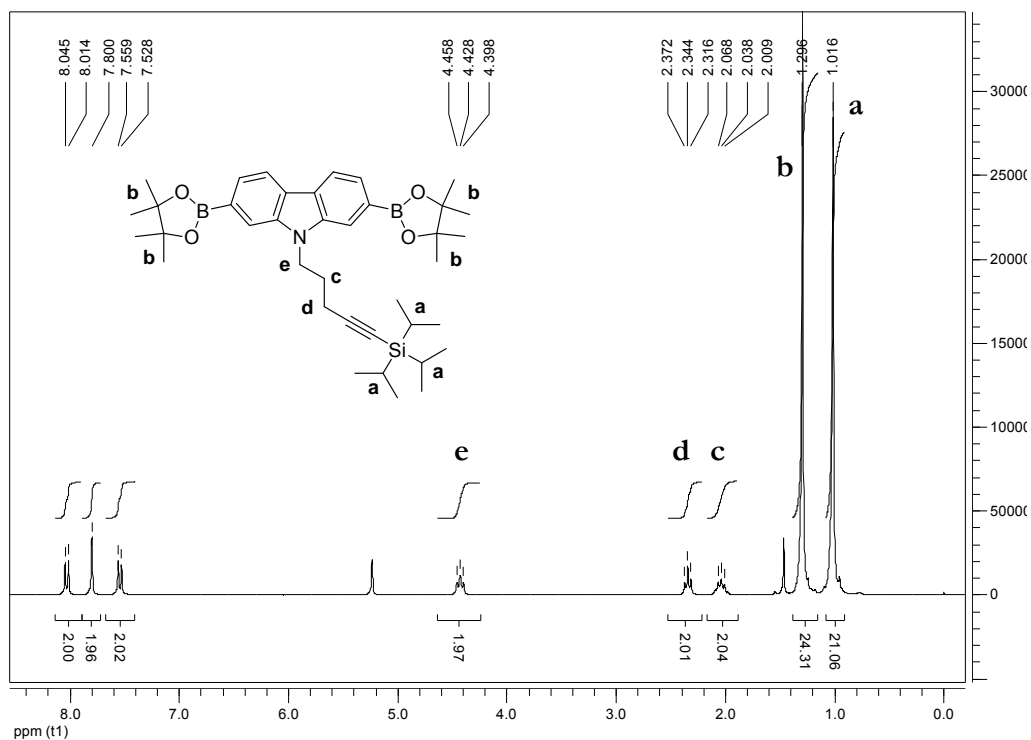


Abbildung 2-15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindung **15**.

Unter Verwendung des in Abbildung 2-14 vorgestellten Reaktionsweges waren eine Vielzahl an verschiedenen Boronsäureestern von Carbazolderivaten mit funktionellen Gruppen zugänglich (Abbildung 2-16). Die Verbindungen **16** – **18** konnten in Ausbeuten von 47 – 76% sowie in der benötigten Reinheit synthetisiert werden. Die Analysen in Form von $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren lieferten die gleichen Resultate, analog dem zuvor beschriebenen Beispiel **15**, und werden aus diesem Grund nicht gesondert diskutiert. Diese Synthesebausteine waren aufgrund ihrer hohen Reinheit für die Copolymerisation in Suzuki-Kupplungen zur Darstellung von funktionalisierten, konjugierten Polymeren geeignet.

Im Gegensatz zum entsprechenden Fluorenderivat¹⁵¹ konnte der Boronsäureester des Tetraethylenglykol-substituierten Carbazols **19** nicht in der notwendigen Reinheit dargestellt werden. Die Analyse von **19** mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigte, dass trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung mit verschiedenen Laufmittelgemischen/ -gradienten das im leichten Überschuss eingesetzte BPin nicht abgetrennt werden konnte. Folglich war es nicht möglich diesen Baustein in einer Stufenpolymerisation einzusetzen.

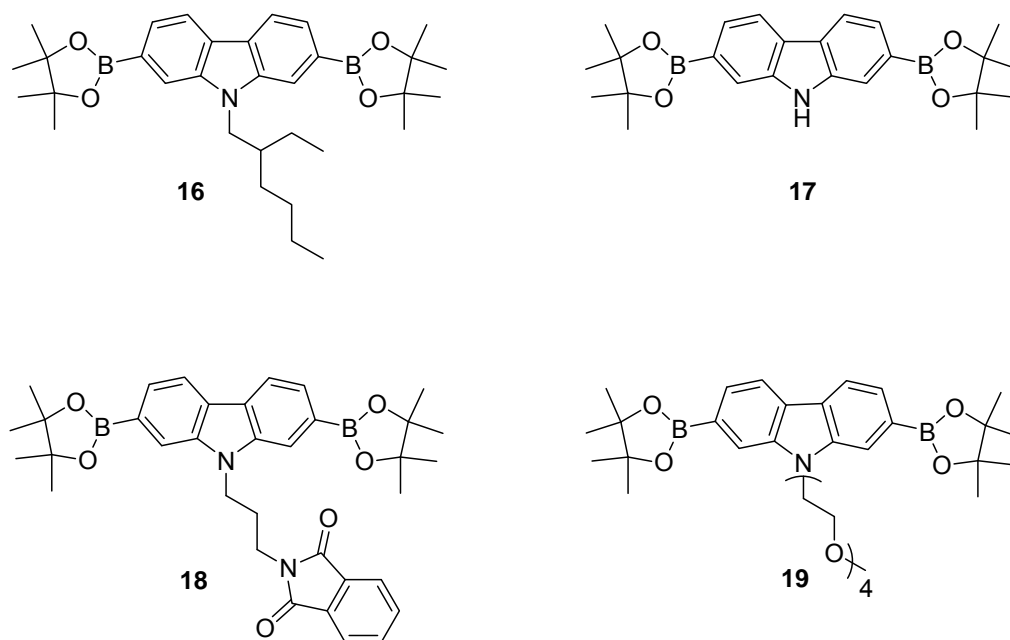


Abbildung 2-16: Funktionalisierung der 2,7-Position zum Boronsäureesterderivat.

Trotz dieser Einschränkung eröffneten die beschriebenen Derivatisierungen des Carbazols sowohl den Weg für die Darstellung von Makromonomeren, welche im nächsten Unterkapitel beschrieben wird, als auch für die Synthese von funktionalisierten Precursorpolymeren auf der Basis von Poly(2,7-carbazol).

2.6 Synthese der Makromonomere

Die Verwendung von Makromonomeren zur Synthese von verzweigten, makromolekularen Strukturen, wie beispielsweise Kammpolymeren, vereint die Vorteile der beiden Pfropftechniken „grafting-from“ und „grafting-onto“ miteinander (siehe Abschnitt 1.3.2.1). Daraus resultiert, dass mittels des Makromonomeransatzes strukturell definierte Synthesebausteine zugänglich sind. Dabei soll die Länge der Seitenketten durch geeignete Polymerisationsmethoden, wie der Polyreaktion von *N*-Carboxyanhydriden und der Festphasensynthese, genau kontrolliert werden. Das Molekulargewicht der Makromonomere ist demnach durch die Länge der Seitenketten genau festgelegt und ebenso charakterisiert. Des Weiteren liefert diese Synthesestrategie sehr hohe Pfropfdichten. Insbesondere bei sehr schlecht löslichen Poly(2,7-carbazol)en sollen die sterisch anspruchsvollen Substituenten zudem einen löslichkeitsfördernden Effekt bewirken.¹³¹

Die Synthese von Homopeptidseitenketten soll sowohl in homogener Phase durch ringöffnende Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden (NCA)¹⁵² als auch in heterogener Phase mittels Festphasensynthese (SPPS)¹⁵³ durchgeführt werden. Die NCA-Polymerisation wurde dabei aufgrund der einfacheren synthetischen Ausführung gewählt. Im Gegensatz dazu besticht die Festphasensynthese durch die Darstellung perfekter, strukturell einheitlicher Homopeptide. Hierdurch soll bei der anschließenden Charakterisierung der zusätzliche Parameter der Polydispersität der Seitenketten innerhalb der Kammpolymere außer Acht gelassen werden können.

2.6.1 NCA-Polymerisation

Über den Weg der ringöffnenden Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden eröffnete sich die Möglichkeit zur Synthese von Carbazolmakromonomeren mit Poly(*L*-lysin(*Z*))-Substituenten, welche eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung des Polypeptides aufweisen.^{152,154,155} Diese Makromonomere sollen als Synthesebausteine für Homokammpolymere mittels Yamamoto-Polymerisation Anwendung finden. Als Initiator diene das zuvor synthetisierte aminfunktionalisierte Carbazol **20**. Durch die Verwendung dieses Startmoleküls waren bereits die Substituenten in der 2,7-Position des Carbazols für die anschließende Polymerisation des Rückgrates vorhanden und der Makromonomerbaustein musste diesbezüglich nicht weiter modifiziert werden. Der Polymerisationsgrad der Poly(*L*-lysin)ketten (PLL) wurde durch das molare Verhältnis von Initiator zu Monomer eingestellt. Die Wahl der Kettenlänge des Polypeptides folgte dabei dem Kriterium, dass PLL ab einer Kettenlänge von $n \geq 15$ in der Lage ist, pH-abhängige Sekundärstrukturen auszubilden.¹⁵⁶ Da Lysin zur Gruppe der indifferenten Aminosäuren zählt, nimmt das Homopeptid erst im ungeladenen Zustand die Konformation einer Helix an.¹⁵⁷ Daher soll es durch die Wahl des pH-Wertes möglich werden, zwischen verschiedenen Konformationen zu schalten. Um diese konformativen Effekte in spätere Strukturuntersuchungen einzubeziehen und deren Einfluss auf die Molekülstruktur zu untersuchen, wurde ein Polymerisationsgrad des PLL von ~ 20 angestrebt.

Sowohl während der NCA-Polymerisation als auch im Hinblick auf die spätere Polymerisation der Makromonomere war es notwendig, die ϵ -Aminogruppe im Lysin zu schützen. Hierfür wurde die Benzoyloxycarbonyl- (Z-) Schutzgruppe eingesetzt (Abbildung 2-17), welche eine ausreichende Stabilität während weiterführender Umsetzungen gewährleistete.^{158,159}

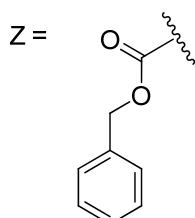


Abbildung 2-17: Strukturformel der Benzoyloxycarbonyl- (Z-) Schutzgruppe.

Wie in Abbildung 2-18 dargestellt, trat das primäre Amin in Verbindung **20** als Initiator in der Rolle eines Nucleophils auf und addierte an den C5-Carbonylkohlenstoff des Leuchs'schen Körpers. Dadurch kam es zu einer Ringöffnung des *N*-Carboxyanhydrides unter Bildung des entsprechenden, instabilen Carbaminsäurederivates. Die anschließende Decarboxylierung setzte eine primäre Aminoendgruppe frei, welche als Ausgangspunkt für den nächsten Wachstumsschritt diente. Erstmals wurde dieser Amin-Reaktionsmechanismus einer NCA-Polymerisation mit einem primären Amin als Initiator von Wessely¹⁶⁰ sowie Waley und Watson¹⁶¹ beschrieben.

Verläuft der Schritt der Decarboxylierung sehr langsam, so wird das Kettenwachstum über den Carbamat-Mechanismus^{162,163} weitergeführt. Hierbei greift die Carbamat-Gruppe des Carbaminsäurederivates nucleophil am C5-Carbonylkohlenstoff des Anhydrides an, gefolgt von einer Ringöffnung und anschließender Decarboxylierung. Beide Reaktionsmechanismen führen demnach zum gleichen Polymer mit einem freien Amin am *N*-Terminus. Die Kettenwachstumsreaktion kann dementsprechend im nächsten Schritt erneut über einen Amin- oder Carbamat-Mechanismus erfolgen.

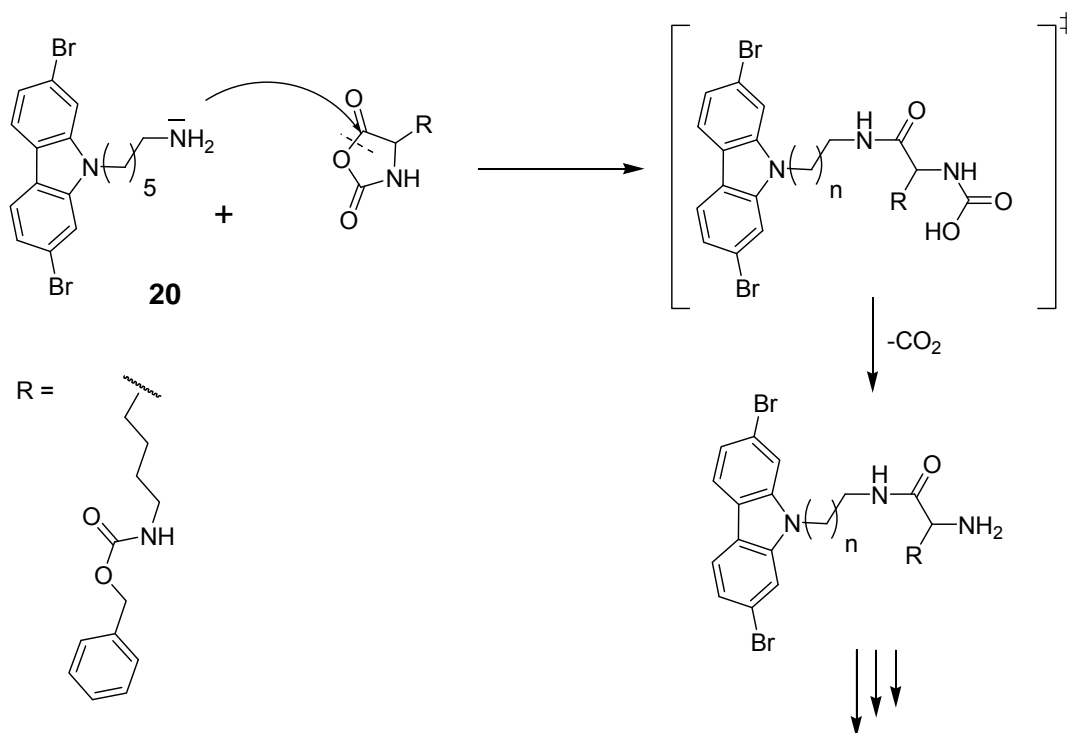


Abbildung 2-18: Reaktionsmechanismus der NCA-Polymerisation mit einem primären Amin als Initiator.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die NCA-Polymerisation ein α -Lysin(Z)-*N*-Carboxyanhydrid^{164,165,166} als Leuchs'sches Anhydrid¹⁶⁷ genutzt, welches nach der Fuchs-Farthing-Methode^{168,169} frisch synthetisiert wurde. Die auf diesem Wege dargestellten Makromonomere wurden anschließend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sowie Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. In der nachfolgenden Tabelle 2-1 sind die GPC-Daten der aus der Polymerisation der *N*-Carboxyanhydride erhaltenen Makromonomere **21 a-c** und **22 a-b** aufgeführt.

Tabelle 2-1: GPC-Daten der NCA-Polymerisation (PS-Standard, DMF).

Probe	Aminosäure	$\frac{[I]}{[M]}$	$\overline{M}_n (RI) / g^* mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}	Ausbeute / %
21 a	Lysin	1 : 20	4500	1,17	16	71
21 b	Lysin	1 : 20	4400	1,19	15	68
21 c	Lysin	1 : 20	4350	1,18	14	56
22 a	Glutaminsäure	1 : 20	2050	1,12	6	14
22 b	Glutaminsäure	1 : 20	2200	1,18	7	19

Die erhaltenen Polymerisationsdaten aus den GPC-Analysen zeigten, dass der angestrebte Polymerisationsgrad von 20 nicht erreicht wurde. In der Literatur werden derartige Ergebnisse auf eine zu geringe Basizität des Initiators¹⁷⁰ sowie eine Fraktionierung des Polypeptides während des Ausfällens¹⁶⁴ zurückgeführt. Als Beweis für eine Fraktionierung erfolgte eine Gegenüberstellung der erreichten Ausbeuten und der theoretischen Umsätze, bezogen auf den Polymerisationsgrad. Die Umsätze wurden für alle Experimente unter Verwendung der Carothers-Gleichung (Gleichung 1) berechnet, wobei DP den Polymerisationsgrad und p den Umsatz bezeichnen.

$$\text{Carothers-Gleichung: } \overline{DP} = \frac{1}{1-p} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Der Vergleich zeigte eine große Abweichung zwischen den beiden Werten. Wie in Tabelle 2-2 zusammengefasst, lagen die erreichten Ausbeuten weit unter den berechneten Umsätzen. Dieser Unterschied wurde als Nachweis für eine beim Ausfällen der Makromonomere eingetretene Fraktionierung interpretiert.

Tabelle 2-2: Gegenüberstellung: Polymerisationsgrad, erzielte Ausbeute und theoretischer Umsatz.

Probe	\overline{DP}	Ausbeute / %	Theoretischer Umsatz / %
21 a	16	71	94
21 b	15	68	93
21 c	14	56	93
22 a	6	14	83
22 b	7	19	86

Die GPC-Daten aus Tabelle 2-1 zeigen zudem verhältnismäßig hohe Polydispersitäten der erhaltenen Makromonomere. Dieses Ergebnis wurde zum einen in einer zu geringen Basizität des eingesetzten Initiators **3** begründet. Dabei wurde vermutet, dass diese einen Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation ausübte und der Schritt der Initiierung langsamer verlief als das Kettenwachstum. Dies wiederum führte zu einer breiteren Molmassenverteilung. Zum

anderen wurde die schlechte Löslichkeit des Carbazolinitiators in Betracht gezogen. Wurden trotz vorheriger Filtration nicht alle ungelösten Initiator-moleküle vollständig entfernt, so trat eine zeitlich unterschiedliche Initiierung mit dem Resultat einer zunehmenden Polydispersität ein.

Ein Vergleich der Molmassen der NCA-Polymerisation von Lysin und Glutaminsäure in Tabelle 2-1 zeigte, dass diese für letztere wesentlich niedriger waren. Als Ursache wurde vermutet, dass Spuren von Feuchtigkeit trotz intensiven Trocknens der Edukte im Hochvakuum sowie Anwendung der Gefriertrocknung nicht entfernt werden konnten. Als Indiz für diese Annahme wurde die in mehreren Versuchen frühzeitig einsetzende Polymerisation der *N*-Carboxyanhydride der Benzylester-geschützten Glutaminsäure ohne die vorherige Zugabe des Aminstartes gewertet.

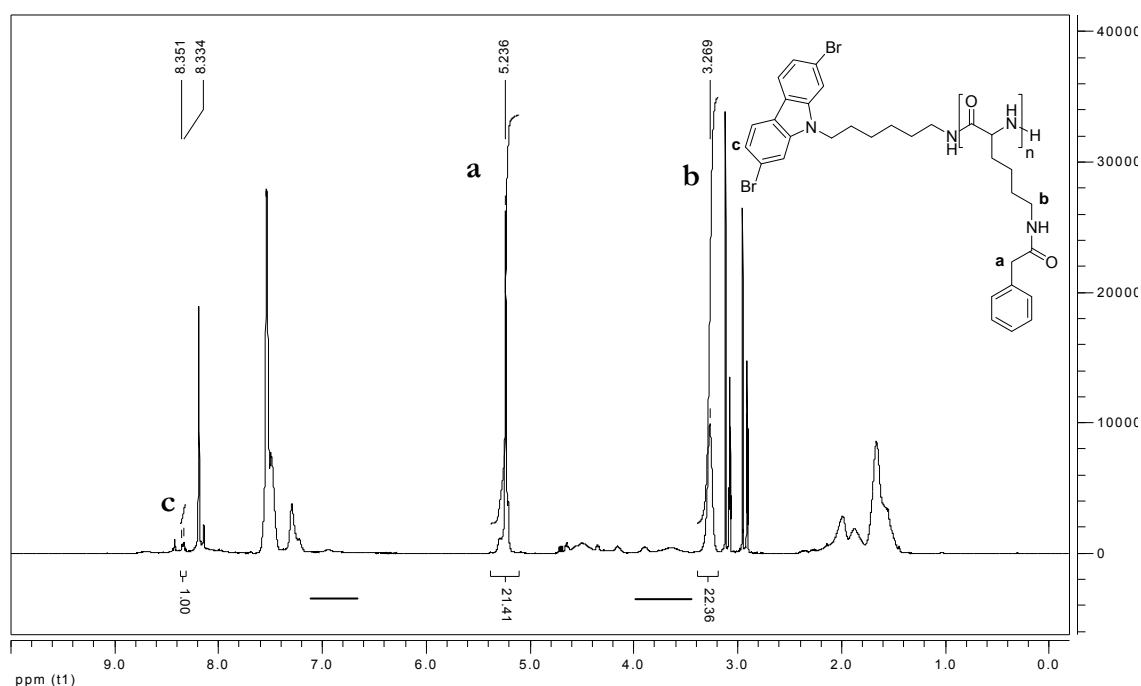


Abbildung 2-19: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, DMF) der Verbindung **21b**.

Da die GPC eine Relativmethode zur Bestimmung von Molmassen darstellt, wurde der Polymerisationsgrad der synthetisierten Makromonomere mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. In Abbildung 2-19 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **21b** dargestellt. Als Referenzsignal wurden die beiden Protonen in der 3-Position des Carbazolgrundkörpers verwendet. Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades wurden die relativen Intensitäten der

Lysinkette (b) sowie die Benzylester-Protonen (c) herangezogen, da diese eine fehlerfreie Integration ohne Überlappungen mit anderen Signalen gewährleisteten. Mittels dieser Analysenmethode wurde für das Makromonomer **21b** ein Polymerisationsgrad von 19 – 20 ermittelt. Dieser stimmte nahezu mit dem angestrebten Wert überein.

Durch den Mechanismus der NCA-Polymerisation wurde stets eine terminale, primäre Aminofunktion am Polypeptid erhalten. Allerdings können derartige funktionelle Gruppen übergangsmetallkatalysierte Reaktionen negativ beeinflussen und den Katalysezyklus stören. Daher war es notwendig, die endständige Aminogruppe analog dem Amin in der ϵ -Position des Lysins mit einer Z-Gruppe zu schützen. Hierfür wurde die Verbindung unter Einwirkung der Base Kaliumcarbonat mit Chlorameisensäurebenzylester umgesetzt (Abbildung 2-20).

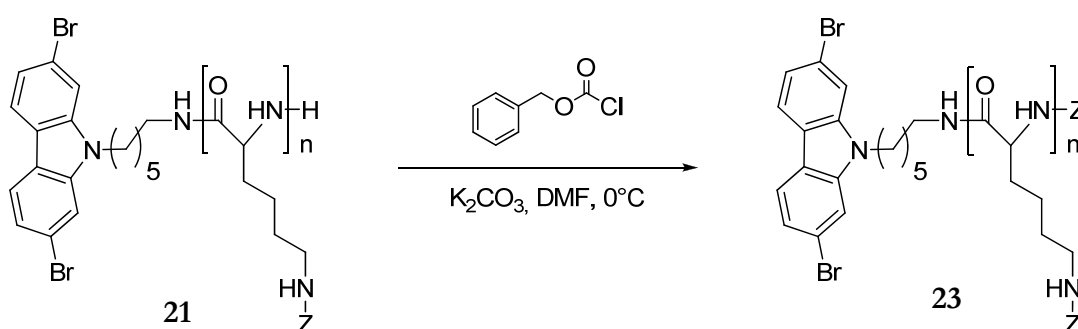


Abbildung 2-20: Schützen der terminalen Aminofunktion mit einer Z-Schutzgruppe.

Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels MALDI-TOF-Spektrometrie überprüft. Das MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung zeigt Abbildung 2-21. Die Peaks ließen sich dabei durch die Kaliumaddukte des Makromonomers **23** berechnen. Zudem waren aus dem genannten Spektrum zwei parallel verlaufende Serien mit einer Differenz von 79 Dalton ersichtlich. Diese Beobachtung wurde als Folge einer Abspaltung der Benzyleinheit einer Z-Schutzgruppe oder eines Bromides interpretiert. Durch Variation des Energieeintrages während der Desorption der Moleküle von der Dithranolmatrix konnte dieser Effekt teilweise minimiert werden und war demnach gerätetechnisch bedingt.

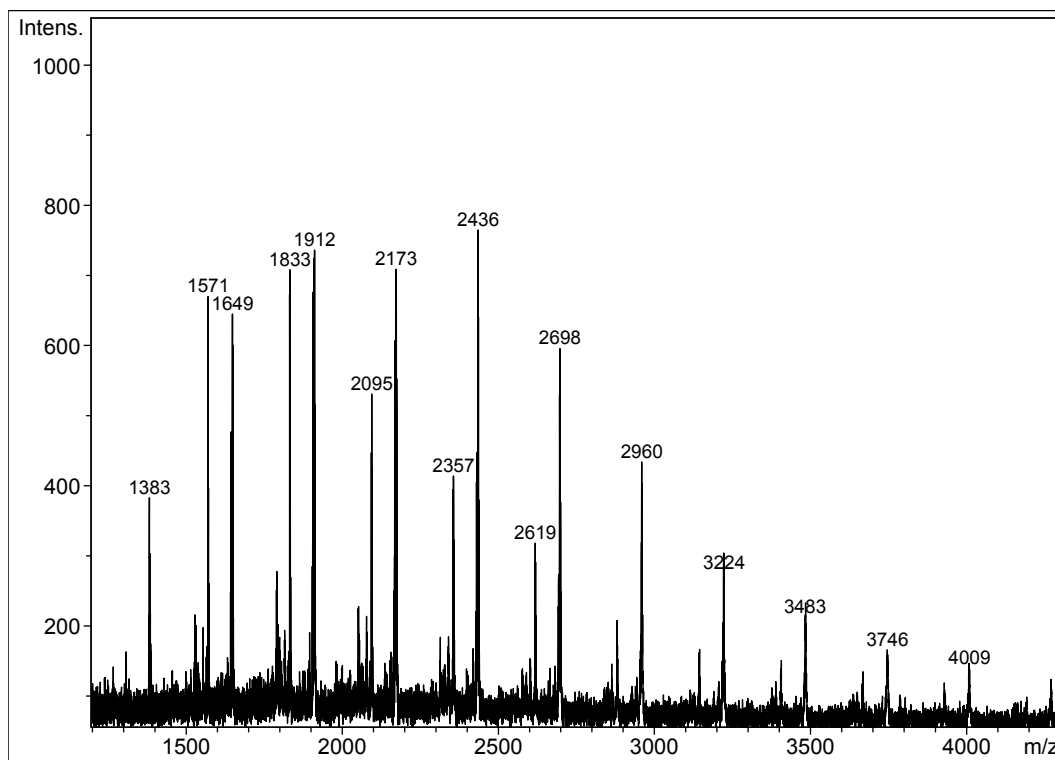


Abbildung 2-21: MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **23** unter Verwendung von **Dithranol**.

Damit stand mit der Verbindung **23** ein Makromonomer zur Verfügung, welches im weiteren Verlauf durch den Aufbau des konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrates in einer Yamamoto-Polymerisation in das entsprechende Kammpolymer überführt werden sollte. Wie sich aufgrund der durchgeführten NCA-Polymerisationen herausstellte, ließ sich Homopolymere des Lysins entscheidend besser polymerisieren als die der Glutaminsäure. Aus diesem Grund wurde der Fokus im weiteren Verlauf auf Polyelektrolytkammpolymeren mit PLL-Seitenketten gerichtet.

2.6.2 Festphasensynthese

Eine zweite Synthesestrategie zur Darstellung von Polyaminosäuren bot die Festphasenpeptidsynthese (SPPS). Mittels der in dieser Arbeit verwendeten 9-Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc-) Festphasensynthese sollten monodisperse Poly(L-lysin(Z))-Homopolymere bis zu einer Kettenlänge $n \leq 20$ synthetisiert werden, wobei $n = 3, 10, 15$ sowie 20 beträgt. Homopeptide mit höheren Kettenlängen waren aufgrund der

sterischer Hinderung der reaktiven Endgruppen nicht molekular einheitlich zugänglich.¹⁷¹ Analog dem vorherigen Kapitel wurde als Grundlage für die Auswahl der verschiedenen Kettenlängen die Fähigkeit zur Ausbildung definierter Sekundärstrukturen genutzt. Dies führte zu einer Unterteilung der Länge der PLL-Ketten in vier Bereiche. Der erste umfasste Kettenlängen, bei denen das Homopeptid in der Lage ist eine Helix auszubilden. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür eine Kettenlänge von $n = 20$ gewählt. Daran schloss sich ein Grenzgebiet an, an dessen oberer Grenze die Fähigkeit zur Ausbildung helikaler Strukturen im PLL durch die Modifikation mit Polymerketten in Form von Copolymeren beeinflusst wird ($n = 15$).^{103,104} An der unteren Grenze sollte das PLL dementsprechend gerade nicht mehr in der Lage sein eine Helix auszubilden ($n = 10$). Der letzte Bereich umfasste somit alle Oligopeptide, bei denen die Ausbildung von Sekundärstrukturen ausgeschlossen ist ($n = 3$).

Das weitere Ziel bestand darin, die synthetisierten Homopeptide anschließend über eine Amidbindung an den Carbazolbaustein **3** zu knüpfen. Im Hinblick auf spätere Strukturuntersuchungen sollten auf diese Weise strukturell vollkommen einheitliche Makromonomere erhalten werden, wodurch Defektstellen im späteren Polymer als Folge uneinheitlicher Seitenketten ausgeschlossen werden sollten. Diese Makromonomere sollten aufgrund ihrer Monodispersität zudem eine ideale Ausgangsbasis für die Synthese streng alternierender Kammpolymere mittels Suzuki-Polymerisation darstellen.

2.6.2.1 Grundlagen der Festphasensynthese

Die Grundlage der Festphasensynthese beruht auf dem Prinzip der Orthogonaltechnik, bei der temporäre als auch permanente Schutzgruppen zum Einsatz kommen, welche selektiv unter jeweils anderen Bedingungen abgespalten werden können.¹⁵³ In Bezug auf die hier verwendete Chemie war die temporäre Schutzgruppe an der α -Aminofunktion eine basenlabile *N*-Fmoc-Gruppe, welche unter relativ milden basischen Bedingungen selektiv mittels einer Piperidin/DMF-Lösung abgespalten wurde. Als permanente Schutzgruppe der ϵ -Aminogruppe des Lysins wurde auch hier die säurelabile Benzoyloxycarbonyl- (*Z*-) Schutzgruppe eingesetzt (Abbildung 2-17). Als Polymerträger fand ein säureempfindlicher Harz Anwendung. Die Abspaltung der Polyaminosäure vom Harz erfolgte mit 5%iger

Trifluoressigsäure in Dichlormethan. Unter diesen Bedingungen wurde ein Abspalten der Z-Schutzgruppe am Poly(L-lysin(Z)) ausgeschlossen. Zusammenfassend ist in Abbildung 2-22 das Prinzip der Festphasensynthese auf Basis der Fmoc-Chemie dargestellt. Dabei bleibt das Peptid während der gesamten Synthese am Harz gebunden. Dies bringt den großen Vorteil mit sich, dass verwendete Reagenzien durch intensives Waschen entfernt werden können.

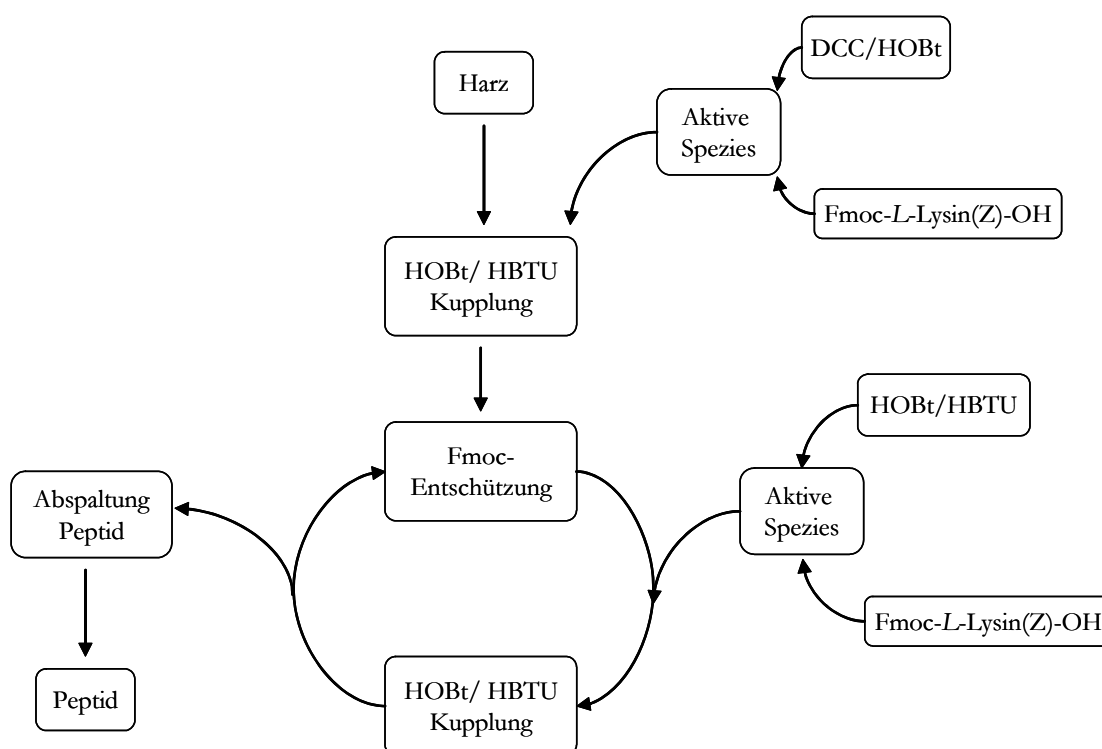


Abbildung 2-22: Prinzip der Festphasensynthese (SPPS) auf Basis der Fmoc-Chemie.

2.6.2.2 Synthese monodisperser PLL

Im Verlauf dieser Arbeit wurden monodisperse Poly(L-lysin(Z))e mit verschiedenen Polymerisationsgraden ($n = 3, 10, 15$ und 20) mittels Festphasensynthese dargestellt. Die Charakterisierung dieser Homopeptide erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der quantitativen Kupplung der Endgruppen der PLL. Als Nachweis für die daraus resultierende Monodispersität der

synthetisierten Homopeptide sind exemplarisch in Abbildung 2-23 MALDI-TOF-Spektren von PLL_n mit unterschiedlichen Kettenlängen n abgebildet.

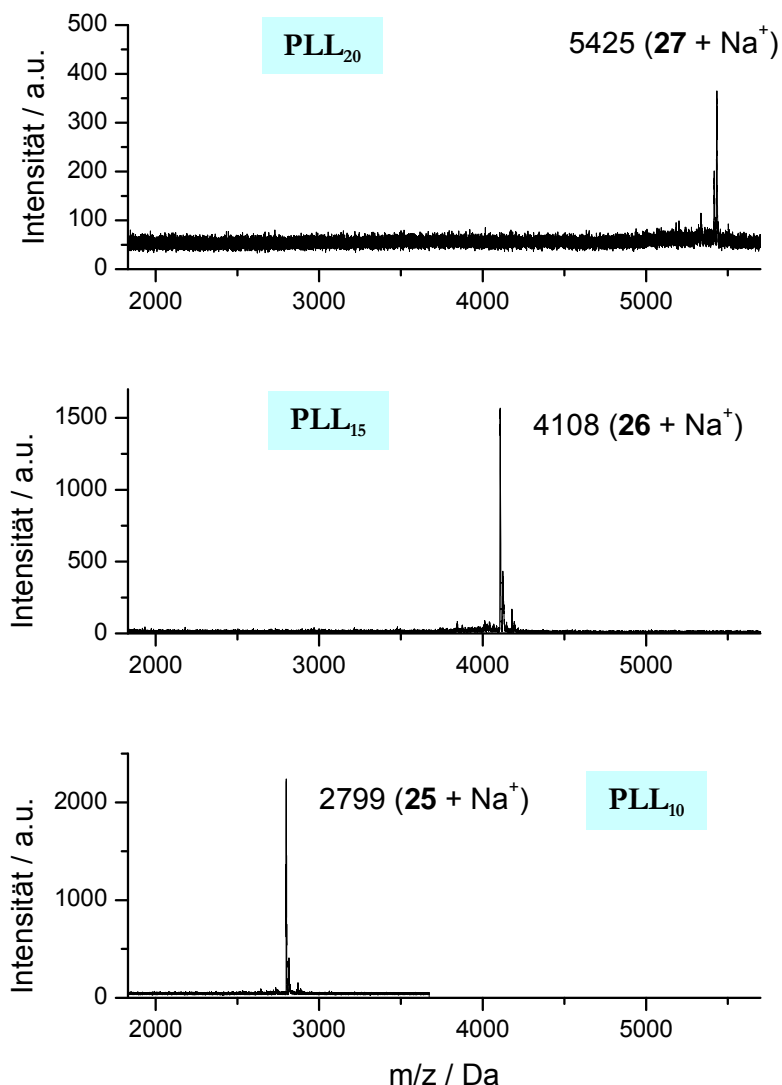
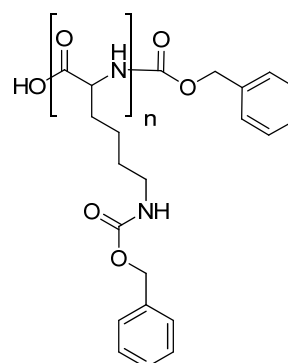


Abbildung 2-23: MALDI-TOF-Spektren von monodispersen PLL_n mit verschiedenen Polymerisationsgraden n .

Das Auftreten eines Signals im MALDI-TOF-Spektrum beweist eindeutig die Monodispersität der synthetisierten Homopeptide. Nebenprodukte unvollständiger Kupplungsschritte traten hingegen nicht auf. In Tabelle 2-3 sind die in dieser Arbeit synthetisierten PLL mit unterschiedlichen Kettenlängen und die hierzu massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichte nochmals zusammengefasst.

Tabelle 2-3: MALDI-TOF-Ergebnisse der synthetisierten monodispersen PLL.

Verbindung	n	$\frac{m}{z} + \text{Na}^+ / \text{Da}$
24	3	940
25	10	2799
26	15	4108
27	20	5425



Die erfolgreiche Synthese monodisperser PLL-Ketten sollte im weiteren Verlauf auf Homopeptide der Glutaminsäure übertragen werden. Hierfür wurden unter Verwendung der zuvor beschriebenen Peptidsynthese verschiedene Kettenlängen synthetisiert. Als Schutzgruppe für die Säuregruppe in der Seitenkette der Glutaminsäure wurde die Benzylestergruppe eingesetzt. Allerdings zeigten die MALDI-TOF-Spektren dieser Homopeptide mehrere Signale im Abstand von 219 Dalton. Dies entspricht der Molmasse der Wiederholungseinheit im Homopeptid und weist demnach auf unvollständige Kupplungsschritte hin. Diese führten letztlich zu polydispersen Homopeptiden. Als Ursache wurden wiederum Reste von Feuchtigkeit vermutet, welche trotz des vorherigen Trocknens im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. Diese Restfeuchtigkeit störte den Kupplungsschritt im Stadium des aktivierten Esters und führte somit zu einem Abbruch des Kettenwachstums.

2.6.2.3 Aktivester-vermittelte Kupplungsreaktion zur Synthese der Makromonomere

Analog der Festphasensynthese erfolgte die Darstellung der entsprechenden Makromonomere über die Kupplung der synthetisierten PLL an den 2,7-Dibromsubstituierten Carbazolbaustein mittels einer Peptidbindung. Für den Aufbau von Peptidbindungen hat sich der aus der Fmoc-Chemie bekannte Mechanismus über einen aktivierten Ester^{172,173} bewährt. Die Reaktion zum Makromonomer wurde unter Verwendung der Kupplungsreagenzien Di-*iso*-propylethylamin (DIPEA), *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyl-uronium-hexafluorophosphat¹⁷⁴ (HBTU) sowie *N*-Hydroxybenzotriazol¹⁷⁵ (HOBt) durchgeführt. Im Folgenden soll an dieser

Stelle kurz am Beispiel der synthetisierten Makromonomere auf den Reaktionsmechanismus des Kupplungsschrittes eingegangen werden (Abbildung 2-24).

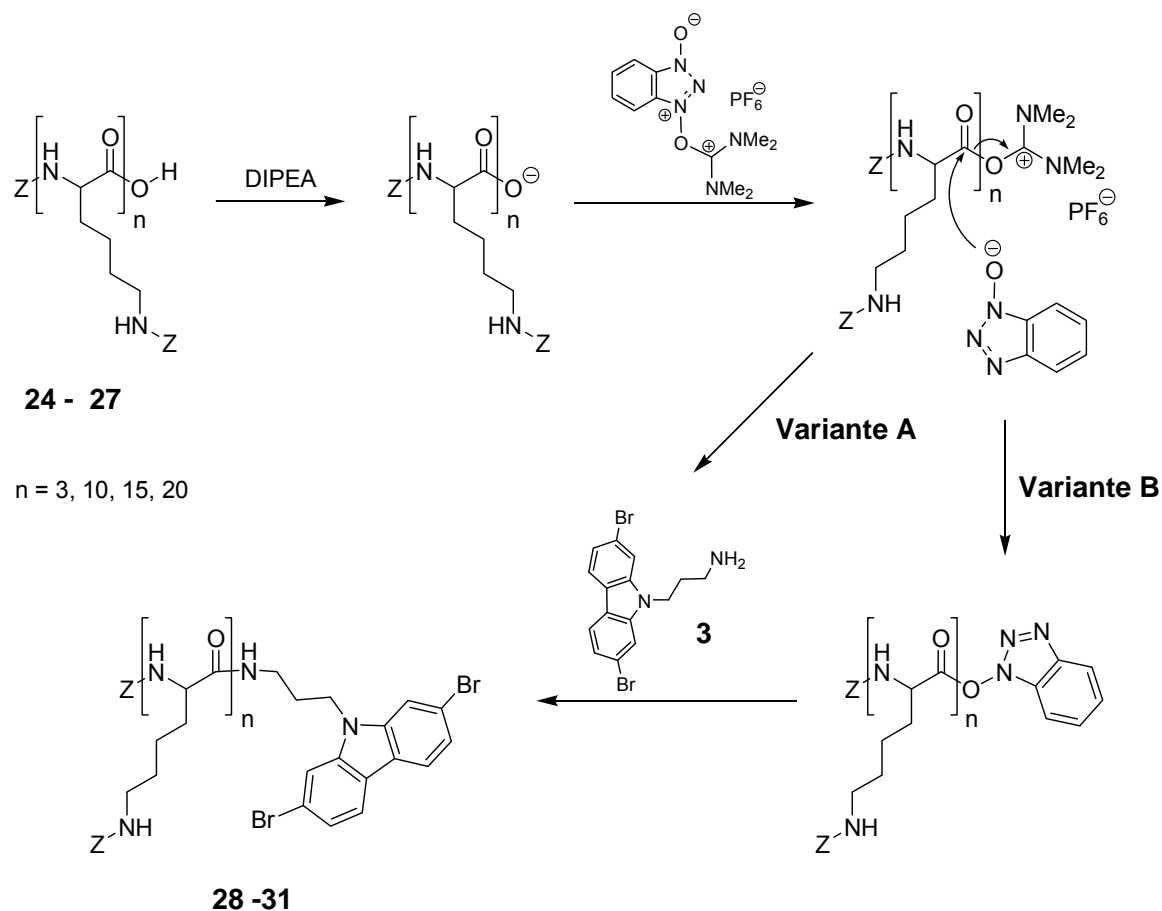


Abbildung 2-24: Mechanismus der Peptidkupplung über einen aktivierten Ester mit HOBt/HBTU am Beispiel der synthetisierten Makromonomere 28 – 31.

In einem ersten Schritt wurde für die Bildung der aktiven Spezies, unter Einsatz der Base DIPEA, das Carboxylat am C-Terminus gebildet. Dieses wurde zunächst mit HBTU zu einem O-acetylierten Isoharnstoffderivat und einem HOBt-Anion umgesetzt.¹⁷⁶ Das entstandene Zwischenprodukt reagierte entweder sofort mit der Aminkomponente (Variante A) oder mit einem weiteren HOBt-Molekül zu einem aktivierten Ester (Variante B). Dabei verschiebt ein Überschuss an HOBt die Reaktion in Richtung der Aktivesterbildung.

Die Ausbeuten bei dieser Kupplungsreaktion lagen zwischen 94% und 98%. Um die notwendige Monodispersität der Makromonomere zu gewährleisten, stand auch hier der

Nachweis einer quantitativen Kupplung der beiden Komponenten im Vordergrund. Die Analyse der synthetisierten Makromonomere erfolgte wiederum mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie. Stellvertretend sind in Abbildung 2-25 die MALDI-TOF-Spektren des PLL-Homopeptides **27** mit einer Kettenlänge von 20 Wiederholungseinheiten und des entsprechenden Kupplungsproduktes **31** gegenübergestellt.

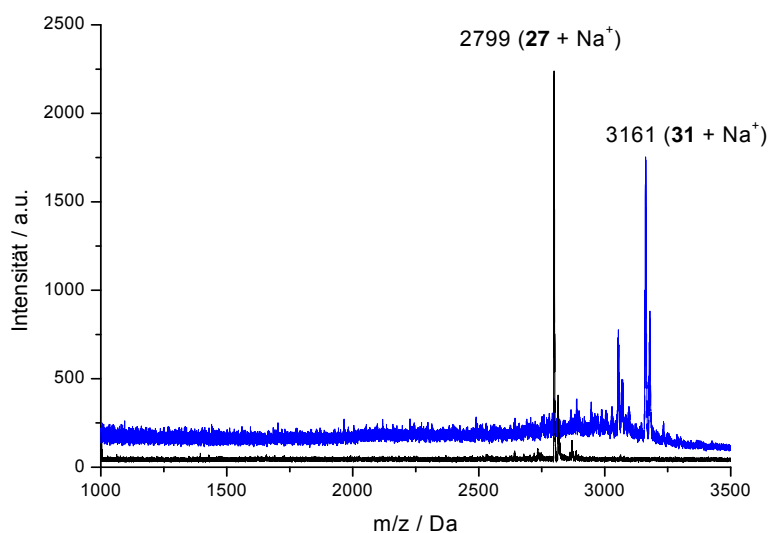


Abbildung 2-25: Nachweis der quantitativen Umsetzung zur Verbindung **31** durch MALDI-TOF-Spektren unter Verwendung von Dithranol.

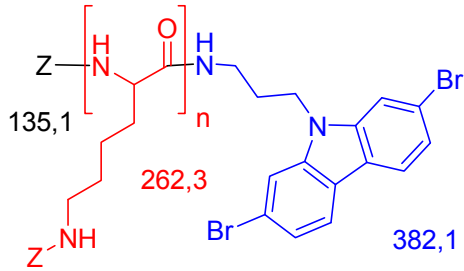
Die jeweils einzelnen Peaks der Verbindungen **27** und **31** im MALDI-TOF-Spektrum zeigten eine Differenz von 362 Dalton. Dies entspricht der Molmasse des Carbazolderivates **3**, welches über eine Amidbindung mit der PLL-Kette verknüpft ist und verdeutlicht, dass die Reaktion quantitativ verlief und ein monodisperses Makromonomer erhalten wurde. Das quantitative Ergebnis wurde als Folge der hohen Reaktivität der eingesetzten Aktivester interpretiert.

Der zusätzliche Peak im Spektrum der Verbindung **31** mit einer Differenz von 79 Dalton resultierte aus der bereits im vorherigen Unterkapitel genannten Abspaltung einer Benzyleinheit von einer Z-Schutzgruppe oder eines Bromides am Carbazol während des Messvorganges.

Somit waren über den Weg der Aktivester-vermittelten Kupplung zahlreiche PLL-Carbazolmakromonomere mit verschiedenen PLL-Seitenkettenlängen synthetisch zugänglich. Diese sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst. Als besonderes Strukturmerkmal gilt es die strukturelle Einheitlichkeit (Monodispersität) hervorzuheben. Da im $^1\text{H-NMR}$ einer Überlagerung der Signale von PLL und Carbazol sowie dem Lösungsmittel DMF auftrat, war eine exakte Integration der Peakflächen zur Bestimmung des Anteils an reaktiven Gruppen im Polymer nicht möglich. Um den stöchiometrischen Anforderungen einer Polykondensationsreaktion dennoch gerecht zu werden, war die Monodispersität der synthetisierten Makromonomere daher zwingend notwendig.

Tabelle 2-4: Übersicht der synthetisierten PLL-Carbazolmakromonomere mit unterschiedlichen PLL-Seitenkettenlängen.

Verbindung	n	$\frac{m}{z} + \text{Na}^+ / \text{Da}$
28	3	1326
29	10	3161
30	15	4475
31	20	5785



Die in diesem Kapitel beschriebenen (monodispersen) Makromonomere auf der Basis von 2,7-Dibromcarbazol und PLL sowie die weiteren funktionalisierten Carbazolderivate gewähren den Zugang zu zahlreichen Polyelektrolytkampolymeren mit einer konjugierten Hauptkette und Polyelektrolytseitenketten.

2.7 Zusammenfassung

Ausgehend von 2,7-Dibromcarbazol konnten mittels Derivatisierung der 9-Position mit funktionellen Gruppen wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Makromonomeren synthetisiert werden. Eine zentrale Rolle nahm dabei das aminofunktionalisierte 2,7-Dibromcarbazol ein. Ausgehend von diesem Monomer erfolgte die

Synthese der Makromonomere. Zum einen wurde dies durch ringöffnende NCA-Polymerisation und zum anderen durch die Anknüpfung monodisperser PLL-Ketten über Aktivester-vermittelte Kupplungsreaktionen realisiert. Während aus der NCA-Polymerisation polydisperse Makromonomere hervorgingen, gelang es bei letztgenannter Synthesemethode strukturell vollkommen einheitlicher Makromonomere darzustellen.

Die für die Synthese von alternierenden Copolymeren benötigten Boronsäureester wurden durch eine Derivatisierung der 2,7-Positionen in einer Palladium-katalysierten Reaktion mit Bis(pinacolatodiboran) dargestellt.

3 **Synthese Poly(2,7-carbazol)-basierender Polyelektrolytkammpolymere**

3.1 **Einleitung**

Auf der Basis der synthetisierten Makromonomere und der Boronsäureesterderivate soll in diesem Kapitel die Synthese der Polyelektrolytkammpolymere gezeigt werden. Dabei wurden sowohl Homopolymere als auch alternierende Copolymere angestrebt. Als Synthesemethode für die Darstellung von Poly(2,7-carbazolen) haben sich die Yamamoto-Polymerisation für Homopolymere und statistische Copolymere und die Suzuki-Polykondensation für alternierende Copolymere (AB-Polymere) etabliert.^{20,124} Diese beiden Kupplungsmethoden werden in den folgenden Abschnitten für die Synthese der Kammpolymere durch Polymerisation der zuvor synthetisierten Makromonomere genutzt, um das konjugierte 2,7-Polycarbazolrückgrat aufzubauen. Die Darstellung der Polyelektrolytpolymere soll zudem dem Prinzip der im Kapitel 1.2.2 vorgestellten indirekten Methode¹⁸ folgen, wobei zunächst Precursorpolymere synthetisiert werden, in denen die Polyelektrolytgruppen der Seitenketten geschützt sind. Diese Synthesestrategie soll eine Charakterisierung der erhaltenen Precursorpolymere ohne mit Polyelektrolyten typischerweise verbundenen Probleme, wie beispielsweise Domänen- und Aggregatbildung sowie einem Einfluss der Gegenionen auf die Polymerstruktur, ermöglichen.^{27,28,30}

3.2 **Darstellung von Homopolymeren**

Zur Synthese von Homopolymeren findet die Yamamoto-Kupplung Anwendung. Diese beschreibt eine Nickel(0)-vermittelte Kondensation von zwei halogenierten Aromaten, wobei stöchiometrische Mengen des Ni(COD)₂-Reagenzes benötigt werden. Obwohl die daraus resultierende Notwendigkeit das entstandene Nickelsalz zu entfernen sowie eine große Sensitivität gegenüber Wasser¹⁷⁷ erhebliche Nachteile der Yamamoto-Kupplung sind, stellt diese Nickel-katalysierte Polymerisation insbesondere im Hinblick auf die benötigten Edukte

eine einfache Methode zur Synthese von Homokampolymeren dar. Unter präparativen Gesichtspunkten können zudem im Vergleich zur Suzuki-Polymerisation wesentlich einfacher hoher Molekulargewichte erzielt werden.

Für die Gewinnung von Homopolymeren mit einem Poly(2,7-carbazol)rückgrat und PLL-Seitenketten wurde der zuvor synthetisierte Makromonomerbaustein **23** in einer Yamamoto-Polymerisation mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Cyclooctadien und Bipyridyl (bipy) umgesetzt (Abbildung 3-1). Aufgrund der bekannten Sensitivität der Yamamoto-Reaktion gegenüber Wasser war es notwendig, zuvor die eingesetzten hygroskopischen Makromonomere intensiv zu trocknen.

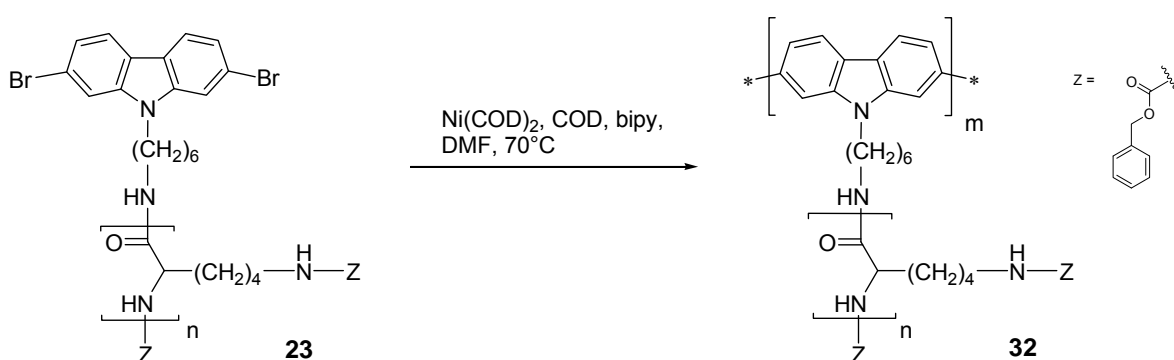


Abbildung 3-1: Reaktionsgleichung Yamamoto-Polymerisation.

Während der Reaktion trat jedoch nach der Zugabe der aktiven Katalysatorspezies innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von lilafarben zu einer Braunfärbung des Reaktionsgemisches ein. Diese Farbänderung ließ bereits einen frühzeitigen Abbruch der Polymerisation durch Deaktivierung der Katalysatorspezies vermuten. Nach der Aufarbeitung durch Ausfällen der Reaktionslösung in einem Gemisch aus Methanol und Salzsäure wurden Molmassen von $5,1 \cdot 10^3$ bis $5,7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (RI-Detektor) erhalten. Diese Molekulargewichte entsprechen lediglich Dimeren. In Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der GPC-Analysen zusammengefasst.

Tabelle 3-1: GPC-Daten der erhaltenen Oligomere der Yamamoto-Polymerisation.

Probe	Detektor	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}	Umsatz	Ausbeute / %
32 a	RI	5100	2,57	1,3	0,23	51
	UV	5220	2,39	1,4	0,29	
32b	RI	5300	1,75	1,4	0,29	47
	UV	5900	1,58	1,5	0,33	
32 c	RI	5720	1,21	1,6	0,38	46
	UV	7010	1,20	1,9	0,47	

* in DMF gegen PS-Standard

Damit bestätigten die niedrigen Molmassen aus der GPC-Analyse die Annahme, dass die Polymerisation frühzeitig abgebrochen wurde. Sie zeigten, dass die Synthese der angestrebten Homokampolymere nicht erfolgreich verlief. Eine exakte quantitative Analyse der Molekulargewichte war allerdings nicht möglich, da es keine geeigneten Standards für dieses System gibt. Die geringen Ausbeuten der durchgeführten Polymerisationen führten zu der Vermutung, dass nicht umgesetzte Makromonomere während des Ausfällens abgetrennt wurden. In diesem Zusammenhang wurden die Elugramme des Makromonomers **23** und der Verbindung **32a** betrachtet (Abbildung 3-2).

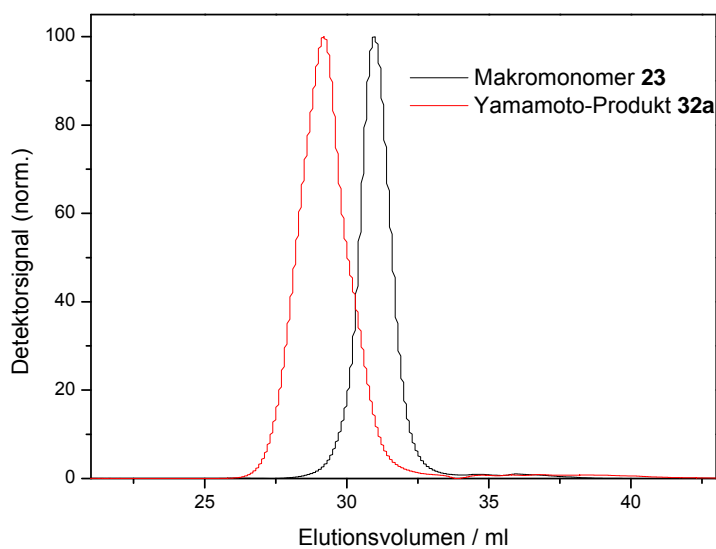


Abbildung 3-2: GPC-Elugramm des Makromonomers 23 und der oligomeren Verbindung 32a in DMF.

Aus den unterschiedlichen Elutionsvolumina sowie der Monomodalität der Elutionspeaks wurde geschlussfolgert, dass das Produkt der Yamamoto-Kupplung keine nicht umgesetzten Monomeranteile aufweist. Unter Berücksichtigung der Ausbeuten wurde angenommen, dass es während des Ausfallprozesses zu einer Fraktionierung und demnach zur Abtrennung restlicher Makromonomere kam. Zur weiteren Überprüfung der Fraktionierung wurden für alle Experimente die theoretischen Umsätze unter Anwendung der Carothers-Gleichung berechnet. Wie in Tabelle 3-1 zusammengefasst, lagen die Umsätze unter den Ausbeuten der Polymere. Dies zeigte eine Fraktionierung während der Aufarbeitung an.

Die niedrigen Ausbeuten ließen sich durch Nebenreaktionen in Form einer Deaktivierung der aktiven Spezies erklären. Bezüglich der Farbänderung des Reaktionsgemisches ist aus der Komplexchemie bekannt, dass solch ein Farbwechsel auf einen Ligandenaustausch am Zentralatom hinweist.¹⁷⁸ Als mögliche Ursachen wurden Restspuren von Wasser im Makromonomer in Form von Kristallwasser oder eine Komplexbildung mit der Amidstruktur der PLL-Ketten in Betracht gezogen. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, erfolgte bei der Verbindung **32 c** die erneute Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten der Katalysatorlösung. Die charakteristische Lilafärbung der aktiven Katalysatorspezies blieb dabei erhalten. Dennoch wurde lediglich eine geringfügige Erhöhung des Polymerisationsgrades von $5,1 \cdot 10^3$ auf $5,7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erzielt. Eine komplexierende Wechselwirkung des Zentralatoms mit der Amidstruktur der PLL-Ketten konnte ausgeschlossen werden, da bei Versuchen mit zwei zusätzlichen Äquivalenten der Katalysatorlösung keine erneute Braunfärbung eintrat, das Verhältnis der polymerisierbaren Gruppen am Carbazol zu den Amidbindungen der PLL-Seitenkette aber ca. 1:20 betrug. Dies richtete den Fokus auf einen Ligandenaustausch durch Wasser. Wie bereits beschrieben, wurde trotz der erneuten Katalysatorzugabe und einer gleich bleibenden Farbe der Reaktionslösung eine minimale Zunahme der Molmassen beobachtet. Daher wurde angenommen, dass der frühzeitige Abbruch der Polymerisation mit einer Veränderung der aktiven Katalysatorspezies (bipy)Ni(Ar)(Br) einherging und es im Zeitraum der ersten Zugabe des Katalysators zu einem Ligandenaustausch von einem bereits oxidativ addierten Bromid gegen ein Wassermolekül kam. Dieser Austausch ist denkbar, da Wasser als Ligand in der spektrochemischen Reihe ein stärkeres Ligandenfeld als Bromid besitzt, wohingegen letzteres zu den Schwachfeldliganden zählt.¹⁷⁸ Als Konsequenz dieser Annahme ergab sich, dass polymerisierbare Carbazolmoleküle abgebaut wurden und keine weitere Zunahme des Molekulargewichtes stattfand.

Aus den erhaltenen Ergebnissen leitete sich die Schlussfolgerung ab, dass die Yamamoto-Polymerisation zur Synthese von Kammpolymeren mit PLL-Seitenketten nach dem Makromonomeransatz nicht geeignet war. Für diese Anwendung bot sich daher als alternative Synthesemethode die wesentlich unempfindlichere Suzuki-Polymerisation an, welche im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

3.3 Synthese streng alternierender Copolymere

Die Darstellung streng alternierender AB-Copolymere mit einer π -konjugierten Hauptkette sollte mittels einer Suzuki-Miyaura-Polykondensationsreaktion erreicht werden. Im Fall der Suzuki-Polymerisation erfolgt die Aryl-Aryl-Kupplung über Palladium-Katalyse von einem Arylbromid und einem Arylboronat.^{128,179} Im Gegensatz zur Yamamoto-Polymerisation zeichnet sich die Suzuki-Miyaura-Kupplung dabei durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser sowie ihre Toleranz gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen aus.^{177,180}

3.3.1 Synthese von alternierenden PLL-/alkylsubstituierten Kammpolymeren

Zur Gewinnung der Precursorkammcopolymere **34** – **37** wurden die zuvor dargestellten Makromonomere **28** – **31** und der Boronsäureester des alkylsubstituierten Carbazols **33** in Suzuki-Polykondensationen umgesetzt (Abbildung 3-3). Die Substitution des Boronsäureesters mit einer verzweigten 2-Ethylhexylkette war notwendig, um die Löslichkeit des synthetisierten Precursorpolymers zu erhöhen.^{131,181,182} Zudem wurde auf diesem Wege der amphiphile Charakter im Polyelektrolytkammpolymer mit dem Ziel der Ausbildung von mizellaren Überstrukturen verstärkt. Der relativ einfache synthetische Zugang¹³⁰ sowie die Substitution mit verzweigten Alkylketten in zahlreichen Poly(2,7-carbazolen) als Vergleichssubstanzen¹²⁴ begründeten zusätzlich diese Auswahl. Als Nachteil der Suzuki-Polymerisation für dieses spezifische System zeigte sich, dass sie dem stöchiometrischen Prinzip der Polykondensation von streng alternierenden AB-Polymeren folgte. Um hohe Molmassen und somit auch hohe Umsätze zu erreichen, war es notwendig, dass äquimolare Mengen an Endgruppen vorliegen. Eine exakte Bestimmung der reaktiven Gruppen der

Makromonomere war durch deren Monodispersität gegeben. Dennoch galt es zu beachten, dass es zu einem Ungleichgewicht an Endgruppen durch Deboronierung/Debromierung^{183,184,185} oder zu einem Ligandenaustausch in der aktiven Katalysatorspezies kommen kann, was zu einer Verringerung der Umsätze führt.

