

*FUNKTIONALISIERTE POLYPHENYLEN-DENDRIMERE ALS
NANOSKOPISCHE BAUSTEINE IN DER SENSORIK*

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

dem Fachbereich Chemie und Pharmazie der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Roland Erich Bauer

geboren in Cluj-Napoca (Klausenburg),

Rumänien

Mainz 2005

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2005

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Dendrimere – der Ursprung	5
1.1.1	Synthetische Konzepte.....	6
1.1.1.1	Die divergente Methode.....	6
1.1.1.2	Die konvergente Methode.....	7
1.1.1.3	Alternative synthetische Methoden	8
1.1.1.4	Alternative synthetische Methoden	9
1.1.2	Die ideal spaherischen Form der Dendrimere.....	10
1.1.3	Formstabile Dendrimere	11
1.2	Polyphenylen-Dendrimere; Kenntnisstand	15
1.2.1	Synthetische Konzepte – das Baukastenprinzip	15
1.2.1.1	Die divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern.....	16
1.2.1.2	Die konvergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern.....	18
1.2.2	Die Formstabilität des Dendrimergerüsts	18
1.2.3	Strukturvariation von Polyphenylen-Dendrimern	20
1.2.4	Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern	21
1.2.5	Asymmetrische Funktionalisierung von Polyphenylen Dendrimern.....	22
1.2.6	Polyphenylen Dendrimere – Nomenkultur	24
1.3	Sensor – Definition, Aufbau und Funktion	25
1.3.1.1	Warmetonungssensoren.....	26
1.3.1.2	Wärmeleitfähigkeitssensoren	26
1.3.1.3	Halbleitergassensoren	26
1.3.1.4	Massensensitive Sensoren	26
1.3.1.5	Elektrochemische Sensoren	27
1.3.1.6	Optische Sensoren	27
1.3.2	Sensorschichten	28
1.4	Motivation, Zielsetzung und Struktur der Arbeit.....	31
1.5	Literaturübersicht zur Einleitung.....	35
2	SYNTHESEN VON FUNKTIONALISIERTEN CYCLOPENTADIENONBAUSTEINEN	39
2.1	Einleitung.....	39
2.2	Funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine mittels Suzuki- Kreuzkupplung.....	41
2.2.1	Methylester – funktionalisierte Cyclopentadienone	42

2.2.2	Terthiophen – funktionalisierte Cyclopentadienone	44
2.3	Funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine anhand der Knoevenagel – Kondensation	48
2.3.1	α – Funktionalisierte Cyclopentadienone	49
2.3.2	Neue Synthesebausteine aufbauend auf 2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopentadienon 2-21	51
2.3.3	Zusammenfassung zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen	55
2.4	Literaturübersicht zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen	56
3	SYNTHESEN UND ANWENDUNGEN VON FUNKTIONALISIERTEN POLYPHENYLEN-DENDRIMERE	57
3.1	Einleitung	57
3.2	Der hydroxyfunktionalisierte Polyphenylen-Grundkörper	58
3.3	Alkoxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere; Synthese und Selbstorganisation auf Oberflächen	61
3.3.1	Synthese von alkylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere nach U.-M. Wiesler	61
3.3.2	Alkoxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimere anhand der Williamson- Ethersynthese am hydroxysubstituierten Polyphenylen-Grundkörper	62
3.3.3	Thermische Stabilität der alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere	65
3.3.4	Rasterkraftfeldmikroskopische Untersuchungen zur Selbstorganisation der alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere auf Oberflächen.....	69
3.3.4.1	Die Rasterkraftfeldmikroskopie - Grundlagen.....	69
3.3.4.2	AFM-Untersuchungen an Dendrimern.....	70
3.3.4.3	AFM-Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimern.....	71
3.3.4.4	AFM-Untersuchungen an Polyphenylen - Dendrimern mit Alkoxysubstituenten variabler Länge	72
3.3.4.5	Zeitliche Dynamik der geordneten Strukturen	77
3.3.5	Diskussion der Ergebnisse zu der Selbstorganisation der alkoxyfunktionalisierten Dendrimere	79
3.4	Polyphenylen-Dendrimere als organische Komponenten in Wertschichten für die Sensorik.....	83
3.4.1	Synthese von dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere	83
3.4.2	Goldnanopartikel -Polyphenylen -Dendrimer-Kompositschichten in der Gassensorik.....	90
3.4.3	Goldnanopartikel-Polyphenylen-Dendrimer-Kompositschichten –Herstellung, Charakterisierung und Sensorik	92
3.4.3.1	Das Prinzip	92
3.4.3.2	Aufbau der Sensorschichten – Die Self – Assembly - Technik ^[67]	93
3.4.3.3	Charakterisierung der Kompositschichten.....	96
3.4.3.4	Elektronische Eigenschaften der Kompositschichten.....	97
3.4.3.5	Goldnanopartikel-Polyphenylen-Dendrimer-Kompositfilme als aktive Schichten in der Sensorik	100
3.4.3.6	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	103
3.5	Polyphenylen-Dendrimere ausgestattet mit 16 Terthiophenyleinheiten an der Oberfläche	107
3.5.1	Einleitung	107

3.5.2	Synthese der terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere TdG ₂ (terthio) ₁₆ und TdG ₂ (terthio-CH ₃) ₁₆ 108	
3.5.3	Optische Eigenschaften der terthiophensubstituierten Dendrimere	112
3.5.4	Leitfähige 3D-Netzwerke durch die Elektropolymerisation von TdG ₂ (terthio) ₁₆ und TdG ₂ (terthio-CH ₃) ₁₆	114
3.5.4.1	Experimenteller Aufbau zur Herstellung und Charakterisierung der 3D-Netzwerke von TdG ₂ (terthio) ₁₆ und TdG ₂ (terthio-CH ₃) ₁₆	115
3.5.4.2	Elektropolymerisation – der Mechanismus	117
3.5.4.3	Elektrochemische und optische Charakterisierung der Polymerisationsprodukte von TdG ₂ (terthio) ₁₆ und TdG ₂ (terthio-CH ₃) ₁₆	118
3.5.4.4	In-situ-Leitfähigkeit der elektrochemisch abgeschiedenen Filme	122
3.5.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	123
3.6	Elektrostatistisch induzierte übermolekulare Wechselwirkungen von carboxylfunktionalisierten Polyphenylen- Dendrimere	127
3.6.1	Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit peripheren Carbonsäurefunktionen	128
3.6.2	Mehrschichtsysteme aus negativ- und positiv-geladenen Polyphenylen-Dendrimeren	132
3.6.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	137
3.6.4	Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit inneren Carbonsäurefunktionen	139
3.6.5	Wirtseigenschaften neuer Polyphenylen-Dendrimere mit carboxylfunktionalisierten Hohlräumen	150
3.6.5.1	Einlagerung von hydrophilen Sonden	151
3.6.5.2	Transporteigenschaften von TdG ₂ (COOH) ₈ Cp und TdG ₃ (COOH) ₂₄ Cp	155
3.6.6	Diskussion und Zusammenfassung	158
3.6.7	Versuche zur a posteriori-Variation der intramolekularen Hohlräume mittels thermischer und katalytischer Decarboxylierung	160
3.6.8	Zusammenfassung und Diskussion zur Decarboxylierung von TdG ₃ (COOH) ₂₄ Cp	165
3.7	Literaturübersicht	167
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	173
5	EXPERIMENTELLER TEIL	189
5.1	Instrumentelle Analytik	189
5.2	Allgemeine experimentelle Bedingungen	190
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	191
5.4	Beschreibung der Synthesen	193
5.4.1	Zwischenstufen der divergenten Polyphenylen-Dendrimer-Synthese	193
5.4.2	Darstellung von 3,4-Bismethyl-4-oxo-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ylbenzoat (2-4) ^[4]	194
5.4.3	Darstellung von 2,5-Diphenyl-3,4-bis-(4-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl-phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (2-16)	194

