Das Aggregationsverhalten von Polyamidoaminelektrolyten mit tetravalenten Gegenionen

Diplomarbeit
im Fachbereich Chemie
erstellt von
Birgit Faßbender
geb. 10.01.1983 in Mainz

Durchgeführt in Zusammenarbeit mit dem
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
und
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Mainz, den 23. März 2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Physikalische Chemie der Johannes-Gutenberg Universität Mainz in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung unter der Betreuung von Frau Dr. Franziska Gröhn im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerhard Wegner angefertigt. Dies geschah im Zeitraum von August 2006 bis März 2007.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Gerhard Wegner und Frau Dr. Franziska Gröhn für die Möglichkeit in diesem Arbeitskreis meine Diplomarbeit anzufertigen, sowie für die Betreuung, die Diskussionen und zahlreiche Ratschläge.

Weiterhin danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Wegner, die mich mit Rat und Tat unterstützten, Beate Müller und Christine Rosenauer für die Einweisung in die Lichstreuung, Katja Klein für die Lösung täglicher Probleme und kleiner Verwirrungen sowie Karen Lienkamp für die hilfreichen Informationen.

Ich bedanke mich bei Robert Graf, für die Festkörper NMR Messungen und der Unterstützung bei der Auswertung.

Des Weiteren möchte ich speziell meinen Eltern und Christian Mayer für die uneingeschränkte Unterstützung während des Chemiestudiums und besonders in stressigen Zeiten danken.

Mainz, den 23. März 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation 1

1.2 Aufgabenstellung 3

2 Theoretische Grundlagen **5**

2.1 Polyelektrolyte 5

2.1.1 Wechselwirkungen in Lösung 5

2.1.2 Polyelektrolyteffekt 6

2.1.3 Fremdsalz im System 9

2.1.4 Dendrimerstruktur 10

2.1.5 Kugeln mit weicher Oberfläche 12

2.2 Wechselwirkungen von Polyelektrolyten mit Gegenionen 14

2.2.1 Gegenionenkondensation 14

2.3 Aggregation 16

2.4 Messmethoden 17

2.4.1 Lichtstreuung 17

2.4.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Messungen 23

3 Experimenteller Teil **25**

3.1 Verwendete Materialien 25

3.2 Präparation der Proben und Messung 25

3.2.1 Lichtstreuung 25
3.2.2 UV-vis Spektroskopie 27
3.2.3 NMR-Messungen 27
3.2.4 Säure-Base-Titration 28

4 Ergebnisse und Diskussion 29
4.1 Systeme 29
4.2 Aggregation 31
4.2.1 Abhängigkeit vom pH-Wert 31
4.2.2 Variation des Gegenion-Dendrimer Verhältnisses 40
4.2.3 Konzentrationsabhängigkeit 47
4.2.4 Absorptionverhalten des Systems 50
4.3 Zusatz von niedermolekularem Salz 55
4.4 Variation von Gegenion und Dendrimer 60
4.4.1 Variation der Gegenionen 60
4.4.2 Variation der Dendrimer Generation 63
4.5 Dynamik des Systems 72
4.5.1 Zeitabhängigkeit 72
4.5.2 Protonierungsgrad bei der Aggregation 74

5 Zusammenfassung und Ausblick 77

Abkürzungsverzeichnis 80

Abbildungsverzeichnis 83

Tabellenverzeichnis 87

Literaturverzeichnis 89

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Vielfalt der Natur und der Naturphänomene bietet Naturwissenschaftlern immer wieder neue Forschungsfelder. Insbesondere fanden sie großes Interesse an den verschiedenen Wechselwirkungen. So beschrieb schon 400 v. Chr. Demokrit die Welt als ein System aus wechselwirkenden unteilbaren Teilchen. Bis in die Gegenwart wird dieses Modell weiter entwickelt. Heute werden die vier Grundkräfte der Physik als fundamental angesehen. Es sind die starke, die schwache und die elektromagnetische Wechselwirkung sowie die Gravitation.

In dieser Arbeit wird insbesondere auf die elektrostatische Wechselwirkung eingegangen. Sie gehört mit den kovalenten Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräften zu den wichtigsten, die zur Beschreibung des Aufbaus von Molekülen und deren Reaktionen nötig sind. Diese verschiedenen Wechselwirkungen nutzt die Natur zur Bildung von einem breiten Spektrum an Biopolymeren und Biopolyelektrolyten. Das prominente Beispiel ist die DNS [1]. Sie ist aufgebaut aus dem Zucker Desoxyribose und den Nukleobasen[2] und bildet durch Selbstorganisation die bekannte Doppelhelixstruktur.

Ein selbstorganisierendes System ist in der Lage, durch eigene Kraft seine Organisation zu erhalten bzw. zu reproduzieren. Die Aggregation nach von Foerster hingegen ist eine lockere energiearme Zusammenlagerung von Atomen, Molekülen und/oder Ionen [Foe1962]. Es gibt Systeme, in denen beide Prozesse gleichzeitig vorliegen. Dann treten sie in Konkurrenz zueinander. Beispielsweise können sich Proteine in einer Zelle sowohl falten d.h. selbstorganisieren als auch aggregieren. In beiden Fällen sind die Wechselwirkungen sehr komplex und die Aufschlüsselung

[1] Desoxyribonukleinsäure
[2] Adenin, Thymin, Guanin, Cytosin

der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen sind, insbesondere in molekularen Maßstäben, noch nicht vollständig verstanden. In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff Aggregation allgemein für die Zusammenlagerung von Molekülen genutzt, ohne dadurch die Art der Zusammenlagerung zu implizieren.

Der Forschung zugänglich sind hingegen weniger komplexe Modellsysteme. Beispielsweise lassen sich an Makromolekülen chemische und physikalische Untersuchungen durchführen. Diese bieten eine gute Grundlage für eine modellhafte Beschreibung der Systeme. Auf Grund der Größe und der strukturellen Vielfalt ähneln sie den Biomolekülen, ohne gleichzeitig deren Komplexität zu besitzen. Daher besitzen die Resultate aus den Modellversuchen auch Aussagekraft für komplexe natürliche Strukturen. Insbesondere Dendrimere eignen sich gut für die Beschreibung von Kugel- sowie Sternmolekülen.

Das in der vorliegenden Arbeit genutzte Dendrimer Polyamidoamin (PAMAM) ist eines der am besten untersuchten Dendrimersysteme. Es zeichnet sich durch geringe Toxizität und hohe chemische Stabilität aus. Der Polyelektrolyt bildet sich leicht durch Protonierung der Aminogruppen. Diese Eigenschaften sind Grundvoraussetzungen für medizinische Anwendungen z.B. für den Transport von Wirkstoffen in den und im Körper und bieten somit eine interessante Anwendungsmöglichkeit für das zu untersuchende System. Entstehende Aggregate erreichen Größenordnungen im Mikro- bzw. Millimeterbereich. Lässt sich ein System gezielt aggregieren bzw. auflösen, kann man zum Beispiel durch Variation der Umgebung bzw. Optimierung der aggregierenden Moleküle ein Aggregat oder einzelne Teilchen erhalten. Die beiden Formen unterscheiden sich in ihrem Transmissionsverhalten durch Membranen bei einem Größenunterschied von bis zu 200nm gravierend. Dies stellt die interessante Möglichkeiten in Aussicht, Systeme im Nanomaßstab mit makroskopischen Parametern z.B. dem pH-Wert schalten zu können. So kann größenabhängige Wirkstoffaufnahme im Körper in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. in Abhängigkeit vom Ort regional gesteuert werden.

1.2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit wird die ”elektrostatische Aggregation” eines Modellsystems untersucht. Dieses besteht zum einen aus dem Polyelektrolyten Polyamidoamin (PAMAM), einem Dendrimer, welches an den primären und tertiären Aminogruppen positiv geladen sein kann. Zum anderen wird es durch monomolekulare anionische Gegenionen vervollständigt. Sie sind vierfach negativ geladene, aromatische Farbstoffe mit unterschiedlichem Gerüst.
Es wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, in wieweit eine Aggregation des Systems zustande kommt, wenn man folgende Parameter variiert:

- pH-Wert
- Dendrimer-Gegenion-Verhältnis
- Dendrimerkonzentration
- Fremdsalzkonzentration
- Generation des Dendrimers
- Gegenion

Zur Detektion der Aggregate bzw. deren Charakterisierungen werden hauptsächlich dynamische Lichtstreuung (DLS) und Absorptionmessung im UV-vis Bereich genutzt. Des Weiteren wird zur Aufklärung der Ladungsverhältnisse Säure-Base Titration durchgeführt und Kernspinresonanz (NMR[3]) gemessen. Es wird erwartet, dass mit den zu bestimmenden Abhängigkeiten ein besseres Verständnis des Systems erreicht werden kann.

[3] engl. Nuclear Magnetic Resonance

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte (PEL) sind Polymere, deren Monomereinheiten ionisierbare Gruppen enthalten. Sie sind in der Lage in Wasser zu dissoziieren. Sie werden in starke und schwache Polyelektrolyte unterteilt. Starke Polyelektrolyte besitzen keine Abhängigkeit der Ladungen von pH-Wert und Konzentration. Ein Beispiel hierfür sind Polystyrolsulfonsäuren. Polyamine hingegen sind schwache Polyelektrolyte und formen nur in einem begrenzten pH-Bereich das Polyion-Gegenion-System [Dau1994].

Die Polyelektrolyte besitzen als Gegenionen niedermolekulare monovalente Ionen, die sich im System frei bewegen können. Das Verhalten von Polyelektrolyten wird stark durch die inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Ein Beispiel hierfür ist der Polyelektrolyteffekt, auf den in Kapitel 2.1.2 genauer eingegangen wird.

2.1.1 Wechselwirkungen in Lösung

Die vorherrschenden Wechselwirkungen lassen sich in kurz- und langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen unterteilen[1]. Die elektrostatischen Coulomb-Kräfte sind in ihrer Stärke und Reichweite von der Ionenstärke und der Ladungsdichte der Lösung abhängig [Hub2004]. Diese kann stark durch Zugabe von Fremdsalz oder Veränderung des pH-Wertes beeinflusst werden, vgl. auch Kapitel 2.1.3.

[1] Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen beziehen sich z.B. auf das ausgeschlossene Volumen. Dieses beschreibt die Tatsache, dass sich in einem Polymer ein Nachbarsegment nicht überall aufhalten kann. Ausgeschlossen ist das Volumen, in dem sich bereits ein anderes Segment befindet.

Bei hohen Polyelektrolyt-Konzentrationen kommt es auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkungen zu einer intermolekularen Abstoßung der Makromoleküle. Ist das System hingegen stark verdünnt, werden auch verstärkt intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen beobachtet. Sie führen zur Abstoßung der Kettensegmente untereinander und können eine Aufweitung des Polymerknäuels bis hin zur gestreckten Konformation bewirken.

Überträgt man dieses Phänomen auf die Dendrimerstruktur, folgt daraus, dass sich die Kettenenden so weit wie möglich voneinander entfernen. Dies hat besondere Auswirkung in den kleineren Generationen $0-4$[2]. Ihr Sterncharakter wird durch die Aufweitung der Hohlräume zwischen den Dendriten verstärkt. Diese Innenräume können in Abhängigkeit vom zum Aufbau genutzten Monomere hydrophob oder hydrophil sein.

2.1.2 Polyelektrolyteffekt

Der Polyelektrolyteffekt wurde bei Viskositätsmessungen entdeckt. Hierbei fiel auf, dass die reduzierte Viskosität von starken Polyelektrolytlösungen mit abnehmender Konzentration zunimmt. Dieses Verhalten ist entgegengesetzt zu dem von neutralen Polymeren. Schwache Polyelektrolyte zeigen eine Abhängigkeit der Viskosität vom pH-Wert auf Grund des unterschiedlichen Dissoziationsgrades α. Im ungeladenen Zustand verhalten sie sich wie normale Polymere und sind vollständig geladen wie starke Polyelektrolyte.

Heute werden unter dem Begriff ”Polyelektrolyteffekt” oft alle polyelektrolytspezifische Eigenschaften zusammengefasst. Eine dieser Eigenschaften tritt bei der Lichtstreuung auf. So beobachtet man bei hohen Polyelektrolytkonzentrationen zwei Diffusionsprozesse. Intermolekulare Wechselwirkungen führen hierbei zur Bildung von *Domänen*, die auf Grund ihrer Größe so langsam wie große Partikel diffundieren. Die Bildung der Domänen führt dazu, dass eine gleichmäßige Verteilung der Polyelektrolyte in Lösung nicht mehr gegeben ist. Die Auswirkung kann man in der dynamischen Lichtstreuung beobachten. Es tritt ein zweiter Prozess auf, korrespondierend zu der Domänen-Diffusion. Dieser Prozess, der ähnliche Charakteristika wie die Diffusion großer Partikel besitzt, kann leicht mit einem solchen verwechselt werden. Denn wie bei diesem erhält man bei der Auftragung des Diffusionskoeffizienten D_{app} gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 eine positive Steigung[3].

Der Polyelektrolyteffekt bzw. das Auftreten von einem zweiten Prozess in der dynamischen Lichtstreuung kann durch Verringerung der Dendrimer-Konzentration

[2] Von einer Generation wird gesprochen, wenn jedes Kettenende eines Dendrimers um eine Monomereinheit verlängert wird. Generation 0 (G0) stellt den Kern da.

[3] app. Abkürzung für apparent value: scheinbarer Wert

oder der Zugabe von monovalentem Fremdsalz, beispielsweise NaCl eliminiert werden, vgl. 2.1. Zusätzlich können Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Kräfte einen ausschlaggebenden Einfluss auf die Strukturbildung haben [Dau1994].

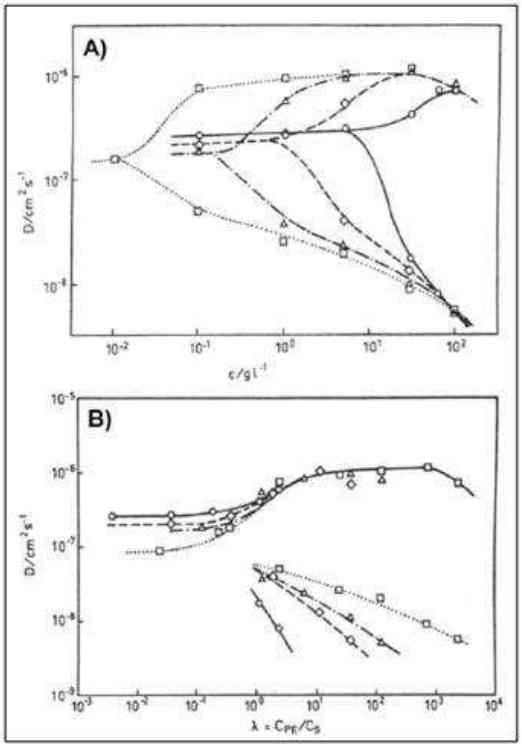


Abbildung 2.1: (A) Verhalten der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit zur Polyelektrolytkonzentration bei Variation des Fremdsalzgehaltes: (□) salzfreie Lösung, (△) $10^{-3} mol/l$, (◇) 10^{-2} mol/l, (○) 10^{-1} mol/l
(B) Darstellung der gleichen Diffusion, aufgetragen gegen $\lambda = c_{PEL}/c_S$, aus [För1990]

Konzentrationsabhängigkeit

Mittels des Polyelektrolyteffektes kann man drei Konzentrationbereiche für Polyelektrolyte in Lösung unterscheiden. Sie kennzeichnen sich durch unterschiedliches Diffusionsverhalten aus und sind in den stark verdünnten, den verdünnten und den halbverdünnten Bereich unterteilt. So findet man im stark verdünnte Bereich nur einen Diffusionsprozess wogegen in halbverdünnter Lösung zwei Prozesse anzutreffen sind. Dies ist sehr gut in Abbildung 2.1(A) zu erkennen. Der verdünnte Bereich stellt den Übergang zwischen den beiden Extrema da.

Bei der Betrachtung einzelner Polyelektrolyte, d.h. in **großer Verdünnung ($c_p \leq 10^{-3} g/l$)**, lässt sich deren Diffusionsverhalten auf das von neutralen Polymeren zurückführen. Es ist abhängig vom hydrodynamischen Radius R_H, der Temperatur T und der Viskosität η der Probe. Die Beziehung wird durch die folgende Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben.

$$D = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,R_H} \tag{2.1}$$

Ist die Konzentration $c_{PE} > 10^{-1} g/l$, d.h. wir befinden uns im **verdünnten Bereich** ist der Diffusionskoeffizient D von der Molekularmass M und der Konzentration c_{PE} unabhängig. Gleichzeitig tritt in solchen Lösungen neben dem zum Polyelektrolyten korrespondierenden Prozess ein weiterer auf. Dieser zeigt eine schnellere Dissoziation und wird deshalb als fast mode bezeichnet. Er wird auf gekoppelte Bewegung verzweigter Netzwerke zurückgeführt. Des Weiteren kommt es zur Bildung von übergeordneten Domänen, die durch einen slow mode in der DLS gekennzeichnet sind, was die Aggregatanalyse kompliziert macht. Deshalb versucht man unterhalb der kritischen Konzentration c_{krit} zu messen, damit die einzelnen Polyelektrolyte bestimmt werden können. Dieser Konzentrationbereich erstreckt sich am Beispiel für Poly(2-vinylpyridien) von $c = 10^{-3} g/l$ bis $c = 10^{-1} g/l$ [För1990]. In diesem Bereich ist der Diffusionskoeffizient jedoch konzentrationsabhängig.

In halbverdünnten Lösungen wurden langsame und schnelle Diffusionsprozesse von Schmidt et al. nachgewiesen [Sch1989]. Diese Tatsache verbindet die Ergebnisse von Grüner et al. [Grü1981], die nur den fast mode bei allen untersuchten Konzentrationen fanden, mit denen von Koene et al. [Koe1983], die den slow mode bei geringen und den fast mode bei hohen Konzentrationen maßen.

Wird demnach die Polyelektrolytkonzentration erhöht, kommt es nach Förster und Schmidt in **halbverdünnten Lösungen ($c_p \geq 10^3 g/l$)** zu kooperativen Zusammenschlüssen [För1990]. Hierbei entstehen permanente Pseudonetzwerke mit einer korrespondierenden Diffusion. Diese ist nicht mehr antiproportional zu dem hydrodynamischen Radius R_H wie bei einzelnen Teilchen, sondern antiproportional zur charakteristischen Korrelationslänge ξ=$2\pi/q_m$. Sie beschreibt die dynamische Vergrößerung des pseudo Netzwerkes im Vergleich zu den einzelnen Ketten. Die Proportionalität zur Polyelektrolytkonzentration ist stark von der An- bzw. Abwesenheit von Salz in der Lösung abhängig bzw. von der Abschirmung der Ladung des Polyelektrolyten. Nach Definition gilt für salzfreie Lösungen trotz der vorhandenen Gegenionen des Polyelektrolyten, dass die Abschirmung gleich null ist [Ber1976]:

$$\xi \propto c_p^{-\frac{1}{2}} \tag{2.2}$$

Mit einem Überschuss an Salz, welches die elektrostatischen Wechselwirkungen abschirmt, gleicht die Abhängigkeit der der neutralen Polymere:

$$\xi \propto c_p^{-\frac{3}{4}} \tag{2.3}$$

2.1.3 Fremdsalz im System

Durch die Zugabe von zusätzlichem monovalentem Fremdsalz kann der ”Polyelektrolyteffekt” verhindert werden. Durch die elektrostatische Abschirmung tritt nur ein Diffusionsprozess in der dynamischen Lichtstreuung auf.

Dabei muss die Konzentration des monovalenten Salzes so gewählt werden, dass $1 \leq \lambda^* \leq 5$ erfüllt ist. Ist diese Bedingung erfüllt, kann man von einem wechselwirkungsfreien System ausgehen.

Die notwendige Salzkonzentration lässt sich nach der folgenden Gleichung bestimmen [För1990]:

$$\lambda^* = \frac{c_p^m}{c_s^m} \tag{2.4}$$

c_p^m	Molare Konzentration der Ladungen im Polyelektrolyten
c_s^m	Molare Salzkonzentration

Hieraus ergeben sich zwei Möglichkeiten:

1. $\lambda^* < 1$
   c_s^m ist klein und c_p^m noch kleiner
2. $\lambda^* > 1$
   c_s^m klein und c_p^m groß

2.1.4 Dendrimerstruktur

Aus verschiedenen Quellen ist bekannt, dass PAMAM Dendrimere in Abhängigkeit von der Generation als Kugel (ab G6) oder flexibel ohne konkrete Form vorliegen (G0 – 4), wobei G5 als Grenzfall gilt [Mat1998][Lue2000]. Im Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)[4] [Mei2000] oder Transmissionen-Elektronen-Mikroskop (TEM)[5][Jac1998] ist es möglich, ab G4 einzelne Moleküle aufzunehmen.

Die mikroskopische Struktur der Dendrimere kann ebenfalls einen Einfluss auf die Art der Aggregation bzw. der Gegenionenkondensation haben. Aus diesem Grund wurden verschiedene Strukturen der Dendrimere an sich und der resultierende Einfluss auf die mögliche Aggregation untersucht.

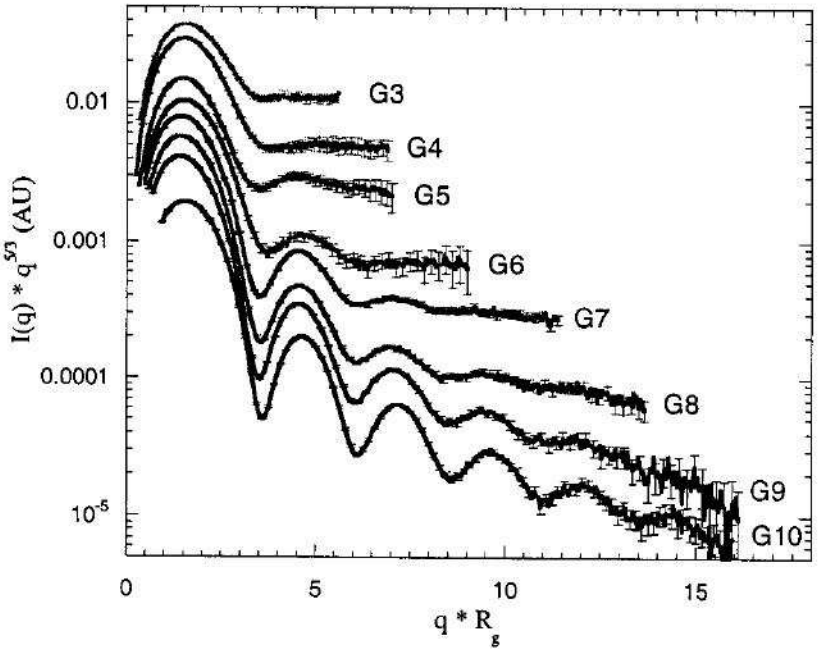


Abbildung 2.2: SAXS-Streukurven des PAMAM Dendrimers von Generation 3 bis 10, normiert auf den jeweiligen Trägheitsradius und multipliziert mit $q^{5/3}$ [Ami2001].

Mittels statischer Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS[6]) haben Amis et al. anhand des neutralen PAMAM Dendrimers die Strukturänderung von verschiedenen Dendrimer-Generationen untersucht [Ami2001]. Durch den Vergleich der Messergebnisse und Auftragung im modifizierten Kratkyplot können die verschiedenen

[4]engl. Atomic Force Microscopy
[5]engl. Transmission Electron Microscopy
[6]engl. small angle x-ray scattering

Strukturen unterschieden werden. Abbildung 2.2 zeigt die SAXS-Streukurven von PAMAM Dendrimer der Generationen G3 bis G10. Die Zuordnung zu einer Struktur erfolgte mittels der theoretisch berechneten Kurven in Abbildung 2.3. Für Generationen 0 bis 3 gleicht das Streuverhalten weder exakt dem von Kugeln noch dem von Sternen. Demnach werden sie als Kugel mit weicher, d.h. nicht vollständig geschlossener Oberfläche angesehen. Die Funktion der Kugel bei Generation 10 zeichnet sich durch ein Hauptmaximum und mehrere Nebenmaxima aus. Diese Form bedeutet, dass die korrespondierenden Moleküle eine symmetrische Kugel darstellen und dass der Übergang von Kugel zu Umgebung scharf ist [Ami2001]. Dies wird als harte Oberfläche bezeichnet. Zur Berechnung des statischen Form-

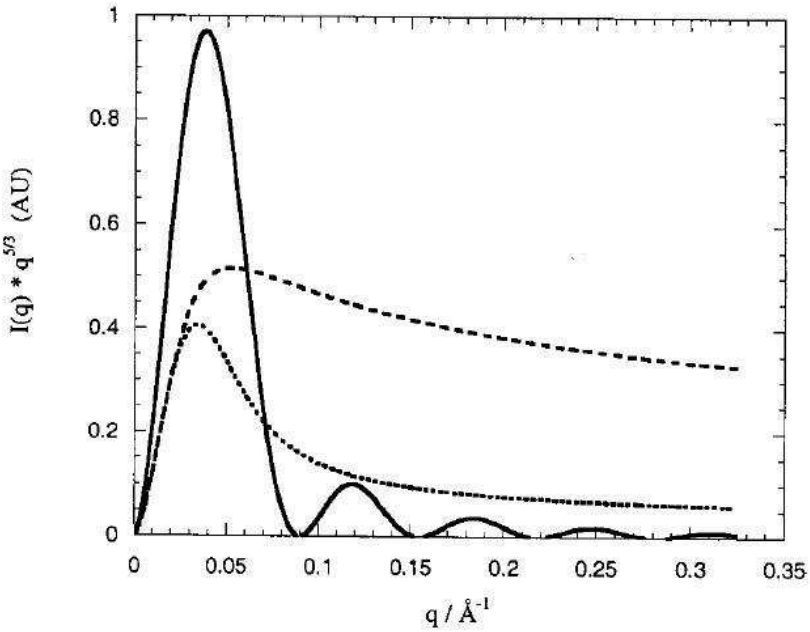


Abbildung 2.3: Vergleich des Trends von Streukurven verschiedener Geometrien: Ein flexibles lineares Knäuel (··), einen 16 armigen symmetrischen Stern (−−) und eine Kugel (−) [Ami2001].

faktors $P(q)$ bei Generation 3 wird die Flory-Stockmayer-Stufen-Theorie genutzt. Diese wurde für flexible Polymerketten entwickelt und beinhaltet nicht die Wechselwirkungen durch das ausgeschlossene Volumen, vgl. Gleichung 2.6. Hierbei wird ein System vom Aufbau einer Perlenkette betrachtet, in der b der Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülsegmenten N ist. Der Term j=k steht für die Selbststreuung.

$$N^2 P(q) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=j}^{N} \Phi_{jk} \tag{2.5}$$

$$\Phi_{jk} = \Phi^{|j-k|} \approx e^{-b^2 q^2/6} \tag{2.6}$$

Ab Generation 4 kann jedoch die Wechselwirkung durch das ausgeschlossene Volumen auf Grund der engeren Packung nicht mehr vernachlässigt werden, vgl. [Ber1976].

2.1.5 Kugeln mit weicher Oberfläche

Als Beispiel für die herrschenden Wechselwirkungen soll der Fall der Kugel mit weicher Oberfläche betrachtet werden. Es wird vorausgesetzt, dass bei Polyelektrolyten die weitreichende Coulombkraft maßgeblich für die Bildung von Wechselwirkungen mit der Umgebung verantwortlich ist. Hierbei spielen die Oberflächenladung bzw. das Oberflächenpotential (Ψ_0) die bedeutende Rolle. Im Fall von kleinen Ψ_o kann man mit der linearen *Poisson-Bolzmann* (PB) Gleichung 2.7 den zweiten bestimmenden Faktor, die Verteilung der Partikel im wässrigen Medium, erfassen. Diese Näherung beruht auf der *Debye-Hückel* Theorie [Deb1923].

$$\nabla^2 \langle \Phi(r) \rangle = -\frac{e^2}{\varepsilon_0\, \varepsilon} \sum z_i\, n_i^{(0)}\, \exp\left[-\frac{z_i\, e\, \langle \Phi(r) \rangle}{kT}\right] \tag{2.7}$$

$\langle \Phi(r) \rangle$	Zeitmittel des elektrostatischen Potentials
∇	Nablaoperator
ε_0	Dielektrizitätskonstante
z_i	Valenz der Gegenionen i
n_i	Konzentration der Gegenionen i

Andererseits ist die Betrachtung bei großem Ψ_0 komplex, zumal man zwischen spezifischer und unspezifischer Wechselwirkung unterscheiden muss.

Für die unspezifischen weitreichenden Wechselwirkungen gibt es zwei Extreme. So kann das Gegenion dissoziiert lokalisiert nahe einer Polyiongruppe sein, ohne zu assoziieren oder völlig delokalisiert. Im letzteren Fall würde das hydratisierte

Gegenion an der Oberfläche des Polyions zufallsbedingt in ständiger Bewegung sein. Im diesem Fall spielen dann die Natur des Polyelektrolyten, das Lösungsmittel und die Gegenionspezie eine Rolle im Hinblick auf die Bindungsstärke und das Aggregationsverhalten.

$$\nabla^2 \langle \Phi(r) \rangle = \frac{1}{\lambda_D} \langle \Phi(r) \rangle \tag{2.8}$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \, \varepsilon \, k \, T}{e^2 \, \sum z_i \, n_i^{(0)}} \right)^{1/2} \tag{2.9}$$

λ_D	*Debye* Länge

In der vorliegenden Arbeit wurden die genannten Parameter variiert und die daraus folgenden Auswirkungen beobachtet.

Diese Beschreibung der Wechselwirkungen, reicht jedoch nicht vollständig aus um z.B. den Polyelektrolyteffekte zu erklären. Demnach sind die vorherrschenden Wechselwirkungen komplexer [Grö2002].