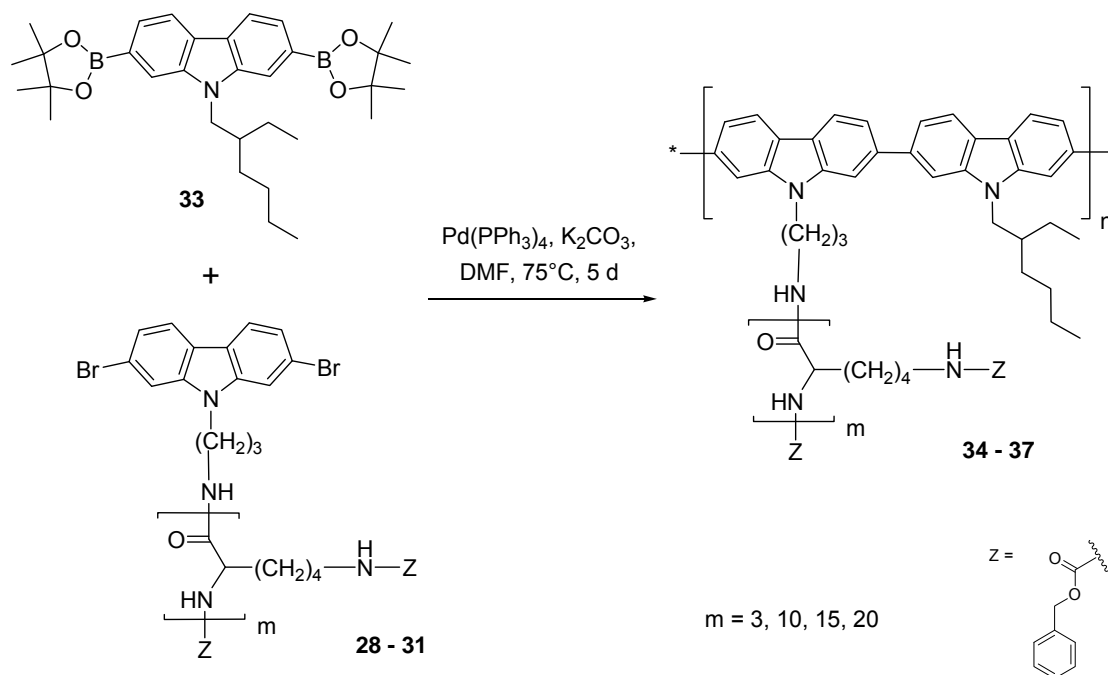


Abbildung 3-3: Suzuki-Polymerisation zur Synthese der Kampolymere 34 – 37.

Die Polymerisation des Boronsäureesters **33** mit den entsprechenden Makromonomeren **34 – 37** wurde in sauerstofffreiem DMF mit Tetrakis(triphenyl)palladium und wässriger Kaliumcarbonatlösung durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde im Vergleich zu Standardbedingungen^{186,187} leicht herabgesetzt, da bei Peptiden die Gefahr einer Denaturierung bestand. Dies bedeutete, dass die PLL-Seitenketten knäuelartige Konformationen einnehmen und diese unabhängig von äußeren Faktoren bestehen bleiben. Daher wäre die Konformation bzw. Sekundärstruktur der PLL-Ketten im Falle einer Denaturierung nicht mehr pH-abhängig. Durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur sollte eine irreversible Denaturierung der PLL-Seitenketten ausgeschlossen werden. Nach fünf Tagen bei 75°C wurde das Reaktionsgemisch in Methanol/Salzsäure ausgefällt. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Molmassen der Precursorverbindungen **37** ($m = 20$) sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Nach einer Optimierung der Reaktionsbedingungen wies das daraus erhaltene AB-Copolymer

37c ein Molekulargewicht $\overline{M}_n = 58,3 * 10^3 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$ sowie $\overline{M}_w = 103,7 * 10^3 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$ auf. Dies entspricht 10 AB-Wiederholungseinheiten, d.h. 20 Carbazoleinheiten.

Tabelle 3-2: Erhöhung des Polymerisationsgrades durch Optimierung der stöchiometrischen Einwaage der eingesetzten Monomere.

Probe	m (31) / g	m (33) / mg	$\overline{M}_n / \text{g} * \text{mol}^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}_n	p	Ausbeute / %
37 a	0,5000 (0,086 mmol)	45,8 (0,086 mmol)	$21,2 * 10^3$	1,6	8	0,88	65
37 b	1,0000 (0,172 mmol)	90,9 (0,172 mmol)	$40,2 * 10^3$	1,9	14	0,93	86
37 c	2,0213 (0,351 mmol)	186,4 (0,351 mmol)	$58,3 * 10^3$	1,8	20	0,95	65

* in DMF gegen PS-Standard, UV-Detektor

3.3.1.1 Die Einwaage als Einflussfaktor auf die erreichten Molmassen

Wie in Tabelle 3-2 zusammenfassend dargestellt ist, hing die erreichte Anzahl an Wiederholungseinheiten maßgeblich von der Höhe der Einwaage ab. Je höher die eingewogene Monomermenge war, umso höhere Molekulargewichte wurden erreicht. Dies zeigte, dass der Versuch eine Suzuki-Polykondensation durchzuführen, auf eine triviale, aber dennoch ernsthafte Syntheschürde stieß.¹⁰⁹ Die Schwierigkeit des Erreichens hoher Molmassen in einer Polykondensationsreaktion bestand darin, die wichtige 1:1 Stöchiometrie in der Praxis einzustellen. Für eine Optimierung der Stöchiometrie wurde die Menge an eingesetztem Monomer erhöht, wodurch eine zunehmende Kontrolle über die Einwaage erreicht wurde. Dies führte zu einer Zunahme des Polymerisationsgrades. In dem hier vorgestellten Beispiel war dieses Verhältnis zwischen den Molekulargewichten des Makromonomers und dem des verwendeten Boronsäureester mit $5762,18 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$ zu $531,36 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$ erheblich. Demzufolge unterschied sich die Einwaage um eine Größenordnung.

Ein Vergleich des Monomerumsatzes mit den erhaltenen Ausbeuten der jeweiligen Polymerisationen zeigte eine Diskrepanz. Wie aus Tabelle 3-2 zu entnehmen ist, lagen die Ausbeuten der Polymere unter den Werten der Umsätze, welche aus der Carothers-Gleichung mittels der erhaltenen Polymerisationsgrade berechnet wurden. Dieser Unterschied ging auf eine Fraktionierung der Polymere während des Ausfällens in Methanol/Salzsäure zurück. Diese Aussage wurde durch eine geringfügige Fluoreszenz des Filtrats nach dem Abtrennen des Polymers unterlegt. Durch das Abtrennen der Bestandteile mit sehr niedrigem Polymerisationsgrad wurde eine Polydispersität erreicht, die kleiner war als der bei Polykondensationsreaktionen theoretisch erreichbare Wert von zwei.

3.3.1.2 Einfluss der PLL-Kettenlänge auf den Polymerisationsgrad

Die Literatur beschreibt für Polycarbazole einen löslichkeitsfördernden Einfluss durch eine Substitution der 9-Position im Carbazol mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie beispielsweise eine Tritylgruppe.¹²⁴ Aufgrund dieser sehr sperrigen Substituenten wurden Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Polymerketten unterbunden, was letztlich eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zur Folge hatte. Demgegenüber steht die zunehmende sterische Hinderung der reaktiven Gruppen durch längere Seitenketten im Makromonomer, welche sich limitierend auf den Polymerisationsgrad auswirken kann. Um diese Einflussfaktoren zu untersuchen, konzentrierte sich eine weitere Versuchsreihe auf den Einfluss der Länge der PLL-Seitenkette am Makromonomer hinsichtlich des Polymerisationsgrades der Precursorpolymere. Hierfür wurden verschiedene Suzuki-Polykondensationen durchgeführt, bei denen die PLL-Kettenlänge variierte, wobei $m = 3, 10, 15$ sowie 20 betrug. Aus den in Tabelle 3-3 erfassten Experimenten war eindeutig ersichtlich, dass für $m = 3$ nahezu keine Umsetzung stattfand. Während dieser Synthese fiel bereits nach kurzer Reaktionszeit ein Feststoff aus. Für $m = 10$ und 15 ergaben sich annähernd gleiche Polymerisationsgrade. Während dieser Polykondensationen trat für $m = 10$ nach circa der Hälfte der Reaktionszeit sowie für $m = 15$ zum Ende der Synthese das Ausfällen des Precursorpolymers auf. Im Fall von $m = 20$ wurde der höchste Polymerisationsgrad erreicht. Nur bei dieser Polymerisation kam es zu keinem Ausfällen des Produktes während der Reaktion.

Tabelle 3-3: Einfluss der PLL-Seitenkettenlänge auf den Polymerisationsgrad.

Probe	\overline{DP} (PLL)	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\overline{M}_w / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}	p	Ausbeute /%
34	3	$1,5 * 10^3$	$3,9 * 10^3$	3,07	2	0,50	40
35	10	$19,0 * 10^3$	$29,5 * 10^3$	1,55	12	0,92	75
36	15	$15,4 * 10^3$	$26,8 * 10^3$	1,75	8	0,88	78
37c	20	$58,3 * 10^3$	$103,7 * 10^3$	1,82	20	0,95	65

* in DMF gegen PS-Standard, UV-Detektor

Ursprünglich wurde erwartet, dass kürzere PLL-Ketten eine geringere sterische Hinderung der reaktiven Bromidfunktionalitäten am Carbazol hervorrufen und so höhere Polymerisationsgrade ermöglichen. Allerdings bestätigten die erhaltenen Resultate diese Annahme nicht. Es wurde jedoch vermutet, dass die sterische Hinderung der reaktiven Gruppen die Ursache für die generell niedrigen Polymerisationsgrade war.

Stattdessen zeigten die Ergebnisse der GPC-Analyse (Tabelle 3-3), dass ein weiterer Einflussfaktor hinzukam, welcher die erreichte Anzahl an Wiederholungseinheiten beeinflusste. Aus der Literatur ist bekannt, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten die Löslichkeit von π -konjugierten Systemen fördern.¹³¹ Die Ergebnisse und die Beobachtungen zum Ausfällungsverhalten der jeweiligen Precursorverbindungen während der Polymerisation bestätigten, dass die Löslichkeit der Produkte einen entscheidenden Einfluss auf deren Polymerisationsgrad ausübte. Dementsprechend wurde bei der Umsetzung mit $m = 3$ der niedrigste und für $m = 20$ der höchste Polymerisationsgrad erreicht. Aus diesen Resultaten ergab sich, dass der Einfluss der Löslichkeit¹⁷⁷ der Precursorverbindungen ausschlaggebend für den bei der Polymerisation erzielten Polymerisationsgrad war.

Die Unterschiede zwischen den Molmassen der theoretischen Umsätze p und denen der isolierten Produkte wurden wiederum auf eine Fraktionierung der Precursorverbindungen während des Ausfällens zurückgeführt.

3.3.2 Betrachtungen zur Molekulargewichtsbestimmung der synthetisierten Kammpolymere

Hinsichtlich der zuvor beschriebenen Resultate musste jedoch berücksichtigt werden, dass mittels GPC-Analyse als Relativmethode eine exakte quantitative Betrachtung der Molmassen aufgrund fehlender Standards nicht möglich war. Vielmehr dienten sie nur als Orientierungswerte. Aus diesem Grund erfolgte die quantitative Bestimmung der Molmassen durch statische Lichtstreuung, welche hierfür eine Absolutmethode darstellt. Die nachfolgenden Betrachtungen zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse \overline{M}_w sollen am Beispiel des Precursorpolymers **37c** ($m = 20$) vorgestellt werden.

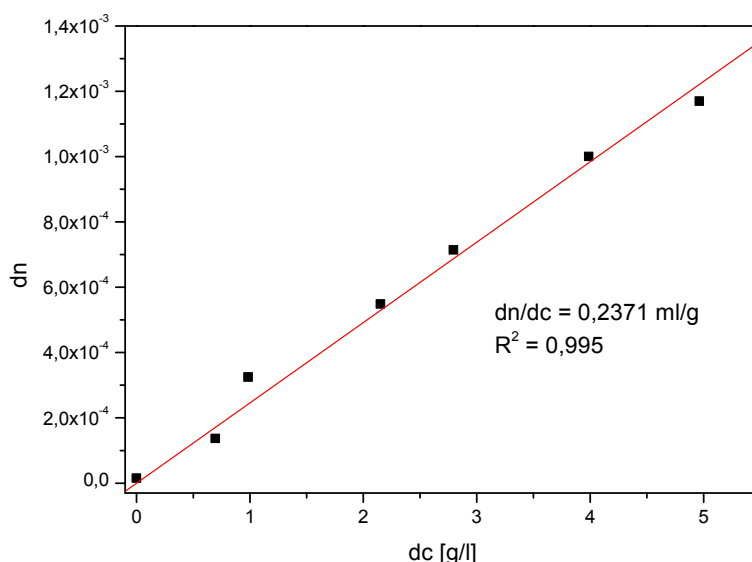


Abbildung 3-4: Bestimmung des Brechungsindexinkrementes der Verbindung **37c** in DMF.

Vor der Berechnung von \overline{M}_w aus den Daten der statischen Lichtstreuung war es erforderlich, das spezifische Brechungsindexinkrement ($d\tilde{n}/dc$) des Polymer-Lösungsmittelsystems zu bestimmen.¹⁸⁸ Am Beispiel der Precursorverbindung **37c** wurden zu diesem Zweck verschiedene Polymerkonzentrationen analysiert und $d\tilde{n}$ gegen die Konzentration aufgetragen (Abbildung 3-4). Als Brechungsindexinkrement wurde $d\tilde{n}/dc = 0,2371 \pm 0,01 \text{ ml} * \text{g}^{-1}$ ermittelt. Aus der Standardabweichung des Brechungsindexinkrementes wurde ersichtlich, dass dies die größte Fehlerquelle bei der Betrachtung der

absoluten gewichtsmittleren Molmassen in der statischen Lichtstreuung war, wobei diese Aussage ebenso für die anderen Precursorpolymere **35** und **36** Gültigkeit besaß.

Aus der Auftragung des Zimm-Diagramms der Verbindung **37c** ($m = 20$) in Abbildung 3-5 wurde für die gewichtsmittlere Molmasse ein Wert von $\overline{M}_w = 106 \cdot 10^3 \pm 5,5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten. Dieser stimmte sehr gut mit dem Wert aus der GPC-Analyse überein. Eine ähnlich gute Korrelation der GPC-Resultate und den Ergebnissen aus der statischen Lichtstreuung wurde für das Oligomer **35** ($m = 10$) gefunden.

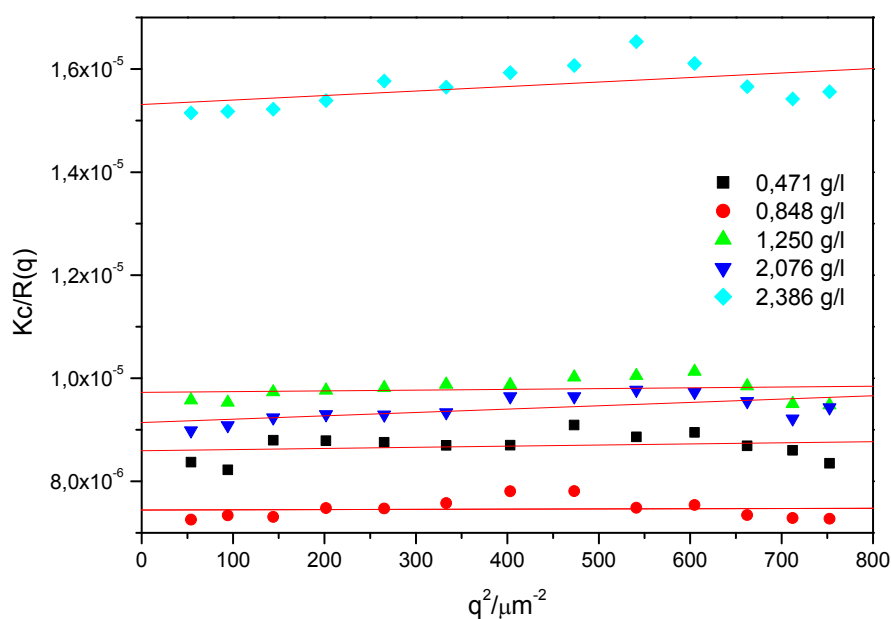


Abbildung 3-5: Zimm-Diagramm der Verbindung **37c** ($m = 20$).

Um die Ergebnisse der GPC gegen einen Polystyrolstandard (PS-Standard) in DMF als mobile Phase mit denen der Lichtstreuung zu vergleichen, wurden GPC-MALLS-Experimente durchgeführt. Diese Methode kombiniert die klassische GPC mit einem Vielwinkellichtstredetektor (MALLS – Multi Angle Laser Light Scattering) und ermöglicht daher die absolute Molmassenbestimmung¹⁰⁵ bei Einsatz sehr geringer Probenmengen. Die daraus ermittelten Molmassen sowie die aus der statischen Lichtstreuung und der GPC erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 3-4 zusammengefasst. Aus dieser Gegenüberstellung war ersichtlich, dass die unter Einsatz verschiedener Methoden erhaltenen Molmassen für die Verbindungen **35** und **37c** nur geringfügig voneinander abwichen.

Tabelle 3-4: Quantitativer Vergleich verschiedener Methoden zur Molmassenbestimmung am Beispiel der Precursorverbindungen 35 – 37.

Probe	\overline{DP} (PLL)	$\overline{M}_w / g * mol^{-1}$ GPC (PS-Standard)	$\overline{M}_w / g * mol^{-1}$ GPC-MALLS	$\overline{M}_w / g * mol^{-1}$ Lichtstreuung (SLS)
35	10	$29,5 * 10^3$	$33,1 * 10^3$	$31,9 * 10^3$
36	15	$26,8 * 10^3$	$23,4 * 10^3$	$53,4 * 10^3$
37c	20	$103,7 * 10^3$	$102,0 * 10^3$	$106,0 * 10^3$

Die starken Abweichungen der erhaltenen Molmassen der Verbindung **36** ($m = 15$) bei deren Bestimmung durch GPC und mittels Lichtstreuung wurden vornehmlich auf eine Erneuerung der stationären Phase in der GPC zurückgeführt. Es wurde angenommen, dass hierdurch stärkere Wechselwirkungen zwischen der Probe und der stationären Phase auftraten, welche zuvor durch anhaftende Verunreinigungen unterbunden wurden. Der Unterschied zwischen dem Ergebnis der Lichtstreuung und dem der GPC-MALLS wurde ebenfalls durch Wechselwirkungen mit dem Füllmaterial der stationären Phase begründet. Es wurde vermutet, dass diese Wechselwirkungen das lokale Brechungsindexinkrement und somit das Molekulargewicht beeinflussten. Die Bildung von Aggregaten der Verbindung **36** in DMF konnte indes durch dynamische Lichtstreuung ausgeschlossen werden. Diese Untersuchungen zum Aggregationsverhalten werden im Kapitel 4.3.2 diskutiert.

Unter Betrachtung dieser Ergebnisse konnte geschlossen werden, dass die hydrodynamischen Radien der Cokammpolymere **35** (mit $m = 10$) und **37** (mit $m = 20$) mit denen des Polystyrols korrelierten. Dieser Zusammenhang ergab sich aus der im Vergleich zu konjugierten Polyelektrolyten scheinbar veränderten Geometrie der Kammpolymere. Dabei näherte sich die Form der hier betrachteten Verbindungen infolge des Aspekteverhältnisses der einzelnen Bestandteile sowie den voluminösen PLL-Seitenketten dem eines statistischen Knäuels an. Aus dieser Vergleichbarkeit der Resultate leitete sich ab, dass die Verwendung der GPC-Analyse nahezu quantitative Aussagen über die erhaltenen Molmassen lieferte insofern keine Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und der Probe stattfanden. Sie wurde daher für die weitere Molmassenbestimmung der Precursorverbindungen eingesetzt. Eine

Überprüfung der Molmassen durch statische Lichtstreuung wurde durch die häufig geringen Mengen der Polymere begrenzt.

3.3.3 Aufbau alternierender PLL-/Polyethylenglykol-substituierter Kammpolymere durch polymeranaloges „grafting-onto“

Die bisher synthetisierten Copolymere wiesen eine begrenzte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Um das Löseverhalten der Polymere zu verbessern, sollten Substituenten in der 9-Position des Carbazols des Boronsäureesters eingeführt werden, welche einen löslichkeitsfördernden Effekt sowie eine Abschirmung zwischen benachbarten PLL-Ketten bewirken. Im Hinblick auf die Länge der eingesetzten PLL-Ketten wurden polymere Seitenketten favorisiert. Angesichts der Unzugänglichkeit von Carbazolboronsäureestern mit polymeren Seitengruppen wurde nach einer Strategie zur Gewinnung von orthogonal aufgebauten Cokampolymeren gesucht, welche die Substitution mit Polymeren in der Seitenkette ermöglichen sollte. Als Synthesekonzept wird hierfür die Umsetzung von PLL-Makromonomeren mit dem unsubstituierten Carbazolboronsäureester **17** vorgestellt. Die Seitenkette in diesem Monomerbaustein soll anschließend in einer polymeranalogen Reaktion eingeführt werden. Zudem ist diese Methode ebenfalls für die Synthese von alternierenden Kammpolymeren interessant, deren Seitenketten funktionelle Gruppen tragen, welche während der Polykondensation stören oder chemisch nicht stabil sind. Als Seitenkette wurde Polyethylenglykol gewählt, da dieses Polymer einen hydrophilen Charakter aufweist und zudem wasserlöslich ist. Auf diesem Wege sollte das Löseverhalten der Polyelektrolytkammpolymere, insbesondere in Wasser, positiv beeinflusst werden.

Zur Darstellung von derartigen Polymeren wurden die Makromonomere **28** bis **31** jeweils mit dem Boronsäureester **17** in einer Suzuki-Polymerisation unter Anwendung der zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abbildung 3-6). Mit der Wahl der Seitenkettelänge im Makromonomer mit $m = 3, 10, 15$ und 20 deckte ähnlich der Umsetzung aus Abbildung 3-3 ein relativ breites Spektrum an unterschiedlichen Längen der Seitenkette ab.

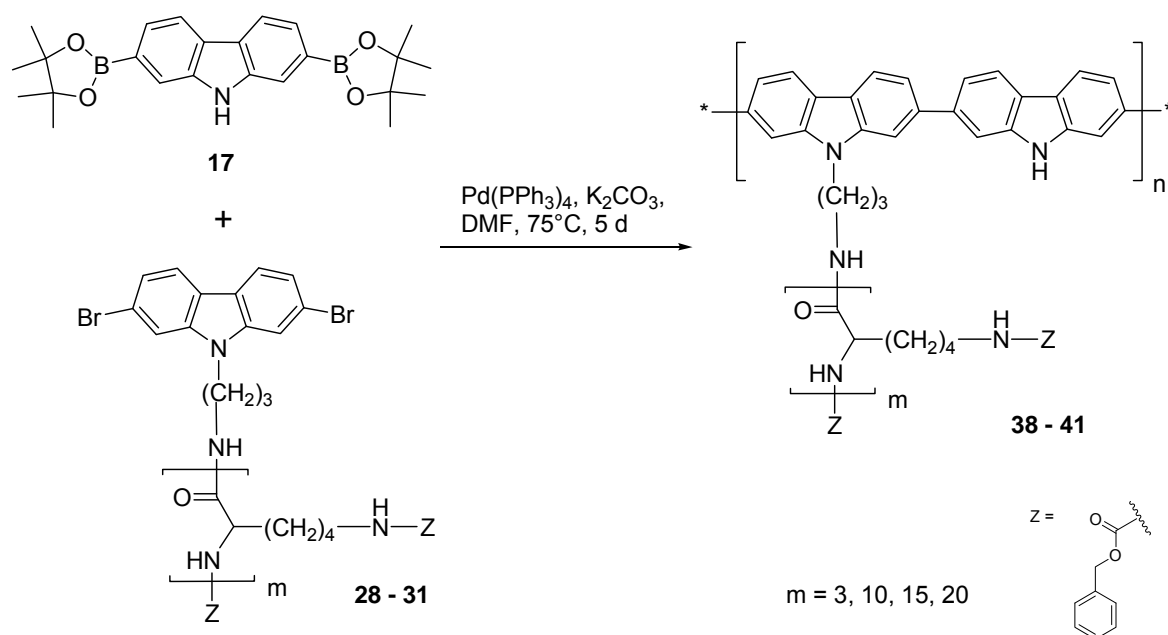


Abbildung 3-6: Reaktionsschema der Suzuki-Polymerisation zur Synthese der Polymere 38 – 41.

Die Ergebnisse in Tabelle 3-5 zeigen annähernd gleiche Polymerisationsgrade der Precursorpolymere **34** – **37**, unabhängig von der PLL-Kettenlänge im Makromonomer. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten lag dabei zwischen drei und vier. An dieser Stelle gilt es hervorzuheben, dass in allen Experimenten ein vorzeitiges Ausfallen der Precursorverbindungen aus dem Reaktionsgemisch beobachtet wurde.

Aus den erhaltenen Resultaten ging hervor, dass es bei der Polymerisation mit dem unsubstituierten Carbazolboronsäureester **17** mit zunehmender PLL-Kettenlänge nicht zu einer Steigerung des Polymerisationsgrades der Precursoroligomere kam. Dies wurde auf eine mangelnde Löslichkeit¹⁷⁷ dieser Verbindungen durch die unsubstituierten Carbazole zurückgeführt, welche durch die solubilisierenden PLL-Seitenketten nicht kompensiert werden konnte. Diese Annahme unterstützte der Vergleich zwischen zwei verschiedenen Substitutionsmustern (Tabelle 3-5). Daraus ging hervor, dass die Polykondensationsreaktionen mit dem alkylsubstituierten Boronsäureester **14** höhere Polymerisationsgrade ergaben als analoge Umsetzungen mit dem unsubstituierten Monomer **15**. Infolge der Feststoffbildung während der Suzuki-Reaktion wurden die niedrigeren Polymerisationsgrade durch ein Fehlen

der solubilisierenden Wirkung der verzweigten Alkylkette und dem damit verbundenen vorzeitigen Ausfallen der Oligomere interpretiert.

Tabelle 3-5: Vergleich der Polymerisationsdaten bei der Verwendung verschieden substituierter Boronsäureester.

Probe	Substituent	\overline{DP} (PLL)	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\overline{M}_w / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}
38	—	3	$2,1 * 10^3$	$3,2 * 10^3$	1,48	6
34	Alkyl	3	$1,5 * 10^3$	$3,9 * 10^3$	3,07	2
39	—	10	$14,2 * 10^3$	$31,3 * 10^3$	2,21	8
35	Alkyl	10	$19,0 * 10^3$	$29,5 * 10^3$	1,55	12
40	—	15	$13,1 * 10^3$	$25,2 * 10^3$	1,92	6
36	Alkyl	15	$15,4 * 10^3$	$26,8 * 10^3$	1,75	8
41	—	20	$15,4 * 10^3$	$27,8 * 10^3$	1,81	6
37c	Alkyl	20	$58,3 * 10^3$	$103,7 * 10^3$	1,82	20

* in DMF gegen PS-Standard, UV-Detektor

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeiten waren die Ausbeuten dieser Umsetzungen nach der Aufarbeitung sehr gering (Tabelle 3-6). Bezogen auf die erreichten Molmassen lagen sie für alle Experimente im Bereich der bestimmten Umsätze. Daraus wurde geschlussfolgert, dass ein Großteil der Monomere umgesetzt wurde, aber die gebildeten Oligomere aufgrund der geringen Löslichkeit sofort ausfielen.

Mittels der GPC-Eluogramme wurde jedoch nachgewiesen, dass neben den Oligomeren stets ein Restgehalt an Monomerbausteinen vorhanden war. Folglich ergab sich die Fragestellung, weshalb nicht das gesamte Monomer mindestens zu Oligomeren umgesetzt wurde, bevor dieses ausfiel. Als Erklärung wurde angenommen, dass ein Teil der reaktiven Gruppen während der Umsetzung deaktiviert wurde. Demnach traten zwei parallel ablaufende Prozesse ein. Zum einen waren das die Suzuki-Kupplung und zum anderen eine Abspaltung der reaktiven Gruppen durch Debromierung und Deboronierung. Infolge dessen war eine weitere Umsetzung der Monomere in einer Kupplungsreaktion nicht möglich.

Tabelle 3-6: Gegenüberstellung der Ausbeuten und theoretischen Umsätze.

Probe	$\overline{DP} (PLL)$	Ausbeute / %	Umsatz p
38	3	79	0,83
39	10	81	0,88
40	15	80	0,83
41	20	84	0,83

Im Anschluss an die Suzuki-Polykondensation erfolgte in zwei Testreaktionen mit den Verbindungen **39** ($m = 10$) und **41** ($m = 20$) die Einführung einer polymeren Seitenkette am bisher unsubstituierten Carbazolbaustein. Hierfür wurde Brom-Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Molekulargewicht $\overline{M}_n = 750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\overline{DP} \sim 17$) eingesetzt, da dieses Polymer sehr gut in vielen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise DMF, THF sowie Dichlormethan, und Wasser löslich ist.¹⁸⁹ Es wurde daher erwartet, dass die Löslichkeit der Polymere infolge dieser Substitution zunimmt. Zusätzlich sollte durch diese Seitenkette der hydrophile Charakter im späteren Polyelektrolytkampolymer und somit dessen Löslichkeit in Wasser erhöht werden. Die Länge des Polyethylenglykols (PEG) wurde so gewählt, dass eine sterische Abschirmung zwischen benachbarten PLL erreichbar war und intramolekulare Wechselwirkungen entlang des Rückgrates minimiert wurden, jedoch das Polyethylenglykol nicht im Molekül dominierte. Eine zu lange Polyethylenglykolkette hätte außerdem den entscheidenden Nachteil einer entropischen Hinderung der reaktiven Bromidfunktion während der polymeranalogen Reaktion, was folglich zu einer Herabsetzung des Umsatzes führen würde. Die Reaktion selbst folgte der in Absatz 2.5 vorgestellten Substitution am Stickstoff des Carbazols, wobei zuerst unter Einwirkung einer Base das Carbazolanion gebildet wurde.

Die Synthese der Verbindungen **42** und **43** wurde unter Einsatz der zuvor dargestellten Oligomere **39** und **41** in DMF, einem Überschuss an Polyethylenglykol sowie der Base Kaliumcarbonat durchgeführt (Abbildung 3-7). Diese Base wurde gewählt, da sie im Gegensatz zum wesentlich reaktiveren Natriumhydrid keine Nebenreaktionen mit der Amidstruktur des PLL hervorruft. Nach beendeter Reaktion ergab sich eine verbesserte Löslichkeit des Polymers.

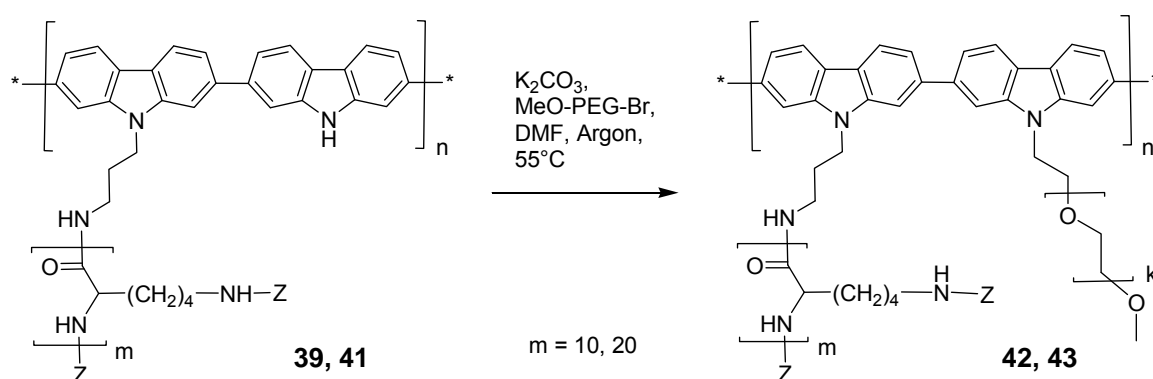


Abbildung 3-7: Polymeranaloge Substitution zum Einführen einer PEG-Kette am unsubstituierten Stickstoff des Carbazols.

Die Ergebnisse der GPC-Analysen vor und nach dem grafting-onto sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt. Dabei zeigte sich eine deutliche Zunahme der Molmassen nach der polymeranalogen Pfropfreaktion von $14,2 \cdot 10^3$ auf $23,2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**42**, $m = 10$) bzw. $13,1 \cdot 10^3$ auf $23,6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**43**, $m = 20$). Daraus wurde der Schluss gezogen, dass ein „grafting-onto“ des Polyethylenglykols erfolgreich verlief. Aus den GPC-Spektren ergab sich, dass das im Überschuss eingesetzte Polyethylenglykol aufgrund des annähernd gleichen Löslichkeitsverhaltens nicht von dem gepfropften Oligomer abgetrennt werden konnte. Verschiedene Versuche, die Verbindungen **42** und **43** durch Ausfällen oder Extraktion zu reinigen führten stets dazu, dass nicht umgesetztes PEG mitgerissen wurde. Dies machte eine Aufreinigung unmöglich.

Tabelle 3-7: GPC-Daten der oligomeren Verbindung **42** und **43**.

Probe	Grafting-onto	\overline{DP} <i>Poly(L-lysine)</i>	$\overline{M}_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}
42	ja	10	$23,2 \cdot 10^3$	1,6	9
39	nein	10	$14,2 \cdot 10^3$	2,2	8
43	ja	20	$23,6 \cdot 10^3$	1,5	7
41	nein	20	$13,1 \cdot 10^3$	1,9	6

* in DMF gegen PS-Standard, UV-Detektor

Durch eine Überlagerung der Signale des Carbazols mit dem des eingesetzten Lösungsmittels DMF sowie der Z-Schutzgruppe im PLL im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war eine quantitative Aussage über den Pfropfungsgrad nicht möglich. Um den spektroskopischen Nachweis zu erbringen, dass die Polyethylenglykol-Ketten erfolgreich an das Polycarbazolrückgrat gepfropft wurden, fand die diffusionskontrollierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie¹⁹⁰ (DOSY) Anwendung (Abbildung 3-8). Diese Untersuchungen der molekularen Diffusion ermöglichten die gleichzeitige Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in einem Mehrkomponentengemisch. Dabei hängt der Diffusionskoeffizient eines Moleküls unter den gegebenen Bedingungen unter anderem von seinem Molekulargewicht ab und gestattete daher die Unterscheidung zwischen gepfropften und ungepfropften Polyethylenglykol. Hierbei wurde der Diffusionskoeffizient als negativer dekadischer Logarithmus dargestellt. Während dieser Experimente diente der Diffusionskoeffizient von ungebundenem Polyethylenglykolmonomethylether als Referenz.

Stellvertretend soll an dieser Stelle der Nachweis für die Verbindung **42** (mit $m = 10$) nachvollzogen werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das Polymer **42** bei drei verschiedenen Konzentrationen (3,1; 5,6 und 10,9 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) in deuteriertem DMF durch diffusionskontrollierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vermessen. Angesichts dieser konzentrationsabhängigen Messungen konnte eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration ausgeschlossen werden. Ein weiteres Experiment, bei dem zusätzliches, ungebundenes Polyethylenglykol zur Analysenlösung mit der Oligomerkonzentration $c = 5,6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ hinzugefügt wurde, sollte zudem weiteren Aufschluss über die Bindungsverhältnisse der Polyethylenglykolkette zum Polycarbazolrückgrat bringen.

Der Diffusionskoeffizient des Polymers **42** im DOSY-NMR-Spektrum (Abbildung 3-8) lag bei einem negativen dekadischen Logarithmus von circa -9,95 bis -10,50. Allerdings trat eine Abweichung im Bereich der chemischen Verschiebung der Methylengruppen des Polyethylglykols bei $\delta = 3,8 \text{ ppm}$ zu einen Diffusionswert von -9,90 bis -9,65 auf. Das Hinzufügen von ungebundenem Polyethylenglykol zur Polymerlösung bewirkte eine weitere Veränderung dieser Werte zu -9,80 – -9,55.

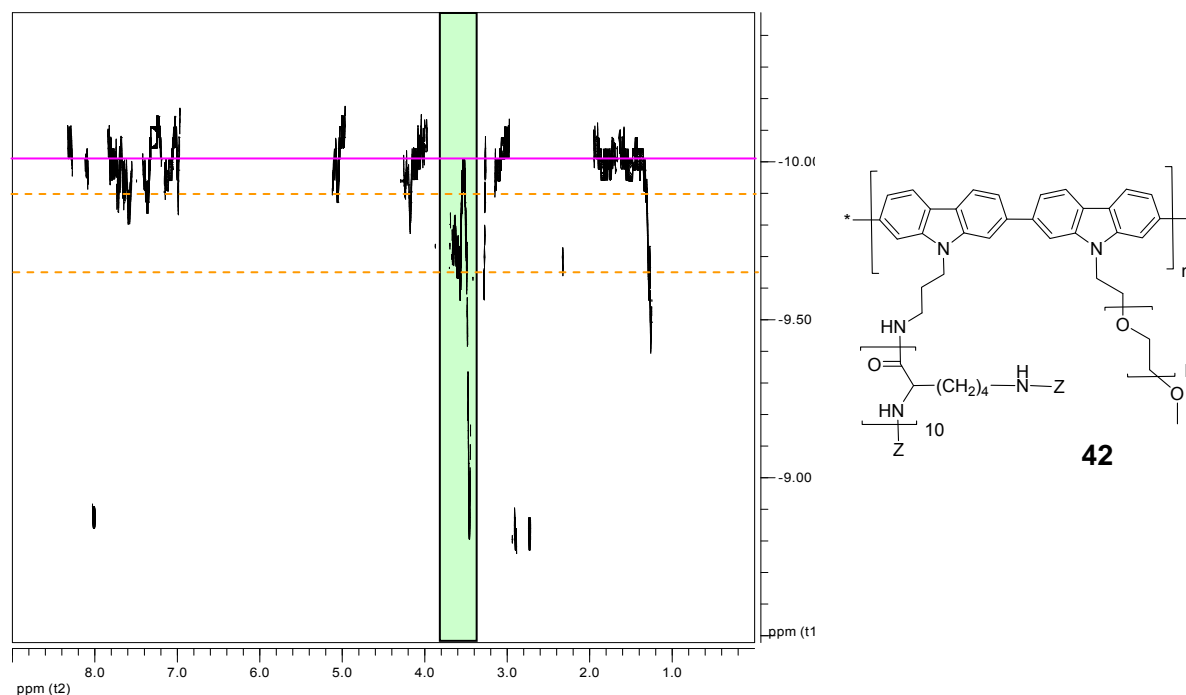


Abbildung 3-8: Diffusions-¹H-NMR-Messungen (500 MHz, d⁷-DMF) zur Bestimmung der Diffusionsparameter des Polycarbazols 42 (m = 10); c = 5,6 mg * ml⁻¹ in DMF.

Die Abweichung des negativen dekadischen Logarithmus des Diffusionskoeffizienten im Bereich der Methylenprotonen zu höheren Werten wurde durch die gleichen chemischen Verschiebungen der Signale von chemisch gebundenem und freiem Polyethylenglykol im ¹H-NMR-Spektrum verursacht. Aus diesem Grund kam es zu einer Mittelung beider Signale und der Wert von polymergebundenem Polyethylenglykol näherte sich dem von ungebundenem an. Durch die Zugabe von zusätzlichem, freiem Polyethylenglykol verschob sich der Diffusionswert daher weiter in Richtung des ungebundenen Polyethylenglykols. Anhand dieser Resultate wurde die Annahme bestätigt, dass auch nach der Aufarbeitung sowohl gefropftes als auch ungebundenes Polyethylenglykol in der Probe vorlagen.

3.3.4 Darstellung von PLL-/Polyethylenglykol-substituierten Kammpolymeren durch 1,3-dipolare Cycloaddition

Da die zuletzt vorgestellte Polykondensation (Abbildung 3-6) lediglich niedere Oligomere ergab, wurde nach einem Syntheseweg für orthogonal aufgebaute Kammpolymerer gesucht. Dieser sollte sowohl höhere Polymerisationsgrade liefern als auch ein polymeranaloges „grafting-onto“ von polymeren Seitenketten gewährleisten. Als Alternative zur bisherigen Syntheseroute wurde die Suzuki-Polymerisation der Makromonomere mit dem alkinsubstituierten Boronsäureester **15** gewählt. Dieses Substitutionsmuster sollte die Option bieten, in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition („click“-Reaktion) Azid-terminierte Seitenketten an das Polymerrückgrat zu pfpfen.¹³⁷ Hierfür zeichnete sich diese Reaktion durch ihre hohen Umsätze, Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie ihre Selektivität aus.¹³⁷ Angesichts der sterisch anspruchsvollen TIPS-Schutzgruppe des endständigen Alkins **15** wurde, ähnlich der verzweigten Alkylkette der Verbindung **33**, ein löslichkeitsfördernder Effekt auf die Polykondensationsprodukte **44** – **46** und somit eine Steigerung der Polymerisationsgrade erwartet.

Der erste Schritt zur Realisierung der vorgeschlagenen Synthesestrategie für die Darstellung von alternierenden Polycarbazolkammpolymeren mit einem höheren Polymerisationsgrad der Hauptkette umfasste die Suzuki-Polykondensation der jeweiligen Makromonomere **29** – **31** mit dem Boronsäureester **15** (Abbildung 3-9). Die Reaktionsbedingungen entsprachen dabei denen vorheriger Polymerisationen. Die Längen der PLL-Seitenketten im Makromonomer betragen $m = 10, 15$ und 20 , da vorherige Umsetzungen von PLL-Monomere mit $m = 3$ stets zu unlöslichen Di- und Trimeren führten.

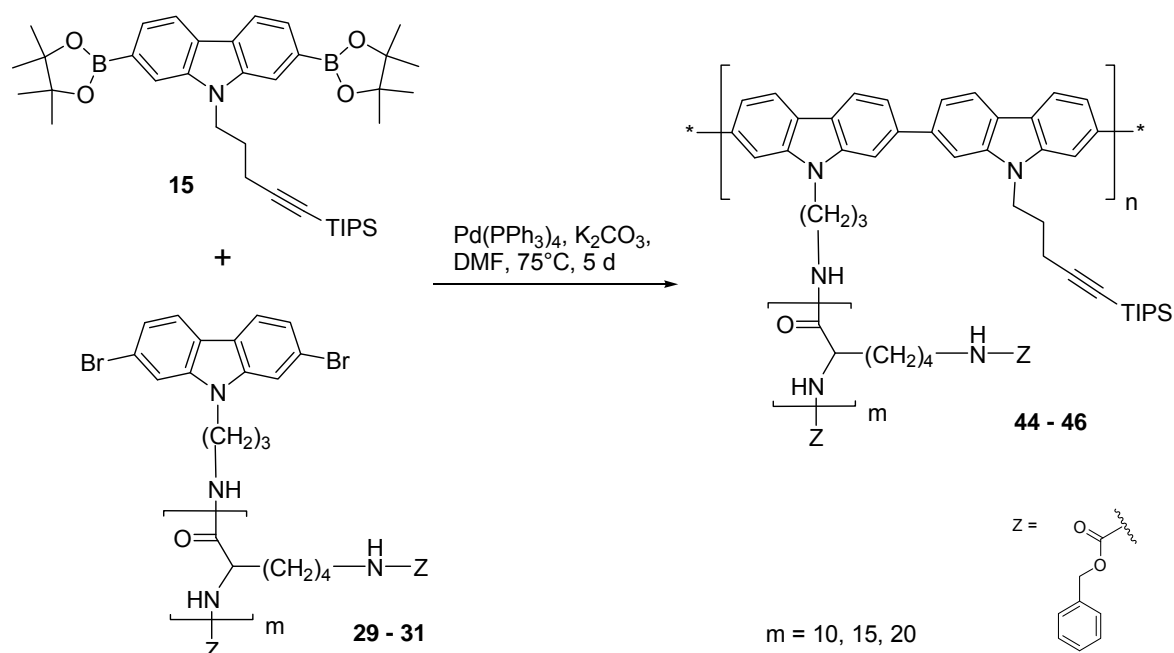


Abbildung 3-9: Suzuki-Polymerisation zur Darstellung der Precursorpolymere **44 – 46**.

Die Resultate der GPC-MALLS-Messungen sind in Tabelle 3-8 wiedergegeben. Diese zeigten, dass für $m = 10$ der höchste und für $m = 20$ der niedrigste Polymerisationsgrad erreicht wurde. Allerdings variierte der Polymerisationsgrad im Bereich von $\overline{DP} = 10$ für $m = 10$ bis $\overline{DP} = 6$ für $m = 20$. Im Gegensatz zum Precursoroligomer **44** (mit $m = 10$) zeigte das GPC-Elugramm der Verbindung **46** ($m = 20$) zudem große Mengen an nicht umgesetztem Makromonomer an. Die Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass entgegen den bisherigen Erkenntnissen der Polymerisationsgrad der erhaltenen Oligomere mit steigender PLL-Kettenlänge leicht abnimmt. Eine Suzuki-Polymerisation führte demnach unter Verwendung von Makromonomerbausteinen und dem Carbazolbaustein **15**, welcher in der 9-Position mit einem TIPS-geschützten Alkin substituiert war, zu keiner Steigerung der Anzahl der Wiederholungseinheiten im Produkt.

Tabelle 3-8: GPC-MALLS-Daten der erhaltenen Oligomere 44 – 46 aus der Suzuki-Polymerisation in DMF.

Probe	\overline{DP} (PLL)	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}	Ausbeute / %	Umsatz
44	10	$14,3 * 10^3$	2,4	10	37	0,90
45	15	$19,7 * 10^3$	1,4	8	57	0,88
46	20	$14,5 * 10^3$	2,0	6	46	0,83

Die niedrigen Polymerisationsgrade gingen mit der schlechten Löslichkeit einher. Als weitere Ursache sowie als Grund für den gegenläufigen Trend der erhaltenen Molmassen in Bezug auf die PLL-Kettenlänge wurde vermutet, dass eine zusätzliche sterische Hinderung der reaktiven Gruppen für die Polykondensation durch sterische Wechselwirkungen zwischen den PLL-Seitenketten und den sperrigen Triisopropyl(TIPS)-Schutzgruppen eintrat.¹⁹¹ Es war somit anzunehmen, dass mit längeren PLL-Seitenketten die sterischen Wechselwirkungen mit den reaktiven (End-)Gruppen in der 2,7-Position des Carbazols so stark zunahm, dass eine Suzuki-Polykondensation der Makromonomere mit dem Boronsäureester **15** erschwert wurde, was wiederum die vergleichsweise niedrigeren Polymerisationsgraden erklären könnte. Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der Umsetzung mit dem alkylsubstituierten Boronsäureester **33** resultierte letztlich die Folgerung, dass neben der Löslichkeit auch die sterischen Wechselwirkungen einen Einfluss auf den Polymerisationsgrad der Polycarbazole ausübten. Die Dominanz dieser einzelnen Faktoren war dabei vom Substitutionsmuster des verwendeten Boronsäureesters abhängig. Eine Wechselwirkung der Alkylgruppe mit der Palladium-Katalysatorspezies konnte indes ausgeschlossen werden.¹⁹¹

Aufgrund der großen Mengen an nicht umgesetztem Makromonomer wurde neben den bisher genannten Einflussfaktoren zudem das Auftreten von einem weiteren, gleichzeitig verlaufenden Prozess während der Umsetzung angenommen. Diese Nebenreaktion könnte bewirkt haben, dass parallel zur Kupplungsreaktion ein Teil der polymerisierbaren Gruppen abgebaut wurde. Dieser Anteil nahm mit der PLL-Kettenlänge und somit mit der sterischen Hinderung zu. Daraus ergab sich, dass die sterischen Wechselwirkungen den Kupplungsschritt kinetisch hemmen, wodurch der Einfluss der Abspaltungsreaktion der reaktiven Gruppen einen stärkeren Einfluss erlangte. Dies wiederum führte zu einer Zunahme von nicht

umgesetzten Monomerbausteinen in der Reaktionslösung. Erneut lagen die anhand der Molmassen berechneten Umsätze über den erhaltenen Ausbeuten (Tabelle 3-8). Demnach kam es analog zu den vorherigen Umsetzungen zu einer Fraktionierung des Produktgemisches während der Aufarbeitung.

Im zweiten Schritt wurden trotz der niedrigen Polymerisationsgrade aus der Reaktion in Abbildung 3-9 die TIPS-Schutzgruppe am Alkin abgespalten und somit die sterische Abschirmung der Alkingruppe während der „Click“-Reaktion verringert. Die Abspaltung zur Synthese der Verbindungen **47 – 49** erfolgte unter Einwirkung von Tetrabutylammoniumfluorid (Bu_4NF) bei Raumtemperatur (Abbildung 3-10).^{139,192}

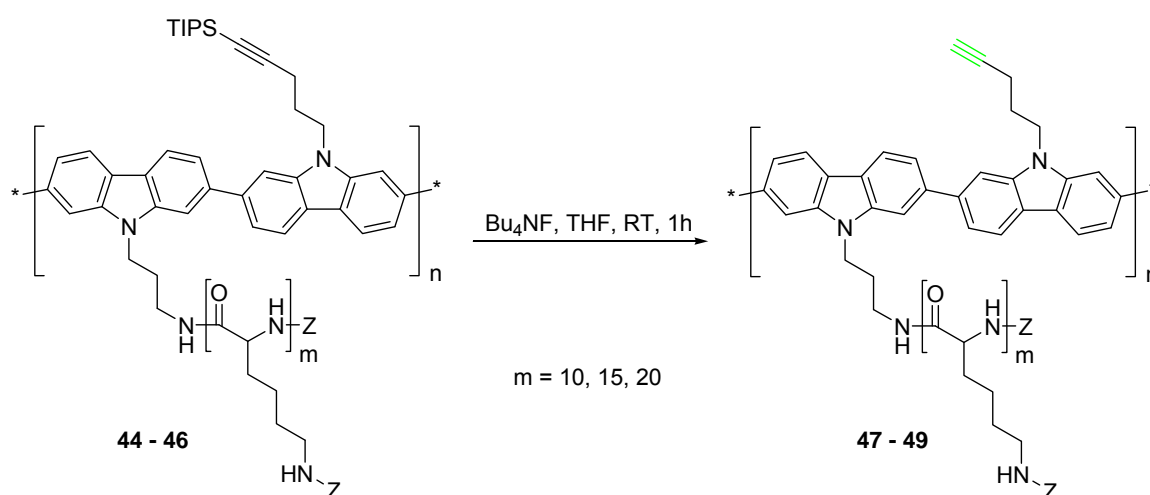


Abbildung 3-10: Abspalten der TIPS-Schutzgruppe in einer polymeranalogen Reaktion zur Darstellung der Verbindungen **47 – 49**.

Da es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einer Überlagerung der chemischen Verschiebungen der Signale des Poly(*L*-lysin(*Z*)) mit denen der TIPS-Schutzgruppe bzw. dem Alkinproton kam, konnte an dieser Stelle keine quantitative Aussage bezüglich des Umsatzgrades der Abspaltungsreaktion getroffen werden. Der NMR-spektroskopische Nachweis anhand des Signals des ^{29}Si -Kerns der TIPS-Schutzgruppe war ebenso nicht möglich, da der prozentuale Anteil des Siliziums im Kammpolymer zu gering war und daher in einem vertretbaren Zeitrahmen nicht quantifiziert werden konnte.

Um dennoch eine Auskunft bezüglich der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe am Alkin treffen zu können, wurde ein Vergleich der Polymerisationsgrade der Precursorverbindungen

mit und ohne TIPS-Gruppe durchgeführt. Die aus der polymeranalogen Umsetzung erhaltenen Molmassen sind in Tabelle 3-9 erfasst. Deren Analyse wurde mittels GPC-MALLS-Untersuchungen realisiert. Die Anwendung dieser Analysenmethode war an dieser Stelle unumgänglich, da sie Absolutwerte bezüglich der Molmassen lieferte. Die Verwendung einer GPC ohne Lichtstredetektor war hierfür nicht möglich, da aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen PLL-Substituenten keine Änderung des hydrodynamischen Radius der Oligomere erwartet wurde.

Tabelle 3-9: GPC-MALLS-Daten der erhaltenen Verbindungen 47 – 49 nach dem polymeranalogen Abspalten der TIPS-Schutzgruppe am Alkin.

Probe	\overline{DP} <i>Poly(L-lysin)</i>	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{DP}
47	10	$13,3 * 10^3$	2,6	10
48	15	$15,7 * 10^3$	1,6	8
49	20	$13,9 * 10^3$	1,9	6

Ein Vergleich der Polymerisationsgrade vor und nach dem Abspalten der TIPS-Schutzgruppe zeigte, dass die Anzahl der Wiederholungseinheiten übereinstimmte. Dies deutete darauf hin, dass ein Großteil der TIPS-Schutzgruppen während der Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid abgespalten wurde. Eine exakte Quantifizierung war dennoch nicht möglich.

Der dritte Schritt beinhaltete das „grafting-onto“ des Azid-terminierten Polyethylenglykolmonomethylethers¹⁹³ ($M_w \approx 2000 g * mol^{-1}$) an die Alkingruppe am Polycarbazolrückgrat. Hierfür wurden die Verbindungen 47 – 49 unter Einsatz von CuBr und *N, N, N', N'', N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in DMF mit dem Azid in einer „Click“-Reaktion umgesetzt (Abbildung 3-11).^{194,195} Eine vollständige Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Polyethylenglykols war allerdings analog der Reaktion aus Abbildung 3-6 aufgrund eines ähnlichen Löslichkeitsverhaltens wie dem der Zielkomponente nur in begrenztem Umfang durchführbar. Die Analyse der erhaltenen Produkte 50 – 52 erfolgte mittels GPC-MALLS, Diffusions-NMR-Spektroskopie sowie IR-Spektrometrie.

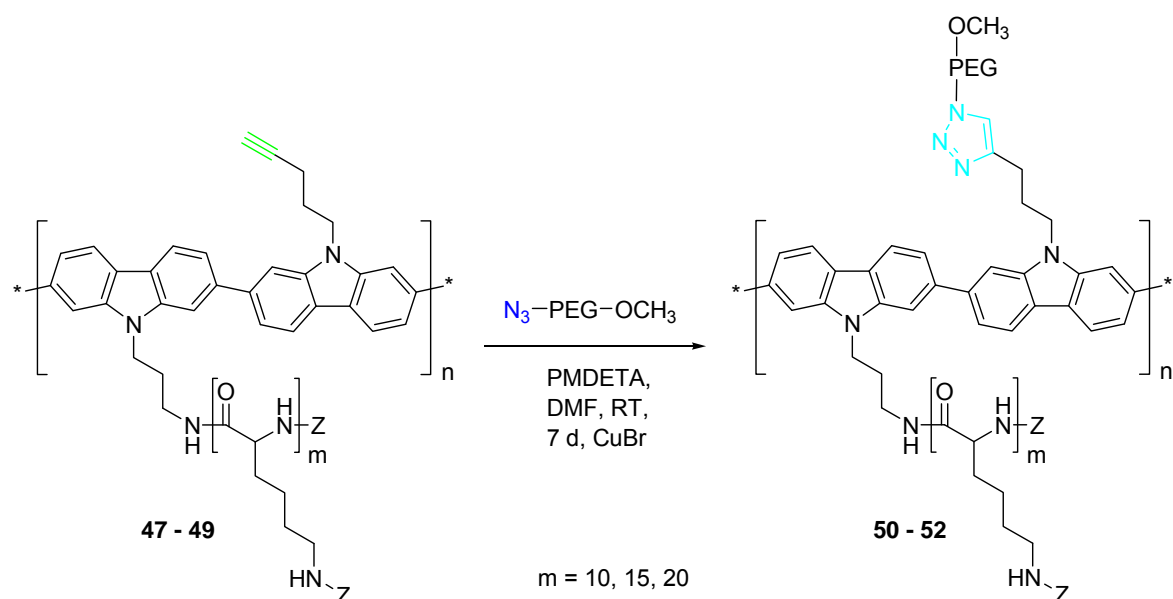


Abbildung 3-11: „Grafting-onto“ der PEG-Seitenkette zur Synthese der Verbindungen 50 – 52.

Die in Tabelle 3-10 zusammengefassten GPC-MALLS Ergebnisse weisen im Vergleich zu den Werten vor der Pfropfreaktion höhere Molekulargewichte auf. Die Polymerisationsgrade waren nahezu vergleichbar mit denen vor dem „grafting-onto“. Auf dieser Grundlage wurde von einem erfolgreichen „grafting-onto“ der Polyethylenglykoseitenketten ausgegangen. Für die Verbindung **50** (mit $m = 10$) wurden aus der GPC-MALLS-Analyse keine verwertbaren Ergebnisse erhalten. Als Grund wurden Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und der Probe vermutet, welche infolge restlichen Kupferkatalysators auftraten. Für die anderen Verbindungen wurde die Abtrennung dieses Kupferkatalysators durch einfaches Lösen des Precursorpolymers in einem organischen Lösungsmittel und anschließender Filtration erreicht. Trotz mehrfachen Lösens und erneutem Ausfällen gelang es für die Verbindung **50** ($m = 10$) nicht, die Kupferverbindung zu entfernen, was sich durch eine leicht grünliche Färbung der Polymere nach dem „grafting-onto“ bemerkbar machte. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde trotz umfangreicher Reinigungsversuche nicht gefunden.

Tabelle 3-10: GPC-Daten der Kammpolymere **50** – **52** nach dem „grafting-onto“ der Polyethylenglykoseitenkette.

Probe	\overline{DP} (PLL)	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$ UV – Detektor	$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$	\overline{DP}	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$ MALLS – Detektor	$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$	\overline{DP}
50	10	$15,3 * 10^3$	2,0	7	-	-	-
51	15	$11,5 * 10^3$	1,8	4	$22,7 * 10^3$	1,4	8
52	20	$14,5 * 10^3$	1,6	4	$14,6 * 10^3$	1,9	5

Für den Nachweis, dass es sich in allen drei Verbindungen **50** – **52** um gefropftes Polyethylenglykol handelte, wurde wiederum die Diffusions-NMR-Methode eingesetzt. Stellvertretend ist in Abbildung 3-12 das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der Verbindung **51** ($m = 15$) wiedergegeben.

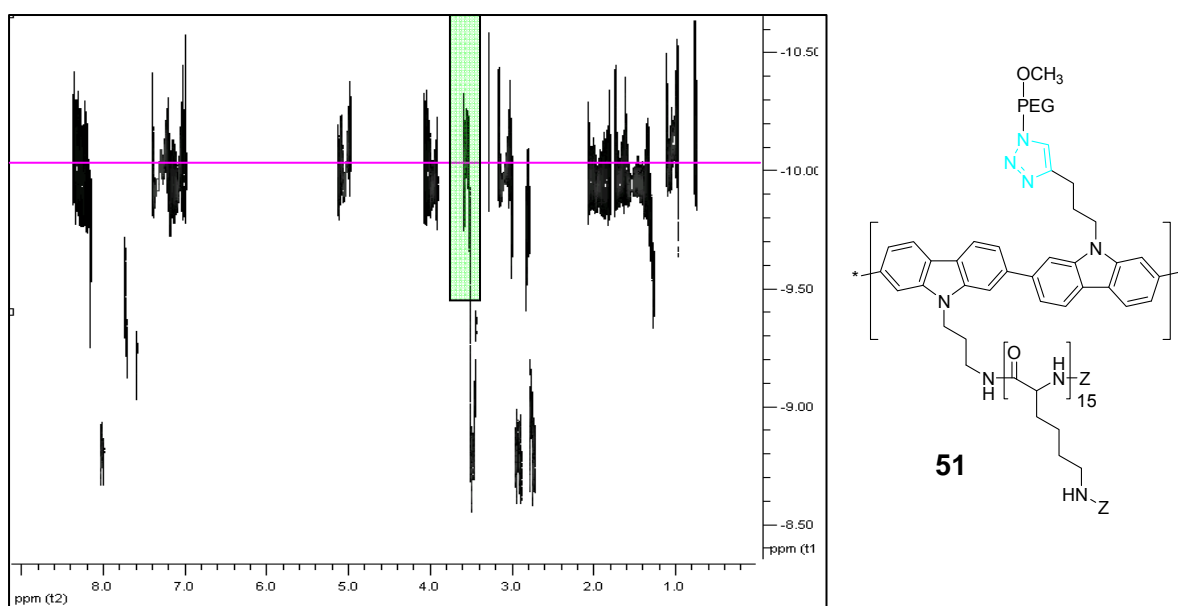


Abbildung 3-12: DOSY-NMR-Spektrum (700 MHz, d^7 -DMF) der Verbindung **51**.

Hierin zeigten die Methylenprotonen des Polyethylenglykols eine chemische Verschiebung von 3,8 ppm (grüner Bereich). Mittels der eingezeichneten Hilfslinie wird deutlich, dass alle Signale der Verbindung **51** ($m = 15$) die gleichen Diffusionskoeffizienten aufweisen. Dies wurde als eindeutiger Hinweis gewertet, dass es sich um gefropftes Polyethylenglykol

handelte. Zudem belegten die gleichen Werte der Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen Signale, dass es bei dieser Verbindung gelang, das im Überschuss eingesetzte Polyethylenglykol zu entfernen.

Mittels dieses Analyseverfahrens wurde zudem sichtbar, dass lediglich im Fall des Produktes **50** mit $m = 10$ noch ungebundenes Polyethylenglykol vorhanden war. Dieses konnte aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten des Produktes und des Polyethylenglykols nicht abgetrennt werden. Dieses Löslichkeitsverhalten ergab sich aus der Dominanz der PEG-Seitenkette im Polymer. Demnach nahm der Anteil der PEG-Seitenketten in der Reihenfolge $52 < 51 < 50$ zu. In diesem Zusammenhang änderte sich ebenfalls die Löslichkeit der Precursorverbindungen in Richtung des Polyethylenglykols und bedingte letztlich, dass für **50** (mit $m = 10$) keine Aufreinigung vom Azid-terminierten Edukt möglich war. Das aufgenommene IR-Spektrum der Verbindung **50** (Abbildung 3-13), welches eine Valenzschwingungsbande des im Überschuss eingesetzten Azids am Polyethylenglykol bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2056 \text{ cm}^{-1}$ aufwies, bestätigte diese Aussage.