5.4.4	Darstellung von 3,4-Bis-[4-(5''-methyl-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl)-phenyl]-2,5-diphenylcyclo-penta-2,4-dienon (2-16)	196
5.4.5	Darstellung von 4 Hydroxy-2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en (2-23) ^[5]	197
5.4.6	Darstellung von 2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2-21) ^[5]	197
5.4.7	Darstellung von 4-Hydroxy-3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxy-carbonylcyclopent -2-en (2-25)	198
5.4.8	Darstellung von 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopenta-2,4-dienon(2-26)	198
5.4.9	Darstellung von 3,4-Bis(bromo-phenyl)- 2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopent -2-en (2-29)	199
5.4.10	Darstellung von 3,4-Bis(bromo-phenyl)- 2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopent -2,4-dienon (2-30)	199
5.4.11	Darstellung von TdG ₁ (OMe) ₈	201
5.4.12	Darstellung von TdG ₂ (OMe) ₁₆ ^[2]	202
5.4.13	Darstellung von TriG ₁ (OMe) ₆	203
5.4.14	Darstellung von TriG ₂ (OMe) ₈	204
5.4.15	Darstellung von TdG ₁ (OH)	205
5.4.16		205
5.4.17	Darstellung von TdG ₂ (OH) ^[2]	206
5.4.18	Darstellung von TriG ₁ (OH) ₆	207
5.4.19	Darstellung von TriG ₂ (OH) ₁₂	207
5.4.20	Darstellung von TdG ₂ (OC ₅ H ₁₁) ₁₆	208
5.4.21	Darstellung von TdG ₂ (OC ₈ H ₁₇) ₁₆	210
5.4.22	Darstellung von TdG ₂ (OC ₁₂ H ₂₅) ₁₆	211
5.4.23	Darstellung von TdG ₁ (C ₈ H ₁₃ O ₂ S ₂) ₈	212
5.4.24	Darstellung von TdG ₂ (C ₈ H ₁₃ O ₂ S ₂) ₁₆	213
5.4.25	Darstellung von TriG ₁ (C ₈ H ₁₃ O ₂ S ₂) ₆	214
5.4.26	Darstellung von TriG ₂ (C ₈ H ₁₃ O ₂ S ₂) ₁₂	215
5.4.27	Darstellung von TdG ₂ (terthio) ₁₆	216
5.4.28	Darstellung von TdG ₂ (terthio-CH ₃) ₁₆	217
5.4.29	Darstellung von TdG ₂ (COOMe) ₁₆	218
5.4.30	Darstellung von TdG ₂ (COOH) ₁₆	219
5.4.31	Darstellung von TdG ₃ (COOMe) ₃₂	220
5.4.32	Darstellung von TdG ₃ (COOH) ₃₂	221
5.4.33	Darstellung von TdG ₁ (COOMe) ₈ (TIPS) ₈	222
5.4.34	Darstellung von TdG ₁ (COOMe) ₈ (Ethi) ₈	223
5.4.35	Darstellung von TdG ₂ (COOMe) ₂₄ (TIPS) ₁₆	224
5.4.36	Darstellung von TdG ₂ (COOMe) ₂₄ (Eth) ₁₆	225
5.4.37	Darstellung von TdG ₃ (COOMe) ₂₄ (Cp) ₁₆	226
5.4.38	TdG ₃ (COOH) ₂₄ (Cp) ₁₆	227
5.5	Literaturübersicht zu den Synthesen	228

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Technik und Kunst der modernen organischen Synthese hat einen Punkt erreicht, an dem sehr komplexe Strukturen, gebildet aus Heteroatomen, Polyzyklen und mehrfachen stereogenen Zentren, verwirklicht werden können. Naturstoffe wie Vitamin B₁₂^[1, 2], Palytoxin^[3, 4] oder Taxol^[5] sind nur einige der zahlreichen Strukturen, welche durch die scheinbar unbegrenzten synthetischen Methoden und Reagenzien zugänglich sind. Die Ziele des Organikers sind aber längst nicht nur auf Moleküle natürlicher Herkunft beschränkt. Im Laufe der Jahre sind unzählige „unnatürliche“ Strukturen aus den Laboren hervorgegangen. So wurden Kohlenstoff und Wasserstoff gezwungen, Bindungen einzugehen, die zwei- und dreidimensionale geometrische Formen wie Scheiben, Cuban^[6], Dodecahedran^[7] Prisman^[8] oder Fulleren^[9] hervorbrachten. Andere exotische Strukturen schließen Catenane, Rotaxane und Calixarene ein. Manche dieser Moleküle scheinen nur dem Versuch zu dienen, die Möglichkeiten der organischen Synthese auszureizen. Andere wiederum haben den Zweck, strukturspezifische chemische oder physikalische Eigenschaften zu erforschen. Letztgenanntes ist die motorische Kraft, die die pharmazeutische Forschung vorantreibt: Wie beeinflusst eine neue funktionelle Gruppe die Bindung eines Wirkstoffes an ein bestimmtes Enzym? Die Synthese von kleinen Molekülen (M < 1000) scheint nach dem aktuellen Stand der synthetischen Techniken schier unbegrenzt zu sein. Doch obwohl viele der synthetisierten Strukturen die eine oder andere Anwendung finden, besteht die eigentliche Herausforderung in der effizienten anwendungsspezifischen Synthese neuer Strukturen.

Viele chemische Prozesse, haben Makromoleküle^[10] oder Polymereⁱⁱ als Produkt. Diese Stoffe bestehen aus der Wiederholung kleinerer Einheiten (Monomere), die miteinander geordnete Bindungen eingehen. Die Struktur der Polymere ist vielfältig, und daher umfasst diese Art von Materialien mehrere Klassen^[11]. Sie können linear, verzweigt, hypervverzweigt, flexibel oder steif sein. Ein Polymer kann aus einer Art von Monomeren oder aus verschiedenen aufgebaut sein. Die unterschiedlichen Monomere können zufällig oder in geordneten Blöcken auftreten. Zu dieser Vielfalt hinzu kommt noch eine Charakteristik der Polymerisierungs-Reaktionen: es entstehen meistens Makromoleküle mit großen

ⁱ Gemäß einer Definition von STAUDINGER[1] sind das Moleküle, die aus mehreren hundert Atomen bestehen und sich durch hohe Molmassen auszeichnen.

ⁱⁱ zu griech. *polu-*, *poly-* + *méros* = *viele (An)teile* Der schwedische Chemiker *Jöns Jacob Berzelius* (1832) war der Erste der den Term "polymer" für jegliche Verbindung mit einer Molmasse die das Vielfache einer anderen Verbindung ist, einführte.