2.2 Wechselwirkungen von Polyelektrolyten mit Gegenionen

Die Wechselwirkungen zwischen den Dendrimeren und Gegenionen hängen auch von der Struktur der verschiedenen Generationen ab. Da die jeweilige Struktur jedoch sehr komplex ist, wird die Wechselwirkung vereinfacht für die linearen Anteile in dem Dendrimer beschrieben.

2.2.1 Gegenionenkondensation

Der in Kapitel 2.1.5 erwähnte *Debye-Hückel*-Ansatz zum Beschreiben von elektrostatischen Wechselwirkungen von Polyelektrolyten stellt eine starke Vereinfachung dar. Die Nettoladung kann durch die Anwesenheit von Ionen in der direkten Nachbarschaft des Polyelektrolyten bzw. lokalisiert auf dessen Oberfläche geringer als die tatsächliche sein.

Klassisch wird der physikalische Hintergrund der Gegenionenkondensation als Konkurrenz zwischen Energiegewinn und Entropieverlust betrachtet [Eva1999]. Hieraus folgt eine Verringerung der freien Energie $\triangle F$. Andererseits kann ein Entropiegewinn durch die Minderung von verfügbaren Volumen zum Verlust an freier Energie führen.

$$\triangle F \propto T \triangle S \propto kT \ln V \propto 2\, kT\ \ln r \tag{2.10}$$

In beiden Fällen ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit von r. Deshalb hängt es nur von den Koeffizienten ab, welcher Anteil überwiegt. Für dieses Problem unterteilte *Oosawa* [Oos1971] das System in zwei Zonen. Zum einen die direkte Umgebung, in der alle Gegenionen kondensiert vorliegen, und zum anderen die restliche Lösung, in der die Gegenionen als frei gelten. Aus diesem Modell heraus wurde der *Manning*-Parameter ξ_M definiert, mit dem man eine qualitative Aussage über die Stärke der Wechselwirkung machen kann.

$$\xi_M = \frac{\lambda_B}{b} \tag{2.11}$$

$$b = \frac{e}{q_0} \tag{2.12}$$

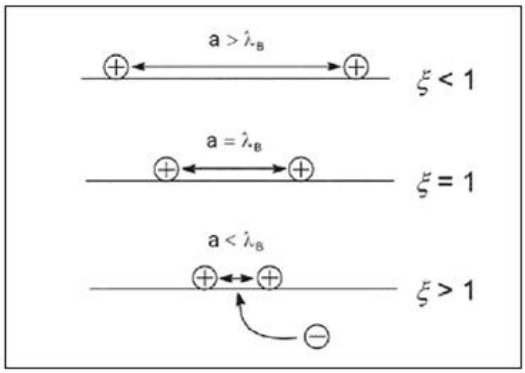


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Gegenionkondensation in Abhängigkeit vom Ladungsabstand a auf einem unendlich langen, geladenen Stab [Dau1994]

Daraus folgen zwei Grenzfälle, vgl. Abbildung: 2.4

1. Alle Gegenionen sind frei und führen zu keiner Abschwächung der Ladungsdichte.

$$\xi_M < 1\,; \quad \beta \rightarrow 1$$

2. Es wird der minimale Abstand zwischen zwei Elementarladungen erreicht.

$$\xi_M > 1\,; \quad \beta \rightarrow \frac{1}{\xi_M}$$

ξ_M	*Mannig*-Parameter
λ_B	*Bjerrum* Länge
q	Ladungsdichte
e	Elementarladung
β	Gegenionen in der restlichen Lösung

2.3 Aggregation

Statische und dynamische Aggregation

Statische Aggregation findet in einem System im Gleichgewicht statt [Foe1962]. Es erfolgt keine Umwandlung von Energie. Dynamische Aggregation hingegen setzt eine Energieumwandlung voraus. Zwischen diesen beiden kann man mit Hilfe der mikrocalorimetrischen Messungen unterscheiden, solange keine Überlagerung von beiden Arten stattfindet.

Intra- und intermolekulare Aggregation

Häufig wird nur der Begriff der intermolekularen Wechselwirkung unter der Bezeichnung Aggregation in der Literatur gefunden. Jedoch findet in Makromolekülen auf Grund ihrer großen räumlichen Ausdehnung auch die intramolekulare Aggregation statt. Diese ist verantwortlich für die Ausbildung von stabilen Sekundär- und Tertiär-Strukturen (Peptide). Die intermolekulare Aggregation beschreibt die Wechselwirkung zwischen Molekülen, welche zu einem Supramolekül führt (DNS). Dies wird auch als quarternäre Struktur bezeichnet [Eig1979].

2.4 Messmethoden

2.4.1 Lichtstreuung

Die Grundlagen der Lichtstreuung wurden von Einstein [Ein1910] und Smoluchowski [Smo1908] entdeckt. Es handelt sich hierbei um die Tatsache, dass auf Grund von Dichte- und Konzentrationsfluktuationen eine Polarisation in Lösungen möglich ist. Die Polarisation α ist proportional zur Dielektrizitätskonstante ε, die wiederum vom Brechungsindex n_o abhängig ist. Mit dieser Abhängigkeit werden mikroskopische Eigenschaften mit den makroskopischen einer Lösung verbunden.

$$\alpha \sim \varepsilon \sim n_o^2 \tag{2.13}$$

Im Allgemeinen können mit Streuungsmessungen an Teilchen z.B. der hydrodynamische Radius R_H, der Trägheitsradius R_G [7] oder die Form des Moleküls bestimmt werden. Es gilt der Zusammenhang: Je kleiner die Wellenlänge der Strahlung[8] ist, desto kleiner sind auch die messbaren Struktureinheiten.

Dynamische Lichtstreuung

Mittels dynamischer bzw. quasi-elastischer Lichtstreuung lassen sich Diffusionsprozesse von Teilchen in Lösung direkt beobachten. So erhält man Informationen über die Größenverteilung des hydrodynamischen Radius R_H in der Probe. Es können Durchmesser zwischen $1-500nm$ gemessen werden [9].

Als Streuzentrum kann in der DLS jeder beliebige Partikel j dienen. Durch Einwirkung der elektromagnetischen Strahlung auf diesen Partikel wird ein *Hertzscher* Dipol induziert. Die vom oszillierenden induzierten Dipol emittierte Strahlung $E_s(q,t)$ wird mit Hilfe vom Betrag des Streuvektors q beschrieben.

$$E_S(q,\, t) = \sum_{i=1}^{N} b_i \, \exp\{-i\, \vec{q} \cdot \vec{r}(t)\} \tag{2.14}$$

[7] engl. Radius of gyration R_G

[8] Strahlung verschiedener Wellenlänge λ: Röntgen $(0,07-0,15nm)$, Neutronen $(0,5-2nm)$, sichtbares Licht $(463-633nm)$

[9] Gilt für den genutzten apparativen Aufbau im Rahmen dieser Arbeit.

$\vec{q} \cdot \vec{r}$	$= -\varphi$ Phasenverschiebung
$\vec{r}$	Abstand von zwei Teilchen in der Lösung
b	Kontrast-Faktor
ω	Kreisfrequenz

$$q = \frac{4\,\pi\,n}{\lambda}\,\sin\frac{\Theta}{2} \tag{2.15}$$

n	Brechungsindex (Lösemittel)
λ	Wellenlänge des Lasers
Θ	Streuwinkel

Dafür wird die Streulichtintensität in einem bestimmten Volumen betrachtet. Die Streulichtintensität I ist von vielen Parametern abhängig:

- vom Streuwinkel Θ,
- von der Größe der zu messenden Partikel,
- von dem Brechnungsindex n und damit von der Konzentration,
- von dem Probenvolumen
- und von der Zeit t.

Die Streulichtintensität ist umso größer, je größer der Partikel, die Konzentration und das Probenvolumen sind. Zeitlich schwankt sie auf Grund der Diffusion um einen Mittelwert. Daher müssen hinreichend lange Messungen durchgeführt werden, um große Fehler zu vermeiden. Die Abhängigkeit des Streuwinkels Θ und des Brechungsindex n werden in dem Streuvektor q zusammengefasst, vgl. auch Gleichung 2.15.

Eine Analyse der Änderung der Streuintensität im Zeitintervall τ des Interferenzmusters mittels Autokorrelation lässt die Berechnung von Relaxationszeiten bzw. Diffusionskoeffizienten zu. Zunächst wird die Intensitätskorrelationsfunktion g_2 des elektrischen Feldes berechnet.

$$g_2(q,\tau) = \frac{\langle I(q,\ 0) * I(q,\ \tau)\rangle}{\langle I(q)\rangle^2} \tag{2.16}$$

Mit Hilfe der *Siegert-Relation* 2.17 wird die Intensitätskorrelationsfunktion in die normierte elektrische Feldkorrelationsfunktion g_1 umgeformt. Dazu wird B als Faktor abhängig vom Grad der räumlichen Kohärenz des gestreuten Lichtes eingeführt. Er ist u.a. vom experimentellen Aufbau abhängig.

$$g_1(q,\ \tau) = B\sqrt{g_2(q,\ \tau) - 1} \tag{2.17}$$

$$g_1(q,\ \tau) = \frac{\langle E_S(q,\ 0) * E_S(q,\ \tau)\rangle}{\langle E_S(q)\rangle^2} \tag{2.18}$$

Die elektrische Feld-Amplitude steht in direkter Abhängikeit zur Dichtefluktuation [Ber1976]. Daraus folgt, dass die elektrische Feldkorrelationsfunktion folgende Abhängigkeit für einen einzelnen Partikel besitzt vgl.2.19. Es lässt sich hierüber die Relaxationszeit τ_{charac} bestimmen, q wird aus dem Messaufbau berechnet und somit erhält man den Diffusionskoeffizient D.

$$g_1(q,\ \tau) = \exp\left(-q^2 D\ \tau\right) \tag{2.19}$$

Ein Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Teilchengröße besteht, da sich kleinere Teilchen auf Grund der schnelleren Braun´schen Molekularbewegung schneller bewegen als große und somit die Diffusion von kleinen Teilchen größer ist als von großen. Diesen Zusammenhang beschreibt die Stokes-Einstein Gleichung 2.20, mit deren Hilfe der hydrodynamische Radius R_H berechnet wird.

$$D = \frac{kT}{6\pi\ \eta\ R_H} \tag{2.20}$$

D	Diffusionskoeffizient
k	*Bolzmann*-Konstante
T	Temperatur
η	Viskosität
R_H	hydrodynamischer Radius

Die Molekularbewegung ist ungerichtet, hierdurch wird das Spektrum des Streulichtes dopplerverschoben d.h. es führt zu einer Verbreiterung der erhaltenen Spektren $S(q,\omega)$. Zur Herleitung vgl. auch [Ber1976].

$$S(q,\ \omega) = \frac{1}{2\,\pi} \int_0^\infty g_1(q,\ \tau) \exp\left(-i\ \omega\ \tau\right)\ d\tau \tag{2.21}$$

Mit Hilfe des *Wiener-Khinchine*-Theorems ergibt sich dieser Zusammenhang, der die elektrische Feldkorrelationsfunktion mit dem Frequenzspektrum über eine Fourier-Transformation ermöglicht.

$$g_1(t) \sim \int_0^\infty S(q,\omega) exp(-iq\omega t)\ d\omega \tag{2.22}$$

Die Auswertung der Daten erfolgt aber nicht mit der Gleichung 2.21, da die Frequenzverbreiterung sehr gering ist, sondern über die Autokorrelationsfunktion nach Gleichung 2.16.

Auswertung der Daten

Die Messdaten wurden mit einem ALV-5000 LV-Correlator, Version 3.0 aufgenommen und mit CONTIN unter Regularisierung ausgewertet.

Die zu vermessenden Proben waren selten monomodal oder monodispers. So wurden meist zwei Prozesse, d.h. zwei Teilchen mit signifikant unterschiedlichen Durchmessern (bimodal) detektiert. Daher ist die Contin-Auswertung sinnvoll. Des Weiteren zeigten die beiden Prozesse eine Winkelabhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten (vgl. Formel 2.15 und 2.25). Diese Tatsache kann durch eine polydisperse Verteilung verursacht werden. Mit größer werdendem Winkel werden kleinere Teilchen stärker gewichtet und somit der Mittelwert zu kleineren R_H verschoben.

Beide Tatsachen führen zu einer Abweichung vom Idealfall und damit zu keiner eindeutigen Lösung hinsichtlich der Relaxationszeit. Daher erhält man bei der Intensitätsmessung stets eine Verteilung $\omega(\Gamma)$. Diese wird aus den Messdaten mit Hilfe der berechneten Relaxationsrate Γ durch inverse *Laplace-Transformation* in die elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ umgeformt [Rei2005].

$$g_1(q,\tau) = \int_0^\infty \omega(\Gamma)\exp(-\Gamma\, t)\; d\Gamma \tag{2.23}$$

$$\omega(\Gamma) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty g_1(q,\tau)\exp(-\Gamma\, t)\; dt \tag{2.24}$$

Diese Formel liefert in der Theorie zu jedem $g_1(t)$ eine eindeutige Lösung von $\omega(\Gamma)$. In einer realen Messung existiert immer ein gewisses Grundrauschen und bei der Messung treten unvermeidlich statistische Fehler auf. Dadurch gibt es keine einzelne Funktion $g_1(t)$ als eindeutiges Ergebnis für die Verteilung der Relaxationsrate $\omega(\Gamma)$. Für die Lösung dieses sogenannten ”ill defined problem” wird die Transformation unter Regularisierung durchgeführt: Mehrere Lösungen mit unterschiedlicher Glättung wurden berechnet [Bro1993]. Es kann sich z.B. eine bimodale Verteilung durch Änderung des Parameters α_G durch eine steigende Glättung von $\omega(\Gamma)$ zu einer breiten unimodalen Verteilung verändern. Als stabil wurde eine Lösung dann bezeichnet, wenn die Form der Verteilung zwischen den Glättungsfaktoren α_G $0,2$ und $0,8$ keine Änderung ergab. Damit wurden die mittleren Relaxationsraten Γ der Verteilung bestimmt und mittels der *Landau-Placzek* Beziehung 2.25 der Diffusionskoeffizient berechnet.

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = q^2 D \tag{2.25}$$

Γ	Relaxationsrate
q	Streuvektor
τ	Relaxationszeit
D	Diffusionskoeffizient

Der hydrodynamische Radius R_H wurde ausgehend vom Diffusionskoeffizient aus Formel 2.25 mit Hilfe der *Stokes-Einstein* Gleichung 2.20 ermittelt. Die apparenten Daten wurde in einem Graphen D bzw. R_H gegen q^2 aufgetragen und dann nach $q \to 0$ extrapoliert, wodurch der relevante Wert für die jeweilige Probe bestimmt wurde.

Der Fehler wurde mittels Linearer Regression für Gleichung $Y_i = A + BX_i$ nach den Formeln 2.4.1 und 2.4.1 für N Datenpunkte ermittelt.

Die Standardabweichung:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - (A + Bx_i))^2}{N-2}} = \sqrt{Var(x)} \tag{2.26}$$

Das Bestimmtheitsmaß:

$$R^2 = \frac{Cov(X,Y)^2}{Var(x)Var(Y)} \tag{2.27}$$

2.4.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Messungen

Flüssig-NMR

In NMR-Experimenten werden Wechselwirkungen des Atomkerns mit einem äußeren elektrischen oder magnetischen Feld B_o beobachtet. Dieses wird jeweils parallel zur z-Achse ausgerichtet [Sli1996].

Ein äußeres Magnetfeld bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus der Atomkerne in $(2I+1)$ *Zeemanniveaus*. Dafür ist die Zeeman-Wechselwirkung $\check{H}_z$ verantwortlich. Vorraussetzung ist ein Kernspin $\check{I}_z \neq 0$.

$$\check{H}_z = -\gamma \check{I}_z B_o \tag{2.28}$$

γ	gyromagnetisches Verhältnis

Das äußere Magnetfeld B_o tritt zusätzlich mit den Elektronen der Substanz in Wechselwirkung und wird so abgeschwächt. Die Stärke der Abschirmung hängt von der Elektronenstruktur des Systems ab. Diese Abschirmung wird durch eine Abschirmungskonstante σ beschrieben. Die Differenz der Abschirmungskonstanten eines Standards $\sigma_{Standard}$ zu dem jeweiligen Kern gibt die chemische Verschiebung δ wieder.

$$\delta = \sigma - \sigma_{Standard} \tag{2.29}$$

In Lösung bewegen sich die Moleküle so schnell, dass sie eine isotrope Umgebung ”sehen”. Chemisch äquivalente Kerne erfahren demnach eine isotrope Wechselwirkung mit der Umgebung. Chemisch äquivalente sind Kerne, die durch Rotation ineinander überführt werden können. Jeder chemisch äquivalente Kern ergibt ein scharfes Signal.

Die Winkelfrequenz, mit der die Rotation um das externe Magnetfeld B_o erfolgt, ist die sogenannte *Lamor*-Frequenz ω_L. Diese ist für jeden Atomkern spezifisch. Protonen besitzen eine korrespondierende Frequenz von 700MHz bei einer magnetischen Feldstärke von $16,4$T [Hof2005].

Festkörper-NMR

Bei Festkörpern in Pulverform führt die anisotrope Umgebung zu einer Verbreiterung der Linien. Wenn diese Kopplungen zur anisotropischen Umgebung zu stark variieren, gehen die Informationen über die chemische Verschiebung, durch Überlappung der einzelnen Peaks verloren. Einen mit der Isotropie vergleichbaren Zustand erreicht man im Festkörper, indem man die Probe mit der Frequenz ω_R mit einer Neigung zum magnetischen Feld B_o dem sogenannten magischen Winkel (MAS)[10] $\Theta_M = 54,7°$, rotieren lässt [And1958].

Um scharfe Linien zu erhalten, muss die Rotationsfrequenz ω_R um viele Größenordnungen größer sein als die Dipol-Dipol Wechselwirkung mit der charakteristischen Frequenz ω_D. Letztere beschreibt die Wechselwirkung von Orbitalfunktionen von benachbarten Kernen. Diese kann bei Protonen bis zu ω_D=30kHz betragen. Stand der Technik sind maximal $\omega_R = 35$kHz, was dazu führt, dass Protonenspektren gewöhnlich unter einer Verbreiterung der Linien leiden.

Das ^{1}H Doppelquantengefilterte (DQF) NMR Experiment

Ein bedeutendes Experiment in der Festkörper NMR ist das ^{1}H-Doppelquanten NMR unter MAS-Bedingungen. Durch die Rotation um den magischen Winkel wird die Auflösung des Spektrums so weit erhöht, dass dipolare Kopplungen detektiert werden können. Das zweidimensionale Experiment erlaubt die Betrachtung des magnetischen Austauschs zwischen chemisch verschiedenen Gruppen [Spi1996]. Die indirekte Dimension $t1$ gibt Informationen über die chemische Verschiebung und die direkte Dimension t_2 über die Kopplung diploarer räumlich benachbarter Gruppen. Durch die Filterfunktion in der Messsequenz werden alle Signale gekoppelter Protonen herausgefiltert. Dies geschieht durch zwei Hochfrequenzimpulse, die durch die Zeit t_0 gegeneinander versetzt sind. Mittels Variation des Zeitraums t_0 kann die Filterstärke geregelt werden, d.h. die Signalstärke wird abgeschwächt oder sogar unterdrückt [Blü1998].

Auswertung der Daten

Zur Aufnahme der Messergebnisse wurde mit Winlab gearbeitet. Die Auswertung erfolgte mit Mestrec 4.7.0.0 software, mit der die Fourier-Transformation durchführt wurde.

[10] engl. Magic Angle Spinning

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Materialien

- **Polyamidoamin** Dendrimere der Generationen $3, 6$ und 9 wurden von der Fa. *Aldrich* und *Dendritech* bezogen.
- **Titerlösungen** $(0,1\text{M})$ für die Titration, Salzsäure und Natronlauge wurden von *Merck* KGaA,
- **Deuterooxid** von *Deutero* GmbH,
- **Farbstoffe** $1, 3, 6, 8$-Pyrenetetrasulfonsäure von *Aldrich* Chemical Company. Inc., Direct Red 75 und Dyrect Yello 50 von *ARCOS* organics und
- **Trimethylammonium acetate Puffer** von *Fluka*BioChemika bezogen.
- **Milli-Q-Wasser** wurde durch Filtration von destilliertem Wasser mit einer Anlage zur Ultrareinigung der *Millipore Corp.*, Bedford erhalten. Die resultierende Leitfähigkeit betrug 55nS/cm.

3.2 Präparation der Proben und Messung

3.2.1 Lichtstreuung

Probenpräparation

Im Vorfeld der Messungen wurden die Küvetten (Innendurchmesser d= 10mm) je dreimal mit Milli-Q-Wasser gespült und im Ultraschallbad 2h gereinigt. An-

schließend wurden die Quarzglas-Küvetten der Fa. *Hellma* inklusive Verschlusskappen in einem Acetonbrunnen 15min staubfrei gespült.

Es wurde mit je 2ml Lösung gearbeitet, die in Probengläsern (d= 1cm; h= 3cm) mit Rührmagnet (l= $7,5$mm; d= 3mm) wie folgt angesetzt wurden:

- Dendrimer mit einer definierten Menge Wasser verdünnen.
- Gewünschten pH-Wert einstellen
- Gegenion hinzugeben
- Lösung 8h rühren
- 15h ruhen lassen

Für die DLS Messung wurden 2 Tage nach Ansetzten der Proben die Lösungen mit $0,45\mu$m großen Porenfiltern (Celluloseacetat-Membranfilter Millex-HA der Fa. *Millipore*) für wässrige Lösemittelsysteme filtriert. Dieser Vorgang fand in einer Flowbox statt. Für die Filtration wurden Einmalspritzen und -kanülen verwendet. Die ersten drei Tropfen des Filtrats wurden verworfen und die Lösung dreimal langsam mit geringem Druck filtriert.

Messung

Die Messungen wurden an einer Lichtstreuanlage der Fa. *ALV* mit folgenden Komponenten duchgeführt:

- Krypton Ionenlaser (Spectra Physics, Modell2020)
  der Wellenlänge $\lambda = 647,1$nm
- elektronisch ansteuerbarer Goniometer (ALV-SP81)
- digitaler Korrelator (ALV-5000) mit 320 Kanälen

Das Auflösungsvermögen der Anlage liegt zwischen $10^{-7}s \leq t \leq 10^{3}$s. Der konstante Leistungsbereich des Lasers liegt zwischen $80-300$mW, kann aber durch geeignete Abschwächer auf bis zu 1mW herabgesenkt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Winkelbereich von $30^{\circ}-120^{\circ}$ genutzt. Die Leistung des Lasers wurde für eine optimale Nutzung des Messbereichs des Detektors zwischen 8mW und 300mW variiert.

3.2.2 UV-vis Spektroskopie

Probenpräparation

Es wurden die präparierten Proben der Lichtstreuung verwendet.

Messung

Die Messung wurde in einem Spektralbereich von $\lambda = 200$ bis 650nm durchgeführt. Als Probenkammer wurde abhängig von der Absorption in 1cm oder 1mm Quarzglasküvetten der Fa. *HELMA* vermessen. Diese wurden mit $Hellmanex^r$ und MilliQ-Wasser gereinigt. Die Messungen wurden mit einem Perkin Elmer Lambda2 UV-vis Spektrometer durchgeführt und die Messdaten mit dem Programm UV-vinlab ausgewertet.

3.2.3 NMR-Messungen

Probenpräparation

Für die NMR-Messungen wurde zunächst die Dendrimerlösung einrotiert und über Nacht bei 50°C im Vakuumschrank getrocknet. Für die Flüssig-NMR-Messungen wurde das Dendrimer in D_2O gelöst.

Für die Festkörper-Messung wurde die Probe mit deuteriertem Lösemittel angesetzt und mit DCl angesäuert. Der Feststoff wurde mittels einer CAPSULE HF-120 Zentrifuge von Tommy Koyo Co. LTD. von der Flüssigkeit abgetrennt. Die Substanz, etwa 10mg wurde in kommerzielle $2,5$mm Doppel-Resonanz-Probenhaltern der Fa. *BRUKER* gefüllt.

Apparatur

Die ^1H NMR und ^{13}C NMR Spektren in Lösung wurden mittels des Magneten der Fa. *BRUKER* (DPX250 und 300) bei Raumtemperatur gemessen. Die Signale des Lösemittels Methanol[1] wurden zur Kalibrierung verwendet.

Die Festkörper-NMR-Experimente für ^1H und ^{13}C wurden an einem digitalen BRUKER DRX-Spektrometer mit einem $16,4$T Magneten bei Raumtemperatur durchgeführt. Entsprechend den zu detektierenden Kernen wurde jeweils die Eigenfrequenz[2] als Rotationsgeschwindigkeit genutzt.

[1] $^1H = 4,87$ppm, ^{13}C=$49,05$ppm
[2] $^1H = 700,13$MHz, $^{13}C = 176,5$MHz

3.2.4 Säure-Base-Titration

Probenpräparation

Für die Titration wurden die Proben analog zu den Lichtstreuproben in doppelter Menge angesetzt.

Apparatur

Als Titrator wurde der Titrando 809 der *Metrohm* AG mit der Dosiereinheit Dosino 800 verwandt. Die Auswertung der Daten wurde mittels der Tiamo1.2 Software durchgeführt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Systeme

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden hauptsächlich die Systeme PAMAM-Dendrimer der Generation 3, vgl. Abbildung 4.1, mit den tetravalenten Gegenionen 1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure (PY) und Direct Red 75 (DR) untersucht. Darüber hinaus wurden sowohl Dendrimere der Generationen 6 und 9 als auch die zusätzlichen Gegenionen Direct Yellow 50 (DY) und 2,2'Dihydroxy-1,1'-azonaphthalin-3,3',6,6'-tetrasulfonsäure (DATA), vgl. Abbildung 4.2, verwendet.

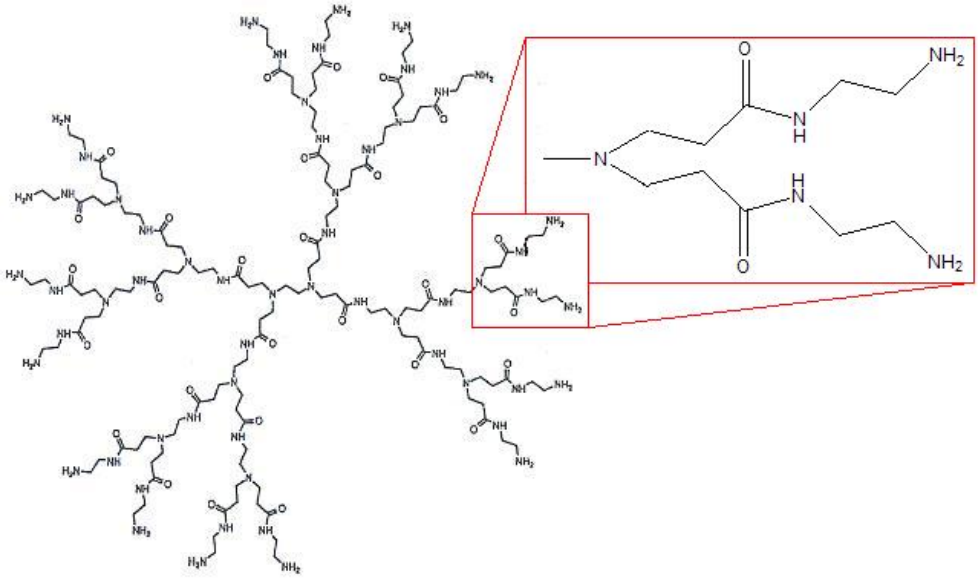


Abbildung 4.1: Beispielhaft das Polyamidoamine (PAMAM) der Generation 2 (G2)

Die Gegenionen wurden so gewählt, dass sie zum einen alle symmetrisch verteilten Sulfonsäuregruppen enthalten, zum anderen unterschiedliche Geometrie aufweisen. Die Bedingung der Tetravalenz begründete sich darauf, dass parallel zu meiner Arbeit Untersuchungen zu mono- und divalenten Gegenionen angestellt werden.