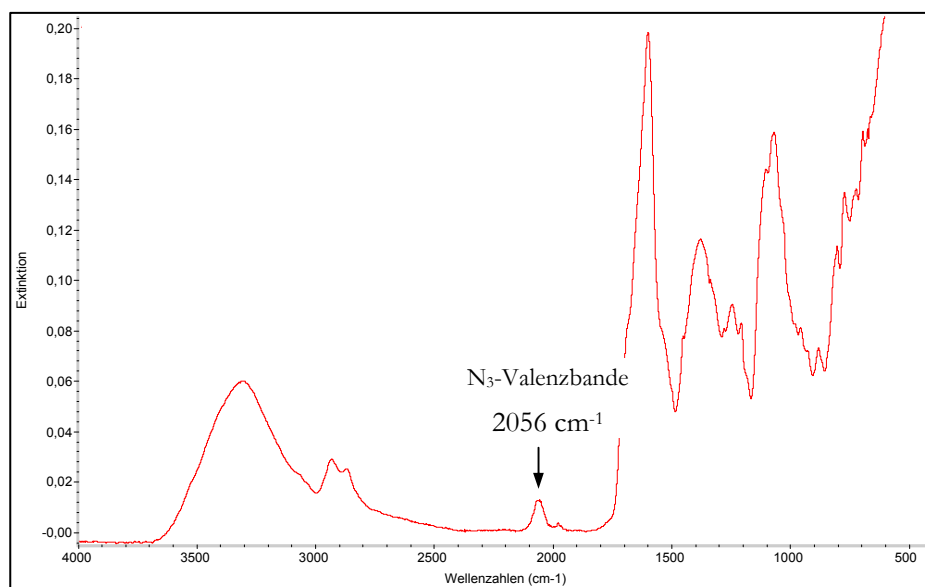


Abbildung 3-13: IR-Spektrum der Verbindung **50** ($m = 10$) (ATR-Kristall).

Eine Berechnung des Pfropfungsgrades mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie war durch die Überlagerung der Signale der Methylenprotonen der Polyethylenglykolseitenkette mit Wasser nicht möglich. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft der Polyethylenglykolkette konnte das vorhandene Wasser nicht vollständig entfernt werden.

Tabelle 3-11: Ausbeuten der Pfropfreaktion mit Azid-terminiertem Polyethylenglykol.

Probe	$\overline{DP} (PLL)$	Ausbeute / %
50	10	48
51	15	42
52	20	49

Die erhaltenen Ausbeuten der Pfropfreaktion lagen zwischen 42 und 49% (Tabelle 3-11). Hieraus wurde geschlussfolgert, dass die Pfropfreaktion nicht quantitativ verlief. Zum einen wurde dies auf eine unvollständige Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe zurückgeführt. Da für diese Abspaltung aus den bereits genannten Gründen eine Quantifizierung nicht gelang, konnte dieser Punkt nicht ausgeschlossen werden. Zum anderen wurde eine entropische Hinderung der reaktiven Gruppen angenommen. Der polymere Charakter beider Edukte könnte zu einer Abschirmung der Azid- bzw. Alkinendgruppen geführt haben, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion herabgesetzt wurde. Beide Faktoren führten vermutlich zu geringeren Ausbeuten.

3.4 Überführung in die ionischen, konjugierten Polyelektrolytkampolymere

Nach dem in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Precursor-Ansatz bestand der letzte Schritt zur Synthese von Polyelektrolytkampolymeren in der Freisetzung der Polyelektrolytspezies der PLL-Seitenketten. Die Darstellung dieser Zielstruktur erfolgte mittels einer polymeranalogen Abspaltung der Z-Schutzgruppen der PLL-Seitenkette. Dabei wurden die neutralen Precursorverbindungen durch eine Umsetzung mit Trifluoressigsäure (TFA) sowie einem Überschuss an Bromwasserstoff in Eisessig in die Polyelektrolytstruktur überführt.¹⁹⁶

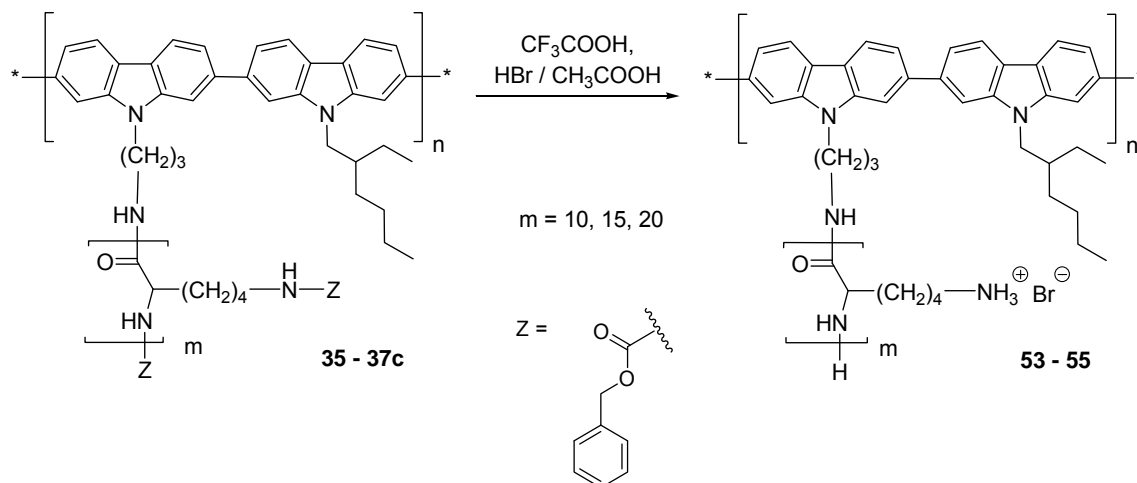


Abbildung 3-14: Überführung der Precursorverbindungen **35 - 37c** in die entsprechenden amphiphilen Polyelektrolytkampolymere **53 - 55** durch Abspaltung der Z -Schutzgruppe.

In Abbildung 3-14 ist für die Verbindungen **53 - 55** die Überführung der ungeladenen Precursorpolymere in die ionischen Polyelektrolytkampolymere und somit in die amphiphilen Zielstrukturen aufgezeigt. Aufgrund der extrem sauren Reaktionsbedingungen lagen die PLL-Seitenketten nach der Umsetzung als Hydrobromidsalz vor. Daraus resultierte vor der weiteren Aufarbeitung für das Polymer **55** mit $m = 20$ eine, wenn auch begrenzte, Löslichkeit in reinem Wasser. Die Verbindungen **53** und **54** mit $m = 10$ und 15 waren hingegen nicht mehr in reinem Wasser, sondern nur noch in Wasser/DMF-Gemischen löslich. Diese veränderte Löslichkeit wurde auf die unterschiedlichen Längen der PLL-Seitenketten zurückgeführt. Demnach erhöhte sich die Löslichkeit in reinem Wasser mit zunehmender PLL-Kettenlänge von $m = 10$ über 15 bis 20 . Als Ursache für diesen Zusammenhang wurde die Veränderung des hydrophob/hydrophil Verhältnisses innerhalb dieser amphiphilen Systeme in Betracht gezogen, wobei der hydrophile Anteil mit längeren PLL-Ketten zunahm.

Noch vorhandene Säurereste (TFA, HBr, Essigsäure) im Polyelektrolytkampolymer wurden durch Dialyse in Wasser entfernt. Der große Vorteil dieser Methode bestand darin, dass restliches Makromonomer, welches nach der Polymerisation nicht vollständig abgetrennt werden konnte, ebenfalls entfernt wurde. Nach erfolgter Dialyse und dem anschließenden Gefriertrocknen waren die Polyelektrolyte **53 - 55** jedoch nicht oder nur noch extrem eingeschränkt in Wasser, organischen Lösungsmitteln sowie Säuren und Basen löslich. Dieses

Verhalten ist für PLL-Homopeptide bekannt.¹⁵⁷ Aus diesem Grund wurde das Polymer nach der dialytischen Aufarbeitung bis zu weiteren Analysen in Lösung aufbewahrt und zwischenzeitlich nicht getrocknet.

Die Vollständigkeit der Abspaltungsreaktion wurde mittels Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft. Die entsprechenden NMR-Spektren der Verbindungen **37c** und **55** (mit $m = 20$) sind in Abbildung 3-15 wiedergegeben. Dabei wurden im Precursorpolymer **37c** die Signale mit den chemischen Verschiebungen im Bereich von 125 – 130 ppm den Protonen der Benzylgruppe sowie von 155 – 160 ppm der Carbonylgruppe der Z-Schutzgruppen zugeordnet. Wie aus der Abbildung 3-15 eindeutig hervorgeht, fehlten im ¹³C-NMR-Spektrum des Polyelektrolytkampolymers **55** die charakteristischen Peaks der Z-Schutzgruppe. Aus diesen Ergebnissen ließ sich ableiten, dass die Überführung der Precursor- in die Polyelektrolytverbindungen quantitativ verlief und die Z-Schutzgruppen vollständig abgespalten wurden.

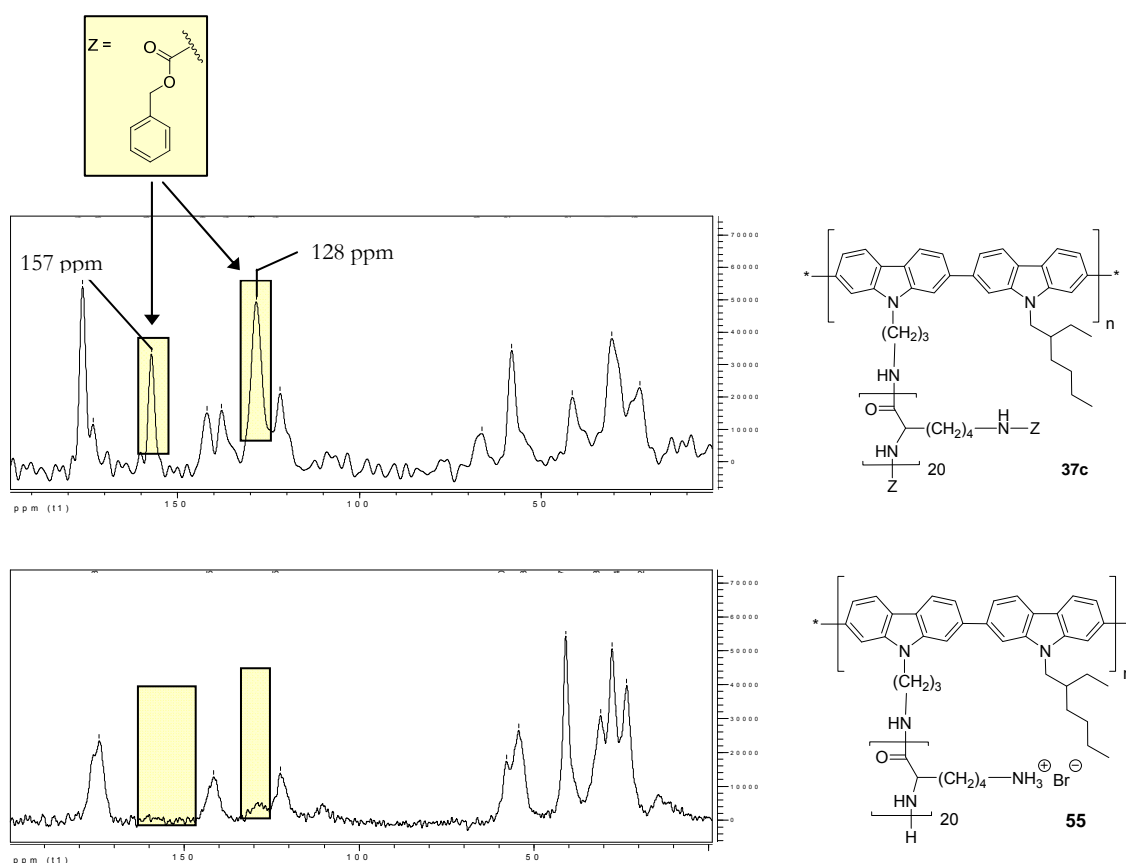


Abbildung 3-15: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum der Precursorverbindung **37c** (oben) und des Polyelektrolytkampolymers **55** (unten).

Eine Molmassenbestimmung der Polyelektrolytkampolymere mittels GPC oder Lichtstreuung konnte aufgrund der Bildung von Aggregaten sowie dem Auftreten von Domänen nicht durchgeführt werden. Dieser Aspekt soll jedoch in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 diskutiert werden.

Gemäß der zuvor beschriebenen Umsetzung erfolgte in einer weiteren polymeranalogen Reaktion die Überführung der Z-geschützten PLL-Seitenketten der Verbindungen **50 – 52** in die Polyelektrolytspezies **56 – 58** (Abbildung 3-16). Die entsprechenden Zielverbindungen waren in einem Gemisch aus DMF und Wasser löslich. Die anschließende Aufarbeitung der Verbindungen **56 – 58** erfolgte ebenfalls durch Dialyse, wodurch Verunreinigungen und verbliebenes Monomer abgetrennt wurden. Infolge des Aufreinigungsprozesses ergab sich wiederum der Effekt, dass die getrockneten Polyelektrolytkammoligomere in Wasser, Säuren, Basen oder organischen Lösungsmitteln keine Löslichkeit mehr zeigten. Auch sie wurden daher bis zur weiteren Analyse in wässriger Lösung aufbewahrt.

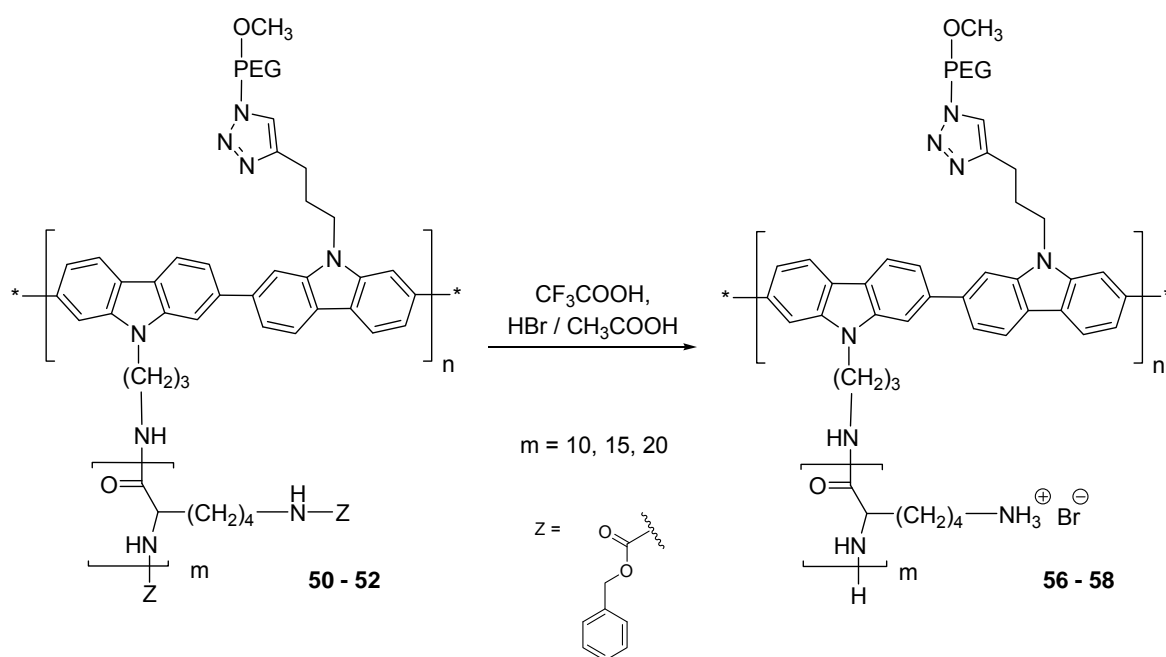


Abbildung 3-16: Polymeranaloge Umsetzung durch Abspaltung der Z-Schutzgruppe zur Darstellung der Polyelektrolytkampolymere **56 – 58**.

Die Abspaltung der Z-Schutzgruppen wurde erneut durch ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie belegt. Als Beispiel sind in Abbildung 3-17 die Spektren der Verbindungen **50** und **56** mit $m = 10$ gezeigt. Der grüne Bereich kennzeichnet das ^{13}C -Signal der Methylengruppen von Polyethylenglykol bei einer chemischen Verschiebung von 70 – 71 ppm. Daraus ging eindeutig hervor, dass die Verbindung **56** Polyethylenglykolseitenketten enthält. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale vor und nach der Umsetzung mit Trifluoressigsäure und Bromwasserstoff bewies, dass die Z-Schutzgruppen im Gegensatz zu Polyethylenglykol unter diesen Bedingungen vollständig abgespalten wurden. Angesichts der Überlagerung der Signale von Polyethylenglykol und der Methyleneinheit der Z-Schutzgruppe war eine Integration der beiden Signale nicht möglich. Daher konnten keine Aussagen getroffen werden, ob und inwieweit es zu einer Abbaureaktion der Polyethylenglykolseitenketten kam.

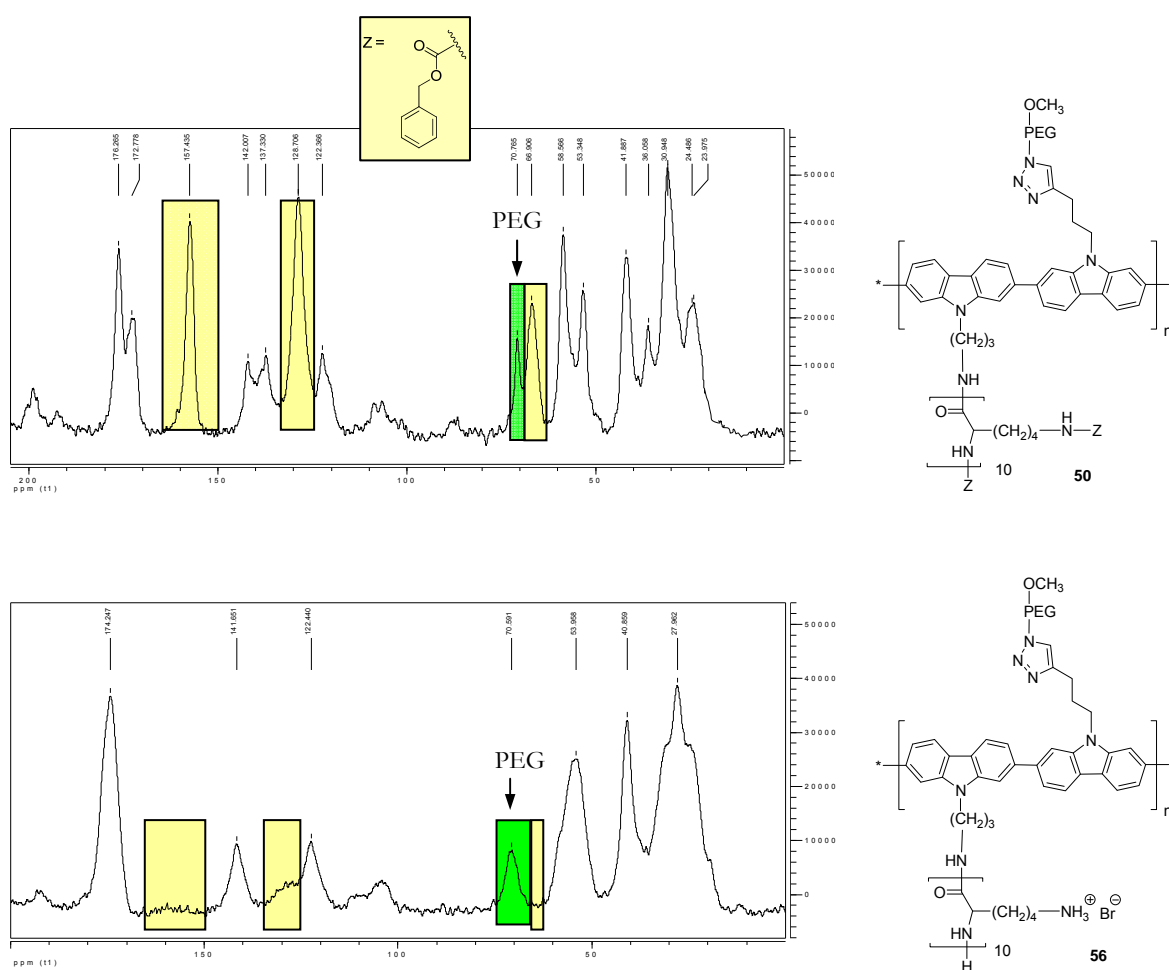


Abbildung 3-17: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum der Precursorverbindung **50** (oben) und des Polyelektrolytkampolymers **56** (unten).

Das Löslichkeitsverhalten der Verbindungen **56** – **58** zeigte keinen Unterschied zu den Polyelektrolyten **53** – **55**. Demnach wurde durch die Einführung der Polyethylglykolkette trotz ihres hydrophilen Charakters nicht die angestrebte Verbesserung der Löslichkeiten erzielt. Außer dem amphiphilen Charakter konnten hierfür jedoch keine weiteren Ursachen benannt werden.

Die Art der Aufarbeitung führte dazu, dass eine unbekannte Menge an niedermolekularen und oligomeren Verbindungen aus den Lösungen entfernt wurde und daher deren Konzentrationen unbekannt waren. Allerdings war die Kenntnis der Konzentrationen notwendig, um beispielsweise Betrachtungen der photophysikalischen Eigenschaften durchzuführen oder den effektiven hydrodynamischen Radius der Polyelektrolyte zu bestimmen. Für die Verbindungen **53** und **54** sowie **56** bis **58** konnten die Konzentrationen über die Masse des Rückstandes nach dem vollständigen Einengen eines definierten Volumens errechnet werden.

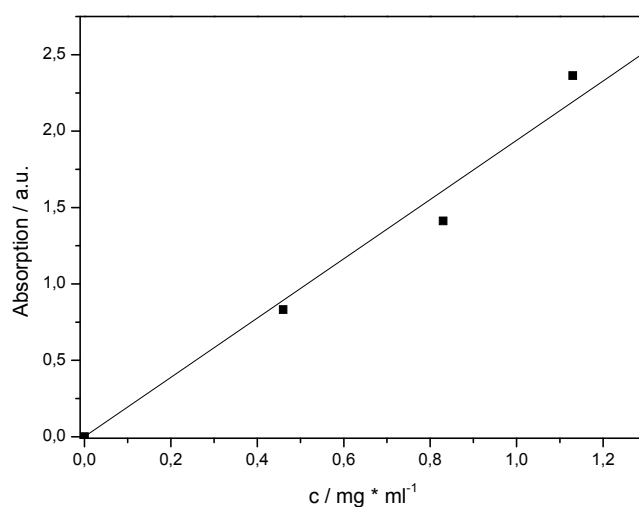


Abbildung 3-18: Auftragung der thermogravimetrisch ermittelten Konzentrationen der Verbindung **55** ($m = 20$) gegen die Intensität der Absorptionsmaxima zur Bestimmung der Regressionsgerade sowie der Konzentrationen weiterer Lösungen.

Diese Art der Konzentrationsbestimmung in Lösung erwies sich jedoch für das Polymer **55** (mit $m = 20$) durch die sehr geringen Probenmengen als nicht praktikabel. Die benötigten Konzentrationsangaben wurden deshalb durch eine Kombination von thermogravimetrischer

Bestimmung und UV-vis-Spektroskopie ermittelt. Mittels der Thermogravimetrie wurde der Restfeststoffgehalt nach dem Entfernen des Lösungsmittels und somit die Konzentration in $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ bestimmt. Dieses Verfahren war allerdings gerätetechnisch auf relativ konzentrierte Proben begrenzt. Die Linearität der Absorptionsmaxima konnte daher genutzt werden, um die aus der thermogravimetrischen Analyse bekannten Konzentrationen gegeneinander aufzutragen und auf Basis der resultierenden Regressionsgerade die Konzentrationen von sehr verdünnten Proben zu bestimmen (Abbildung 3-18).

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel gelang die Darstellung von Polyelektrolytkammpolymeren mit einem konjugierten Rückgrat auf Basis von Makromonomeren, was in der Literatur bisher nicht realisiert werden konnte. Somit konnte auch erstmalig das Konzept der konjugierten Polyelektrolyte auf Kammpolymere übertragen werden. Dies führte zu einem Polyelektrolytkammpolymer, dessen struktureller Aufbau ein steifes, π -konjugiertes Poly(2,7-carbazol)rückgrat und flexible PLL-Polyelektrolytseitenketten beinhaltet.

Die Umsetzung der Makromonomere zu den entsprechenden Precursorpolymeren wurde zunächst auf dem Weg der Yamamoto-Polymerisation versucht. Die Reaktion der polydispersen Makromonomere lieferte jedoch lediglich Oligomere. Die geringen Umsätze beruhten auf der hohen Wassersensitivität dieser Kupplungsreaktion und führten zu einer frühzeitigen Deaktivierung der aktiven Spezies, wobei angenommen wurde, dass dies mit einer Deboronierung am Carbazol einherging. Diese Schwierigkeiten konnten durch Anwendung der Suzuki-Polymerisation umgangen werden, welche sich durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser auszeichnete. Im Rahmen dieser Arbeit gelang mittels der Suzuki-Polykondensation die synthetische Umsetzung verschiedener Substitutionsmuster. Eines umfasste die alternierende Substitution des Poly(2,7-carbazol)rückgrates mit PLL- und verzweigten Alkylketten, wobei je nach Länge der PLL-Seitenketten Polymerisationsgrade zwischen 4 und 20 erzielt wurden. Bei diesen Reaktionen zeigte sich, dass die begrenzte Löslichkeit der synthetisierten Polymere ein wesentlicher, limitierender Faktor bezüglich des Erreichens hoher Polymerisationsgrade war. Demnach wurden für lange PLL-Seitenketten die besten Löslichkeiten und somit höchsten Polymerisationsgrade erzielt. Für die Einführung

einer solubilisierende Polyethylenglykolkette wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt. Bei ersterer wurde eine Polykondensationsreaktion eines Makromonomers mit einem in der 9-Position unsubstituierten Carbazols durchgeführt, welche jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeiten der Produkte lediglich zu Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad von vier bis acht führte. Zudem trat eine parallel ablaufende Abbaureaktion der polymerisierbaren Gruppen am Carbazol auf, welche ebenfalls das Erreichen hoher Umsätze verhinderte. Nach einer polymeranalogen Reaktion konnte zwar ein erfolgreiches „grafting-onto“ des Polyethylenglykols bestätigt werden, allerdings gelang es nicht die Zielverbindung zu isolieren. Die Problematik der Löslichkeit konnte in dem zweiten Syntheseweg ansatzweise durch Polymerisation mit einem TIPS-geschützten Alkin-substituierten Carbazol gelöst werden. Hierfür wurden bei unterschiedlichen PLL-Kettenlängen Polymerisationsgrade der Hauptkette zwischen sechs und zehn nachgewiesen. Dabei wurde das Erreichen hoher Molmasse jedoch durch die sterische Hinderung zwischen den eingesetzten Makromonomeren und dem zuvor genannten Alkinderivat eingeschränkt. Im anschließenden Schritt wurde das Azid-terminierte Polyethylenglykol in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition erfolgreich aufgepfropft. Die Überführung der synthetisierten Precursorpolymere in die entsprechenden Polyelektrolytkammpolymere wurde durch das quantitative Abspalten der Z-Schutzgruppe am PLL erreicht.

Infolge der strukturellen Besonderheiten der Einzelkomponenten der synthetisierten Kammpolymere werden in den nächsten beiden Kapiteln verschiedene Betrachtungen bezüglich der Struktur, Konformation und Morphologie dieser Polyelektrolytkammpolymere sowohl in der flüssigen Phase als auch auf Oberflächen vorgestellt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen soll dabei auf den Polyelektrolytkammpolymeren liegen, deren Polycarbazolrückgrat alternierend mit PLL und einer verzweigten Alkylkette substituiert ist, da diese eine besonders hohe strukturelle Einheitlichkeit besitzen sowie die höchsten Polymerisationsgrade aufweisen. Letzteres ist insbesondere für Selbstanordnung dieser Systeme sowohl in Lösung als auch in der festen Phase sowie an Grenzflächen von Interesse.

4 Strukturuntersuchungen in Lösung

4.1 Einleitung

Durch die erfolgreiche Synthese der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkamm-
polymere **53** bis **55** sowie **56** bis **58**, bestehend aus einem π -konjugierten Rückgrat und
Polyelektrolytseitenketten, standen Modellverbindungen bereit, welche synthetisch die beiden
Substanzklassen der konjugierten Polyelektrolyte und der Kammpolymere miteinander
kombinierten. Diese genannten Verbindungen sollten dementsprechend in diesem Kapitel
hinsichtlich der konformativen Eigenschaften ihrer beiden zentralen Bausteine, der Poly(2,7-
carbazol)hauptkette und der Poly(L-lysin)seitenketten, charakterisiert werden. Dadurch soll
die Umsetzung des Konzeptes von Polyelektrolytkammpolymeren mit einem steifen Rückgrat
und flexiblen, konformativ schaltbaren Seitenketten überprüft und die einzelnen
konformativen Eigenschaften im Kammpolymer definiert werden.

Des Weiteren ergab sich aus der synthetischen Verknüpfung eines hydrophoben Poly(2,7-
carbazol)rückgrates und hydrophilen Poly(L-lysin)seitenketten ein amphiphiler Charakter der
daraus hervorgehenden Polyelektrolytkammpolymere **53** bis **55** sowie **56** bis **58**. Daher sollte
untersucht werden, inwieweit die amphiphilen Eigenschaften dieser Verbindungen
Selbstanordnungsprozesse in Lösung hervorrufen. In diesem Zusammenhang sollte auch der
Einfluss einer veränderter Amphiphilie bei einer Substitution der verzweigten Alkylketten in
den Verbindungen **53** – **55** durch Polyethylglykolketten in den Kammpolymeren **56** – **58**
auf die Anordnung der Polyelektrolytkammpolymere in Lösung erörtert werden.

4.2 Konformative Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)hauptkette und Poly(L-lysin)seitenketten

Ziel dieser Arbeit war es, Polyelektrolytkammpolymere mit einem steifen Rückgrat und
flexiblen Seitenketten zu synthetisieren. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche
konformative Eigenschaften der einzelnen Bausteine erwartet. Um diese nachzuweisen und
somit die erfolgreiche Umsetzung dieses Konzeptes zu überprüfen, sollten im Folgenden die

Konformation des konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrates und der Poly(L-lysin)-seitenketten untersucht werden.

4.2.1 Theoretische Betrachtung zur Konformation der Haupt- und Seitenketten von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymeren

Zur theoretischen Unterstützung der nachfolgenden Experimente, der Bestimmung der konformativen Eigenschaften der PLL-Seitenketten und der konjugierten Poly(2,7-carbazol)hauptkette sowie zur Anordnung der Seitenketten innerhalb der in dieser Arbeit vorgestellten konjugierten Polyelektrolytkammpolymere **53** – **58**, sollte zunächst eine Molecular Dynamics (MD) Simulation durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Moleküldynamik-Berechnungen ist es möglich, die Struktur und Geometrie von Molekülen in einem Modell darzustellen sowie Vorhersagen zur Konformation der Verbindungen zu treffen. Am Beispiel der Verbindung **54** wurde eine solche Simulation erstellt (Abbildung 4-1). Dabei zeigten die MD-Berechnungen das Energie-minimierte Modell einer einzelnen Polymerkette. Allerdings enthalten die Berechnungen zahlreiche Annahmen und auch Einschränkungen. So werden, bezogen auf die Simulationen in Abbildung 4-1, keine Wasserstoffbrückenbindungen sowie keine elektrostatischen Wechselwirkungen, welche von den sehr zahlreichen ionischen Gruppen des PLL und ihren Bromid-Gegenionen ausgehen, berücksichtigt. Vorgreifend auf nachfolgende Experimente (Abschnitt 4.2.2) wurde jedoch eine Abhängigkeit der Konformation der PLL-Ketten von sowohl elektrostatischen Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen.

Aus dem Ergebnis der MD-Simulation in Abbildung 4-1 ging hervor, dass die PLL-Seitenketten in der Konformation eines Zufallsknäuels vorlagen, welches jedoch stark aufgeweitet war. Die Ursachen hierfür sind in den vorgenannten, begrenzenden Annahmen für dieses Modell zu sehen, welches Unterschiede hinsichtlich der Konformation des PLL in die Betrachtungen nicht einbezieht. Demnach war der Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ein Indiz hinsichtlich einer eingeschränkten Aussagekraft des vorgestellten MD-Modells zu den konformativen Eigenschaften der betrachteten Polyelektrolytkammpolymere. Im Gegensatz zum PLL lag das Poly(2,7-carbazol)rückgrat infolge einer π -Konjugation zwischen den Carbazolbausteinen in einer gestreckten Konformation vor. Dennoch zeigte das Energie-minimierte Modell der MD-Berechnungen

auch, dass die konjugierten Segmente innerhalb des Rückgrates zueinander verdreht waren und somit die Carbazoleinheiten leicht aus der Ebene herausgedreht wurden. Die Simulation ergab, dass der Torsionswinkel innerhalb der konjugierten Hauptkette typischerweise zwischen 130° und 160° variierte. Diese Werte entsprachen den theoretischen Berechnungen alkylsubstituierter Polycarbazole.^{49,51} Die aus der Torsion hervorgehende Abweichung von einer coplanaren Anordnung des Poly(2,7-carbazols) basierte dabei auf zwei möglichen Effekten. Einerseits waren das Interaktionen zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen benachbarter Carbazolringe. Andererseits wurde die beschriebene Verdrehung auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten im Kammpolymer zurückgeführt. Eine Aussage, welchen Beitrag die beiden einzelnen Faktoren letztlich zur Verdrehung aneinander grenzender Hauptkettensegmente beitrugen, konnte anhand eines solchen Modells jedoch nicht getroffen werden.

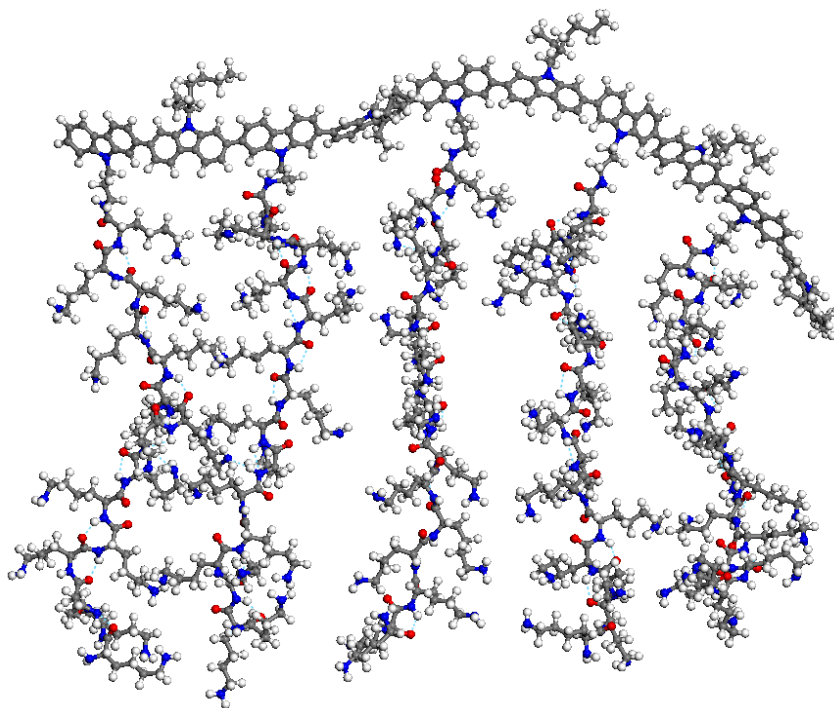


Abbildung 4-1: Energie-minimiertes Modell der Verbindung 54 mittels Molecular Dynamics Berechnungen (MD).

Trotz der genannten Einschränkungen veranschaulicht das MD-Modell in Abbildung 4-1 eine *all-anti*-Anordnung benachbarter Carbazolmoleküle entlang der konjugierten

Polymerhauptkette. Somit waren im Kammpolymer **54** die hydrophoben, apolaren 2-Ethylhexylgruppen auf der einen Seite und die hydrophilen, polaren PLL-Seitenketten auf der anderen Seite des Poly(2,7-carbazol)rückgrates angeordnet. Damit bestätigte diese Simulation die in der Literatur^{49,50} getroffene Annahmen zur Anordnung von Substituenten in steifen, zylindrischen Polymeren (siehe Abbildung 1-6).

Des Weiteren wird aus der Abbildung 4-1 ersichtlich, dass keine vollständig lineare Anordnung der konjugierten Polymerhauptkette eintrat. Diese Beobachtung wurde auf die Struktur des Carbazols zurückgeführt, denn die C-C-Bindungen an den Endpunkten der Carbazoleinheiten stehen in einem Winkel von ca. 160° zueinander.¹⁹⁷ Daraus ergab sich die festgestellte Abweichung von einer Linearität der Poly(2,7-carbazol)hauptkette.

4.2.2 Konformative Eigenschaften der PLL-Seitenketten

Als erste der beiden zentralen Komponenten der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **58** sollen in diesem Abschnitt die Konformation der PLL-Seitenketten experimentell charakterisiert werden. Poly(L-lysin) zählt zu den ionischen Homopeptiden und vereinigt daher die pH-abhängigen Eigenschaften von Polyelektrolyten mit den konformativen Besonderheiten von Peptiden (Kapitel 1.3.3).^{101,102} Allerdings wird in Copolymeren die Ausbildung von Sekundärstrukturen durch Modifikation mit anderen Polymerketten beeinflusst.^{103,104} Daher sollte im Zusammenhang mit der Konformationsanalyse zunächst besonders auf die Frage eingegangen werden, ob PLL als Seitenkette in einem Kammpolymer mit Poly(2,7-carbazol) in der Lage ist Sekundärstrukturen ausbilden. Aufgrund der pH-Abhängigkeit beim Auftreten dieser Strukturen sollten diese Betrachtungen Studien zur Abhängigkeit der Konformation der PLL-Seitenketten vom pH-Wert einschließen. Des Weiteren sollte der Einfluss anderer Seitenketten im Kammpolymer auf die konformative Beweglichkeit des PLL untersucht werden. Als Methode zur Bestimmung der Konformationen bzw. Sekundärstruktur der PLL-Seitenketten in Lösung wurde die Zirkulardichroismus-Spektroskopie eingesetzt.

Durch Aufnahme von Zirkulardichroismus-Spektren (CD-Spektren) in Flüssigkeiten können Aussagen über die Konformation von Peptiden getroffen und Änderungen verfolgt werden. Diese basieren auf den charakteristischen Banden im ultravioletten Bereich, welche jede Peptid-Sekundärstruktur besitzt (Abbildung 4-2). Die UV-Banden sind auf $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -

Übergänge zurückzuführen und werden durch das häufigste Chromophor im Peptid, der Amid-Gruppe, hervorgerufen.

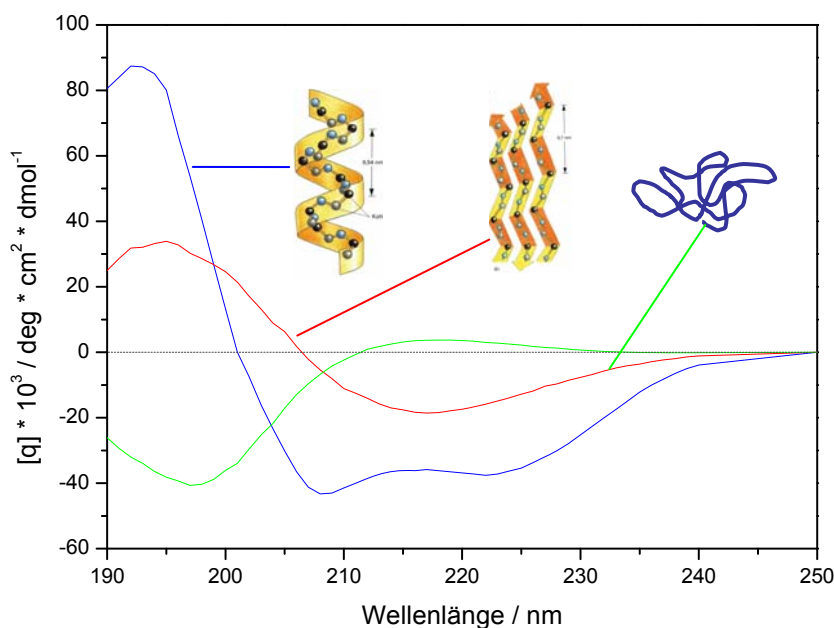


Abbildung 4-2: CD-Spektren der reinen Sekundärstrukturen von Poly(*L*-lysin) nach Greenfield/Fasman und Yang et. al.^{198,199} — α -Helix; — β -Faltblatt; — Knäuel (random coil).

Die Untersuchung der Precursorpolymere mittels Zirkulardichroismus war nicht möglich, da diese Verbindungen nur in Dimethylformamid löslich waren. Dieses Lösungsmittel zeigt jedoch im Gegensatz zu Wasser eine Absorption für Wellenlängen λ kleiner 260 nm und kann daher in der Zirkulardichroismus-Spektroskopie nicht eingesetzt werden.

4.2.2.1 Konformation der PLL-Seitenketten in den Verbindungen 53 – 55

Zur Beantwortung der Fragestellung nach der Konformation der PLL-Seitenketten in Lösung wurden Zirkulardichroismus-Spektren der Polyelektrolytkammpolymere **54**, mit einer PLL-Kettenlänge von $m = 15$, und **55** ($m = 20$) bei mehreren pH-Werten aufgenommen. Für das Polyelektrolytkammpolymer **53** ($m = 10$) lieferten die CD-Messungen aufgrund eines schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses indes keine interpretierbaren Spektren und wurden daher nicht betrachtet. Als Konsequenz der aus der Literatur bekannten Abhängigkeit des

Auftretens von Sekundärstrukturen von der Anzahl der Wiederholungseinheiten¹⁵⁶ erfolgte eine Unterscheidung nach der Länge der PLL-Ketten.

In Abbildung 4-3 sind die molaren Elliptizitäten θ des Polymers **55** mit $m = 20$ für verschiedene pH-Werte dargestellt. Im sauren und neutralen wässrigen Medium wurde ein Absorptionsminimum bei einer Wellenlänge von 195 nm sowie ein Absorptionsmaximum bei 215 nm detektiert. Der Kurvenverlauf in Abbildung 4-3 ist charakteristisch für ungeordnete Strukturen, welche auch als Zufallsknäuel bezeichnet werden.^{198,199} Die Zunahme des pH-Wertes in den basischen pH-Bereich führte zu einer Veränderung der molaren Elliptizitäten, wobei Minima bei 205 nm sowie 222 nm auftraten. Diese kennzeichneten helikale Strukturen.^{198,199} Ob es sich hierbei um eine α -Helix oder eine 3_{10} -Helix handelt, konnte indes nicht bestimmt werden.²⁰⁰

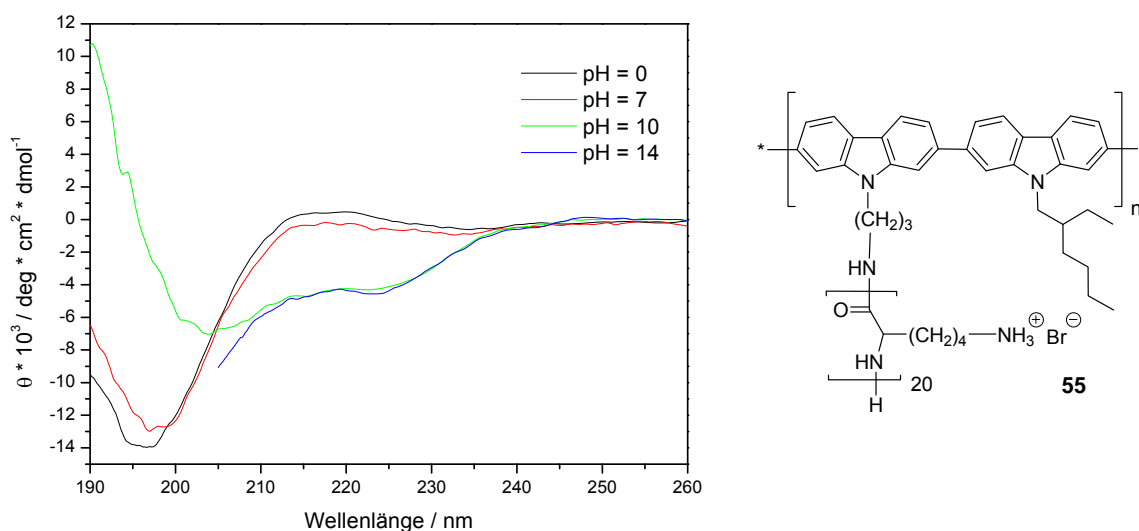


Abbildung 4-3: CD-Spektren des Polymers **55** bei verschiedenen pH-Werten; $c = 0,19 \text{ mg/ml}$.

Der Kurvenverlauf der CD-Spektren der Verbindung **54**, mit $m = 15$, in Abbildung 4-4 zeigt im Sauren und Neutralen Absorptionsmaxima bei einer Wellenlänge von 218 nm, was kennzeichnend für die Konformation eines Zufallsknäuels ist. Mit steigendem pH-Wert trat eine wesentliche Schwächung des CD-Signals ein und es kam zur Ausbildung eines Minimums der molaren Elliptizitäten bei $\lambda = 226 \text{ nm}$. Diese Beobachtung wurde als Übergang zwischen Knäuel- und Helixstrukturen interpretiert. Im Gegensatz zur Verbindung **55**, mit $m = 20$,

erfolgte die vollständige Helixbildung erst im stark Basischen bei $\text{pH} > 10$, welche durch zwei Minima bei 208 nm und 223 nm charakterisiert wurde.

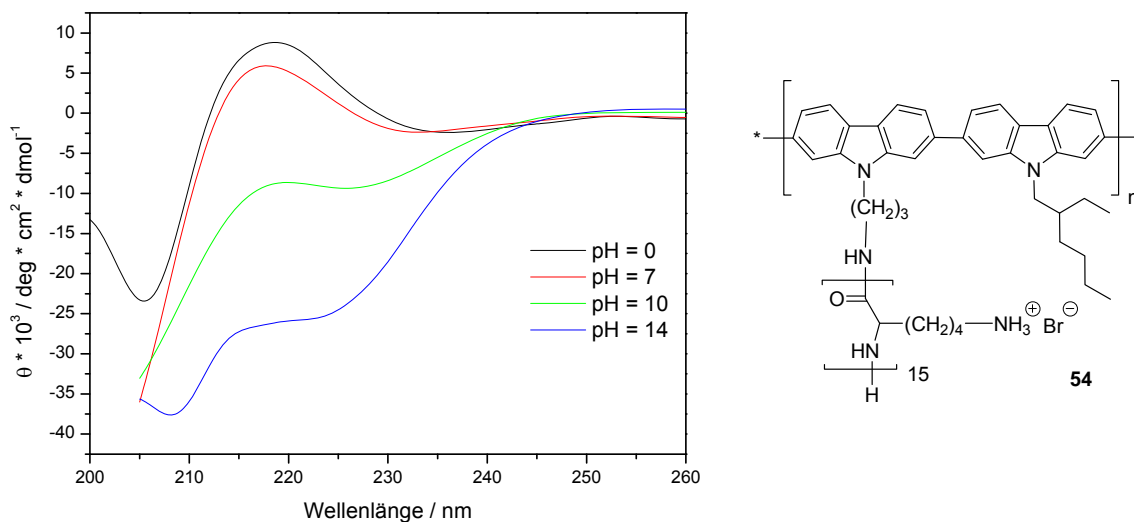


Abbildung 4-4: CD-Spektren des Polymers 54 bei verschiedenen pH-Werten; $c = 1,08 \text{ mg/ml}$.

Die erhaltenen Ergebnisse signalisierten, unabhängig von der PLL-Kettenlänge, eindeutig einen Wechsel in der Konformation von einem Zufallsknäuel zu einer Helix beim Übergang vom sauren/neutralen in den basischen pH-Bereich. Somit sind die PLL-Ketten auch in Copolymeren mit Poly(2,7-carbazol) in der Lage, in Abhängigkeit vom pH-Wert definierte Sekundärstrukturen auszubilden. Sie zeigten damit die angestrebten konformativen Beweglichkeiten. Der Wechsel zwischen diesen beiden Konformationen ging dabei mit einem Übergang von der geladenen Ammonium- zur ungeladenen Aminospezies einher. Die Ammoniumgruppen in sauren und neutralen wässrigen Lösungen resultierten aus der Abspaltung der Z-Schutzgruppe mit Bromwasserstoff in Trifluoressigsäure.¹⁹⁶ Die aus diesem Grund auftretenden elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Gruppen entlang der PLL-Kette verhinderten die Ausbildung einer definierten Sekundärstruktur. Mit zunehmendem pH-Wert in Lösung wurden die Ammoniumgruppen deprotoniert und somit ungeladene Aminogruppen generiert. Dies korrelierte mit einem Wegfall der elektrostatischen Abstoßungskräfte und führte zusammen mit Wasserbrückenbindungen zur Stabilisierung von Sekundärstrukturen und folglich zur Ausbildung einer Helix.

Die Länge der PLL-Seitenkette spielte lediglich beim Übergang zwischen Knäuelstruktur und Helix eine Rolle. Im Gegensatz zu $m = 20$ trat die eindeutige Ausbildung der Helix bei $m = 15$ erst im stark basischen pH-Bereich ein. Das heißt, die Überführung zur Sekundärstruktur setzte mit geringerer PLL-Kettenlänge verzögert ein.

Der pH-induzierte Wechsel zwischen der Konformation eines Zufallsknäuels und einer Helix in den Polymeren **53** – **55** legte dar, dass sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb einer Seitenkette verantwortlich für die konformativen Eigenschaften der PLL-Seitenketten waren. Aussagen über intermolekulare Wechselwirkungen mit einem zweiten Kammpolymer oder über intramolekulare Interaktionen mit benachbarten PLL-Seitenketten sind mittels der CD-Spektroskopie nicht möglich. Aus diesem Grund gelang es nicht, die anhand des MD-Modells getätigte Aussage einer *anti*-Anordnung der Substituenten entlang der Poly(2,7-carbazol)hauptkette durch Einsatz der CD-Spektroskopie experimentell zu bestätigen.

4.2.2.2 Einfluss anderer Seitenketten auf die Konformation der PLL-Substituenten

Im Kontext mit der Konformation der PLL-Ketten in den Polyelektrolytkammpolymeren **53** – **55** ergab sich die Frage nach dem Einfluss anderer Seitenketten auf die konformativen Beweglichkeiten des Homopeptides. Um diesen Sachverhalt zu erörtern, wurden die Konformationen von PLL-Seitenketten von zwei unterschiedlichen Substitutionsmustern gegenübergestellt, wobei der Stickstoff des Carbazols zum einen mit einer verzweigten Alkylkette (**53** – **55**) und zum anderen mit Polyethylenglykol (**56** – **58**) substituiert war. Die Ergebnisse für das erste Substitutionsmuster mit PLL- und Alkylseitenketten (**53** – **55**) waren hierbei bereits aus dem Abschnitt 4.2.2.1 bekannt.

Um den angestrebten Vergleich vorzunehmen, mussten zunächst noch die konformativen Eigenschaften des zweiten Substitutionsmuster mit PLL in Gegenwart von Polyethylenglykolsekseitenketten (**57** – **58**) untersucht werden. Hierzu wurden ebenso CD-Messungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die Abhängigkeiten der molaren Elliptizitäten des Polyelektrolytkammoligomers **58**, mit $m = 20$, bei verschiedenen pH-Werten sind in Abbildung 4-5 wiedergegeben. Diese zeigten für die drei pH-Werte 0, 7 und 10 ein Maximum der molaren Elliptizitäten bei einer Wellenlänge von 217 nm und somit das

Auftreten einer Knäuelkonformation. Allerdings wurde bei $\text{pH} = 10$ zusätzlich ein Absorptionsminimum bei 231 nm nachgewiesen. Demzufolge fand bei diesem pH-Wert ein Übergang zwischen verschiedenen Konformationen statt. Bei stark basischem pH wurden zwei Minima bei 221 und 212 nm sichtbar, welche wiederum die Sekundärstruktur der Helix kennzeichneten.

Weitere Betrachtungen zur Konformationen des Polyelektrolytkammoligomers **57** mit $m = 15$ zeigten den gleichen Übergang von einer ungeordneten Knäuelkonformation zur geordneten Sekundärstruktur einer Helix in Abhängigkeit vom pH-Wert wie Verbindung **58**. Die erhaltenen Ergebnisse werden daher nicht gesondert dargestellt und diskutiert.

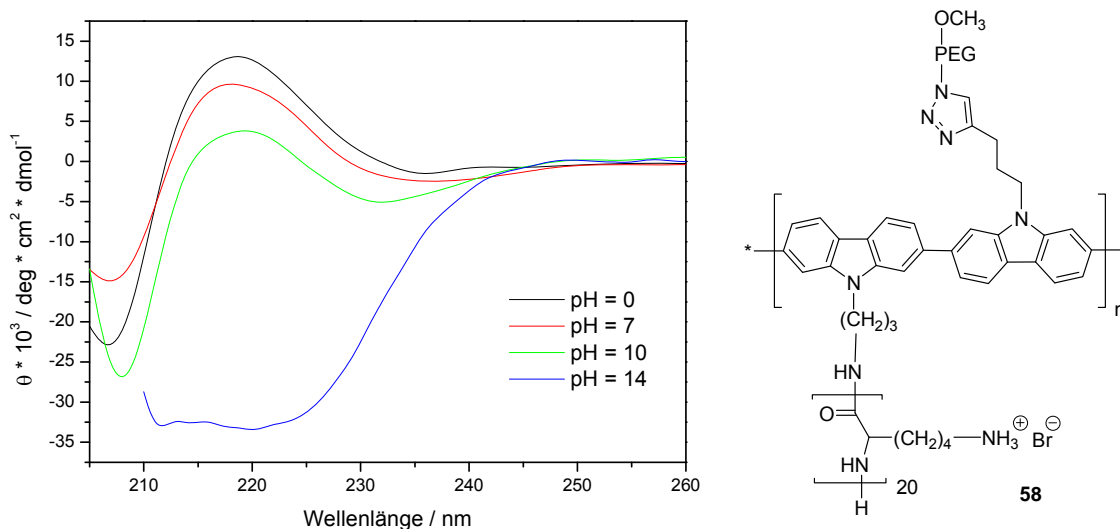


Abbildung 4-5: CD-Spektren des Polymeren **58** bei verschiedenen pH-Werten; $c = 0,75 \text{ mg/ml}$.

Die Gegenüberstellung der konformativen Eigenschaften der PLL-Ketten beider Substitutionsmuster mit den Verbindungen **54** und **55** (mit Alkylsubstituenten) bzw. **57** und **58** (mit Polyethylenglykolketten) zeigte, dass die konformative Beweglichkeit des PLL an sich, beim Übergang von Knäuel zu Helix, durch andere Seitenketten im Kammpolymer nicht eingeschränkt ist. Während bei einer Substitution mit verzweigten Alkylketten (**54** und **55**) das Auftreten einer Helix bereits ab $\text{pH} = 10$ nachzuweisen war, befand sich die PLL-Kette bei Betrachtung des zweiten Substitutionsmusters (**57** und **58**) in diesem pH-Bereich erst im Übergang zwischen den beiden Konformationen. Demnach wurde der Konformationswechsel

durch die Einführung von Polyethylenglykol im Vergleich zur verzweigten Alkylkette verzögert. Dieses Ergebnis überraschte insofern, als dass Polyethylenglykol in Copolymeren mit PLL die Ausbildung einer Helix unterstützt.¹⁰³ Eine Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten kann jedoch nicht genannt werden.

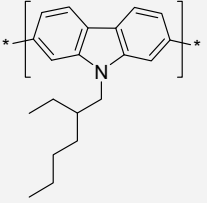
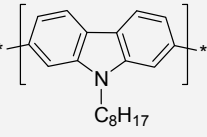
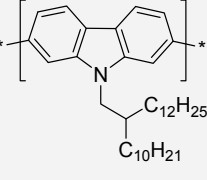
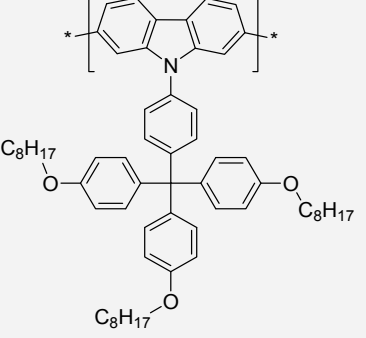
4.2.3 Konformative Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)hauptkette der Polyelektrolytkampolymere 53 – 58

Die zweite zentrale Komponente der synthetisierten Polyelektrolytkampolymere **53 – 58** ist ihr konjugiertes Poly(2,7-carbazol)rückgrat, dessen konformative Eigenschaften ebenfalls untersucht werden sollen. Poly(2,7-carbazol) gehört zur Klasse der konjugierten Polymere, welche aufgrund ihrer π -Konjugation als steife Stäbchen auftreten und somit lediglich eine Rotationsbeweglichkeit besitzen (Kapitel 1.2.3.1). Um das Konzept von Polyelektrolytkampolymeren mit einem steifen Rückgrat und flexiblen Seitenketten zu überprüfen, sollte die Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette analysiert werden. Dabei sollten das Ausmaß einer möglichen Verdrillung der konjugierten Hauptkette bestimmt sowie mögliche Einflussfaktoren definiert werden. Für eine selektive Untersuchung der konformativen Eigenschaften der Hauptkette sollen die charakteristischen optischen Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates betrachtet werden, welche sich infolge von dessen π -Konjugation ergeben.

4.2.3.1 Einleitende Bemerkungen zum optischen Verhalten von Poly(2,7-carbazolen) und wichtige Referenzdaten

Den Ausgangspunkt für Betrachtungen zur Konformation bildete ein Vergleich der optischen Eigenschaften der synthetisierten Kampolymere mit denen der alkyl- bzw. arylsubstituierter Poly(2,7-carbazole). Für diese Polymere konnte aufgrund des hydrophoben Charakters der Substituenten das Auftreten von elektrostatischen Wechselwirkungen sowie von Wasserstoffbrückenbindungen ausgeschlossen werden. Sie dienten daher als Vergleichsreferenzen.^{124,126,201,202}

Tabelle 4-1: Absorptions- und Emissionsmaxima verschiedener alkyl- und aryl-substituierter Poly(2,7-carbazole) als Referenzen.^{124,126,201,202}

Strukturformel	Abkürzung	$\lambda_{\max, \text{Absorption}}$ / nm	$\lambda_{\max, \text{Emission}}$ / nm
	PEHC	381	416
	POC	380	415
	PDTC	393	421
	PTPC	387	415

Aus der Literatur ist zudem bekannt, dass die Einführung von sterisch extrem anspruchsvollen Substituenten durch die auftretenden sterischen Wechselwirkungen eine Verdrillung der Wiederholungseinheiten hervorruft.¹²⁴ Das wiederum bedingt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Da diese Daten für alle betrachteten Kammpolymere relevant waren, wurden sie den folgenden Kapiteln vorangestellt (Tabelle 4-1).

4.2.3.2 Konformative Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates in den Verbindungen 35 – 37c und 53 – 55 bei verschiedenen PLL-Kettenlängen

Zur Bestimmung der konformativen Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates innerhalb der hier vorgestellten Kammpolymere **35 – 37c** und **53 – 55** mit PLL- und Alkylseitenketten, wurden die Lage der λ_{\max} -Werte der Absorptions- und Emissionsspektren dieser Verbindungen für unterschiedliche PLL-Kettenlängen betrachtet. Durch eine Unterteilung in Precursor- und Polyelektrolytpolymere wurde eine Vermischung von sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen vermieden.

4.2.3.2.1 Konformation des konjugierten Rückgrates der Precursorpolymere 35 – 37c

Als Beispiele für die ungeladenen Precursorverbindungen sind in Abbildung 4-6 repräsentativ die Absorptions- und Emissionsspektren des Precursorpolymers **37c** mit $m = 20$ bei verschiedenen Konzentrationen abgebildet. Da sich die UV-vis- und PL-Spektren der Verbindungen **35** und **36** glichen, wurden diese nicht gesondert abgebildet. Stattdessen wurden die Werte der Absorptions- bzw. Emissionsmaxima in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Darin zeigten die UV-vis-Spektren der Verbindungen **35 – 37c** je eine starke Absorptionsbande im Bereich von 387 bis 398 nm, welche auf einen π - π^* -Übergang zurückzuführen waren. Die Lage der Emissionsbanden befand sich zwischen 425 bis 448 nm.

Tabelle 4-2: Absorptions- und Emissionsmaxima der Precursorverbindungen 35 bis 37c in Abhängigkeit von der Konzentration in DMF.

Probe 35 (m = 10)			Probe 36 (m = 15)			Probe 37c (m = 20)		
c / mg * ml ⁻¹	UV- vis	PL	c / mg * ml ⁻¹	UV- vis	PL	c / mg * ml ⁻¹	UV- vis	PL
0,1	391	447	0,1	398	448	0,1	387	424
0,01	391	445	0,01	398	447	0,01	387	422

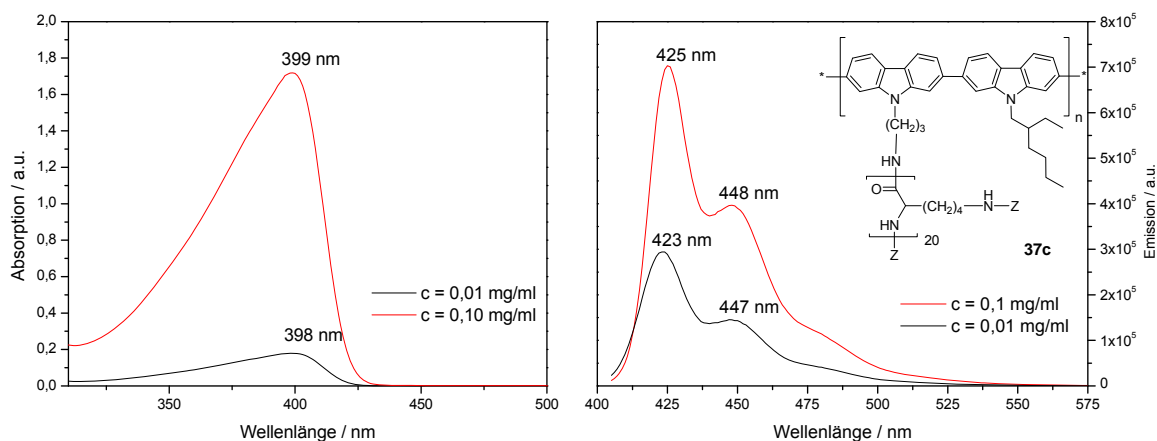


Abbildung 4-6: Konzentrationsabhängigkeit der Absorptions- und Emissionsspektren des Precursorkopolymers 37c in DMF.