Molmassenunterschiede. Abhängig vom Polymer und der Synthesemethode können die Molekularmassen ein Intervall von einigen 1000 bis 1000000 überspannen.

Die Auswirkung der Polymere auf die moderne Gesellschaft ist beispiellos. Es gibt kaum einen Lebensbereich, in den diese Materialien in den letzten 70 Jahren nicht vorgedrungen sind. Trotz dieser breiten Anwendung stützt sich das Wissen in diesem Feld oft auf zufällige Entdeckungen, wobei das *rationale Design* neuer Werkstoffe erst seit kurzem genützt wird. Der Hauptbestrebung, eine eindeutige Korrelation zwischen der Struktur und den makroskopischen Eigenschaften eines Polymers zu finden, steht die Polydispersität dieser Materialien im Wege. Deshalb ist ein zentraler Punkt dieser Bemühungen die Synthese von Polymeren von definierter Struktur und Molekularmasse. Obwohl das Konzept auf den ersten Blick durch seine Einfachheit besticht, enthüllt es seine Tücken im Hinblick auf die nötigen hohen Molekularmassen, ab denen ein Polymer für praktische Anwendungen tauglich ist.

Die Tendenz einiger Moleküle zur Selbstordnung (*self-assembly*) liefert einen Lösungsansatz für die oben geschilderte Problematik. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, dass die Selbstorganisation ein reversibler Vorgang ist, der unter Ausnutzung nicht - kovalenter Wechselwirkungen zu einem thermodynamisch stabilen Produkt führt^[12, 13]. Die aus den beteiligten Wechselwirkungen (*van-der-Waals-Kräfte, π - π -Stapelung, Wasserstoffbrückenbindungen, Metallkoordination*) resultierende Reversibilität sorgt, besonders in der Aufbauphase, dafür, dass Zwischen- und Endprodukte als Teil eines dynamischen Gleichgewichtes vorliegen. Dadurch können fehlerhafte oder falsch eingebaute Bestandteile eliminiert werden, da sie anderenfalls zu energetisch höher liegenden Produkten führen würden. Bei der richtigen Balance zwischen Stabilität und Labilität kann ein Selbstorganisationsprozess also selbstkorrigierend sein^[12], was zu Endgebilden von definierter Struktur und Größe führt. In der Natur sind zahlreiche Beispiele von komplexen Gebilden mit diskreten Strukturen bekannt; eines davon ist der Tabakmosaikvirus. Dieses besteht aus etlichen tausend, um eine einsträngige RNA helikoidal angeordneten identischen Proteinen. Im Gegensatz zur Natur hatte der Organiker nur eine sehr kurze Zeit, um in die Möglichkeiten der Selbstorganisation von Systemen synthetischer Herkunft einzutauchen. Spätestens aber seit den Arbeiten von Lehn, Pedersen und Cram^[14-16] auf dem Gebiet der selektiven Wirt-Gast-Chemie befasst sich auch die "synthetische" Chemie gezielt mit den Phänomenen der molekularen Erkennung und Selbstorganisation.

„*Living Polymerisation*“ⁱⁱⁱ ist eine Methode, die sich mit der Problematik monodisperser Makromoleküle befasst. „Lebend“ bedeutet hierbei, dass keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen während der Polymerisation stattfinden. Dadurch bleibt das wachsende Kettenende aktiv, auch wenn alle Monomere

ⁱⁱⁱ Entdeckt von Michael Szwarcz, 1956; USA

verbraucht sind. Dies ermöglicht sowohl eine Kontrolle über die erhaltenen Molekularmassen als auch über deren Verteilung, die im Fall der „*Living Polymerisation*“ relativ schmal ist.

Eine dritte, kürzlich entwickelte Methode erlaubt eine noch bessere Kontrolle über den Aufbau von Makromolekülen. Es handelt sich um eine *iterative* Mehrstufensynthese, die im Gegensatz zu den traditionellen Polymerisierungsreaktionen nicht so schnell und einfach durchzuführen ist. Sie hat aber den Vorteil, dass sie zu Makromolekülen mit einer definierten Molekularmasse führt. Die unter dem Namen „Dendrimere“ zusammengefassten Verbindungen sind der Gegenstand dieser Arbeit. Dementsprechend wird im folgenden Abschnitt ein zusammenfassender Überblick über den aktuellen Stand der Dendrimerforschung gegeben, bevor in Kapitel 2.4 die eigentliche Zielsetzung dieser Dissertation genauer formuliert wird.

1.1 Dendrimere – der Ursprung

Der Begriff „Dendrimer“ wurde von Tomalia^[18] eingeführt und findet nach aller Wahrscheinlichkeit ihren Ursprung in der Baumkronen ähnlichen Ästhetik dieser Makromoleküle. Abgeleitet vom griechischen



Abbildung 1-1 :Baumkronen ähnliche Ästhetik der Dendrimere^[17]

„dendros“ (Baum) und „meros“ (Teil) gibt der Name direkten Aufschluss über die baumartige, sich regelmäßig verzweigende dreidimensionale Struktur der Dendrimere (Abbildung 1-1): Radial ausgehend von einem multifunktionellen Kern, durchlaufen die Äste (die auch als *Dendrite*, *Dendren* oder *Dendrone* bezeichnet werden) regelmäßig verteilte Verzweigungsbausteine. Die Anzahl der Verzweigungen entspricht der Generation des Dendrons bzw. des Dendrimers. Die meisten Dendrimere besitzen Verzweigungseinheiten mit der

Verzweigungsmultiplizität zwei, was schätzungsweise eine Verdoppelung der Molmasse pro Generation bewirkt.

Seit der ersten Erwähnung durch Vögtle^[19] vor gut zwanzig Jahren hat sich ein schier unüberschaubares und eigenständiges Forschungsgebiet entwickelt. Längst sind Dendrimere nicht mehr nur von ästhetischem Interesse. Neben ihrer wachsenden Bedeutung für Medizin, Pharmazie und Katalyse wurden auch industriell anwendbare

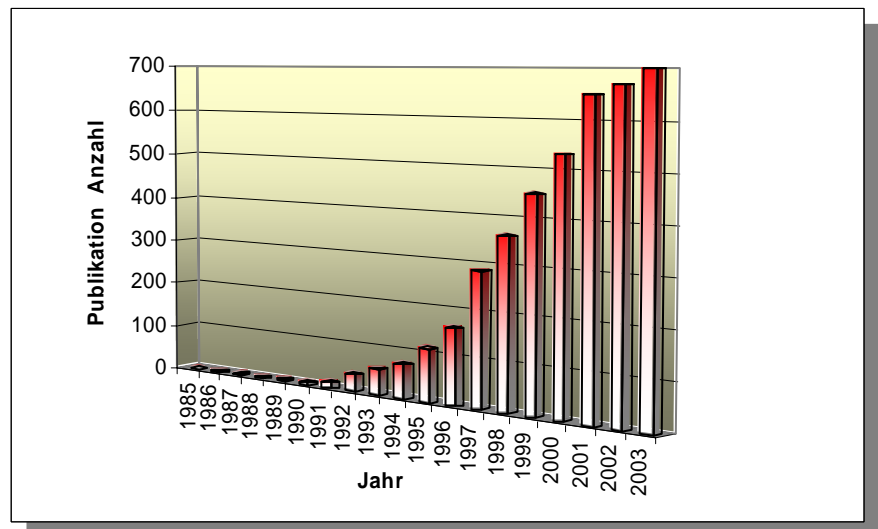


Abbildung 1-2: Exponentielles Wachstum der Anzahl der Publikationen aus dem Bereich der Dendrimere. (Quelle: **Isis Web of Knowledge**; Suchwort: „dendrim*“)

Dendrimersynthesen entwickelt.^[20, 21] Die Synthese von strukturperfekten verzweigten Makromolekülen

mit Dimensionen im Nanometerbereich ist ein hochaktuelles Gebiet der präparativen Organischen und Makromolekularen Chemie [22-26], was sich auch in der Anzahl der seit der Einführung der Dendrimere erschienen Publikationen widerspiegelt (Abbildung 1-2).

