

# Systematische Untersuchungen zum Helix- Knäuel-Übergang in *meta*-Phenylene- ethinylene Polymeren

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

des Fachbereichs  
Biologie, Chemie und Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
**Christian Kaiser**  
aus Erfurt, Deutschland

im Dezember 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2003 bis Dezember 2006 am Institut für Chemie/ Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stefan Hecht durchgeführt.

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Rainer Haag
  2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Stefan Hecht
- Tag der Disputation 20.04.2007

## Danksagung

Ich möchte meinen herzlichen Dank an all diejenigen richten, die mich im Laufe der letzten Jahre unterstützt und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuvorderst danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Stefan Hecht, für die spannende Themenvorgabe, die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen, sowohl in Berlin als auch in Mülheim, sowie die gute fachliche Betreuung. Die zahlreichen Gespräche und Motivationsmails ermöglichten stets ein produktives Arbeitsklima, trotz der späteren räumlichen Distanz. Für das in dieser besonderen Situation entgegengebrachte Vertrauen möchte ich besonders danken.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Reißig danken, der es mir nach dem Weggang des AK Hecht durch seine Zustimmung ermöglichte, meine Forschung weiterhin an der FU Berlin durchführen zu können. In diesem Zusammenhang gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Rainer Haag, der mich sehr herzlich und offen in seine Gruppe aufnahm. Seiner Unterstützung und seinem Vertrauen sind eine Vielzahl für meine Arbeit entscheidender Ergebnisse zu verdanken. Durch seine Großzügigkeit konnte ich meinen Laborplatz behalten und das gesamte Equipment der Arbeitsgruppe nutzen. Diesbezüglich möchte ich meinen Dank auch an Dr. Christian Hackenberger aussprechen, der mir in seinem Labor einen Arbeitsplatz zur Verfügung stellte. Darüber hinaus konnte ich an sämtlichen Seminaren und Veranstaltungen des Arbeitskreises teilnehmen und nicht zuletzt meine Ergebnisse präsentieren. Im Rahmen dessen möchte ich ebenfalls den Mitgliedern des AK Haag für ihr entgegengebrachtes Interesse und ihre Offenheit danken.

Weiterhin danke ich meinen langjährigen Laborkollegen des AK Hecht, Marco Balbo Block, Sebastian Hartwig, Anzar ul haq Khan, Robert Meudtner, Maike Peters und Ragnar Stoll, für die kooperative Zusammenarbeit und die fortwährend herzliche Atmosphäre untereinander. Sie haben mir durch ihre Hilfsbereitschaft auch die Zeit der Messungen in Mülheim erleichtert.

Mein weiterer Dank gilt all den Mitarbeitern der FU Berlin für die stets freundlich und zuverlässig vollbrachten Serviceleistungen. Mit großer Geduld haben Sie all meine Fragen zu beantworten gewusst und motiviert ihren Teil zum Fortschreiten dieser Arbeit beigetragen. Hervorheben möchte ich vor allem Dr. Schäfer, Herr Kolrep und Frau Vasak, die sich für Fragen meinerseits viel Zeit nahmen und mir auch bei speziellen Wünschen weitergeholfen haben. Ein herzliches Dankeschön geht an Dr. Nikolai Severi, er hat die AFM-Messungen für

mich durchgeführt. Danken möchte ich auch Jutta Hass, sie hat sich immer Zeit genommen und zahlreiche administrative Aufgaben für mich erledigt.

Ebenso danke ich den Serviceabteilungen des MPI für Kohleforschung in Mülheim für ihre Mitarbeit sowie insbesondere Herrn Hausschild für die verlässlichen GPC-Messungen.

Weiterhin danke ich dem Sfb 448 und dem GK 788 für die finanzielle Unterstützung.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie und meine Freunden, die vergangenen Jahre immer hinter mir gestanden haben und mir in manch schwieriger Situation Mut zusprachen.

Ein ganz besonders großer Dank gilt meiner Freundin Julia Feurich. Sie war immer für mich da und hat mir den Rücken freigehalten, während sie gleichzeitig an ihrer eigenen Abschlussarbeit gearbeitet hat.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1 Einleitung</b>	1
1.1 Helikale Strukturen in der Natur	1
1.2 Künstliche Helices	2
1.3 Eigenschaften von <i>meta</i> -Phenyleneithylen-Foldameren	5
1.3.1 Chiralitätstransfer in helikalen <i>mPE</i> 's	7
1.3.2 <i>meta</i> -Phenyleneithylene mit modifizierter Architektur	9
1.4 Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion	11
1.5 Synthesestrategien zur Darstellung von <i>PmPE</i> 's	13
1.6 Zielsetzung/ Fragestellung	15
1.7 Literatur	17
<b>2 Solvophobe Effekte an chiralen Poly(<i>meta</i>-phenyleneithylen)en (<i>PmPE</i>'s)</b>	19
2.1 Monomer- und Polymersynthese	19
2.1.1 Synthese enantiomerenreiner Alkohole	19
2.1.2 Synthese aromatischer Systeme mit AB'-Funktionalisierung	24
2.1.3 Synthese der Ester-Monomere und Polymerisation	26
2.2 Polymercharakterisierung	30
2.2.1 Optische Charakterisierung	30
2.2.1.1 Absorptionsmessungen	30
2.2.1.2 CD-spektroskopische Messungen	32
2.2.1.3 Fluoreszenz-spektroskopische Messungen	33
2.2.2 Spektroskopische Untersuchungen zum Helix-Knäuel-Übergang	34
2.2.2.1 Denaturierungsexperimente im Protonenspektrum	34
2.2.2.2 Denaturierungsexperimente im Absorptionsspektrum	35
2.2.2.3 Denaturierungsexperimente im CD-Spektrum	36
2.2.2.4 Denaturierungsexperimente im Fluoreszenzspektrum	37
2.2.2.5 Titrationsvergleich der Polymere P1 und P2	38
2.2.3 Temperaturabhängigkeit des Cotton-Effektes	42
2.2.3.1 Temperaturverhalten von Polymer P1	42
2.2.3.2 Temperaturverhalten von Polymer P2	43
2.2.4 Zeitabhängigkeit des Cotton-Effektes	44
2.3 Experimenteller Teil	45