Bereits durch die MD-Berechnungen in Kapitel 4.2.1 zeigte sich eine gestreckte Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette im Kammpolymer. Wie ein Vergleich der λ_{max} -Werte der Precursorkammpolymere **35** – **37c** aus Tabelle 4-2 mit den Werten für unterschiedlich substituierte Polycarbazole aus Tabelle 4-1 belegte, entsprechen diese optischen Eigenschaften denen steifer, π -konjugierter Poly(2,7-carbazole). Sie wurden daher als experimenteller Beweis für die gestreckte Konformation des Rückgrates gewertet. Allerdings ging aus dieser Gegenüberstellung hervor, dass die Absorptions- und Emissionsmaxima gegenüber den alkylsubstituierten Poly(2,7-carbazolen) um 7 – 10 nm (Absorption) und 7 – 30 nm (Emission) bathochrom verschoben sind. Dies deutet auf eine geringfügig veränderte Geometrie infolge einer geringeren Torsion zwischen den Wiederholungseinheiten des Rückgrates und somit auf eine Zunahme der Konjugation sowie der Coplanarität der Poly(2,7-carbazol)hauptkette bei den hier betrachteten Precursorkammpolymeren **35** – **37c** hin.²⁰³ Jedoch ist es nicht möglich, durch Aufnahme von Absorptionsspektren der polydispersen Kammpolymere einen exakten Wert für die effektiven Konjugationslänge sowie den Torsionswinkel zu bestimmen. Der Effekt einer abnehmenden Verdrillung des Rückgrates ist vermutlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PLL-Ketten zurückzuführen, welche eine Ausrichtung der Carbazoleinheiten und daher eine verbesserte Planarität der π -konjugierten Hauptkette hervorgerufen haben (Abbildung 4-7). Allerdings machten die für Polycarbazolleiterpolymere charakteristischen Werte – einer steilen Absorptionskante bei $\lambda > 446$ nm sowie einer intensiven bläulichen Photolumineszenz bei $\lambda > 460$ nm – deutlich, dass infolge von sterischen Wechselwirkungen keine vollständige Planarisierung des Poly(2,7-carbazol)rückgrates erfolgte.^{124,130}

Anhand der Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima soll im Folgenden der Einfluss der PLL-Kettenlänge auf die Konformation der konjugierten Hauptkette erörtert werden. Ausgehend vom Modell der MD-Simulation in Abbildung 4-1 wurde für das Auftreten dieser Wechselwirkungen eine *all-anti*-Anordnung zwischen Alkyl- und PLL-Substituenten angenommen, so dass sich alle PLL-Seitenketten auf einer Seite entlang des Rückgrates befanden. Aufgrund dieser Anordnung könnten sich anziehende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PLL-Ketten entlang der Hauptkette ergeben und somit zusätzlich eine Planarisierung der konjugierten Hauptkette hervorrufen (Abbildung 4-7).

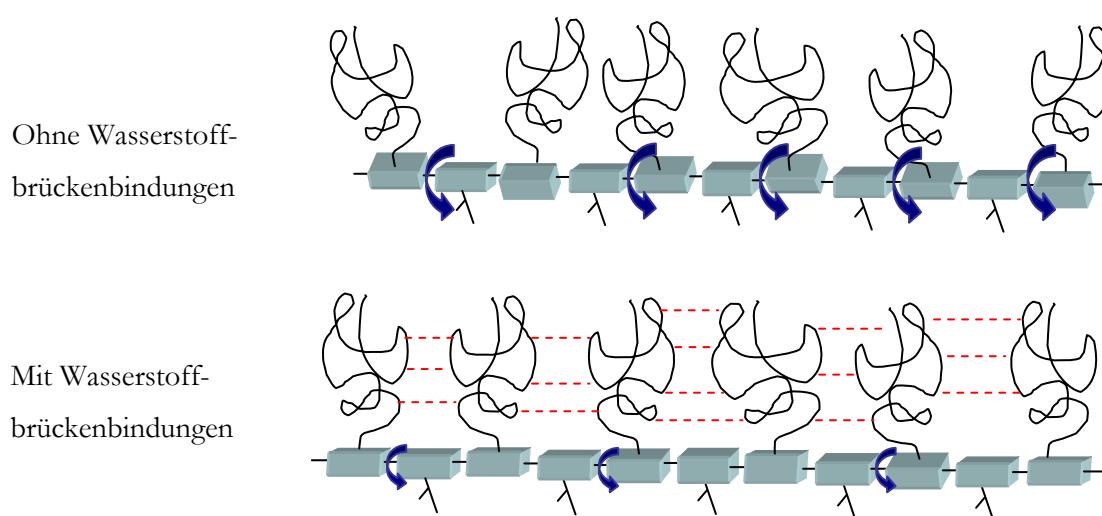


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung zum Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PLL-Ketten (---) auf die Verdrillung (↻) der konjugierten Segmente der Poly(2,7-carbazol)hauptide. Oben: Verdrillung der Hauptkette ohne Wasserstoffbrückenbindungen; unten: Abnahme der Verdrillung durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen.

Aus den Daten der λ_{\max} -Werte in Tabelle 4-2 war jedoch kein direkter Zusammenhang zur PLL-Kettenlänge erkennbar. Mit der Zunahme der Länge des PLL von $m = 10$ auf $m = 15$ ging eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} einher. Aus dieser Rotverschiebung ergab sich die Schlussfolgerung, dass mit zunehmender Seitenkettenlänge die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten PLL-Ketten anstieg. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, führte dies zur Annahme einer veränderten Geometrie der Hauptkette. Es wurde davon ausgegangen, dass die genannten, anziehenden

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten PLL-Ketten entlang des konjugierten Rückgrates zu einer Planarisierung des Poly(2,7-carbazol)rückgrates beitragen (Abbildung 4-7). Hieraus folgte eine Zunahme der Konjugation und somit eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} . Eine weitere Erhöhung der Anzahl an Wiederholungseinheiten im PLL auf $m = 20$ resultierte jedoch in einer hypsochromen Verschiebung der λ_{\max} -Werte. Aus diesem Verhalten wurde geschlussfolgert, dass ab einer PLL-Kettenlänge von $m > 15$ zusätzliche sterische Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten auftraten. Diese abstoßenden Interaktionen schienen gegenüber den anziehenden Wasserstoffbrückenbindungen zu dominieren und verursachten eine Verdrillung der Carbazoleinheiten entlang der Hauptkette, wodurch die Konjugation abnahm. Hierdurch wäre auch die genannte hypsochrome Verschiebung zu erklären.¹²⁴

Infolge der bathochromen Verschiebung bei Zunahme der PLL-Kettenlänge von $m = 10$ auf $m = 15$ bestand die Annahme, dass es zwischen benachbarten PLL-Ketten zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kam. Dieser Zusammenhang wurde als Indiz für eine *all-anti*-Anordnung der Alkyl- und PLL-Substituenten entlang der Hauptkette gewertet. Allerdings war dieses Ergebnis lediglich ein Hinweis auf eine solche Anordnung, aber kein eindeutiger Beweis. Exakte Informationen zur Anordnung der Seitenketten im Kammpolymer können in Lösung durch die Anwendung der Neutronenstreuung oder die Kryo-Transелеktronenmikroskopie (Kryo-TEM) erhalten werden. Allerdings reichte für die Neutronenstreuung die Löslichkeit in geeigneten deuterierten, organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise *N,N'*-Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, nicht aus, um einen Kontrast zum eingesetzten Solvenz zu erreichen. Folglich konnte die Neutronenstreuung als Analysemethode nicht eingesetzt werden. Ebenso lieferte die Kryo-TEM-Methode keinen Kontrast zu den eingesetzten organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel *N,N'*-Dimethylformamid, in welchem die Polymerer **35** – **37c** löslich sind. Dementsprechend gelang es nicht, die in Abbildung 4-1 dargestellte *all-anti*-Anordnung experimentell eindeutig zu beweisen.

4.2.3.2.2 Konformative Eigenschaften des Rückgrates in den Polyelektrolytkamm- polymeren 53 – 55

Anhand der charakteristischen Lage der Absorptionsmaxima bei 363 bis 371 nm sowie der Emissionsmaxima im Bereich von 423 bis 430 nm konnte zunächst die in Abbildung 4-1 veranschaulichte, gestreckte Konformation des Poly(2,7-carbazols) innerhalb der Polyelektrolytkammpolymere **53** bis **55** bestätigt werden (Abbildung 4-8, Tabelle 4-3). Auf Basis der theoretischen Betrachtungen in Abbildung 4-1 wird für diese Polyelektrolytkammpolymere eine *all-anti*-Anordnung der alternierenden Substituenten entlang der konjugierten Hauptkette angenommen.

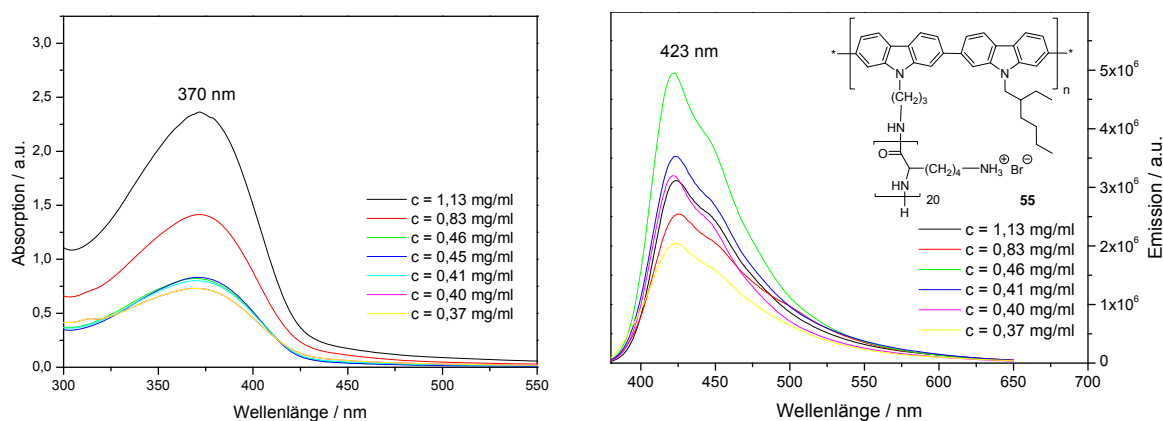


Abbildung 4-8: Konzentrationsabhängige UV-vis und PL-Messung des Kamm-
polymers **55** in Wasser.

Tabelle 4-3: Absorptions- und Emissionsmaxima der Polyelektrolytkammpolymere
53 – 55 in Abhängigkeit von der Konzentration in Wasser.

Probe 53 (m = 10)			Probe 54 (m = 15)			Probe 55 (m = 20)		
c / mg * ml ⁻¹	UV- vis	PL	c / mg * ml ⁻¹	UV- vis	PL	c / mg * ml ⁻¹	UV- Vis	PL
10,0 * 10 ⁻³	371	430	15,2 * 10 ⁻³	363	430	0,37	370	423
5,0 * 10 ⁻³	371	427	8,6 * 10 ⁻³	363	427	0,46	370	424
2,5 * 10 ⁻³	371	425	4,3 * 10 ⁻³	363	423	0,83	370	424
						1,13	370	423

Analog den Precursorpolymeren **35** – **37c** kam es bei den Polyelektrolytkampolymeren **53** – **55** in Abhängigkeit von der PLL-Kettenlänge zu einer Verschiebung der λ_{\max} -Werte und daher zu einer Veränderung der Geometrie des Poly(2,7-carbazol)rückgrates infolge einer Torsion der Wiederholungseinheiten. Dabei war ebenfalls kein direkter Zusammenhang zwischen der UV-vis- bzw. Fluoreszenzmaxima und PLL-Kettenlänge erkennbar. Im Gegensatz zu den ungeladenen Precursorpolymeren wurde jedoch mit zunehmender Länge des PLL von $m = 10$ (**53**) auf 15 (**54**) eine hypsochrome Verschiebung um 4 nm und bei einer weiteren Zunahme der Seitenkettenlänge auf $m = 20$ (**55**) ein bathochromer Shift um 7 nm beobachtet. Allerdings standen diesen beiden gegenläufigen Effekten durch das Auftreten verschiedener Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten im Kampolymer, wie beispielsweise von (1) elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den positiv geladenen Ammoniumgruppen des Polylysins, (2) Coulomb-Kräften der kationischen Seitenketten mit ihren Gegenionen, (3) anziehenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PLL-Ketten und (4) sterischen Wechselwirkungen benachbarter PLL-Substituenten eine größere Anzahl an möglichen Einflussfaktoren gegenüber. Dabei könnten die anziehenden Coulomb-Kräfte zwischen den Seitenketten und ihren zahlreichen Gegenionen sowie das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen eine Planarisierung des Rückgrates bewirken (siehe Abbildung 4-7). Dahingegen würden elektrostatische Abstoßungskräfte sowie die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten zu einer Verdrillung der konjugierten Hauptkette im Polyelektrolytkampolymer führen. Aufgrund des gleichzeitigen Auftretens all der genannten, möglichen Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten im Kampolymer gelang es nicht, die beobachteten Abhängigkeiten der λ_{\max} -Werte von der PLL-Seitenkettenlänge den einzelnen Effekten zuzuordnen.

Analog den Precursorpolymeren **35** – **37c** war es ebenfalls bei den Polyelektrolytkampolymeren **53** – **55** nicht möglich, die aus dem MD-Modell in Abbildung 4-1 angenommene *all-anti*-Anordnung der Substituenten im Kampolymer mit Hilfe der Absorptions- und Emissionsspektroskopie nachzuweisen. Auch hier ergab sich das Problem, dass die für einen solchen Nachweis geeignete Neutronenstreuung mangels der Löslichkeit der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** in deuterierten Lösungsmitteln, wie Deuteriumoxid, d^7 -*N,N*-Dimethylformamid oder d^8 -Tetrahydrofuran nicht angewendet werden konnte. Analog den Precursorpolymeren lieferte die Kryo-TEM-Methode keinen Kontrast zum verwendeten Lösungsmittel Wasser und konnte folglich nicht eingesetzt werden. Somit gelang es nicht für

die vorgestellten Kammpolymere **35 – 37c** sowie **53 – 55** die theoretisch bestimmte *all-anti*-Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette experimentell zu bestätigen.

4.2.3.3 Einfluss der freigesetzten Ladungen der PLL-Seitenketten auf die Konformation des Poly(2,7-carbazol)rückgrates

Zur weiteren Charakterisierung der konformativen Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates wurden die optischen Eigenschaften der Precursorverbindungen **35 – 37c** denen der Polyelektrolytpolymere **53 – 55** gegenübergestellt. Diese Untersuchungen sollte Aufschluss darüber bringen, welchen Einfluss die durch Abspalten der Z-Schutzgruppe am PLL freigesetzten Ladungen auf die Konformation des Rückgrates im Polyelektrolytkammpolymer ausübten. Hierfür sind in Tabelle 4-4 die Beträge der Differenzen zwischen Absorptions- und Emissionsmaxima der Precursor **35 – 37c** und der Polyelektrolyten **53 – 55** zusammengestellt.

Tabelle 4-4: Differenz zwischen den Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der Precursor- und Polyelektrolytverbindungen 35 – 37c und 53 – 55.

m	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Absorption) / nm	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Emission) / nm
10	20	17 – 22
15	24	17 – 25
20	17	1 – 2

Die erhaltenen Differenzen von 17 – 24 nm (UV-vis) bzw. 2 – 25 nm (PL) resultierten aus einer hypsochromen Verschiebung der UV-vis- und PL-Maxima der Polyelektrolytkammpolymere **53 – 55** in Bezug auf die Z-geschützten Analoga **35 – 37c**. Aus diesen Beobachtungen leitete sich ab, dass ein Freisetzen der Polyelektrolytspezies innerhalb der Verbindungen **53 – 55** zu einer Abnahme der Konjugation des Poly(2,7-carbazol)rückgrates führte. Die Literatur ging jedoch bei konjugierten Polyelektrolyten von einer Zunahme der Konjugationslänge aufgrund elektrostatischer Abstoßungskräfte und einer daraus hervorgehenden Planarisierung der Hauptkette aus.⁶ Dieser Widerspruch kann auf die

vergleichsweise stark erhöhte Anzahl gleichnamiger Ladungen pro Wiederholungseinheit gegenüber den literaturbekannten Systemen zurückgeführt werden.

Auf Grundlage des zuvor angestellten Vergleiches der Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima zwischen Precursorkampfpolymeren und alkylsubstituierten Poly(2,7-carbazol)en war der sterische Effekt, welcher zur Verdrillung der konjugierten Hauptkette führte, sehr gering. Als Konsequenz dieser Gegenüberstellung wurde die hypsochrome Verschiebung der UV-vis- und PL-Maxima nach dem Abspalten der Z-Schutzgruppe anderen Wechselwirkungen zwischen den PLL-Seitenketten zugeordnet (Abbildung 4-9).

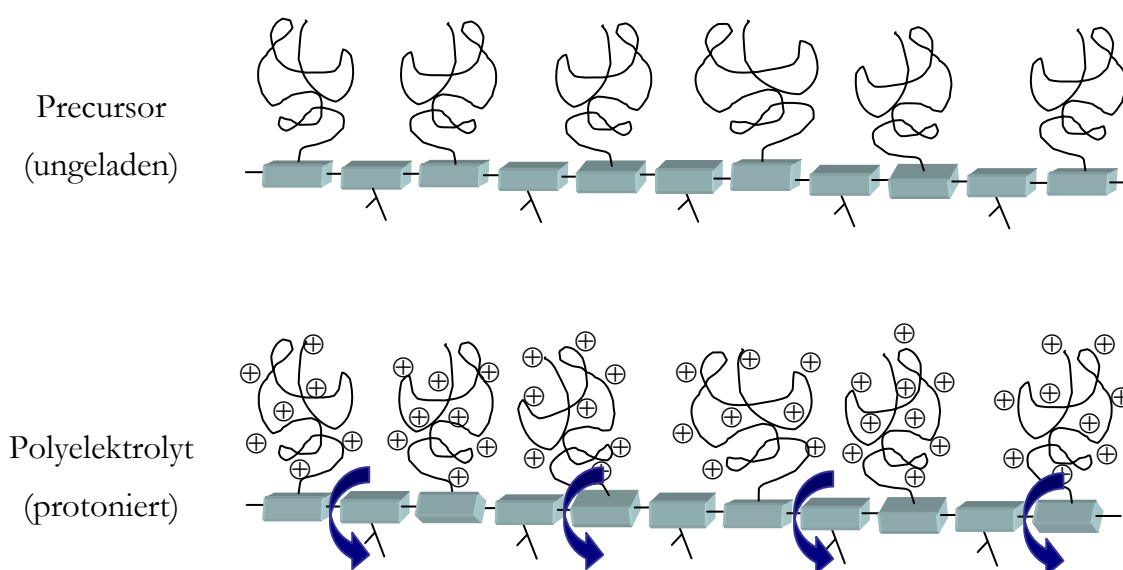


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung zum Einfluss der Ladungen der Seitenketten auf die Verdrillung der konjugierten Einheiten der Hauptkette.

Im Hinblick auf die hypsochrome Verschiebung der λ_{\max} -Werte nach dem Transfer der ungeladenen Precursorpolymere **35 – 37c** in die jeweiligen geladenen Polyelektrolyte **53 – 55** führte dies zu der Schlussfolgerung, dass die freigesetzten Ladungen entlang der Polyelektrolytseitenketten eine solche Rotverschiebung bewirkten. In diesem Zusammenhang führten die gleichnamigen Ladungen des PLL zu elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den geladenen Seitenketten. Dieser Effekt verursachte wiederum eine Verdrillung der konjugierten Segmente der Poly(2,7-carbazol)hauptkette, welche in der hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} sichtbar wurde. Infolge des Auftretens der genannten Rotverschiebung

der λ_{\max} -Werte der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** in Bezug auf die jeweiligen Precursor **35** – **37c** ergab sich zudem, dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Polyelektrolytseitenketten gegenüber den in den Precursorverbindungen vorherrschenden, anziehenden Wasserstoffbrückenbindungen dominierten.

4.2.3.4 Einfluss des pH-Wertes auf die Konformation der konjugierten Hauptkette

Wie bereits im Abschnitt 4.2.2.1 nachgewiesen werden konnte, war die Konformation der PLL-Seitenketten abhängig vom pH-Wert. Darauf aufbauend soll in diesem Unterpunkt untersucht werden, ob bei den Polyelektrolytkammpolymeren **53** – **55** eine Änderung des pH-Wertes ebenfalls einen Einfluss auf die Konformation des Poly(2,7-carbazols) ausübt. Derartige Rückschlüsse sollten aufgrund ihrer charakteristischen optischen Eigenschaften und deren Veränderungen erfolgen. Hierzu wurden Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **53** – **55** im gesamten pH-Bereich von pH 0 – 14 aufgenommen. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels verdünnter Natronlauge bzw. Salzsäure eingestellt.

In Abbildung 4-10 sind die UV-vis-Spektren der Verbindungen **53** – **55** bei unterschiedlichen pH-Werten wiedergegeben. Diese veranschaulichten, dass Änderungen des pH-Wertes keine Verschiebungen der λ_{\max} -Werte bei 371 nm ($m = 10$), 361 nm ($m = 15$) und 370 nm ($m = 20$) in den Absorptionsspektren hervorriefen. Daher wurde eine Veränderung der Konjugation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette infolge einer Torsion zwischen den Carbazoleinheiten ausgeschlossen. Die unveränderte Lage der λ_{\max} -Werte der Kammpolymere **53** – **55** in Abhängigkeit vom pH-Wert führte demnach zu der Schlussfolgerung, dass die Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette nicht durch eine Veränderung des pH-Wertes beeinflusst wurde.

Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren wurde in den Emissionsspektren eine pH-abhängige Veränderung der λ_{\max} -Werte nachgewiesen (Abbildung 4-10). Die PL-Spektren im sauren und neutralen Medium zeigten λ_{\max} -Werte bei 423 – 428 nm. Ein Anstieg der pH-Werte resultierte in einer signifikanten Verbreiterung der Fluoreszenz sowie der Ausbildung neuer Maxima im Bereich von 450 – 460 nm und 495 - 505 nm. Diese Veränderungen sind klare Hinweise auf intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kammpolymeren durch Aggregatbildung, welche jedoch erst an späterer Stelle in Kapitel 4.3.2.3 diskutiert werden sollen.

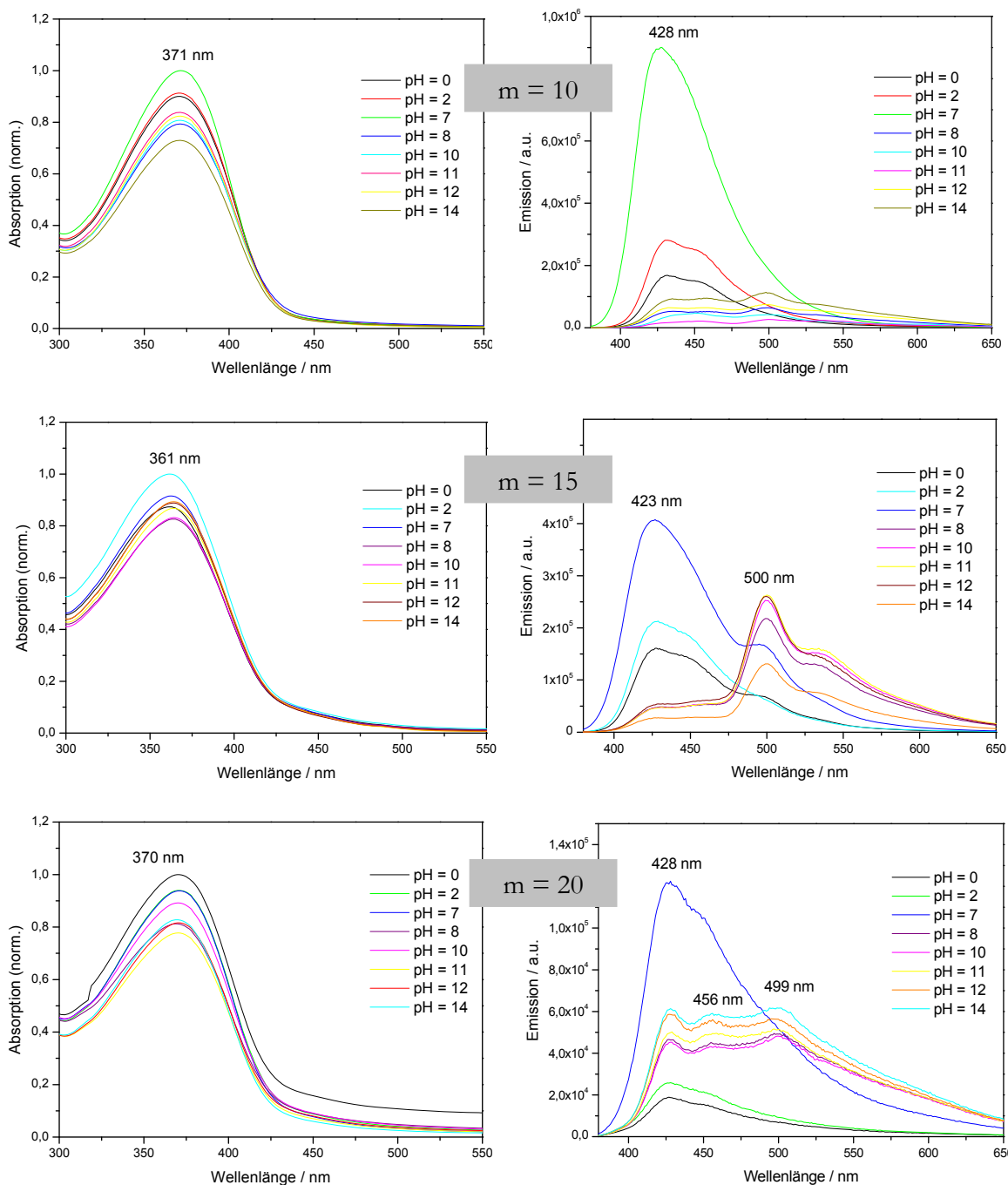
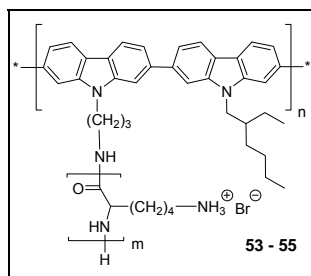


Abbildung 4-10: UV-vis- und PL-Spektren der Polyelektrolytkampopolymere 53 – 55 in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser.

4.2.3.5 Einfluss zusätzlicher Seitenketten auf die Konformation des Rückgrates

Die Resultate zur Konformationsanalyse der PLL-Seitenketten ließen erkennen, dass es aufgrund der unterschiedlichen Substitution mit a) einer verzweigten Alkylkette (Polyelektrolyte **54** und **55**) und b) einer polymeren PEG-Seitenkette (Verbindungen **57** und **58**) zu einem geringfügig unterschiedlichen konformativen Verhalten des PLL kam. Des Weiteren haben die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln 4.2.3.2 und 4.2.3.3 zur Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette der PLL-/Alkyl-substituierten Kammpolymere **35 – 37c** sowie **53 – 55** gezeigt, dass diese durch die Wechselwirkungen zwischen den PLL-Seitenketten beeinflusst werden. Der Fokus der Betrachtungen in diesem Abschnitt ist folglich auf die Frage gerichtet, inwieweit die Substitution mit zusätzlichen polymeren, hydrophilen Seitenketten innerhalb der Verbindungen **51** und **52** sowie **56 – 58** die Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten bestimmt und welche Auswirkungen eine Veränderung dieser Interaktionen auf die Konformation der konjugierten Hauptkette ausübt. Um den Einfluss weiterer Seitenketten auf die Konformation des Rückgrates zu diskutieren, werden in diesem Abschnitt die UV-vis- und PL-Spektren der beiden Substitutionsmuster **36, 37c, 53 – 55** (a) und **51, 52, 56 – 58** (b) gegenübergestellt. Dieser Vergleich soll sowohl die aufgetretenen Abweichungen als auch die Gemeinsamkeiten besser hervorheben, welche aufgrund der unterschiedlichen, alternierenden Seitenketten im Kammpolymer auftreten. Für eine einfachere Zuordnung dieser Wechselwirkungen ist es jedoch notwendig, die Precursorverbindungen **36, 37c, 51, 52** und Polyelektrolytkammpolymere **53 – 58** getrennt voneinander zu betrachten.

4.2.3.5.1 Gegenüberstellung PLL-/Alkyl- und PLL-/PEG-substituierter Precursorpolymere

Der Einfluss zusätzlicher, polymerer Seitenketten auf die Konformation der Hauptkette soll anhand der Gegenüberstellung der optischen Charakteristika der Precursorpolymere **36, 37c** und **51, 52** in Tabelle 4-5 untersucht werden. Die Differenz der Absorptions- und Emissionsmaxima zeigte eine hypsochrome Verschiebung um 12 bzw. 25 nm und somit eine Abnahme der Konjugation des Oligomers **51** ($m = 15$) in Bezug auf das alkylsubstituierte Kammpolymer **36**. Da der Polymerisationsgrad der konjugierten Hauptkette für beide Verbindungen bei circa acht Wiederholungseinheiten lag, wurde dies als mögliche Ursache für

die verringerte Konjugation der Hauptkette ausgeschlossen. Der Betrag der Differenzen fiel für die Verbindung **52** mit 2 nm indes wesentlich geringer aus. Der Unterschied in der Anzahl der Wiederholungseinheiten lag hier hingegen bei 14. Demnach war der Polymerisationsgrad von Poly(2,7-carbazol) als Auslöser für Verschiebungen der λ_{\max} -Werte nicht relevant.

Tabelle 4-5: Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima der Precursor.

m	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Absorption) / nm	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Emission) / nm
10	-	-
15	12	25
20	2	2

Vielmehr mussten für eine mögliche Erklärung sterische Faktoren in Betracht gezogen werden. Untersuchungen an arylsubstituierten Poly(2,7-carbazolen) hatten gezeigt, dass große Substituenten am Stickstoff des Carbazols zu einer Verdrillung der Wiederholungseinheiten gegeneinander führen und somit die Konjugation der Hauptkette abnimmt.¹²⁴ Die PEG-Seitenketten nahmen aufgrund ihres polymeren Charakters ein wesentlich größeres Volumen ein, als die vergleichsweise kleinen Alkylsubstituenten. Hieraus resultierte in Verbindung **51** ($m = 15$) eine drastische Zunahme der sterischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten PLL- und PEG-Seitenketten. Aus diesem Grund wurde die Konjugation im Vergleich zum Precursor **36** geringer und führte zu einer hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} . Somit ging aus den UV-vis und PL-Spektren hervor, dass der Austausch von Alkyl- gegen PEG-Seitenketten zusätzliche sterische Wechselwirkungen im Kammpolymer hervorrief (Abbildung 4-11).

Die Gegenüberstellung der λ_{\max} -Werte der Precursorpolymere mit unterschiedlichen Substituenten in den Seitenketten in Tabelle 4-5 zeigte jedoch, dass für die Kammpolymere **37c** und **52** mit $m = 20$ nur noch eine Differenz $8 \lambda_{\max} = 2$ nachgewiesen wird, im Gegensatz zu den Verbindungen **36** und **51** mit einer PLL-Seitenkettenlänge von $m = 15$ und einer Differenz von 12 bzw. 25 nm. Der minimale Unterschied von $8 \lambda_{\max} = 2$ nm für die Kammpolymere mit PLL-Kettenlängen von $m = 20$ ließ darauf schließen, dass bei beiden

Verbindungen, **37c** und **52**, die angenommenen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten und die daraus resultierende Verdrehung der Monomerbausteine des Poly(2,7-carbazols) annähernd gleich groß waren (Abbildung 4-11). Demnach war im Substitutionsmuster a) die Verdrillung des konjugierten Rückgrates aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten bereits so stark, dass die Substitution der Alkyl- gegen PEG-Ketten zu keiner weiteren Steigerung des Torsionswinkels infolge von sterischen Wechselwirkungen führte.

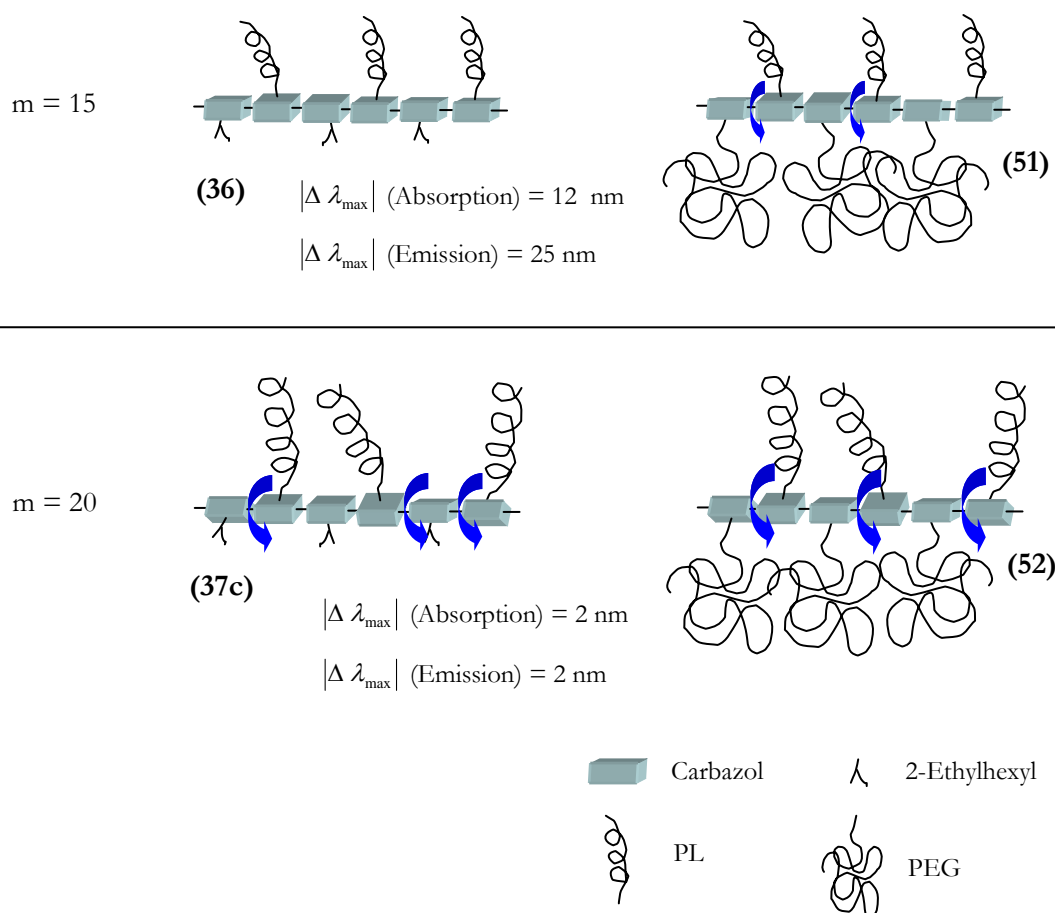


Abbildung 4-11: Schlussfolgerung zur Verdrillung der konjugierten Hauptkette in verschiedenen Substitutionsmustern anhand der Differenzen der Absorptionsmaxima des Poly(2,7-carbazol)rückgrats.

4.2.3.5.2 Gegenüberstellung der PLL-/Alkyl- und PLL-/PEG-substituierten Polyelektrolytkampolymere

Nachdem anhand der Precursorpolymere **51** und **52** der Einfluss zusätzlicher polymerer PEG-Gruppen diskutiert wurde, sollten nachfolgend diese Untersuchungen auf die Polyelektrolytkampolymere **56** – **58** übertragen werden. Hierfür wurde die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima der Polyelektrolytverbindungen **53** – **55** und **56** – **58** verglichen (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Polyelektrolytverbindungen 53 – 55 und 56 – 58.

m	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Absorption) / nm	$ \Delta \lambda_{\max} $ (Emission) / nm
10	21	1
15	28	72
20	4	9; 76

Dieser Vergleich zeigte, dass die λ_{\max} -Werte der alkylsubstituierten Polyelektrolyte **53** – **55** eine hypsochrome Verschiebung von 4 bis 28 nm in Bezug auf die Oligomere **56** – **58** aufwiesen. Dieses Verhalten stand jedoch im Gegensatz zu dem der zuvor betrachteten Precursorverbindungen. Da die sterischer Wechselwirkungen jedoch bereits mit Hilfe der Precursorpolymere zugeordnet wurden, ergab sich die Schlussfolgerung, dass die zusätzlich aufgetretenen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den PLL-Seitenketten diese Abweichung verursachten. Gemäß der hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} waren die abstoßenden, elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytseitenketten in den Kampolymeren **53** – **55** mit Alkylseitengruppen wesentlich ausgeprägter als in den Verbindungen **56** – **58**.

Als Ursache für die Zunahme der Konjugation der Hauptkette mit abnehmendem Polyelektrolytcharakter der Kampolymere **56** – **58** wurde eine Abschirmung der PLL-Polyelektrolytketten durch die polymeren PEG-Ketten in Betracht gezogen. Hierbei wurde angenommen, dass mit geringer werdendem Polyelektrolytanteil, durch Einführung von polymeren Seitenketten, der Torsionswinkel zwischen den Carbazolwiederholungseinheiten reduziert wird und dementsprechend die Konjugation der Hauptkette zunimmt.

Ausgangspunkt für eine solche Diskussion ist eine *all-anti*-Anordnung der alternierenden Substituenten entlang des konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrates, wie sie zuvor anhand der MD-Simulation in Abbildung 4-1 errechnet wurde. In Anbetracht dieser Anordnung wurde davon ausgegangen, dass es zwischen den gleichnamigen Ladungen der PLL-Ketten zu elektrostatischen Abstoßungskräften kam. Aufgrund der *all-anti*-Anordnung von PLL- und Alkylsubstituenten entlang der Hauptkette in den Polymeren **53** – **55** und des geringen Volumens der Alkylketten wurden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten nicht beeinflusst. Im Hinblick auf den polymeren und hydrophilen Charakter der PEG-Seitenketten in den Verbindungen **56** – **58** könnte oben beschriebenes Phänomen nicht zutreffen. So legen die Verschiebungen der λ_{\max} -Werte nahe, dass trotz der *all-anti*-Anordnung der alternierenden PEG- und PLL-Ketten beide Substituenten miteinander in Wechselwirkungen treten. Möglich wäre dies zum einen aufgrund der hydrophilen Eigenschaften, welche sowohl die PEG- aber auch die PLL-Seitenketten auszeichnen und daher eine Phasenseparation ausschließen. Zum anderen könnte der polymere Charakter der PEG-Ketten in Kombination mit ihrer Konformation eines Zufallsknäuels zu Wechselwirkungen mit den PLL-Ketten führen. Infolge ihrer polymeren Eigenschaften nehmen die PEG-Seitenketten ein sehr großes Volumen ein. Die Konformation eines Zufallsknäuels und eine damit einhergehende Flexibilität der PEG-Substituenten würde es ihnen dann trotz der *all-anti*-Anordnung der konjugierten Hauptkette ermöglichen, das Volumen zwischen den PLL-Seitenketten auszufüllen und diese dadurch voneinander abzuschirmen. Somit würden die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den PLL-Ketten entlang des Poly(2,7-carbazol)rückgrates mit steigendem PEG-Anteil abnehmen. Dieser Zusammenhang hat wiederum Auswirkungen auf die Konformation der Hauptkette. Hierbei wurden die abstoßenden, elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten für eine Torsion zwischen Carbazoleinheiten verantwortlich gemacht (siehe Kapitel 4.2.3.3). Werden diese Wechselwirkungen reduziert, verringert sich folglich auch der Torsionswinkel. Gemäß den theoretischen Betrachtungen unter 1.2.3.1 äußert sich eine geringere Verdrillung in einer zunehmenden Konjugation und wird somit in den optischen Eigenschaften in Form einer bathochromen Verschiebung sichtbar. Daher sind die λ_{\max} -Werte des Substitutionsmusters b) mit PLL- und PEG-Ketten gegenüber a) mit Alkyl- und PLL-Ketten bathochrom verschoben. Aus der Gesamtheit der Ergebnisse konnte daher verallgemeinert werden, dass abstoßende, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen PLL-Seitenketten zu einer Verdrillung der Wiederholungseinheiten und damit zu einer Abnahme der Konjugation der Hauptkette im Kammpolymer führten.

4.2.3.5.3 Sterische versus elektrostatische Wechselwirkungen

Letztlich ergab sich aus den beiden vorherigen Abschnitten die Frage, inwiefern sterische oder elektrostatische Wechselwirkungen im Molekül dominierten, soweit beide wie in den Polyelektrolytkammpolymeren **53** – **56** gleichzeitig auftraten. Ein vergleichender Blick zwischen Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 verdeutlichte, dass die Tendenzen der λ_{\max} -Werte bezüglich der Precursorverbindungen im Fall der Polyelektrolytkammpolymeren genau umgedreht verliefen (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7: Überblick zur Konjugation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette bei verschiedenen Substituenten in der Seitenkette.

	Substituenten	Konjugation
Precursorverbindungen	PLL/Alkyl	größer (bathochrome Verschiebung von λ_{\max})
	PLL/PEG	geringer (hypsochrome Verschiebung von λ_{\max})
Polyelektrolytverbindungen	PLL/Alkyl	geringer (hypsochrome Verschiebung von λ_{\max})
	PLL/PEG	größer (bathochrome Verschiebung von λ_{\max})

Aus der Umkehrung der Verschiebungen der λ_{\max} -Werte wurde abgeleitet, dass in Bezug auf eine Verdrillung des Poly(2,7-carbazol)rückgrates die abstoßenden Wechselwirkungen der Polyelektrolytseitenketten die sterischen Interaktionen zwischen den Seitenketten dominierten.

Zusammenfassend konnte durch die Untersuchungen der konformativen Eigenschaften der einzelnen Bausteine die erfolgreiche Synthese von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymeren mit einem steifen Rückgrat und flexiblen, ionischen sowie konformativ schaltbaren Seitenketten bestätigt werden (Abbildung 4-12). Mittels CD-Spektroskopie zeigte sich für die PLL-Seitenketten der Übergang von einer Knäuelkonformation zur Sekundärstruktur einer Helix in Abhängigkeit vom pH-Wert. Eine Verdrillung der Poly(2,7-carbazol)hauptkette konnte anhand der charakteristischen optischen

Eigenschaften diskutiert werden. Diese war abhängig von der PLL-Kettenlänge, dem Freisetzen der Ladungen beim Übergang von der Precursor- zur Polyelektrolytspezies sowie dem Einfluss weiterer Seitenketten im AB-Copolymer, jedoch unabhängig vom pH-Wert.

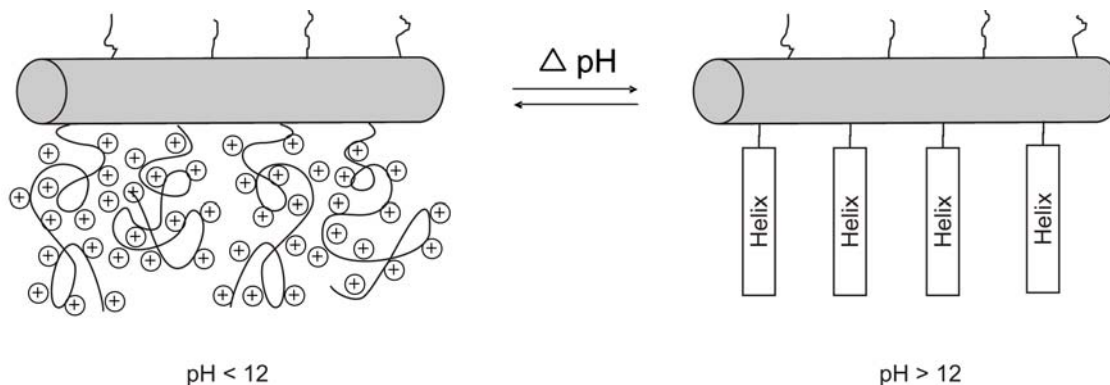


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der konformativen Eigenschaften der Polyelektrolytkammppolymere mit einem steifen Rückgrat und flexiblen PLL-Seitenketten.

4.3 Einfluss des amphiphilen Charakters der Polyelektrolytkammppolymeren 53 – 58 auf ihre Anordnung in Lösung

Die Besonderheit der synthetisierten Polyelektrolytkammppolymere 53 – 58 liegt nicht nur in den unterschiedlichen konformativen Beweglichkeiten ihrer einzelnen Komponenten, sondern ebenso in ihrer ausgeprägten Amphiphilie. Dabei ist das Poly(2,7-carbazol)rückgrat hydrophob und ungeladen, die PLL-Seitenketten sind hingegen hydrophil und geladen. Weitere Komponenten sind die hydrophoben verzweigten Alkylsubstituenten beziehungsweise die hydrophilen PEG-Ketten, welche beide keinerlei Ladungen tragen. Dementsprechend weisen die Polyelektrolytkammppolymere einerseits einen ausgeprägten amphiphilen Charakter auf, andererseits liegen unterschiedliche Polaritäten innerhalb dieser Verbindungen vor.

Ähnlich konjugierten Polyelektrolyten (Kapitel 1.2.3) oder amphiphilen Kammpolymeren (Abschnitt 1.3.4) könnte die Anordnung der konjugierten Polyelektrolytkammppolymere 53 –

58 in Lösung durch die genannte Amphiphilie sowie die unterschiedlichen Polaritäten beeinflusst werden. Dies könnte wiederum zum Aufbau supramolekularer Aggregate, wie Mizellen, Vesikel oder Membranen, dienen. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Fragestellung, wie sich dieser Einfluss der Amphiphilie auf die Anordnung der hier betrachteten Verbindungen **53** – **58** in Lösung definiert.

4.3.1 Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel

Die Lösungseigenschaften amphiphiler Polymere, wie zum Beispiel von zylindrischen Kammpolymeren, hängen stark von der Qualität des Lösungsmittels hinsichtlich der einzelnen Komponenten ab.¹⁰⁵ Aus diesem Grund ist es für Strukturuntersuchungen in flüssiger Phase notwendig, Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel zu beurteilen, welche in drei Kategorien unterteilt werden. Starke Wechselwirkungen zwischen dem eingesetzten Solvenz und dem Polymer charakterisieren ein gutes Lösungsmittel. Im Gegensatz dazu treten in einem schlechten Lösungsmittel bevorzugt Polymer-Polymer Wechselwirkungen auf. Den Grenzfall zwischen guten und schlechten Lösungsmitteln stellen so genannte Θ -Lösungsmittel dar. In solchen Lösungsmitteln sind die Wechselwirkungen zwischen Polymer-Lösungsmittel und Polymer-Polymer energetisch gleich. Die Qualität und Art des eingesetzten Solvenz kann mit Hilfe der Lichtstreuung eingeschätzt werden. Im Folgenden wurden für die Verbindungen **35** – **37c** Betrachtungen zur Qualität des verwendeten Lösungsmittels Dimethylformamid angestrebt. Hierdurch sollten die Wechselwirkungen sowohl zwischen den Polymeren, als auch mit dem Lösungsmittel bestimmt werden. Eine Untersuchung der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** konnte aufgrund der bimodalen, nicht basisliniengetrennten Teilchengrößenverteilung jedoch nicht durchgeführt werden.

Einen ersten Hinweis, ob es sich um ein gutes oder schlechtes Lösungsmittel für die untersuchten Polymere handelte, lieferten die konzentrationsabhängigen Messungen der hydrodynamischen Radien. Durch die Extrapolation dieser Radien auf eine unendliche Verdünnung ergab sich aus dem Anstieg der Extrapolationsgeraden eine aussagekräftige Größe für das hydrodynamische Verhalten des Polymers in dem jeweiligen Lösungsmittel. In Tabelle 4-8 sind die extrapolierten Werte für $R_{h,eff}$ der Precursorverbindungen **35** – **37c** und der Anstieg der Extrapolationsgeraden aufgelistet.

Tabelle 4-8: Effektive hydrodynamische Radien der Precursorpolymere 35 – 37c für verschiedene PLL-Seitenkettenlängen in DMF.

m	Verbindung	$R_{h,eff.} / \text{nm}$	Anstieg / $\text{nm} * \text{ml} * \text{mg}^{-1}$
10	35	3,9	0,17
15	36	3,8	-0,01
20	37c	9,4	0,03

Aus dem geringen Anstieg der Regressionsgeraden ging für die untersuchten Precursorpolymer **35 – 37c** eine Unabhängigkeit der hydrodynamischen Radien von der Konzentration hervor. Dieses hydrodynamische Verhalten ist charakteristisch für Θ -Lösungsmittel. Es wurde daher angenommen, dass es sich bei dem verwendeten Lösungsmittel DMF um ein solches Θ -Lösungsmittel handelte.

Quantitativ werden die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmittel durch den zweiten Virialkoeffizienten A_2 ausgedrückt. Dieser ist definiert als ein thermodynamisches Maß für die Güte von Lösungsmitteln makromolekularer Verbindungen. Der zweite Virialkoeffizient wird mittels der statischen Lichtstreuung aus dem Anstieg von $\frac{Kc}{R_{(q=0)}}$ aufgetragen gegen die Konzentration erhalten. Hierin beschreibt K eine systemspezifische Konstante, c die Konzentration und $R_{(q=0)}$ das auf den Streuvektor $q = 0$ extrapolierte Rayleigh-Verhältnis. Für $A_2 < 0$ werden Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bevorzugt. Es handelt sich somit um ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer. Polymerlösungen mit einem sehr großen negativen Wert für A_2 können nicht existieren, da die Polymer-Lösemittel Wechselwirkungen so ungünstig sind, dass das Polymer nicht gelöst werden kann. Im Fall $A_2 > 0$ bevorzugen die Polymermoleküle den Kontakt mit Lösemittelmolekülen. Diese Solvenzien entsprechen daher guten Lösungsmitteln. Für Θ -Lösungsmittel nimmt A_2 einen Wert gleich 0 an, da es, wie bereits definiert, den Übergang zwischen beiden Lösungsszenarien kennzeichnet.

Die aus der statischen Lichtstreuung (Abbildung 4-22) erhaltenen 2. Virialkoeffizienten der Precursorverbindungen **35 – 37c** in Tabelle 4-9 zeigen sehr kleine, positive Werte. Dies bestätigte quantitativ die Aussage, dass sich Dimethylformamid gegenüber den betrachteten

Verbindungen wie ein Θ -Lösungsmittel verhält. Demnach waren die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen energetisch betrachtet gleich denen zwischen Polymer und Lösungsmittel und es trat keine Bevorzugungen bestimmter Interaktionen auf.

Tabelle 4-9: 2. Virialkoeffizienten der Precursorpolymere 35 – 37c in DMF bei 313 K, statische Lichtstreuung.

m	Verbindung	2. Virialkoeffizient
10	35	$4,00 * 10^{-7}$
15	36	$1,64 * 10^{-6}$
20	37c	$3,75 * 10^{-6}$

4.3.2 Aggregationsverhalten von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymeren

Bereits die Untersuchungen zu den konformativen Eigenschaften des Poly(2,7-carbazol)rückgrates mittels Absorptions- und Emissionsspektren in Kapitel 4.2.3.4 lieferten Hinweise, dass es im Fall der Polyelektrolytkammpolymere **53 – 58** in wässriger Lösung zur Ausbildung von Aggregaten kam. Ausgehend von diesen ersten Hinweisen sollte daher das Aggregationsverhalten dieser Verbindungen studiert werden. In diesem Zusammenhange bestand das Ziel, durch Variation verschiedener Parameter, wie dem pH-Wert oder der Substitution mit unterschiedlichen Seitenketten, den Einfluss des amphiphilen Charakters auf entsprechende Anordnungsprozesse zu bestimmen. Der Einsatz der dynamischen Lichtstreuung diente dabei zur Untersuchung des allgemeinen Aggregationsverhaltens. Dahingegen sollte die Fluoreszenzspektroskopie gezielt genutzt werden, um eine Aggregatbildung durch intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen den steifen Ketten des Poly(2,7-carbazol)rückgrates nachzuweisen (siehe Kapitel 1.2.3.4).

4.3.2.1 Aggregationsverhalten der Precursorpolymere 35 – 37c

Um den Einfluss der ionischen Seitenketten besser zuordnen zu können, erfolge zunächst eine Betrachtung des Aggregationsverhaltens der Precursorverbindungen. Hierfür wurden unter Einsatz der dynamischen Lichtstreuung die hydrodynamischen Radien der Precursorpolymere **35 – 37c** ermittelt (Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Hydrodynamische Radien der Precursorpolymere 35 – 37c in Abhängigkeit von der Konzentration in DMF.

Probe 35 (m = 10)		Probe 36 (m = 15)		Probe 37c (m = 20)	
c / mg * ml ⁻¹	R _h / nm	c / mg * ml ⁻¹	R _h / nm	c / mg * ml ⁻¹	R _h / nm
0,94	3,8	0,70	3,8	0,87	9,0
2,07	4,0	1,55	3,8	1,80	9,9
3,12	5,0	1,99	3,8	2,53	9,8
4,12	4,8	3,45	3,7	3,67	9,6
4,90	4,5	4,28	3,7	4,36	9,3
6,49	4,8	5,79	3,8		

Diese Untersuchungen zeigten je nach Verbindung hydrodynamische Radien im Bereich von ca. 4 bis 10 nm. Die geringen Teilchengrößen ließen die Schlussfolgerung zu, dass die Precursorpolymere **35 – 37c** in DMF im unaggregierten Zustand vorlagen. Diese Aussage wurde zusätzlich durch die Unabhängigkeit der hydrodynamischen Radien von der Konzentration in Lösung untermauert.

Entgegen den Erwartungen, dass der hydrodynamische Radius mit steigender PLL-Kettenlänge zunimmt, waren für die Verbindungen **35** (m = 10) und **36** (m = 15) die ermittelten hydrodynamische Radien annähernd gleich. Die Ursache hierfür lag vermutlich bei den unterschiedlichen Polymerisationsgraden der jeweiligen Komponenten im Kammpolymer (Rückgrat und Seitenketten). Während die PLL-Seitenkettenlänge von 10 auf 15 anstieg, verringerte sich der Polymerisationsgrad der konjugierten Hauptkette von 12 (für **35** mit m = 10) auf 8 (für **36** mit m = 15) und somit auch deren Länge. Aus diesem Grund kam es in diesem Fall trotz längerer PLL-Seitenketten zu keinem Anstieg des hydrodynamischen Radius.

Die Aussagen aus der dynamischen Lichtstreuung zur Aggregation der Precursorkampolymere **35** – **37c** sollten mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie bestätigt werden. Dabei zielte diese Analysemethode jedoch ausschließlich auf die Aggregation durch intermolekulare Interaktionen zwischen den π -Systemen mehrerer poly(2,7-carbazol)hauptketten ab. In Abbildung 4-13 wird am Beispiel der Verbindung **37c** das Emissionsspektrum dargestellt. Darin waren die Banden des PL-Spektrums gut aufgelöst und die Emissionsmaxima zeigten lediglich eine minimale bathochrome Verschiebung von 2 nm mit steigender Konzentration. Als Konsequenz dieser Beobachtungen ergab sich, dass im Fall der Precursorpolymere **35** – **37c** keine Aggregatbildung durch π -Wechselwirkungen der Poly(2,7-carbazol)hauptkette zwischen benachbarten Kampolymeren eintrat.

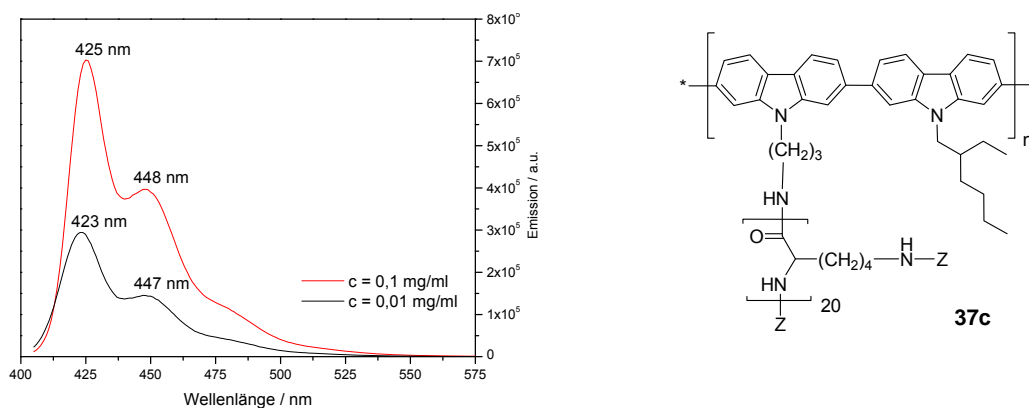


Abbildung 4-13: Emissionsspektren der Verbindung **37c** in DMF.

4.3.2.2 Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55**

4.3.2.2.1 Allgemeines Aggregationsverhalten

Analog den Precursorverbindungen **35** – **37c** erfolgte die Analyse des Aggregationsverhaltens der geladenen Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** unter Verwendung der dynamischen Lichtstreuung. Die dabei erhaltenen hydrodynamischen Radien der Polyelektrolyte **53** – **55** sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Die Autokorrelationskurven der DLS der beiden Polyelektrolyten **53** und **54** zeigten jeweils zwei nicht basisliniengetrennte Prozesse. Daher erfolgte die Auswertung der Teilchengrößen nach den Peakmaxima. Der langsamere Prozess wies hierbei eine starke Winkelabhängigkeit

auf. Diese Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Streuwinkel Θ war charakteristisch für große Teilchen und Polyelektrolyte. Aus der Analyse der einzelnen Peakmaxima der Streukurven ging hervor, dass neben den großen Teilchen mit $R_{h,2}$ von $\sim 80 - 250$ nm auch kleine Teilchen mit $R_{h,1} \sim 4 - 11$ nm nachgewiesen werden konnten, welche Einzelmolekülen zugeordnet wurden. Damit legten diese Studien nahe, dass im Fall der Polyelektrolytkampolymere neben Einzelmolekülen auch Aggregate in Lösung vorlagen. Für die Verbindung **55** zeigte sich lediglich ein Prozess in der DLS, welcher jedoch eine sehr breite Verteilung besaß. Aufgrund dieser großen Peakbreite ergab sich die Annahme, dass es zu einer Überlagerung von verschiedenen Diffusionsprozessen von Teilchen unterschiedlicher Größe kam. Diese Schwierigkeit wurde auf das Diffusionsverhalten der großen Teilchen zurückgeführt, welches das der kleinen Teilchen beeinflusste. Aus diesen Wechselwirkungen resultierte eine starke Streuung der hydrodynamischen Radien bei verschiedenen Winkeln und somit eine breite Verteilung dieser Werte. Zudem traten die großen Teilchen als Vielstreuzentren auf, wodurch ihre Streuintensitäten gegenüber den kleinen Teilchen überproportional zunahm und eine eindeutig Abgrenzung der beiden Prozesse nicht mehr möglich war.

Tabelle 4-11: Hydrodynamische Radien der Polyelektrolytkampolymere 53 – 55 in Abhängigkeit von der Konzentration in Wasser.

Probe 53 (m = 10)		Probe 54 (m = 15)		Probe 55 (m = 20)	
c / mg * ml ⁻¹	R _{h,1} / nm (R _{h,2})	c / mg * ml ⁻¹	R _{h,1} / nm (R _{h,2})	c / mg * ml ⁻¹	R _{h,1} / nm (R _{h,2})
0,05	3,6 39,0*	0,09	78*	0,37	47,0
0,25	9,6 103*	0,17	6,6 93*	0,40	39,8
0,50	11,0 85*	0,43	8,3 256*	0,46	38,3
1,25	8,2 82*	0,86	6,9 114*	1,13	36,2
2,50	5,9 132*	4,30	6,6 113*	1,24	43,6

* nicht basisliniengrennte Prozesse, Auswertung der Maxima

Wie bereits zuvor erwähnt, ist das beobachtete hydrodynamische Verhalten der Polymere **53** – **55** kennzeichnend für große Teilchen und Polyelektrolyte. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den hydrodynamischen Radien $R_{h,2}$ von ~ 80 bis 250 nm sowohl um Aggregate als auch um Domänen handeln könnte. Dabei beschreiben Domänen - im Gegensatz zu Aggregaten - Cluster-ähnliche, dynamische Strukturen, welche ausschließlich auf elektrostatischen Kopplungseffekten zwischen den Polyionen und ihren Gegenionen oder zwischen den Polyionen selbst basieren. Die Bildung solcher Domänenstrukturen soll jedoch an dieser Stelle lediglich erwähnt und erst zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 4.3.3.2 Gegenstand der Diskussion werden.

4.3.2.2 Einfluss von π -Wechselwirkungen auf die Aggregation

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, konnte aus den Daten der hydrodynamischen Radien die Bildung von Aggregaten der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** abgeleitet werden. Um die Ursachen für die Bildung von Aggregaten zu untersuchen, wurden die Emissionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen sowie eine Auftragung der Emissionsmaxima gegen die Konzentration betrachtet (Abbildung 4-14).

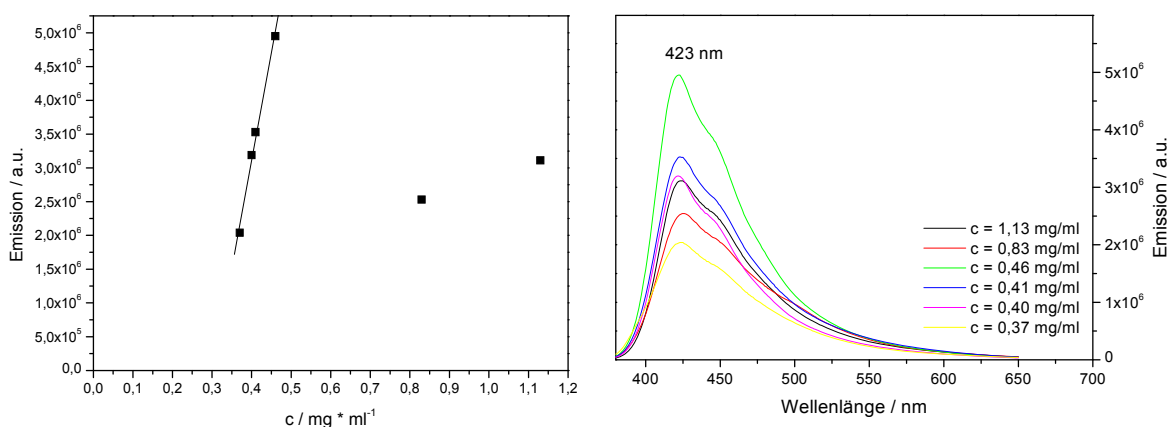


Abbildung 4-14: Links: Auftragung der Intensität des Emissionsmaximums gegen die Konzentration; rechts: Emissionsspektrum der Verbindung **55** in Wasser.