1.1.1 Synthetische Konzepte

In diesem Abschnitt wird kurz auf die in der Literatur bekannten synthetischen Methoden und deren Entwicklung in der Dendrimerverchemie eingegangen. Verfolgt wird hauptsächlich ein literaturgestützter Überblick über die Grundzüge der jeweiligen synthetischen Methoden. Das erste synthetische Konzept zum Aufbau von dendritischen Strukturen, in früherer Literatur auch als *Arborole*,^[27] *Kascadenmoleküle*^[19] oder als *Starburst-Dendrimere* [28] bezeichnet, das auf einem *iterativen* Syntheseverfahren beruht, wurde 1978 von *Vögtle et al.* bei der Synthese eines Propylamindendrimers der zweiten Generation angewandt.^[19] Weitere Pionierarbeiten auf dem Gebiet folgten und fanden im Jahr 1985 in den Veröffentlichungen von *Tomalia*^[28] und *Newkome*^[27] ihren Niederschlag. Grundsätzlich sind zwei Strategien des iterativen Aufbaus von Dendrimern denkbar: die *divergente* und die *konvergente* (Abbildung 1-3).

1.1.1.1 Die divergente Methode

Die divergente Methode hat ihre Wurzeln in den Arbeiten von *Tomalia*^[18, 28], *Newkome*^[27] und *Meijer*^[29] (Abbildung 1-3A:). Hierbei wird die Zielstruktur kontinuierlich radial von innen nach außen über iterative Bindungsknüpfungs- und Aktivierungssequenzen ausgehend von einem multifunktionellen Kernbaustein, aufgebaut. Die Anzahl der peripheren umzusetzenden Funktionalitäten wächst pro Generation exponentiell gemäß $M_K \times M^n$, wobei M_K und M die Multiplizität des Kern- beziehungsweise des Verzweigungsbausteines und n die Generationenzahl darstellt. Vom Standpunkt des Synthetikers ergibt sich aus dieser rasch wachsenden Anzahl der reaktiven Endgruppen der Nachteil der Methode: die präparative Bedingung des quantitativen Umsatzes aller aktiven Endgruppen ist mit wachsender Molmasse bzw. Generation immer schwieriger zu erfüllen. Dies, zusammen mit der Tatsache, dass Produkte mit Strukturdefekten (insbesondere bei hohen Generationen) nicht von den fehlstellenfreien Dendrimern abzutrennen sind, führt unweigerlich zu einer, wenn auch schmalen, Molmassenverteilung. Vorteile der divergenten Methode bestehen in der relativen Einfachheit der einander folgenden und sich wiederholenden synthetischen Schritte, den erzielbaren hohen Molmassen und der damit einhergehenden großen Anzahl von funktionellen Gruppen an der Peripherie. Die

käuflichen PAMAM (Polyamidoamin-) und PPI (Polypropylenimin-) Dendrimere sind die bekanntesten Vertreter, die (industriell) nach dieser Methode synthetisiert werden.

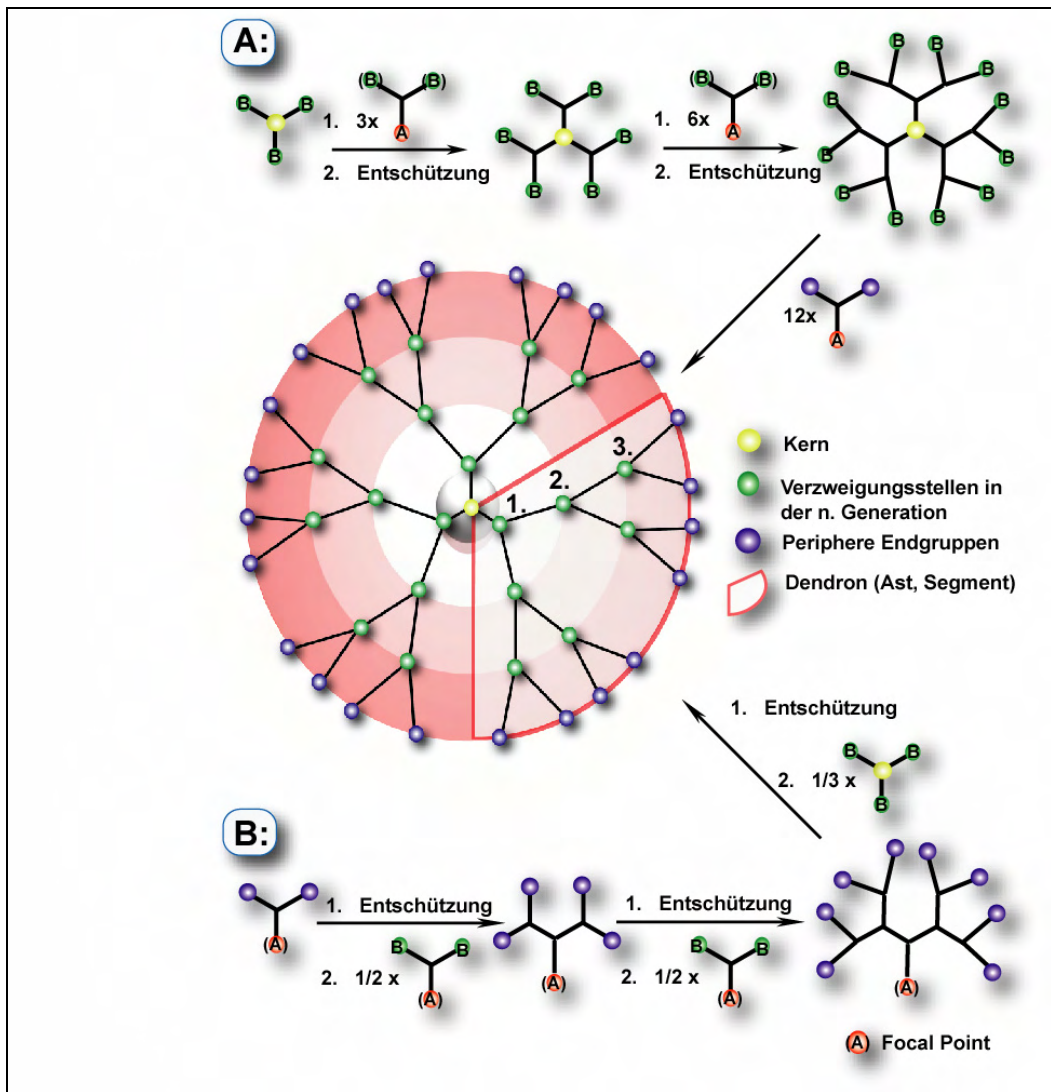


Abbildung 1-3: Grundstruktur und Strukturelemente eines ideal – sphärischen Dendrimers (Mitte) und schematische Darstellung der A: divergenten- und B: konvergenten Synthesestrategie. **A** und **B** aktive Funktionalitäten, die miteinander reagieren können; **(A)** und **(B)** geschützte (**inaktive**) Funktionalitäten.