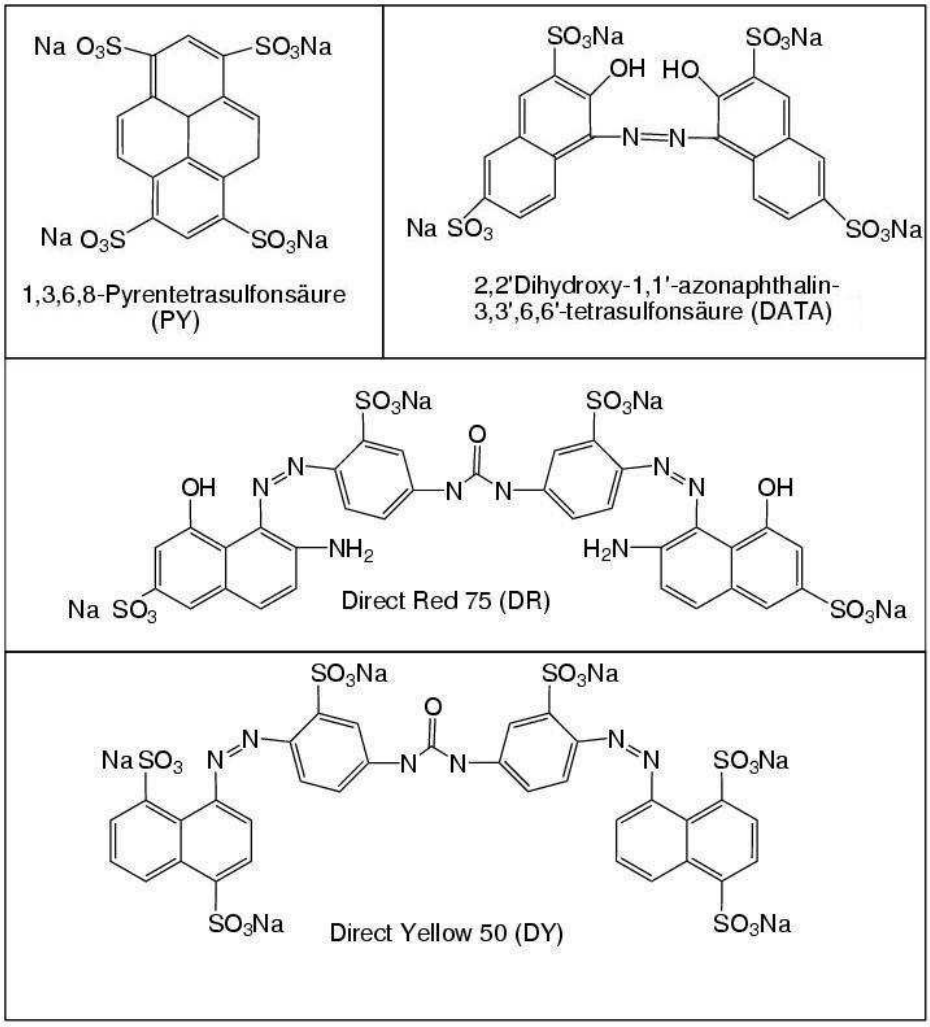


Abbildung 4.2: Verwendete tetravalente Gegenionen: $1,3,6,8$-Pyrentetrasulfonsäure (PY), $2,2'$Dihydroxy-$1,1'$-azonaphthalin-$3,3',6,6'$-tetrasulfonsäure (DATA), Direct Red 75 (DR) und Direct Yellow 50 (DY).

4.2 Aggregation

Bei der Untersuchung des Aggregationsverhaltens stellte sich heraus, dass der pH-Wert, die Wahl des Gegenions, die Generation des Dendrimers und zusätzliches Salz die Systeme stark beeinflussen. Wenig beeinflusst werden sie hingegen durch die Konzentration. Die verschiedenen Abhängigkeiten werden im Folgenden näher erläutert.

4.2.1 Abhängigkeit vom pH-Wert

Gesamtladung von PAMAM

Polyamidoamin-Dendrimere (PAMAM) sind Polyelektrolyte mit primären und tertiären Amin- und Peptidgruppen. Die Protonen der Peptidbindungen sind mesomeriestabilisiert. Deshalb beschränkt man sich bei der Betrachtung der pH-Wert-Abhängigkeit auf die Amine.

Die maximale Gesamtladung L hängt von der jeweiligen Generation x des Dendrimers ab. Diese setzt sich zusammen aus den in der Peripherie befindlichen primären Aminogruppen l und den tertiären Aminogruppen $L-l$ im Dendrimergerüst, vgl. Abbildung 4.1.

Die verschiedenen Aminogruppen weisen auf Grund ihrer unterschiedlichen Substituenten verschiedene $pK_s - Werte$ auf. Durch den Polymereffekt ist eine pH-Wert-abhängige Differenzierung der Amine entsprechend ihrer Protonierung erschwert.

Mit den Daten aus Tabelle 4.1 kann man den pK_s-Wert der primären und tertiären Amine grob abschätzen. Demnach ist der pK_s-Wert der primären Amine kleiner als der pK_s-Wert der tertiären Aminogruppen. Daraus lässt sich schließen, dass die Amine in der Peripherie bei größerem pH-Wert protoniert werden als diejenigen im Gerüst.

Tabelle 4.1: pK_S-Werte verschiedener Amine aus [Röm1995]

Substanz	pK_s-Wert
Ammoniak (H_2O)	$9,2$
Ethylamin (H_2O)	$10,6$
Triethylamine (H_2O)	$10,8$
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DMF)	$12,0$

Säure-Base Titration

Mittels Titration wurde das Protonierungsverhalten der Dendrimere in Abhängigkeit von der Generation untersucht. Hierzu wurden Lösungen von G3, G6 und G9 mit $0,1$M Salzsäure titriert. Die Titrationskurven sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Alle Gx liegen in der gleichen Massenkonzentration von $0,81$g/l vor. Die Gesamtzahl L der Amingruppen für die jeweilige Dendrimer Generation kann mit Gleichung 4.1 berechnet werden.

$$L = 2 + \sum_{n=0}^{x} 2^{n+2} \tag{4.1}$$

x	Generation

Die Konzentration aller Aminogruppen im Molekül (blau) bleibt ab Generation 3 mit Ausnahme von G8 konstant, vgl. Abbildung 4.3. Demnach sind G3, G6 und

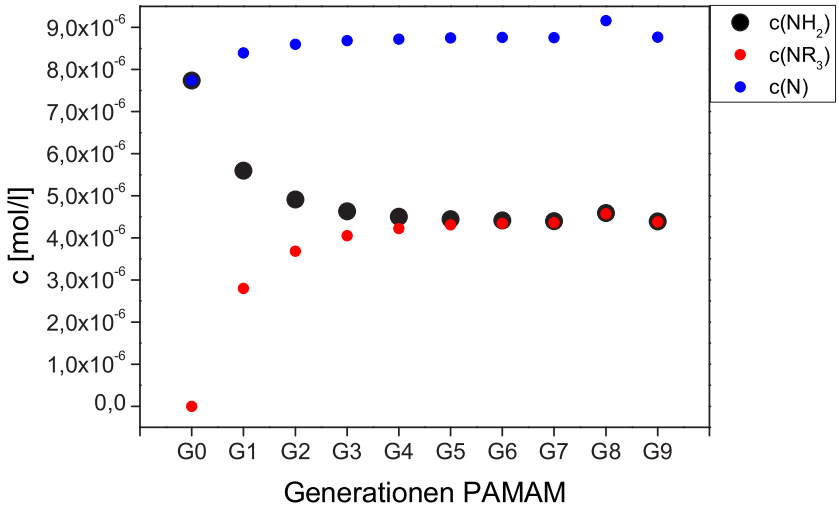


Abbildung 4.3: Konzentration von primären (schwarz), tertiären (rot) und der Gesamtaminkonzentration (blau) in Abhängigkeit von den Generationen G0 bis G9 mit der Massenkonzentration c(Gx)= $0,81$g/l, berechnet nach Gleichung 4.1 und 4.2.

G9 mit gleicher Aminkonzentration vergleichbar. In den kleinen Generationen G0 bis G3 ist die Konzentration der primären (rot) und tertiären (schwarz) Aminogruppen verschieden. Dieser Unterschied verringert sich, bis er bei Generation G6 verschwindet.

Beim Vergleich der drei Titrationskurven ist eine Veränderung zu beobachten, vgl. Abbildung 4.4. So ist bei Generation G3 (schwarz) noch eine eindeutige Auflösung zwischen den pH-Sprüngen der primären und tertiären Amine zu erkennen. Diese Kurvenform bleibt bis Generation G5 erhalten, mit zunehmender Generation nimmt sie aber an Ausprägung ab. Bei Generation G6 (rot) und G9 (blau) ist scheinbar nur noch ein Protonierungsgleichgewicht vorhanden.

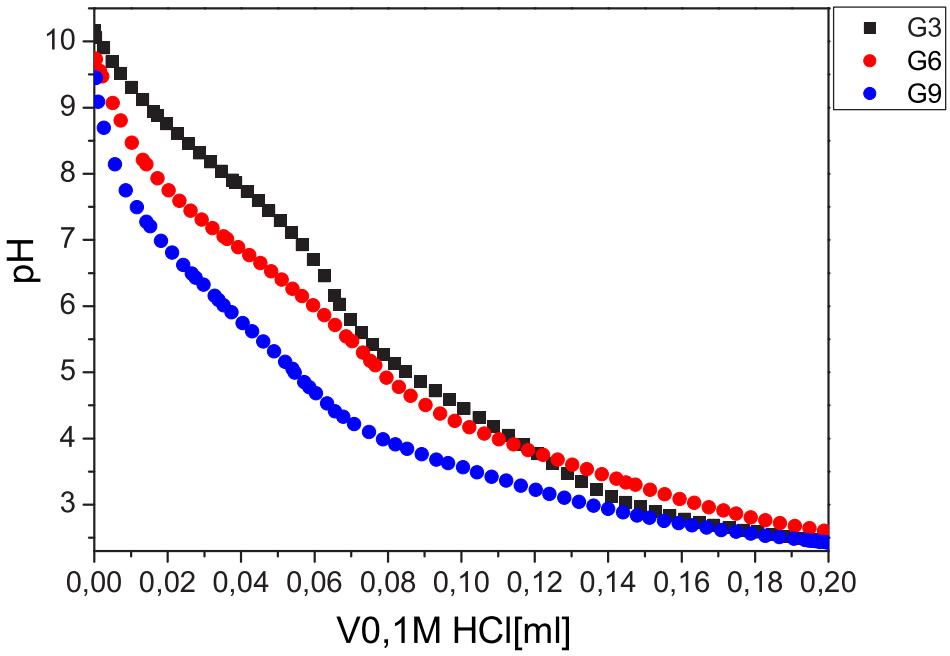


Abbildung 4.4: Titrationskuven von G3, G6 und G9 c(Gx)= $0,81$g/l mit $0,1$M Salzsäure.

Die fehlende Auflösung zwischen den pH-Sprüngen bei Generationen größer als G6 kann auf den Polymereffekt zurückgeführt werden. Mittels des Programms Tiamo zur Auswertung der Titrationsdaten können die jeweiligen Äquivalenzpunkte mathematisch ermittelt werden. Das Programm bestimmt dafür die Ableitung der erhaltenen Titrationskurve und berechnet deren Maxima, sobald diese eine 5%ige Abweichung vom Grundrauschen haben. Hiermit ist es sogar möglich, den pH-

Sprung korrespondierend zu den zwei Stickstoffen des Dendrimerzentrums zu erhalten, vgl. ÄP3 in Tabelle 4.2. Vergleicht man die erhaltenen Daten, erkennt man, dass es mit zunehmender Generation zu einer Verschiebung des Äquivalenzpunktes in kleinere pH-Bereiche kommt.

Tabelle 4.2: Äquivalenzpunkte der Titrationskurven von G3, G6 und G9 der Konzentration c(Gx)=$0,81$g/l mit $0,1$M Salzsäure.

Generation	ÄP1	ÄP2	ÄP3
G3	$9,8$	$6,2$	$3,7$
G6	$9,5$	$5,0$	$3,3$
G9	$9,2$	$5,0$	$3,3$

Der Geometrieübergang vom Stern G3 zur Kugel G6 und G9 hat auch Auswirkungen auf das Protonierungsverhalten der Dendrimere [Mat1998][Bur2004]. So wird der Abstand der primären Amine untereinander mit zunehmender Generation geringer. Dies ermöglicht den primären Aminen, sich gegenseitig zu beeinflussen. Demnach erschweren schon protonierte Amine die Protonierung der benachbarten Amine. Zum Erreichen des Äquvalenzpunktes wird dadurch eine zunehmend höhere Protonenkonzentration benötigt. So ändert sich der Wert des Äquivalenzpunktes der primären Amine ÄP1 zwischen G3, G6 und G9 jeweils um $\Delta pH = 0,3$. Dies lässt darauf schließen, dass auch zwischen den beiden Kugelgeometrien der Generationen G6 und G9 ein weiterer Effekt hinzukommt [Bur1997]. Während die Zahl der primären Aminogruppen sich um das Achtfache von 256 für G6 auf 2048 für G9 erhöht, nimmt die Oberfläche $A = 4\pi R_H^2$ nur knapp um das Vierfache von G6 A= $129nm^2$ auf G9 A=$483nm^2$ zu[1]. Es kommt zu einer viel größeren Wechselwirkung zwischen benachbarten Aminen, was die Änderung des Äquivalenzpunktes erklärt.

Analog ändert sich auch das chemische Umfeld der tertiären Amine des Dendrimergerüstes. Bei dem Äquivalenzpunkt der tertiären Amine ÄP2 ist zu sehen, dass der Wert sich zwischen Generation G3 und G6 um ΔpH= 1 und zu G9 gar nicht mehr verändert. Dies lässt darauf schließen, dass neue Generationen ab G6 kaum Einfluss auf das innere Dendrimergerüst haben. Demnach müssen sich alle primären Amine an der Oberfläche befinden.

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass die Anzahl der geladenen Gruppen im Dendrimer stark vom pH-Wert abhängt. Genauere Betrachtung über den mikroskopischen Protonierungsmechanismus wurden von Borkovec et al. durchgeführt [Bor2003]. Sie fanden verschiedene pH-Bereiche, in denen verschiedene Protonierungsgrade definiert wurden, vgl. Abbildung 4.5.

[1] $R_H(G6) = 3,2$nm, $R_H(G9) = 6,2$nm

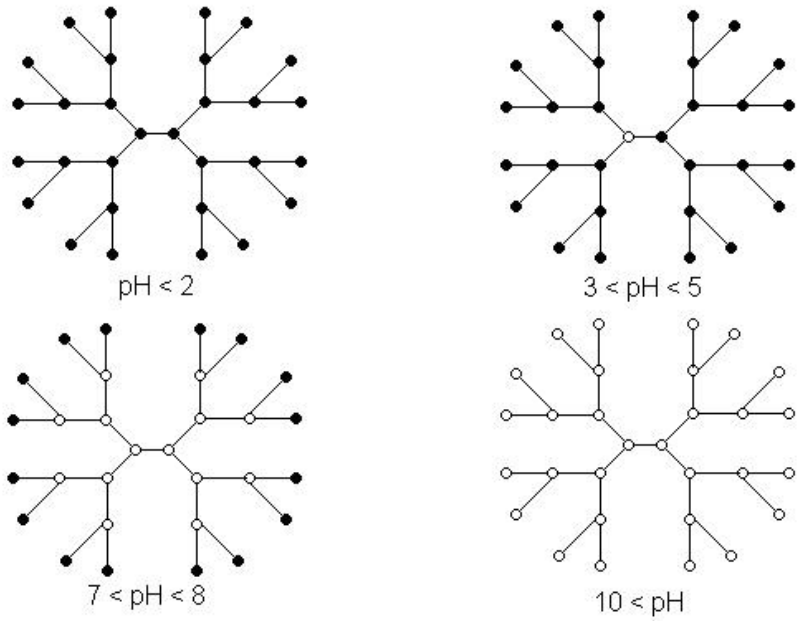


Abbildung 4.5: Protonierungsmechanismus von PAMAM Dendrimere nach Borkovec [Bor2003]

Bei einem pH-Wert kleiner 2 sind alle Amingruppen protoniert, das heißt das Dendrimer ist mit der Gesamtladung L geladen. Die tertiären Amine des Dendrimergerüstes werden demnach bei pH-Werten zwischen 3 und 5 protoniert. Dabei werden die beiden Amine des Dendrimerzentrums zuletzt protoniert. Im neutralen bzw. leicht alkalischen pH-Bereich zwischen 7 und 8 sind nur die primären Amine protoniert, wodurch die Ladung l wie folgt berechnet wird.

$$l = 2^{x+2} \tag{4.2}$$

Ab einem pH-Wert von 10 ist das Dendrimer nur noch minimal geladen. Diese Annahmen stimmen auch mit eigenen Berechnungen des Dissoziationsgrades α_D überein, vgl. Abbildung 4.6. Man berechnet diesen mittels Gleichung 4.3.

$$\alpha_D = \frac{n}{n_0} = \frac{n_{OH^-} + n_{H^+}}{n_D\, L} \tag{4.3}$$

n	Stoffmenge der protonierten Gruppen
n_0	Ausgangsstoffmenge der betrachteten Spezies
n_{OH^-}	Stoffmenge der zu Beginn protonierten Gruppen ($pH - Wert_0$)
n_{H^+}	Stoffmenge an zugegebener HCl
n_D	Stoffmenge des Dendrimers
L	Gesamtladung des Dendrimers

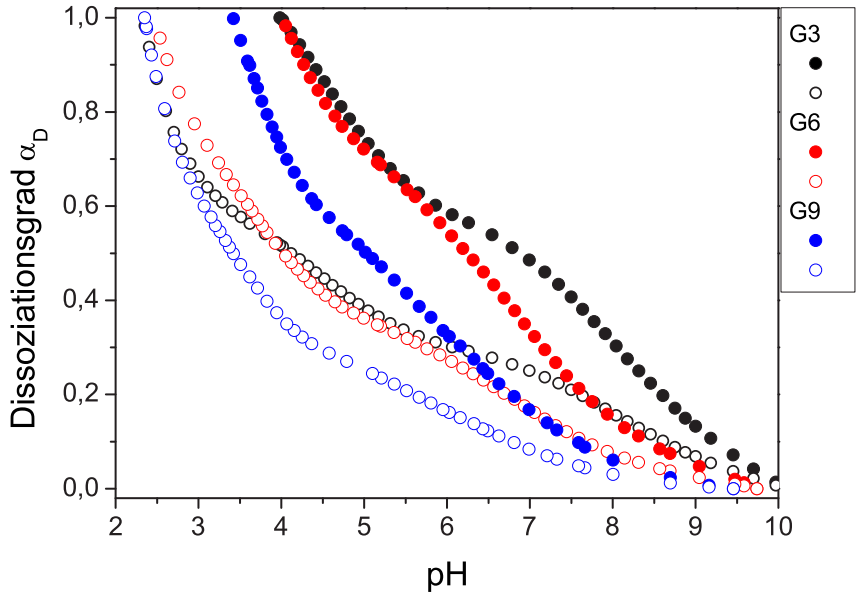


Abbildung 4.6: Protonierungsgrad α aufgetragen gegen den pH-Wert für die Generationen G3 (schwarz), G6 (rot) und G9 (blau). Die ausgefüllten Kreise stehen für die primären $n_0 = n(NH_2)$ und die leeren für die gesamten Aminogruppen $n_0 = n(NH_2 + NR_3)$ eines Dendrimers.

Die primären Amine der Generation G3 und G6 sind bei einem pH-Wert von 4 vollständig protoniert, G9 jedoch erst bei $3,3$. Betrachtet man die gesamten Amine, $n_0 = n(NH_2 + NR_3)$ so sieht man, dass in Abbildung 4.6 die schwarze Kurve von G3 bei $\alpha_D = 0,5$ die rote der G6 kreuzt und ab $\alpha_D = 0,72$ parallel zu G9 verläuft. Dies spricht dafür, dass die tertiären Amine in kleinen Generationen auf Grund der Nähe zu der vollständig geladenen Peripherie schwerer protoniert werden können. Generell ist die Tendenz zu erkennen, dass bei höhereren Generationen niedrigere pH-Werte nötig sind, um den gleichen Dissoziationsgrad zu erreichen. Im Gegensatz zu vorherigen Annahmen durch den Vergleich der Äquivalenzpunkte scheinen

sich die größeren Generationen auch in dem Protonierungsverhalten der tertiären Amine zu unterscheiden.

Mittels NMR-Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob die Protonierung tatsächlich kontinuierlich erfolgt, wie die Titrationen und die Untersuchungen von Borkovec et al. vermuten lassen. Die Ergebnisse der Messungen im pH-Bereich 2 bis 11 sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Es sind eindeutige Veränderungen bei pH-Werten von 9 und 6 zu beobachten. Die Änderung bei pH= 9 resultiert aus dem Einfluss der primären Amine auf die benachbarten CH_2-Gruppen (rot α-, gelb β Position). Im neutralen Bereich sieht man andeutungsweise Veränderungen benachbarter CH_2-Gruppen zu den tertiären Aminen. Ab pH= 6 ist die Verschiebung eindeutig und ab pH= 4 vollständig. Insgesamt verschieben sich alle drei Gruppen (hellgrün $CH_2 - NH^+ - (CH_2 - CH_2)_2$, dunkelgrün und blau) um etwa 1ppm.

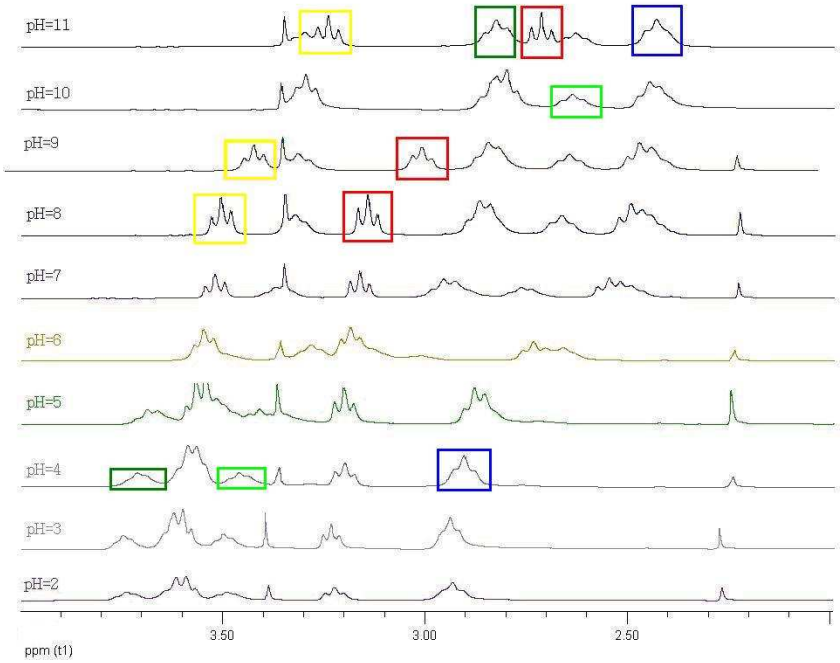


Abbildung 4.7: Säure-Base-Titration von PAMAM G3 und flüssig NMR-Messung in D_2O bei pH=2 bis 11

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der angenommene fließende Übergang auf den Polymereffekt zurückzuführen ist und das PAMAM eher sprunghaft protoniert wird. Dies erfolgt im Fall der Generation G3 bei primären Aminen etwa bei pH= 9 und bei tertiären bei pH= 6.

Das untersuchte System aus PAMAM und Gegenion

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit verschiedenen Verhältnissen zwischen PAMAM Dendrimer und Gegenion angesetzt. Diese wurden berechnet basierend auf der Annahme, dass die primären Amine vollständig protoniert seien. Auf Grund der gezeigten pH-Abhängigkeit des PAMAM Dendrimers kann das theoretisch angenommene Ladungsverhältnis (Gegenion:Dendrimer) in den Proben nicht bei jedem pH-Wert dem tatsächlichen entsprechen. Daher wird im Folgenden von dem theoretischen $(1:1)_{theo}$ Ladungsverhältnis gesprochen, was die vollständige Protonierung der primären Amine und Dissoziation der Gegenionen zugrunde legt. Abbildung 4.8 zeigt pH-abhängige DLS Messungen der Proben

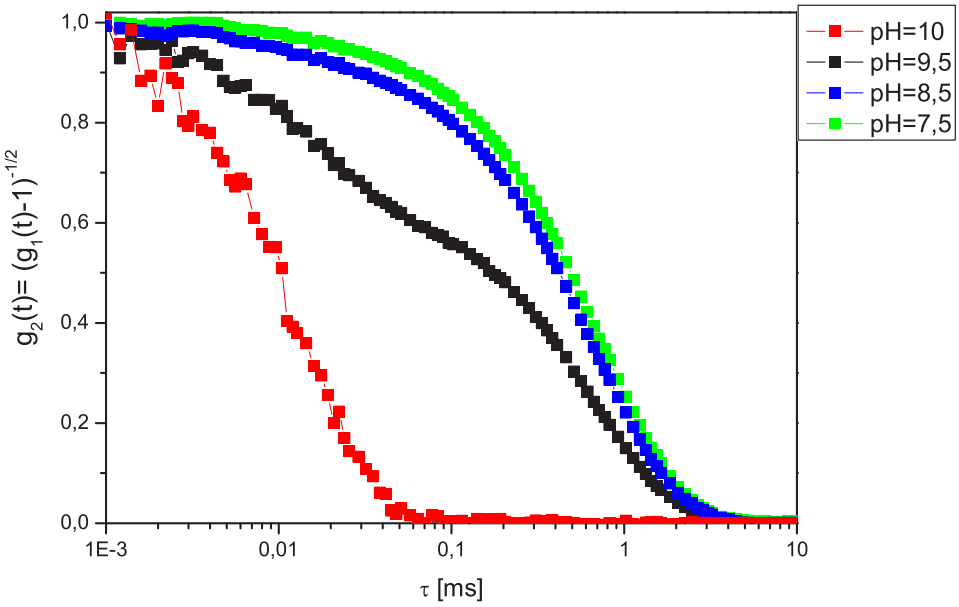


Abbildung 4.8: Elektrische Feldkorrelationsfunktion in Abhängigkeit vom pH-Wert 10, 9,5, 8,5 und 7,5 der Probe $(PY:G3)(1:4)_{theo}$ bei einem Streuwinkel $\Theta = 90°$

PY:G3 $(1:4)_{theo}$ am Beispiel der Korrelationsfunktion. Vergleichbare Abhängigkeiten sind auch in der Probe DR:G3 $(1:10)_{theo}$ wiederzufinden. Hier sieht man Bei pH $= 10$ sind nur einzelne Dendrimere in Lösung. Sie streuen schwach, wodurch die Statistik sehr schlecht ausfällt. Ab pH$= 9,5$ wird ein Aggregationsanteil erkennbar und ab $8,5$ ist die Aggregation der dominierende Prozess. Bei geringeren pH-Werten bleibt die Aggregation zunächst innerhalb des Fehlers konstant, bis

bei pH$= 6,5$ die Probe ausfällt. Diese Beobachtung korreliert mit der Annahme, dass die pH-abhängige Dissoziation zu unterschiedlichen Ladungsgraden des Dendrimers führt und somit zu unterschiedlichem Ausmaß der Aggregation.

Möchte man nun die Interaktion noch von Dendrimer und Gegenion auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkungen erklären, ist es interessant, die Veränderung des Dissoziationsgrad α_D in Abhängigkeit vom pH-Wert zu betrachten. Diesen erhält man mittels Säure-Base-Titration und den Gleichungen 4.3 und 4.1. In Abbildung 4.9 wird deutlich, dass die genutzten Dendrimere und die entsprechenden Gegenionen nur in dem pH-Bereich von $3,5$ bis 9 genügend Ladung besitzen, um zu aggregieren. Dies bestätigt auch die Beobachtung der Bildung von Aggregaten zwischen diesen Werten. Der Überschneidungsbereich erstreckt sich von pH 3 bis etwa 9, wobei die Grenzen von der jeweiligen Generation bzw. dem Gegenion abhängen.

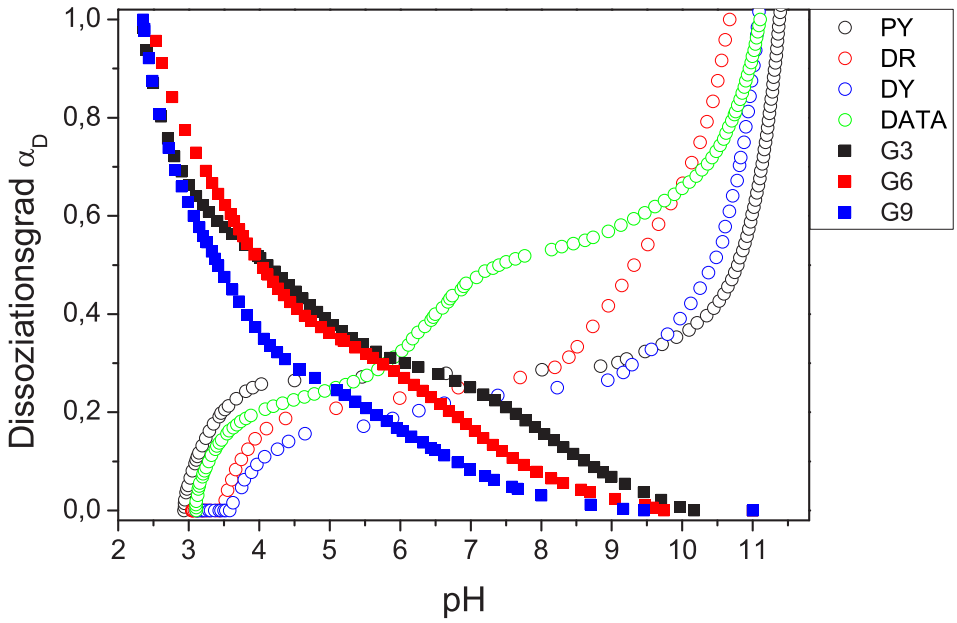


Abbildung 4.9: Dissoziationsgrad α_D gegen pH-Wert. Die PAMAM Dendrimere (Quadrate) der Generation G3 (schwarz), G6 (rot) und G9 (blau) und Gegenionen (Kreise) PY (schwarz), DR (rot), DY (blau) und DATA (grün)

4.2.2 Variation des Gegenion-Dendrimer Verhältnisses

Das Verhältnis des Gegenions zum Dendrimer wurde zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens zwischen $(4:1)_{theo}$ und $(1:100)_{theo}$ variiert. Die Grenzen wurde so gewählt, dass sowohl UV-vis als auch DLS-Messungen in dem Konzentrationsbereich möglich waren.