Analog den Precursorverbindungen **35** – **37c** wurde für die Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** eine starke Emissionsbande bei $\lambda = 423$ nm detektiert, deren Lage je nach Verbindung mit

steigender Konzentration um 5 – 7 nm bathochrom verschoben war (Tabelle 4-3). Im Zusammenhang mit den unstrukturierten und verhältnismäßig breiten Emissionsbanden ließ dies als Indiz für eine Aggregatbildung durch π -Wechselwirkungen des Poly(2,7-carbazols) werten. Dabei kam es zu Wechselwirkungen des delokalisierten π -Systems einer Poly(2,7-carbazol)kette mit dem eines Nachbarmoleküls, wobei sich beide Polymerketten im elektronischen Grundzustand befanden. Allerdings wurde der Effekt der Aggregatbildung aufgrund der minimalen Verschiebung der λ_{\max} -Werte um 5 - 7 nm als sehr gering eingeschätzt.

Als Konsequenz aus der minimalen Rotverschiebung der λ_{\max} -Werte mit zunehmender Konzentration wurde eine Aggregation zwischen Polymerketten im elektronischen Grundzustand größtenteils ausgeschlossen. Darüber hinaus zeigte jedoch die Auftragung der Intensitäten der Emissionsmaxima gegen die Konzentration der Verbindung **55** in Wasser in Abbildung 4-14, dass kein durchgehend proportionaler Zusammenhang bestand. Vielmehr wurde bei einer Konzentration von $0,83 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ein Rückgang der Intensitäten beobachtet. Dieser Effekt deutete auf die Bildung von Excimeren hin. Im Gegensatz zur Grundzustandsaggregation, welche Wechselwirkungen zwischen Ketten im elektronischen Grundzustand beschreibt, kommt es bei der Excimerbildung zu Wechselwirkungen zwischen einem Molekül im angeregten Zustand und einem räumlich benachbarten Molekül im Grundzustand. Diese Interaktionen führen dann infolge einer vermehrten strahlungslosen Deaktivierung des angeregten Zustandes zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensitäten. Da der beschriebene, stufenartige Effekt erst ab einer Konzentration größer $0,46 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ auftrat, ergab sich die Schlussfolgerung, dass die Excimerbildung erst ab einer gewissen Überlappungskonzentration auftrat. Dieser Anhaltspunkt auf eine mögliche Überlappungskonzentration könnte wiederum als Hinweis auf die Bildung von definierten Aggregaten gewertet werden, welche aus der Amphiphilie und einer damit verbundenen Ausrichtung der Moleküle in Lösung resultieren würde. Die Überprüfung dieser Annahmen zur Ausbildung definierter, supramolekularer Strukturen soll jedoch gesondert im Abschnitt 4.3.4 diskutiert werden.

4.3.2.2.3 Anteil der π -Wechselwirkungen an einer Aggregation der Polyelektrolytkammpolymere 53 – 55

Eine Gegenüberstellung der Resultate aus den Emissionsmessungen und denen der dynamischen Lichtstreuung der Verbindungen **53 – 55** sollte zusätzliche Informationen liefern, inwieweit das π -konjugierte Poly(2,7-carbazol)rückgrat bei einer Aggregation involviert war. Während die bimodale Verteilung der hydrodynamischen Radien eindeutig das Auftreten von Aggregaten bzw. Domänen dokumentierte, wurde eine Aggregation über die π -Systeme benachbarter Poly(2,7-carbazol)ketten aufgrund der geringen Verschiebung der λ_{\max} -Werte von 5 – 7 nm mit zunehmender Konzentration hingegen als gering eingeschätzt. Folglich ergab sich die Schlussfolgerung, dass die Ausbildung von Aggregaten lediglich zu einem kleinen Anteil über das π -konjugierte System des Poly(2,7-carbazols) stattfand. Ebenso könnte die Aggregation auf elektrostatische Kopplungseffekte zwischen den PLL-Seitenketten zurückgeführt werden. Solche, auf elektrostatischen Wechselwirkungen basierenden Anordnungen sind, bezogen auf Polyelektrolyte, auch häufig unter dem Begriff der Domänen bekannt. Dies führte zu der Annahme, dass die Ausbildung von Aggregaten zu einem großen Teil aus dem Polyelektrolytcharakter der PLL-Seitenketten der Kammpolymere **53 – 55** abgeleitet werden kann.

4.3.2.3 Betrachtungen zum Einfluss der Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Aggregationsverhalten von konjugierten Polyelektrolyten

4.3.2.3.1 Allgemeines Aggregationsverhalten der Verbindungen 53 – 55 bei verschiedenen pH-Werten

Eine zentrale Eigenschaft der in dieser Arbeit betrachteten Polyelektrolytkammpolymere **53 – 55** liegt im Übergang von einer positiv geladenen in eine ungeladene Spezies durch die Variation des pH-Wertes, wobei die gestreckte Konformation des Rückgrates unberührt bleibt. Dieser genannte Wechsel zieht einerseits durch die Deprotonierung/Protonierung veränderte Polaritäten nach sich. Andererseits werden dadurch ebenfalls die amphiphilen Eigenschaften des Polymers beeinflusst, wobei die Amphiphilie bei einer Neutralisation der Ladungen leicht abnimmt. Das Aggregationsverhalten soll genutzt werden, um eben diesen

Einfluss sichtbar zu machen. Die Untersuchungen zur Aggregatbildung bei einer Veränderung der Ladungen der PLL-Seitenketten im Kammpolymer wurden für die Verbindungen **53** – **55** durch Bestimmung der hydrodynamischen Radien mittels DLS in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten realisiert (Tabelle 4-12).

Im Folgenden werden diese Ergebnisse kurz vorgestellt. Im sauren und neutralen Medium wurden häufig zwei Prozesse sichtbar, welche jedoch nicht immer basisliniengetrennt waren. Daher erfolgte die Auswertung nach der Autokorrelation der Streukurven wiederum über die Peakmaxima. Dabei wurden die schnellen Prozesse Einzelmolekülen zugeordnet, während die langsamen Prozesse vermutlich Domänen bzw. Aggregate darstellten. Im Gegensatz zur starren Anordnung der Polymere in Aggregaten handelt es sich jedoch bei Domänen um dynamische Strukturen, deren Bildung ausschließlich auf elektrostatischen Kopplungseffekten basiert. Die hydrodynamischen Radien des Polyelektrolytkammpolymers **55** repräsentieren erneut die Mittelwerte verschiedener Prozesse.

Tabelle 4-12: Hydrodynamische Radien der Verbindungen 53 – 55 bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationen in Wasser.

pH	$R_{h,1} / \text{nm} (R_{h,2})$					
	Probe 53		Probe 54		Probe 55	
	0,05 mg/ml	2,5 mg/ml	0,09 mg/ml	4,3 mg/ml	0,45 mg/ml	1,83 mg/ml
0	6,0 (43)	11,3 (124)	6,4 (105)	9,2 (114)	46	85
2	5,6 (38)	10,0; 163	7,3 (81)	8,2 (134)	42	69
7	3,3 (39)	9,6 (164)	7,1 (97)	7,7 (129)	51	76
10	-	461*	-	9,5 (126)	145	135
11	68	870*	38	60	36	122
12	-	365*	31	47	40	179
14	54,9	280*	45	100	49	127

* trübe Mehrfachstreuung

Für basische pH-Werte stiegen die hydrodynamischen Radien bei höheren Konzentrationen merklich an. Dies wurde auf die Bildung von Aggregaten aufgrund des Übergangs von einer geladenen zu einer ungeladenen Spezies und dem damit verbundenen Wegfall elektrostatischer Abstoßungskräfte zurückgeführt. Das Maximum der hydrodynamischen Radien lag zwischen $\text{pH} = 10$ bis 12 . In diesen Bereich befindet sich mit einem $\text{pK}_{\text{Seitenkette}} \approx 10,44$ bis $10,53$ der isoelektrische Punkt der ϵ -Aminofunktion im Poly(L-Lysin), an welchem die Hälfte der Aminogruppen protoniert vorliegt.^{204,205}

Aufgrund des unterschiedlichen dynamischen Verhaltens der Polymere **53** – **55** in Lösung ergab sich, dass bei $\text{pH} \leq 7$ mehrere Prozessen und bei $\text{pH} > 7$ stets nur ein Prozess detektiert wurde. Anhand dieser Resultate war anzunehmen, dass die ermittelten hydrodynamischen Radien bei $\text{pH} > 7$ ausschließlich Aggregaten entsprachen. Wie sich jedoch herausstellte, hing die Bildung dieser Aggregate von der Konzentration der Polymerlösung ab. Aus den Messungen bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen ging hervor, dass die Größe der Aggregate aber auch der möglicher Domänen bei höherer Konzentration ebenfalls zunahm. Aller Voraussicht nach war eine Überlappungskonzentration notwendig, um die Ausbildung großer Aggregate zu erreichen. Die Bildung von Aggregaten wurde zusätzlich mit der Zeit verstärkt und führte dabei zum Ausfallen der Proben, wobei ein solcher Effekt für PLL literaturbekannt ist.²⁰⁶

4.3.2.3.2 Untersuchungen zur Aggregation durch π -Wechselwirkungen

Um nähere Informationen über die Ursache der Aggregation zu erhalten, wurden auch hier Emissionsspektren der Polyelektrolytkampolymere bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen (Abbildung 4-15). Diese zeigten im Sauren und Neutralen eine breite Emissionsbande mit λ_{max} -Werten im Bereich von 423 bis 428 nm sowie einer bathochrom verschobenen Schulter bei 456 bis 500 nm. Der Übergang in den basischen pH-Bereich ging mit einer signifikanten Verbreiterung sowie Abflachung der Emissionsbanden einher. Des Weiteren wurde das Auftreten neuer Maxima im Bereich von 450 bis 460 nm und 495 bis 505 nm nachgewiesen. Ein isosbestischer Punkt, welcher den Wechsel zwischen zwei chromophoren Spezies beschreibt, war indes lediglich bei der Verbindung **54** zu erkennen. Scheinbar kam es zu komplexeren Übergängen, welche jedoch nicht definiert werden konnten.

Mit Hinweis auf das literaturbekannte photophysikalische Verhalten von konjugierten Polyelektrolyten^{10,59} konnten verschiedene Aussagen bezüglich der pH-Abhängigkeit der Emissionsspektren der Verbindungen **53** – **55** getroffen werden. Die beim Übergang vom Sauren ins Basische eingetretene bathochrome Verschiebung der λ_{max} -Werte, das Auftreten neuer Maxima bei größeren Wellenlängen sowie die extreme Verbreiterung der Emissionsbanden waren eindeutige Hinweise auf die Bildung von Aggregaten durch Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen benachbarter Poly(2,7-carbazol)hauptketten im elektronischen Grundzustand.²⁰⁷ Diese breite Fluoreszenz war charakteristisch für konjugierte Polymere in der Festphase und wurde vermutlich von intermolekularer Aggregation bestimmt. Die Abflachung der Banden konnte hingegen einem Excimer-ähnlichen Zustand zugeordnet werden.

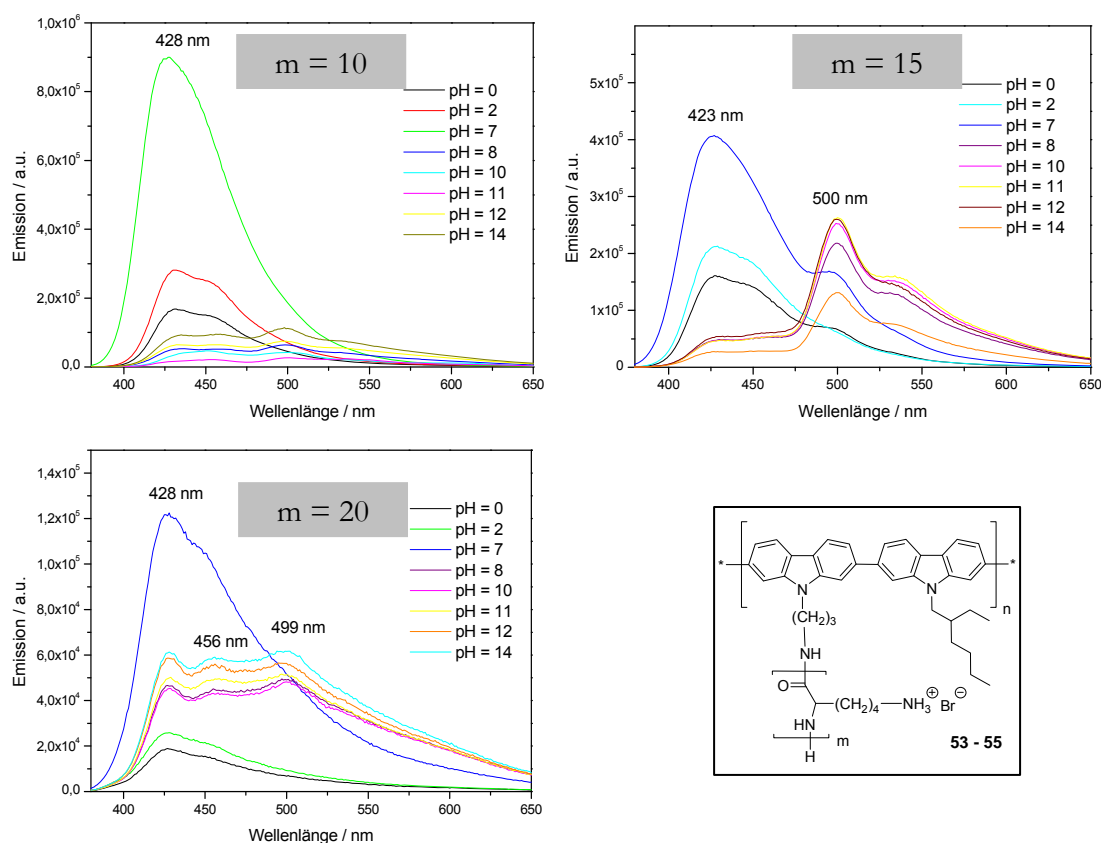


Abbildung 4-15: Emissionsspektren der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55**.

Als Auslöser für diese intermolekularen π - π -Wechselwirkungen wurde die Umwandlung von einer geladenen in eine ungeladene Spezies durch Zunahme des pH-Wertes vermutet. Als Konsequenz der Protonierung der Aminofunktion in der ϵ -Position des Lysins im sauren

Medium lag das Polyelektrolytkammpolymer in der geladenen Form vor. Aufgrund der daraus hervorgehenden elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den gleichnamigen Ladungen der PLL-Ketten fand eine deutlich geringer ausgeprägte Aggregatbildung statt. Im Basischen wurden die protonierten, geladenen Ammoniumgruppen in die ungeladenen Aminogruppen umgewandelt. Demzufolge fielen die durch Ammoniumionen verursachten, abstoßenden Wechselwirkungen weg, wodurch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Hauptketten benachbarter Kammpolymer in den Vordergrund traten. Das wiederum führte zu π - π -Wechselwirkungen. Aufgrund der zahlreichen Peptidbindungen wurde im Basischen zudem die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen angenommen. Als Nachweis für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde die Stabilisierung der Sekundärstruktur eine Helix in basischen, wässrigen Lösungen interpretiert. Infolge der genannten Wechselwirkungen kam es letztlich zur Ausbildung von intermolekularen Aggregaten unter Beteiligung der konjugierten Poly(2,7-carbazol)hauptketten und somit zu einer Verbreiterung der Emissionsbanden und dem Auftreten neuer, bathochrom verschobener Maxima.

4.3.2.3.3 Rückschluss über den Einfluss der Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Aggregationsverhalten der Polymere 53 – 55

Anhand der Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung und der Fluoreszenzanalyse bei verschiedenen pH-Werten sollten Rückschlüsse zum Einfluss der Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Aggregationsverhalten der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Kammpolymere **53 – 55** gezogen werden. Wie bereits im Abschnitt 4.3.2.3.2 beschrieben, wurde im Sauren und Neutralen aufgrund der breiten, aber nicht bathochrom verschobenen Emissionsbanden nur eine geringfügige Aggregation über das π -System der konjugierten Hauptkette angenommen. Dahingegen zeigte die dynamische Lichtstreuung eindeutig das Auftreten von zwei Prozessen mit R_h gleich 3 nm bis 6 nm bzw. mehreren hundert Nanometern. Aus diesem Vergleich heraus wurde geschlussfolgert, dass es in sauren und neutralen, wässrigen Lösungen hauptsächlich zur Bildung von Domänen und nur in sehr geringem Umfang zum Auftreten von Aggregaten kam. Diese Domänen basierten ausschließlich auf elektrostatischen Kopplungseffekten und waren ein charakteristisches Merkmal für die aus dem Polyelektrolytcharakter der PLL-Seitenketten resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Im Basischen wurden hingegen sowohl in der

dynamischen Lichtstreuung als auch anhand der Emissionsspektren Aggregate nachgewiesen. Als Ursache wurde der Wegfall der Ladungen entlang der Polyelektrolytseitenketten angenommen, was vermutlich zu hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Bestandteilen räumlich benachbarter Polymerketten führte. Des Weiteren wurde aufgrund der Stabilisierung von helikalen Sekundärstrukturen in den PLL-Substituenten bei basischen pH-Werten geschlussfolgert, dass zusätzlich intra- aber intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Seitenketten des PLL ausgebildet wurden. Es war jedoch nicht möglich, diese explizit nachzuweisen. Das aus diesen Zusammenhängen resultierende Aggregationsverhalten ist zur besseren Übersicht in Abbildung 4-16 zusammengefasst.

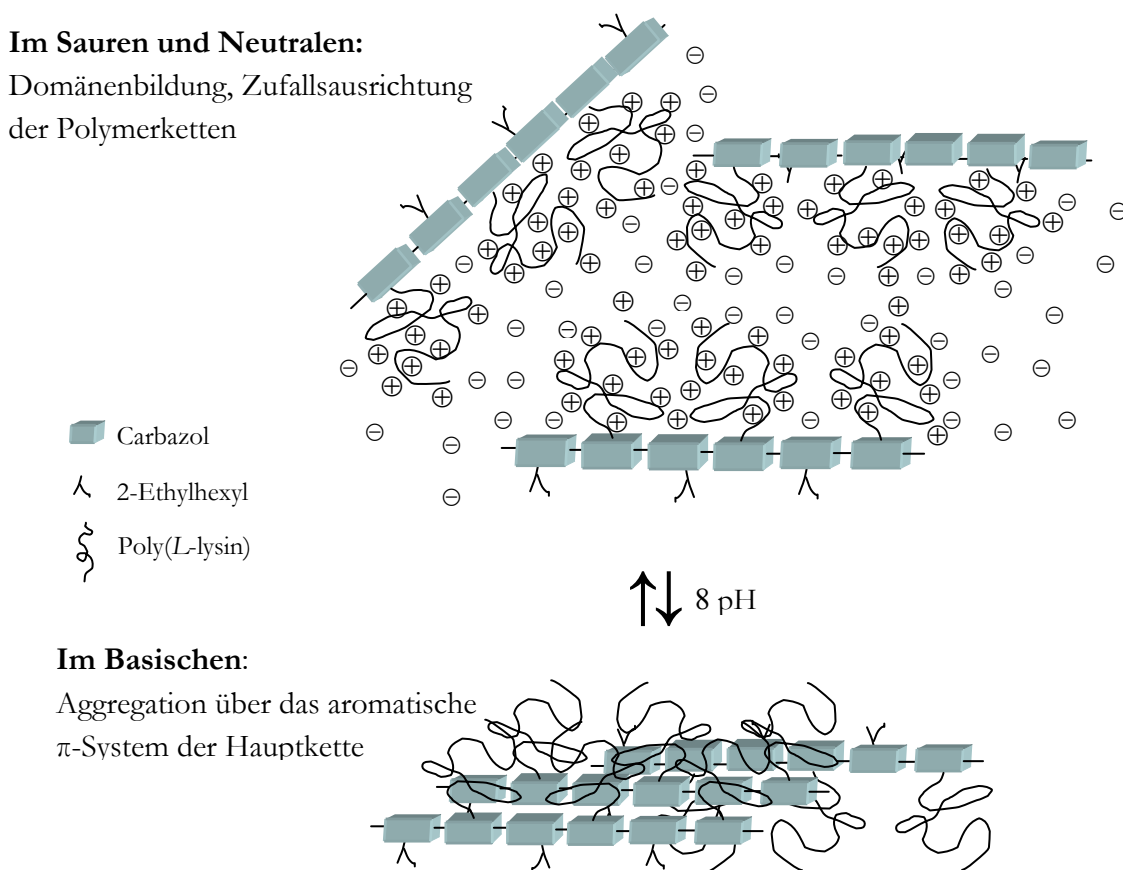


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung zum Aggregationsverhalten infolge der Neutralisation der Ladungen im Polyelektrolytkampolymer.

Somit konnte durch die Gesamtheit der Ergebnisse der Emissionsspektren und der hydrodynamischen Radien sehr gut der Einfluss Ladungen der Polyelektrolytseitenketten auf das Anordnungsverhalten der Polyelektrolytkampolymere in Lösung belegt werden. Dabei

wurde im Sauren und Neutralen aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten die Bildung von Domänen beschrieben. Dahingegen wurde im Basischen eine Aggregation durch π -Wechselwirkungen räumlich benachbarter Poly(2,7-carbazol)hauptketten nachgewiesen.

4.3.2.4 Aggregationsverhalten nach Veränderung der Amphiphilie durch Variation der Seitenketten

Neben dem pH-induzierten Übergang von einer geladenen in eine ungeladene Spezies ist ein weiteres zentrales Merkmal der vorgestellten Polyelektrolytkampolymere **53 – 58** ihr amphiphiler Charakter. Durch die Einführung weiterer Seitenketten im AB-Copolymer kann die Amphiphilie dieser Verbindungen variiert werden. Hierzu wurden im Substitutionsmuster a) hydrophobe Alkylketten (**53 – 55**) und bei b) hydrophile PEG-Ketten (**56 – 58**) eingeführt. Ein Vergleich dieser beiden Substitutionsmuster soll im Folgenden genutzt werden, um die amphiphilen Eigenschaften zu beschreiben sowie einen davon ausgehenden, möglichen Einfluss auf die Selbstanordnungsprozesse in Lösung zuzuordnen. Dabei wird der Fokus zunächst auf das aus der Amphiphilie hervorgehende Aggregationsverhalten gerichtet. Da die Aggregationseigenschaften des Substitutionsmusters a) bereits eingehend charakterisiert wurden, war nun zunächst die Untersuchung des zweiten Substitutionsmusters b) erforderlich.

4.3.2.4.1 Allgemeines Aggregationsverhalten des Substitutionsmusters **56 – 58**

Für Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkampolymere **56 – 58** mit alternierenden PLL- und PEG-Seitenketten kamen, wie bereits zuvor, DLS-Untersuchungen bei verschiedenen pH-Werten zum Einsatz (Tabelle 4-13). Anhand der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung zeigte sich, dass das Aggregationsverhalten der PLL/PEG-substituierten Poly(2,7-carbazole) **56 – 58** in wässrigen Lösungen mit dem des Substitutionsmusters a) übereinstimmte. Während die kleinen Prozesse bis 16 nm Einzelmolekülen zugeordnet wurden, entsprach die hydrodynamischen Radien $R_{h,2} > 60$ nm vermutlich Aggregaten bzw. Domänen. Das Aggregationsverhalten sollte daher nicht nochmals gesondert diskutiert werden.

Tabelle 4-13: Daten der DLS-Experimente der Proben 56 – 58 bei unterschiedlichen pH-Werten.

pH	$R_{h,1} / \text{nm} (R_{h,2})$				
	Probe 56		Probe 57	Probe 58	
	0,008 mg/ml	0,42 mg/ml	0,05 mg/ml	0,015 mg/ml	0,75 mg/ml
0	174	422	9 (60)	12 (261)	593
2	179	358	16 (86)	14 (215)	402
7	50	109*	13 (107)	27 (188)	272
10	62	8,8 (130)	-	229	284
11	240	250*	38,5	239	363
12	173	175*	-	393	2043
14	413	225*	496	154	-**

* extrem starke Winkelabhängigkeit; ** Probe ist während der Messung vollständig ausgefallen

4.3.2.4.2 Untersuchungen zur Aggregation von 56 – 58 durch π -Wechselwirkungen

Die nachfolgenden Ergebnisse der Fluoreszenzuntersuchungen der Polyelektrolytkampolymere **56 – 58** sollten zeigen, ob das π -System des konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrates bei der nachgewiesenen Aggregation involviert war (Tabelle 4-14).

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen der Verbindungen **56 – 58** (Tabelle 4-14) zeigten im sauren und neutralen pH-Bereich Emissionsmaxima bei Wellenlängen von 427 bis 440 nm sowie das Auftreten von Schultern und Nebenmaxima bei 450 bis 503 nm. Im Gegensatz zu dem vorherigen Substitutionsmuster der Verbindungen **53 – 55** ergab sich für basische pH-Werte eine Abhängigkeit der Lage der Emissionsbanden von der PLL-Kettenlänge im Molekül. Für die Probe **56** ($m = 10$) war besonders auffällig, dass es über den gesamten pH-Bereich zu keiner Verschiebung der Emissionsmaxima kam und die Emissionsbanden gut aufgelöst waren. Daher wurde eine pH-abhängige Aggregatbildung über das π -System des

Poly(2,7-carbazols), wie in Abbildung 4-16 gezeigt, für diese Verbindung ausgeschlossen. Im Fall des Polyelektrolytpolymers **57** mit $m = 15$ trat hingegen mit zunehmendem pH-Wert eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 440 zu 501 nm ein, wobei die Bande bei 440 nm als Nebenmaximum erhalten blieb. Es wurde geschlussfolgert, dass dieser bathochrome Shift aus intermolekularen π -Wechselwirkungen herrührte und daher der Ausbildung von Aggregaten zuzuordnen war. Eine weitere Zunahme der PLL-Kettenlänge in Verbindung **58** ($m = 20$) resultierte in einer weiteren bathochromen Verschiebung der Emissionsbande von 431 zu 503 nm und zeigte somit eindeutig die Ausbildung von Aggregaten durch Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen benachbarter Poly(2,7-carbazol)hauptketten an. Für die pH-Werte 10–12 wurde zudem das Herausbilden einer Schulter bei 541 nm beobachtet. Demnach war die Aggregation durch intermolekulare Interaktionen der aromatischen π -Systeme der Poly(2,7-carbazol)hauptketten im Bereich des isoelektrischen Punktes von PLL^{204,205} am stärksten ausgeprägt. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Aggregation der untersuchten Polyelektrolyte durch intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen den Poly(2,7-carbazol)hauptketten in der Reihenfolge **56** < **57** < **58** zunahm. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass eine Steigerung des Polyelektrolytanteils die Bildung von Aggregaten durch Interaktionen der π -Systeme des Poly(2,7-carbazols) begünstigte.

Tabelle 4-14: pH-abhängige UV-vis- und PL-Spektren der Polyelektrolytkampolymere 56 – 58.

pH-Wert	Probe 56 (m = 10)		Probe 57 (m = 15)		Probe 58 (m = 20)	
	UV-vis	PL	UV-vis	PL	UV-vis	PL
0	393	427, 452*	385	440	374	431, 503
2	393	427, 452*	385	440	374	431, 503
7	393	427, 451*	385	440, 501*	374	431, 503*
8	393	427, 451*	385	440*, 501	374	503, 541*
10	393	427, 452*	385	440*, 501	374	503, 541*
11	393	427, 452*	385	440*, 501	374	503, 541*
12	393	427, 452*	385	440*, 501	374	503
14	393	427, 452*	385	440*, 501	374	503

*Schulter

4.3.2.4.3 Anteil von π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Poly(2,7-carbazol)-hauptketten am Gesamt aggregationsverhalten der Verbindungen 56 – 58

Durch die Betrachtung der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung in Verbindung mit der Fluoreszenzanalyse konnten weitere wichtige Zusammenhänge zum Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkampolymere **56** – **58** festgestellt werden. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Für das Oligomer **56** mit $m = 10$ waren in der dynamischen Lichtstreuung stets größere Teilchen sichtbar. Zurückblickend konnte allerdings anhand der Emissionsspektren die Aggregatbildung durch intermolekulare π -Interaktionen des konjugierten Rückgrates der Kammoligomere ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund waren als Ursache für die Ausbildung von Domänen bzw. Aggregaten eindeutig elektrostatische Kopplungseffekte zwischen den polymeren Seitenketten zu nennen. Da der Anteil der PEG-Seitenketten im Vergleich zu PLL wesentlich höher war, wurde geschlossen, dass es durch erstgenannte zu einer sterischen Abschirmung des Poly(2,7-carbazol)rückgrates und der PLL-Seitenketten kam. Dies wiederum verhinderte die Aggregation zwischen den π -Systemen der Hauptketten benachbarter Kammpolymere. Mit steigender PLL-Kettenlänge erhöhte sich der PLL-Anteil in den Polymeren **57** und **58** und somit auch der Polyelektrolytcharakter. Diese Steigerung führte beim Übergang von der geladenen in die ungeladene Spezies zunehmend zur Bildung von Aggregaten durch Wechselwirkungen über das aromatische π -System des konjugierten Rückgrates. Eine Gegenüberstellung der Polyelektrolyte **57** und **58** zeigte, dass für diese Verbindungen durch beide Analysemethoden Aggregation nachgewiesen wurde. Folglich war das konjugierte Poly(2,7-carbazol)rückgrat an der Ausbildung von Aggregaten beteiligt. Bei vergleichbaren Werten von $R_{h,2}$ für **57** und **58**, wurde jedoch für die Verbindung **58** eine stärkere Aggregation angenommen, da hierfür im PL-Spektrum ein zweites Maximum bei größerer Wellenlänge auftrat. Aus diesen Ergebnissen ergab sich die Schlussfolgerung, dass das Verhältnis zwischen PLL und PEG und somit der Polyelektrolytcharakter im Kammpolymer maßgebend für die Art der Aggregation war. Eine Quantifizierung der einzelnen Einflussfaktoren war jedoch nicht möglich.

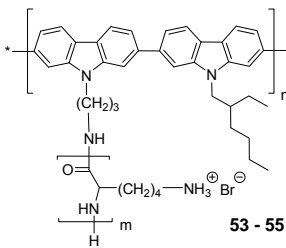
4.3.2.4.4 Einfluss der amphiphilen Eigenschaften der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkammpolymere auf ihr Aggregationsverhalten

In bisherigen Untersuchungen wurde das Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkammpolymere der beiden Substitutionsmuster a) **53** – **55** und b) **56** – **58** mit unterschiedlichen Seitenketten charakterisiert. Ziel dieses Abschnittes ist es, durch eine Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse den Einfluss der unterschiedlichen amphiphilen Eigenschaften dieser Polyelektrolytkammpolymere auf ihre Anordnung in Lösung zu erörtern.

Das Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** unterschied sich stark von dem der Verbindungen **56** – **58** (Abbildung 4-17). So zeigten letztere, dass bei einer Neutralisation der Ladungen der PLL-Seitenketten im Basischen eine Steigerung des Polyelektrolytanteils durch längere PLL-Seitenketten auftrat. Das wiederum rief folglich eine vermehrte Bildung von Aggregaten durch intermolekulare π -Wechselwirkungen des Poly(2,7-carbazols) hervor. Dieses Verhalten stand allerdings im Gegensatz zu dem der zuvor untersuchten Kammpolymere **53** – **55**, bei denen ein solcher Zusammenhang nicht auftrat. Vielmehr war bei jenen Verbindungen der Anteil der Aggregation durch intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Hauptketten benachbarter Polymere in basischen Lösungen stets gleichbleibend gegeben. Da sich die Kammpolymere **53** – **55** und **56** – **58** hauptsächlich durch die Substitution mit Alkyl- bzw. PEG-Seitenketten unterschieden, resultierte die Schlussfolgerung, dass dies zu einer unterschiedlichen Anordnung in Lösung führte. Eine Grundlage der folgenden Argumentation ist die durch die MD-Simulation hervorgegangene *all-anti*-Konformation des Polycarbazols (Abbildung 4-1), in der die unterschiedlichen, streng alternierenden Substituenten sich entlang der konjugierten Hauptkette gegenüberstehen.

Für die Kammpolymere **53** – **55** lag es infolge des nachgewiesenen Aggregationsverhaltens, der genannten *all-anti*-Konformation sowie aufgrund der hydrophoben Eigenschaften der Alkylketten und ihres geringen Volumenanteils im Gesamtpolymer nahe, dass für diese Kammpolymere eine Janus-Typ-ähnliche Geometrie gegeben war. Es wurde demzufolge geschlussfolgert, dass es in einer derartigen Anordnung zu einer Phasentrennung zwischen hydrophilen und hydrophoben Seitenketten kam. Eine solche Geometrie und das geringe Volumen der Alkylketten könnten dazu geführt haben, dass die konjugierte Hauptkette sterisch gegenüber anderen Polymermolekülen schlecht abgeschirmt war und somit zu

hydrophoben Wechselwirkungen begünstigte. Letztgenannte wurden als Auslöser für die intermolekularen π -Interaktionen betrachtet. Diese angenommene schlechte sterische Abschirmung des Poly(2,7-carbazols) wurde durch eine gleichbleibende Aggregation durch intermolekulare π -Wechselwirkungen unabhängig von der PLL-Kettenlänge unterstützt. Insgesamt betrachtet legte das Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** die theoretisch berechnete *all-anti*-Konformation der Poly(2,7-carbazol)hauptkette nahe. Wie in 4.2.3.2 diskutiert, ist es allerdings nicht möglich, die genaue Anordnung der Seitenketten im Kamppolymer experimentell nachzuweisen.

	pH-Wert:		
	sauer	neutral	basisch
	Domänen		Aggregate
PLL-Kettenlänge:	m = 10	m = 15	m = 20
Aggregation über π -System:	gleichbleibend für alle PLL-Kettenlängen		
Teilchenröße gemäß DLS:	gleichbleibend für alle PLL-Kettenlängen		

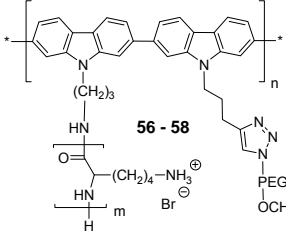
	pH-Wert:		
	sauer	neutral	basisch
	Domänen		Aggregate
PLL-Kettenlänge:	m = 10	m = 15	m = 20
Aggregation über π -System:	nimmt mit steigender PLL-Kettenlänge zu		
Teilchenröße gemäß DLS:	gleichbleibend für alle PLL-Kettenlängen		

Abbildung 4-17: Schlussfolgerung zum Aggregationsverhalten der verschiedenen Substitutionsmuster auf Basis der Ergebnisse der DLS und PL.

Aufgrund der hydrophilen Eigenschaften der PLL- und PEG-Seitenketten sowie ihres polymeren Charakters wurde – anders als bei den Verbindungen **53** bis **55** – für die Polyelektrolytkampolymeren **56** bis **58** die Geometrie einer unimolekularen Mizelle angenommen. Darin wären die hydrophilen Seitenketten um das hydrophobe Poly(2,7-carbazol)hauptkette angeordnet. Ausgangspunkt hierfür waren die Betrachtungen in Kapitel

4.2.3.5, welche, obgleich der darin beschriebenen *all-anti*-Konformation des Poly(2,7-carbazol)rückgrates, auf eine teilweise räumliche Abschirmung der PLL-Ketten durch die PEG-Substituenten hinweisen. Dieser Effekt wurde durch die Flexibilität der PEG-Ketten unterstützt, welche in ihrer Konformation frei beweglich waren. Die genannte sterische Abschirmung des PLL durch die PEG-Substituenten verringerte sich jedoch vermutlich mit zunehmender PLL-Kettenlänge. Infolge dessen nahmen parallel die Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten in der Folge **56** < **57** < **58** zu (siehe Kapitel 4.2.3.5.2). Wie in Abbildung 4-17 dargestellt, erhöhte sich im Basischen der Anteil intermolekularen π -Wechselwirkungen analog der PLL-Kettenlänge in der Reihenfolge **56** < **57** < **58** ebenfalls. In Bezug auf die vorgeschlagene Geometrie einer unimolekularen Mizelle stellte dieses Verhalten zunächst jedoch einen Widerspruch dar, da auf diesem Wege keine Aggregation durch intermolekulare π -Wechselwirkungen erwartet wurde. Dieser Zusammenhang deutet daher darauf hin, dass die hydrophobe Poly(2,7-carbazol)hauptkette in basischen, wässrigen Lösungen nicht vollständig von den hydrophilen Seitenketten umschlossen wurde. Es wurde geschlussfolgert, dass dieser Effekt auf dem Übergang der PLL-Seitenketten von der Konformation eines Zufallsknäuels in die einer Helix bei basischen pH-Werten basierte. Dabei unterschieden sich diese beiden Konformationen in der Anordnung und dem Volumen, welches die PLL-Ketten innerhalb der Kammpolymere **56** – **58** einnahmen. Infolge der Knäuelkonformation des PLL im Sauren und Neutralen war die konjugierte Hauptkette sehr gut von den hydrophilen PLL- und PEG-Seitenketten umschlossen. Im Basischen erfolgte der Übergang zur Sekundärstruktur einer Helix und somit eine Versteifung der Seitenketten senkrecht zur Hauptkette (Abbildung 4-18). Das führte vermutlich dazu, dass das Poly(2,7-carbazol)rückgrat nicht mehr vollständig von hydrophilen Seitenketten umgeben war. Dieser Zusammenhang würde wiederum hydrophobe Interaktionen und somit auch die nachgewiesenen π -Wechselwirkungen begünstigen. Eine experimentelle Überprüfung der exakten Anordnung der Seitenketten in den Kammpolymeren **56** – **58** war jedoch aus den in Kapitel 4.2.3.2 genannten Gründen nicht möglich.

Als Fazit aus dieser Gegenüberstellung ergab sich, dass eine Substitution der konjugierten Polyelektrolytkammpolymere mit a) PLL-/Alkylketten (**53** – **55**) und b) mit PLL-/PEG-Ketten (**56** – **58**) infolge ihrer unterschiedlichen amphiphilen Eigenschaften zu veränderten geometrischen Anordnungen dieser Verbindungen führte. Dieser Unterschied in der Geometrie der Polymere äußerte sich in einem differenten Aggregationsverhalten. Demnach

war die Amphiphilie zwischen den Seitenketten ausschlaggebend bei der Art der Bildung von Aggregaten der konjugierten Polyelektrolytkampolymere.

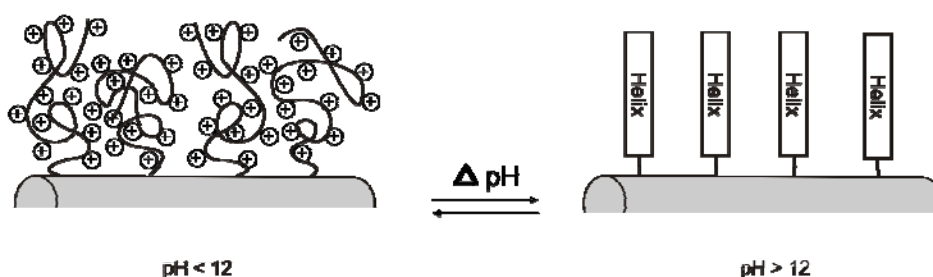


Abbildung 4-18: Einfluss der Konformation der PLL-Seitenketten auf ihre Anordnung der hydrophoben Poly(2,7-carbazol)hauptkette.

4.3.3 Domänenbildung durch elektrostatische Kopplungseffekte

Bereits im vorherigen Kapitel wurde hinsichtlich der Selbstanordnungsprozesse der Polyelektrolytkampolymere **53** – **58** in sauren oder neutralen, wässrigen Lösungen das Auftreten von Domänen genannt. Im Gegensatz zu den starren Aggregatstrukturen bezeichnen Domänen das Auftreten von Cluster-artigen, dynamischen Strukturen in Lösung (siehe auch Kapitel 1.2.3.1), welche ausschließlich auf elektrostatischen Kopplungseffekten basieren. Die Bildung von Domänen ist ein häufig betrachtetes Phänomen bei Polyelektrolyten und wurde insbesondere am Beispiel von Poly(L-lysin) als Polyelektrolyteffekt diskutiert.^{208,209,210} Insgesamt betrachtet stellen sie ebenfalls eine Art der Selbstanordnung durch elektrostatische Interaktionen dar. Ziel ist es daher, die zuvor getroffenen Vermutungen hinsichtlich der Ausbildung von Domänen bei den hier betrachteten Polyelektrolytkampolymeren **53** – **58** in wässrigen Lösungen zu überprüfen. Als analytische Methode zur Beantwortung dieser Frage sollte die dynamische Lichtstreuung genutzt werden. Zum besseren Verständnis soll zuvor jedoch kurz auf das dynamische Verhalten von Polyelektrolyten eingegangen werden.

4.3.3.1 Allgemeine Betrachtungen zum dynamischen Verhalten von Polyelektrolyten

Die dynamischen Eigenschaften von Polyelektrolyten unterliegen dem Einfluss langreichweitiger Wechselwirkungen, durch welche die Bewegungen von Polyionen und deren Gegenionen im System gekoppelt sind. Diese wurden erstmals am Beispiel von Poly(L-lysin) durch die Moden-Kopplungs-Theorie beschrieben.^{40,211,212} Aus diesen Betrachtungen gehen drei dynamische Prozesse hervor, welche zur Relaxation des Systems beitragen: i) der Debye-Prozess, ii) Diffusion der Polyionen und iii) Diffusion der Gegenionen. Experimentelle Ergebnisse verweisen auf zwei Diffusionsprozesse, welche in der Literatur als „fast mode“ (D_f) und „slow mode“ (D_s) bezeichnet werden.^{213,39} Der schnelle Prozess wird dabei einer gekoppelten Diffusion der Polyionen mit den Gegenionen zugeordnet. Mittels dynamischer Lichtstreuung kann in einer Lösung mit konstantem Fremdsalzgehalt bei steigender Polyelektrolytkonzentration ein Anstieg von D_f bis zu einer bestimmten Konzentration beobachtet werden. Oberhalb dieses Punktes ist D_f unabhängig von c . Der langsame Diffusionsprozess tritt erst bei höheren Polyelektrolytkonzentrationen auf und beschreibt die Existenz von Vielketten-Domänen. Dieses dynamische Verhalten wird auch als „ordinary-extraordinary transition“ oder „coupled-mode“ bezeichnet und ist in Abbildung 4-19 aufgezeigt.

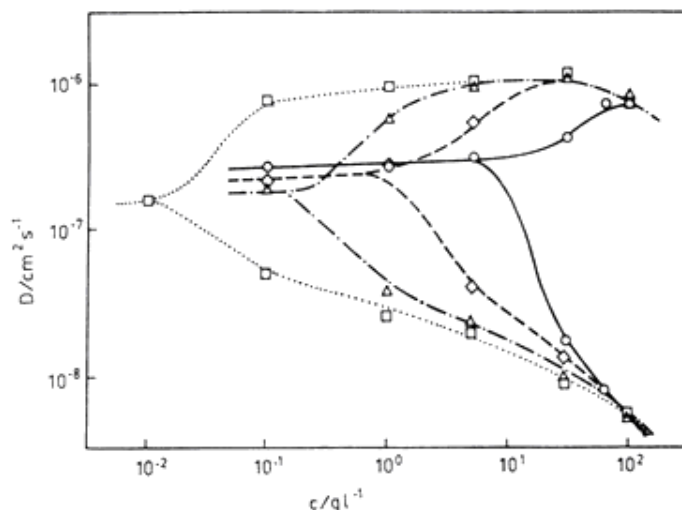


Abbildung 4-19: Dynamisches Verhalten von Polyelektrolyten als Funktion der Polyelektrolytkonzentration bei unterschiedlichen Fremdsalzkonzentrationen.²¹⁴ (□) salzfreie Lösung, (ⅈ) 10^{-3} mol/l, (⋄) 10^{-2} mol/l, (○) 10^{-1} mol/l.

4.3.3.2 Untersuchungen zur Domänenbildung von Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymeren

Die mögliche Bildung von Domänen von konjugierten Polyelektrolytkampolymeren **53** – **58** in wässrigen Lösungen wurde anhand ihres dynamischen Verhaltens unter Verwendung des hydrodynamischen Radius R_h^{215} am Beispiel der Verbindung **55** überprüft. Der Zusammenhang zwischen dem dynamischen Verhalten und dem hydrodynamischen Radius ist dabei durch die Stokes-Einstein-Beziehung gegeben (Gleichung 2).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_h} \quad (\text{Gleichung 2}).$$

Betrachtungen hinsichtlich der Domänenbildung erfolgten mittels der dynamischen Lichtstreuungsmessungen unter Zugabe von verschiedenen konzentrierten Salzlösungen. Als Salz wurde Guanidinhydrochlorid eingesetzt. Dieses zählt zur Gruppe der chaotropen Salze und ist daher in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen.^{216,217} Der Einsatz dieses Salzes begründete sich durch den damit verbundenen Ausschluss von zusätzlichen Effekten aus Wasserstoffbrückenbindungen.^{218,219} Die Abhängigkeit von R_h von der Salzkonzentration ist beispielgebend in Abbildung 4-20 anhand des Polymers **55** mit $m = 20$ abgebildet.

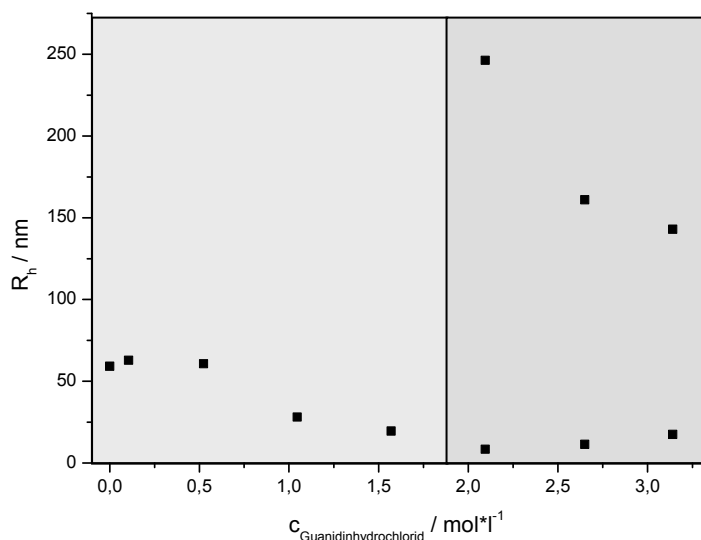


Abbildung 4-20: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius der Verbindung **55** von der Salzkonzentration in Lösung.

Aus der Auftragung von R_h gegen die Konzentration von Guanidinhydrochlorid war ersichtlich, dass mit zunehmender Ionenstärke in Lösung von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf $3,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ der hydrodynamische Radius langsam von ca. 65 nm auf einen nahezu konstanten bleibenden Wert von etwa 20 nm abgesunken ist (Abbildung 4-20). Ab einer Salzkonzentration von $2,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ trat eine bimodale Verteilung der Teilchengrößen auf. Es wurde angenommen, dass diese größeren Radien auf die Bildung von Polymeraggregaten zurückgingen und die Radien kleiner als 70 nm einzelnen Polymermolekülen sowie Domänenstrukturen zugeordnet werden konnten.

Die im Konzentrationsbereich von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit steigender Salzkonzentration beobachtete Abnahme des hydrodynamischen Radius ist typisch für Polyelektrolyte.^{28,213} Durch die Zugabe von niedermolekularem Salz kam es zu einer Abschirmung zwischen den Ladungen der protonierten, ionischen Ammoniumgruppen in der ϵ -Position des PLL. Als Folge wurden die elektrostatischen Wechselwirkungen, welche zur Bildung der Domänen führten, unterdrückt und letztlich bei ausreichend hoher Salzkonzentration ganz verhindert.³⁹ Demzufolge verringert sich mit zunehmender Salzkonzentration der Anteil sowie die Größe der Domänenstrukturen und der hydrodynamische Radius nahm durch die Zugabe von Salz ab. Damit konnten diese Untersuchungen die bereits während der Betrachtungen zum Aggregationsverhalten vermutete Ausbildung von Domänen bestätigen und lieferten damit einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der Strukturbildung in Lösung.

Die Bimodalität der Teilchenradien für höhere Salzkonzentrationen ($c > 2,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wurde dem Auftreten eines Aussalzeffektes zugeordnet.²²⁰ Wie in Abbildung 4-20 dargestellt, konnte an dieser Stelle ein „coupled-mode“ Prozess ausgeschlossen werden, da der beobachtete Effekt erst nach der Zugabe von Salz auftrat.²²¹ Daher konnte die bimodale Verteilung der Teilchenradien bei Salzkonzentrationen von größer $2,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf das Vorhandensein zweier Partikelspezies (einzelne Moleküle und Aggregate) zurückgeführt werden.

4.3.4 Untersuchung zur Bildung definierter, supramolekularer Überstrukturen bei Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymeren

Wie bereits die Betrachtungen zum Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkampolymere in wässriger Lösung gezeigt haben, übte der amphiphile Charakter einen Einfluss auf die Anordnung in Lösung aus. In diesem Zusammenhang beschreibt die Literatur für zylindrische Polymere das Auftreten von definierten, supramolekularen Überstrukturen, welche aus einer Segregation hydrophober und hydrophiler Bereiche entlang der steifen Hauptkette resultieren.^{52,55,93} Im Gegensatz zu Aggregaten oder Domänen, in denen die Polymere keinerlei Ordnung aufweisen, zeichnen sich die genannten Überstrukturen durch eine definierte Anordnung und eine gegenseitige Ausrichtung der Moleküle in Lösung aus. Mit Hinweis auf die amphiphilen Eigenschaften der Kampolymere **53** – **55** in Verbindung mit ihrer in Kapitel 4.3.2.4 angenommenen Geometrie einer Janus-Typ-Mizelle ergab sich die Fragestellung, ob diese amphiphilen Polyelektrolytkampolymere definierte, supramolekulare Überstrukturen in Lösung ausbilden. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Verbindung **55**, da diese neben der charakteristischen, hohen strukturellen Einheitlichkeit der Verbindungen **53** - **55** von allen den höchsten Polymerisationsgrad aufweist. Insbesondere im Hinblick auf die Analyse mittels Lichtstreuung war die Verbindung **55** für Untersuchungen zum Ordnungsverhalten somit am besten geeignet, da zu kleine Strukturen mit dieser Untersuchungsmethode nicht aufgelöst werden können.

4.3.4.1 Rückblick auf das molekulare Ordnungsverhalten von konjugierten Polyelektrolyten

Durch das Zusammenwirken unterschiedlicher Wechselwirkungen (z.B. van-der-Waals Kräfte, sterische-, ionische- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Interaktionen zwischen dem Lösungsmittel und den Makroionen) sind amphiphile, steife Polymere in der Lage, definierte Strukturen durch Selbstaggregation auszubilden.⁵⁶ Anhand einer Vielzahl an Experimenten wurde für amphiphile, konjugierte Polyelektrolyte in verdünnten salzfreien Lösungen die Ausbildung supramolekularer, stäbchenartiger Strukturen nachgewiesen, wie zum Beispiel für PPPs die Bildung von Mizellen im μm -Bereich. Diese sind aus einer Vielzahl von ionischen PPP-Molekülen aufgebaut, welche sich in mehreren Hierarchieebenen entlang der

π -konjugierten Hauptachse der Stäbchenmizelle anordnen. Die Konformation der Primärstruktur dieser PPPs wurde dabei als steifes Stäbchen beschrieben (siehe auch Kapitel 1.2.3).

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung ist es möglich, neben den absoluten gewichtsmittleren Molmassen, Informationen über die molekulare und supramolekulare Struktur von Polymeren zu erhalten. Aus der Form verschiedener Auftragungen der Streuintensität $I(q)$ gegen den Streuvektor q können Aussagen bezüglich der Form der Moleküle getroffen werden. Die am häufigsten genutzte Auftragung ist das Zimm-Diagramm, in welchem $1/I(q)$ gegen q^2 aufgetragen wird (siehe Abbildung 4-21). Anhand des Kurvenverlaufs erfolgt die Einteilung der Teilchenformen in Kugel (1), Knäuel (2) oder Stäbchen (3). Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass lediglich Abweichungen vom linearen Verhalten (4) einen eindeutigen Hinweis auf eine bestimmte Form liefern. Ist keine derartige Veränderung des Kurvenverlaufs ersichtlich, muss es sich nicht zwangsläufig um eine Knäuelstruktur handeln. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass der untersuchte Messbereich des Streuvektors q den linearen Bereich widerspiegelt.²¹³ Dieser Sachverhalt gilt ebenfalls für andere Spezialauftragungen, wie beispielsweise dem Kratky-, Holtzer- oder Guinier-Plot.²¹³

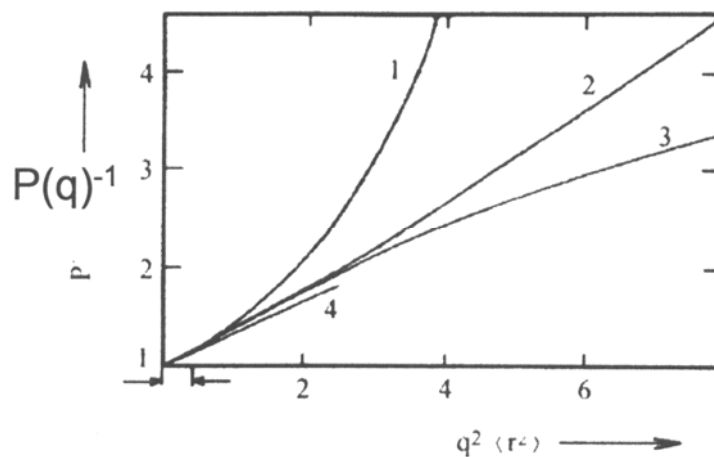


Abbildung 4-21: Zimm-Auftragung zur Formfaktorbestimmung. 1 Kugel, 2 Knäuel, 3 Stäbchen, 4 lineares Verhalten.

4.3.4.1.1 Formanalyse PLL- und Alkylsubstituierter Poly(2,7-carbazole)

Infolge der amphiphilen Eigenschaften der Kammpolymere **35** – **37c** sowie **53** – **55** und der Anisotropie ihrer Poly(2,7-carbazol)hauptkette bestand die Zielsetzung, mittels statischer Lichtstreuung die mögliche Bildung definierter, stäbchenförmiger Überstrukturen zu untersuchen. Hierfür wurde als Form der Auftragung der zuvor genannte Zimm-Plot genutzt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse am Beispiel der beiden Verbindungen **37c** und **55** diskutiert werden, da diese den höchsten Polymerisationsgrad aufwiesen.

In der Abbildung 4-22 ist die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuvektor in der Form $1/I(q)$ gegen q^2 des Precursorpolymers **37c** nach Zimm aufgetragen. Dabei ergab sich eine nahezu lineare Abhängigkeit. Allerdings konnte aus dieser Linearität kein Rückschluss auf einen eventuellen Knäuelcharakter der Polymere gezogen werden, da dieser lineare Verlauf für kleine q -Werte immer gegeben ist. Demnach waren aus diesen Auftragsungen keine Aussagen über die Form der Precursorpolymere möglich. Vielmehr legten diese Ergebnisse nahe, dass keine definierten, stäbchenförmigen Überstrukturen gebildet wurden. Die Ursache hierfür lag vermutlich in der Dominanz der PLL-Ketten im Vergleich zur Poly(2,7-carbazol)hauptkette.

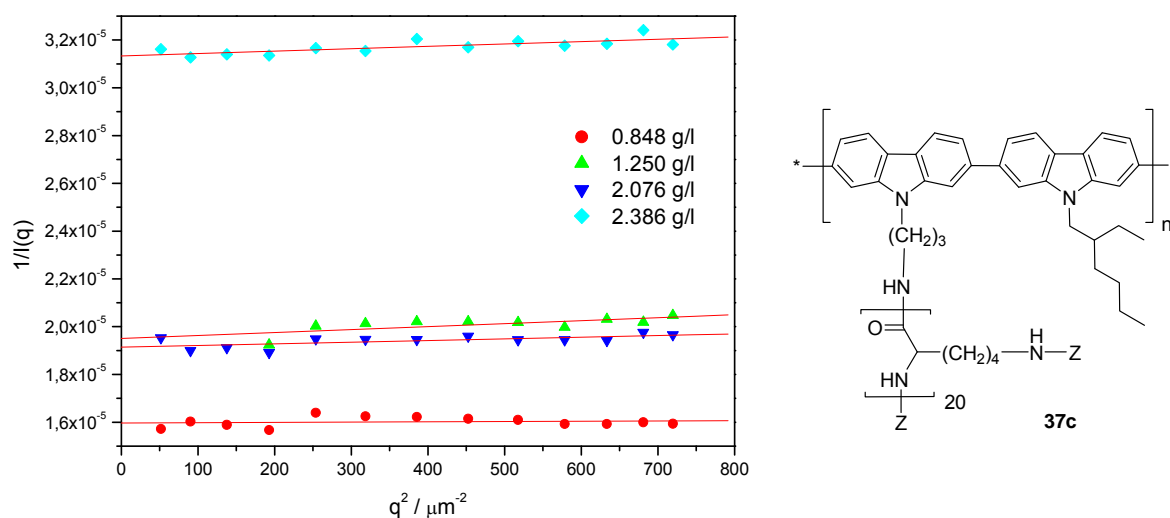


Abbildung 4-22: Zimm-Auftragung der Precursorverbindung **37c** bei verschiedenen Konzentrationen in DMF.

Im Gegensatz dazu erfuhr die eingefügte Trendlinie in der Zimm-Auftragung des Polyelektrolytkammpolymers **55** in Abbildung 4-23 eine geringe Abweichung vom linearen

Verhalten und könnte somit auf Strukturen mit einem geringfügig stäbchenförmigen Charakter hinweisen. Als Ursache für die Abweichung von der Form des Precursorpolymers wurde die Bildung von Aggregaten angenommen. Diese Vermutung wurde durch die optischen und dynamischen Eigenschaften gestützt, welche das Auftreten von Aggregaten/Domänen beschrieben. Jedoch lieferten Spezialauftragungen der Streuintensitäten in Abhängigkeit vom Streuvektor, wie der Holtzer- oder Kratky-Plot, keine Hinweise auf stäbchenförmige Strukturen in Lösung.

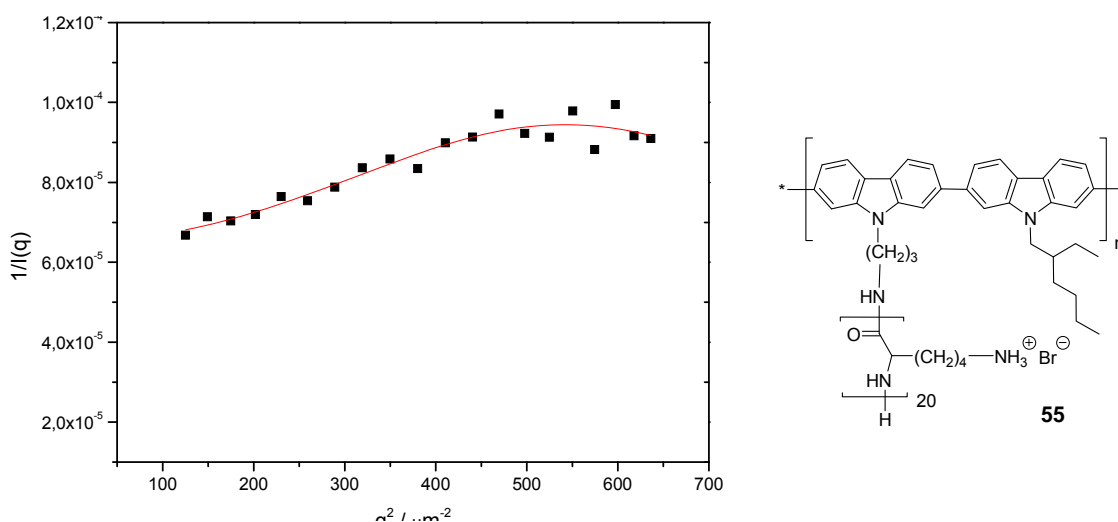


Abbildung 4-23: Zimm-Diagramm des Polyelektrolytkammppolymer 55 in Wasser.

In einem Vergleich der Zimm-Diagramme in den Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23 wurden lediglich sehr geringe Unterschiede in der Anordnung der Messpunkte zwischen der ungeladenen und der geladenen Spezies festgestellt. Dies wiederum führte zu der Schlussfolgerung, dass die amphiphile Struktur des Polyelektrolytkammppolymeren **55** keine Ausbildung supramolekularer, mizellarer Überstrukturen im μm -Bereich, ähnlich konjugierten Polyelektrolyten auf der Basis von PPP⁵⁶, hervorrief. Als Ursache wurde angenommen, dass die Bildung der beobachteten, undefinierten Aggregate kinetisch gesteuert und nicht wie eigentlich bei einer Mizellbildung thermodynamisch kontrolliert verlief. Ein solcher Aggregationseffekt ist vielfach bekannt und wurde bereits am Beispiel amphiphiler Blockcopolymerer nachgewiesen.²²² Auf die hier betrachteten Polyelektrolytkammppolymeren **53** - **55** übertragen bedeutete dies, dass ihr stark amphiphiler Charakter in Kombination mit der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel die kinetisch gesteuerte Bildung undefinierter Aggregate verursachte. In diesem Kontext trat Wasser als ein sehr schlechtes Lösungsmittel

für die hydrophoben Komponenten auf, d.h. im Gegensatz zu den PLL-Seitenketten waren die Alkylsubstituenten und das konjugierte Rückgrat nicht in Wasser löslich. Die kinetische Steuerung des Prozesses führte somit in Wasser zu einem Einfrieren ausgebildeter Strukturen. Daher war eine Veränderung der Aggregatstrukturen nicht mehr möglich. Da der Mizellbildung jedoch ein thermodynamisches Gleichgewicht zugrunde liegt²²³, wurden, bezogen auf die Anisotropie der Polymere, keine Stäbchenmizellen nachgewiesen.

4.4 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit dargestellten amphiphilen Polyelektrolytkampolymere **53** – **58** mit einem konjugierten Poly(2,7-carbazol)rückgrat und flexiblen PLL-Polyelektrolytseitenketten sollten sich neben ihrer amphiphilen Struktur auch durch unterschiedliche konformative Eigenschaften der einzelnen Komponenten auszeichnen. Um dieses Konzept zu überprüfen, wurden zunächst die konformativen Eigenschaften der Haupt- und Seitenketten der Kampolymere charakterisiert. Anschließend sollte der Einfluss der Amphiphilie auf die Selbstanordnungsprozesse dieser Verbindungen in Lösung bestimmt werden.

Moleküldynamik-Berechnungen am Beispiel der Verbindung **54** zeigten, dass die Poly(L-lysin)seitenketten in der Konformation eines Zufallsknäuels vorlagen. Dahingegen nahm das Poly(2,7-carbazol)-rückgrat innerhalb der synthetisierten konjugierten Polyelektrolytkampolymere eine gestreckte Konformation ein, wobei die konjugierten Segmente um 130° bis 160° verdrillt zueinander waren. Des Weiteren ging aus dieser Simulation eine *all-anti*-Konformation hervor, in der sich die streng alternierenden Seitenketten gegenüber standen. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen war es jedoch nicht möglich, die *all-anti*-Konformation experimentell, beispielsweise durch Neutronenstreuung oder Kryotranselektronenmikroskopie, nachzuweisen.