1.1.1.2 Die konvergente Methode

Die Nachteile der *divergenten* Methode und der synthetische Wille strukturell fehlerfreie Makromoleküle herzustellen führten unweigerlich zu der Entwicklung der nachfolgend näher beschriebenen *konvergenten* (synthetischen) Strategie (Abbildung 1-3B:). Sie ist auf die Arbeiten von *Fréchet* und *Hawker*^[30, 31] sowie *Moore*^[32, 33] zurückzuführen.

Die Synthese der Dendrimeräste verläuft dabei allgemein über eine iterative Aktivierungs- und Bindungsknüpfungssequenzfolge von der Peripherie ausgehend in Richtung des *focal points*^[34]. Die Anzahl der neu zu knüpfenden Bindungen bleibt dabei unabhängig von der Generation des Dendrons konstant. Die quantitative Überführung der aktiven Funktionalitäten ist somit leichter zu bewerkstelligen, und Dendrone, die Fehlstellen aufweisen, können meist aufgrund beachtenswerter Größenunterschiede von den strukturell fehlerfreien Ästen abgetrennt werden. Den Abschluss findet der synthetische Prozess bei der hier beschriebenen konvergenten Methode in der Anknüpfung der Dendrone an einen Kernbaustein, wobei das finale Dendrimer entsteht. Der Nachteil dieser Methode ist, dass bedingt durch die mit wachsender Molmasse gehinderte Diffusion der Äste zum Reaktionsort nur die Synthese von niedrigen Generationen möglich ist.

1.1.1.3 Alternative synthetische Methoden

In der Literatur findet man neben den zwei oben beschriebenen synthetischen Konzepten, die man als „Grundkonzepte“ der Dendrimersynthese betrachten kann (nachstehend als „Hauptmethoden“ bezeichnet), auch einige alternative Methoden zur Synthese monodisperser Makromoleküle. Hauptsächlich hatten diese ihren Ursprung in der Bestrebung, die vielstufigen Synthesen zu vereinfachen oder eine größere Strukturvariation zu erreichen. Sie stellen meist eine abgeänderte Form der zwei Hauptmethoden dar oder beruhen auf eine Kombination der beiden.

Im *double stage*-Prozess^[35-39] reagieren Dendrone über ihren *focal point* mit den peripheren aktiven Funktionen eines Dendrimers kleinerer Generation. Dabei bleibt die Anzahl der synthetischen Stufen identisch mit dem Fall eines durch der Hauptmethoden dargestellten Dendrimers gleicher Generation. Hauptsächlich liegt der Vorteil des *double stage*-Prozesses in der vereinfachten Trennung von fehlerhaften Endmolekülen und der eigentlichen Zielverbindung.

Eine Verkürzung des iterativen synthetischen Weges wird durch das doppelt exponentielle Wachstum (*double exponential dendrimer growth / DEDG*)^[40-43] erreicht. In diesem Fall wird ein bidirektionales Wachstum (Peripherie und *focal point*) der Dendrone verfolgt. So besteht bei dieser Methode die Möglichkeit schnell Dendrone höherer Generation herzustellen. Diese Strategie wurde für die Synthese von Dendrimeren bis zur maximal vierten Generation mit Erfolg eingesetzt. Der präparative Weg wurde dabei von den normal benötigten acht Syntheseschritten auf sieben verkürzt.

Ein weiterer Ansatz zur beschleunigten Dendrimersynthese ist der Einsatz (während einer der Hauptmethoden) eines so genannten *Hypermonomers*^[38, 44-47]; eines Monomers mit erhöhter Verzweigungsmultiplizität wie AB₄ oder AB₈ (üblich AB₂- oder AB₃). So wird zwar eine rasche Erhöhung der Anzahl an peripheren Gruppen erreicht, die nötigen Syntheseschritte pro Generation werden aber nicht verändert.

1.1.1.4 Alternative synthetische Methoden

In der Literatur findet man neben den zwei oben beschriebenen synthetischen Konzepten, die man als „Grundkonzepte“ der Dendrimersynthese betrachten kann (nachstehend als „Hauptmethoden“ bezeichnet), auch einige alternative Methoden zur Synthese monodisperser Makromoleküle. Hauptsächlich hatten diese ihren Ursprung in der Bestrebung, die vielstufigen Synthesen zu vereinfachen oder eine größere Strukturvariation zu erreichen. Sie stellen meist eine abgeänderte Form der zwei Hauptmethoden dar oder beruhen auf eine Kombination der beiden.

Im *double stage*-Prozess^[35-39] reagieren Dendrone über ihren *focal point* mit den peripheren aktiven Funktionen eines Dendrimers kleinerer Generation. Dabei bleibt die Anzahl der synthetischen Stufen identisch mit dem Fall eines durch der Hauptmethoden dargestellten Dendrimers gleicher Generation. Hauptsächlich liegt der Vorteil des *double stage*-Prozesses in der vereinfachten Trennung von fehlerhaften Endmolekülen und der eigentlichen Zielverbindung.

Eine Verkürzung des iterativen synthetischen Weges wird durch das doppelt exponentielle Wachstum (*double exponential dendrimer growth / DEDG*)^[40-43] erreicht. In diesem Fall wird ein bidirektionales Wachstum (Peripherie und *focal point*) der Dendrone verfolgt. So besteht bei dieser Methode die Möglichkeit schnell Dendrone höherer Generation herzustellen. Diese Strategie wurde für die Synthese von Dendrimern bis zur maximal vierten Generation mit Erfolg eingesetzt. Der präparative Weg wurde dabei von den normal benötigten acht Syntheseschritten auf sieben verkürzt.

Ein weiterer Ansatz zur beschleunigten Dendrimersynthese ist der Einsatz (während einer der Hauptmethoden) eines so genannten *Hypermonomers*^[38, 44-47]; eines Monomers mit erhöhter Verzweigungsmultiplizität wie AB₄ oder AB₈ (üblich AB₂- oder AB₃). So wird zwar eine rasche Erhöhung der Anzahl an peripheren Gruppen erreicht, die nötigen Syntheseschritte pro Generation werden aber nicht verändert.

Schließlich wurde noch die sog. *orthogonale Kupplungsstrategie*^[32, 37, 48-51] entwickelt. Die hier eingesetzten Monomeren enthalten zwei komplementäre Funktionalitäten, von denen eine *in situ* aktiviert werden muss. Dies erzeugt Nebenprodukte, die die Reinigung erschweren können, jedoch ist es der bislang einzige bekannte Weg, bei welchem aus *jeder* isolierten Stufe eine neue Generation hervorgeht. Auf diese Methode beruhen die ersten erfolgreichen Eintopf-Synthesen in der Dendrimerchemie^[52].