Dendrimer im Überschuss

Liegt in der Lösung das Dendrimer im Überschuss vor, so bilden sich bei hohen pH-Werten keine Aggregate. Senkt man den pH-Wert auf $7,5$ ab, detektiert man ab dem Verhältnis $(1:1)_{theo}$ die Bildung von Aggregaten. Dies ist besonders gut in der Abbildung 4.10 zu erkennen. Diese Form der Auftragung gibt das durch die

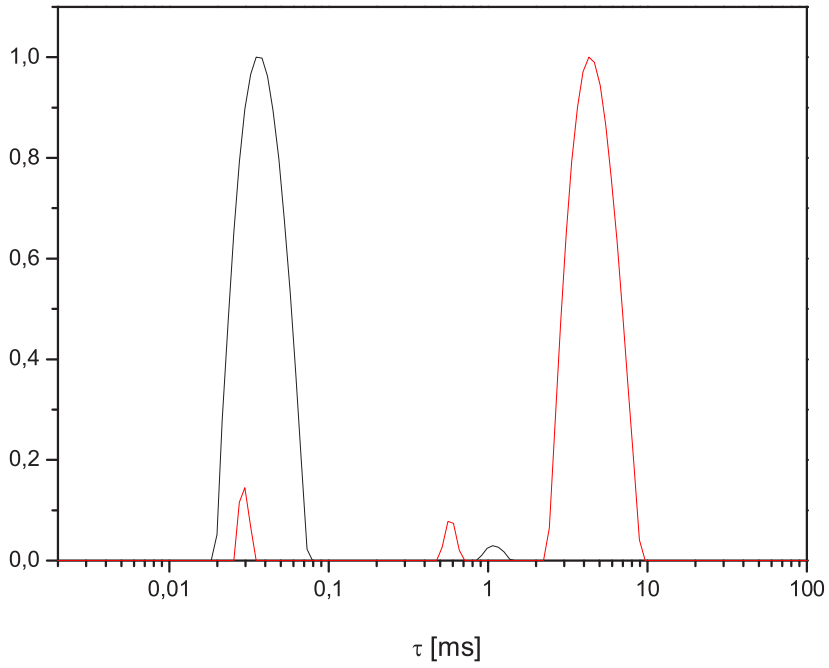


Abbildung 4.10: Probe (PY:G3)$(1:10)_{theo}$ bei $\Theta = 90°$ undc(G3)$= 0,81$g/l. Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Relaxationszeit der DLS Messung. Hauptbestandteil bei pH$= 10$ (schwarz) ist das Dendrimer und bei pH$= 8$ (rot) das Aggregat.

Streuung hervorgerufene Intensitätsverhältnis und nicht das Zahlenverhältnis wieder, vgl. Abbildung 4.11. Liegt das Dendrimer z.B. im Verhältnis $(1:2)_{theo}$ vor, bilden sich sogar hauptsächlich Aggregate. Bei den dynamischen Lichtstreuungsmessungen des Systems $(PY:G3)$ erhielt man bei Variation des Verhältnisses zwischen $(1:2)_{theo}$ und $(1:30)_{theo}$ innerhalb des Fehlers konstante Ergebnisse für den hydrodynamischen Radius R_H, vgl. Abbildung 4.11. Die Grenzen dieses konstanten Verhaltens findet man bei $(1:1)_{theo}$ und $(1:100)_{theo}$. Auf den Mangel an Gegenionen kann die Grenze bei $(1:100)_{theo}$ zurückgeführt werden. Die andere Aggregatgröße bei $(1:1)_{theo}$ kann nicht so offensichtlich erklärt werden, könnte aber u.a. mit einer anderen Aggregatstruktur zusammenhängen. Mit Hilfe der UV-

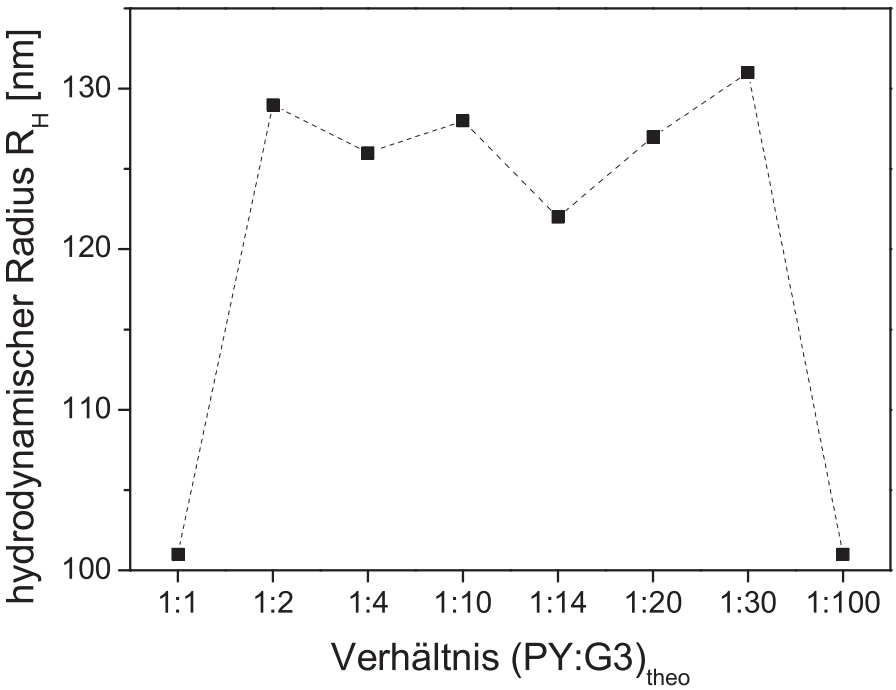


Abbildung 4.11: Abhängigkeit des hydrodynamsichen Radius R_H vom Verhältnis (Gegenion:Dendrimer)(PY:G3)

vis-Spektroskopie wurde des Weiteren beobachtet, dass mit abnehmendem PY Anteil die relative Absorption zunimmt, vgl. Abbildung 4.12. Dies geschieht, obwohl die Spektren normiert sind und somit in jeder Probe der gleiche Anteil an Farbstoff zu finden sein müsste. Darauf wird in Kapitel 4.2.4 noch näher eingegangen.

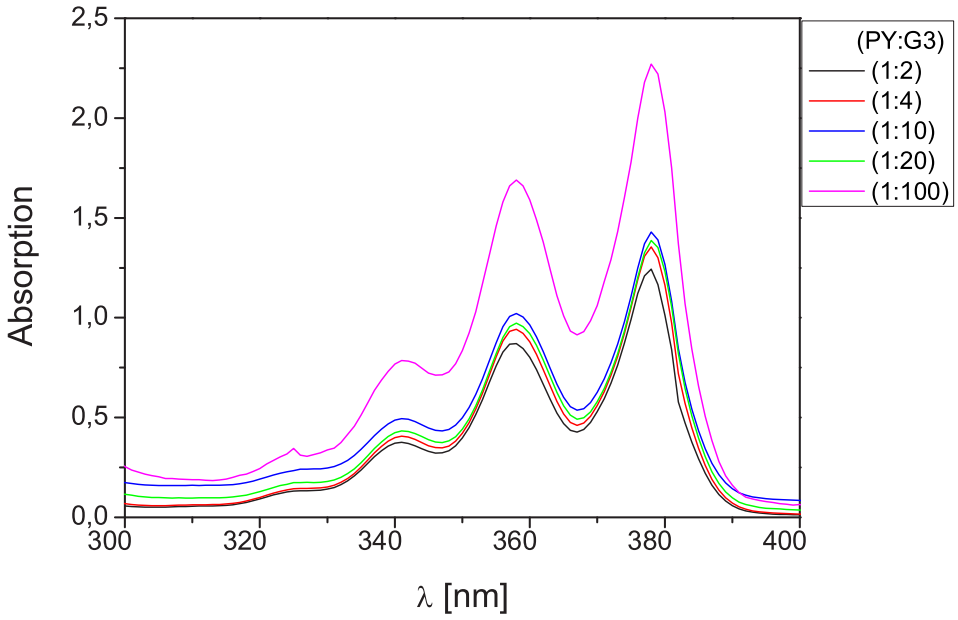


Abbildung 4.12: UV-vis Spektrum der Probe (PY:G3) mit einer Konzentration $c(G3) = 0,81$g/l und dem pH-Wert $7,5$. Variation des Verhältnisses Gegenion:Dendrimer von $(1:2)_{theo}$ bis $(1:100)_{theo}$, normiert auf $(1:4)_{theo}$.

Gegenion im Überschuss

Mit einem Überschuss an Gegenionen bilden sich bei einem pH-Wert von 10 sehr große Aggregate. Dies ist gut im Strahlengang des Lasers in der Lichtstreuküvette zu erkennen, große Partikel vermitteln darin den Eindruck eines Glitzerns. Nach ein bis zwei Tagen ist die Streuintensität der Lösung nur noch sehr schwach und die Reflexe sind stattdessen sehr intensiv und punktuell an der Innenseite des Küvettenglases zu sehen.

Diese Beobachtung begründet die Vermutung, dass sich die Aggregate in diesen Verhältnissen kontinuierlich vergrößern, bis es zu einer Filmbildung an der Glasoberfläche kommt. Dies könnte zwei Ursachen haben.

1. Die Dendrimere sind nur wenig geladen, wodurch jedes Gegenion mehrere Dendrimere zum Ladungsausgleich an sich binden muss. Durch den Überschuss an Gegenionen müssen sich mehrere Gegenionen ein Dendrimer ”teilen”, was die Bildung eines Netzwerks bzw. Films begünstigt.

2. Die Gegenion-Dendrimer-Aggregate sind hydrophob und lagern sich deshalb an der Glasoberfläche ab.

Die Proben mit großen Aggregaten zeigen in den DLS Messungen ein typisches Verhalten. Hier ist der Unterschied vom hydrodynamischen Radius R_H zwischen kleinen und großen Winkeln sehr ausgeprägt. Die Auftragung R_H gegen q^2 zeigt einen Verlauf, der typisch für große polydisperse Aggregate ist, vgl. Abbildung 4.13. Im Bereich von kleinen Winkeln Θ überwiegt die Streuintensität der großen Aggregate. Wählt man die Winkel größer, bilden die kleinen Aggregate und die einzelnen Dendrimere den Hauptbestandteil der Streuung. Deshalb sind in den Bereichen $\Theta = 30°$ bis $70°$ und $70°$ bis $120°$ zwei unterschiedliche lineare Abhänigkeiten wiederzufinden, die zusammen scheinbar eine Exponentialfunktion ergeben.

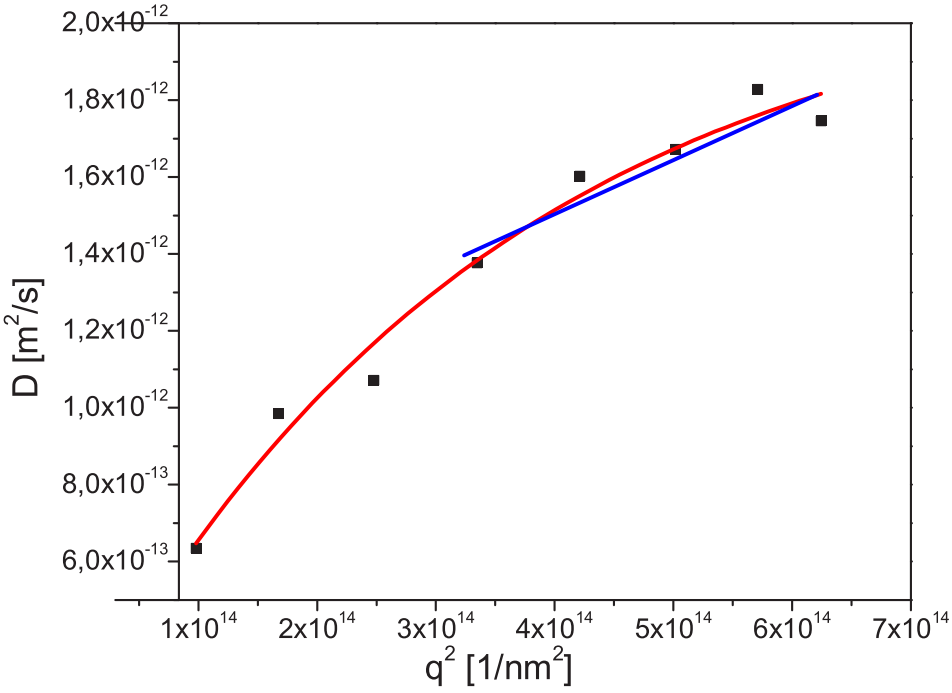


Abbildung 4.13: Probe $(PY:G3)(4:1)_{theo}$, pH$= 10,5$, $c = 0,81 g/l$. Auftragung Diffusionskoeffizient D gegen q^2. Streuwinkeln von $\Theta = 30°$ bis $120°$.
1. Die rote Linie zeigt den exponentiellen Fit mit einem Bestimmtheitsmaß R^2=$0,98$ und
2. die blaue Kurve den linearen Fit der Winkel $\Theta = 70°$ bis $120°$ mit R^2=$0,77$.

Ist ein Überschuss an Gegenionen in dem System vorhanden, werden bei DLS Messungen Teilchengrößen mit einem Mittelwert von etwa 1000*nm* erhalten. Dieser Wert liegt außerhalb des exakten Messbereichs und liefert demnach nur einen Anhaltspunkt für die vorhandene Größenordung. Die Größe der Partikel in Lösung ist bemerkenswert, da durch die Filtration solche Systeme nicht in der Probe vorhanden sein dürften. Dies könnte durch zwei Erklärungen beschrieben werden:

1. Eine hohe Dynamik des Systems erlaubt bei der Filtration die Trennung der Aggregate in die einzelnen Dendrimere und in der Küvette deren erneute Bildung.

2. Eine längliche Form der Aggregate erlaubt es, die Poren des Filters zu durchwandern.

Um zwischen den beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurden einige Messungen ohne Filtration durchgeführt. Es wurde bei dem Verhältnis $(4:1)_{theo}$ ein hydrodynamischer Radius von $R_H = 252 \pm 7$nm gefunden, vgl. Abbildung 4.14.

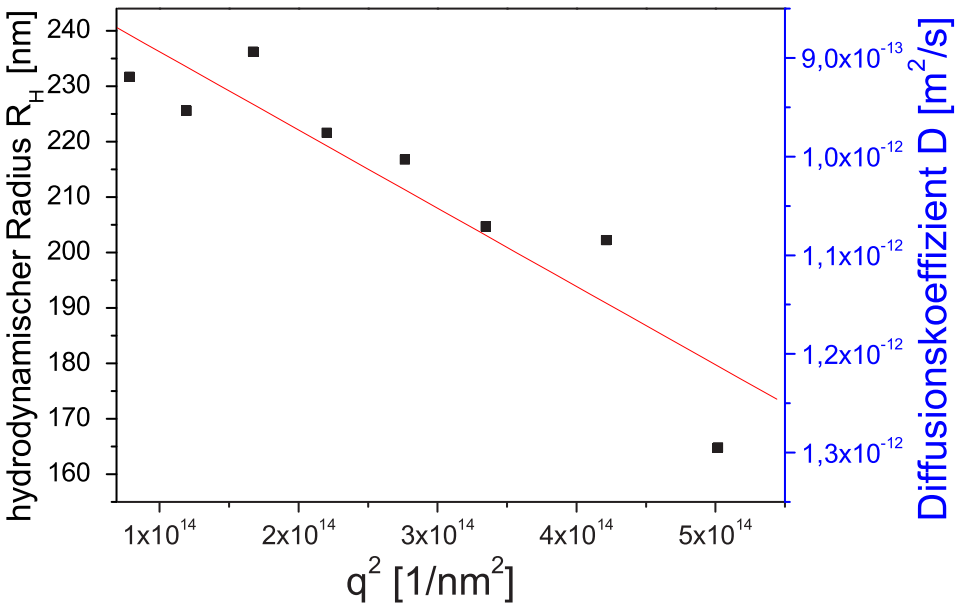


Abbildung 4.14: Unfiltrierte Probe $(PY:G3)(4:1)_{theo}$, pH$=9,5$, $c=0,81g/l$. Auftragung des Diffusionskoeffizienten D und hydrodynamischen Radius R_H gegen q^2.

Der Radius steigt auf $R_H = 1037 \pm 93$nm, wenn der Überschuss des Gegenions auf $(2:1)_{theo}$ abnimmt. Nähere Informationen über die Form der Aggregate könnte man mittels SLS Messungen erhalten.

Senkt man den pH-Wert von 10 auf $7,5$ ab und erhöht somit die Ladung der Dendrimere, werden mittels DLS bei den Verhältnissen $(4:1)_{theo}$ und $(2:1)_{theo}$ keine Aggregate mehr beobachtet. Ab einem pH-Wert von $6,5$ fällt jedoch im Falle des PY ein Feststoff aus, worauf im Kapitel 4.3 näher eingegangen wird. Diese Abfolge lässt zwei Annahmen zu:

1. Im alkalischen Bereich entstehen hydrophobe Aggregate. Durch die höhere Ladung an den Dendrimeren wird eine größere elektrostatische Abstoßung erzeugt und die Aggregation unterbunden.

2. Es werden im neutralen pH-Bereich Aggregate gebildet, die aber so groß sind, dass sie bei der Filtration von der Probe abgetrennt und somit nicht gemessen werden können.

Die letztere Vermutung konnte mittels Messungen von unfiltrierten Proben bestätigt werden. Dabei wurde das Wasser vor dem Ansetzen der Probe filtriert, um ein möglichst staubfreies System zu erhalten.

Vergleich

Um den Unterschied zwischen Überschuss Dendrimer und Gegenion näher zu untersuchen, wurden Säure-Base-Titrationen mit verschiedenen Proben durchgeführt. In Abbildung 4.15 werden drei repräsentative Titrationskurven gezeigt. Durch dynamische Lichtstreuung wurde die An- oder Abwesenheit von Aggregaten vor der Messung bestätigt. Für die Titration des Aggregates steht die schwarze Kurve, die rote Kurve für das Dendrimer-Gegenion-Gemisch und die blaue Kurve für eine Lösung, die bei Absenkung des pH-Wertes ausfällt. In der roten Kurve erkennt man mehrere kleine pH-Sprünge analog zu der Titrationskurve von G3, vgl. Abbildung 4.4. Das heißt, wenn keine Aggregation vorliegt, verhält sich das System ähnlich dem Dendrimer. Das Gegenion wirkt sich unter anderem auf die Lage der Äquivalenzpunkte des gesamten Systems aus. Demnach müssten die schwarze und rote Kurve sich gleichen, da sie das gleiche Gegenion-Dendrimer-Verhältnis haben. Dennoch unterscheiden sich die Kurven, was darauf schließen lässt, dass die schwarze Kurve repräsentativ für eine aggregierte Probe steht. Sie zeichnet sich durch einen großen pH-Sprung aus. Daraus folgt, dass mit zunehmender Aggregatbildung auch der pH-Sprung zunimmt, d.h. das Aggregat verhält sich als Einheit. In der Probe mit Überschuss an Gegenionen dominiert dessen Titrationsverhalten die blaue Kurve.

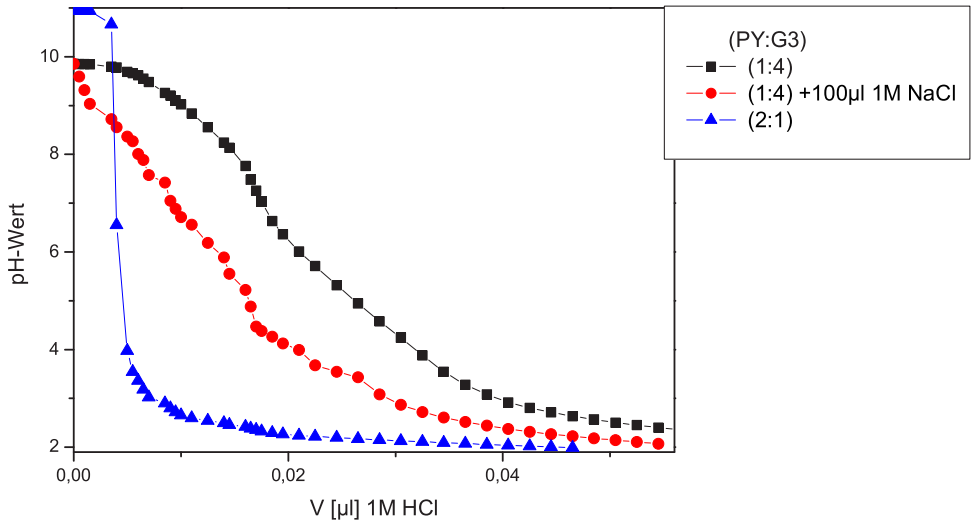


Abbildung 4.15: Säure-Base-Titration bei verschiedenen Verhältnissen (Gegenion:Dendrimer)(PY:G3), c=0,081g/l Titrationskurve vom Aggregat (schwarz), Dendrimer-Gegenion-Gemisch (rot) und ausfallendes Dendrimer-Gegenion-Gemisch, (blau).

Zusammenfassend ist über die Gegenion-Dendrimer-Abhängigkeit zu sagen, dass bei einem Überschuss an Gegenion eine unkontrollierbare Aggregation einsetzt. Verstärkte Assoziation durch einen höheren Anteil des Gegenions legt die Annahme nahe, dass diese auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Im Gegensatz dazu ist bei inversem Ladungsverhältnis ein definiertes Aggregat zu erhalten.

4.2.3 Konzentrationsabhängigkeit

Untersuchung des Systems (PY:G3)$(1:4)_{theo}$

Dynamische Lichtstreuexperimente in salzfreien Lösungen sind konzentrationsabhängig, wie in Kapitel 2.1.2 näher erläutert wurde.

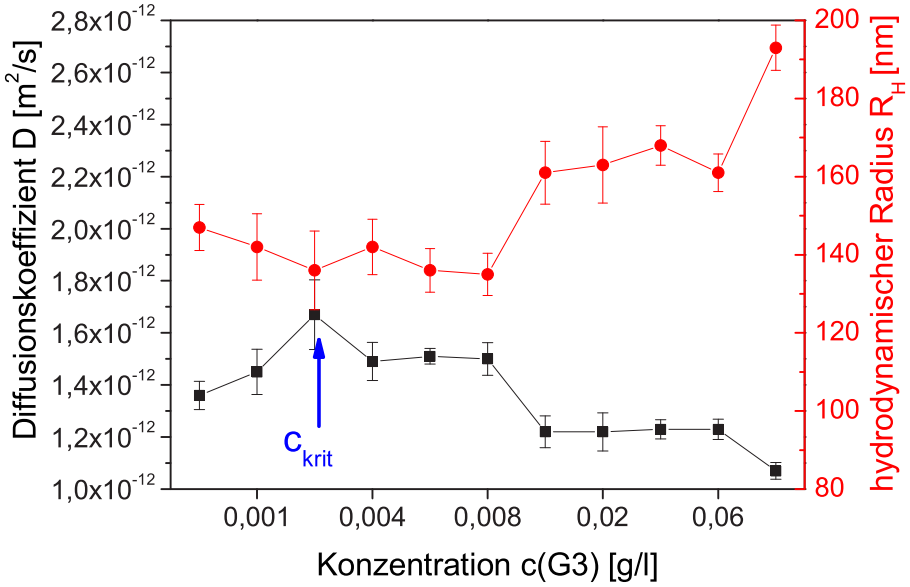


Abbildung 4.16: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (schwarz) und hydrodynamischen Radius R_H (rot) in wässriger Lösung von (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ im Konzentrationsbereich von $c(G3) = 8 \cdot 10^{-4}$g/l bis $8 \cdot 10^{-2}$g/l;$c_{krit}(G3) = 2 \cdot 10^{-3} g/l$ pH$= 7,5$

Um das System (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ darauf hin zu untersuchen wurden, Messungen in einem Konzentrationsbereich $c(G3) = 8 \cdot 10^{-4}$g/l bis $8 \cdot 10^{-2}$g/l bei einem pH-Wert von $7,5$ durchgeführt. Die dabei ermittelten Diffusionskoeffizienten D (schwarz) und hydrodynamischen Radien R_H (rot) sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Der Diffusionskoeffizient weist im Fall des (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ bei der kritischen Konzentration $c_{krit} = 2 \cdot 10^{-3}$mol/l ein Maximum auf, dementsprechend ist hier der hydrodynamische Radius mit $R_H = 136nm$ minimal. Mit diesem Punkt wird die Konzentrationsabhängigkeit in zwei Bereiche unterteilt. Bei Konzentrationen kleiner als c_{krit} im Bereich geringer Konzentrationen $c(G3) = 8 \cdot 10^{-4}$g/l bis $2 \cdot 10^{-3}$g/l nimmt die Größe der Aggregate ab, vgl. Gleichung 2.20. In die-

sem Konzentrationsbereich sind die Wechselwirkungen unter den Assoziaten vernachlässigbar klein. Wird die Konzentration über die kritische erhöht, kommt es zu intermolekularen Wechselwirkungen. Im diesem Bereich ab der Konzentrati-

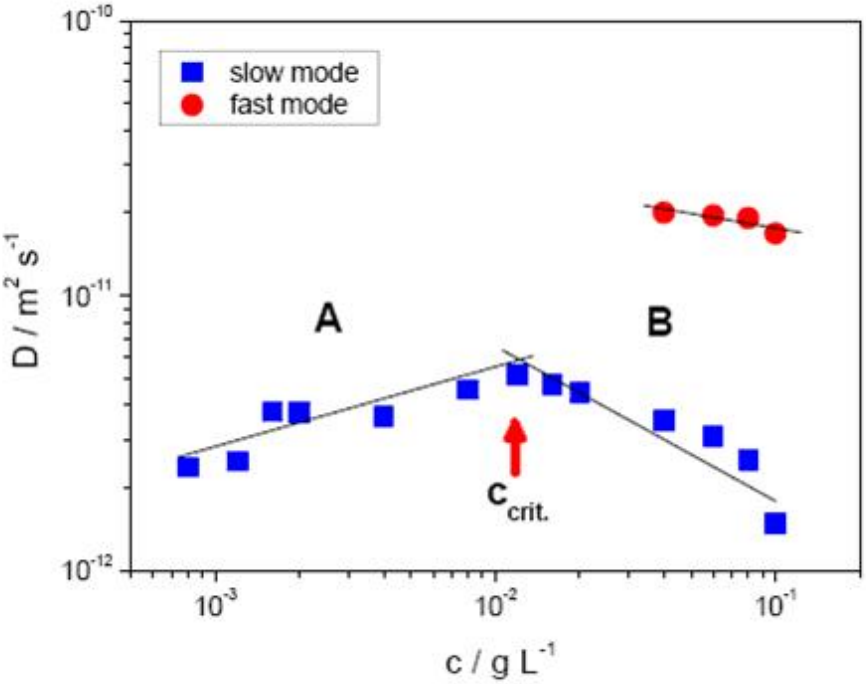


Abbildung 4.17: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D in wässriger Lösung von Poly(para-phenylen)sulfonaten; c_{krit} markiert die kritische Konzentration, bei der die Teilchen im System beginnen zu interagieren, $c_{krit} = 0,012 g/l$, aus [Krö2005]

on $c(G3) = 4 \cdot 10^{-2}$g/l nimmt der hydrodynamische Radius R_H wieder zu. Dieses typische Verhalten wurde auch in vielen anderen Systemen, unter anderem bei Poly(para-phenylen)sulfonaten, beobachtet [Krö2005]. In Abbildung 4.17 ist der Übergang vom Bereich kleiner zu großer Konzentration zusätzlich durch die Aufspaltung der Dynamik in zwei diffuse Prozesse gekennzeichnet. Die kritische Konzentration ist in diesem Fall $c_{krit} = 10^{-2}$g/l. Demnach ist die kritische Konzentration kein fester Wert, sondern von dem jeweiligen System, insbesondere von der Molmasse und der Ladung des Polymers, abhängig. Generell eignet sich der Bereich, in dem die Konzentration kleiner als c_{krit} ist, zur Messung der Diffusion von einzelnen Teilchen bzw. im Fall dieser Arbeit von ”einzelnen” Aggregaten mittels dynamischer Lichtstreuung. Im Bereich größerer Konzentration treten Wechselwirkungen der Aggregate untereinander auf, wodurch es zu scheinbarer Vergrößerung der Aggregate kommt.

Der Unterschied des untersuchten Systems zu dem aus der Literatur ist, dass keine eindeutige Steigung zu erkennen ist. So fällt die Steigung nach der kritischen Konzentration c_{krit} stufenförmig ab, vgl. Abbildung 4.16. Außerdem konnte kein eindeutiger *slow mode* identifiziert werden. Diese Tatsache könnte z.B. daran liegen, dass das es im untersuchten System durch die größere Nähe der Aggregate untereinander auf Grund der Wechselwirkungen zu Umstrukturierungen in der Aggregation kommt. D.h. es werden bevorzugt wenige große anstatt viele kleinere Aggregate gebildet.

Mittels der Versuchsreihe (DR:G3) $(1:10)_{theo}$ wurde ermittelt, ob die Art der Gegenionen einen Einfluss auf die kritische Konzentration haben. Die Messergebnisse lassen jedoch keine eindeutige Aussage zu. Wie in Abbildung 4.18 zu sehen ist, kann weder eine kritischen Konzentration noch eine eindeutige Steigung ermittelt werden. Die Werte schwanken um einen Mittelwert von 113 ± 18nm. Ein

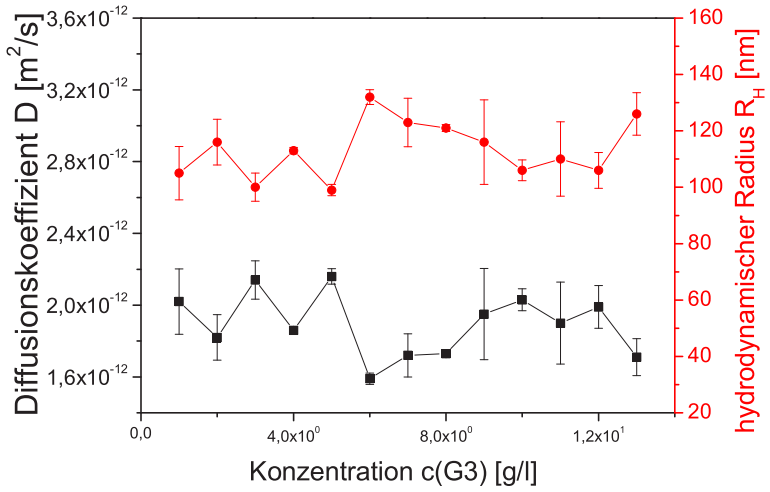


Abbildung 4.18: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (schwarz) und hydrodynamischen Radius R_H (rot) in wässriger Lösungen von (DR:G3)$(1:10)_{theo}$ im Konzentrationsbereich $c(G3) = 8 \cdot 10^{-4}$g/l bis $8 \cdot 10^{-2}$g/l; $c_{krit}(G3)$ pH$= 7,5$

Unterschied zur vorherigen Messung (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ liegt darin, dass im hohen Konzentrationsbereich zwischen $c(G3) = 6 \cdot 10^{-3}$g/l bis $8 \cdot 10^{-2}$g/l der hydrodynamische Radius konzentrationsabhängig eine positive Steigung aufweist. Dies steht im Gegensatz zur Literatur und weist auf ein komplexes Aggregationsverhalten des hier untersuchten Systems hin.