Durch Zirkulardichroismusmessungen der Kampolymere **53** – **58** konnte belegt werden, dass PLL-Seitenketten mit einer Mindestlänge von 15 Wiederholungseinheiten durch gezielte Veränderung des pH-Wertes helikale Sekundärstrukturen ausbildeten. Dabei wurden im sauren und neutralen Medium ungeordnete Knäuelstrukturen nachgewiesen. Ein Anstieg des pH-Wertes führte zu einem Übergang zwischen geordneten und ungeordneten Strukturen der

PLL-Ketten, so dass sich bei $\text{pH} = 14$ ausschließlich die Sekundärstruktur einer Helix herausbildete. Die Substitution mit zusätzlichen Alkyl- oder PEG-Seitenketten störte die Ausbildung von Sekundärstrukturen nicht. Lediglich der pH -Wert, bei welchem der Übergang zwischen Knäuel und Helix stattfand, veränderte sich infolge der unterschiedlichen Seitenketten. Der Nachweis der gestreckten Konformation des Poly(2,7-carbazol)rückgrates innerhalb der Kammpolymere **53** - **58** erfolgte mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie. Eine Verschiebung der Lage der λ_{max} -Werte zeigte jedoch eine Veränderung der Konjugation und somit eine Änderung der Torsion der konjugierten Hauptkette an. Einflussfaktoren hierfür waren die Länge der Seitenketten, das Freisetzen der Ladungen entlang der PLL-Seitenketten sowie die Substitution mit Alkyl- oder PEG-Ketten. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima von Precursor- und Polyelektrolytkammpolymeren machte deutlich, dass zwischen den Seitenketten die elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber sterischen Interaktionen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Konformation der Hauptkette dominierten.

Die Frage nach der Anordnung der Poly(2,7-carbazol)basierenden Polyelektrolytkammpolymere **53** – **58** in Lösung wurde mit Hilfe der dynamischen sowie statischen Lichtstreuung und der Fluoreszenzspektroskopie beantwortet. Dabei stellte sich zunächst heraus, dass die jeweiligen Precursorpolymere keine Aggregate bildeten. Im Gegensatz dazu wurde für die Polyelektrolytverbindungen die Bildung von Aggregaten nachgewiesen. Hinsichtlich des Aggregationsverhaltens der Polyelektrolytkammpolymere mit einem Poly(2,7-carbazol)rückgrat und Poly(L-lysin)seitenketten ergab sich, dass im Sauren und Neutralen die Bildung von dynamischen Domänenstrukturen überwog, welche durch elektrostatische Kopplungseffekte zwischen den PLL-Ketten hervorgerufen wurden. Das Auftreten von Domänen konnte mittels der dynamischen Lichtstreuung infolge einer Abnahme der hydrodynamischen Radien mit zunehmender Salzkonzentration bestätigt werden. Im Basischen kam es durch den Wegfall der Ladungen entlang der Poly(L-lysin)seitenketten zur Ausbildung von starren Aggregaten. Dabei führten hydrophobe Wechselwirkungen zu intermolekularen Interaktionen der π -Systeme räumlich benachbarter Kammpolymere.

Des Weiteren ging aus dem differenzierten Aggregationsverhaltens der beiden Substitutionsmuster mit a) Alkyl-/PLL-Seitenketten (**53** – **55**) und b) PEG-/PLL-Ketten (**56** – **58**) indirekt hervor, dass der unterschiedliche amphiphile Charakter zum Auftreten verschiedener Geometrien führte. Im Substitutionsmuster a) entsprach die Anordnung der Seitenketten wahrscheinlich der Geometrie einer Janus-Typ-Mizelle, in welcher es zu einer

Trennung von hydrophilen PLL-Ketten und hydrophoben Alkylketten entlang des konjugierten Rückgrates kam. Im Gegensatz dazu ergab sich für das Substitutionsmuster b) die Geometrie einer unimolekularen Mizelle, in der die hydrophilen PLL- und PEG-Seitenketten um die hydrophobe Hauptkette angeordnet waren. Es war jedoch nicht möglich, durch Neutronenstreuung oder Kryo-Transелеktronenmikroskopie einen direkten experimentellen Nachweis für die vorgeschlagenen Geometrien zu erbringen.

Letztlich zeigten Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung am Beispiel der Verbindung **55**, dass die aus amphiphilen Eigenschaften hervorgehende Geometrie und die Anisotropie der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** nicht zur Bildung definierter Überstrukturen führten. Dabei sollten sich diese Überstrukturen im Gegensatz zu Aggregaten oder Domänen durch ihre gezielte Anordnung und Ausrichtung räumlich benachbarter Kampolymere auszeichnen. Ursache für das Fehlen solcher Überstrukturen waren die Amphiphilie Poly(2,7-carbazol)-basierenden Polyelektrolytkampolymere und die damit verbundene Unlöslichkeit der hydrophoben Komponenten in Wasser. Diese führte zu einem kinetisch gesteuerten Aggregationsverhalten, wodurch eine Bildung definierter, thermodynamisch gesteuerter Überstrukturen nicht mehr möglich war.

5 Strukturuntersuchungen an Oberflächen und in der festen Phase

5.1 Einleitung

Auf Grundlage der Ergebnisse verschiedener Analysemethoden wurde im vorherigen Kapitel das Ordnungsverhalten der synthetisierten Polyelektrolytkammpolymere in Lösung charakterisiert. Allerdings zeigte sich, dass es infolge der amphiphilen Eigenschaften der Kammpolymere mit alternierenden Alkyl- und PLL-Seitenketten (**53** - **55**) nicht zur Ausbildung definierter, supramolekularer Überstrukturen kam.

Die Anordnung von Polymeren auf Oberflächen wird jedoch durch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und der Probe sowie Effekten beim Verdampfen des Lösungsmittels beeinflusst.²²⁴ Daher sollte in diesem Kapitel untersucht werden, inwieweit diese Interaktionen die Ausbildung von definierten Überstrukturen auf Grundlage der Amphiphilie der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** unterstützen. Hierzu wurden sowohl Betrachtung hinsichtlich der Anordnung in der festen Phase als auch an Oberflächen angestrebt. Der methodische Ansatz sollte durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) und Atomkraftmikroskopie (AFM) realisiert werden.

Im weiteren Verlauf sollte durch einen Vergleich zwischen den AFM-Ergebnissen zur Morphologie der adsorbierten Polyelektrolytkammpolymere auf Oberflächen und AFM-Messungen in Flüssigkeiten der Effekt beim Verdampfen des Lösungsmittels definiert werden. Des Weiteren bot der Einsatz der Gefriertrocknung als spezielle Probenpräparationstechnik die Gelegenheit, die in wässrigen Lösungen bestehenden Strukturen im AFM sichtbar zu machen. Daher sollte diese Methode genutzt werden, um die bisherigen Ergebnisse zum Verhalten der Polymere in wässrigen Lösungen zu überprüfen.

Durch die Kombination zweier funktioneller Grundstrukturen in einem Kammpolymer ergab sich ein unterschiedliches Verhalten der Konformationen der einzelnen Strukturbestandteile. Untersuchungen in Flüssigkeiten zeigten, dass die PLL-Polyelektrolytseitenketten eine flexible Konformation aufwiesen, während das Poly(2,7-carbazol)rückgrat aufgrund seines π -Systems

eine verhältnismäßig steife Konformation annahm. Für nachfolgende Untersuchungen zur Struktur der Polymere war es daher zunächst notwendig, die Konformation und eventuell auftretende Sekundärstrukturen der PLL-Ketten zu bestimmen. Darüber hinaus sollten Experimente zu deren pH-Abhängigkeit durchgeführt werden.

5.2 Konformation der PLL-Seitenketten in der Festphase

5.2.1 Einführung in die Konformationsbestimmung von Homopeptiden durch ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Für die Aufklärung der konformativen Eigenschaften der PLL-Seitenkette in der Festphase fand die ^{13}C -Cross-Polarization Magic-Angle Spinning (CPMAS) NMR-Spektroskopie Anwendung.²²⁵ Da die interne Rotation um die Peptidbindung in der festen Phase fixiert ist, weisen die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Abhängigkeit von der Konformation auf. Damit erlaubt diese Methode sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse bei Gemischen aus verschiedenen Konformationen.²²⁶ Die Bestimmung der Konformation erfolgte über die charakteristische chemische Verschiebung des Amid-Carbonyl-Resonanzpeaks bei $\delta \sim 170 - 180$ ppm. Als Vergleich wurden die chemischen Verschiebungen der unsubstituierten Homopolylysine aus der Literatur herangezogen,^{226,227,228} welche für einen besseren Überblick in Tabelle 5-1 zusammengefasst sind. Im Gegensatz zu CD-Messungen lag der große Vorteil dieser Methode in ihrer Unabhängigkeit vom Lösungsmittel. Somit waren ebenso Konformationsbestimmungen des noch geschützten Poly(L-lysin(Z)) möglich, welche in Lösung mittels CD-Spektroskopie aufgrund der Eigenabsorption des Lösungsmittels DMF nicht durchgeführt werden konnten.

Tabelle 5-1: Chemische Verschiebungen der Carbonyl-Amid-Peaks von unsubstituierten PLL für unterschiedliche Sekundärstrukturen.

	Sekundärstruktur	$(\text{N}^{\epsilon}\text{-Z-Lys})_n$ ^{227,226}	$(\text{Lys})_n$ ²²⁷	$(\text{N}^{\epsilon}\text{-HBr-Lys})_n$ ²²⁶
C=O	α -Helix	175,7	176,5	-
	β -Faltblatt	170,4	-	171,5

5.2.2 Sekundärstrukturen der PLL-Seitenketten der Kammpolymere 35 – 37c und 53 – 55

Zur Bestimmung der Sekundärstrukturen der PLL in der festen Phase wurden ^{13}C -Cross-Polarization Magic-Angle Spinning (CPMAS) NMR-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Als erstes Substitutionsmuster wurden die Poly(2,7-carbazole) mit streng alternierenden PLL- und Alkylseitenketten betrachtet. Analog den Untersuchungen in der flüssigen Phase werden diese Untersuchungen nach Precursor- und Polyelektrolytkammpolymeren untergliedert.

Stellvertretend für die Precursorpolymere 35 – 37c ist in Abbildung 5-1 das ^{13}C -CPMAS-Spektrum der Verbindung 37c dargestellt. Im Bereich des Amid-Carbonylpeaks waren zwei sich überlappende Signale bei chemischen Verschiebungen von 176,05 und 173,19 ppm erkennbar. Während die chemische Verschiebung des tieffeldverschobenen Peaks bei 176,05 ppm charakteristisch für die Sekundärstruktur einer α -Helix war, wurde das hochfeldverschobene Signal bei 173,19 ppm dem Amid-Carbonylkohlenstoff einer β -Faltblattstruktur zugeordnet.

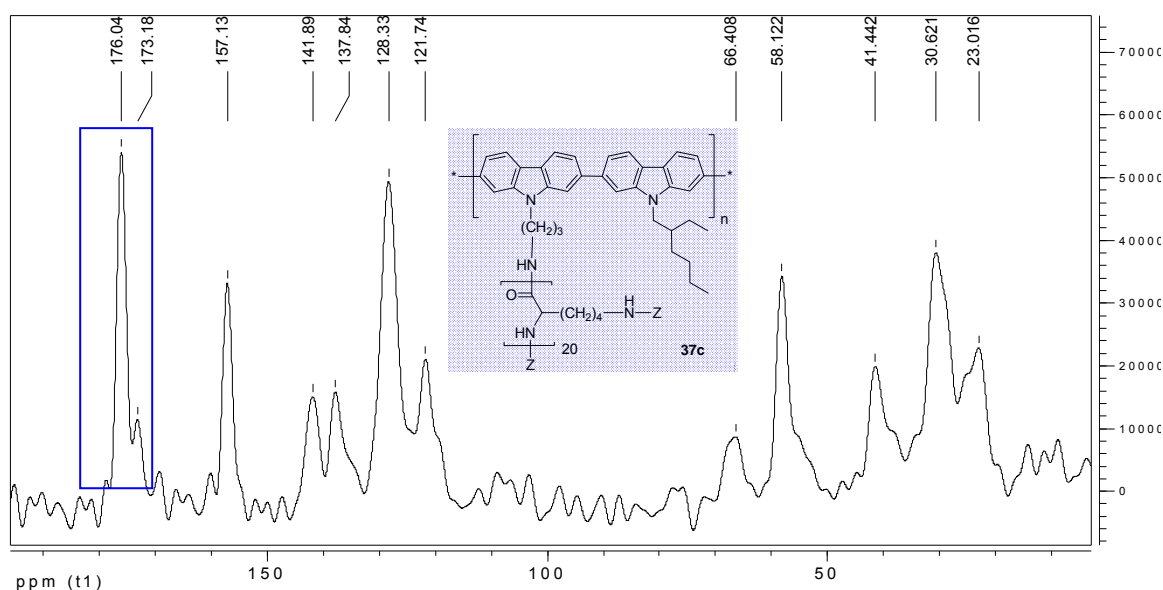


Abbildung 5-1: Festkörper ^{13}C -Cross-Polarization Magic-Angle Spinning (CPMAS) NMR-Spektrum zur Bestimmung der Sekundärstruktur der PLL-Seitenkette im Precursorpolymer 37c.

Weitere Analysen zeigten, dass ebenfalls für die Verbindung **36** sowohl Sekundärstrukturen einer α -Helix als auch eines β -Faltblattes auftraten. Im Gegensatz zu den in Lösung untersuchten Polyelektrolytkampolymeren, welche im neutralen Medium eine Knäuelkonformation einnahmen, waren die Precursorpolymere ungeladen. Daher traten keine elektrostatischen Wechselwirkungen entlang der PLL-Kette auf, die das Entstehen von Sekundärstrukturen verhindern würden.¹⁵⁷ Das Precursorpolymer **35** wies hingegen ausschließlich ungeordnete Strukturen eines Zufallsknäuels auf. Diese Interpretation basierte auf einer signifikanten Verbreiterung des Amid-Carbonylresonanzpeaks. Somit belegten diese Resultate, dass PLL mit einer Kettenlänge größer zehn definierte Sekundärstrukturen ausbildeten. Kürzere Ketten hingegen waren für den Aufbau derartiger Überstrukturen zu kurz.

Mittels Anwendung der „Deconvolution“ Technik auf die ^{13}C -Signale gelang es die einzelnen Peaks zu separieren und das Verhältnis von α -Helix / β -Faltblatt zu quantifizieren. Die jeweiligen Werte der prozentualen Anteile der Konformation des PLL im Precursorpolymer sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Diese waren vergleichbar mit denen unsubstituierter PLL.^{226,227}

Tabelle 5-2: Zusammensetzung der prozentualen Anteile der einzelnen Sekundärstrukturen bzw. Konformationen der PLL-Seitenketten im ungeladenen Precursorkampolymer.

Substanz	m	α -Helix	β -Faltblatt	Zufallsknäuel
35	10	-	-	100 %
36	15	64 %	36 %	-
37c	20	82 %	18 %	-

Im Gegensatz zu den Precursorpolymeren **35** – **37c** wurden unter neutralen Bedingungen für die entsprechenden Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** ausschließlich Knäuelkonformationen nachgewiesen. Wie am Beispiel **55** in Abbildung 5-2 zu sehen ist, ging dies aus der extremen Peakbreite des Amid-Carbonylresonanzpeaks von 10 ppm und einer chemischen Verschiebung von $\delta = 174,33$ ppm hervor. In Analogie zu den Zirkulardichroismusmessungen in Lösung konnten die ungeordneten Strukturen durch die

elektrostatischen Abstoßungen zwischen benachbarten Ammoniumgruppen erklärt werden, welche bei der Abspaltung mit Bromwasserstoff in Trifluoressigsäure entlang der PLL-Kette generiert wurden.

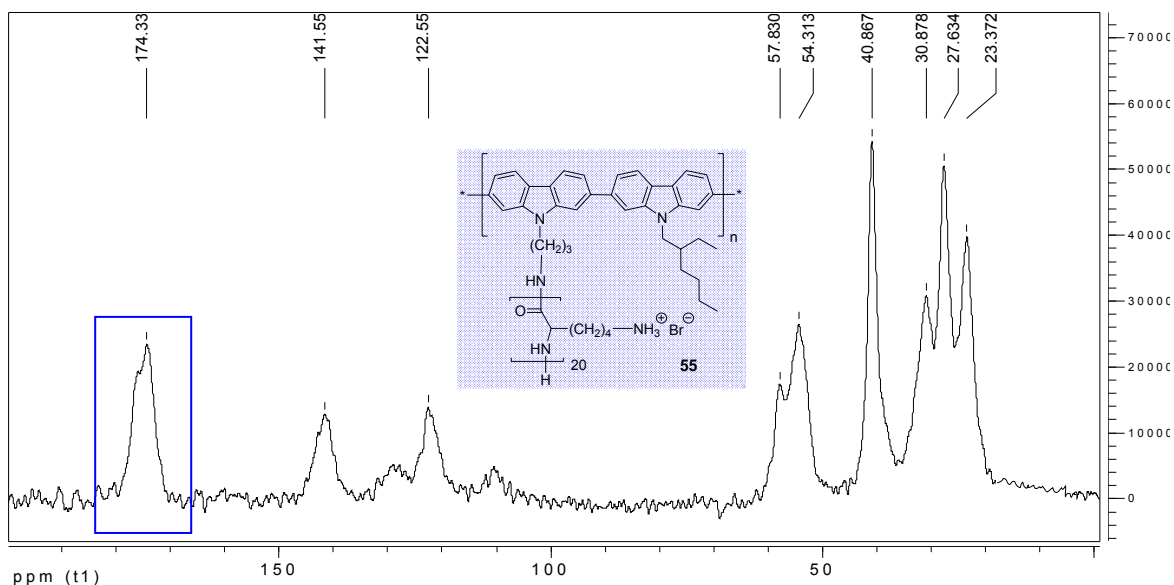


Abbildung 5-2: Festkörper ^{13}C -Cross-Polarization Magic-Angle Spinning (CPMAS) NMR-Spektrum zur Bestimmung der Konformation der PLL-Seitenkette im Polyelektrolytkampolymer **55**.

Das zweite Substitutionsmuster umfasste die Poly(2,7-carbazole) mit streng alternierenden PLL- und PEG-Seitenketten. Die Analyse der Konformationen der PLL-Seitenketten in den Precursorverbindungen **50** – **52** mittels ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie ergab für die Kettenlängen $m = 15$ und 20 ein Gemisch aus α -Helix- und β -Faltblattstruktur. Die prozentualen Anteile der jeweiligen Sekundärstrukturen sind in Tabelle 5-3 wiedergegeben. Sie unterschieden sich kaum von denen des zuvor untersuchten Substitutionsmusters. Daraus wurde geschlussfolgert, dass die PEG-Ketten keinen Einfluss auf die Bildung von Sekundärstrukturen des PLLs hatten. Die Verbindung **50** konnte aufgrund von nicht abtrennbaren Resten des Kupferkatalysators aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition nicht analysiert werden.

Tabelle 5-3: Prozentualer Anteil der einzelnen Konformationen der PLL-Seitenketten der Precursorverbindungen 50 – 52.

Substanz	m	α -Helix	β -Faltblatt	Zufallsknäuel
50	10	-	-	-
51	15	67 %	33 %	-
52	20	62 %	38 %	-

Anschließend wurden Untersuchungen zur Konformation des PLLs der entsprechenden Polyelektrolytverbindungen **56** – **58** durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse der Zirkulardichroismusuntersuchungen in Kapitel 4.2.2 wurde erwartet, dass die PLL-Seitenketten dieser Verbindungen eine Knäuelkonformation einnehmen. Diese Annahme wurde durch die Resultate der ^{13}C -CPMAS-NMR-Experimente bestätigt. Dabei wurden für die Verbindungen **56** – **58** ausschließlich Knäuelkonformationen nachgewiesen, welche auf die Ladungen der Ammoniumgruppen entlang der PLL-Kette zurückzuführen waren.

Eine weitere Reihe von Experimenten konzentrierte sich auf den Einfluss des pH-Wertes der Probe bei deren Überführung in den festen Zustand. Stellvertretend für die in dieser Arbeit synthetisierten Polyelektrolytkampolymer fokussierten sich diese Untersuchungen auf die Verbindung **55**. Hierfür wurde die zuvor untersuchte, unlösliche Probe in jeweils einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von a) 2, b) 10 oder c) 14 suspensiert und für einen Tag gerührt. Für die weitere Probenvorbereitung wurde der Feststoff abfiltriert und restliches Wasser durch Lyophilisieren entfernt. Die im Anschluss durchgeführten ^{13}C -CPMAS-NMR-Analysen zeigten für die Proben der pH-Werte 2 und 10 die Konformation eines Zufallsknäuels an. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führte zu einem Wechsel der Konformation unter Ausbildung eines Gemisches der beiden Sekundärstrukturen mit 45% α -Helix- und 55% β -Faltblattanteil. Dieses Ergebnis stimmte mit der allgemeinen Annahme überein, dass PLL ab einem pH > 12 Sekundärstrukturen ausbilden.¹⁵⁷ Das Auftreten von Faltblattstrukturen entstand durch die Überführung der untersuchten Probe in die feste Phase mittels Gefriertrocknung. Ein derartiger Effekt wurde in der Literatur für unsubstituierte PLL beschrieben.²²⁹ Die Ausbildung der dominierenden β -Faltblattstruktur in der festen Phase war dabei gegenüber den anderen Konformationen, Knäuel und α -Helix, aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen energetisch bevorzugt. Mechanistisch betrachtet, sind in

wässrigen Lösungen die Wasserstoffbrücken der PLL-Hauptkette mit Wasser gesättigt. Während des Trocknungsprozesses wird dieses Wasser durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Peptidketten ersetzt, was letztlich in der Bildung einer β -Faltblattstruktur resultiert.²³⁰

Als nächstes Ziel galt es zu überprüfen, inwiefern der Übergang von einer Knäuelkonformation im sauren und neutralen Medium in ein Gemisch von Sekundärstrukturen aus α -Helix und β -Faltblatt in stark basischem Medium reversibel ist. Hierfür wurde die basische Probe c) in einer wässrigen Lösung mit pH = 0 suspensiert. Nach anschließendem Gefriertrocknen konnte ausschließlich eine Knäuelkonformation nachgewiesen werden. Im Gegenzug wurde die zuvor saure Probe a) in eine Lösung mit pH = 14 gegeben. Die ¹³C-CPMAS-NMR-Analysen zeigten hierfür einen Wechsel von einem Knäuel zu einem Gemisch aus 40% α -Helix und 60% β -Faltblatt an. Anhand dieser Untersuchung wurde eindeutig bewiesen, dass die Konformation der PLL-Seitenkette stark vom pH-Wert des Systems abhing und konformative Änderungen reversibel waren. Demnach konnte die Konformation der PLL-Seitenketten der Polyelektrolytkampolymere durch Wahl des pH-Wertes gezielt eingestellt werden. Auf weitergehende Untersuchungen der Polyelektrolytkammoligomere **56** - **58** wurde verzichtet, da aufgrund des ähnlichen konformativen Verhaltens der PLL-Ketten in beiden Substitutionsmustern keine neuen Erkenntnisse erwartet wurden.

Zusammenfassend lässt sich bezüglich der Sekundärstruktur der PLL-Ketten der Kampolymere feststellen, dass für die neutralen Precursormoleküle mit PLL-Kettenlängen $m = 15$ und 20 definierte Sekundärstrukturen ausgebildet wurden, während dies für die geladenen Polyelektrolyte nicht der Fall war. Für letztere galt, dass ein Wechsel zwischen Knäuel und Sekundärstrukturen durch Variation des pH-Wertes möglich war. Diese konformativen Änderungen waren zudem reversibel und erlaubten somit ein Einstellen der Konformation/Sekundärstruktur im PLL. Das Auftreten von β -Faltblattstrukturen war gegenüber anderen Konformationen aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen energetisch bevorzugt.

5.3 Anordnung der Kammpolymere 35 – 37c und 53 – 55 in der festen Phase

Die Anwendung der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) lieferte Informationen zur Struktur und Anordnung der Kammpolymere in fester Phase. Zur Berücksichtigung des Einflusses der geladenen Seitenketten erfolgte, analog den vorherigen Untersuchungen, eine Unterteilung in Precursor- und Polyelektrolytkammpolymere.

Die Strukturanalyse durch Röntgenweitwinkelstreuung ergab für die pulverförmigen Precursorpolymere 35 – 37c Beugungsdiagramme amorpher Substanzen. Auffällig in den erhaltenen Pulverdiffraktogrammen war das Auftreten von drei Halos. Abbildung 5-3 zeigt beispielhaft das Spektrum der Verbindung 37c, welches drei Halos mit Intensitätsmaxima im Bereich von $2\theta = 6^\circ$, 10° und 20° besitzt. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung ließen sich diese Maxima Abständen von 1,7 nm, 0,8 nm sowie 0,4 nm zuordnen. In Gleichung 3 bezeichnet λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, hier die einer Kupferkathode mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, und θ den Streuwinkel.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Bragg-Gleichung (Gleichung 3)}$$

Die Lage der Halos wurde durch die Art der Probenvorbereitung nicht beeinflusst. Sowohl im Film als auch für die extrudierte Faser wurden die gleichen Maxima der Streuintensitäten erhalten. Demnach gelang es nicht, die Polymerketten in eine bestimmte Richtung auszurichten und somit eine Fernordnung im System zu erzeugen.

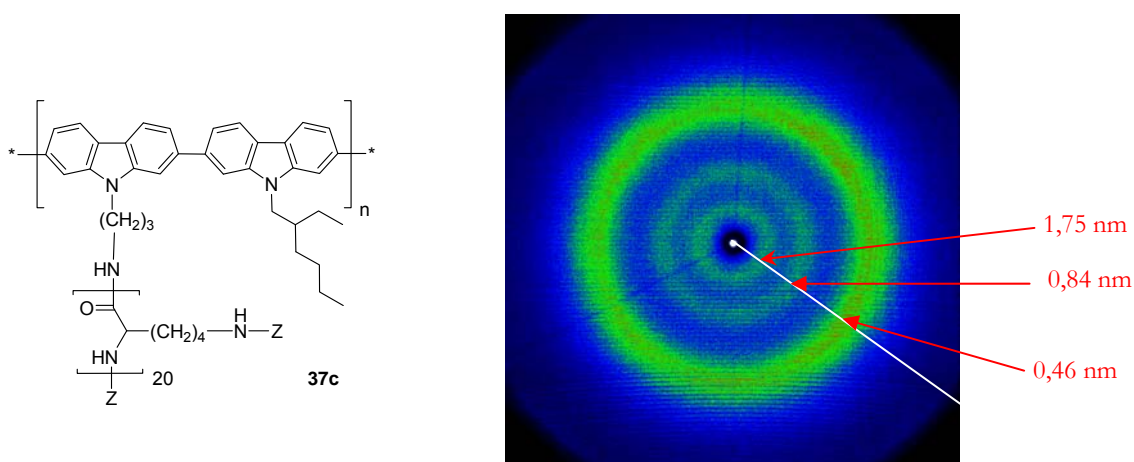


Abbildung 5-3: 2D-WAXS-Spektrum der Verbindung 37c, in Reflexion gemessen.

Die Streuwinkel aus den WAXS-Untersuchungen für die Polymere **35** – **37c** mit verschiedenen PLL-Seitenkettenlängen m sowie die daraus resultierenden Abstände sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Diese Zusammenstellung zeigt, dass sich mit zunehmender PLL-Länge der Abstand für den geringsten Streuwinkel von 2,52 auf 1,75 nm verringerte. Dieser Trend setzte sich für die weiteren Halos, wenn auch wesentlich geringer ausgeprägt, fort.

Tabelle 5-4: Maxima der Halos der Precursorpolymere 35 – 37c mit verschiedenen PLL-Kettenlängen m .

m = 10		m = 15		m = 20	
2 θ / °	d / nm	2 θ / °	d / nm	2 θ / °	d / nm
3,5	2,52	4,3	2,05	5,9	1,75
10,2	0,87	10,4	0,85	10,9	0,84
18,9	0,47	18,9	0,47	20,2	0,46

Auf der Grundlage der Daten von 2-Ethylhexyl-substituierten Polyfluorenen wurden die ermittelten Abstände einer Nahordnung der Precursorpolymere in der festen Phase zugeordnet. Die Abstände zwischen 0,4 bis 0,5 nm lagen demnach im Bereich der mittleren Entfernung zwischen den π -Systemen von konjugierten Polymeren.^{237,231,232} Des Weiteren entsprachen die Abstände bei 0,8 bis 0,9 nm der Länge eines Carbazolmonomerbausteins.^{233,234,237} Bei den Werten zwischen 1,7 und 2,6 nm handelte es sich um die Distanz zwischen den Kammpolymeren, welche durch die 2-Ethylhexylseitengruppen voneinander getrennt waren.^{124,232,233,234} Der Unterschied in den Abmessungen ließ auf eine teilweise Durchdringung der Alkylketten schließen, welche mit steigender PLL-Kettenlänge zunahm. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass mit zunehmender Länge der PLL-Substituenten eine gewisse Anordnung benachbarter Polymerketten favorisiert wurde. Als Auslöser wurde mit längeren PLL-Ketten eine steigende Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen vermutet, wodurch es scheinbar zu einer Ausrichtung der Kammpolymere kam. Die Daten der WAXS-Untersuchungen sowie der Vergleich mit der Literatur führten letztlich zu der Annahme eines Modells, welches in Abbildung 5-4 veranschaulicht ist.

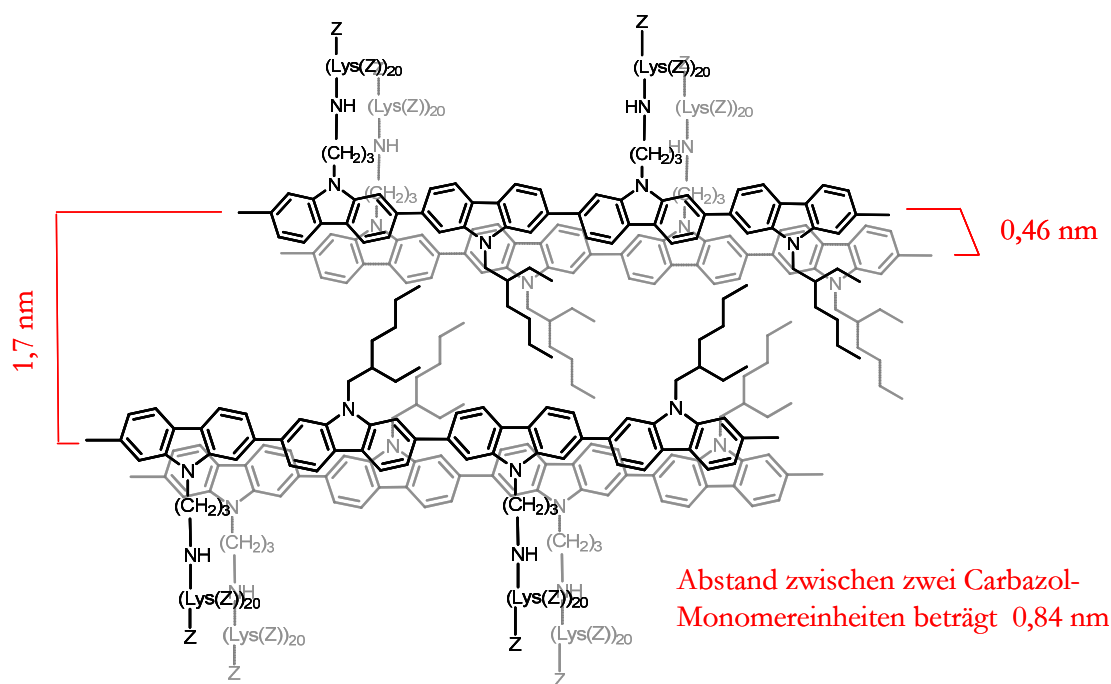


Abbildung 5-4: Schematische Anordnung der Precursorpolymere 37c in der festen Phase.

Im weiteren Verlauf wurden WAXS-Untersuchungen zur Anordnung der Polyelektrolytkampolymere 53 – 55 in der festen Phase durchgeführt. Im Gegensatz zu den Precursorverbindungen zeigten die Pulverdiffraktogramme lediglich zwei Halos, deren Intensitätsmaxima in Tabelle 5-5 zusammengefasst sind.

Tabelle 5-5: Maxima der Halos der Polyelektrolytkampolymere 53 - 55 mit verschiedenen Kettenlängen.

m = 10		m = 15		m = 20	
2 θ / °	d / nm	2 θ / °	d / nm	2 θ / °	d / nm
12,6	0,70	13,0	0,68	13,9	0,64
22,6	0,39	22,5	0,39	22,6	0,39

Der Wegfall des Halo bei $2\theta \sim 3 - 6^\circ$ führte zu der Annahme, dass keine Nahordnung zwischen benachbarten Kampolymerketten eingetreten war. Vielmehr wurde aufgrund des

extrem stark ausgeprägten Halo bei $2\theta = 22,6^\circ$ vermutet, dass die π -Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Hauptketten infolge der enormen Polaritätsunterschiede und der damit verbundenen Phasenseparation im Kammpolymer zunahmen. Dadurch wurde die Ausbildung einer mizellaren Überstruktur angenommen. Es kam somit ausschließlich zu einer Überlappung der verbrückten Bisphenyleinheiten zweier Polymerketten (Abbildung 5-5). Als Indiz wurde der extrem stark ausgeprägte Halo bei einem Streuwinkel 2θ von $22,6^\circ$ gewertet. Die Abnahme der Länge der Carbazolmonomerbausteine wurde auf eine Streuung der Werte infolge der breiten Verteilung im Halo zurückgeführt. Somit verdeutlichte die aus den WAXS-Spektren abgeleitete Anordnung der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** in fester Phase die amphiphilen Eigenschaften dieser Systeme. Daraus ergab sich letztlich eine Phasentrennung zwischen den hydrophilen Bereichen der PLL-Ketten und den hydrophoben Anteilen, bestehend aus den Alkylketten und dem Poly(2,7-carbazol)rückgrat.

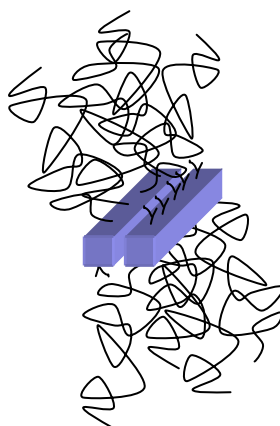


Abbildung 5-5: Schematische Anordnung der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** anhand der WAXS-Daten.

Des Weiteren führten die anhand der WAXS-Spektren getroffenen Aussagen zur Anordnung der Polymere in der festen Phase in Form von dimerartigen Strukturen zu der Schlussfolgerung, dass die Substituenten der Kammpolymere **35** – **37c** sowie **53** – **55** eine *anti*-Konformation einnehmen. Damit bestätigte das abgeleitete Modell die Aussagen der MD-Berechnungen hinsichtlich einer *anti*-Anordnung der Substituenten im Kammpolymer.

5.4 Morphologieuntersuchungen der Kammpolymere 35 – 37c und 53 – 55

5.4.1 Bisheriger Kenntnisstand zur Morphologie konjugierter Polymere und konjugierter Polyelektrolyte

Die Eigenschaften von Polymeren auf Oberflächen werden durch deren Molekülstruktur und der daraus hervorgehenden Morphologie bestimmt.²³⁵ In konjugierten Polymeren beeinflusst die Struktur der Moleküle die supramolekulare Anordnung.²³⁶ Dies wiederum führt zu spezifischen Morphologien in der Festphase.²³⁷ Die Selbstanordnung der Moleküle wird dabei unter anderem von der Art der Substituenten am konjugierten Rückgrat beeinflusst. Untersuchungen an Polyfluorenen zeigten, dass kurzkettige Alkylsubstituenten zur Ausbildung von langen Fasern führen, während in Anwesenheit von verzweigten oder aromatischen Substituenten homogene, unstrukturierte Filme auftreten.²³⁸ Im Fall von fibrillaren Strukturen sind die konjugierten Polymerketten durch π -Wechselwirkungen senkrecht zur Hauptachse der Faser angeordnet (Abbildung 5-6).²³⁶

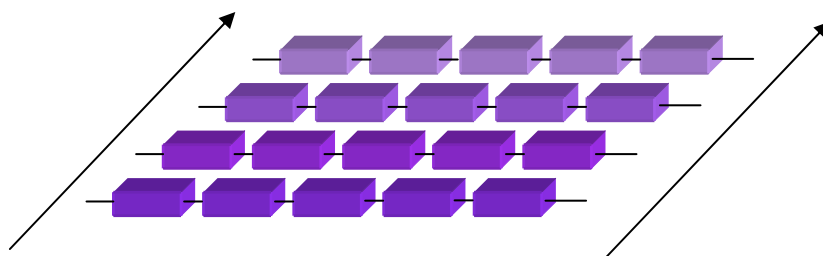


Abbildung 5-6: Ausrichtung konjugierter Polymerketten in Fibrillstrukturen.

Die Morphologie von konjugierten Polyelektrolyten hängt zudem von der Größe der ionischen Gruppen ab.²³⁹ Hierbei wird mit zunehmendem ionischen Charakter ein Übergang von strukturierten Netzwerken aus Fasern zu strukturlosen Filmen nachgewiesen.²³⁹ Demnach beeinflussen sterische Hinderungen und elektrostatische Abstoßungskräfte maßgeblich die π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Polymerketten und somit die langreichweitige Selbstanordnung.

5.4.2 Strukturuntersuchungen an Oberflächen

Infolge der Amphiphilie der Polyelektrolytkampolymere **53** – **55** ergab sich die Fragestellung zur Morphologie und eventueller langreichweitiger Selbstanordnung dieser neuartigen Systeme, beispielsweise infolge einer Phasenseparation hydrophiler und hydrophober Bereiche. Als Substrat für die Adsorption der in dieser Arbeit betrachteten Polymere wurde Glimmer (engl. mica) verwendet, welches aufgrund seiner negativ geladenen Oberfläche ein multivalentes Gegenion für die kationischen Polyelektrolytkampolymere darstellte.^{240,241} Folglich basierte die Adsorption der Probe auf Glimmer auf Coulomb-Wechselwirkungen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse der AFM-Messungen von Precursor- und Polyelektrolytpolymere zu gewährleisten, wurde für alle Proben das gleiche Substrat verwendet.

5.4.2.1 Morphologieuntersuchungen an den Precursorpolymeren **35** – **37c**

Um spätere Einflüsse der freigesetzten Ladungen im Polyelektrolytpolymer auf die Anordnung auf Oberflächen zuordnen zu können, umfasste der erste Punkt der Morphologieuntersuchungen AFM-Experimente mit den neutralen Precursorpolymeren **35** – **37c**. Zunächst wurde die Verbindung **35** mit $m = 10$ untersucht, da diese den geringsten Volumenanteil der PLL-Seitenketten aufwies. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 5-7 wiedergegeben. Dabei zeigte sich, dass nach dem „drop-casting“ neben einem geringfügig strukturierten Film und vereinzelt Aggregaten, Fibrillen mit einer Dicke von 7 – 9 nm und einer Höhe von 1 – 2 nm in einer Art zweidimensionalem Knäuel erhalten wurden. Aufgrund der geringen vertikalen Abmessungen der Strukturen wurde vermutet, dass diese im Gegensatz zu PPPs und PF nicht von einem π -stacking von Poly(2,7-carbazol) senkrecht zur Fibrillenachse herrührten. Vielmehr wurde eine flache Anordnung der Polymermoleküle angenommen. Die Dicke der beobachteten Strukturen entsprach vermutlich dem Auftreten von Dimeren. Eine derartige Anordnung wurde bereits im Zusammenhang mit den WAXS-Spektren erarbeitet. Über die genaue Anordnung der Polymerketten auf der Oberfläche konnten jedoch durch die geringen Unterschiede in den Abmessungen zwischen Länge und Breite der Verbindungen keine exakten Aussagen getroffen werden. Es wurde allerdings angenommen, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und der Precursorverbindung ausschlaggebend für die beobachteten fibrillaren Strukturen waren, da

diese mittels Lichtstreuung in Lösung nicht nachgewiesen werden konnten. Die geringe Schichtdicke der Probe verhinderte jedoch weitere Strukturuntersuchungen mittels WAXS-Spektroskopie.

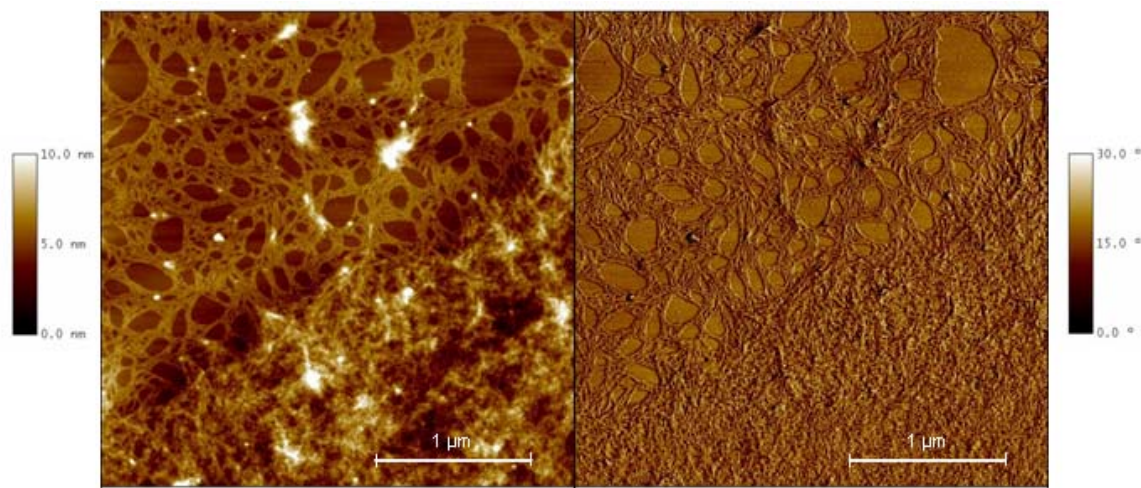


Abbildung 5-7: AFM-Messung der Verbindung 35 auf Glimmer. Probenvorbereitung: „drop-casting“, Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $3 \text{ } \mu\text{m} \times 3 \text{ } \mu\text{m}$.

Bei einer Übertragung dieser Probenvorbereitung des „drop-castings“ auf die Verbindungen **36** mit $m = 15$ und **37c** mit $m = 20$ wurden lediglich strukturlose Filme und keine Fibrillen erhalten. Dieses Verhalten führte zu der Vermutung, dass zunehmende sterische Hinderungseffekte mit steigender PLL-Kettenlänge die Bildung geordneter Strukturen hemmten. Diese sterischen Wechselwirkungen beeinflussten dabei das Volumen, welches die PLL-Ketten im Dimer einnahmen. Folglich verhinderte eine Zunahme des eingenommenen Volumenanteils eine Anlagerung zwischen den konjugierten Ketten, wobei die Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Segmenten sich auf der Polydispersität der Proben gründeten. Hierdurch war die Länge der Poly(2,7-carbazol)rückgrates unterschiedlich und es trat eine Überlappung des konjugierten Hauptketten von benachbarten Kammpolymeren ein (Abbildung 5-8).

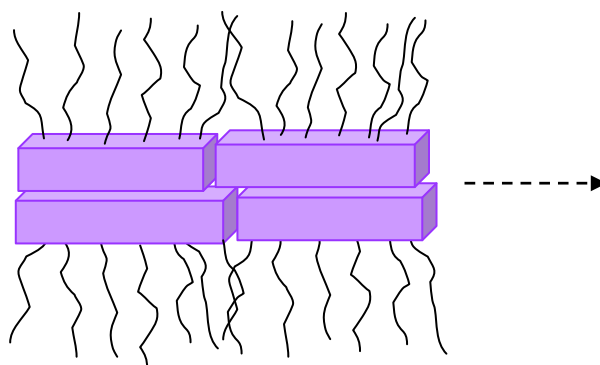


Abbildung 5-8: Schematische Anordnung der Precursorverbindung 35 entlang einer Fibrille.

5.4.2.2 Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkampolymere 53 – 55

Im Folgenden wurden die Morphologieuntersuchungen mittels AFM auf die geladenen Polyelektrolytkampolymere 53 – 55 übertragen. Jedoch zeigten sich für alle Polyelektrolytverbindungen nur geringfügig strukturierte Filme (Abbildung 5-9).

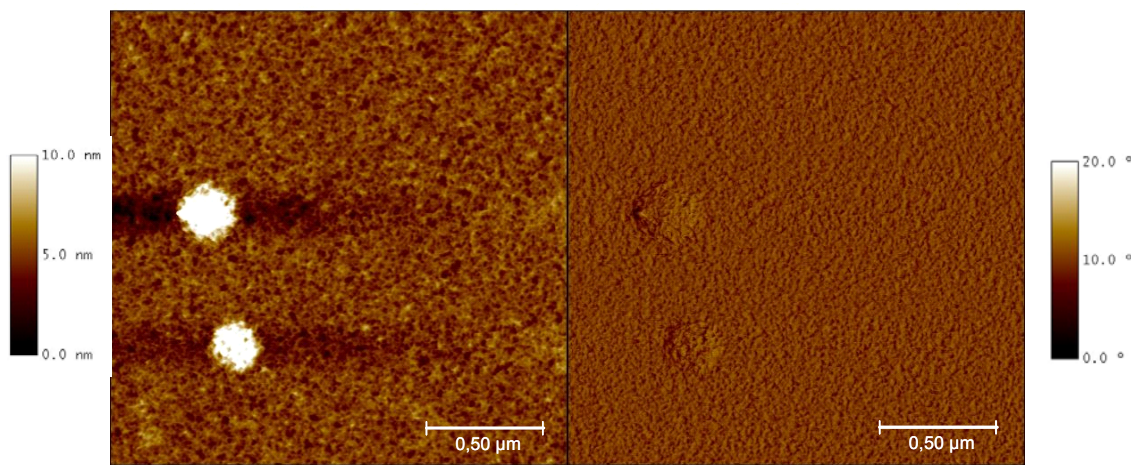


Abbildung 5-9: AFM-Messung der Verbindung 55 auf Glimmer. Probenvorbereitung: „drop-casting“; $c = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Das Fehlen definierter Strukturen führte zu der Schlussfolgerung, dass keine weit reichende Organisation mittels π -stacking stattfand.²³⁶ Dies konnte auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. So bewirkten die sperrigen PLL-Seitenketten eine sterische

Abschirmung zwischen den konjugierten Hauptketten, wobei dieser Effekt durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel verstärkt wurde.^{238,242} Daher wurden keine für π -stacking charakteristischen Strukturen beobachtet. Demnach übte die Dominanz des PLL innerhalb des Polyelektrolytkammers einen beträchtlichen Einfluss auf das Ordnungsverhalten dieser Verbindungen aus. Für unsubstituierte PLL-Homopolymere ist aus der Literatur bekannt, dass erst unter bestimmten Voraussetzungen, wie beispielsweise einem hohen Molekulargewicht, geordnete Strukturen auf Oberflächen nachzuweisen sind.^{243,244,245} Daraus wurde geschlussfolgert, dass die hier eingesetzten PLL-Seitenketten zu kurz waren, um selbst einen strukturbildenden Einfluss hervorzurufen. Daher waren keine geordneten Strukturen, beispielsweise in Form von Lamellen, nachweisbar.

Wie am Beispiel der Verbindung **55** in Abbildung 5-9 zu sehen ist, waren nach der Adsorption teilweise große, runde Partikel mit einem Durchmesser von 50 – 250 nm zu sehen. Wie weitere Experimente unter Variation der Probenpräparationstechniken zeigen konnten, war die Bildung der großen, runden Partikel kinetisch gesteuert. Das Auftreten bestimmter Anordnungen und Geometrien hing dementsprechend sehr stark von der Probenvorbereitung ab. Beispielsweise führte ein langsames Verdampfen des Lösungsmittels zu einer Zunahme an Aggregaten auf der Oberfläche, während unter Verwendung der Aufschleudertechnik (spin-coating) (Abbildung 5-10) am Beispiel des Kammers **55** einzelne wurmartige Partikel nachgewiesen wurden.

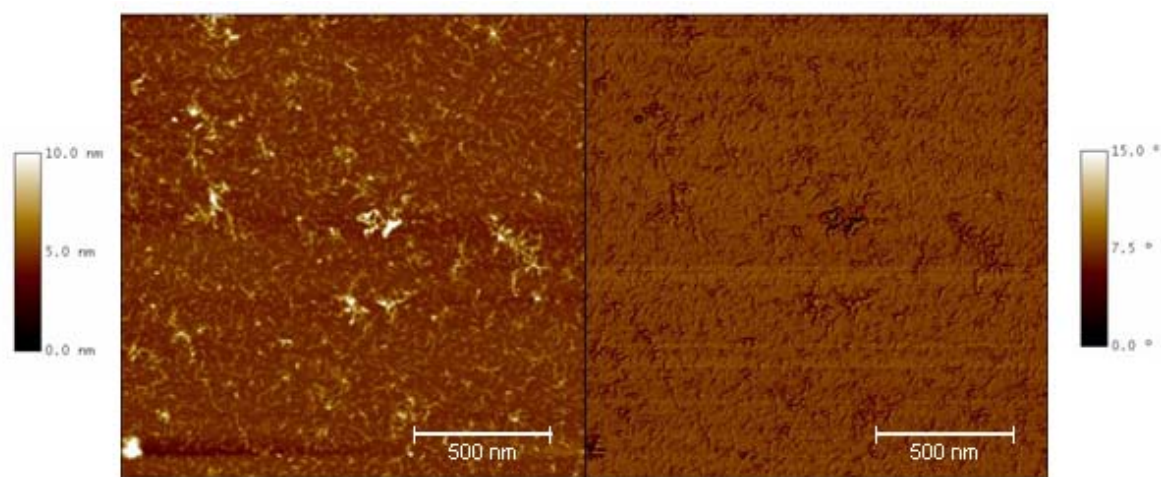


Abbildung 5-10: AFM-Messung der Verbindung **55** auf Glimmer. Probenvorbereitung: „spin-coating“; $c = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Diese länglichen Partikel besaßen eine Dicke von 6 – 10 nm, eine Höhe von 1 -2 nm sowie eine Länge von 20 – 30 nm. Da die hier vorgestellten Kammpolymere aus einer steifen Hauptkette mit flexiblen Seitenketten aufgebaut sind, wurden die linearen Segmente im Partikel der steifen Struktur des Poly(2,7-carbazol)rückgrates zugeschrieben. Die geringe Höhe der Objekte ließ analog den Precursorpolymeren den Schluss zu, dass die Verbindung flach auf dem Substrat adsorbiert war. Diese Physisorption wurde vermutlich insbesondere durch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Glimmeroberfläche und den positiv geladenen Makroionen begünstigt.²⁴¹ Aufgrund der Dicke der adsorbierten Partikel wurde abermals eine Anordnung in Form von Dimeren angenommen, ähnlich dem auf Grundlage der WAXS-Spektren vorgeschlagenen Modell.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass trotz unterschiedlicher Methoden zum Auftragen der Probe auf die Oberfläche keine definierten Morphologien sondern lediglich Aggregate nachgewiesen werden konnten. Insgesamt betrachtet, machten diese ungeordneten Strukturen auf Glimmeroberflächen deutlich, dass es infolge der amphiphilen Eigenschaften der Polyelektrolytkammpolymere lediglich zum Auftreten von Dimerstrukturen, aber nicht zur Ausbildung supramolekularer Überstrukturen kam. Als Ursache wurde vermutet, dass elektrostatische Abstoßungskräfte während der Adsorption eine langreichweitige Selbstanordnung negativ beeinflussten.

5.4.3 Strukturen der Verbindungen 53 – 55 an der fest-flüssig Grenzphase

Die flache Adsorption der getrockneten Proben der Polyelektrolytkammpolymere **53 – 55** auf Glimmer zeigten, dass der Trocknungsvorgang einen Einfluss auf die Anordnung der Teilchen auf dem Substrat ausübte.²²⁴ Die Vorgeschichte der Probe und die damit verbundenen Einflussfaktoren machten einen Vergleich der Morphologien auf Oberflächen mit Strukturuntersuchungen in Flüssigkeiten unmöglich. Aus diesem Grund haben sich für derartige Anwendungen AFM-Messungen in Flüssigkeiten etabliert.²²⁴ Diese schließen Prozesse aus, welche während des Verdampfens des Lösungsmittels auftreten. Korrekterweise wird dieses Verfahren auch als AFM-Untersuchung an der fest-flüssig Grenzphase bezeichnet. Folglich soll diese Analysenmethode eingesetzt werden, um den Einfluss beim Verdampfen des Lösungsmittels auf die Morphologie der Kammpolymere auf Oberflächen zu untersuchen. Des Weiteren können durch eine geeignete Probenpräparation Strukturen in Lösung

eingefroren und unter anschließender Anwendung der Lyophilisationstechnik für AFM Untersuchungen sichtbar werden. Beide Techniken sollen im Folgenden angewendet werden, um die Ergebnisse zum Verhalten der Polyelektrolytkampolymere in Lösung denen nach Adsorption auf Substraten gegenüberzustellen.

5.4.3.1 AFM-Messungen in Flüssigkeiten

5.4.3.1.1 Molekülgestalt der Verbindungen 53 – 55 in flüssiger Phase

Die ersten Untersuchungen bezogen sich auf das Verhalten der Polyelektrolytkampolymere **53 – 55** an der fest-flüssig Grenzphase. Eine Betrachtung der Precursorpolymere war an dieser Stelle aufgrund des einzusetzenden Lösungsmittels DMF nicht möglich, da dieses die Gummidichtungen der Messzelle angriff.

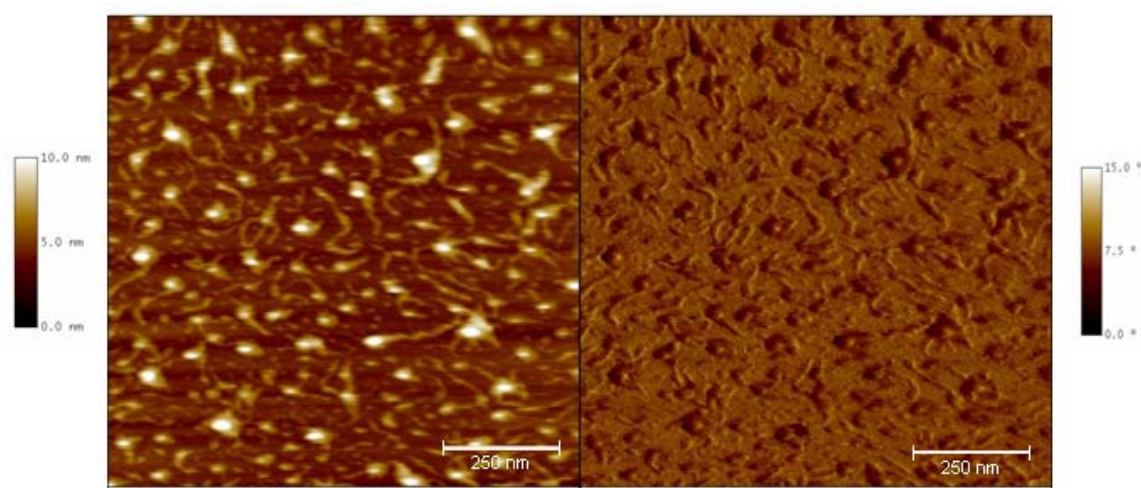


Abbildung 5-11: AFM-Messung der Verbindung **55** in wässriger, neutraler Lösung unter Verwendung von Glimmer als Substrat. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. $c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Das Ergebnis der AFM-Messungen am Beispiel der Verbindung **55** in wässriger, neutraler Lösung ist in Abbildung 5-11 wiedergegeben. Als Substrat wurde analog vorherigen Messungen Glimmer verwendet. Auf diesen AFM-Bildern waren sowohl wurmartige Partikel als auch Aggregate sichtbar. Der Durchmesser der Aggregate betrug etwa 20 – 45 nm. Die Dicke der wurmartigen Partikel lag zwischen 6 und 10 nm, bei einer Höhe von 1 bis 2 nm. Diese geringe vertikale Ausdehnung war erneut ein Indiz für eine flache

Adsorption der Polymerketten auf dem Substrat. Während kurze Partikel eine Länge von 15 bis 20 nm aufwiesen, waren die größeren ungefähr 50 bis 100 nm lang. Eine Analyse des Profils zeigte jedoch deutlich, dass letztgenannte aus einer Aneinanderreihung mehrerer Partikel hervorgingen. Die relativ lineare Struktur der Segmente konnte erneut auf die steife Struktur der Poly(2,7-carbazol)hauptkette zurückgeführt werden.

Analog den vorherigen AFM-Resultaten zeigten die AFM-Messungen in Flüssigkeiten das Auftreten wurmartiger Strukturen mit annähernd gleichen Abmessungen. Zusätzlich wurde jedoch in einem gewissen Umfang Aggregate nachgewiesen. Folglich wurde aus diesen Ergebnissen abgeleitet, dass das Verdampfen von Wasser als Lösungsmittel lediglich die Bildung von Aggregaten beeinflusst. Es wurde in diesem Zusammenhang vermutet, dass die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den kationischen PLL-Ketten und dem negativ geladenen Substrat stärker waren als die Interaktionen, welche aus dem Verdampfen des Lösungsmittels resultierten. Demnach kam es nur zu geringen Veränderung in der Anordnung der Polymere auf der Oberfläche.

Wie weiterhin aus der Abbildung 5-11 ersichtlich ist, traten keine Strukturen im Mikrometerbereich auf, wobei dieses Ergebnis mit den Resultaten der Lichtstreuung übereinstimmte. Aus dem Fehlen strukturierter lamellarer Bereiche²³⁶ wurde einerseits geschlussfolgert, dass die voluminösen PLL-Seitengruppen und die damit verbundene sterische Abschirmung des Rückgrates eine langreichweitige Organisation durch π -stacking²³⁸ zu großen Teilen verhinderte. Andererseits kam es scheinbar durch den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel zu einem kinetisch gesteuerten Aggregationsverhalten, wodurch die Bildung definierter Überstrukturen ausgeschlossen wurde.

Weiterhin wurde mittels der Profilanalyse einzelner wurmartiger Partikel eine Aneinanderreihung mehrerer Partikel nachgewiesen. Diese Anordnung war daher ein Hinweis auf die bereits in Abbildung 5-8 vorgeschlagene π -Wechselwirkungen zwischen den Enden der Poly(2,7-carbazol)hauptkette, welche vereinzelt auftraten. Wie bereits im Punkt 5.4.2.1 diskutiert, resultierte diese Überlappungen vermutlich aus der Polydispersität des konjugierten Rückgrates.

5.4.3.1.2 Nachweis elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytkammpolymeren 53 - 55 und dem Substrat

In Bezug auf das Ordnungsverhalten der Polyelektrolyte auf Oberflächen zeigte sich kein deutlicher Unterschied zum Verhalten in Lösung. In beiden Fällen traten sowohl einzelne Moleküle als auch Aggregate auf und es kam nicht zur Ausbildung definierter supramolekularer Überstrukturen. Aufgrund dieser Gegenüberstellung wurde angenommen, dass es lediglich zu einer flachen Anordnung der Polymere auf dem Substrat kam. Die starke Adsorption begründete sich vermutlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen²⁴⁶ sowie einem Austausch der monovalenten Bromid-Gegenionen der Poly(L-lysin)seitenketten gegen die Gegenionen der Glimmoberfläche. Letztgenannte wurden experimentell am Beispiel der Adsorption von DNA-Molekülen bewiesen.²⁴⁷ Daher sollte im Folgenden der Nachweis der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und der Probe erbracht werden.

Poly(L-lysin) gehört zur Klasse der schwachen Polyelektrolyte, wodurch sein Dissoziationsgleichgewicht zwischen geladener Ammonium- und ungeladener Aminospezies vom pH-Wert abhängig ist. Aus diesem Grund sollten Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der Kammpolymere bei verschiedenen pH-Werten genutzt werden, um die angenommenen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Substrat und Probe nachzuweisen. Hierfür wurden am Beispiel der Verbindung **55** mit $m = 20$ AFM-Messungen in Flüssigkeiten bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt (Abbildung 5-12). Die pH-Werte der Lösungen betragen a) 2, b) 7, c) 10 sowie d) 14 und wurden mittels verdünnter Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt.

Für pH-Werte von 2 bis 10 wurden wurmartige Partikel nachgewiesen, wobei alle Proben ein ähnliches Adsorptionsverhalten zeigten (Abbildung 5-12: a - c). Bei sehr stark basischem pH-Wert ($\text{pH} = 14$) erfolgte eine nahezu vollständige Desorption des Polymers vom Substrat (Abbildung 5-12: d). Am Beispiel der Verbindung **55** zeigte sich mittels dieser pH-abhängigen AFM-Untersuchungen folglich, dass deren Adsorptionsverhalten stark vom pH-Wert der Lösung bestimmt wurde. Diese Beobachtungen waren mit den Polyelektrolyteigenschaften der PLL-Seitenketten des Kammpolymers verknüpft. Die vollständige Überführung aller positiv geladenen Ammoniumgruppen in ungeladene Aminofunktionalitäten bei $\text{pH} = 14$ ging demnach mit einem Verlust der ionischen Wechselwirkungen und einer Desorption der Polymermoleküle vom Substrat einher. Somit konnten anhand des Adsorptionsverhaltens bei

unterschiedlichen pH-Werten die zuvor angenommenen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und der Probe bestätigt werden. Eine Aussage, ob sich diese Interaktionen für das Fehlen von Überstrukturen durch den amphiphilen Charakter verantwortlich zeichneten, war jedoch nicht möglich.