1.1.2 Die ideal sphärischen Form der Dendrimere

Abgesehen von den synthetischen Bemühungen in Richtung monodisperser, hochverzweigter Makromoleküle findet man eine große Anzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten, die sich der strukturellen Aufklärung dendritischer Architekturen gewidmet haben. Physikalische Eigenschaften wie Rigidität oder Flexibilität lassen sich direkt von der Wesensart des aufbauenden Gerüsts ableiten. Dendrimere mit einem „punktförmigen“ Kern sollten bei geeigneter Größe eine sphärische, kugelhähnliche Form annehmen. Die genaue Gestalt in Bezug auf die Lage der peripheren Endgruppen, die Dynamik einzelner dendritischer Fragmente und der Verlauf einer daraus resultierenden Dichteverteilung, werden bis heute kontrovers diskutiert.

De Gennes und *Herve*^[53] veröffentlichten eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Strukturvorhersage von gelösten Dendrimeren. Unter Verwendung eines SCF – Modells (*SCF = Self Consistent Field*) leiteten die Autoren ein Dichtenprofil her, welches über ein Minimum im Zentrum (Kern) des Moleküls verfügt und zur Peripherie hin monoton ansteigt. Dieses Dichtenprofil ist als *dense-shell*-Bild in die Literatur eingegangen. Im Gegensatz zu dieser Arbeit die alle Endgruppen auf einer Kugeloberfläche verteilt, gingen *Lescanec* und *Muthukumar*^[54] zum ersten Mal davon aus, dass Dendrimere nicht formpersistent sein müssen. Ein zufälliges dendritisches Wachstum voraussetzend (*Kinetic Growth- Modell*) und unter Einbeziehung der Nichtgleichgewichtszustände kamen die letzteren zu der Schlussfolgerung, dass die Segmentdichteverteilung eines *flexiblen* Dendrimers vom Zentrum des Moleküls nach außen hin abnehmen muss. Dies führte zu dem so genannten *dense-core*-Bild. Es folgten weitere theoretische Berechnungen^[55-58], die in ihrer Konsequenz vorhersagen, dass Dendrone in das Innere des Dendrimers zurückfalten können, also die Endgruppen über das gesamte Molekülvolumen verteilt sein sollten.

Simulationen, die auf konkreten Strukturen basieren, kommen zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen, wie z.B. aus den Studien von *Naylor*^[59] et al. (an PAMAM-Dendrimeren) oder von *Miklis*^[60] et al.

und *Cavallo* und *Fraternali*^[61] (an PPI-Dendrimeren), ersichtlich ist. Im Fall der letzteren wurden auch Lösungsmittelleffekte untersucht: So konnte gezeigt werden, dass der Prozess der Rückfaltung für PPI-Dendrimere von der Kompatibilität des Lösungsmittels mit der peripheren Funktionalität des Dendrimers abhängt^[62].

Parallel zu den aufgebauten theoretischen Modellen findet man auch intensive Bemühungen, die Form und Dimension von Dendrimeren experimentell zu bestimmen. Angefangen mit den rheologischen Untersuchungen von *Mourey*^[63] an Dendrimeren des *Fréchet* Typs über fortgeschrittene NMR^[64-66]- und Streu^[67-69] – Methoden bis hin zu photophysikalischen^[70, 71], und mikroskopischen^[72] Techniken wurden viele der heutzutage zur Verfügung stehenden analytischen Werkzeuge für die experimentelle Strukturaufklärung von Dendrimeren eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Studien lassen qualitativ den Schluss zu, dass strukturell flexible Dendrimere dynamische Gebilde sind, deren Endgruppen nicht nur an der Oberfläche widerfindbar sind. Das Ausmaß der Rückfaltung und die damit einhergehende Dichteverteilung sind stark von der Struktur der Dendrimershülle, den funktionellen Endgruppen und vom verwendeten Lösungsmittel abhängig.

Dies ändert sich drastisch im Fall von *struktursteifen* Dendrimeren oder wenn die Endgruppen Funktionen aufweisen, die beispielsweise durch π - π -Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte, Wasserstoffbrücken oder hydrophobe Effekte miteinander wechselwirken können. So zeigen z.B. Dendrimere mit perfluorierten Alkylketten^[73] an der Peripherie Phasenseparation, d. h. die Endgruppen segregieren und stellen vom restlichen Dendrimer unabhängige Segmente dar. Durch Inkompatibilität mit dem dendritischen Geäst wird so eine Rückfaltung ins Innere verhindert.

1.1.3 Formstabile Dendrimere

Wie auch schon aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich, werden Dendrimere in der Literatur in zwei große Klassen unterteilt. Steife oder formstabile Dendrimere besitzen eine Architektur mit relativ starr verknüpften Monomereinheiten. Im Gegensatz dazu werden Dendrimere, die infolge ihres molekularen Aufbaus eine Vielzahl an Konformationen einnehmen können, als flexibel bezeichnet. In einem direkten Vergleich der Anzahl an Arbeiten, die sich mit den beiden unterschiedlichen Dendrimerklassen befassen, bleibt die Klasse der formstabilen Dendrimere deutlich unterlegen. Sowohl unter synthetischem als auch unter theoretisch-analytischem Gesichtspunkt sind relativ wenige Arbeiten über steife Dendrimere bekannt.

Im Folgenden werden kurz die existierenden Ansätze zur Synthese von struktursteifen Dendrimeren erläutert, um dann den Standort der Polyphenylen-Dendrimeren im Rahmen dieser Klasse zu verankern.

Das Grundprinzip für die Darstellung von formstabilen Dendrimeren ist die Verknüpfung von Bausteinen, die im nachhinein keine konformativ bedingte Rückfaltung erlauben und dadurch die peripheren Gruppen an der Dendrimeroberfläche exponieren.

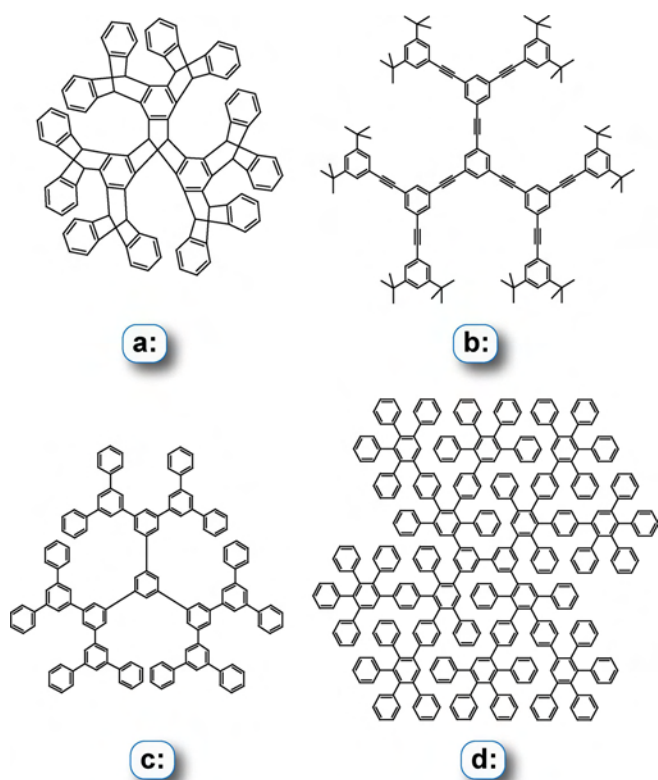


Abbildung 1-4: Inhärent steife Dendrimere: Superiptycen nach Hart. (a) Polyp(phenylenethinylen)-dendrimer nach Moore et al. (b) Polyphenylen-Dendrimer nach Miller und Neenan (c) Polyphenylen-Dendrimer nach Müllen et al. (d)

Benzolringe verknüpft sind (Abbildung 1-4b).