4.2.4 Absorptionverhalten des Systems

Mit der UV-vis-Spektroskopie kann das Absorptionsverhalten eines Stoffes untersucht werden. Sie wird z.B. zur Identifikation von Stoffen mittels des spezifischen Extinktionskoeffizienten ε_λ eingesetzt. So können auch Stoffe mit gleichem Grundgerüst und verschiedenen Substituenten unterschieden werden. Zusätzlich ist

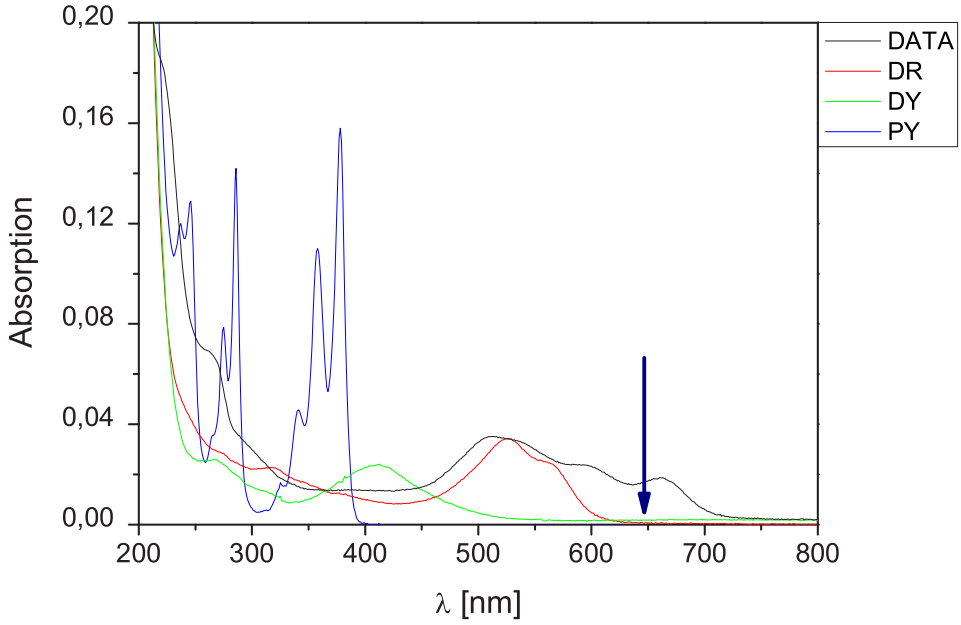


Abbildung 4.19: UV-vis-Spektren im Bereich von $200-800$nm. Gegenionen gelöst in Wasser mit einer Konzentration von c$= 0,41 g/l$, DATA (schwarz), DR(rot), DY(grün), PY(blau). Der blaue Pfeil zeigt die Wellenlänge des zur DLS genutzten Lasers $\lambda = 647,1$nm

ε_λ vom Lösemittel abhängig, wodurch Änderungen der Polarität detektiert werden können. Des Weiteren kann man Wechselwirkungen der Moleküle untereinander beobachten wie z.B. bei aromatischen Systemen die $\pi-\pi$-Stapelung. Ist eine Stapelung vorhanden, führt sie nach Sauter et al. z.B. bei Perylenen zu einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums um 30nm [Sau2006]. Über die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ε_λ und mittels des Lambert-Beer´schen Gesetzes (Gleichung 4.4) lassen sich zusätzlich quantitative Aussagen über die Konzentration c des Chromophors machen.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda cl \tag{4.4}$$

E	Extinktion (Absorption)
I_0	Intensität des einfallenden Lichts
I	Intensität der Transmision
ε_λ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
c	molare Konzentration
l	Schichtdicke [cm]

So wurde durch UV-vis-Messung zunächst geklärt, dass bei der Probenpräparation für die Lichtstreuung und beim Filtrieren nur ein vernachlässigbarer Anteil von Δ_{max} (Absorption)$= 0,03$ an Gegenion und Dendrimer sowie Aggregaten verloren geht. Außerdem wurde untersucht, ob die chromophoren Gegenionen bei der Wellenlänge des Lasers $\lambda = 647,1$nm absorbieren. Die Spektren der Gegenionen in Abbildung 4.19 zeigen, dass bei DR, DY und PY vernachlässigbar Absorption (blauer Pfeil) stattfindet. DATA hingegen absorbiert signifikant, weshalb die Aggregation mit diesem Gegenion nicht näher mit DLS untersucht wurde.

Das Pyrenderivat-Spektrum zeigt das typische Absorptionsverhalten eines aromatischen Systems, vgl. Abbilung 4.20. Alle drei Absorptionsvorgänge des Pyren-

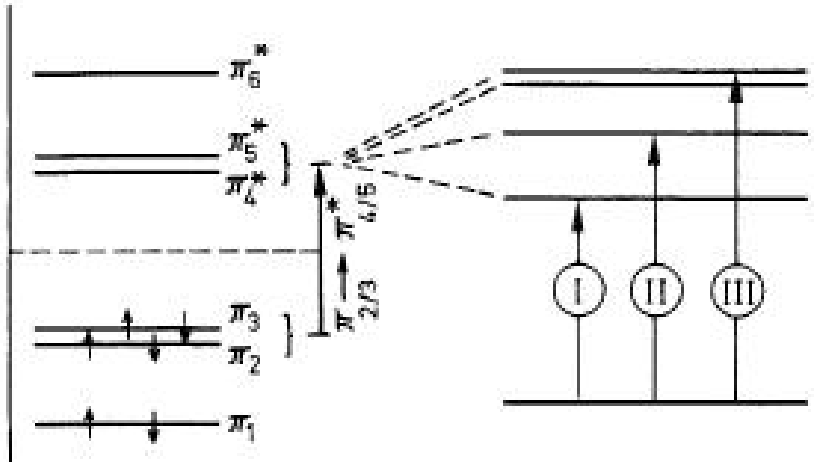


Abbildung 4.20: Orbitalschema der Absorption im aromatischen System. Insgesamt können drei verschiedene Übergänge beobachtet werden, wobei Übergang III doppelt wahrscheinlich durch Entartung des Energieniveaus ist [Hes2005].

gerüstes $S_0 \rightarrow S_x$ ($x = 1,2$ und 3) können beobachtet werden, vgl. Abbildung 4.21. Es handelt sich hierbei um π-π^*-Übergänge mit den Maxima bei 376nm, 286nm und 246nm. Dabei gilt: Je größer die Wellenlänge λ, desto kleiner ist die Energiedifferenz ΔE des Absorptionsübergangs. Die Feinstruktur des Absorptionsspektrums ist auf die verschiedenen Schwingungsniveaus zurückzuführen. Die Nebenmaxima des Übergangs $S_0 \rightarrow S_3$ sind bei 358nm, 340nm und 322nm zu finden. Die Energiedifferenz entspricht jeweils einer Blauverschiebung von 18nm. Im kurzwelligen Bereich ist diese Struktur nicht mehr stark ausgeprägt, da es von dem Absorptionsspektrum des Dendrimers und den anderen Übergängen überlagert wird, vgl. Abbildung 4.21. Des Weiteren konnte qualitativ die Aggregation in Systemen (PY:G3) nachgewiesen

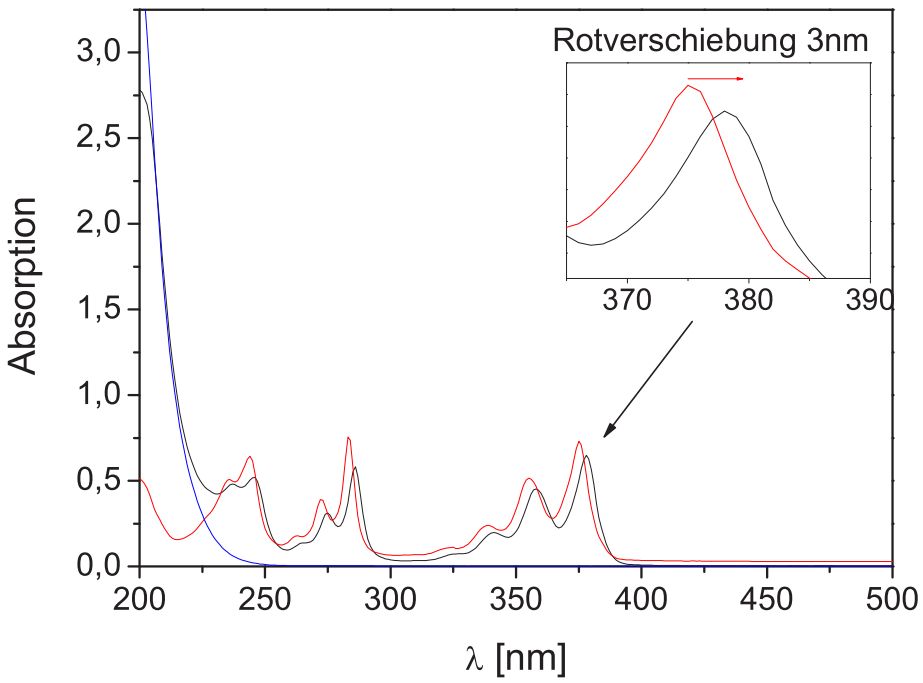


Abbildung 4.21: UV-vis Spektren des Dendrimers $c(G3) = 0,31$g/l (blau), der $1,3,6,8$ -Pyrenetetrasulfonsäure $c(PY) = 9,47$g/l(rot) und des Aggregates (PY:G3) $(1:4)_{theo}$ c(G3)= $0,81$g/l (schwarz). Gesamte Wellenlänge $\lambda = 200 - 400$nm. Übergang I ($S_0 \rightarrow S_3$) $300 - 400$nm, II ($S_0 \rightarrow S_2$) $260 - 300$nm und III ($S_0 \rightarrow S_1$) $220 - 260$nm

werden. So ändert sich die Wellenlänge λ des Absorptionsmaximums je nachdem, ob das Pyrenderivat allein gelöst in Wasser, mit Dendrimer oder als Aggregat vorliegt, vgl. Tabelle 4.3 und Abbildung 4.21. Die Rotverschiebung von $\Delta\lambda = 2nm$,

hervorgerufen durch die Aggregation, reicht aber nicht aus, um in einem Mischsystem aus Aggregat und Dendrimer mit kondensiertem Gegenion beide Formen einzeln zu erkennen und die Anteile zu quantifizieren.

Tabelle 4.3: Absorptionsmaxima von Pyren, dem Derivat PY und dem Aggregat (PY:G3)

Verbindung	Wellenlänge des Absorptionsmaximums [nm]
Pyren	335
PY	375
$PY + G3$	376
Aggregat $PY : Gx$	378

Bei der Betrachtung des Systems (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ normiert auf c(G3)$= 0,004$M bei verschiedenen Konzentrationen sieht man, dass eine Abnahme der absoluten Absorption um $0,26$ erfolgt, vgl. Abbildung 4.22. Dies ist ein hypsochromer Effekt. Nach dem Lambert-Beer´schen Gesetz (Gleichung 4.4) nimmt jedoch die Absorption eines Stoffes mit zunehmender Konzentration c des Chromophoren zu.

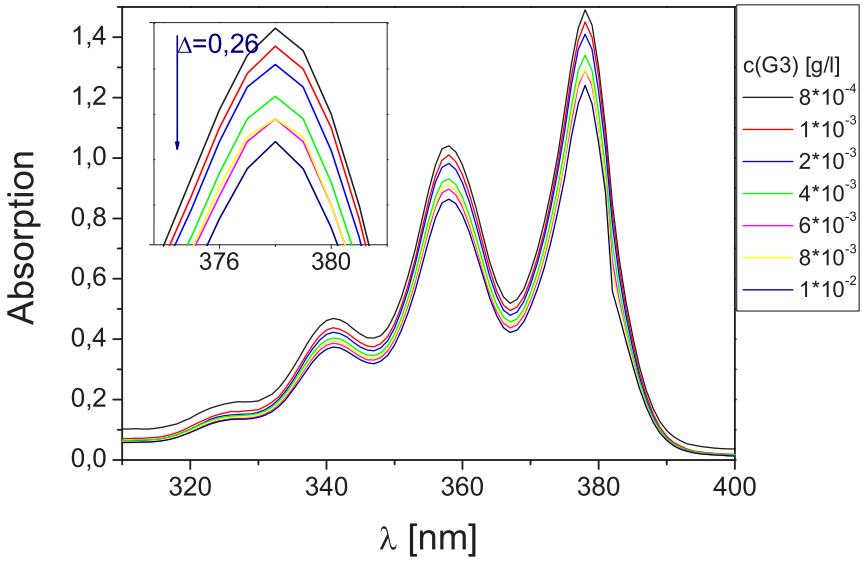


Abbildung 4.22: UV-vis-Spektrum (PY:G3)$(1:4)_{theo}$-Aggregate in Abhängigkeit von der Konzentration c(G3)=$8 \cdot 10^{-4}$g/l bis 10^{-1}g/l bei $pH = 7,5$

Eine mögliche Erklärung für den hypsochromen Effekt ist die Bildung von Eximeren[2]. Diese Bildung würde nach Winnik et al. im Bereich von 400-500nm durch die Zunahme einer Absorptionsbande zu beobachten sein, was jedoch in keinem Spektrum gefunden werden konnte [Win1993]. Außerdem wurde der hypsochrome Effekt bei der Absenkung des pH-Wertes beobachtet. Wie schon in Kapitel 4.2.1 erwähnt, findet dabei ein Übergang zwischen Gemisch und Aggregat statt. Dieser Effekt kann laut Tinoco et al. auf die Stapelung von aromatischen Systemen zurückgeführt werden. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den durch Licht induzierten Dipolen der Chromophoren [Tic1960]. Dies kann bedeuten, dass sich

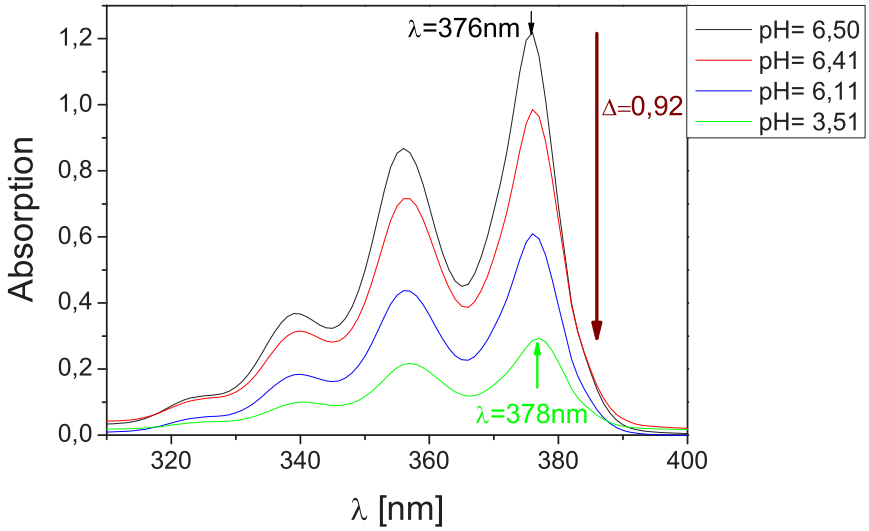


Abbildung 4.23: UV-vis Spektrum $(PY : G3)$-Gemisch und Aggregat in Abhängigkeit vom pH-Wert; (PY:G3) $(1:4)_{theo}$; c$(G3) = 0,081 g/l$

im aggregierten Zustand die PY Moleküle in einem Abstand befinden, in dem sie wechselwirken können. Das heißt mit zunehmender Aggregation kommen sich die Gegenionen immer näher, was insgesamt zu einer Absenkung der Absorption von $\Delta = 0,92$ führt, vgl. Abbildung 4.23.

[2]Ein Eximer ist ein Dimer, das sich im angeregten Zustand formt und im Grundzustand wieder zerfällt [Bir1970].

4.3 Zusatz von niedermolekularem Salz

Allgemein

Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung zeigen ein ungewöhnliches Verhalten von Polyelektrolyten im Vergleich zu Polymeren. Wie schon in Kapitel 2.1.3 näher erläutert kann es in Abhängigkeit von zusätzlichem monovalenten Salz zur Abschirmung der Ladungen und dadurch zur Abschwächung der Coulomb-Wechselwirkungen kommen. Erste Messungen dazu wurden von Schurr et al. an Poly(L-lysin)hydrobromid durchgeführt [Sch1978]. Sie zeigten, dass der Diffusionskoeffizient D stark von der zusätzlichen Salzkonzentration abhängt. So wurde beobachtet, dass bei suksessiver Zugabe von Salz der Diffusionskoeffizient D zunächst steil ansteigt und nach dem Erreichen eines Maximums wieder flach abfällt.

Dieses Phänomen wird nach Förster et al. einem ordinary-extraordinary Phasenübergang[3] zugeschrieben. Der Übergang findet bei jedem System abhängig von der Polyelektrolytkonzentration c_{PE} bei einer bestimmten Salzkonzentration c_S statt. Diese Konzentration lässt sich über das entsprechende Verhältnis der Ladungskonzentrationen von Polymer zum Salz bestimmen.

$$\lambda = c_{SL}/c_{PEL} \tag{4.5}$$

Sobald λ größer eins wird, besteht theoretisch eine vollständige Abschirmung der Ladung des Polyelektrolyten in Lösung und die Aggregation wird erschwert. Demnach müsste ein Übergang vom Aggregat zum Dendrimer innerhalb der Versuchsreihe -aufgelistet in Tabelle 4.4- zu beobachten sein.

Hierbei werden die Konzentration des zusätzlichen Salzes c_S erhöht und mittels der dynamischen Lichtstreuung die Veränderungen beobachtet. Diese Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass bei geringer Ionenstärke die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen der Polyionen überwiegen und bei höherer Ionenstärke diese zunehmend abgeschirmt werden. Die Ionenstärke I einer Lösung ist von der Salzkonzentration c_i und der Valenz des Salzes z_i abhängig, wobei i für die verschiedenen Ionen steht.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i \cdot z_i^2 \tag{4.6}$$

[3] Es ist noch nicht geklärt ob es ein Phasenübergang im thermodynamischen Sinne ist d.h. dieser eine Diskontinuität aufweist, trotzdem wird dieser Terminus für dieses Phänomen genutzt.

Tabelle 4.4: Ermittelte Werte für die Ionenstärke nach Gleichung 4.6 und λ nach Gleichung 4.5 für das Systems (PY:G3) in Abhängigkeit vom pH-Wert und zusätzlichem Salz in der Lösung.

c(NaCl)[M]	pH-Wert	λ	Ionenstärke I[M]
$4,8 \cdot 10^{-3}$	8,6	0,04	0,35
$5,0 \cdot 10^{-3}$	8,5	0,41	0,36
$2,0 \cdot 10^{-2}$	8,5	2,03	0,37
$4,8 \cdot 10^{-2}$	8,2	4,06	0,39
$1,1 \cdot 10^{-1}$	8,4	10,15	0,42
$2,4 \cdot 10^{-1}$	8,4	20,31	0,48

In Abbildung 4.24 wird schematisch die erwähnte Abfolge dargestellt. Zunächst liegen die Dendrimere einzeln und gering protoniert in Lösung vor. Es überwiegt die elektrostatische Abstoßung. Wird zu dieser Mischung das Gegenion gegeben, kommt es zunächst zum Gegenionenaustausch. Erhöht man mittels Salzsäure die Ladungsdichte an den Dendrimeren, verstärkt sich die Assoziation mit den Gegenionen und es formen sich Aggregate. Die dafür notwendigen Wechselwirkungen können durch Zugabe von monovalentem Salz wieder abgeschirmt werden. Die Dendrimere liegen wieder separiert in der Lösung vor.

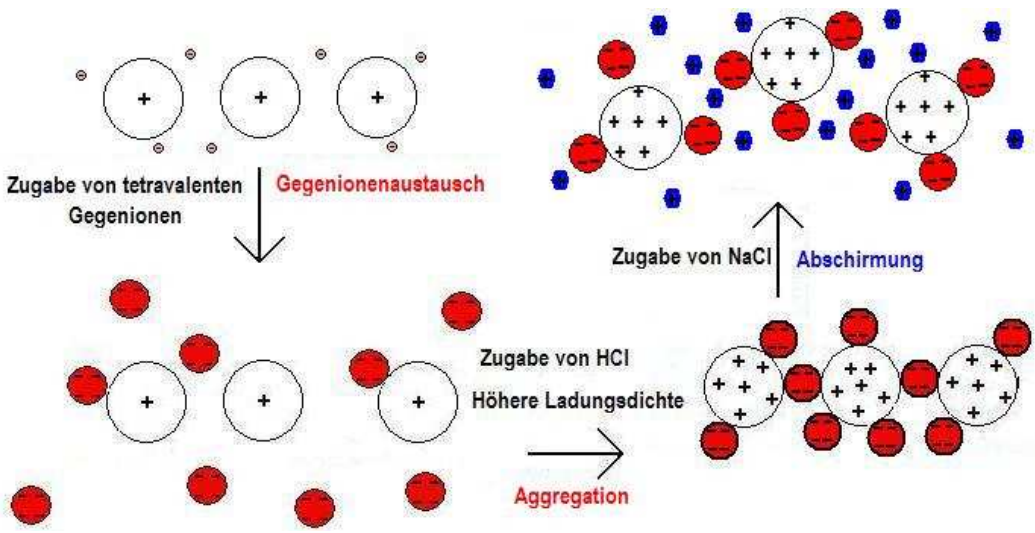


Abbildung 4.24: Schema der elektrostatischen Aggregation in Abhängigkeit von dem pH-Wert und der Ionenstärke.

Abhängigkeit des Systems von der Ionenstärke

Ob das zu untersuchende System (PY:G3) auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen aggregiert, kann mit Hilfe der Ionenstärkeabhängigkeit der Lösung untersucht werden. Deshalb wurde betrachtet, welche Ionenstärke in aggregierenden bzw. in nicht aggregierenden Systemen herrscht. Nach Rabin et al., die das Verhalten von Polyelektrolyten bei verschiedenen Salzkonzentrationen untersucht haben, sollte bei geringer Ionenstärke keine Aggregation vorliegen [Rab1988]. Der Einfluss von zusätzlichem Salz auf die Ionenstärke und somit auf das System an sich ist daher für die Aggregation entscheidend.

Bei einem pH-Wert von 10 liegt beispielsweise das System (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ kaum protoniert vor, was auf eine geringe Ionenstärke im System schließen lässt. Die Ionenstärke beträgt $I = 2,93 \cdot 10^{-4}$mol/l und es findet keine Aggregation statt, vgl. Kapitel 4.2.1. Abbildung 4.25 zeigt die auf $g_2(t) = 1$ und $\tau = 0,001$ normier-

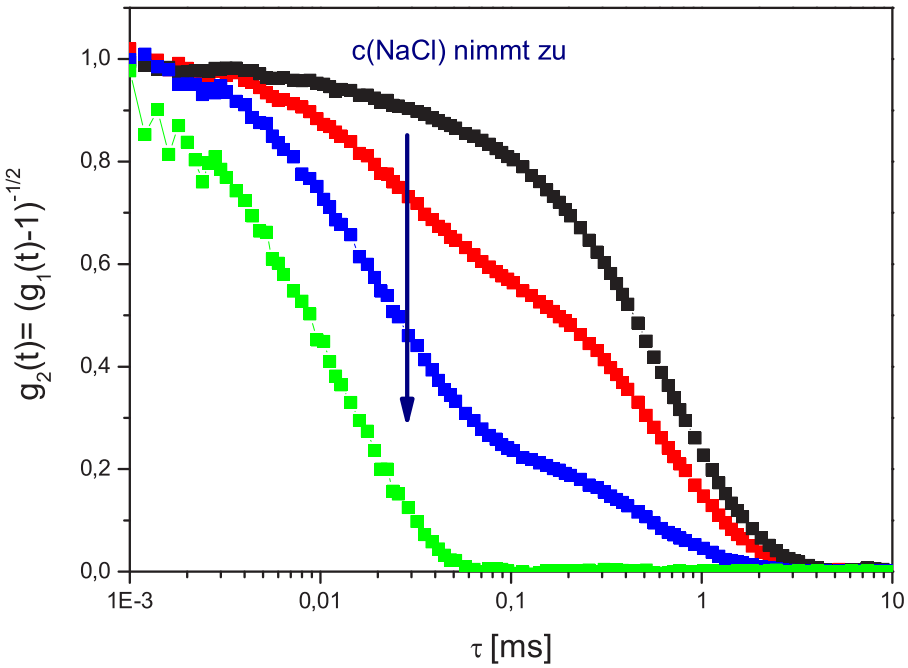


Abbildung 4.25: Normierte elektrische Feldkorrelationsfunktionen bei $\Theta = 90°$, Probe $(PY:G3)(1:4)_{theo}$ bei $pH = 8,5$ und $c(G3) = 0,81g/l$. Die Ionenstärke wird mittels der Salzkonzentration von c$(NaCl) = 0,48$M (schwarz) bis $0,24$M (grün) variiert.

ten elektrischen Feldkorrelationsfuntkionen für das System (PY:G3)$(1:4)_{theo}$. Man erkennt einen eindeutigen Übergang von aggregierten zu einzelnen Molekülen.

Diese Messungen wurden bei pH=$8,5$ durchgeführt, was einer Grundionenstärke von $I = 0,30$mol/l entspricht. Es zeigt sich, dass in dem Bereich der Ionenstärke von $I = 0,30$mol/l bis $0,38$mol/l die Dendrimere vollständig aggregieren. Auf diese Weise kann in Abhängigkeit vom pH-Wert jeweils der Bereich für die Ionenstärke definiert werden, in dem Aggregation stattfindet. Das Verhalten entspricht dem der Theorie, vgl. Abbildung 4.24.

- $I = 0,28$mol/l keine Aggregation
- $I = 0,35$mol/l Aggregation findet statt
- $I = 0,40$mol/l ein Teil der Dendrimere aggregiert
- $I = 0,48$mol/l Aggregation wird völlig unterdrückt

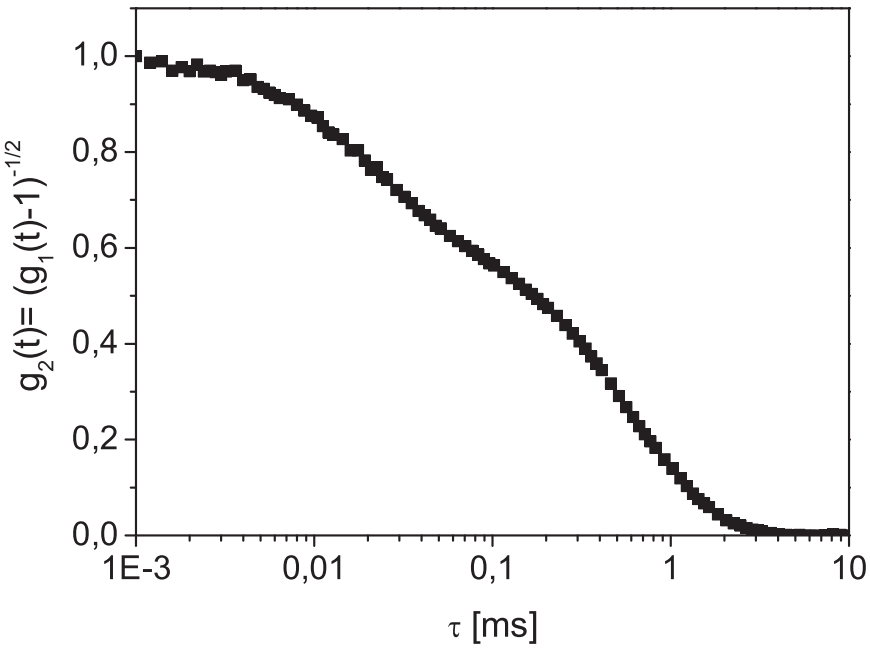


Abbildung 4.26: DLS Messung der Probe $(PY:G3)(1:2)_{theo}$ bei $pH = 2$, $I = 1,2$mol/l und $c(G3) = 0,81g/l$.

Führt man diesen Gedankengang weiter, ist zu erwarten, dass bei fallendem pH-Wert mit steigender Ionenstärke die Aggregation wieder abnimmt, so dass bei einer Ionenstärke von $I = 1,2$mol/l bei pH=2 nur noch ein Teil des Dendrimers aggregiert. Liegt das Dendrimer im Überschuss vor, z.B. im Verhältnis (PY:G3)$(1:2)_{theo}$, erhält man tatsächlich eine Mischung von Dendrimer und Aggregat, wie in Abbildung 4.26 zu sehen ist. Demnach müsste bei einem hohen pH-Wert durch Zugabe von monovalentem Salz die Ionenstärke erhöht werden und damit Aggregation stattfinden. Dies geschieht jedoch nicht, was darauf schließen lässt, dass die Ionenstärke die Aggregation nicht stark genug beeinflussen kann. Die Ionenstärke ist aber nicht in der Lage, die Grenzen, die durch die Ladungsdichte und somit den pH-Wert vorgegeben werden, zu überwinden. Liegt man jedoch in den Grenzen des pH-Wertes, kann die ausreichende Zugabe von monovalentem Salz die Aggregation unterdrücken.