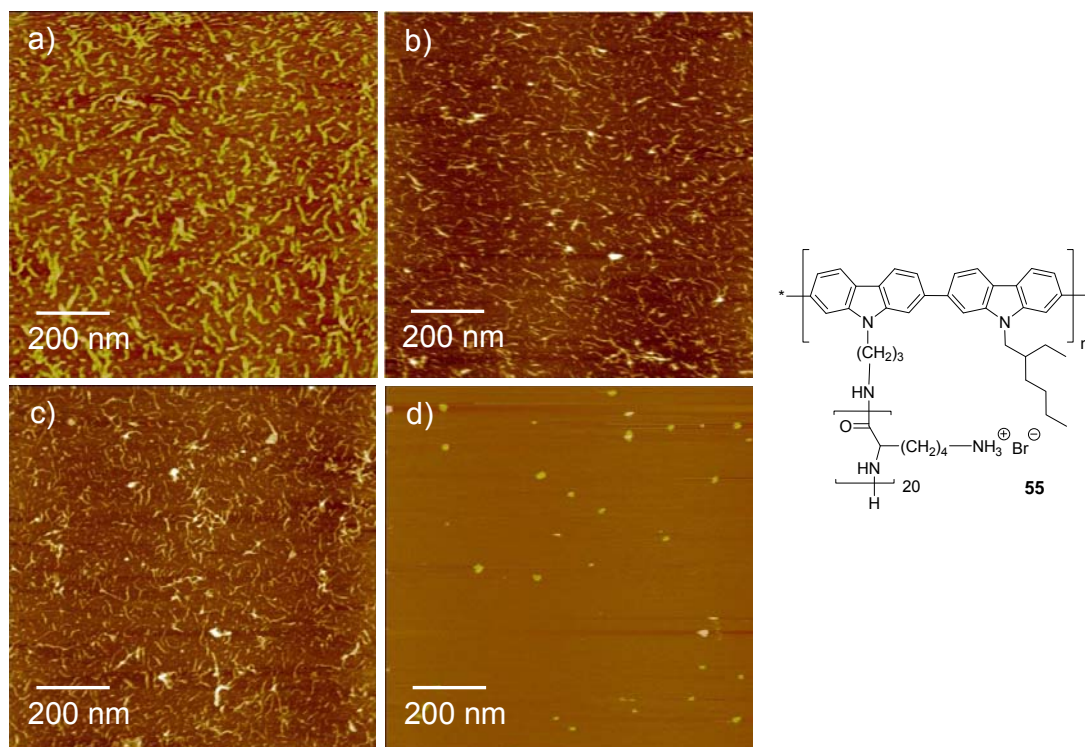


Abbildung 5-12: AFM-Höhenbilder des Polymers 55 in wässriger Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten auf Glimmersubstrat. Scangröße $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, $c_{\text{polymer}} = 0,2\ \text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, vertikale Achse beträgt 8 nm. a) pH = 2; b) pH = 7; c) pH = 10; d) pH = 14.

5.4.3.2 Untersuchungen der Verbindungen 53 – 55 zu Strukturen in Flüssigkeiten durch spezielle Probenvorbereitung

Die bisherigen AFM-Untersuchungen in Lösungen basierten auf der Adsorption und den damit verbundenen Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytkampolymeren und dem Substrat. Um diese Wechselwirkungen zu reduzieren, wurde die Technik des Gefriertrocknens angewendet. Diese Probenpräparationstechnik ermöglichte es, Strukturen in Lösung einzufrieren und diese anschließend mittels AFM zu untersuchen, wobei eventuelle

Selbstanordnungen nicht zerstört werden. Allerdings beschränkt sich diese Art der Probenvorbereitung auf sublimierfähige Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder Benzol. Die Precursorpolymere waren hingegen ausschließlich in DMF löslich, welches jedoch die Bedingungen eines sublimierfähigen Lösungsmittels nicht erfüllte. Daher schieden die Precursorpolymere **35 – 37c** für diese Art der Probenvorbereitung aus. Für die Vorbereitung der Probe wurde ein Tropfen der wässrigen Probenlösung auf Glimmer getropft, umgehend eingefroren und anschließend lyophilisiert.

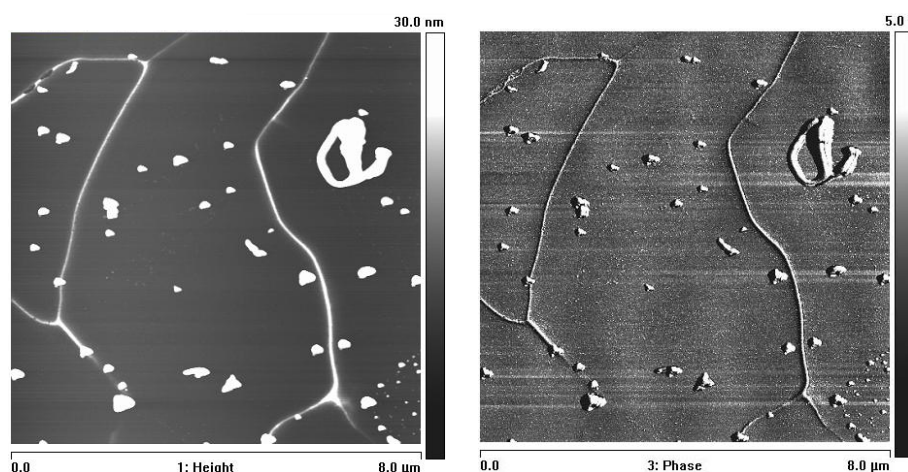


Abbildung 5-13: AFM-Messung der Verbindung **54** auf Glimmer. Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung einer wässrigen, neutralen Lösung. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$. $c = 4,3\ \text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Es gelang mittels der beschriebenen Probenvorbereitung, für die Verbindungen **54** neben Aggregaten auch mehrere Mikrometer lange, fadenartige Strukturen nachzuweisen (Abbildung 5-13). Die Dicke dieser Objekte betrug $10 - 20\ \text{nm}$ und ihre Höhe lag bei $8 - 12\ \text{nm}$. Die Präparationsmethode des Gefriertrocknens wurde angewendet, um einen Vergleich zu Strukturen in Lösung zu erhalten. Allerdings wurden derartige μm -großen Fäden in der Lichtstreuung nicht nachgewiesen. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass die in Abbildung 5-13 dargestellten Strukturen dennoch spezifisch für die gewählte Art der Probenpräparation und den damit verbundenen Oberflächeneffekten waren und in wässriger, neutraler Lösung nicht existierten. Aufgrund der Probenvorbereitung kam es kurzzeitig zum

Kontakt der Probe mit der Oberfläche. Dies wiederum führte zu Oberflächeneffekten, wodurch offensichtlich die Bildung von Strukturen in Lösung induziert wurde.

Aus der Höhe der Partikel von 8 – 12 nm konnte geschlussfolgert werden, dass die Polymerketten nicht flach auf dem Substrat adsorbiert waren. Hierin unterschied sich die Gefriertrocknung von den anderen Präparationsmethoden. Die Höhe selbst korrespondierte zur Breite der wurmartigen Strukturen nach dem „spin-coating“. Folglich wurden die vertikalen Abmessungen dem Auftreten einer Dimerstruktur zugeordnet. Dabei führten intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den PLL-Ketten zu einer steifen Überstruktur.

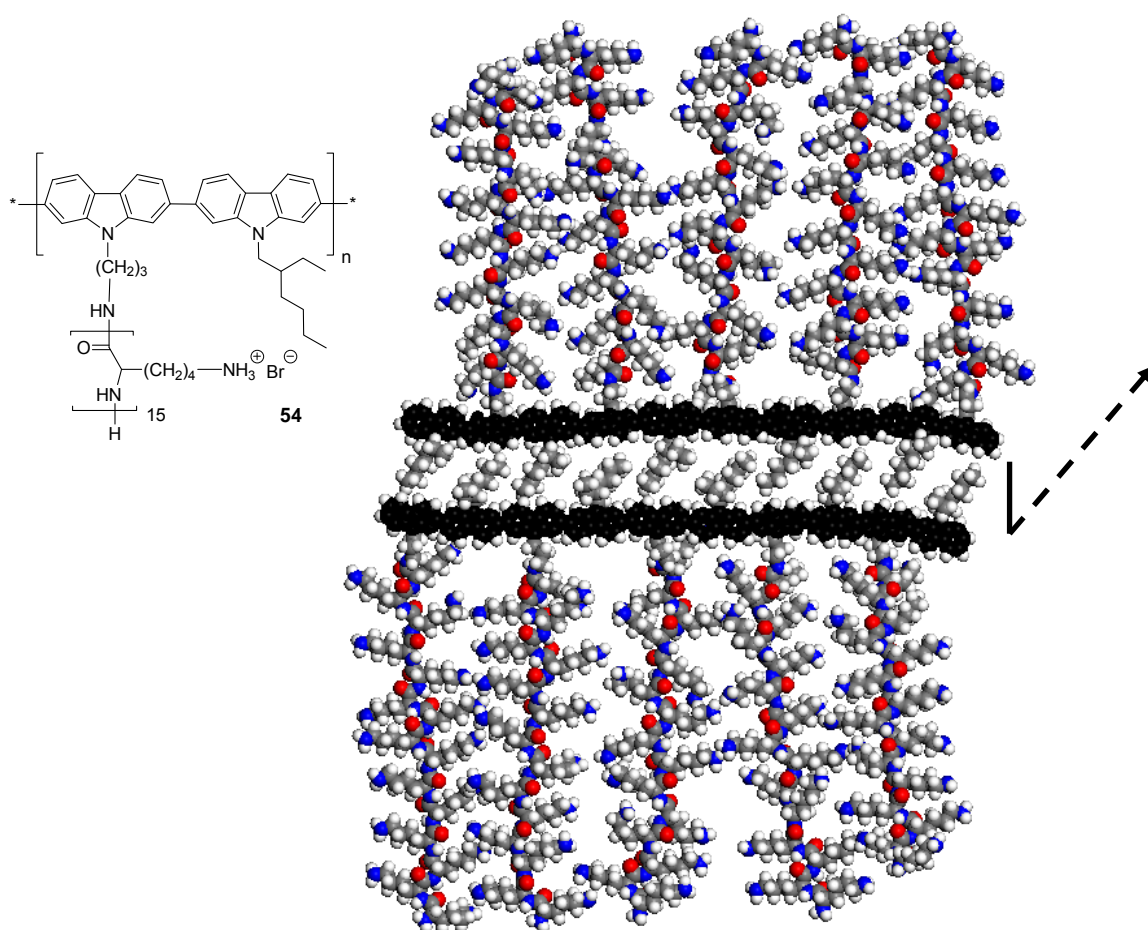


Abbildung 5-14: Idealisiertes Modell zum Packungsverhalten der Verbindung 54 in einer Stäbchenmizelle. Das Poly(2,7-carbazol)rückgrat ist schwarz dargestellt.

Unter Verwendung der bereits in Kapitel 4.2.1 vorgestellten MD-Berechnungen wurde in Kooperation mit Mathieu Surin ein Modell von Dimerstrukturen simuliert. Auf dieser Grundlage ist in Abbildung 5-14 das idealisierte Modell des vorgeschlagenen Packungsverhaltens als Querschnitt durch eine Faser vorgestellt, wobei die 2-Ethylhexylketten einander durchdringen. Die vertikalen und horizontalen Abmessungen in diesem Modell betragen jeweils 11 nm und 8,5 nm. Die errechneten Maße dieses Modells stimmten mit den experimentell bestimmten Dimensionen der im AFM beobachteten Strukturen überein. Diese hatten unter Berücksichtigung des Radius der AFM-Spitze eine Dicke von 10 ± 2 nm und eine Breite von 10 – 20 nm. In Bezug auf die berechneten Abmessungen entsprach die Anordnung der Polymerketten in Abbildung 5-13 somit der einer Stäbchenmizelle.

In Abänderung vorheriger Experimente wurde im Folgenden das Aspekteverhältnis im Kammpolymer durch eine Zunahme der Länge der PLL-Seitenkette von $m = 15$ auf $m = 20$ variiert. Dabei zeichnete sich eine Veränderung der Morphologien von fadenartigen Strukturen für die Verbindung **54** ($m = 15$) zu runden Partikeln des Polyelektrolytkammpolymers **55** ($m = 20$) ab (Abbildung 5-15). Der Durchmesser dieser runden Objekte betrug 40 – 60 nm, bei einer Höhe von 3 – 5 nm.

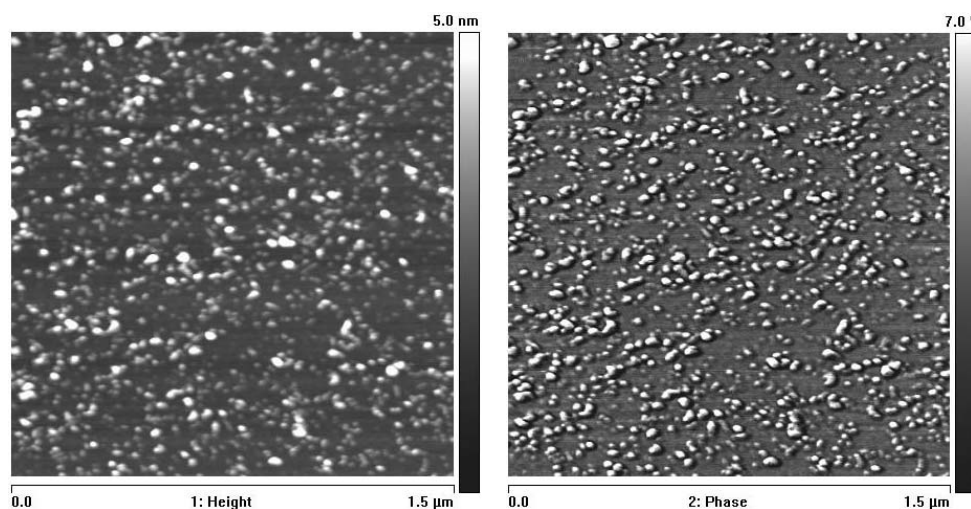


Abbildung 5-15: AFM-Messung der Verbindung **55** auf Glimmer. Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung einer wässrigen, neutralen Lösung. Links: Höhenbild; rechts: Phasenbild. Scangröße: $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$. $c = 0,2 * 10^{-2} \text{ mg*ml}^{-1}$.

Als Konsequenz der geringen Höhe wurde abermals eine flache Anordnung der Partikel auf dem Substrat angenommen und bestätigte somit, dass das Substrat einen Einfluss während der Vorbereitung der Probe ausübte, der jedoch nicht definiert werden konnte. Der Durchmesser der runden Teilchen korrelierte mit den hydrodynamischen Radien aus der Lichtstreuung. Diese Übereinstimmung war vermutlich auf die Anwendung der Gefriertrocknungstechnik zurückzuführen. Geordnete Überstrukturen wurden analog der Lichtstreuung nicht beobachtet, wenn auch aufgrund der runden Form der Partikel gewisse geordnete Strukturen nicht ausgeschlossen werden konnten.

Die Ausbildung der runden Partikel wurde als Hinweis gewertet, dass ein größerer Anteil an PLL und die daraus resultierenden sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zu anderen Geometrieformen führten. Da die theoretischen Abmessungen der steifen Poly(2,7-carbazol)hauptkette zwischen 15 und 17 nm jedoch wesentlich geringer waren, als der Durchmesser der beobachteten Objekte mit 40 – 60 nm, stellten diese aufgrund ihrer Größe vermutlich Aggregate dar.

5.5 Zusammenfassung

Die bisherigen Untersuchungen zu den optischen und hydrodynamischen Eigenschaften von Polyelektrolytkammpolymeren und ihren Precursorverbindungen lieferten Informationen zu deren Verhalten und Strukturen in Lösung. In diesem Kapitel wurden die Strukturuntersuchungen auf die Anordnung auf Oberflächen und in der festen Phase ausgeweitet.

Die Charakterisierung der Konformationen der PLL-Seitenketten in der festen Phase erfolgte mittels ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie. Diese zeigten für die Precursorverbindungen die Ausbildung von definierten Sekundärstrukturen ab einer Kettenlänge von 15 PLL-Einheiten. Dabei wurde ein Gemisch aus α -Helix- und β -Faltblattstrukturen nachgewiesen, wobei letztere aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen energetisch bevorzugt war. Die Polyelektrolytkammpolymere zeigten hingegen bei der Probenvorbereitung aus neutralen, wässrigen Lösungen lediglich die Konformation eines Zufallsknäuels. Weitere Experimente

konnten jedoch belegen, dass durch Veränderung des pH-Wertes diese ungeordneten Strukturen in Sekundärstrukturen überführt werden konnten. Wie gezeigt werden konnte, verlief dieser Prozess reversibel.

Die Anordnung der Polymerketten in der festen Phase wurde unter Verwendung der 2D-Weitwinkelstreuung analysiert, welche das Beugungsdiagramm amorpher Substanzen wiedergaben. Allerdings wurde das Auftreten von Halos bei bestimmten Streuwinkeln hinsichtlich der Bildung von Dimerstrukturen interpretiert. Dabei traten π -Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Hauptketten benachbarter Kammpolymere auf, welche zu einer Abschirmung des Poly(2,7-carbazol)rückgrates sowie der 2-Ethylhexylketten durch die sterisch anspruchsvollen PLL-Seitenketten führten.

AFM-Messungen sollten Auskunft darüber liefern, ob aus der Amphiphilie der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** eventuelle langreichweitige Selbstanordnungsprozesse auf Oberflächen hervorgingen. Bei AFM-Messungen der Precursorverbindung **34** mit $m = 10$ kam es zur Ausbildung fibrillarer Strukturen. Es wurde angenommen, dass es sich hierbei um eine Aneinanderreihung dimerer Strukturen handelte, deren Modell bereits anhand der WAXS-Daten vorgeschlagen wurde. Die mit einer Zunahme der Seitenkettenlänge in den Verbindungen **36** und **37c** einhergehenden sterischen Wechselwirkungen der PLL-Ketten verhinderten allerdings die analoge Bildung fibrillarer Strukturen auf der Substratoberfläche. Im Fall der Polyelektrolytkammpolymere wurden in Abhängigkeit von der Präparationsmethode lediglich unstrukturierte Filme oder wurmartige Strukturen nachgewiesen. Letztere ließen aufgrund ihrer Abmessungen die Schlussfolgerungen zu, dass es zum Auftreten von Dimerstrukturen kam, welche wiederum auf den amphiphilen Eigenschaften der Kammpolymere basierten. Als Ursache für das Fehlen von Überstrukturen wurde vermutet, dass elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen PLL-Ketten benachbarter Polymere während der Adsorption eine langreichweitige Selbstanordnung negativ beeinflussten. Aufgrund des Fehlens definierter Anordnungen auf Oberflächen konnten jedoch keine Untersuchungen hinsichtlich einer gezielten Veränderung der Morphologien der Polymere im Zusammenhang mit den schaltbaren konformativen Eigenschaften der PLL-Ketten durchgeführt werden.

Im weiteren Verlauf konnte mit Hilfe von AFM-Messungen in Flüssigkeiten nachgewiesen werden, dass das Verdampfen des Lösungsmittels keinen Effekt auf das Adsorptionsverhalten

der Polymere auf dem Substrat ausübte. Diese Beobachtungen wurden mit Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen Substrat und den kationischen PLL-Seitenketten der Polyelektrolytkammpolymere **53** – **55** begründet. Der Nachweis dieser Wechselwirkungen konnte mittels des pH-abhängigen Übergangs von einer geladenen in eine ungeladene Spezies erbracht werden. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens vom pH-Wert erkennbar, wobei infolge der Ladungsneutralisation im Basischen die elektrostatischen Interaktionen und somit auch die Adsorption der Polymere verloren gingen.

Bei der Probenvorbereitung mittels der Gefriertrocknungstechnik zeigte sich für die Verbindung **54** mit $m = 15$ die Ausbildung fadenartiger Strukturen. Diese basierten vermutlich auf einer Aneinanderreihung der bereits zuvor angenommenen Dimerstrukturen in Form einer Stäbchenmizelle. Diese Annahmen wurden durch die Ergebnisse von MD-Berechnungen gestärkt, in denen die errechneten Maße dieses Modells mit den experimentell bestimmten Dimensionen der im AFM beobachteten Strukturen übereinstimmten. Die Ausbildung der runden Partikel infolge einer Zunahme der PLL-Kettenlänge wurde als Hinweis gewertet, dass eine Veränderung von sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zu anderen Geometrieformen führte.

6 Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation beinhaltete die Entwicklung und Charakterisierung von amphiphilen, konjugierten Polyelektrolytkampolymeren mit einem steifen Rückgrat und flexiblen, konformativ schaltbaren Polyelektrolytseitenketten. Auf diesem Wege sollten die beiden Konzepte von konjugierten Polyelektrolyten und amphiphilen Kampolymeren miteinander verschmolzen werden. Die daraus hervorgegangene Struktur umfasste ein konjugiertes, steifes Poly(2,7-carbazol)rückgrat mit flexiblen Poly(L-lysin)seitenketten (Abbildung 6-1), wobei sich diese beiden zentralen Bausteine durch jeweils unterschiedliche konformativen Eigenschaften auszeichneten. Hierbei sollten letztere die konformativen Besonderheiten von schwachen Polyelektrolyten und Homopeptiden vereinen. Darüber hinaus sollten sich diese Kampolymere infolge einer Alternanz von hydrophilen und hydrophoben bzw. polaren und apolaren Seitenketten durch einen stark amphiphilen Charakter hervorheben. Hierzu wurden als weitere Bausteine hydrophobe 2-Ethylhexyl- und hydrophile Polyethylenglykoseitenketten eingeführt. Die zentralen Zielstellungen dieser Arbeit waren daher die Synthese dieser neuartigen, amphiphilen Kampolymere, die Überprüfung des Konzeptes der unterschiedlichen konformativen Eigenschaften der einzelnen Komponenten sowie Untersuchungen, welche Anordnung Poly(2,7-carbazol)-basierender Polyelektrolytkampolymeren infolge ihres amphiphilen Charakters in Lösung, in der festen Phase und auf Oberflächen einnehmen.

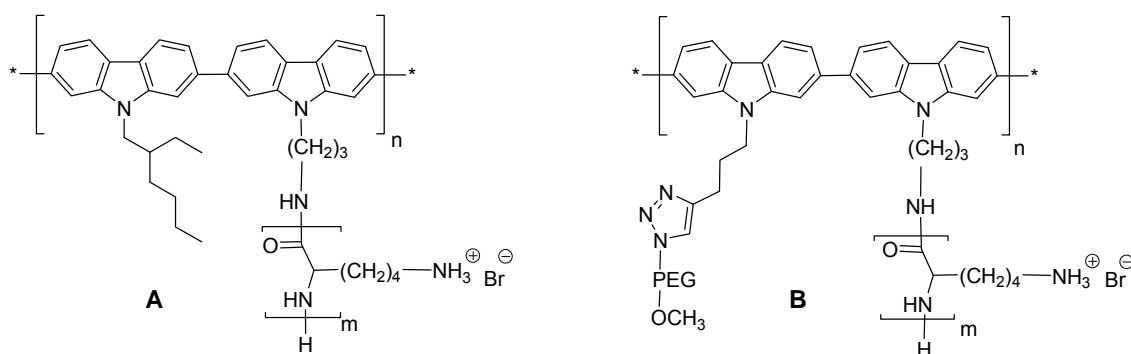


Abbildung 6-1: Poly(2,7-carbazol)-basierende Polyelektrolytkampolymere. **A:** Substitution mit Alkyl- und PLL-Seitenketten; **B:** Substitution mit PEG- und PLL-Seitenketten.

Die Darstellung der Zielverbindungen in Abbildung 6-1 wurde über eine komplexe Synthesestrategie realisiert. Diese basierte zum einen auf der Anwendung des Makromonomeransatzes, bei dem die polymerisierbaren Phenyleneinheiten bereits die Seitenketten trugen. Zum anderen kam ein Precursor-Ansatz zum Tragen, mit welchem die mit Polyelektrolyten verbundenen Probleme bei der Charakterisierung der Kammpolymere, wie beispielsweise der Aggregat- oder Domänenbildung, ausgeschlossen werden konnten. Hierbei waren die funktionellen Aminogruppen der Poly(*L*-lysin)seitenketten während der Polymerisationsreaktion der konjugierten Hauptkette mit einer Schutzgruppe, hier der Benzoyloxycarbonyl- (Z-) Gruppe, geschützt.

Zur Darstellung von Polyelektrolytkammpolymeren unter Berücksichtigung der zuvor genannten Vorgehensweise lag der Schwerpunkt im Kapitel 2 in der Synthese der für die Polymerisation benötigten Monomer- bzw. Makromonomerbausteine. Ausgehend von 2,7-Dibromcarbazol wurde eine Derivatisierung in der 9-Position mit zahlreichen funktionellen Gruppen erreicht. Insbesondere mit der Einführung einer primären Aminofunktion gelang die Herstellung einer zentralen Ausgangsverbindung für die anschließende Synthese der Makromonomere. Deren Aufbau erfolgte einerseits durch eine ringöffnende *N*-Carboxyanhydridpolymerisation, wodurch Makromonomere mit einer geringen Molmassenverteilung im Bereich von 1,1 – 1,2 erhalten wurden. Andererseits konnte die Synthese von Makromonomeren mittels der Aktivester-vermittelten Kupplungsreaktion von monodispersen Poly(*L*-lysinen) mit dem Carbazolbaustein realisiert werden, welche sich insbesondere durch ihre Monodispersität auszeichneten. Die Synthese der für die Darstellung von alternierenden Copolymeren durch Suzuki-Polymerisation benötigten Boronsäureester wurde auf einfachem Wege mittels einer Palladium-katalysierten Derivatisierung der 2,7-Positionen im Carbazolbaustein erreicht.

Im Gegensatz zur Literatur gelang im dritten Kapitel dieser Arbeit die Darstellung von Polyelektrolytkammpolymeren auf der Basis von Makromonomeren. Hierfür erfolgte zunächst die Synthese der Precursorpolymere unter Einsatz der Yamamoto- sowie der Suzuki-Polymerisation. Dabei lieferte die Umsetzung der polydispersen Makromonomere zu Homopolymeren mittels Yamamoto-Reaktion zunächst lediglich Oligomere. Die anfangs aufgetretenen geringen Umsätze basierten auf der hohen Sensitivität dieser Kupplungsreaktion gegenüber Wasser und dem damit verbundenen frühzeitigen Abbruch der Reaktion. Dies konnte aber durch Anwendung der Suzuki-Polymerisation umgangen werden und ermöglichte auf diesem Weg die Synthese von verschiedenen Precursorcopolymeren mit unterschiedlichen

Substitutionsmustern. Das erste System umfasste die alternierende Substitution des Poly(2,7-carbazol)rückgrates mit Poly(*L*-lysin)- und verzweigten Alkylketten, wobei in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge Polymerisationsgrade im Bereich von 4 bis 20 erhalten wurden. Für die Einführung einer polymeren Polyethylenglykoseitenkette wurde die Polymerisation der Makromonomere mit einem TIPS-geschützten Alkin-substituierten Carbazol durchgeführt. Hierfür wurden bei unterschiedlichen Poly(*L*-lysin)kettenlängen Polymerisationsgrade der Hauptkette zwischen sechs und zehn nachgewiesen. Die anschließende Pfropfreaktion der Polyethylenglykoseitenkette gelang mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition. Anhand der durchgeführten Polymerisationen zur Darstellung von Precursorpolymeren konnten zahlreiche Faktoren identifiziert werden, welche sich auf das Erreichen höherer Polymerisationsgrade auswirkten. So übte neben der Löslichkeit der Zielverbindungen die sterische Hinderung der polymerisierbaren Gruppen innerhalb der Monomerbausteine einen Einfluss auf den Umsatz der Polymerisation aus. Demnach führten längere Poly(*L*-lysin)seitenketten im Makromonomer zu einer verbesserten Löslichkeit und somit zu höheren Molekulargewichten der Precursorpolymere. Diese Entwicklung wurde ab einer bestimmten Kettenlänge durch sterische Wechselwirkungen der Monomere negativ beeinflusst. Die quantitative Überführung der synthetisierten Precursorpolymere in die entsprechenden Polyelektrolytkammopolymere A und B (Abbildung 6-1) wurde durch Abspalten der Z-Schutzgruppe erreicht. Aus der Freisetzung der Polyelektrolytgruppen resultierte eine, wenn auch eingeschränkte, Löslichkeit der Verbindungen in Wasser.

Im ersten Teil von Kapitel 4 konnten mit Hilfe von Moleküldynamik-Berechnungen für die konjugierten Polyelektrolytkammopolymere mit alternierenden Poly(*L*-lysin)- und Alkylketten (A) Vorhersagen hinsichtlich ihrer Konformation und Anordnung im Polymer getroffen werden. Die Konformation der Poly(*L*-lysin)seitenketten entsprach der eines Zufallknäuels. Dahingegen nahm das Poly(2,7-carbazol)rückgrat eine gestreckte Konformation ein, wobei die konjugierten Segmente in einer *all-anti*-Anordnung mit einem Torsionswinkel von 130° bis 160° verdrillt vorlagen.

Die konformativen Eigenschaften der Poly(*L*-lysin)ketten innerhalb der Kammopolymere A und B wurden experimentell mittels Zirkulardichroismus-Spektroskopie bestimmt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die PLL-Seitenketten ab einer Länge von 15 Wiederholungseinheiten Sekundärstrukturen ausbildeten. Das Auftreten dieser Sekundärstrukturen war jedoch abhängig vom pH-Wert, so dass in sauren und neutralen

Lösungen lediglich die Konformation eines Zufallsknäuels auftrat, während im stark basischen die Struktur einer Helix dokumentiert wurde. Somit wurde es möglich, die Konformation der PLL-Seitenketten innerhalb der in dieser Arbeit vorgestellten Poly(2,7-carbazol)basierenden Polyelektrolytkampolymere gezielt mit Hilfe des pH-Wertes zu steuern. Durch Betrachtung der charakteristischen Absorptionseigenschaften der konjugierten Hauptkette der Verbindungen A und B wurde ihre gestreckte Konformation experimentell nachgewiesen. Zudem ging aus einer hypsochromen Verschiebung der λ_{\max} -Werte eine Verdrillung der konjugierten Einheiten entlang des Poly(2,7-carbazols) hervor. Diese trat einerseits durch sterische Wechselwirkungen infolge verschiedener Längen der PLL-Seitenketten oder der Einführung von Polyethylenglykoseitenketten auf. Andererseits wurde sie durch elektrostatische Abstoßungskräfte beim Freisetzen der Ladungen entlang der Poly(L-lysin)kette bewirkt. Durch den Nachweis der unterschiedlichen konformativen Eigenschaften der Poly(L-lysin)seitenketten und des Poly(2,7-carbazols) konnte somit eindeutig das Konzept der in dieser Arbeit vorgestellten neuartigen Polymerarchitekturen bestätigt werden, welche sich durch die Verknüpfung von einer steifen Hauptkette mit ionischen, konformativ schaltbaren Seitenketten auszeichneten (Abbildung 6-2).

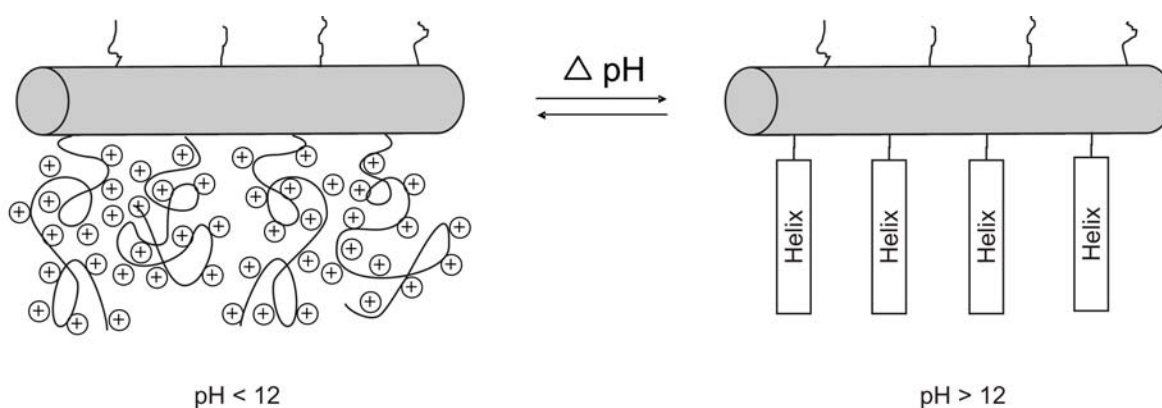


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung zur konformativen Schaltbarkeit der Polymerarchitekturen von konjugierten Polyelektrolyten mit einem Poly(2,7-carbazol)rückgrat und PLL-Seitenketten.

Im zweiten Teil des Kapitels 4 wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie sowie der dynamischen Lichtstreuung die Fragestellung erörtert, welche Auswirkungen die amphiphilen Eigenschaften der Polyelektrolytkampolymere A und B auf das Ordnungsverhalten in Lösung ausübten. Dabei zeigte sich, dass in sauren und neutralen, wässrigen Lösungen die Polymere zu großen Teilen in Form von Domänen angeordnet waren, welche – im Gegensatz

zu starren Aggregaten – ausschließlich aus den elektrostatischen Kopplungseffekten zwischen den Polyionen selbst sowie mit ihrer Gegenionen hervorgingen. Die Bildung dieser dynamischen Domänenstrukturen konnte mittels dynamischer Lichtstreuung durch eine Abnahme des hydrodynamischen Radius mit steigender Salzkonzentration nachgewiesen werden. Im Basischen setzte eine sofortige Aggregation der Polyelektrolytkammpolymere ein, welche durch hydrophobe Wechselwirkungen verursacht wurden. Diese Interaktionen führten zu einem π - π -stacking zwischen den Poly(2,7-carbazol)hauptketten benachbarter Polymermoleküle. Dessen Nachweis wurde durch die bei basischen pH-Werten auftretende bathochrome Verschiebung der λ_{max} -Werte sowie aufgrund der enormen Verbreiterung und Abflachung der Emissionsbanden erbracht.

Des Weiteren wurde aufgrund eines differenten Aggregationsverhaltens der beiden Substitutionsmuster A und B angenommen, dass ihr unterschiedlicher amphiphiler Charakter zum Auftreten verschiedener geometrischer Anordnungen hinsichtlich der Seitenketten im Kammpolymer führte. Ausgehend von den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung und der Emissionsspektroskopie ergab sich für das Substitutionsmuster A) vermutlich die Geometrie einer Janus-Typ-Mizelle, in welcher eine Trennung der hydrophilen PLL-Ketten und hydrophoben Alkylketten entlang der Hauptkette vorlag. Im Gegensatz dazu legte das Aggregationsverhalten der Polyelektrolytkammpolymere des Substitutionsmusters B) die Geometrie einer unimolekularen Mizelle nahe, in der die hydrophilen PEG- und PLL-Ketten das hydrophobe Rückgrat umgaben. Folglich hatte die Amphiphilie dieser Verbindungen einen Einfluss auf das Ordnungsverhalten der Kammpolymere. Eine experimentelle Bestätigung dieser Anordnungen mittels Neutronenstreuung oder Kryo-TEM gelang jedoch nicht. Weiterhin zeigten Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung, dass es in wässrigen Lösungen infolge der amphiphilen Eigenschaften der vorgestellten amphiphilen Polyelektrolytkammpolymere in Kombination mit der Anisotropie der Poly(2,7-carbazol)hauptkette nicht zur Ausbildung von definierten, stäbchenförmigen Überstrukturen kam. Es wurde vielmehr angenommen, dass die Anordnung von konjugierten Polyelektrolyten aufgrund des Einsatzes von Wasser als Lösungsmittel kinetisch gesteuert verlief und daher eine für die Bildung von Mizellen notwendige, thermodynamische Kontrolle nicht möglich war.

In Kapitel 5 wurden die Strukturuntersuchungen der konjugierten Polyelektrolytkammpolymere mit Poly(L-lysin)- und Alkylseitenketten (A) auf die Anordnung an Oberflächen und in der festen Phase ausgeweitet. Die durchgeführten Festkörper-NMR-Experimente

bestätigten zunächst, dass für die Poly(*L*-lysin)seitenketten sowohl in den Precursorpolymeren als auch Polyelektrolytkammpolymeren ab einer Kettenlänge von 15 Wiederholungseinheiten die Bildung von Sekundärstrukturen eintrat. Die Konformation der Poly(*L*-lysin)ketten konnten für die Polyelektrolytverbindungen A wiederum durch Veränderung des pH-Wertes gezielt zwischen der eines Zufallsknäuels und einem Gemisch aus Helix und Faltblatt verändert werden. Wie zudem gezeigt wurde, verlief dieser Prozess reversibel. Das Auftreten von Sekundärstrukturgemischen aus Helix und Faltblatt ging dabei auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels 2D-Weitwinkelstreuung zeigten keine langreichweitige Anordnung der Poly(2,7-carbazol)-basierenden Kammpolymere mit Poly(*L*-lysin)- und Alkylseitenketten (A) in der festen Phase. Die Lage der nachgewiesenen Halos wurde mit der Bildung von Dimerstrukturen in Verbindung gebracht. Diese Dimere waren gekennzeichnet durch π -Wechselwirkungen zwischen konjugierten Hauptketten, was wiederum zu einer Abschirmung der hydrophoben Alkyl- und Poly(2,7-carbazol)ketten durch die hydrophilen PLL-Ketten führte. Das Auftreten solcher Dimerstrukturen zeigte sich ebenfalls bei AFM-Untersuchungen der adsorbierten Polymere auf Oberflächen. Allerdings kam es auch bei der Adsorption auf Oberflächen nicht zum Auftreten von Überstrukturen infolge langreichweitiger Selbstanordnungsprozesse. Somit führten die amphiphilen Eigenschaften der Polyelektrolytkammpolymere mit Poly(*L*-lysin)- und Alkylseitenketten (A) nicht zur erwünschten Bildung definierter, supramolekularer Strukturen. Daraus leitete sich ab, dass eine Steuerung der Morphologien auf Oberflächen durch eine gezielte Veränderung der Konformation der PLL-Seitenketten nicht untersucht werden konnte.

Zusammenfassend ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, konjugierte, Poly(2,7-carbazol)-basierende Polyelektrolytkammpolymere mit Poly(*L*-lysin)seitenketten sowie Alkyl- oder Polyethylenglykolsubstituenten synthetisch darzustellen und somit die Konzepte von konjugierten Polyelektrolyten und von amphiphilen Kammpolymeren zu vereinen. Eine Besonderheit der hergestellten Kammpolymere lag in den konformativen Eigenschaften der einzelnen Komponenten. Dabei konnte die Konformation der Poly(*L*-lysin)seitenketten infolge ihres Polyelektrolyt- und Peptidcharakters gezielt mit Hilfe des pH-Wertes und der Ionenstärke variiert werden, wohingegen das konjugierte Rückgrat seine steife Konformation beibehielt. Die Anordnung der vorgestellten konjugierten Polyelektrolytkammpolymere in Lösung, in der festen Phase sowie an Oberflächen wurde dabei maßgeblich durch ihre amphiphilen Eigenschaften beeinflusst.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Allgemeines

Alle Experimente unter Schutzgas (Argon) wurden unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden dazu ausgeheizt, evakuiert und mit Argon gespült.

Chemikalien und Lösungsmittel

Absolutierte Lösungsmittel wurden 24 h über Molsieb (4 Å) getrocknet bzw. direkt von Sigma Aldrich oder Acros Organics bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Merck, Lancaster, ABCR, Fluka oder Novabiochem erworben. Alle Polyethylenglykol-basierenden Edukte kamen von der Firma Rapp Polymere. Die Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol^{123,124}, 2,7-Dibrom-*N*-(2-Ethylhexyl)-9*H*-carbazol^{123,124}, (5-Iod-1-pentynyl)trimethylsilan^{140,141}, 1-Carboxytetraethylenglykolmonomethylether¹⁹³ und 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-3,6,9,12-tetraoxotridecan^{146,147,148} erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften. Die Reinigung des CuBr für die „Click“-Reaktion erfolgte analog der Literatur.²⁴⁸

Chromatographie

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel KG60 der Firma Merck mit Korngrößen von 0,04 – 0,063 mm als stationäre Phase durchgeführt. Die analytische Dünnschichtchromatographie erfolgte mit kieselgelbeschichteten Aluminiumplatten Alugram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Machery-Nagel. Für die Detektion wurde die Fluoreszenzlöschung bei 254 nm genutzt.

7.2 Physikalische und analytische Methoden

¹H- und ¹³C- NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 250

Bruker AC 300

Bruker AMX 500

Bruker Avance 700

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in δ -Werten in ppm unter Verwendung der Protonen- oder Kohlenstoffsignale des Lösungsmittel als internen Standard angegeben.

^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 700 bei einer Larmofrequenz von 176,05 MHz

Drehfrequenz des Probenrotors: 3 – 4 kHz

Massenspektrometrie

FD: VG ZAB 2-SE-FPD (Messbereich: 110-3300 amu)

MALDI-TOF: Bruker Reflex II

Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

UV-vis-Spektroskopie

Perkin-Elmer Lambda 9

Fluoreszenz-Spektroskopie

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450W)

Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212

Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC)

Mobile Phase: DMF, 60°C

Stationäre Phase: PSS-SDV 300 x 8 mm, Partikelgröße 10 μm , Porengröße 500Å, 10⁵Å, 10⁶Å

Detektoren: SOMA UV-Detektor, RI-Detektor, DAWN EOS MALLS-Detektor. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards von PSS.

Zirkulardichroismus (CD)

JASCO J-175 Spektropolarimeter unter Verwendung eines PTC-38WI Peltier Controller

Für jede Probe wurden durchschnittlich 16 Scans, mit einer Scangeschwindigkeit von 200 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, einer Bandbreite von 1 nm und einer Auflösung von 0,2 nm durchgeführt und um das Lösungsmittel korrigiert. Das CD-Signal, θ in $^\circ$, wurde mit der folgenden Gleichung auf die molare Elliptizität $[\theta]$ normiert:

$$[\theta] = \frac{\theta * M_w}{10 * N * c * l},$$

wobei N die Anzahl der Amidbindungen, c die Konzentration in Lösung in $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, l die Seitenlänge der Messzelle (0,1 cm) und M_w die Molmasse der Poly(L-lysin)kette ist.

Thermogravimetrie (TGA)

Mettler TG 50

Differential scanning calorimetry (DSC)

Mettler DSC 30; Heizrate 10K/min

Elementaranalyse

C, H, N: Foss Heraeus Vario EL

Infolge der Polydispersitäten der Copolymere sowie nicht vollständig abtrennbarer restlicher Makromonomere war für die Polymere eine Elementaranalyse nicht sinnvoll und wurde daher außer Acht gelassen.

Dynamische und statische Lichtstreuung

ALV 5000 Korrelator

ALV-SP81 Goniometer

Krypton-Ion-Laser (647.1 nm) der Firma Spectra Physics Model Kr 2025

Avalanche Photodiode

Brechungsindexinkrement

Michelson-Interferometer, Eigenbau, $T = 20^{\circ}\text{C}$

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Mikroskop: Multimode Torsion TUNA

Controller: Nanoscope IIIa

Scanner: E-Scanner von Veeco Instruments, Santa Barbara, USA

Das AFM wurde im Soft tapping mode mit Cantilevern von Olympus betrieben. Getrocknete Proben wurden mit einem Cantilever mit einer Federkonstante von $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Resonanzfrequenz von 300 kHz untersucht. Für Messungen in Flüssigkeiten wurden Cantilever mit einer Federkonstante von $2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Resonanzfrequenz von circa 70 kHz in Luft und 30 kHz in Wasser eingesetzt. Für Untersuchungen an der fest-flüssig Grenzphase wurde eine Quarzflüssigkeitszelle verwendet, welche mit einem Piezoelement für die Vibration des Cantilevers bei der genannten Resonanzfrequenz ausgestattet war. AFM-Bilder wurden mit der maximalen Auflösung von 512×512 Pixel aufgenommen.

WAXS

Pulverdiffraktometer von Philipps PW 1820

7.3 Synthesevorschriften

7.3.1 Synthese der Carbazol-Monomere

Allgemeine Synthesevorschrift zur nukleophilen Substitution von 2,7-Dibromcarbazol am Stickstoffatom (Vorschrift 1)

Variante A:

Unter Argonatmosphäre wurden zu einer Lösung von 5,00 g (15,4 mmol) 2,7-Dibromcarbazol in 100 ml wasserfreiem DMF vorsichtig 1,00 g (24,9 mmol) NaH zugegeben. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 16,4 mmol des Alkylierungsreagenzes versetzt und für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt.

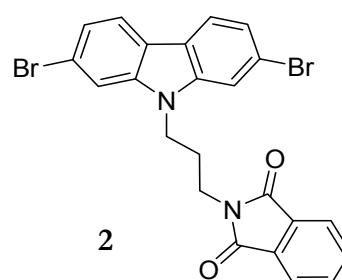
Variante B:

Unter Argonatmosphäre wurden 5,00 g (15,4 mmol) 2,7-Dibromcarbazol in 100 ml wasserfreiem DMF mit 4,90 g (35,4 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurden 16,4 mmol des Alkylierungsreagenzes zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Tage unter Argonatmosphäre bei 80°C gerührt.

Beide Reaktionen wurden mit ca. 100 ml Wasser beendet, wobei sich eine weiße Emulsion ausbildete. Das Reaktionsgemisch wurde viermal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinigten organischen Extrakte viermal mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt, um restliches DMF zu entfernen, und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte die weitere Reinigung je nach Substanz individuell.

7.3.1.1 2,7-Dibrom-N-(3-phthalimidopropyl)-9H-carbazol (2)

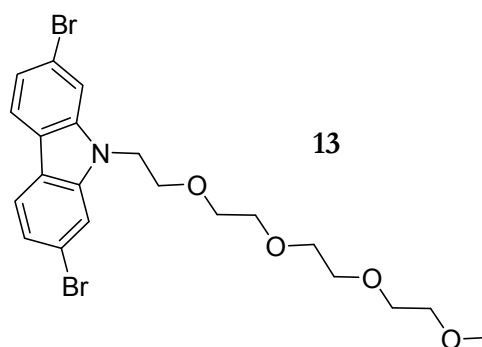
Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 wurden 5,00 g 2,7-Dibromcarbazol mit 1,00 g NaH, 4,40 g N-(3-Bromopropyl)phthalimid in 100 ml wasserfreiem DMF umgesetzt. Der dabei verbliebene gelbliche bis beigefarbene Feststoff wurde mit ca. 50 -100 ml Ethanol gewaschen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei 3,78 g (7,4 mmol, 50% Ausbeute) eines beigefarbenen, puderartigen Feststoffes erhalten wurden.



Schmp.: 253 – 254°C. FD-MS: $m/z = 508.9 [M^+]$ (ber. 509.0). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): 2.26 (tt, $J = 7.38, J = 7.07$, 2 H, H-2'); 3.78 (t, $J = 7.07$, 2 H, H-3'); 4.32 (t, $J = 7.38$, 2 H, H-1'); 7.34 (dd, $J = 8.48, J = 1.57$, 2 H, H-3); 7.57 (d, $J = 1.57$, 2 H, H-2); 7.74 (m, 2 H, H-Phthalimid); 7.79 (m, 2 H, H-Phthalimid); 7.90 (d, $J = 8.48$, 2 H, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 27.73; 5.88; 41.06; 111.84; 119.84; 121.42; 121.53; 131.87; 134.14; 141.05; 168.19. EA ber. (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 53.93; H, 3.15; N, 5.74. Gefunden: C, 53.96; H, 3.20; N, 5.54.

7.3.1.2 2,7-Dibrom-*N*-(1-(2-(2-(2-methoxy ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-carbazol (13)

Unter Anwendung der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 wurden 7,00 g (21,6 mmol) 2,7-Dibromcarbazol in 50 ml DMF gelöst und mit 1,50 g (37,4 mmol) NaH sowie 11,8 g (32,4 mmol) 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-3,6,9,12-tetraoxotridecan zur Reaktion gebracht. Die Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit 1% MeOH in DCM und lieferte 9,85 g (19,2 mmol, 89% Ausbeute) eines hellgelben, wachsartigen Feststoffes.

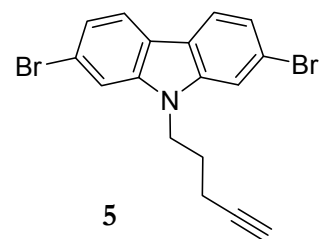


Schmp.: 55°C. FD-MS: $m/z = 515.8 [M^+]$ (ber. 515.2). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 3.35 (s, 3 H, CH_3); 3.49 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.83 (t, $J = 5.65$ Hz, 2 H, H-2'); 4.37 (t, $J = 5.65$ Hz, 2 H, H-1'); 7.32 (dd, $J = 8.48$ Hz, $J = 1.57$ Hz, 2 H, H-3); 7.60 (d, $J = 1.57$ Hz, 2 H, H-1), 7.84 (d, $J = 8.48$ Hz, 2 H, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): 31.41; 36.45; 43.60; 58.98; 69.38; 70.39; 70.55; 70.64; 71.13; 71.86; 112.46; 119.63; 121.31; 122.70; 141.62. EA ber. (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{NO}_4$: C, 48.95; H, 4.89; N, 2.72. Gefunden: C, 49.87; H, 4.95; N, 2.60. $R_f = 0.17$.

7.3.1.3 2,7-Dibrom-*N*-(pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol (5)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 wurden 5,00 g (15,4 mmol) 2,7-Dibromcarbazol in 50 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit 1,00 g (24,9 mmol) NaH sowie 6,20 g (23,1 mmol, 1,5facher Überschuss) 5-(Iodo-1-pentynyl)-trimethylsilylsilane umgesetzt. Dabei wurde ein gelbliches Öl erhalten, welches über eine Kieselgelsäule mit *n*-Hexan/DCM (4:1) gereinigt wurde. Der dabei erhaltene weiße Feststoff enthielt sowohl alkinsubstituiertes

Carbazol mit TMS-Schutzgruppe als auch ohne. Daher wurde der gesamte Feststoff (2,48 g) in 120 ml THF und 60 ml Methanol gelöst und unter Lichtausschluss mit 26 ml 10%iger KOH-Lösung über Nacht gerührt, wodurch die TMS-Schutzgruppe abgespalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 ml Wasser aufgenommen und 3mal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen

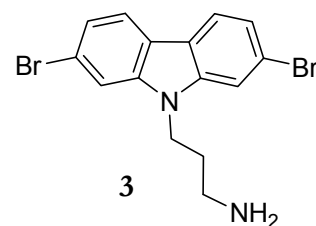


Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei wurde eine leicht gelbliche, hochviskose Flüssigkeit erhalten. Nach der Reinigung über eine Kieselgelsäule mit *n*-Hexan/DCM (4:1) als Laufmittel ergaben sich für diese Umsetzung 1,90 g (4,86 mmol, 33%) des Produktes als farbloser Feststoff.

Schmp.: 84°C. FD-MS: $m/z = 390.9 [M^+]$ (ber. 391.1). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 2.07 (q, $J = 6.78$ Hz, 2H, H-2'); 2.17 (t, $J = 2.62$, 1H, CH); 2.24 (m, 2H, H-3'); 4.36 (t, $J = 6.78$ Hz, 2 H, H-1'); 7.33 (dd, $J = 8.32$ Hz, $J = 1.67$ Hz, 2 H, H-3); 7.62 (d, $J = 1.67$ Hz, 2 H, H-1); 7.90 (d, $J = 8.32$ Hz, 2 H, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): 16.47; 27.75; 42.05; 70.44; 83.31; 112.46; 120.19; 121.73; 121.87; 123.15; 141.71. EA ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}$: C, 52.21; H, 3.35; N, 3.58. Gefunden: C, 52.28; H, 3.35; N, 5.59. $R_f = 0.35$.

7.3.1.4 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-9*H*-carbazol (3)

4,20 g (8,3 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(3-phthalimidopropyl)-9*H*-carbazol wurden in 300 ml Methanol suspensiert und mit 10 ml Hydrazin Monohydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h auf 70°C erhitzt. Anschließend wurde von der klaren Reaktionslösung das Methanol vollständig am



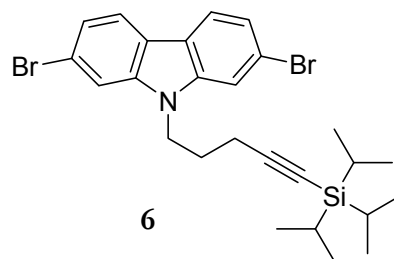
Rotationsverdampfer entfernt und das Reaktionsgemisch in 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Der dabei ausfallende, beigefarbene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Dabei wurden 3,1 g (8,1 mmol, 97%) eines beige bis leicht rosafarbenen Feststoffes erhalten. Nach längerem Stehen intensivierte sich die rosa Farbe.

Schmp.: Zersetzung ab 296°C, vollständiges Aufschmelzen der Probe bei 317°C. FD-MS: $m/z = 382.0 [M^+]$ (ber. 381.9). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): 1.92 (dt, $J = 6.95$ Hz, $J = 6.64$ Hz, 2 H, H-2'); 2.69 (t, $J = 6.64$ Hz, 2 H, H-3'); 4.32 (t, $J = 6.95$ Hz, 2 H, H-1'); 7.32 (dd, $J = 8.10$ Hz, $J = 1.58$ Hz, 2 H, H-3); 7,65 (d, $J = 1.58$ Hz, 2 H, H-1); 7.90 (dd, $J = 8.10$ Hz, 2 H, H-4).

^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 32.52; 39.52; 41.05; 112.58; 119.91; 121.57; 121.79; 122.75; 141.89. EA ber. (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 47.15; H, 3.69; N, 7.33. Gefunden: C, 46.97; H, 3.77; N, 7.38.

7.3.1.5 2,7-Dibrom-*N*-(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol (**6**)

In einem ausheizten 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tieftemperaturthermometer, Gaseinleitungsrohr und einem Septum, wurden unter Argonatmosphäre 8,87 g (22,7 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol in 100 ml wasserfreiem THF vorgelegt und auf $-65 - -70^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden langsam

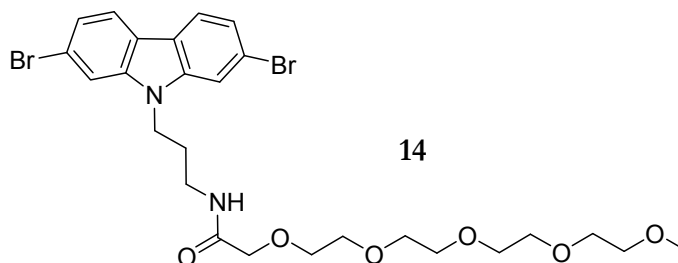


18 ml (36 mmol, 2 M) Lithiumdiisopropylamid zugetropft und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei -70°C gerührt, wobei eine auberginefarbene Färbung auftrat. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung auf -80°C abgekühlt und es wurden zuerst vorsichtig 8,75 ml (7,88 g, 40,9 mmol) Triisopropylsilylchlorid und anschließend 16 ml DMSO in 70 ml THF zugetropft, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Die Farbe des Reaktionsgemisches veränderte sich dabei nach braun/grün. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion langsam über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das entstandene cremefarbene Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 500 ml 2 M Salzsäure gegeben, 3-mal mit 250 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelbes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan 1:9) gereinigt wurde. Dabei wurden 8,59 g (15,7 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten.

Schmp.: $82 - 83^\circ\text{C}$. FD-MS: $m/z = 546.8$ [M^+] (ber. 547.4). ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): 1.14 (s, 21 H, H-Triisopropyl); 2.05 (q, $J = 6.9$ Hz, 2 H, H-2'); 2.36 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H, H-3'); 4.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, H-1'); 7.35 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-3); 7.64 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-1); 7.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, H-4). ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 11.73; 17.88; 18.92; 28.23; 42.43; 82.29; 107.60; 112.36; 120.08; 121.67; 121.86; 123.00; 141.82. EA ber. (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NSi}$: C, 57.04; H, 6.08; N, 2.56. Gefunden: C, 57.95; H, 6.57; N, 2.46. $R_f = 0.8$.

7.3.1.6 2,7-Dibrom-*N*-[3-(1-(2-(2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)amido-propyl]-9*H*-carbazol (**14**)

Unter Schutzgasatmosphäre und bei Raumtemperatur wurden 0,50 g (1,88 mmol) 1-Carboxytetraethylenglykolmonomethylether in wasserfreiem *N*-Methylpyrrolidon gelöst und mit 0,57 g (3,76 mmol) HOBt, 1,42 g (3,76 mmol) HBTU



sowie 0,73 g (5,63 mmol) DIPEA umgesetzt. Nach fünf Minuten wurden 0,72 g (1,88 mmol) der Verbindung **3** hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für fünf Tage gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und 10mal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeignet. Dabei wurden 0,73 g (1,22 mmol, 65%) einer gelben, äußerst hochviskosen Flüssigkeit erhalten, welche sich bei tieferen Temperaturen in einen ockerfarbenen, wachsartigen Feststoff umwandelte.

Schmp.: 46 – 47°C. FD-MS: $m/z = 631.1$ [M^+] (ber. 630.9). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 2.09 (m, 2 H, H-2'); 2.48 (t, $J = 8.21$ Hz, 2 H, H-3'); 3.31 (s, 3 H, CH_3); 3.35 – 3.65 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 4.03 (s, 2 H, H-6'); 4.23 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, H-1'); 7.34 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-3); 7.56 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-1); 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 20.16; 32.89; 39.42; 44.12; 53.78; 57.02; 62.11; 74.05; 74.12; 74.56; 75.63; 116.74; 122.35; 124.09; 126.76; 143.11; 173.93. EA ber. (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C, 49.57; H, 5.44; N, 4.44. Gefunden: C, 49.70; H, 5.53; N, 4.44.

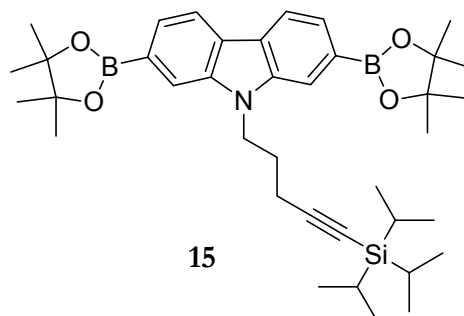
Allgemeine Synthesevorschrift für die Überführung in einen Carbazolboronsäureester in der 2,7-Position (Vorschrift 2)

Unter Argonatmosphäre wurde ein Äquivalent des 2,7-Dibromcarbazolderivates in wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 2,3 Äquivalenten Bis(pinacolatodiboran), einem 10fachen Überschuss an Kaliumacetat sowie 3 – 5% $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ -Katalysator versetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Argon durchspült und über Nacht bei 85°C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert, eingeeignet und erneut über eine kurze Kieselgelsäule mit 10% Ethylacetat in *n*-Hexan filtriert. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels

erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung mit 2 – 10% Ethylacetat/*n*-Hexan über Kieselgel, wobei ein farbloser Feststoff erhalten wurde.

7.3.1.7 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan-2-yl)-*N*-(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol (15)

Gemäß der allgemeinen Reaktionsvorschrift 2 wurden 4,30 g (7,85 mmol) 7-Dibrom-*N*-(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-9*H*-carbazol in 55 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 4,60 g (18,1 mmol) Bispinacolatodiboran, 3,93 g (40,0 mmol) Kaliumacetat sowie 320 mg (0,4 mmol, 5 %) PdCl₂(dppf)-Katalysator umgesetzt. Diese

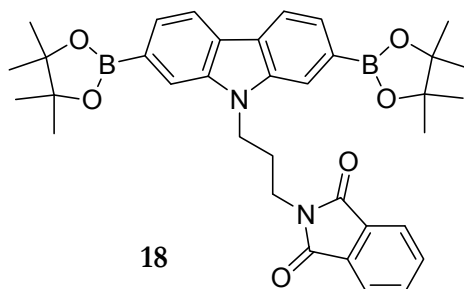


Reaktion lieferte 3,21 g (5,00 mmol, 64%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes.

Schmp.: 77 – 78°C. FD-MS: $m/z = 641.6 [M^+]$ (ber. 641.4). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): 1.09 (s, 21 H, H-Triisopropyl), 1.37 (s, 24 H, CH₃); 2.11 (q, $J = 7.22$, 2 H, H-2'); 2.42 (t, $J = 7.22$, 2 H, H-3'); 4.51 (t, $J = 7.22$ Hz, 2 H, H-1'); 7.62 (d, $J = 7.85$ Hz, 2 H, H-3); 7.88 (s, 2 H, H-1); 8.11 (d, $J = 7.85$ Hz, 2 H, H-4). ¹³C-NMR (62.89 MHz, CD₂Cl₂): 11.65; 18.24; 18.88; 25.11; 28.59; 42.59; 84.17; 107.92; 115.41; 120.23; 125.34; 140.70. EA ber. (%) für C₃₈H₅₇Br₂NO₄Si: C, 71.14; H, 8.95; N, 2.18. Gefunden: C, 70.29; H, 8.70; N, 2.08. R_f = 0.22 (5% Ethylacetat/*n*-Hexan).

7.3.1.8 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan-2-yl)-*N*-(3-phthalimodopropyl)-9*H*-carbazol (18)

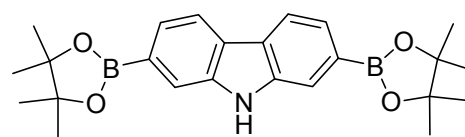
Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 wurden 1,00 g (1,95 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(3-phthalimodopropyl)-9*H*-carbazol in 40 ml Dioxan suspensiert und mit 1,24 g (4,89 mmol) Bis(pinacolatodiboran), 1,92 g (19,5 mmol) Kaliumacetat sowie 48 mg (0,06 mmol) PdCl₂(dppf) zur Reaktion gebracht und gereinigt. Dabei ergab diese Umsetzung 0,78 g (1,28 mmol, 66 %) eines farblosen, feinpulvrigen Feststoffes.



Schmp.: 259°C. FD-MS: $m/z = 606.7 [M^+]$ (ber. 606.3). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): 1.37 (s, 24 H, CH_3); 2.28 (quin, $J = 7.22$, 2H, H-2'); 3.79 (t, $J = 7.22$, H-3'); 4.51 (t, $J = 7.22$, 2H, H-1'); 7.60 (d, $J = 7.85$, 2H, H-3); 7.74 (m, 2 H, H-Phthalimid); 7.79 (m, 2 H, H-Phthalimid); 7.86 (s, 2 H, H-2); 8.11 (d, $J = 7.85$, 2 H, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 25.50; 28.86; 36.74; 41.47; 84.58; 115.77; 120.69; 123.83; 125.79; 132.88; 134.72; 141.00; 168.85. EA ber. (%) für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C, 69.33; H, 6.65; N, 4.62. Gefunden: C, 69.33; H, 6.55; N, 4.64. $R_f = 0.95$.

7.3.1.9 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (17)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 wurden 0,50 g (1,54 mmol) 2,7-Dibromcarbazol, 0,98 g (3,86 mmol) Bis(pinacolatodiboran), 1,47 g (15,0 mmol) Kaliumacetat und 38 mg (0,046 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$



17

umgesetzt. Aus dieser Reaktion wurden 0,30 g (0,72 mmol, 47%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmp.: 169°C. FD-MS: $m/z = 419.7 [M^+]$ (ber. 419.2). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): 1.47 (s, 24 H, CH_3); 7.61 (d, $J = 7.81$, 2H, H-3); 7.80 (s, 2 H, H-2); 8.08 (d, $J = 7.81$, 2 H, H-4); 8.29 (br. s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): 20.60; 84.56; 118.78; 120.06; 127.33; 140.04. EA ber. (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{NO}_4$: C, 68.78; H, 7.46; N, 3.34. Gefunden: C, 69.01; H, 7.41; N, 3.36. $R_f = 0.97$.