Miller und Neenan verknüpften über palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung aromatische Bromide mit aromatischen Boronsäuren konvergent zu Polyphenylen-Dendrimeren der 2. Generation^[78] (Abbildung 1-4c). In einem *double stage*-Prozess war auch die Synthese der 3. Generation^[79] möglich. Die Polyphenylen-Dendrimeren (Abbildung 1-4d), die in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden^[80-83], unterscheiden sich von den obigen Beispielen hauptsächlich durch die 1,3,4- Geometrie der Verzweigungspunkte und durch ihren Durchmesser, da nur jeder zweite Benzolring auf einer Achse

Ein erstes Konzept in diese Richtung finden wir bei den von Hart entwickelten Dendrimeren, die auf einer ausgedehnten Iptycen-Struktur^[74, 75] basieren. Abbildung 1-4a zeigt das so genannte Superiptycen. Das komplexe Verknüpfungsmuster, bei dem die Benzolverzweigungspunkte über zwei σ -Bindungen verbunden sind, verleiht diesem aus 19 Benzolringen bestehendem Molekül eine besondere Steifheit und Formstabilität.

Analog zu der Verknüpfungstrategie, die schon bei Polymeren wie Poly(p-phenyleneethinylen) oder Poly(p-phenylen) angetroffen wird, ist ein einfacherer Ansatz die Verknüpfung der Verzweigungspunkte durch steife Molekülreste, die nur eine Rotation um die Bildungsachse erlauben. So sind die Kaskadenmoleküle von Moore et al.^[33, 39, 76, 77] aus Phenylacetylenbausteinen aufgebaut, die über 1,3,5-substituierten

zwischen Kern und Peripherie eine Verzweigungseinheit darstellt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Funktionalisierung und Anwendung dieser Dendrimere, deswegen wird im nächsten Abschnitt näher auf die wichtigsten Aspekte der Chemie der Polyphenylen-Dendrimere eingegangen.

1.2 Polyphenylen-Dendrimere; Kenntnisstand

1.2.1 Synthetische Konzepte – das Baukastenprinzip

Der im unseren Arbeitskreis entwickelte Ansatz zur Synthese von Polyphenylen Dendrimeren beruht auf der *Diels-Alder*-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon-Derivaten mit einem Phenylacetylen. Die Reaktion, erstmals von *Diethley* ^[84] vor gut 70 Jahren erwähnt, hat sich zu einer der Hauptsynthesemethoden für jene phenylenreiche Oligomere^[85] und Polymere ^[86, 87] entwickelt, die mittels traditioneller metallorganischer Chemie nicht zu erreichen sind. Nicht zuletzt sind es die hohe Ausbeute und die Irreversibilität, bedingt durch den Verlust einer Kohlenmonoxideinheit, die die *Diels-Alder*-Reaktion der *Tetraphenylcyclopentadienone* für Polymerchemiker so attraktiv gestaltet.

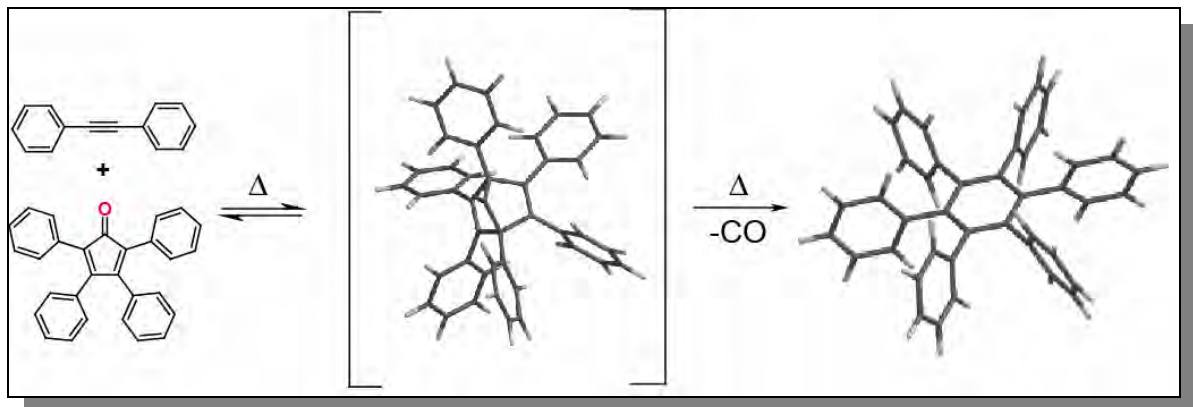


Abbildung 1-5 Dien - Synthese nach Diethley^[84]

Um den Einsatz der *Diels - Alder*-Reaktion in der Dendrimersynthese zu ermöglichen, musste noch eine wichtige Bedingung erfüllt werden: Die Wachstumsreaktion *muss* kontrollierbar und an bestimmten Etappen der Synthese einsetzbar sein, ohne dass es zu Polymerisationsprodukten kommt. Dies ist durch die hohe Reaktivität ungeschützter Phenylacetylene gegenüber der durch Triisopropylsilyl (TiPS) – geschützten Dreifachbindungen gewährleistet. Die voluminöse TiPS-Gruppe verhindert die intermolekulare Cycloaddition und ist nach Bedarf mittels Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) quantitativ abspaltbar. Somit sind die zwei Grundbedingungen für eine Wachstumsreaktion in der Dendrimersynthese erfüllt:

Hohe Ausbeuten und so gut wie keine Nebenprodukte der Wachstumsreaktion

Kontrollierbarkeit der Wachstumsreaktion durch gezielten Einsatz der TiPS – Schutzgruppenchemie.