4.4 Variation von Gegenion und Dendrimer

4.4.1 Variation der Gegenionen

Die in der vorliegenden Arbeit genutzten Gegenionen für das PAMAM Dendrimer sind alle farbig und somit gut für UV-vis-Messungen geeignet. Des Weiteren besaßen sie symmetrisch verteilt im Molekülgerüst vier Sulfatgruppen. Mit den unterschiedlichen Geometrien bzw. pH-Wert-Abhängigkeiten der Sulfongruppen wurde untersucht, inwieweit hinsichtlich der Aggregation Unterschiede zu finden sind. Zunächst wurden die Gegenionen mit Natronlauge titriert. Dabei wurde sichergestellt, dass alle in dem gewünschten pH-Wertbereich vollständig dissoziiert vorliegen, siehe auch Abbildung 4.27. Dafür sollte die Versuchsreihe (XY:G3)$(1:4)_{theo}$

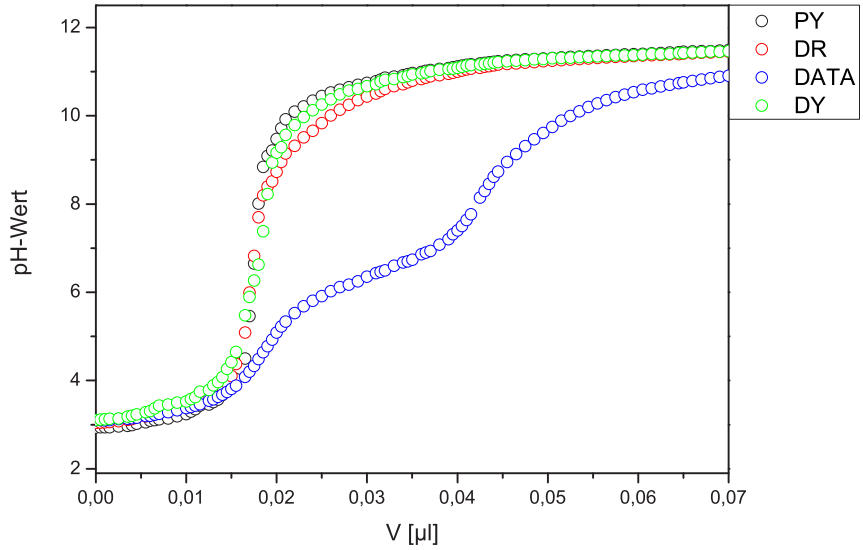


Abbildung 4.27: Titration der Gegenionen 1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure (PY) (schwarz), Direct Red (DR) (rot), Direct Yellow (DY) (blau) und DATA (grün)

bei dem pH-Wert $7,5$ durchgeführt werden. Dabei stellte sich der erste Unterschied heraus. In den Proben von DY fiel schon bei pH$=9$ ein Feststoff aus und musste somit bei höheren pH-Werten vermessen werden. Des Weiteren konnte DATA nur bei pH$=2$ verglichen werden, da oberhalb von diesem pH-Wert eine Absorption im Wellenlängenbereich des Lasers $\lambda = 647,1$nm stattfand. Deshalb wurden PY und DR bei pH$=7,5$, DY bei pH$=9,5$ und DATA bei pH$=2$ gemessen.

Dabei stellte sich heraus, dass sich mit DY sehr große Aggregate bildeten. Die-

se wurden bei der Filtration aus der Probe entfernt, die erhaltene Lösung wurde farblos. Mit UV-vis wurde diese Annahme unterstützt und durch die Messung der unfiltrierten Probe mittels dynamischer Lichtstreuung bestätigt. Darin befanden sich Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 245 \pm 3nm$, vgl. Abbildung 4.28.

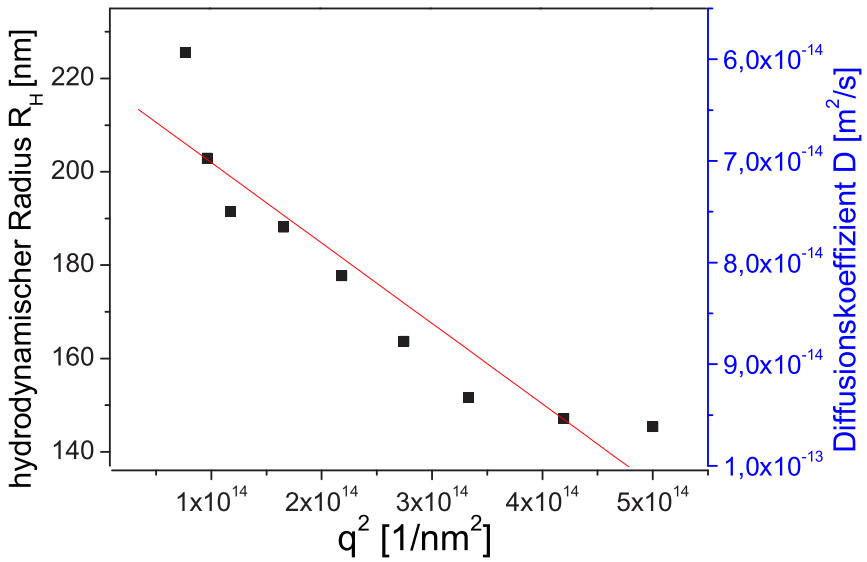


Abbildung 4.28: Auftragung des hydrodynamischen Radius R_H und dem Diffusionskoeffizienten D gegen q^2 ergibt für Probe (DY:G3) $(1:4)_{theo}$ mittels Extrapolation q^2 gegen 0 einen Wert von $R_H = 245 \pm 3$nm mit einer Steigung $-1,74 \cdot 10^{-13}$

Die Messung von DATA bei pH= 2 zeigt auf Grund der hohen Ionenstärke, wie durch die Ergebnisse aus Kapitel 4.3 zu erwarten ist, keine Aggregation. Dieses Ergebnis untermauert zum einen, dass die Aggregation auf ionischen Wechselwirkungen beruht und zum anderen, dass durch hohe Ionenstärke diese Wechselwirkungen abgeschirmt werden.

DR und PY hingegen bildeten gleichermaßen Aggregate mit hydrodynamischen Radien von etwa $R_H = 135$nm, vgl. Abbildung 4.29. Das Verhalten der variierten Gegenionen führte zu scheinbar unerwarteten Messergebnissen. So ist insbesondere der Unterschied zwischen DR und DY bemerkenswert, da beide die gleiche Grundstruktur aufweisen. Um das unterschiedliche Verhalten zu erklären, vergleicht man die Struktur der verschiedenen Gegenionen genauer, vgl. Abbildung 4.2. Demnach unterscheiden sich die Gegenionen in der Ladungsverteilung im Molekül.

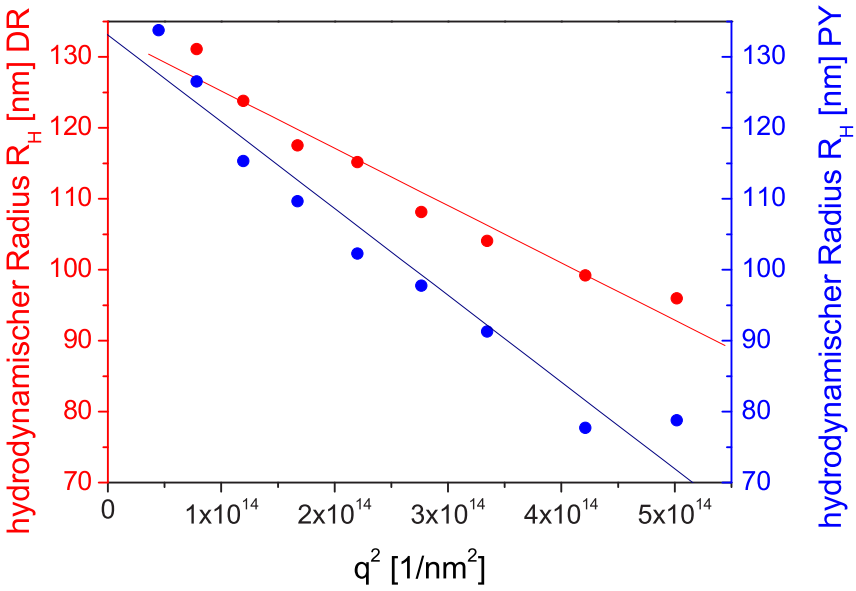


Abbildung 4.29: Auftragung des hydrodynamischen Radius R_H gegen q^2 ergibt mittels Extrapolation q^2 gegen 0 für:
blau (PY:G3) $(1:4)_{theo}$ R_H von 135 ± 3nm; Steigung $= -1,22 \cdot 10^{-13}$
rot (DR:G3) $(1:10)_{theo}$ R_H von 135 ± 1nm; Steigung $= -0,81 \cdot 10^{-13}$

Man erkennt z.B., dass DR das einzige Gegenion ist, bei dem sich die beiden Ladungen an zwei verschiedenen aromatischen Systemen befinden. DATA wiederum unterscheidet sich von PY und DY in der Weise, dass die Ladungen auf einer Seite des Naphthalins zu finden sind. Dies könnte eher zu einer horizontalen Ausrichtung des Gegenions zur Polyelektrolytoberfläche führen. PY und DY hingegen haben die Ladungen jeweils an entgegengesetzten Seiten und an der Peripherie des aromatischen Systems. Die Ausrichtung ist eher orthogonal zur Oberfläche. Hiermit würde auch die Verbindung zu anderen Dendrimeren erleichtert. Das DY könnte auf Grund der Länge wie eine Angel fungieren und besser als PY zwei Dendrimere verbinden. Kombiniert man die theoretischen Überlegungen mit den Messergebnissen, sieht man, dass ein längliches Gegenion wie DY schon bei geringerer Ladungsdichte des Polyelektrolyten aggregiert im Vergleich zu PY, welches eher klein und kompakt ist. Diese Beobachtung unterstützt die Vorstellung, dass die Gegenionen bei der Aggregation das Verbindungsglied bilden. Demnach scheint DY gut die Ladung am Polyelektrolyten zu kompensieren und gleichzeitig den richtigen Abstand zwischen den Dendrimeren zu ermöglichen.

4.4.2 Variation der Dendrimer Generation

Mit drei verschiedenen Generationen $G3$,$G6$ und $G9$ wurde der Einfluss von der Größe, Struktur und der Oberflächenladung des Dendrimers auf das System $(PY : Gx)$ untersucht. Diese drei Generationen wurden gewählt, da sie beispielhaft für die Sternform, Kugelform mit weicher und Kugel mit harter Oberfläche angesehen werden können, vgl. Abbildung 4.30 und 4.32. Die Messungen der dynami-

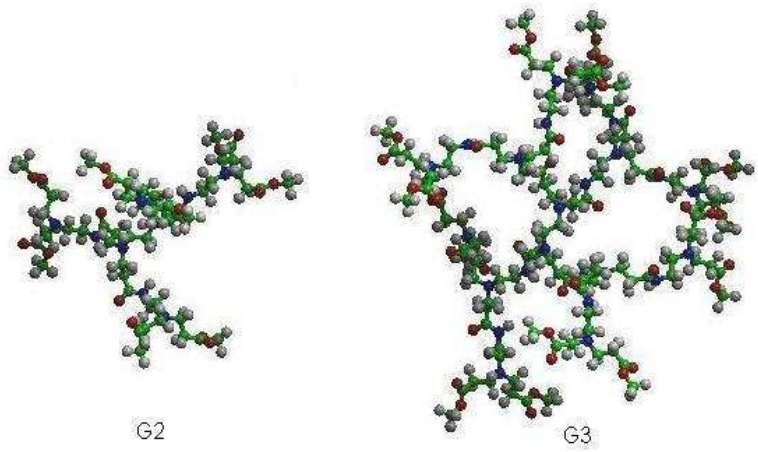


Abbildung 4.30: Dreidimensionale Darstellung des ungeladenen PAMAM Dendrimers Generation 2 und 3 aus [Den1992].

schen Lichtstreuung für die Systeme (PY:Gx) $(1:4)_{theo}$ ergaben, dass zum einen die Aggregatgröße mit der Generation abnimmt und zum anderen der Anteil der Aggregate kleiner wurde, vgl. Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Hydrodynamischer Radius R_H das daraus resultierendes Volumen V und Volumenverhältnis VV zwischen Aggregat A und Dendrimer D der Proben (PY:Gx)$(1:4)_{theo}$, mit x= $3,6$ und 9 bei pH= $7,5$.

Generation	$R_H(D)[nm]$	V(D) $[nm^3]$	$R_H(A)[nm]$	V(A) $[nm^3]$	V(A)74% $[nm^3]$	VV (A/D)
3	$1,2$	$4,1$	135	$5,8 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$
6	$3,2$	$77,2$	130	$5,2 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^4$
9	$6,2$	$561,6$	100	$2,4 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^3$

Zusätzlich wurde berechnet, wie viele Dendrimere in etwa in einem Aggregat enthalten sind. Dafür wurde angenommen, dass sowohl das Dendrimer als auch das Aggregat die Form einer Kugel besitzen und somit die hydrodynamischen Radien

zur Berechnung der Volumina herangezogen werden können[4]. Des Weiteren wurde die dichteste Kugelpackung für das Konzept der Raumausfüllung (74%) zu Grunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Eine Abhängigkeit ist mit den drei Vergleichsdaten nur grob zu erkennen. So nimmt die Anzahl der Dendrimere pro Aggregat um etwa eine Zehnerpotenz ab, wenn die Generation um 3 erhöht wird. Diese Annahme sollte jedoch mit weiteren Generationen verglichen werden. Die Bedingungen in Lösungen waren jedoch für die Messung der Generationen G6 und G9 nicht ideal gewählt. Es wurden ideale Parameter für G3 gewählt und zu Vergleichszwecken nicht verändert. Dies führte besonders bei Generation G9 zu Überlagerungen der Peaks der einzelnen Dendrimere mit den Aggregaten, wie in Abbildung 4.31 gut zu erkennen ist. Diese Tatsache erschwerte die Auswertung

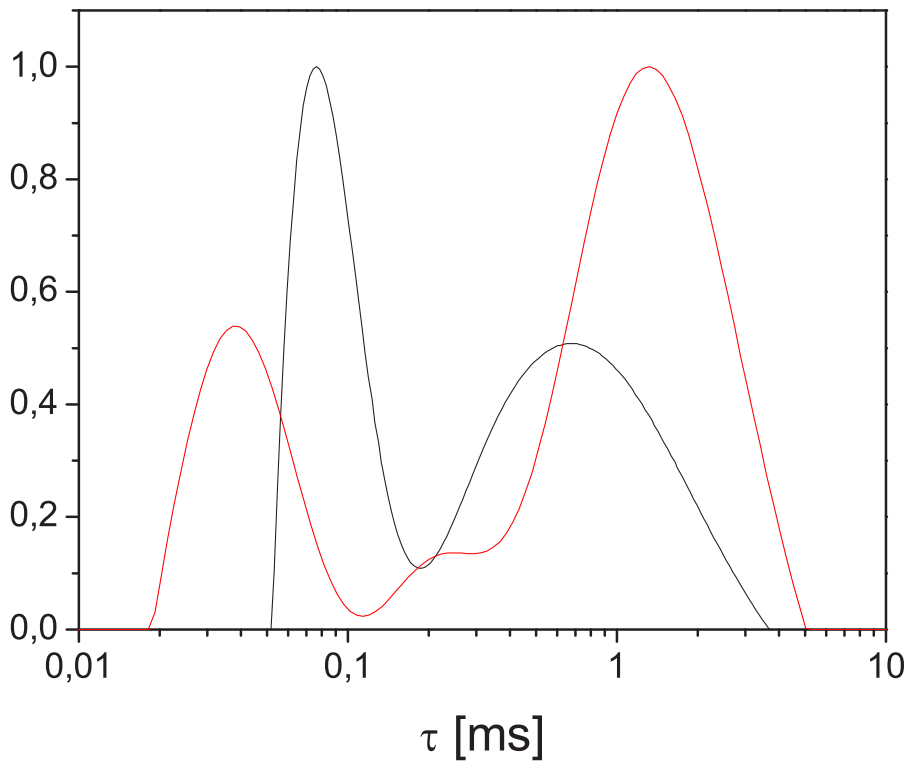


Abbildung 4.31: Intensitätsverteilung der Relaxationszeit τ aus der dynamischen Lichtstreuungsmessung von (PY:Gx)$(1:4)_{theo}$ bei $\Theta = 90°$ und pH$= 7,5$. Generation 9 (schwarz) und 6 (rot)

[4] $V = \frac{3}{4}\pi R_H$

immens. Trotzdem kann man gut die generationsbedingte Abnahme des hydrodynamischen Radius der Aggregate und die Größenzunahme der Dendrimere erkennen.

Schon beim Ansetzen der Proben fand sich ein weiterer Unterschied. Es stellte sich heraus, dass bei einem Verhältnis (PY:Gx) $(2:1)_{theo}$ der Feststoff mit zunehmender Generation bei höherem pH-Wert ausfällt, vgl. Tabelle 4.6.

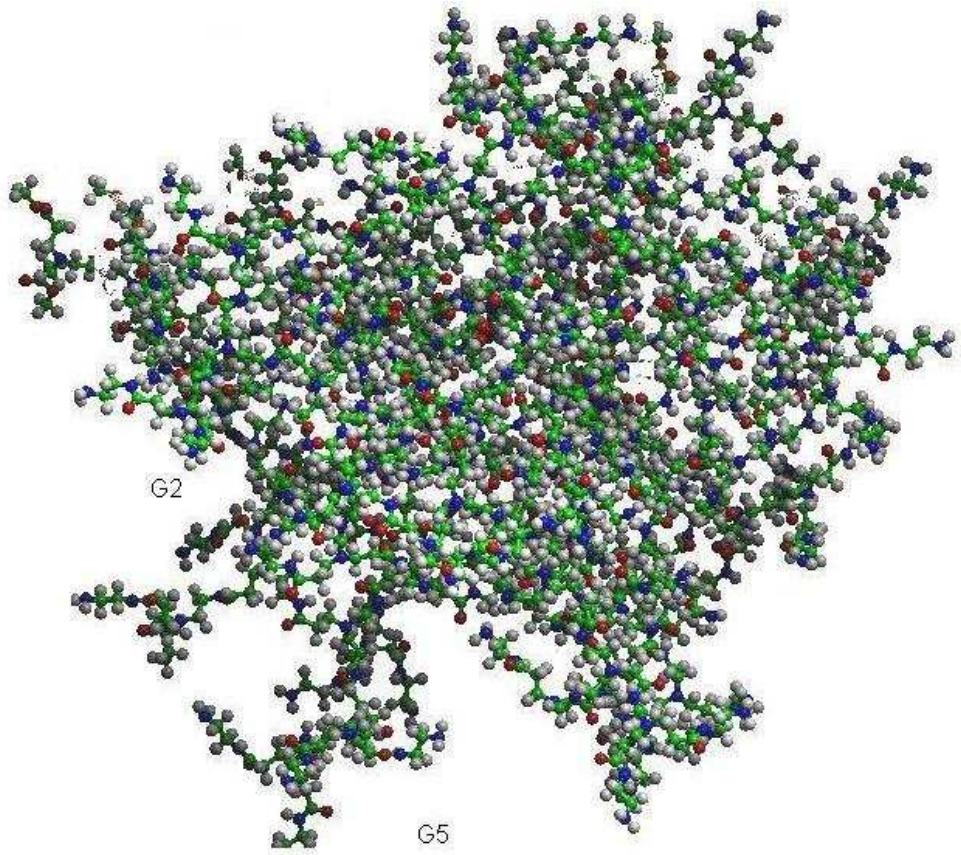


Abbildung 4.32: Dreidimensionale Darstellung des ungeladenen PAMAM Dendrimers Generation 5 aus [Den1992].

Wie aus Kapitel 4.3 bekannt ist findet die Aggregation in Abhängigkeit von der Ionenstärke statt. Trotzdem ist dieser Wert bei den verschiedenen Generationen nicht konstant, das heißt der Wert muss für jede Generation separat bestimmt werden. Erkennbar ist der Trend, dass mit größer werdender Generation auch die Ionenstärke der Lösung größer ist, bei der der Feststoff ausfällt. Demnach ist auch die Ladungsdichte am Polyelektrolyten für die Aggregation von Bedeutung, nicht allein die vorherrschende Ionenstärke.

Tabelle 4.6: Die Generationen $G3$, $G6$ und $G9$, die im Verhältnisses (PY:Gx)$(2:1)_{theo}$ und der Konzentration c(Gx)=$0,81$g/l vorliegen, fällt ein Feststoff in Abhängigkeit von dem pH-Wert und der Ionenstärken der aus der Lösung aus.

Generation	Konzentration Gx [mol/l]	pH-Wert	Ladung/Molekül bei pH-Wert	Ionenstärke [mol/l]
3	$1,17 \cdot 10^{-4}$	6,5	41	$1,68 \cdot 10^{-2}$
6	$1,40 \cdot 10^{-5}$	9,0	71	$2,33 \cdot 10^{-2}$
9	$1,74 \cdot 10^{-6}$	9,5	277	$1,66$

Generell fällt ein Stoff aus der Lösung aus, wenn die Konzentrationen der Komponenten das Löslichkeitprodukt überschreiten oder wenn die Partikel zu groß werden. Dies kann z.B. durch Änderung der Lösemittel, d.h. Änderung der Umgebungspolarität erfolgen. In einer Blindprobe wurde gezeigt, dass Dendrimer bzw. Gegenion für sich allein nicht ausfallen.

Zur genaueren Untersuchung wurden verschiedene Proben (PY:Gx) titriert. Dabei stellte sich heraus, dass generell bei Überschuss an Gegenion die Bildung eines Feststoffes stattfand. Erniedrigt man erst den pH-Wert über den generationsbedingten Punkt hinaus, wird die Lösung trübe. Ließ man die Lösung stehen, setzte sich nach zwei Tagen ein grüner Feststoff ab. Erhöhte man jedoch direkt wieder den pH-Wert, konnten zwei verschiedene Verhalten beobachtet werden:

1. Der weiße Niederschlag wurde zum grünen Feststoff und die Lösung klar z.B.(PY:Gx) $(4:1)_{theo}$.
2. Der weiße Niederschlag löste sich wieder auf und die Lösung wurde klar. Nach der Filtration und zwei Tagen war am Glas der Küvette eine Ablagerung zu erkennen z.B. (PY:G9) $(1:2)_{theo}$.

Bei Generation $G6$ und $G9$ trat dies auch bei einem Verhältnis $(1:1)_{theo}$ auf, bei $G9$ sogar bei $(1:2)_{theo}$. Auch diese Ergebnisse weisen auf die Abhängigkeit der Aggregation bzw. Kompositbildung von der Ladung pro Molekül hin. Diese Tatsache unterstützt die Annahme, dass die zur Aggregation führenden Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind.

Daraus folgt die Möglichkeit, dass entweder das entstehende Aggregat zu groß wird oder das Löslichkeitsprodukt des Salzes (PY:G3) überschritten wird. Um dies zu unterscheiden, wurden verschiedene Fällungsversuche und Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt.

Fällungsversuche

Für die Fällungsversuche wurden Proben verwandt, die bei $pH = 7,5$ das Verhältnis $(PY : Gx)(2 : 1)_{theo}$ erreichen würden. Es wurden folgende Abhängigkeiten untersucht:

- Konzentrationsabhängigkeit
- Verhältnisabhängigkeit des Gegenions zum Dendrimer
- Abhängigkeit vom Gegenion
- Generationsabhängigkeit

Um die **Konzentrationsabhängigkeit** zu untersuchen, wurde eine Messreihe von $c = 6 \cdot 10^{-4}\ bis\ 10^{-1} g/l$ der Probe im oben genannten Verhältnis angesetzt und mit dem jeweiligen Gegenion versehen. Die gesamte Lösung wurde mit HCl angesäuert. Hieraus folgte, dass die Konzentration weder Einfluss auf den Ausfall des Feststoffes noch auf den spezifischen pH-Wert hat.

Bei der **Verhältnisabhängigkeit** stellte sich heraus, dass in dem System (PY:Gx) nur ein Feststoff ausfiel, wenn das Gegenion im Überschuss vorlag. Ab dem Verhältnis $(1 : 1)_{theo}$ konnte jeder beliebige pH-Wert eingestellt werden, ohne dass es zum Niederschlag kam. Im Gegensatz hierzu bildete sich bei jedem Verhältnis des Systems (DY:Gx) ein Feststoff ab pH=9. Mit (DATA:Gx) und (DR:Gx) wurde bei keinem pH-Wert ein Präzipitat erhalten. Diese Unterschiede lassen vermuten, dass die Struktur des Gegenions einen erheblichen Einfluss auf die Aggregation hat, obwohl das Gegenion selbst nicht ausfällt. Da alle vierfach negativ geladen sein können, wurde untersucht, inwieweit diese Ladung bei den relevanten pH-Werten schon oder noch besteht.

Festkörper-NMR

Aus den Fällversuchen wurde die Annahme, dass es sich bei dem Feststoff um ein Komposit handelt, unterstützt. Um diese weiter zu untersuchen, wurden NMR Messungen am Festkörper durchgeführt. Hierfür wurde die Probe $(PY : G3)(2 : 1)_{theo}$ wie in Kapitel 3 beschrieben hergestellt und zum Vergleich die Ausgangsprodukte, das Dendrimer der Generation 3 und das Gegenion PY gemessen.

Betrachtet man die einzelnen Spektren des Dendrimers und des Gegenions und vergleicht diese mittels Überlagerung mit dem ausgefallenen Feststoff, sieht man, dass diese nicht übereinstimmen, vgl. Abbildung 4.33.

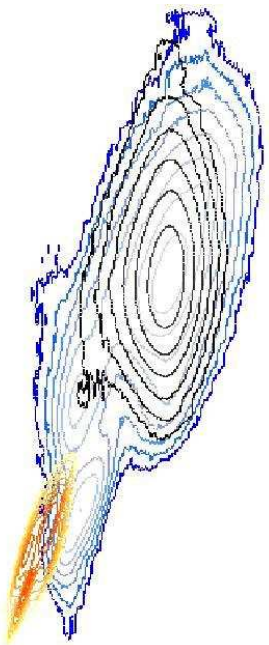


Abbildung 4.33: Überlagerung der zweidimensionalen Festkörper NMR-Spektren von PY(gelb) G3(rot) und der Mischung (PY:G3) $(2 : 1)_{theo}$(schwarz).

Auf der grünen Linie, der Diagonalen des Spektrums, sind die Hauptsignale zu finden, die dem ^1H Spektrum in Abbildung 4.34 entsprechen. Peaks abseits dieser Linie beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Protonen. Der Vergleich der zweidimensionalen Spektren von Mischung und G3 im aromatischen Bereich wird anhand der horizontalen roten Linie bei $11,6ppm$ (Dimension (t1)) durchgeführt. Bei G3 müsste in diesem Bereich die Wechselwirkung zwischen den Aminen und den Aliphaten zu sehen sein. Das geschieht kaum, da das Amin die Protonen schneller austauscht als das Zeitfenster der Messung groß ist, was auch

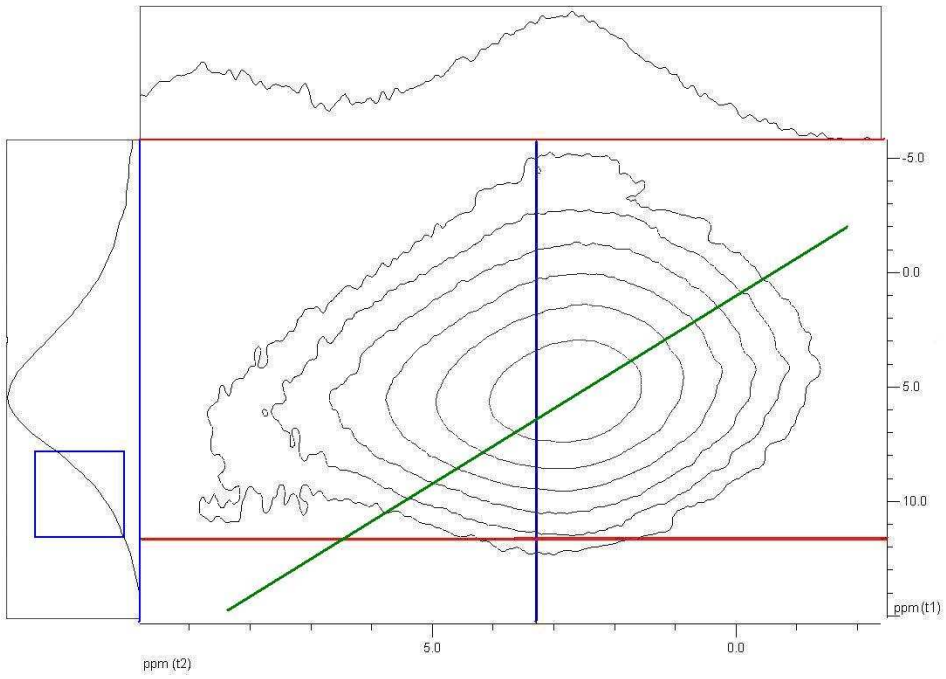


Abbildung 4.34: Zweidimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von G3. Eindimensionales ^1H-Spektrum (grün); direkte Dimension t1 (blau); indirekte Dimension t2 (rot)

durch die geringe Signalintensität und das starke Rauschen bestätigt wird[5]. Deshalb kann man davon ausgehen, dass es sich im Bereich zwischen 5 und 10ppm in der Mischung um die Wechselwirkung zwischen den aromatischen Protonen des Pyrens und den aliphatischen CH_2-Gruppen der Dendriten handelt. Ein weiteres Argument hierfür sind die relativen Intensitäten. Im G3 ist der linke Peak kleiner als der rechte. In der Mischung ist der aromatische Anteil größer, was auf die Protonen der Aromaten zurückzuführen ist. Die vertikale blaue Linie bei $3,3ppm$ bestätigt zusätzlich diese Annahme. Bei dem ausgefällten Feststoff findet man im Unterschied zu G3 eine Schulter an der linken Seite (blaues Quadrat).