7.3.1.10 Synthese der Poly-L-Aminosäuren

Poly(ϵ -Z-L-lysin(Z))-OH wurde mittels Peptidfestphasensynthese unter Anwendung der Fmoc-Chemie mit einem Gerät der Firma Applied Biosystems, Model 433A, synthetisiert. Die Ansatzgröße betrug 0,25 mmol. Als Harz wurde ein säurelabiler HMPB-BHA-Harz der Firma Merck Bioscience und *N*- α -Fmoc-*N*- ϵ -benzyloxycarbonyl-L-lysin als Aminosäure eingesetzt. Zum Abspalten des Homopeptides vom Harz wurde dieser in einen Rundkolben überführt und es wurde pro 1 g Harz-Peptid das 15fache einer 5% TFA/Dichlormethan Capping Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurde der intensiv pinkfarbene Harz über eine Fritte von der Lösung abgetrennt und solange mit Dichlormethan gewaschen, bis der Harz nahezu farblos war. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und anschließend mit Diethylether aufgenommen,

wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Insgesamt wurden Ausbeuten zwischen 0,20 – 0,23 mmol (80 – 90%) des Homopeptides erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMF-*d*₇): δ = 1.50 (br. m, 4 H x *n*, CH₂); 1.85 (br. m, 2 H x *n*, CH₂); 3.10 (m, 2 H x *n*, CH₂-N); 4.05 – 4.35 (br. m, 1 H x *n*, CH); 5.09 (s, 2 H x *n*, CH₂-Benzyl); 7.10 (br. s, 1 H x *n*, NH); 7.35 (m, 5 H x *n* + 5, H-Benzyl); 7.50 – 7.90 (br. m, 1 H x *n*, NH). *n* = 3, 10, 15, 20.

Tri(ε-Z-L-lysin(Z))-OH (24): Ausbeute: 0.19 g (0.20 mmol, 82 %). MS: m/z = 938 [M⁺] (ber. 939). EA ber. (%) für C₅₀H₆₂N₆O₁₂: C, 63.95; H, 6.60; N, 8.95. Gefunden: C, 63.68; H, 6.67; N, 9.25.

Deca(ε-Z-L-lysin(Z))-OH (25): Ausbeute: 0.59 g (0.21 mmol, 85%). MALDI-TOF: m/z = 2799 [M + Na⁺] (ber. 2798). EA ber. (%) für C₁₄₈H₁₈₈N₂₀O₃₃: C, 64.05; H, 6.83; N, 10.09. Gefunden: C, 63.52; H, 6.80; N, 9.93.

Pentadeca(ε-Z-L-lysin(Z))-OH (26): Ausbeute: 0.90 g (0.22 mmol, 88%). MALDI-TOF: m/z = 4107 [M + Na⁺] (ber. 4109). EA ber. (%) für C₂₁₈H₂₇₈N₃₀O₄₈: C, 64.07; H, 6.86; N, 10.28. Gefunden: C, 64.22; H, 6.81; N, 10.08.

Dodeca(ε-Z-L-lysin(Z))-OH (27): Ausbeute: 1.22 g (0.23 mmol, 90%). MALDI-TOF: m/z = 5424 [M + Na⁺] (ber. 5421). EA ber. (%) für C₂₈₈H₃₆₈N₄₀O₆₃: C, 64.08; H, 6.87; N, 10.38. Gefunden: C, 64.63; H, 6.90; N, 10.01.

7.3.1.11 2,7-Dibrom-N-(6-(oligo(L-lysin(Z))hexyl)-9H-carbazol (21)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur NCA-Polymerisation (Vorschrift 3)

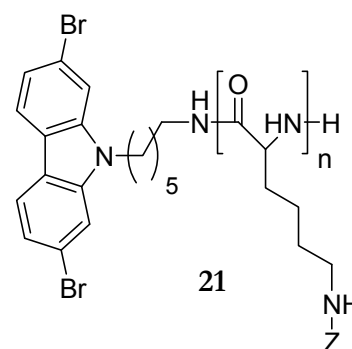
In einem ausgeheizten Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Trockenrohr, wurden 20 Äquivalente des frisch synthetisierten Monomers N^ε-Benzyloxycarbonyl-L-Aminosäure-N-Carboxyanhydrides²⁴⁹ in möglichst wenig trockenem DMF über einen Spritzenfilter (PTFE) vorgelegt. Unter sehr starkem Rühren erfolgte die schnelle Zugabe der Initiatorlösung (**20** in DMF). Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss im 20fachen Volumen Wasser ausgefällt. Nicht umgesetztes Monomer wurde durch ausgiebiges Waschen mit Diethylether entfernt und das Produkt anschließend im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Eduktmengen, Ausbeuten und GPC-Daten sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst. Aufgrund der Überlagerungen der verschiedenen Alkylprotonen sowie der Signale des Carbazols mit der

Z-Schutzgruppe und DMF konnte eine Integration nur in eingeschränkter Weise durchgeführt werden.

Tabelle 7-1: Synthetische Details der NCA-Polymerisation, mit eingesetzten Mengen, Ausbeuten und GPC-Daten.

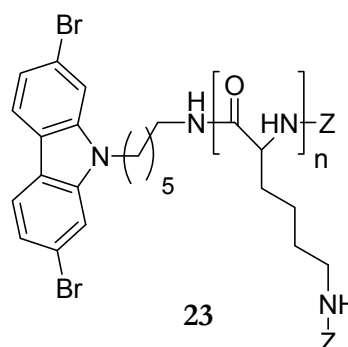
Probe	m_{NCA} / g	$m_{\text{Initiator}}$ / mg	\overline{M}_n (RI) / $g \cdot mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / g	Ausbeute / %
21 a	5,77	398	4500	1,17	3,03	71
21 b	0,83	76	4400	1,19	0,56	68
21 c	2,00	139	4350	1,18	0,78	56

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMF-}d_7$): $\delta = 1.30 - 1.60$ (br. m, 88 H, CH_2); $1.60 - 2.10$ (br. m, 44 H, CH_2); 3.10 (m, 44 H, $\text{CH}_2\text{-N}$); $4.05 - 4.35$ (br. m, 25 H, $\text{CH} + \text{CH}_2$); 5.23 (s, 44 H, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 7.10 (br. s, 22, NH); 7.35 (br. s, 110 H, H-Benzyl); 8.33 (m, 2 H, CH), 8.35 (m, CH). EA ber. (%) für $\text{C}_{299}\text{H}_{381}\text{Br}_2\text{N}_{41}\text{O}_{60}$: C, 63.34; H, 6.77; N, 10.13. Gefunden: C, 63.09; H, 6.91; N, 10.01.



7.3.1.12 2,7-Dibrom-*N*-(6-(oligo(*L*-lysin(*Z*)-*Z*)hexyl)-9*H*-carbazol) (23)

3,02 g (0,53 mmol) der Verbindung **21a** wurden in 100 ml DMF vorgelegt. Diese Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und anschließend mit 0,36 g (2,13 mmol) Chlorameisensäurebenzylester sowie 5 ml einer 0,04 M K_2CO_3 -Lösung versetzt und für eine Stunde gerührt. Innerhalb von 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und im Anschluss in 400 ml Wasser ausgefällt. Der entstandene Feststoff wurde



abzentrifugiert (11000 U/min, 70 min), mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei wurden 2,51 g (0,45, 84%) der Verbindung **23** als farbloser

Feststoff erhalten. Aufgrund der Überlagerungen der verschiedenen Alkylprotonen sowie der Signale des Carbazols mit der Z-Schutzgruppe und DMF konnte eine Integration nur in eingeschränkter Weise durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMF-}d_7$): $\delta = 1.30 - 1.60$ (br. m, 88 H, CH_2); $1.60 - 2.10$ (br. m, 44 H, CH_2); 3.10 (m, 44 H, $\text{CH}_2\text{-N}$); $4.05 - 4.35$ (br. m, 25 H, $\text{CH} + \text{CH}_2$); 5.23 (s, 46 H, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 7.10 (br. s, 22, NH); 7.35 (br. s, 115 H, H-Benzyl); 8.33 (m, 2 H, CH), 8.35 (m, CH).
EA ber. (%) für $\text{C}_{307}\text{H}_{387}\text{Br}_2\text{N}_{41}\text{O}_{62}$: C, 63.54; H, 6.72; N, 9.90. Gefunden: C, 63.13; H, 6.93; N, 9.62.

7.3.1.13 Monodisperse Makromonomere

Allgemeine Synthesevorschrift für Aktivesterkupplungen zum Aufbau von Makromonomeren (Vorschrift 4)

Unter Argonatmosphäre wurde ein Äquivalent der Homopeptidkomponente (Säure-Baustein) in wasserfreiem NMP gelöst und nacheinander mit dem 2,5fachen Überschuss an HOBt und HBTU sowie 5fachen Überschuss DIPEA zum Aktivester umgesetzt. Im Anschluss wurde ein Äquivalent der Carbazol-Amin-Komponente (**3**) hinzugefügt und die Reaktionslösung für zwei Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (~ 3 faches Reaktionsvolumen) beendet, wobei sich eine milchige Suspension ausbildete. Der dabei entstandene farblose Feststoff wurde mittels Zentrifugation (6000 U/min, 20 min) abgetrennt, anschließend mit Diethylether aufgenommen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Dabei wurde das Produkt als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 85 bis 97% erhalten (siehe Tabelle 7-2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMF-}d_7$): $1.15 - 1.70$ (br. m, $4 \text{ H} \times n$, CH_2); $1.85 - 2.10$ (br. m, $2 \text{ H} \times n + 2$, CH_2 und $\text{H-2}'$); 2.20 (t, $J = 7.91$ Hz, $\text{H-3}'$); 3.11 (m, $2 \text{ H} \times n$, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.34 (t, $J = 7.16$ Hz, $\text{H-1}'$); $3.90 - 4.20$ (br. m, $1 \text{ H} \times n$, CH); 5.05 (s, $2 \text{ H} \times n$, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 7.08 (br. m, NH); 7.33 (m, $5 \text{ H} \times n + 7$, $\text{H}_{\text{Benzyl}} + \text{H-3}$); $7.95 - 8.20$ (br. m, 6 H, H-1 und H-4).

Tabelle 7-2: Synthetische Details der Aktivesterkupplung

Probe	\overline{DP} (PLL)	m (PLL) / g	m (3) / mg	Ausbeute / g	Ausbeute / %
28a	3	0,500	204,0	0,61	88
28b	3	1,210	475,0	1,53	90
28c	3	1,500	588,2	2,01	96
29a	10	0,526	72,4	0,51	85
29b	10	4,927	678,0	5,61	91
30a	15	0,900	84,1	0,92	94
30b	15	0,862	80,6	0,89	95
30c	15	0,852	79,6	0,86	93
30d	15	1,771	165,6	1,76	91
31a	20	1,140	80,7	1,03	85
31b	20	1,110	77,9	1,03	88
31c	20	1,142	80,9	1,13	93
31d	20	1,178	83,4	1,22	97
31e	20	1,129	79,9	1,13	94

2,7-Dibrom-*N*-(3-(tri(*L*-lysin(Z**))-**Z**)propyl)-9*H*-carbazol (28a-c):** MALDI-TOF: $m/z = 1304$ [$M + Na^+$] (ber. 1303). EA ber. (%) für $C_{65}H_{74}Br_2N_8O_{11}$: C, 59.91; H, 5.72; N, 8.60. Gefunden: C, 59.13; H, 5.81; N, 8.65.

2,7-Dibrom-*N*-(3-(deca(*L*-lysin(Z**))-**Z**)propyl)-9*H*-carbazol (29a-b):** MALDI-TOF: $m/z = 3162$ [$M + Na^+$] (ber. 3162). EA ber. (%) für $C_{166}H_{206}Br_2N_{22}O_{32}$: C, 62.36; H, 6.42; N, 9.82. Gefunden: C, 62.08; H, 6.42; N, 9.97.

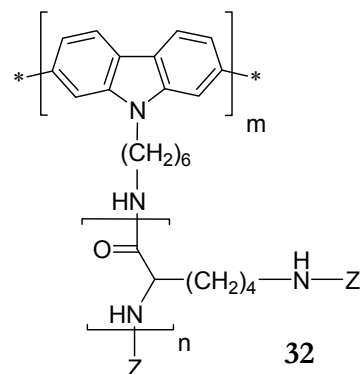
2,7-Dibrom-*N*-(3-(pentadeca(*L*-lysin(Z**))-**Z**)propyl)-9*H*-carbazol (30a-d):** MALDI-TOF: $m/z = 4472$ [$M + Na^+$] (ber. 4473). EA ber. (%) für $C_{236}H_{296}Br_2N_{32}O_{47}$: C, 62.88; H, 6.57; N, 10.07. Gefunden: C, 62.36; H, 6.77; N, 10.06.

2,7-Dibrom-*N*-(3-(dodeca(*L*-lysin(Z**))-**Z**)propyl)-9*H*-carbazol (31a-e):** MALDI-TOF: $m/z = 5782$ [$M + Na^+$] (ber. 5785). EA ber. (%) für $C_{306}H_{386}Br_2N_{42}O_{62}$: C, 63.16; H, 6.66; N, 10.21. Gefunden: C, 62.89; H, 6.75; N, 10.21.

7.3.2 Polymersynthesen

7.3.2.1 Yamamoto-Polymerisation

In ein mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (105 mg, 0,38 mmol), 2,2'-Bipyridyl (56 mg, 0,38 mmol) und 4 ml trockenem DMF gefülltes Schlenkrohr wurde unter Inertgasatmosphäre 1,5-Cyclooctadien (0,1 ml, 0,38 mmol) gegeben. Dieses Schlenkrohr wurde unter Lichtausschluss für 30 min in einem Ölbad auf 80°C erhitzt. Anschließend erfolgte mittels einer Spritze die Zugabe der in 2 ml DMF gelösten Verbindung **23** (500 mg, 0,15 mmol) zur Katalysatorlösung. Das



Reaktionsgemisch wurde für fünf Tage bei einer Temperatur von 80°C und unter Lichtausschluss gerührt und im Anschluss in Methanol/Salzsäure (4:1) als beigefarbener Feststoff ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 241 mg des Oligomers **32** erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kam es zu Überlagerungen der verschiedenen Alkylprotonen sowie der Signale des Carbazols mit der Z-Schutzgruppe und DMF. Aus diesem Grund war eine Integration des Carbazolpeaks nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMF-}d_7$): $\delta = 1.30 - 1.70$ (br. m, 88 H, CH_2); $1.70 - 2.05$ (br. m, 44 H, CH_2); 3.17 (m, 44 H, $\text{CH}_2\text{-N}$); $3.95 - 4.55$ (br. m, 25 H, $\text{CH} + \text{CH}_2$); 5.23 (s, 46 H, CH_2 -Benzyl); 7.10 (br. s, 22, NH); 7.35 (br s, 115 H, H-Benzyl); 8.37 (m, CH), 8.42 (m, CH). **32a**: Ausbeute: 0.24 g (0.09 mmol, 51%). GPC (DMF, PS-Standard): RI: $M_n = 5100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.3$; UV: $M_n = 5220 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.4$. **32b**: Ausbeute: 0.3 g (0.07 mmol, 47%). GPC (DMF, PS-Standard): RI: $M_n = 5300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.4$; UV: $M_n = 5900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.5$. **32c**: Ausbeute: 0.21 g (0.07 mmol, 46%). GPC (DMF, PS-Standard): RI: $M_n = 5720 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.6$; UV: $M_n = 7010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.9$.

7.3.2.2 Suzuki-Polymerisation

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Polymerisation (Vorschrift 5)

Jeweils ein Äquivalent des Makromonomers (A) und des Boronsäureesters wurden in DMF gelöst und über einen Spritzenfilter in ein Schlenkgefäß überführt. Nach der Zugabe von neun Moläquivalenten einer 2 M Kaliumcarbonatlösung wurde das Reaktionsgemisch viermal durch Anwendung der „Freeze-and-thaw“-Technik entgast und mit Inertgas gespült. Unter einem

Argongegenstrom wurden 5 mol% von frisch gereinigtem Tetrakis(triphenyl)palladium⁰ hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Woche bei einer Temperatur von 65°C gerührt. Das fluoreszierende Reaktionsgemisch wurde anschließend in Methanol/Salzsäure ausgefällt, über einen Membranfilter abgetrennt und intensiv mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral blieb. Das Produkt wurde nach dem Trocknen im Vakuum als hellgelber Feststoff erhalten. Die jeweiligen eingesetzten Mengen, Ausbeuten und GPC-Ergebnisse sind in Tabellenform an entsprechender Stelle zusammengefasst. Durch die Verwendung von DMF als NMR-Lösungsmittels sowie durch die Protonen der Z-Schutzgruppe trat im ¹H-NMR-Spektrum eine Überlagerung mit den Signalen des Carbazols auf, welche eine Integration unmöglich machten. Daher werden an dieser Stelle keine Integralwerte genannt.

7.3.2.2.1 Synthese von Poly(*N*-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(3-oligo(ϵ -*Z*-*L*-lysine(*Z*))-propyl)-2,7-carbazol) (34 – 37):

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 wurden die Makromonomere (A) **28** – **31** mit dem Boronsäureester **33** umgesetzt und anschließend aufgearbeitet.

¹H-NMR (700 MHz, DMF-*d*₇): 0.80 – 0.90 (H_{Alkyl});

0.95 – 1.10 (H_{Alkyl}); 1.35 – 1.80 (2 x CH₂); 1.85 – 2.20

(CH₂ + H_{Alkyl}); 3.30 – 3.25 (CH₂-N), 3.90 – 4.40

(CH); 4.90 – 5.25 (CH₂-Benzyl); 6.80 – 7.10 (NH);

7.25 – 7.60 (H_{Benzyl}); 7.85 – 8.4 (2 x H_{Benzyl}).

¹³CPMAS-NMR (176 MHz): 23.02 (δ -CH₂, C_{Alkyl});

30.60 (β - + γ -CH₂); 41.45 (ϵ -CH₂); 58.14 (α -CH);

66.42 (CH₂-Benzyl); 121.74 (C_{Carbazol}); 137.86

(C_{Aromat}); 141.89 (C_{Carbazol}); 157.14 (C_{Carbonyl}, Z-Gruppe);

173.16 (C_{Carbonyl}, β -Faltblatt); 176.05 (C_{Carbonyl}, α -Helix). **35**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 391$ nm. PL (DMF):

$\lambda_{\max}^{\text{em}} = 447$ nm. **36**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 398$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 448$ nm. **37c**: UV-

vis (DMF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 387$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 424$ nm.

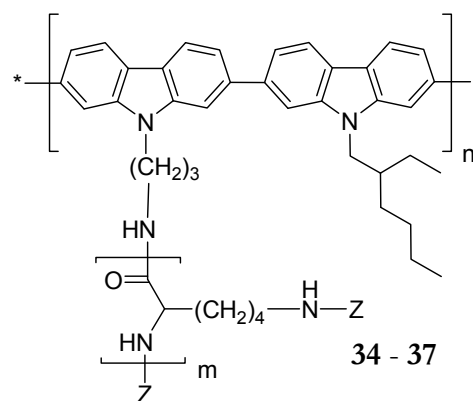


Tabelle 7-3: Synthetische Details und GPC-Daten der Verbindungen 34 – 37.

Probe	$\overline{DP} (PLL)$	m (A) / g	m (33) / mg	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / g	Ausbeute / %
34	3	0,7500	297,0	$3,9 * 10^3$	3,07	0,43	40
35	10	2,0000	338,5	$29,5 * 10^3$	1,55	1,75	75
36a	15	1,5027	179,4	$26,8 * 10^3$	1,75	1,35	78
36b	15	0,7182	85,8	$17,2 * 10^3$	1,80	0,53	72
37 a	20	0,5000	45,8	$21,2 * 10^3$	1,63	0,38	65
37 b	20	1,0000	90,9	$40,2 * 10^3$	1,91	0,88	86
37 c	20	2,0213	186,4	$58,3 * 10^3$	1,82	1,43	65

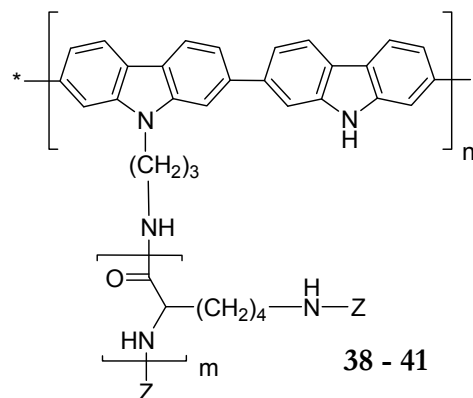
7.3.2.2.2 Synthese von Poly(2,7-carbazol-*alt*-N-(3-oligo(ϵ -Z-L-lysine(Z))-propyl)-2,7-carbazol) (38 – 41):

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 wurden die Makromonomere (A) 28 – 31 mit dem Boronsäureester 17 umgesetzt und anschließend aufgearbeitet.

Tabelle 7-4: Synthetische Details und GPC-Daten der Verbindungen 38 – 41.

Probe	$\overline{DP} (PLL)$	m (A) / g	m (17) / mg	$\overline{M}_n / g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / g	Ausbeute / %
38	3	0,6678	150,0	$2,1 * 10^3$	1,48	0,53	79
39	10	0,5000	66,8	$15,4 * 10^3$	2,21	0,41	81
40	15	0,5000	47,1	$13,1 * 10^3$	1,92	0,39	80
41	20	0,5000	36,1	$14,2 * 10^3$	1,81	0,44	84

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{DMF-}d_7$): 1.20 – 1.75 (m, 4 H * $m + 2$, CH_2); 1.75 – 2.15 (m, 2 H * m , CH_2); 3.11 (s, 2 H * m , $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.90 – 4.19 (m, 2 H * m , CH); 5.05 (s, 2 H * $m + 2$, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 6.93 (m, NH); 7.31 (s, 5 H * $m + 5$, H_{Benzyl}); 7.71 – 7.89 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$); 7.95 – 8.40 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$). **38**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 386$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 423$ nm. **39**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422$ nm. **40**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 424$ nm. **41**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 423$ nm.



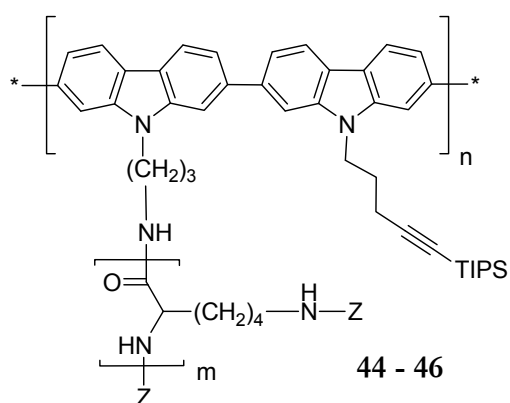
7.3.2.2.3 Synthese of Poly(*N*-(5-(triisopropylsilyl)pent-4-ynyl)-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(3-oligo(ϵ -*Z*-*L*-lysine(*Z*))-propyl)-2,7-carbazol) (44 – 46):

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 wurden die Makromonomere (A) **28 – 31** mit dem Boronsäureester **15** umgesetzt und anschließend aufgearbeitet. Aufgrund der starken Überlappungen der Methylenprotonen des Lysins mit CH_2 -Gruppen der Alkylketten sowie der TIPS-Schutzgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren eine eindeutige Zuordnung und eine damit verbundene Integration nicht realisierbar. Aus diesem Grund erfolgt lediglich eine Nennung der Bereiche der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale.

Tabelle 7-5: Synthetische Details und GPC-Daten der Verbindungen 44 – 46.

Probe	\overline{DP} (PLL)	m (A) / g	m (15) / mg	\overline{M}_n / $\text{g} * \text{mol}^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / g	Ausbeute / %
44	10	1,4201	290,2	$14,3 * 10^3$	2,4	1,23	37
45	15	1,4009	201,9	$19,7 * 10^3$	1,4	1,02	57
46	20	0,9602	106,9	$14,5 * 10^3$	2,0	0,84	46

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{DMF-}d_7$): 1.02 (m); 1.22 – 2.05 (m); 3.10 (m, $2\text{ H} * m + 2$, $\text{CH}_2\text{-N}$ und CH_2); 3.87 – 4.26 (m, $2\text{ H} * m$, CH); 5.04 (s, $2\text{ H} * m + 2$, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 6.85 – 7.16 (m, NH); 7.31 (s, $5\text{ H} * m + 5$, H_{Benzyl}); 7.85 – 7.95 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$); 8.05 – 8.48 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$). **44**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387\text{ nm}$. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 423\text{ nm}$. **45**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 386\text{ nm}$. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422\text{ nm}$. **46**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387\text{ nm}$. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422\text{ nm}$.



7.3.2.3 Polymeranaloge Reaktionen

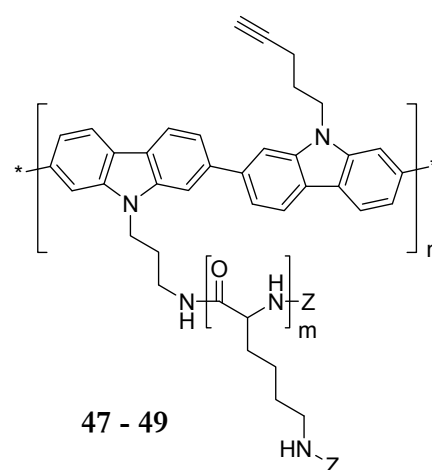
7.3.2.3.1 Darstellung der Verbindungen 47 – 49 unter Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe

Die Verbindungen **46** – **48** wurden in DMF gelöst und jeweils mit 1,4 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid in DMF versetzt. Dabei trat sofort eine Farbänderung von lila nach orange/braun ein. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in mQ-Wasser ausgefällt. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Mengen, Ausbeuten sowie Analysedaten können der nachfolgenden Tabelle 7-6 entnommen werden. Aufgrund der starken Überlappungen der Methylenprotonen des Lysins mit CH_2 -Gruppen der Alkylketten sowie der TIPS-Schutzgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren eine eindeutige Zuordnung und eine damit verbundene Integration nicht realisierbar. Aus diesem Grund erfolgt lediglich eine Nennung der Bereiche der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale.

Tabelle 7-6: Synthetische Detail und GPC-MALLS-Daten.

Probe	\overline{DP} (PLL)	m_{Edukte} /mg	\overline{M}_n / $g * mol^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / mg	Ausbeute / %
47	10	0,67	$13,3 * 10^3$	2,6	0,60	93
48	15	0,89	$15,7 * 10^3$	1,6	0,76	85
49	20	0,50	$13,9 * 10^3$	1,9	0,45	91

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{DMF-}d_7$): 1.04 (m); 1.15 – 2.05 (m); 3.09 (m, 2 H * m + 2, $\text{CH}_2\text{-N}$ und CH_2); 3.85 – 4.15 (m, 2 H * m , CH); 5.02 (s, 2 H * m + 2, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$); 6.85 – 7.10 (m, NH); 7.30 (s, 5 H * m + 5, H_{Benzyl}); 7.85 – 7.95 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$); 8.05 – 8.48 (m, $\text{H}_{\text{Carbazol}}$). **47**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 387$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422$ nm. **48**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 386$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422$ nm. **49**: UV-vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 386$ nm. PL (DMF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 423$ nm.



7.3.2.3.2 Click-Reaktion zur Einführung der PEG-Seitenkette

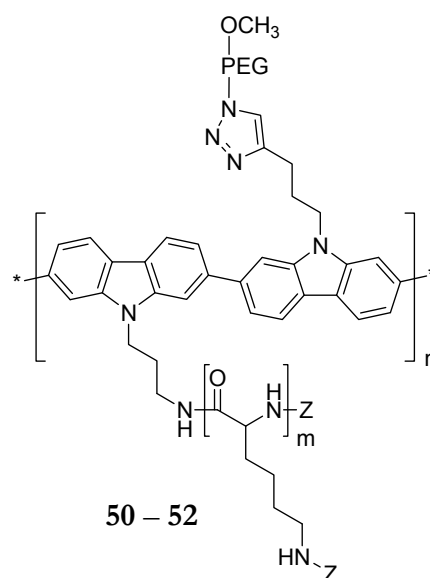
Die Durchführung der Reaktion folgte einer literaturbekannten Vorschrift.¹⁹⁵ Hierfür wurden die jeweiligen Alkinverbindungen (A) in einem Gemisch aus DMF und Wasser gelöst und mit zwei Äquivalenten des Azid-terminierten Polyethylenglykols und zehn Äquivalenten von Natriumascorbat versetzt. Im Anschluss wurde ca. drei bis vier Stunden Argon durch das Reaktionsgemisch geleitet, um Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden fünf Äquivalente des Katalysators frisch gereinigten Kupferbromids hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für fünf Tage unter Lichtausschluss und Inertgasatmosphäre auf 65°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf wenige Milliliter eingengt und in Dichlormethan als grauer Feststoff ausgefällt. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Polyethylenglykol gelang es nicht, dass Wasser durch Trocknen vollständig zu entfernen. Daher kam es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einer Überlappung der Methylengruppen des

Polyethylenglykols mit Wasser, wodurch eine Integration und Bestimmung des Pfropfungsgrades nicht möglich waren.

Tabelle 7-7: Synthetische Details zur Darstellung der Verbindungen 50 – 52.

Probe	\overline{DP} (PLL)	m (A) /g	m (PEG) / g	\overline{M}_n / g * mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Ausbeute / mg	Ausbeute / %
50	10	0,57	0,75	-	-	0,43	48
51	15	0,71	0,75	22,7 * 10 ³	1,4	0,34	42
52	20	0,44	0,74	14,6 * 10 ³	1,9	0,21	49

¹H-NMR (700 MHz, DMF-*d*₇): 1.04 (m); 1.15 – 1.60 (m, 4 H * *m*, CH₂); 1.60 – 1.80 (br. s, 2 H, CH₂); 1.80 – 2.15 (m, 2 H * *m* + 2, CH₂); 3.09 (m, 2 H * *m* + 2, CH₂-N und CH₂); 3.55 (br. s, CH₂, PEG); 3.85 – 4.15 (m, 2 H * *m*, CH); 5.02 (s, 2 H * *m* + 2, CH₂-Benzyl); 6.85 – 7.10 (m, NH); 7.30 (s, 5 H * *m* + 5, H_{Benzyl}); 7.85 – 7.95 (m, H_{Carbazol}); 8.05 – 8.48 (m, H_{Carbazol}). ¹³CPMAS-NMR (176 MHz): 19.18 (δ-CH₂, C_{Alkyl}); 23.97 (β-CH₂); 30.94 (γ-CH₂); 41.90 (ε-CH₂); 53.47 ((α-CH_β-Faltblatt); 58.14 (α-CH_{Helix}); 66.90 (CH₂-Benzyl); 70.76 (CH₂, PEG); 122.37 (C_{Carbazol}); 128.71 (C_{Aromat}); 137.33 (C_{Carbazol}); 142.06 (C_{Carbazol}); 157.43 (C_{Carbonyl, Z-Gruppe}); 172.79 (C_{Carbonyl, β-Faltblatt}); 176.27 (C_{Carbonyl, α-Helix}). **51:** UV-vis (DMF): λ_{max}^{abs} = 386 nm. PL (DMF): λ_{max}^{em} = 423 nm. **52:** UV-vis (DMF): λ_{max}^{abs} = 385 nm. PL (DMF): λ_{max}^{em} = 421 nm.



7.3.2.4 Überführung in die Polyelektrolytkampolymere

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Abspalten der Z-Schutzgruppe (Vorschrift 6)

Das Precursorpolymer wurde vollständig in Trifluoressigsäure gelöst und im sechsfachen Überschuss pro Schutzgruppe mit Bromwasserstoff in Eisessig (5.7 M) umgesetzt. Innerhalb von wenigen Minuten trat dabei eine Farbänderung von braun nach schwarz ein. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 250 ml

Diethylether aufgenommen und für einen weiteren Tag gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, intensiv mit Diethylether gewaschen, bis das Waschwasser farblos blieb, und anschließend in Wasser oder Wasser/DMF aufgenommen. Die Aufreinigung erfolgte unter Verwendung einer Dialysemembran (SpectraPor7), wobei die Porengröße vom Molekulargewicht der Verbindung abhängig war. Aufgrund der Unlöslichkeit der erhaltenen Polyelektrolytkampolymere wurden diese Verbindungen bis zur weiteren Analyse in Lösung aufbewahrt. Ein Teil wurde jedoch auch stets getrocknet, wobei ein ockerfarbener Feststoff entstand.

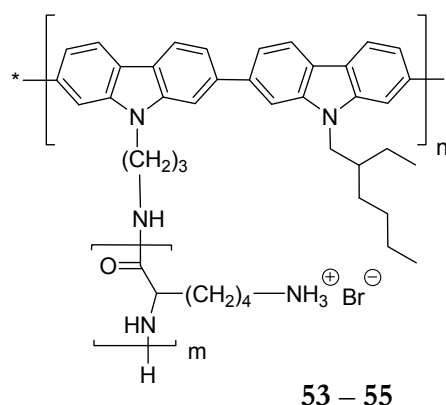
7.3.2.4.1 Synthese von Poly(*N*-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(3-oligo(*L*-lysine)-propyl)-2,7-carbazol) (53 – 55):

Die Abspaltung der Z-Schutzgruppe folgte der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6. Die eingesetzten Mengen der Precursorpolymere (A) und Reagenzien sowie die zur Aufreinigung verwendeten Porengrößen der Dialysemembranen (MWCO) sind in Tabelle 7-8 zusammengefasst.

Tabelle 7-8: Synthetische Details zur Darstellung der Polyelektrolytkampolymere 53 – 55.

Probe	$\overline{DP} (PLL)$	m (A) /g	m (HBr) / ml	MWCO
53	10	0,61	3,7	10.000
54	15	0,70	10,2	8.000
55	20	0,70	6,5	10.000

$^{13}\text{CPMAS-NMR}$ (176 MHz): 23.37 ($\delta\text{-C}$, C_{Alkyl}); 27.64 ($\beta\text{-C}$); 30.88 ($\gamma\text{-C}$); 40.65 ($\epsilon\text{-C}$); 54.30 ($\alpha\text{-C}$); 57.82; 122.56 ($C_{\text{Carbazole}}$); 141.54 ($C_{\text{Carbazole}}$); 174.33 (C_{Carbonyl}). **53:** UV-vis (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 371$ nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 427$ nm. **54:** UV-vis (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 363$ nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 427$ nm. **55** UV-vis Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 370$ nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 423$ nm.



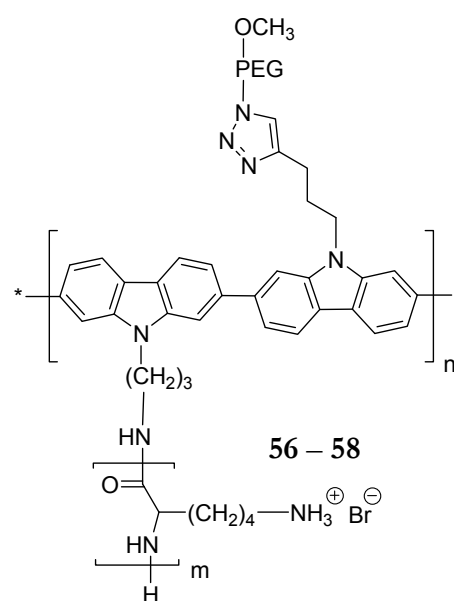
7.3.2.4.2 Synthese von Poly(*N*-(3-polyethylenglykol)-2,7-carbazol-*alt*-*N*-(3-oligo(*L*-lysine)-propyl)-2,7-carbazol) (56 – 58):

Die Abspaltung der Z-Schutzgruppe folgte der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6. Die eingesetzten Mengen der Precursorpolymere (A) und Reagenzien sowie die zur Aufreinigung verwendeten Porengrößen der Dialysemembranen (MWCO) sind in Tabelle 7-9 zusammengefasst. Aufgrund der starken Überlappungen der Methylenprotonen des Lysins mit CH₂-Gruppen der Alkylketten, des Wassersignals mit den Protonen des Polyethylenglykols sowie dem Signal des eingesetzten Lösungsmittels DMF waren eine exakte Integration und somit eine Bestimmung des Pfropfungsgrades nicht realisierbar.

Tabelle 7-9: Synthetische Details zur Darstellung der Polyelektrolytkammere 56 – 58.

Probe	\overline{DP} (PLL)	m (A) /g	m (HBr) / ml	MWCO
56	10	0,30	0,68	10.000
57	15	0,25	0,66	3500
58	20	0,18	0,41	3500

¹³CPMAS-NMR (176 MHz): 27.97 (δ -C, β -C, γ -C, C_{Alkyl}); 40.87 (ϵ -C); 53.95 (α -C); 70.59 (C-PEG); 104.19(C_{Carbazole}), 122.43 (C_{Carbazole}); 141.64 (C_{Carbazole}); 174.24 (C_{Carbonyl}). **56**: UV-vis (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ = 392 nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ = 428 nm. **57**: UV-vis (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ = 391 nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ = 499 nm. **58** UV-vis Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ = 374 nm. PL (Wasser, pH = 7): $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ = 433 und 500 nm.



7.4 Probenvorbereitung

7.4.1 AFM-Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung der getrockneten Proben erfolgte über „drop-casting“ oder „spin-coating“. Für AFM-Messungen in Flüssigkeiten wurde ein Tropfen der Lösung mit einer Konzentration von ca. $0,2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ auf Glimmer getropft. Nach 15 Minuten wurden nicht adsorbierte Partikel durch Waschen des Substrats mit je drei mal $950 \mu\text{L}$ MilliQ-Wasser, $0,01 \text{ N NaOH}$, $0,1 \text{ N NaOH}$ oder $0,01 \text{ N HCl}$ entfernen. Anschließend wurde die Probe sofort in die Probenhalterung eingesetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Oberfläche immer mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung erfolgte durch Auftropfen der Probenlösung auf Glimmersubstrat, anschließendem Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Entfernen des Wassers im Hochvakuum.

7.4.2 Probenvorbereitung Zirkulardichroismus, UV-vis- und PL-Spektroskopie, dynamische Lichtstreuung

Zum Einstellen der unterschiedlichen pH-Werte und Ionenstärken in Flüssigkeiten wurden die Proben im Verhältnis 1:1 mit den jeweiligen Lösungen verschiedener pH-Werte oder Salzgehalte verdünnt. Der pH-Wert wurde mittels verdünnter Natronlauge ($0,100 \text{ N}$; $0,050 \text{ N}$; $0,025 \text{ N}$; $0,010 \text{ N}$; $0,005 \text{ N}$) oder verdünnter Salzsäure ($0,10 \text{ N}$; $0,05 \text{ N}$) eingestellt. Als Salz wurde Guanidinhydrochlorid verwendet.

7.4.3 Probenvorbereitung ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Das Entfernen des Lösungsmittels wurde mittels Gefriertrocknung erreicht. Für die Messungen bei verschiedenen pH-Werten wurde die zuvor untersuchte, unlösliche Probe in jeweils einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von a) 2, b) 10 und c) 14 suspensiert und für einen Tag gerührt. Für die weitere Probenvorbereitung wurde der Feststoff abfiltriert und restliches Wasser durch Lyophilisieren entfernt.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ E. E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber, S. Fraden, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1125 – 1133.
- ² http://en.wikipedia.org/wiki/Tobacco_mosaic_virus
- ³ M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18 – 30.
- ⁴ P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 473 – 490.
- ⁵ C. Holm, M. Rehahn, W. Oppermann, M. Ballauff, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *166*, 1 – 28.
- ⁶ M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Synthesis* **2002**, *9*, 1293 – 1309.
- ⁷ G. t. Brinke, O. Ikkala, *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5(7)*, 213 – 217.
- ⁸ H. Kukula, *Dissertation*, Univeristät Potsdam, **2001**.
- ⁹ N. Sakai, J. Mareda, S. Matile, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38(2)*, 79 – 87.
- ¹⁰ F. Wang, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15786 – 15792.
- ¹¹ H. Schnablegger, M. Antonietti, C. Göltner, G. Hartmann, H. Cölfen, P. Samori, J. P. Rabe, H. Häger, W. Heitz, *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, *212*, 24 – 32.
- ¹² A. F. Thünemann, D. Ruppelt, *Langmuir* **2000**, *16*, 3221 – 3226.
- ¹³ Y.-Q. Huang, Q.-L. Fan, X.-M. Lu, C. Fang, S.-J. Liu, L.-H. Yu-Wen, L.-H. Wang, W. Huang, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5778 – 5794.
- ¹⁴ K. E. Achyuthan, T. S. Bergstedt, L. Chen, R. M. Jones, S. Kumaraswamy, S. A. Kushon, K. D. Ley, L. Lu, D. McBranch, H. Mukundan, F. Rininsland, X. Shi, W. Xia, D. G. Whitten, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2648 – 2656.
- ¹⁵ B. Liu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1188 – 1196.
- ¹⁶ S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339 – 1386.
- ¹⁷ R. Yang, H. Wu, Y. Cao, G. Bazan, *J. Am. Chem Soc.* **2006**, *128*, 14422 – 14423.
- ¹⁸ R. N. Brookins, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524 – 3526.
- ¹⁹ A.-D. Schlüter, In *Handbook of Conducting Polymers*; T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds.; Marcel Dekker, New York, **1998**, 209 – 224.
- ²⁰ J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26(10)*, 761 – 778.
- ²¹ A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1 – 82.
- ²² F. R. Denton III, P. M. Lahti, In *Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods and Applications*; D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser, Eds.; Marcel Dekker, New York, **1998**, 61 – 102.
- ²³ U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605 – 1644.

-
- 24 R. J. Giesa, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1996**, *C36*, 631 – 670.
- 25 Y. Miura, H. Oka, M. Morita, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2041 – 2046.
- 26 R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669 – 676.
- 27 A. D. Child, J. Reynolds, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1975 – 1977.
- 28 S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, J. Baur, M. F. Rubner, D. Boils, *Macromolecules* **1998**, *31*, 964 – 974.
- 29 T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7411 – 7412.
- 30 I. U. Rau, M. Rehahn, *Polymer* **1993**, *34(13)*, 2889 – 2893.
- 31 G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6962 – 6965.
- 32 M. Wittemann, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1998**, 623 – 624.
- 33 H. Shen, F. Huang, L. Hou, H. Wu, W. Cao, W. Yang, Y. Cao *Synth. Met.* **2005**, *152*, 257 – 260.
- 34 L. Edman, B. Liu, M. Vehse, J. Swensen, G. C. Bazan, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 044502.
- 35 S. A. Rice, In *Polyelectrolyte Solutions, A Theoretical Introduction*; Academic Press, New York, **1961**.
- 36 M. Mandel, In *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; I. J. Kroschwitz, Eds.; Wiley, New York, **1990**, S. 788.
- 37 R. W. Armstrong, U. P. Strauss, In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10; H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikles, Eds.; Wiley, New York, **1985**, 781.
- 38 H. Matsuoka, Y. Ogura, H. Yamaoka, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6125 – 6132.
- 39 S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51 – 133.
- 40 W. I. Lee, J. M. Schurr, *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 873 – 888.
- 41 S. C. Lin, W. I. Lee, J. M. Schurr, *Biopolymers* **1978**, *17*, 1041 – 1064.
- 42 M. Drifford, J. P. Dalbiez, *Biopolymers* **1985**, *24*, 1501 – 1514.
- 43 A. Kraft, A. C. Grimdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416 – 443.
- 44 B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4975 – 4982.
- 45 P. Balanda, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3970 – 3978.
- 46 A. Moliton, R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1397 – 1412.
- 47 M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810 – 5817.
- 48 B. Tanto, S. Guha, C. M. Martin, U. Scherf, M. J. Winokur, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9438 – 9448.
- 49 L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, J.-Z. Sun, *Polymer* **2006**, *47*, 1397 – 1404.

-
- 50 J.-F. Wang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, X.-D. Liu, Y.-G. Ma, P. Lu, H.-X. Zhang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3451 – 3458.
- 51 Y. Sheng, J. Leszczynski, T.-Q. Nguyen, A. Bamgbelu, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 827 – 832.
- 52 A. Kröger, J. Belack, A. Larsen, G. Fytas, G. Wegner, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7098 – 706.
- 53 A. Kröger, V. Deimede, J. Belack, I. Lieberwirth, G. Fytas, G. Wegner, *Macromolecules* **2007**, *40*, 105 – 115.
- 54 M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6359 – 6366.
- 55 R. Rulkens, G. Wegner, V. Enkelmann, M. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 707 – 714.
- 56 A. Kröger, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- 57 R. Rulkens, G. Wegner, T. Thurn-Albrecht, *Langmuir* **1999**, *15*, 4022 – 4025.
- 58 M. Bockstaller, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2000**.
- 59 M. R. Pinto, B. M. Kristal, K. S. Schanze, *Langmuir* **2003**, *19*, 6523 – 6533.
- 60 B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Chem. Commun.* **2000**, *7*, 551 – 552.
- 61 J. Frahn, *Dissertation*, FU Berlin, **1999**.
- 62 B. Liu, S. Gaylord, S. Wang, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6705 – 6714.
- 63 J. Rühle, M. Ballauff, M. Biesalski, P. Dziezok, F. Gröhn, D. Johannsmann, N. Houbenov, N. Hugenberg, R. Konradi, S. Minko, M. Motornov, R. R. Netz, M. Schmidt, C. Seidel, M. Stamm, T. Stephan, D. Usov, H. Zhang, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 79 – 150.
- 64 S. Minko, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Reviews* **2006**, *46*, 397 – 420.
- 65 J. R. Boyce, F. C. Sun, S. Sheiko, In *Responsive Polymer Materials: Design and Applications*, S. Minko, Ed., Blackwell-Publishing Professional, Ames, **2006**, 1 – 21.
- 66 M. Ballauff, O. Borisov, *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* **2006**, *11*, 316 – 323.
- 67 M. Saariaho, O. Ikkala, I. Szleifer, I. Erukhimovich, G. t. Brinke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107(8)*, 3267 – 3276.
- 68 R. Venkatesh, L. Yajjou, C. E. Koning, B. Klumperman, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2161 – 2168.
- 69 H. G. Börner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375 – 4383.
- 70 H. G. Börner, D. Duran, K. Matyjaszewski, M. d. Silva, S. Sheiko, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3387 – 3394.

-
- 71 L.-M. Sun, X.-H. Fan, X.-F. Chen, X.-F. Liu, Q.-F. Zhou, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2543 – 2555.
- 72 P. J. Costanzo, K. K. Stokes, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6804 – 6810.
- 73 S. S. Balamurugan, G. B. Bantchev, Y. Yang, R. L. McCarley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4872 – 4876.
- 74 J. Ruokolainen, R. Makinen, M. Torkkeli, T. Makela, R. Serimaa, G. t. Brinke, O. Ikkala, *Science* **1998**, *280*, 557 – 560.
- 75 O. Ikkala, J. Ruokolainen, M. Torkkeli, J. Tanner, R. Serimaa, G. t. Brinke, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *147*, 241 – 248.
- 76 J. Ruokolainen, J. Tanner, G. t. Brinke, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7779 – 7784.
- 77 M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6007 – 6011.
- 78 N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, S. Pispas, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 979 – 1013.
- 79 D. G. Colak, I. Cianga, Y. Yagci, A. Cirpan, F. E. Karasz, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5301 – 5310.
- 80 J. Bouchard, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4624 – 4630.
- 81 T. Stephan, S. Muth, M. Schmidt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9857 – 9860.
- 82 K. Breitenkamp, J. Simeone, E. Jin, T. Emrick, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9249 – 9252.
- 83 D. Mecerreyes, B. Atthoff, K. A. Boduch, M. Trollsas, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5175 – 5182.
- 84 K. Nomura, S. Takahashi, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4712 – 4723.
- 85 M. Arnold, W. Frank, G. Reinhold, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 285 – 292.
- 86 J.-F. Lahitte, F. Peruch, F. Isel, P. Lutz, H. Benoit, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 253 – 263.
- 87 T. Shiono, S. M. Azad, T. Ikeda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5723 – 5727.
- 88 H. Shinoda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243 – 6248.
- 89 S. G. Roos, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331 – 8335.
- 90 K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 290 – 293.
- 91 I. Cianga, Y. Hepuzer, Y. Yagci, *Polymer* **2002**, *43*, 2141 – 2149.
- 92 I. Cianga, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 387 – 399.
- 93 A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860 – 880.

-
- ⁹⁴ X. Xiao, Y. Wu, M. Sun, J. Zhou, Z. Bo, L. Li, C. Chan, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2007**, *46*, 574 – 584.
- ⁹⁵ J. Pietrasik, B. S. Sumerlin, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 30 – 36.
- ⁹⁶ H.-i. Lee, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3914 – 3920.
- ⁹⁷ K. Lienkamp, L. Noé, M.-H. Breniaux, I. Lieberwirth, F. Gröhn, G. Wegner, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2486 – 2502.
- ⁹⁸ P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2894 – 2897.
- ⁹⁹ R. B. Breitenkamp, Z. Ou, K. Breitenkamp, M. Muthukumar, T. Emrick, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7617 – 7624.
- ¹⁰⁰ K. Lienkamp, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2007**.
- ¹⁰¹ H. Bysell, M. Malmsten, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5476 – 5484.
- ¹⁰² W. Zhao, B. Zheng, D. T. Haynie, *Langmuir* **2006**, *22*, 6668 – 6675.
- ¹⁰³ R. Moriyama, S. W. Choi, N. Shimada, A. Kano, A. Maruyama, *Reactive & Functional Polymers* **2007**, *67*, 1381 – 1387.
- ¹⁰⁴ A. Harada, S. Cammas, K. Kataoka, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6183 – 6188.
- ¹⁰⁵ M. Zhang, A. H. E. Müller, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461 – 3481.
- ¹⁰⁶ G. Njikang, M. Gauthien, J. Li, *Polymer* **2008**, *49*, 1276 – 1284.
- ¹⁰⁷ A. Kikuchi, T. Nose, *Macromolecules* **1997**, *30*, 896 – 902.
- ¹⁰⁸ A. Kikuchi, T. Nose, *Polymer* **1996**, *37*, 5889 – 5890.
- ¹⁰⁹ A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860 – 880.
- ¹¹⁰ N. Voyer, J. Lamothe, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9241 – 9284.
- ¹¹¹ N. Voyer, M. Robitaille, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6599 – 6600.
- ¹¹² U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*(7), 477 – 487.
- ¹¹³ E. W. J. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, *14*(5), 374 – 378.
- ¹¹⁴ A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676 – 1702.
- ¹¹⁵ K. Higuchi, T. Kawasaki, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 843 – 868.
- ¹¹⁶ H.-J. Knölker, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *1*, 309 – 331.
- ¹¹⁷ K. S. Takaki, M. A. Bruce, G. S. Poindexter, B. T. Watson, J. P. Yevich, BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY Princeton, EP 0 771 791, **31.10.1995**.
- ¹¹⁸ K. S. Takaki, M. A. Bruce, G. S. Poindexter, B. T. Watson, J. P. Yevich, BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY Princeton, US 5,677,328, **31.10.1995**.
- ¹¹⁹ A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019.

- 120 H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303 – 4427.
- 121 E. Brunner, C. Jutz, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E6a/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**, S. 922 – 995.
- 122 J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831 – 4837.
- 123 F. Dierschke, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Synthesis – Stuttgart* **2003**, 2470 – 2472.
- 124 F. Dierschke, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2005**.
- 125 J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680 – 4682.
- 126 J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413 – 8417.
- 127 A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59 – 69.
- 128 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 – 2483.
- 129 J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16(1)*, 96 – 100.
- 130 F. Dierschke, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205(9)*, 1147 – 1154.
- 131 A. Iraqi, I. Wataru, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 442 – 448.
- 132 H. Glaser, In *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. 11/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**, S. 80.
- 133 R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek Jr. *Tetrahedron* **1995**, *51(2)*, 485 – 498.
- 134 R. Huisgen, In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa, Ed., Wiley & Sons, Inc., New York, **1984**, 1 – 176.
- 135 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004 – 2021.
- 136 H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128 – 1137.
- 137 W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 15 – 54.
- 138 T. W. Greene, P. G. M. Wuts, In *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**, S. 655 – 657.
- 139 T. Okamoto, Z. Bao, *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308 – 10309.
- 140 H. G. O. Becker, In *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 141 P. Balczewski, A. Szadowiak, A. Bodzioch, T. Bilas, W. M. Wiczorek, S. Szyrej, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 997 – 1009.
- 142 L. Brandsma, In *Preparativ Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, S. 25 – 25, S. 122.
- 143 H. G. Börner, D. Eckhardt, *Polym. Preprints* **2005**, *46*, 744 – 745.
- 144 D. Eckhardt, M. Groenewolt, E. Krause, H. G. Börner, *Chem. Comm.* **2005**, 2814 – 2816.

- 145 T. W. Greene, P. G. M. Wuts, In *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**, S. 23 - 27.
- 146 A. W. Snow, E. E. Foos, *Synthesis* **2003**, 4 509 – 512.
- 147 F. Tran-Van, T. Henri, C. Chevrot, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2927 – 2936.
- 148 P. Marrec, C. Dano, N. Gueguen-Simonet, J. Simonet, *Synth. Met.* **1997**, 89, 171 – 179.
- 149 G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, 35, 2122 – 2128.
- 150 T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508 – 7510.
- 151 S. A. Haque, T. Park, C. Xu, S. Koops, N. Schulte, R. J. Potter, A. B. Holmes, J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14(5), 435 – 440.
- 152 H. R. Kricheldorf, In *α -Aminoacid-N-Carboxy-Anhydrides and Related Heterocycles*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1942**.
- 153 W. C. Chan, P. D. White, In *Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis. A Practical Approach*, B. D. Hames, Ed., Oxford University Press, New York, **2000**.
- 154 T. J. Deming, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 299 – 311.
- 155 T. J. Deming, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3011 – 3018.
- 156 M. Mondeshki, G. Mihov, R. Graf, H. W. Spiess, K. Müllen, P. Papadopoulos, A. Gitsas, G. Floudas, *Macromolecules* **2006**, 39, 9605 – 9613.
- 157 J. Applequist, P. Doty, In *Polyamino acids, Polypeptides and Proteins*, M. A. Stahmann, Eds.; Univ. Wisconsin Press, Madison, Wis., **1962**, S. 161 – 175.
- 158 T. W. Greene, P. G. M. Wuts, In *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**, S. 531 – 537.
- 159 Y. Okada, *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 1 – 43.
- 160 F. Wessely, *Z. Physiol. Chem.* **1925**, 146, 72 – 90.
- 161 S. G. Waley, J. Watson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1949**, 199, 499 – 517.
- 162 E. R. Blot, R. H. Karlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 941 – 946.
- 163 M. Idelson, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2387 – 2393.
- 164 J. R. Hernández, H.-A. Klok, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1167 – 1187.
- 165 J. R. Hernández, H.-A. Klok, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 249 – 258.
- 166 D. S. Poché, M. J. Bowles, *J. Org. Chem.* **1999**, 29, 843 – 854.
- 167 H. Leuchs, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 857 – 861.
- 168 F. Fuchs, *Chem. Ber.* **1922**, 55, 2943.
- 169 A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3213 – 3217.
- 170 G. D. Fasman, M. Idelson, E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 709 – 712.
- 171 A. Lübbert, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2004**.

- 172 F. Albericio, L. A. Carpino, *Methods in Enzymol.* **1997**, *287*, 104 – 126.
- 173 T. Wieland, W. Schäfer, E. Bockelmann, *Annalen der Chemie – Justus Liebig* **1951**, *573(2)*,
99 – 105.
- 174 L. A. Paquette, In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, John Wiley & Sons,
Chichester, **1995**, S. 304 – 306.
- 175 L. A. Paquette, In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4, John Wiley & Sons,
Chichester, **1995**, S. 2752 – 2755.
- 176 Y. Basel, A. Hassner, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2529 – 2533.
- 177 J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359 –
1469.
- 178 A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl.,
Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- 179 V. Wittmann, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 1122 – 1127.
- 180 A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533 – 1556.
- 181 Y. Fu, Z. Bo, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1704 – 1710.
- 182 F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2047 – 2056.
- 183 O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*,
685 – 692.
- 184 S. T. Handy, H. Bregman, J. Lewis, X. Zhang, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 427
– 430.
- 185 M. Forster, K. O. Annan, U. Scherf, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3159 – 3162.
- 186 M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686 – 7691.
- 187 R. M. Kandre, F. Kutzner, H. Schlaad, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*,
1610 – 1618.
- 188 J. M. G. Cowie, In *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Wiesbaden,
1997, S 220 – 227.
- 189 www.chemikalienlexikon.de
- 190 Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524 – 560.
- 191 B. Felber, *Dissertation*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **2003**.
- 192 R. E. Bauer, C. G. Clark, K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275 – 1282.
- 193 H. Gerhardt, M. Mutter, *Polym. Bull.* **1987**, *18*, 487 - 493.
- 194 W. Agut, D. Taton, S. Lecommandoux, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5653 – 5661.
- 195 B. Parrish, R. Breitenkamp, T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 404 – 7410.
- 196 D. Ben-Ishai, A. Berger, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1564 – 1570.
- 197 S. H. Chen, H. L. Chou, A. C. Su, S. A. Chen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6833 – 6838.

-
- 198 J. T. Yang, S. Kubota, In *Microdomains in Polymer Solutions*, New York, **1985**, S. 311 –
331.
- 199 N. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry* **1969**, *8(10)*, 4108 – 4116.
- 200 C. Toniolo, A. Polese, *J. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2744 – 2745.
- 201 M. Belletête, J. Bouchard, M. Leclerc, G. Durocher, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 880 – 887.
- 202 S. Tirapattur, M. Belletête, N. Drolet, M. Leclerc, G. Durocher, *Chem. Phys. Letters*
2003, *370*, 799 – 804.
- 203 R. Stern, M. Ballauff, G. Lieser, G. Wegner, *Polymer* **1991**, *32*, 2096 – 2105.
- 204 A. Katchalsky, N. Shavit, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*, 69 – 84.
- 205 M. Horisberger, F.-F. Clerc, *Histochem.* **1988**, *90*, 165 – 175.
- 206 Y. Gao, C.-C. Wang, L. Wang, H.-L. Wang, *Langmuir* **2007**, *23*, 7760 – 7767.
- 207 T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, B. Liu, J. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **2000**, *104*, 237 – 255.
- 208 J. P. Wilcoxon, J. M. Schurr, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3354 – 3364.
- 209 N. Nemoto, H. Matsuda, Y. Tsunashima, M. Kuata, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1731 –
1735.
- 210 S.-C. Lin, W. I. Lee, J. M. Schurr, *Biopolymers* **1978**, *17*, 1041 – 1064
- 211 B. J. Berne, R. Pecora, In *Dynamic Light Scattering*, Wiley Interscience, New York, **1976**.
- 212 P. Tivant, P. Turq, M. Drifford, H. Magdelenat, R. Menez, *Biopolymers* **1983**, *22*, 643 –
62.
- 213 P. Kratochvil, In *Classical Light Scattering From Polymer Solutions*, 5. Aufl., Elsevier,
Amsterdam, **1987**.
- 214 S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti, *Polymer* **1990**, *31*, 781 – 792.
- 215 A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4177 – 4189.
- 216 W. Kunz, J. Henle, B. W. Ninham, F. Hofmeister's historical papers, *Curr. Opinion*
Colloid & Interface Sci. **2004**, *9*, 19 – 37.
- 217 H. Binder, O. Zschörnig, *Chem. Phys. of Lipids* **2002**, *115*, 39 – 61.
- 218 P. H. Von Hippel, T. Schleich, In *Structure and Stability of Macromolecules in Solution*, Vol.
II, S. N. Timasheff, G. D. Fasman, Eds.; Marcel Dekker, New York, **1969**, 517 – 574.
- 219 S. Shimizu, W. M. McLaren, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 234905.
- 220 N. Volk, D. Vollmer, M. Schmid, W. Oppermann, K. Huber, *Adv. Polym. Sci.* **2004**,
166, 29 – 65.
- 221 S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *129*, 51 – 133.
- 222 L. Zhang, A. Eisenberg, *Poly. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 677 – 699.
- 223 H.-D. Dörfler, In *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim,
1994.

- 224 Y. Roiter, W. Jaeger, S. Minko, *Polymer* **2006**, *47*, 2493 – 2498.
- 225 I. Ando, T. Kameda, N. Asakawa, S. Kuroki, H. Kurosu, *J. Mol. Struct.* **1998**, *441*, 213
– 230.
- 226 H. R. Kricheldorf, D. Müller, *Macromolecules* **1983**, *16*, 615 – 623
- 227 A. Shoji, T. Ozaki, H. Saitô, R. Tabeta, I. Ando, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1472 – 1479.
- 228 H. Saitô, T. Ohki, M. Kodama, C. Nagata, *Biopolymers* **1978**, *17*, 2587 – 2599.
- 229 S. J. Prestrelski, N. Tedschi, T. Arakawa, J. F. Carpenter, *J. Biophys.* **1993**, *65*, 661 – 671.
- 230 W. F. Wolkers, M. G. van Kilsdonk, F. A. Hoekstra, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1425*,
127 – 136.
- 231 P. Samori, M. Surin, V. Palermo, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**,
8, 3927 – 3938.
- 232 U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Kloppenburg, D. Jones, K. D. Shimizu, J. B.
Claridge, H.-C. zur Loye, G. Lieser, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1416 – 1424.
- 233 B. Tanto, S. Guha, C. M. Martin, U. Scherf, M. J. Winokur, *Macromolecules*, **2004**, *37*,
9438 – 9448.
- 234 C. Chi, G. Lieser, V. Enkelmann, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1597 –
1609.
- 235 P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 473 – 490.
- 236 M. Surin, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Adv. Funct.*
Mater. **2005**, *15*, 1426 – 1434.
- 237 A. C. Grimsdale, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. Mackenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C.
Silva, H. Friend K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 729 – 733.
- 238 M. Surin, E. Hennebicq, C. Ego, D. Marsitzky, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J.-L.
Brédas, R. Lazzaroni, Ph. Leclère, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 994 – 1001.
- 239 R. Yang, A. Garcia, D. Korystov, A. Mkhailovsky, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *J. Am.*
Chem. Soc. **2006**, *128*, 6532 – 16539.
- 240 H. Gliemann, Y. Mei, M. Ballauff, T. Schimmel, *Langmuir* **2006**, *22*, 7254 – 259.
- 241 K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**,
139, 199 – 211.
- 242 P. Leclère, E. Hennbicq, A. Calderone, P. Brocorens, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. L.
Brédas, R. Lazzaroni, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 55 – 81.
- 243 T. Sakurai, S. Oka, A. Kubo, K. Nishiyama, I. Taniguchi, *J. Peptide Sci.* **2006**, *12*, 396 –
402.
- 244 M. Müller, W. Ouyang, B. Kessler, *Intern. J. Polym. Anal. Charact.* **2007**, *12*, 35 – 45.

-
- ²⁴⁵ M. Müller, T. Reihls, B. Kessler, H.-J. Adler, K. Lunkwitz, *Macromol. Symp.* **2004**, *211*, 217 – 233.
- ²⁴⁶ G. Olanya, J. Iruthayaraj, E. Poptoshev, R. Makuska, A. Vareikis, P. M. Claesson, *Langmuir* **2008**, web release 19. April 2008.
- ²⁴⁷ K. Wagner, D. Harries, S. May, V. Kahl, J. O. Rädler, A. Ben-Shaul, *Langmuir* **2000**, *16*, 303 – 306.
- ²⁴⁸ J. F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 514 – 518.
- ²⁴⁹ D. S. Poché, M. J. Moore, J. L. Bowles, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 843 – 854.