2.4	Literatur	61
<b>3</b>	<b>Stabilisierung der helikalen Konformation in PmPE`s durch intramolekulare Wasserstoffbrücken</b>	<b>62</b>
3.1	Monomer- und Polymersynthese	66
3.1.1	Seitenkettensynthese	66
3.1.2	Monomersynthese	68
3.1.3	Polymerisation	68
3.2	Polymercharakterisierung	72
3.2.1	Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes	72
3.2.2	Stabilität der helikalen Konformation	73
3.2.2.1	Einfluss der Temperatur auf die Helixstabilität	73
3.2.2.2	Einfluss der Kettenlänge auf die Helixstabilität	75
3.2.2.3	Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Helixstabilität	79
3.2.3	Spektroskopische Untersuchungen zum Helix-Knäuel-Übergang	82
3.2.3.1	Einfluss von Trifluorethanol auf die H-Brücken-Stabilität	82
3.2.3.2	Denaturierungsexperimente im Protonenspektrum	83
3.2.3.3	Denaturierungsexperimente im Absorptionsspektrum	85
3.2.3.4	Denaturierungsexperimente im CD-Spektrum	86
3.2.3.5	Denaturierungsexperimente im Fluoreszenz-Spektrum	87
3.2.3.6	Quantitative Analysen zum Helix-Knäuel-Übergang	88
3.3	Unterdrückung der Wasserstoff-Brückenbildung in Amidpolymeren	90
3.3.1	Synthese und Eigenschaften eines Methylamid-Polymers	90
3.3.1.1	Spektroskopische Charakterisierung	94
3.3.2	Einfluss sterischer Hinderung auf die Stabilität der helikalen Konformation	97
3.3.2.1	Absorptions- und Fluoreszenzmessungen	98
3.3.2.2	Denaturierung im Protonenspektrum	99
3.3.2.3	Helix-Knäuel-Übergang im Absorptions- und Emissionsspektrum	99
3.3.2.4	Titrationvergleich	100
3.4	Temperaturabhängigkeit der helikalen Konformation	102
3.4.1	Temperaturabhängige Absorptionsmessungen	102
3.4.2	Temperaturabhängigkeit des Cotton-Effektes	104
3.4.3	Temperaturabhängige CD-Messungen am Polymer P4	108

3.5	Experimenteller Teil	109
3.6	Literatur	123
<b>4</b>	<b>Statistische und Alternierende Amid/Ester-Copolymere</b>	<b>125</b>
4.1.	Monomersynthese	125
4.2.	Polymersynthese	127
4.3.	Polymercharakterisierung	130
4.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	130
4.3.2	Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Konformation	131
4.3.3	Titrationvergleich	133
4.4	Statistische und alternierende 1:1 Amid/Ester-Copolymere	135
4.4.1	Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Helixstabilität	136
4.4.2	Denaturierungsexperimente	138
4.4.3	Titrationvergleich der Polymere P7 und P11	139
4.5	Eigenschaften von Copolymeren mit hohem Amidanteil	140
4.5.1	Temperaturabhängigkeit des Cotton-Effektes	142
4.6	Experimenteller Teil	143
4.7	Literatur	161
<b>5</b>	<b>Eigenschaften von <i>PmPE</i>'s mit unpolaren Seitenketten</b>	<b>162</b>
5.1.	Monomer- und Polymersynthese	164
5.2	Polymercharakterisierung	168
5.2.1	Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes	168
5.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	169
5.2.3	Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Polymerkonformation	169
5.2.3.1	Absorptionsmessungen	170
5.2.3.2	CD-spektroskopische Untersuchungen	171
5.2.4	Spektroskopische Untersuchungen zum Helix-Knäuel-Übergang	172
5.2.4.1	Denaturierung im Protonenspektrum	173
5.2.4.2	Denaturierungsexperimente im Absorptionsspektrum	173
5.2.4.3	Denaturierungsexperimente im CD-Spektrum	175
5.2.4.4	Denaturierungsexperimente im Fluoreszenzspektrum	176
5.2.4.5	Quantitative Analysen zum Helix-Knäuel-Übergang	177
5.3.	Temperaturabhängige Messungen	180

5.3.1	Temperaturmessungen am Amidpolymer P12	180
5.3.2	Temperaturmessungen am Esterpolymer P13	184
5.4	Experimenteller Teil	185
5.5	Literatur	194
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	195
6.1	Summary	196
6.2	Ausblick	197
6.3	Experimenteller Teil	201
6.4	Literatur	213
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	214