Das Pyrenspektrum liefert Informationen über die Packung des reinen Pyrens. Es zeigt, dass die zwei Protonen des Pyrens, obwohl sie chemisch äquivalent sind, breit verteilt sind. Dies lässt zwei Rückschlüsse zur Struktur zu:

1. Die Stapelfolge der Pyrene ist nicht verschoben. Sonst müsste eine unterschiedliche chemische Verschiebung für beide auftreten, und

2. die Pakete sind unterschiedlich zueinander orientiert, wodurch es zu dieser Verbreiterung des Peaks kommt.

[5]Es wird bei Tieftemperatur gemessen, um diesen Austausch zu verlangsamen.

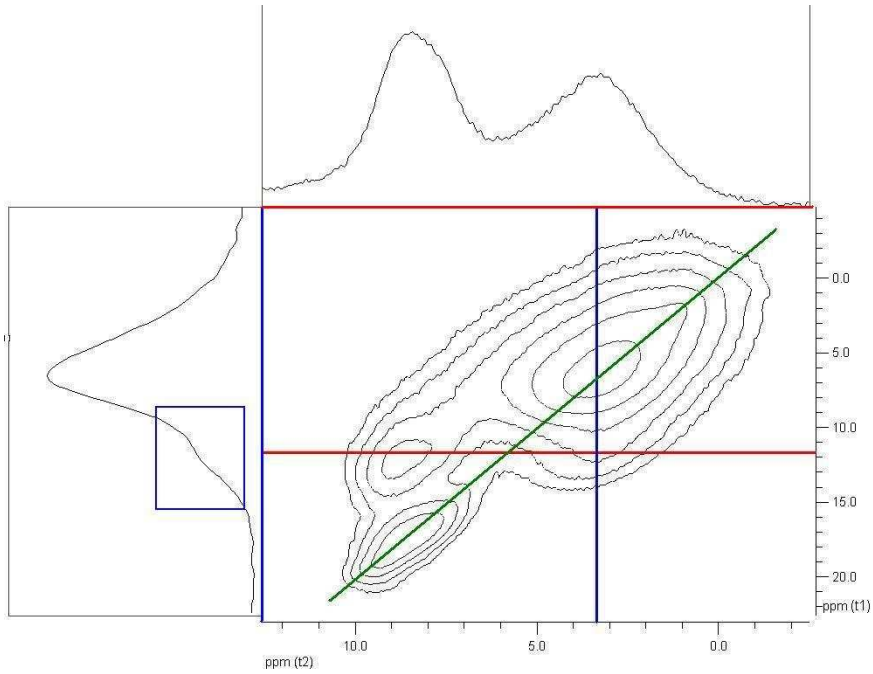


Abbildung 4.35: Zweidimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von (PY:G3) $(2:1)_{theo}$. Eindimensionales ^1H-Spektrum (grün); direkte Dimension t1 (blau); indirekte Dimension t2 (rot)

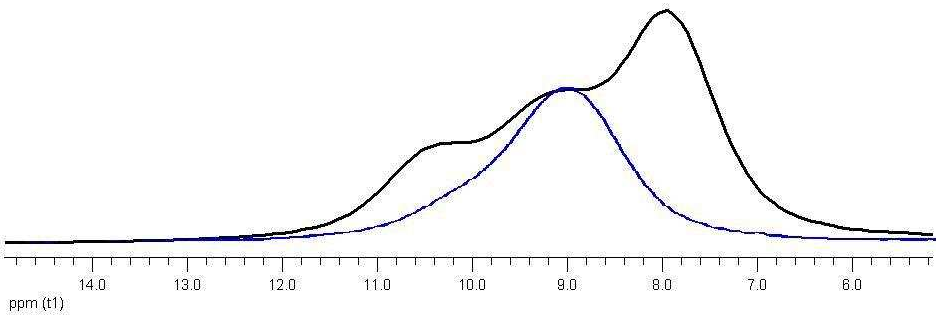


Abbildung 4.36: Eindimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von PY (schwarz); Doppelquanten gefiltert (blau).

Beide Tatsachen treffen auf die Mischung nicht zu, da dort der aromatische Peak klar ist und nicht die Struktur des reinen Pyrens aufweist.

Schlussfolgerung

Die beschriebenen Messergebnisse stützen die Hypothese, dass der Feststoff ein großes Komposit darstellt. Die NMR Daten führen zu der Annahme, dass sich das Gegenion in den Freiräumen der Dendriten befindet. Der Feststoff fällt bei pH$= 6,5$ aus. Bei diesem Wert sind schon alle periphären Amine protoniert. Die gleichartige Ladung führt zur Coulombabstoßung und die Dendriten entfernen sich so weit wie möglich voneinander. In die entstehenden Zwischenräume kann das Gegenion eindringen. Ob diese Wechselwirkungen auch gelöst vorliegen, konnte nicht geklärt werden, da für die NMR-Messungen sehr hohe Konzentrationen nötig sind, die zu keinen eindeutigen Aggregaten mehr führen.

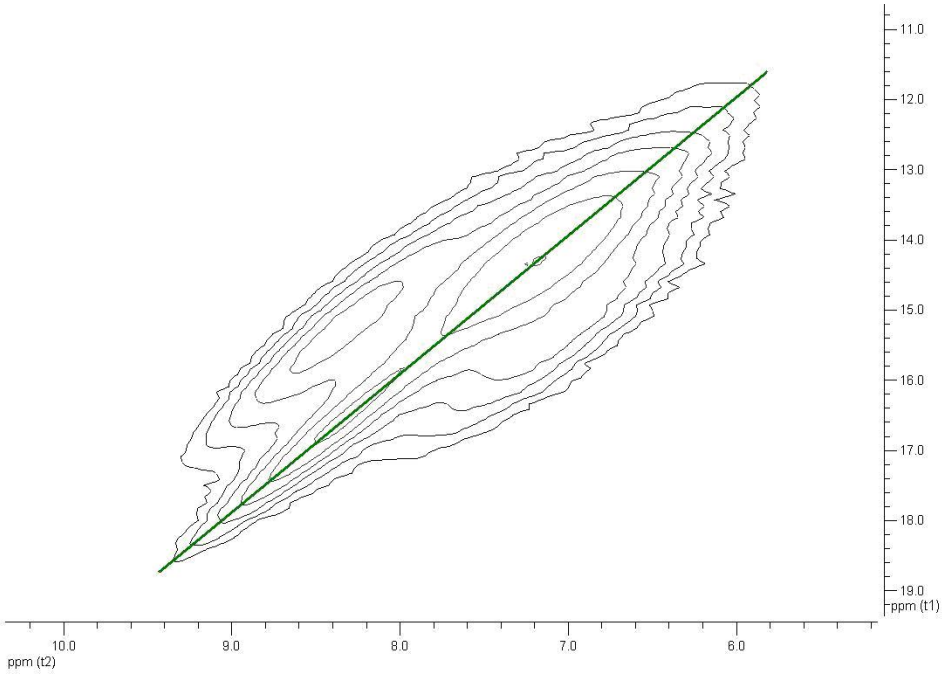


Abbildung 4.37: Zweidimensionales Doppelquanten gefiltertes Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von PY. Die Hauptspur entsprechend dem ^1H-Spektrum (grün); direkte Dimension t1 (blau); indirekte Dimension t2 (rot)

Für eine genauere Charakterisierung des Feststoffes könnten bildgebende Verfahren, beispielsweise AFM[6] Messungen, helfen. Im Gegensatz zu den Aggregaten kann ein einzelnes Dendrimer der Generation 3 nicht aufgelöst werden, vgl. [Tom2000].

[6]engl.: Atomic Force Microscopy

4.5 Dynamik des Systems

4.5.1 Zeitabhängigkeit

Einige Systeme des untersuchten Typs zeigen eine Zeitabhängigkeit. Aus diesem Grund wurden die Proben stets im selben Zeitrahmen[7] angesetzt, filtriert und gemessen. Dies galt insbesondere für die Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit. Hierfür wurden zwei Versuche am System (PY:G3) durchgeführt:

- Messung unmittelbar nach Ansetzen der Probe
- Messung der Probe über 16 Tage

Um festzustellen, wie schnell es zur Aggregation kommt, wurde die Probe (PY:G3) $(1:4)_{theo}$ bei $pH = 7,5$ angesetzt, kurz gerührt und anschließend über $12h$ gemessen. Bei diesen Messungen wurden keine Veränderungen festgestellt. Dies lässt den Schluss zu, dass die Aggregation sofort nach Mischen stattfindet und über einen Zeitraum von $12h$ konstant bleibt.

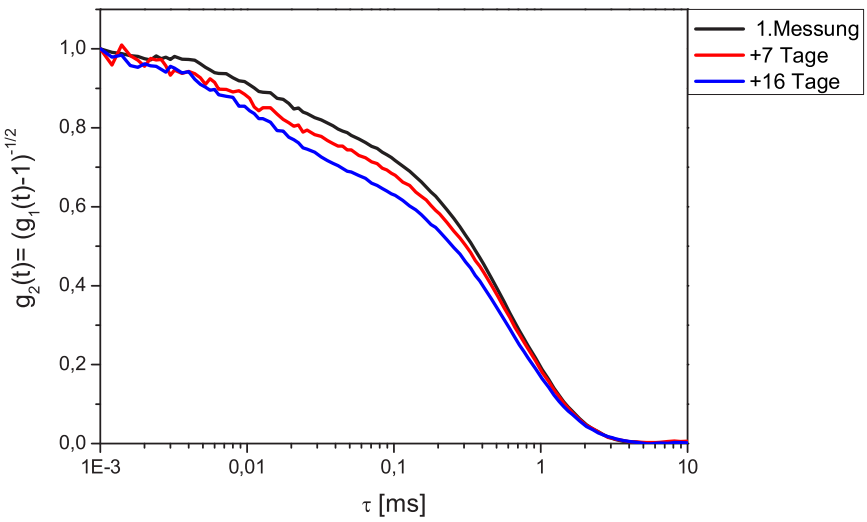


Abbildung 4.38: Elektrische Feldkorrelationsfunktion der Probe (PY:G3) $(1:10)_{theo}$ bei pH=9. Verlaufsänderung der Kurve innerhalb von 16 Tagen nach der 1. Messung, $c(G3) = 0,81g/l$

[7] 1. Tag ansetzen, 2.Tag filtrieren und UV-vis messen, 3.Tag dynamische Lichtstreuung messen.

Inwieweit diese Konstanz auch über Tage erhalten bleibt, wurde mit den Proben (PY:G3) $(1:10)_{theo}$ $pH = 9$ und 8 untersucht. Bei beiden zeigt sich in der elektrischen Feld-Korrelationsfunktion mit der Zeit eine Änderung des Kurvenverlaufs, vgl. Abbildung 4.38. Der Unterschied besteht in einem höheren Anteil des Dendrimers in der Probe. Somit verschiebt sich das Aggregat-Dendrimer-Gemisch hin zum Dendrimer. Diese Tendenz wurde in beiden Proben gefunden, wobei die Veränderung bei $pH = 9$ signifikanter war.

Das heißt, die Probe ist nicht dauerhaft stabil, sondern zersetzt sich langsam in die einzelnen Dendrimere. Gleichzeitig bilden sich jedoch sehr große Aggregate, was in beiden Proben nach 16 Tagen zu beobachten ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich einzelne Aggregate in die Dendrimere zerlegen. Ein Teil davon liegt isoliert vor, der andere Teil vergrößert unter Anlagerung die bereits bestehenden Aggregate. Letztere Annahme entspräche auch der Tendenz, die bei Proben mit Überschuss an Gegenion zu beobachten ist, vgl. Kapitel 4.2.2. In dem Zeitraum bis zu 14 Tagen nach der ersten Messung behalten die Aggregate innerhalb des Fehlers den gleichen hydrodynamischen Radius R_H(pH= 9 schwarz)= 112 ± 2nm und R_H(pH= 8 rot)= 131 ± 5nm, wie in Abbildung 4.39 zu sehen ist. Diese Ergebnisse

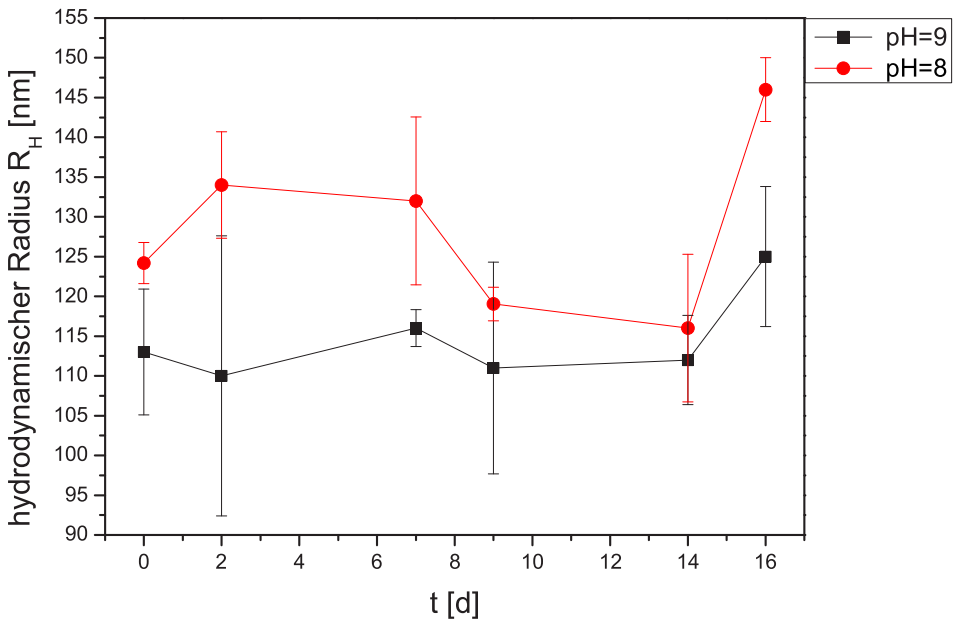


Abbildung 4.39: Vergleich der hydrodynamischen Radien R_H über einen Zeitraum von 18 Tagen. Proben (PY:G3) $(1:10)_{theo}$, $c(G3) = 0,81 g/l$ R_H(schwarz)= 112 ± 2nm und R_H(rot)= 131 ± 5nm.

legen die Annahme nahe, dass Dendrimere und Aggregate im Gleichgewicht vorliegen. Dies würde auch die Tatsache erklären, dass in allen DLS Messungen die Proben einen gewissen Anteil an Dendrimere enthalten, unabhängig von Konzentration, Verhältnis oder pH-Wert.

4.5.2 Protonierungsgrad bei der Aggregation

Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben hängt die Aggregation vom pH-Wert der Lösung ab. Nun stellt sich die Frage, ob ein bereits bestehendes Gleichgewicht durch Änderung des pH-Wertes beeinflusst werden kann. Handelt es sich um ein stabiles

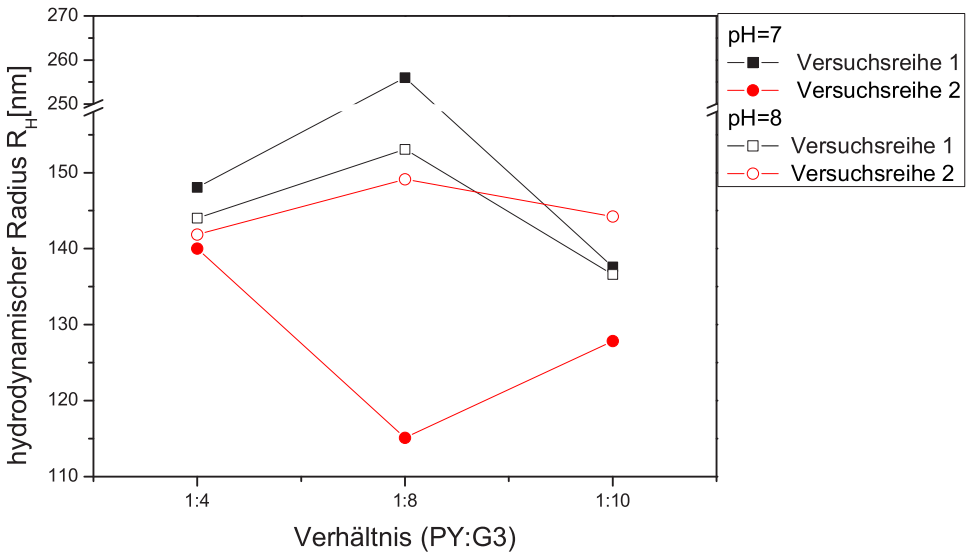


Abbildung 4.40: Vergleich der hydrodynamischen Radien $(PY : G3)$, $c = 0,81g/l$ bei verschiedenen Verhältnissen und pH=7 (schwarz, rot) und 8 (blau, grün). Bei Version 1 wurde der pH-Wert bei der Dendrimer-Wasser-Mischung eingestellt, Version 2 hingegen erst nach Rühren der Mischung mit dem Gegenion

Gleichgewicht verschoben auf die Seite des Aggregates, so dürfte eine Protonenzugabe nach Aggregation nur Einfluss auf die Dendrimere haben. Damit kann auch überprüft werden, ob der Protonierungsgrad des Dendrimer Auswirkung auf die Aggregation hat. Um diesen Einfluss zu betrachten, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

1. Mischung von Dendrimer und Wasser wird auf den pH-Wert eingestellt.

2. Die gesamte Mischung mit Gegenion wird nach dem Rühren auf den pH-Wert eingestellt.

In Abbildung 4.40 sieht man, dass in Abhängigkeit von dem Verhältnis die Unterschiede im hydrodynamischen Radius R_H stark variieren können.

Allgemein kann man jedoch sagen, dass bei höherem pH-Wert kleinere Aggregate entstehen. Außerdem ist die Tendenz zu beobachten, dass größere Aggregate entstehen, stellt man das Wasser-Dendrimer-Gemisch auf einen pH-Wert ein, anstatt die gesamte Mischung nach dem Rühren. Das deutet auf ein Gleichgewicht der Aggregation hin, das stark auf die Seite der Aggregate verschoben ist. Das Aggregat ist insoweit stabil, da die Protonen die tetravalenten Gegenionen nicht verdrängen können, vgl. Kapitel 2.2.1. Somit wird die Aggregation über die Ladung der Dendrimere beeinflusst.

Des Weiteren zeigt Abbildung 4.40, dass bei pH$=8$ der hydrodynamische Radius einen kleinen Unterschied zwischen den beiden Varianten aufweist. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich stärker die Ergebnisse bei pH$=7$, insbesondere die Proben mit dem Verhältnis (PY:G3)$(1:8)_{theo}$. Diese Beobachtung könnte Aufschluss über die treibende Kraft der Aggregation geben. Geht man von der Annahme aus, dass mit Zunahme der Ladungsdichte eines Polyelektrolyten eine kinetische Kontrolle überwiege, müsste bei einer Abnahme des pH-Wertes diese Kontrolle zunehmend überwiegen. Eine kinetische Kontrolle hieße, dass nach der Bildung der Aggregate eine Änderung der Aggregation durch Variation des pH-Wertes schwierig erreicht werden könnte.

Bei höheren pH-Werten und kleineren Ladungsdichte dominierte demnach die thermodynamische Kontrolle, was dazu führte, dass die Aggregation durch pH-Wert Änderungen sich ständig neu formen könnte. Dadurch verringerte sich der Unterschied des hydrodynamischen Radius zwischen den beiden Varianten. Für das vorliegende System verliefe der Übergang von thermodynamisch und kinetisch kontrollierter Aggregation zwischen pH-Wert 7 und 8.

Einstellung des pH-Wertes mittels Pufferlösung

Alternativ wurden die Proben in einer Pufferlösung angesetzt. Der Puffer wurde so gewählt, dass er nicht in Konkurrenz zu dem Gegenion steht. Der Pufferbereich des genutzten Trimethylammoniumacetat liegt zwischen $pH = 6,5$ und $7,5$. Nutzt man ihn anstelle von Wasser, liegt er mit einer Konzentration von $0,1M$ über der Ionenstärke, die bei der Aggregation beobachtet werden kann, vgl. Kapitel 4.3. Deshalb wurde eine Messreihe mit verschiedenen Pufferanteilen des Wassers gemessen.

Dabei ergab es sich, dass der Puffer nur in geringen Mengen (Puffer/Wasser 1/10-1/100) eingesetzt nicht den nötigen pH-Wert für Aggregation liefert. Erhöht man den Anteil (Puffer/Wasser 1/0-1/20), ist die Salzkonzentration so hoch, dass die Aggregation nicht stattfinden kann. Deshalb wurde weiterhin der pH-Wert mit HCl und NaOH eingestellt, um die Möglichkeit von Wechselwirkungen auszuschließen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Aus der Literatur ist bekannt, dass Polyelektrolyte unter bestimmten Bedingungen aggregieren können. Oft werden diese Aggregate mit anderen Polyelektrolyten oder mehrwertigen Metallionen gebildet. Sie sind meist undefiniert und weisen eine breite Verteilung in Lösung auf bzw. bilden Feststoffe, die aus der Lösung ausfallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob mit mehrwertigen steifen organischen Gegenionen Aggregate in Lösung erhalten werden können. Spezifisch ging es darum, inwieweit das System, bestehend aus dem schwachen Polyelektrolyten Polyamidoamin Dendrimer (PAMAM) der Generation G3 und dem tetravalenten Gegenion $1,3,6,8$-Pyrentetrasulfonsäure (PY), aggregiert. Außderdem sollten die dazu nötigen Bedingungen in der Lösung näher auf ihren Einfluss hin untersucht werden. Aggregation kann generell von vielen Parametern z.B. pH-Wert, Konzentration und Generation des Dendrimers abhängen. Um diese Abhängigkeiten bewusst nutzen zu können, wurden für das PAMAM-Gegenion-System die im Folgenden aufgeführten Parameter variiert und die Auswirkungen auf das Aggregationsverhalten untersucht.

Zusammenfassend kann über das untersuchte System (PY:G3) gesagt werden, dass der ausschlaggebende Parameter für die Aggregation der pH-Wert ist. Liegt dieser höher als pH$=9$, ist bei dem schwachen Polyelektrolyten PAMAM keine Aggregation möglich. Unterhalb dieser Grenze können auch andere Parameter Einfluss auf die Aggregation nehmen.

Hält man in dem untersuchten System den pH-Wert unter pH$=9$, so kann durch die Regelung der Ionenstärke die Aggregation beeinflusst werden. Die Variation der Ionenstärke regelt man mittels Zugabe von monovalentem Salz. So aggregiert das System (PY:G3) z.B. bei pH-Werten in der Nähe des Grenzwertes und einer Ionenstärke von $I = 0,35$mol/l. Wird die Ionenstärke durch zusätzliches Salz auf $I = 0,40$mol/l erhöht, detektiert man mittels dynamischer Lichtstreuung eine Mi-

schung von Aggregat und einzelnen Dendrimeren. Mit der Zugabe von weiterem Salz wird die Ionenstärke mit $I = 0,48$mol/l zu hoch, so dass die Aggregate wieder vollständig in die einzelnen Dendrimere zerfallen. Demnach kann durch Salzzugabe bzw. durch Verringerung der Salzkonzentration mittels Osmose oder auch Dialyse die Aggregation geschaltet werden. Die Beobachtung stimmt mit der Annahme der elektrostatischen Aggregation überein. Dabei wird durch zu viel Salz in der Lösung die aggregatverursachende Wechselwirkung mit zunehmender Ionenstärke abgeschirmt.

Das Ladungsverhältnis Polyelektrolyt-Gegenion hat einen großen Einfluss auf die Art der Aggregation. Liegt das Dendrimer im Überschuss vor, erhält man ab einem pH-Wert von 9 definierte Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 100$nm bis 140nm. Ist hingegen das Gegenion höher konzentriert, bilden sich entweder Aggregate mit etwa 1000nm, die mittels dynamischer Lichtstreuung nicht mehr messbar sind, oder Ablagerungen von Aggregatfilmen auf den Küvetten. In diesem Fall ist der Einfluss des Verhältnis-Parameters stärker als der pH-Wert, was die Aggregation bei pH$= 10,5$ bestätigt. Demnach kann dieser Parameter stärker oder schwächer als der pH-Wert sein. Dies ist davon abhängig, welche der beiden Komponenten im Überschuss vorliegt. Zukünftige Untersuchungsansätze könnten zum einen sein, herauszufinden, ob die unkontrollierte Aggregation durch Zugabe von zusätzlichem Dendrimer wieder kontrolliert werden kann und zum anderen die entstehenden Ablagerungen mit bildgebenden Verfahren wie AFM oder TEM zu untersuchen.

Bei der Variation der Gegenionen wurden $1,3,6,8$-Pyrentetrasulfonsäure (PY), Direct Red 75 (DR) Direct Yellow 50 (DY) und $2,2$'Dihydroxy-$1,1$'-azonaphthalin-$3,3$',$6,6$'-tetrasulfonsäure (DATA) eingesetzt und es stellte sich heraus, dass es trotz struktureller Ähnlichkeit und Übereinstimmung in der Valenz zu Unterschieden in den schon genannten Parametern z.B. der pH-Wert-Abhängigkeit im jeweiligen System kommt. Dies spiegelt sich insbesondere in dem unterschiedlichen Verhalten bei Überschuss an Gegenion wider. Dabei entsteht bei PY und DY ein Feststoff, bei DR und DATA jedoch nicht. Somit stehen durch die Wahl des Gegenions verschieden aggregierende Systeme zu Verfügung. Weiterführend könnte der Unterschied in den verschiedenen Kompositen mittels Festkörper NMR näher bestimmt werden. So wären Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen möglich. Die hier erzielten ersten Ergebnisse bestätigen aber, dass die Aggregation entschieden durch die Gegenionenarchitektur beeinflusst wird.

Innerhalb des Konzentrationsbereichs von $c(G3) = 8 \cdot 10^{-4}$g/l bis $8 \cdot 10^{-2}$g/l bei konstantem pH-Wert und gegebenem Verhältnis zeigt sich die Konzentration als unbedeutender Parameter. Das System (PY:G3)$(1:4)_{theo}$ aggregiert im gesamten Bereich, wobei nur die Größe der Aggregate leicht variiert.

Die Versuchsreihen mit den Generationen G3, G6 und G9 bei pH$= 7,5$ und ei-

nem Verhältnis von $(PY : Gx)(1 : 4)_{theo}$ ergaben, dass die erhaltenen Resultate von G3 nicht übertragbar sind. Dies ist hauptsächlich auf die Abhängigkeit vom pH-Wert und insbesondere die Anzahl der protonierbaren Gruppen zurückzuführen. Generell gilt, dass je größer die Generation ist, desto größer ist auch der mögliche pH-Wert Bereich, in dem Aggregation stattfindet. Demnach ist die Dendrimergeneration ein bedeutender Parameter, wahrscheinlich insbesondere die Ladung des Dendrimers. Dieses Ergebnis unterstützt erneut die Annahme, dass die Aggregation auf der Grundlage von elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Zusätzlich spielt offensichtlich auch die Struktur des Polyelektrolyten eine entscheidende Rolle. Zur Ergänzung dieser Beobachtungen könnten in zukünftigen Versuchen durch den genaueren Vergleich der Aggregation mit verschiedenen Generationen der Einfluss von Größe und Masse besser analysiert werden.

Interessant wären auch weiterführende Untersuchungen, in denen der Parameter pH-Wert aus der Komplexität der Zusammenhänge herausfällt. Dies könnte man durch Versuche mit starken und somit vom pH-Wert unabhängigen Polyelektrolyt-Dendrimeren erreichen. Somit wäre die Aggregation nur von anderen Parametern z.B. der Salzkonzentration, dem Polyelektrolyt-Gegenion-Verhältnis oder der Gegenionvarianz abhängig.

Insgesamt hat diese Arbeit gezeigt, dass PAMAM Dendrimere mit tetravalenten Farbstoffgegenionen durch ionische Wechselwirkungen aggregieren können. Neben der Ladungsdichte des Dendrimers (steuerbar mittels pH-Wert) spielt dabei auch die Architektur des Dendrimers und des Gegenions eine entscheidende Rolle. Im Laufe der Arbeit wurden zum einen ausgefallene Kompositmaterialien und zum anderen supramolekulare Strukturen in Lösung erhalten. Eine detaillierte Charakterisierung nach der Form dieser Aggregate in Abhängigkeit von den Komponenten könnte weitere Aufschlüsse über die beeinflussbaren Faktoren bei der Aggregation geben.

Abkürzungsverzeichnis

a	Abstand zweier Ladungen
α	Polarisierbarkeit
α_D	Dissoziationsgrad
α_G	Glättungsparameter
c	Konzentration
c_{PE}	Polyelektrolytkonzentration
c_S	Salzkonzentration
DLS	dynamische Lichtstreuung
DQ	Doppelquanten
E	Extinktion (Absorption)
ε	Dielektrizitätskonstante
ε_λ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
η	Viskosität
Γ	Relaxationsrate
I_0	Intensität des Primärstrahls
I	Streuintensität
λ	Wellenlänge
λ_B	Bjerrum-Länge
λ_D	Debye-Länge
MAS	magic angle scattering
n	Brechungsindex
PAMAM	Polyamidoamine
PEL	Polyelektrolyt
q	Streuvektor
R_G	Trägheitsradius
r	Abstand zwischen zwei Partikeln
R_H	hydrodynamischer Radius
SLS	statische Lichtstreuung
τ	Relaxationszeit
Θ	Streuwinkel
ξ_M	Manning-Parameter

Abbildungsverzeichnis

2.1 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Fremdsalzgehalt der Lösung 7

2.2 Streukurven durch SAXS PAMAM G3 bis G10 10

2.3 Streukurven durch SAXS von Kette-, Stern- und Kugelmolekül . . . 11

2.4 Gegenionkondensation schematisch 15

4.1 Beispielhaft Polyamidoamine PAMAM der Generation 2 29

4.2 Struktur der verwendeten tetravalenten Gegenionen PY, DATA, DR, DY 30

4.3 Aminkonzentration des PAMAM-Dendrimers in Abhängigkeit von der jeweiligen Generation 32

4.4 Titrationskuven der Generationen G3, G6 und G9 mit $0,1$M Salzsäure 33

4.5 Protonierungsmechanismus von PAMAM schematisch 35

4.6 Protonierungsgrad α von PAMAM der Generation G3, G6 und G9 . 36

4.7 NMR Titration von PAMAM G3 37

4.8 Elektrische Feldkorrelationsfunktion in Abhängigkeit vom pH-Wert 38

4.9 Dissoziationsgrad α_D für PAMAM-Dendrimere und Gegenionen . . 39

4.10 DLS der Probe (PY:G3)$(1:10)_a theo$ Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Relaxationszeit 40

4.11 Verhältnisabhängigkeit (PY:G3) 41

4.12 UV-vis Spektren: Variation des Verhältnisses (PY:G3) 42

4.13 Winkelabhängigkeit in der DLS bei großen Partikeln 43

4.14 Winkelabhängigkeit des R_H für das unfiltrierte $(PY:G3)(4:1)_{theo}$. 44

4.15 Säure-Base-Titration von verschiedenen Verhältnissen (PY:G3) . . . 46

4.16 Konzentrationsabhängigkeit von (PY:G3) 47

4.17 Konzentrationsabhängigkeit von Poly(para-phenylen)sulfonaten . . 48

4.18 Konzentrationsabhängigkeit von (DR:G3) 49

4.19 UV-vis-Spektren der Gegenionen 50

4.20 Orbitalschema der Absorption im aromatischen System 51

4.21 UV-vis Spektren von (PY:G3), G3 und PY 52

4.22 UV-vis-Spektren: Konzentrationsabhängigkeit von $(PY:G3)$ 53

4.23 UV-vis Spektren: pH-Abhängigkeit von $(PY:G3)$ 54

4.24 Schema der elektrostatischen Aggregation 56

4.25 Änderung der elektrischen Feldkorrelationsfunktion durch zusätzliches Salz 57

4.26 Normierte elektrische Feldkorrelationsfunktionen der Probe (PY:G3) $(1:2)_{theo}$ bei $pH = 2$ 58

4.27 Titration der Gegenionen PY, DR, DY und DATA 60

4.28 Aggregate (DY:G3) $(1:4)_{theo}$ D und R_H gegen q^2 61

4.29 Aggregate (PY:G3) $(1:4)_{theo}$ und (DR:G3) $(1:10)_{theo}$ R_H gegen q^2 62

4.30 Struktur des neutralen PAMAM Dendrimers Generation 2 und 3 . . 63

4.31 Intensitätsverteilung der Relaxationszeit von (PY:Gx)$(1:4)_{theo}$ x= 6 und 9 64

4.32 Struktur des neutralen PAMAM Dendrimers Generation 5 65

4.33 Überlagerung der Festkörper NMR-Spektren 68

4.34 Zweidimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von G3 69

4.35 Zweidimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von der Mischung (PY:G3) $(2:1)_{theo}$ 70

4.36 Eindimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von PY 70

4.37 Zweidimensionales Festkörper ^1H-NMR-Spektrum von PY 71

4.38 Zeitabhängigkeit der elektrischen Feldkorrelationsfunktion von (PY:G3) $(1:10)_{theo}$ bei pH=9 72

4.39 Zeitabhängigkeit des Radius von (PY:G3) $(1:10)_{theo}$ bei pH=9 und 8 73

4.40 Verschiedene Versionen zur Einstellung des pH-Wertes 74

Tabellenverzeichnis

4.1 pK_S-Werte verschiedener Amine 31
4.2 Äquivalenzpunkte (ÄP) der Titrationen von G3, G6 und G9 34
4.3 Absorptionsmaxima von Pyren, dem Derivat PY und dem Aggregat 53
4.4 Abhängigkeit der Ionenstärke von pH und zusätzlichem Salz 56
4.5 Generationsabhängiges Verhalten der hydrodynamischen Radien R_H und Volumina 63
4.6 Abhängigkeit der Generation von dem pH-Wert und der Ionenstärke 66

Literaturverzeichnis

[And1958] ANDREW, E. R.,BRADBURY, A., EADES, R. G., *Nature*, **1958**, *182*, 1659

[Ami2001] AMIS, E. J. PROSA, Ty. J. ,BAUER, B. J. ,*Macromolecules*, **2001**, *34*, 4897

[Ben1996] HIGGINS, J. ,BENOIT, H. , *Polymers and Neutron Scattering*, 1. Auflage, Oxford Univeristy Press, Oxford, **1996**

[Ber1971] BERLMAN, I. B., *Handbook of Fluorescence Spectraof Aromatic Molecules*, 1. Auflage, Academic Press, London, **1971**

[Ber1976] BERNE, B. J., PECORA, R., *Dynamic Light Scattering with applications to chemistry, biology and physics*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1976**

[Bir1970] BIRKS, J. B., *Rep. Prog. Phys.*, **1970**,*38*,903

[Blo1946] BLOCH, F., *Phys. Rev.*, **1946**,*70*,460

[Blü1998] BLÜMLICH, B., GUTHAUSEN, A., ZIMMER, G.,*Chemie in unserer Zeit, Physikalische Methoden*, **1998**, *32*, 73

[Bor2003] CAKARA, D., KLEINMANN, J., BORKOVEC, M.,*Macromolecules*, **2003**, *36*, 4201

[Bro1993] BROWN, W., *Dynamic Light Scattering, The method and some applications*, 1. Auflage, Clarendon Press Oxford **1993**

[Bur1997] BURCHARD, W., GALINSKY, G., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4445

[Bur2004] BURCHARD, W., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3841

[Dau1994] DAUTZENBACH, H. ,JEAGER, W. , KÖTZ, J. , *Polyelectrolytes Formation, Characterization and Application*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag München, Vienna, New York, **1994**

[Deb1923] DEBYE, P. ,HÜCKEL, E. , *Phys. Z.*, **1923**, *24*, 185

[Den1992] DENTRITECH *Homepage //www.dendritech.com/pamam.html*, **1992**

[Eig1979] EIGEN, M., SCHUSTER, P., *The Hypercycle: A principle of natural self-organization*, 1. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg **1979**

[Ein1910] EINSTEIN, A., *Ann. Phys.*, **1910**, *33*, 1275

[Eva1999] EVANS, D. F., WENNERSTRÖM, H., *The colloidal domain -Advances in interfacial engineering series*, 1. Auflage, Wiley-VCH, New York **1999**

[Foe1962] VON FOERSTER, H. ,ZOPF, G. W., *Principles of Self-Organization*, 1. Auflage, Pergamon Press, London, **1962**

[För1990] FÖRSTER, S. ,SCHMIDT, M. , *Polymer*, **1990**, *31*, 781

[Grü1981] GRÜNER, F. , LEHMANN, W. , *Phys. (A) Math. Gen.*, **1981**, *14*, L307

[Grö2002] GRÖHN, F. , ANTONIETTI, M., *NATO Science Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences*, **2002**, *16*, 363

[Hes2005] HESSE, M. ,MEIER, H. , ZEEH, B. , *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2005**

[Hof2005] HOFFMANN, A. , Dissertation, Universität Mainz, Mainz **2005**

[Hub2004] HUBER, K. ,SCHMIDT, M. , VOLK, N. , *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, *166*, 29

[Jac1998] JACKSON, C. L. et al., *Macromolecules*, **1998**, *31*,6259

[Koe1983] KOENE, R. S., MANDEL, M. , *Macromolecules*, **1983**, *16*, 688

[Kra1987] KRATOCHVIL, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **1987**

[Krö2006] KRÖGER, A. , Dissertation, Universität Mainz, Mainz **2006**

[Lue2000] LUE, L., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2266

[Man2003] MANNING, G. S., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 11485

[Mat1998] MATTHEWS, O. A., SHIPWAY, A. N., STODDARD, J. F., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1

[Oos1971] OOSAWA, F., *Polyelectrolytes*, 1. Auflage, Marcel Dekker Verlag, New York, **1971**

[Ami2001] AMIS, E. J. PROSA, Ty. J. ,BAUER, B. J. ,*Macromolecules*, **2001**, *34*, 4897

[Rab1988] RABIN, Y. ,COHEN, J. , *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 7111

[Rei2005] REINHOLD, F. , Dissertation, Universität Mainz, Mainz, **2005**

[Rip2000] RIPIN, D. H. ,EVANS, D. A., *Chem. Ber.*, **2000**, *206*

[Röm1995] FALBE, J. ,REGITZ, M., *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **1995**

[Sau2006] SAUTTER, A. , WÜRTHNER, F. , *Chem. Commun*, **2006**, *118*, 1188

[Sch1978] SCHURR, J. M. , *Biopolymers*, **1978**, *17*, 1041

[Sch1989] SCHMIDT, M. , *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **1989**, *10*, 89

[Sli1996] SLICHTER, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, 1. Auflage, Springer Verlag Berlin **1996**

[Smo1908] SMOLUCHOWSKI, M., *Ann. Phys.*, **1908**, *25*, 205

[Spi1996] SPIESS, H. W., SOTTA, P., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6222

[Tin1960] TINOCO, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4785

[Tom2000] TOMALIA, D. J., MEIER, D. J., LI, J.,*Langmuir*, **2000**, *16*, 5613

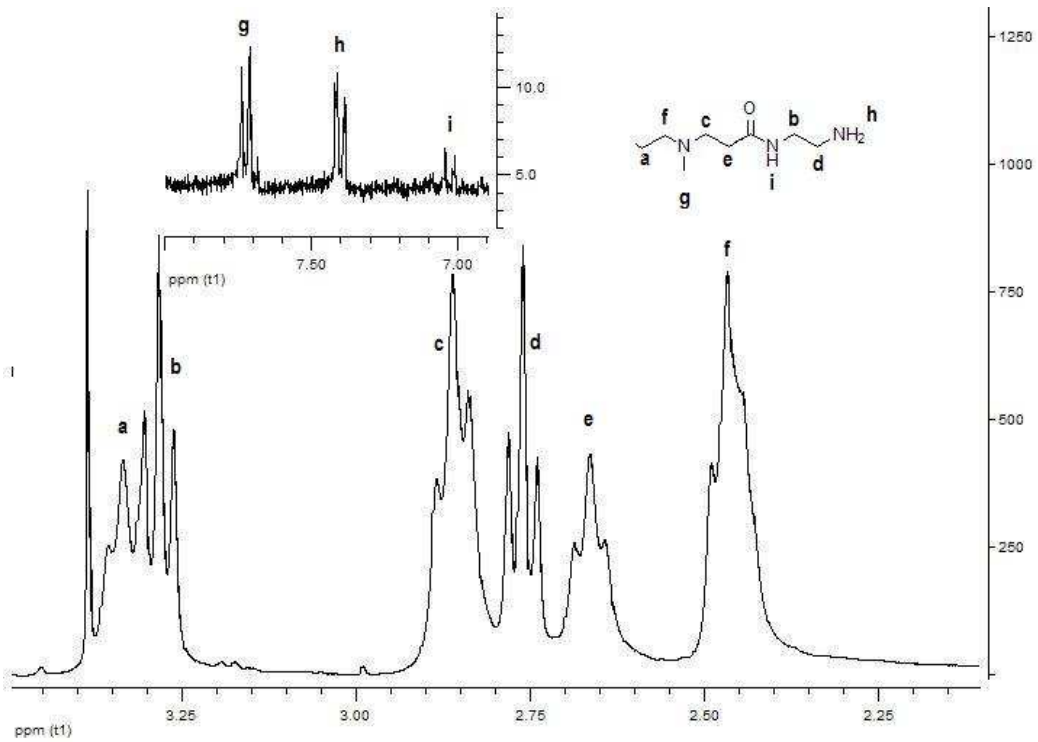
[Win1993] WINNIK, F. M., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 587

[Zim1948] ZIMM, B. H. , *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 1093

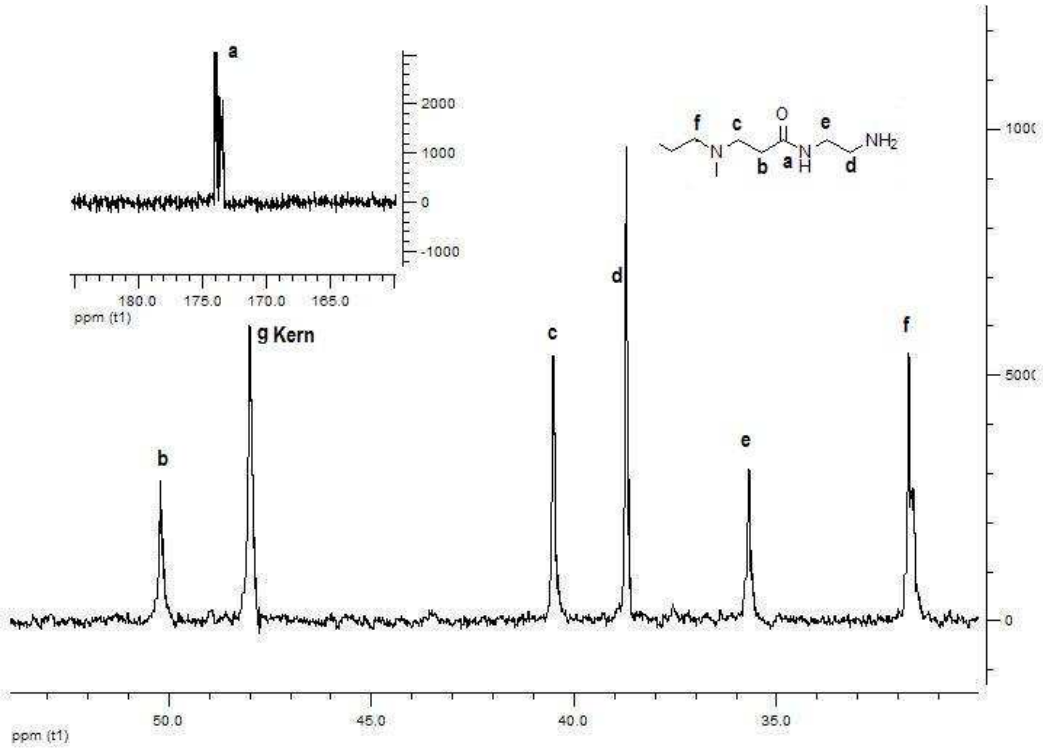
Anhang

NMR-Messungen

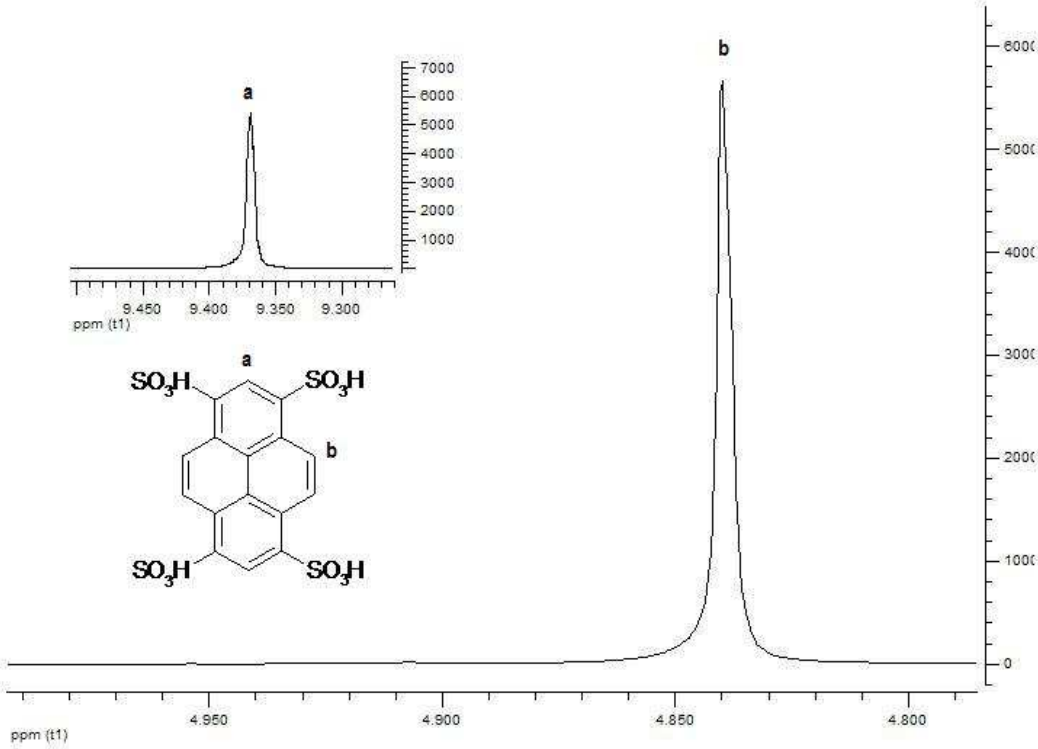
Flüssig NMR



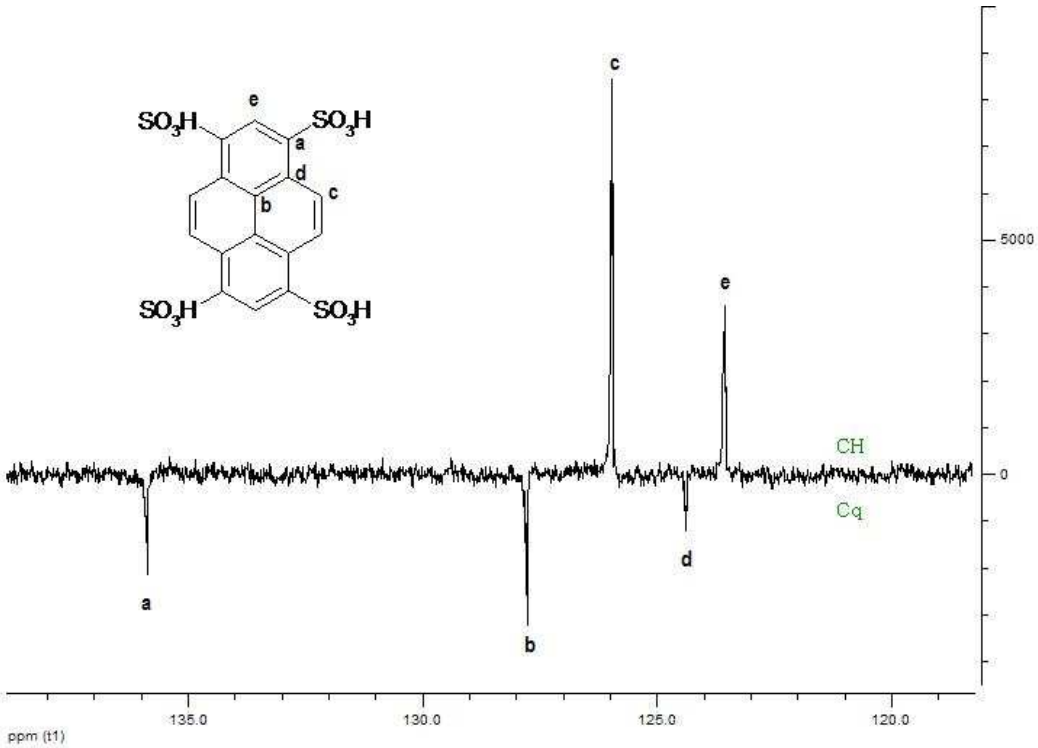
^{1}**H NMR (G3)** (D_2O) $\delta(ppm) = 7,6(g); 7,3(h); 6,9(i); 3,4(s, 4H, Kern); 3,35(t, 56H, J^3 = 6,4, a);$ $3,3(dt, 120H, J^3 = 6,2, b);\ 2,8(t, 120H, J^3 = 6,9; c);\ 2,7(t, 64H, J^3 = 6,2, d);\ 2,6(t, 56H, J^3 = 6,4, e); 2,4(t, 120H, J^3 = 6,9, f)$



^{13}C NMR (G3) ^{13}**C NMR (G3)** (D_2O) $\delta = 135.9(a); 127,8(b); 126,0(c); 124,4(d); 123,6(e)$

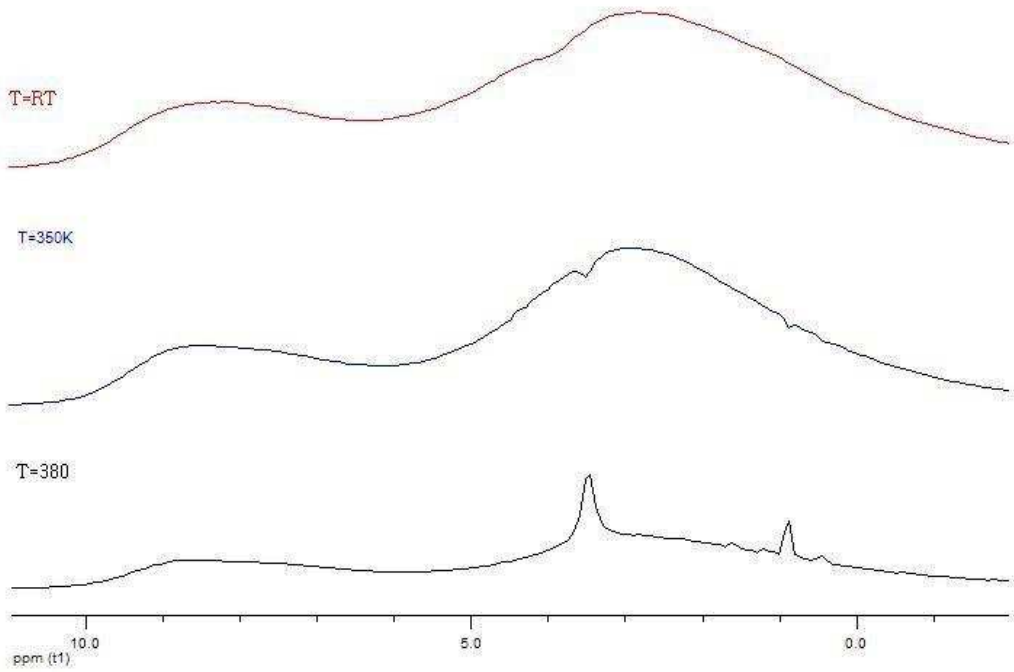


^{1}**H NMR (PY)** (D_2O) $\delta(ppm) = 8,9(s,2H,a); 4,5(s,4H,b)$

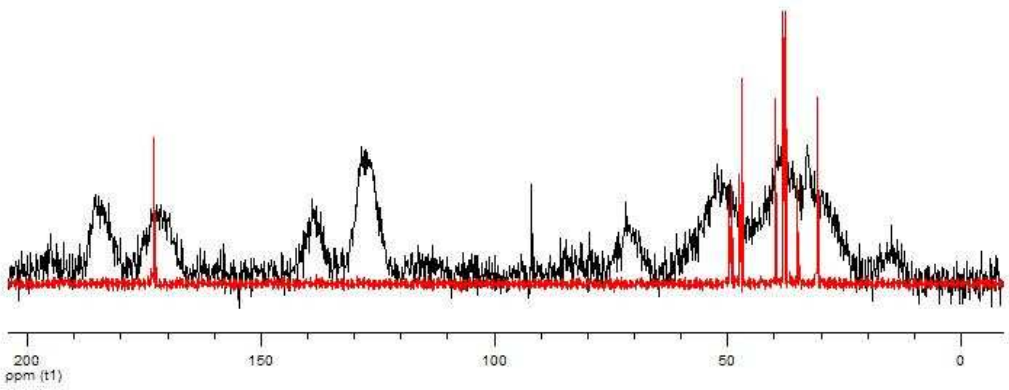


^{13}**C NMR (PY)** (D_2O) $\delta = 31,74(f)35,68(e)38,71(d);40,51(c);48,00(g);50,20(b);173,91(a)$

Festkörper NMR

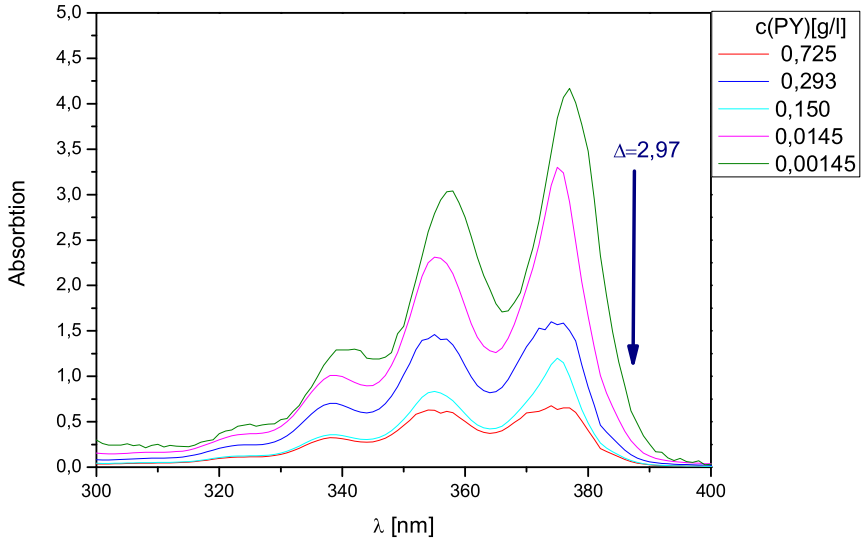


^{1}**H** 1**D NMR MAS(G**3**)**

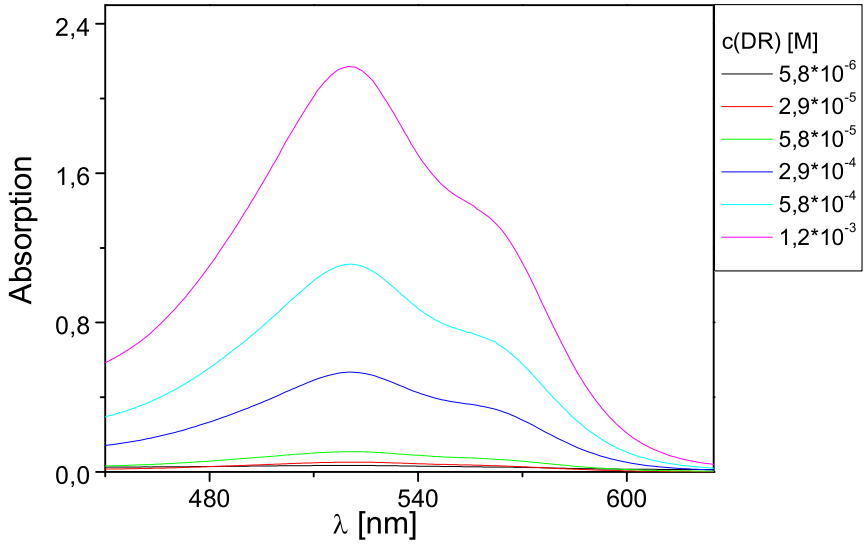


^{1}**H** 1**D NMR MAS(PY:G**3**)(**2 : 1**)**

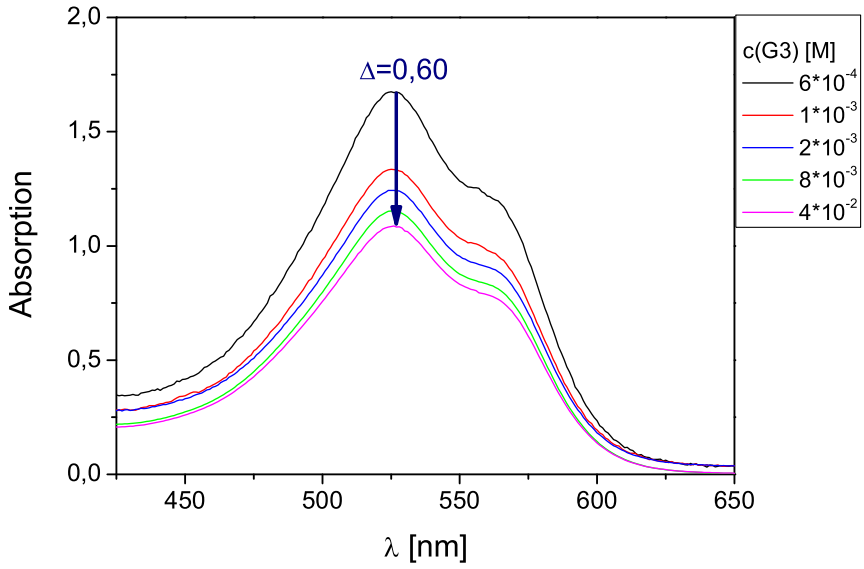
UV-vis Spektren



UV-vis PY Extinktionskoeffizient ε=2,37



UV-vis DR Extinktionskoeffizient ε=1,92



UV-vis (DR:G3)$(1:10)_{theo}$ pH$=7,5$

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, den 23. März 2007

Birgit Faßbender