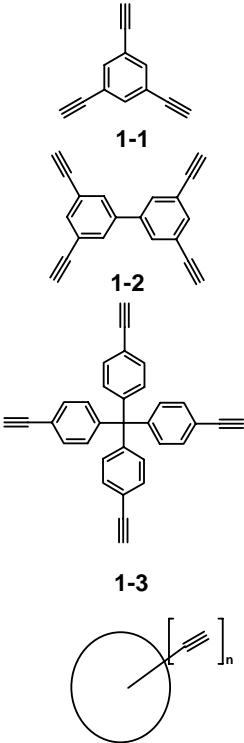
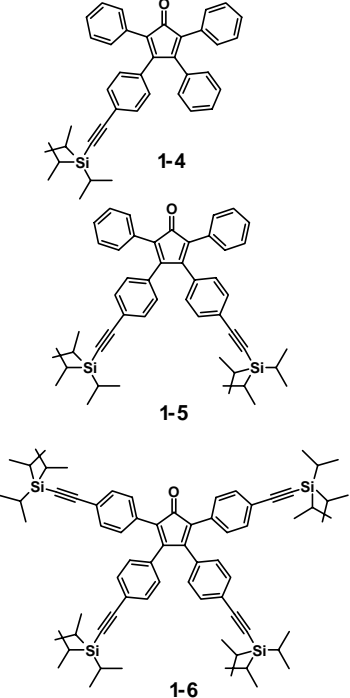
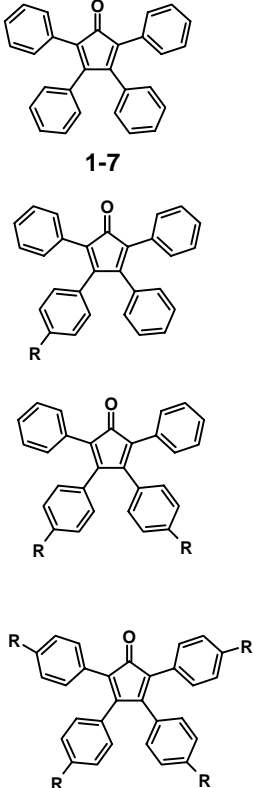
Kernbausteine	Verzweigungs oder Wachstumsbausteine	End-Capping – oder Funktionalisierungsbausteine
 <p>1-1</p> <p>1-2</p> <p>1-3</p>	 <p>1-4</p> <p>1-5</p> <p>1-6</p>	 <p>1-7</p> <p>1-7</p> <p>1-7</p>

Tabelle 1-1: Baukasten relevanter Bausteine zur Polyphenylen-Dendrimer Synthese; hier R = funktionelle Gruppe

Auf den oben erwähnten Grundlagen aufbauend wurde in unserem Arbeitskreis eine Serie von Synthesebausteinen entwickelt die wie in der Tabelle 1-1 aufgeführt in ein Baukastensystem eingeteilt werden können. Als Kernbausteine kommen jegliche Verbindungen mit mehrfacher Dreifachbindung in Frage, die unter den Bedingungen der *Diels – Alder*-Cycloaddition stabil sind. Durch den abgestimmten Einsatz der oben aufgeführten Bausteine sind zwei Synthese – Methoden entwickelt worden, auf die nun kurz eingegangen wird.

1.2.1.1 Die divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

Eingeführt von *Morgenroth*^[80] hat die divergente Synthese der Polyphenylen - Dendrimere ihren Ausgangspunkt in einem Kernbaustein mit mehrfachen peripheren Dreifachbindungen (in Abbildung 1-6 veranschaulicht am Beispiel des Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan Kerns **1-3**), der im ersten Schritt

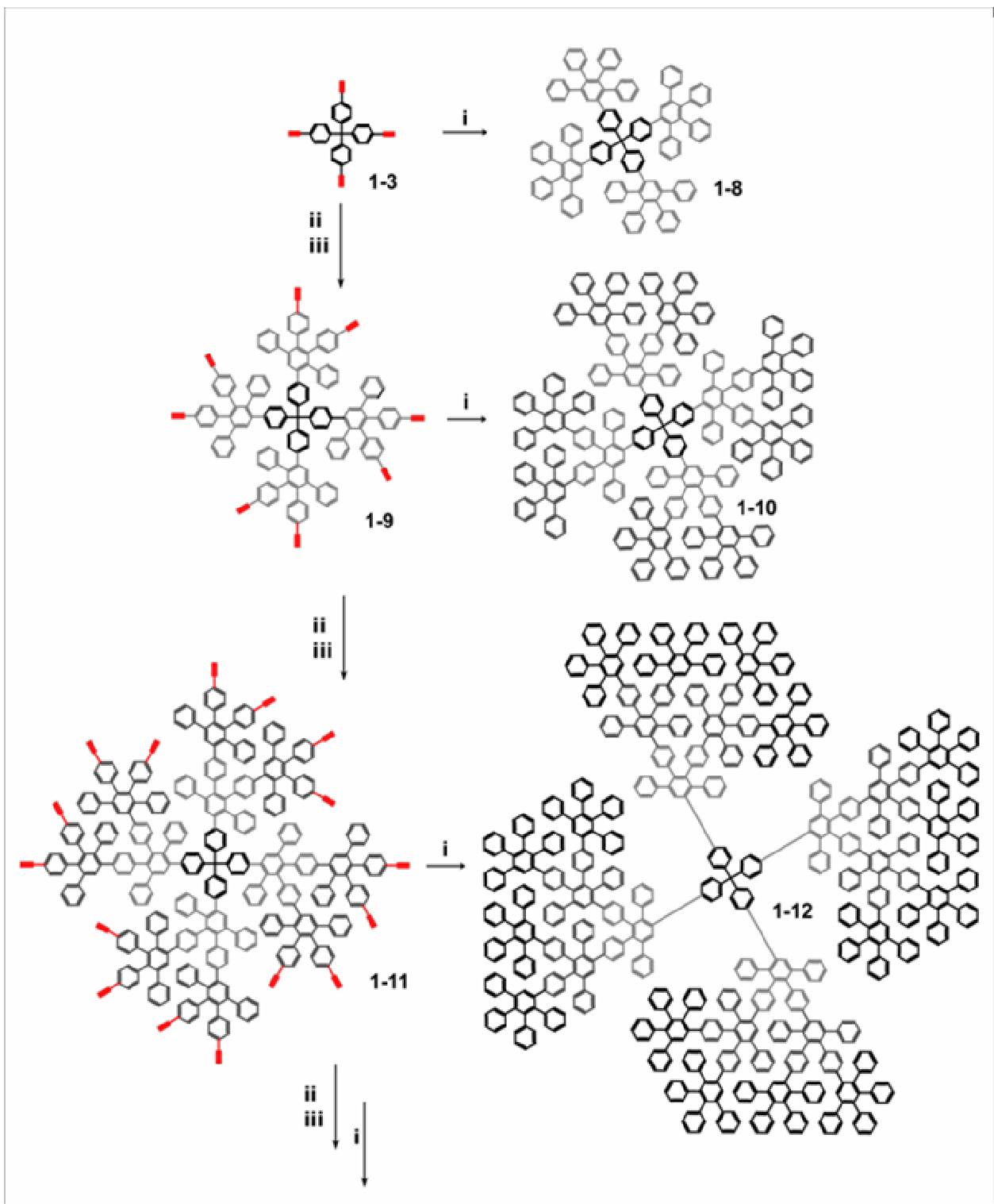


Abbildung 1-6: Divergente Synthese der Polyphenylen - Dendrimere bis zur dritten Generation aufgebaut auf den Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan Kern 1-3: **i**: Tetracyclon 1-7 in *o*-Xylol, 155 °C; **ii**: Wachstum: Verzweigungsbaustein 1-5 (AB_2) in *o*-Xylol, 155 °C; **iii**: Entschützung: TBAF in THF, RT

eine multiple intermolekulare [4+2] Cycloaddition mit einem Verzweigungsbaustein eingeht. Dadurch wird ein achtfach TiPS-geschütztes Intermediat erhalten. Die Entschützung (Aktivierung) der

Acetylenbindungen für den nächsten *Diels – Alder*-Schritt erfolgt mittels TBAF und liefert das Polyphenylen - Dendrimer **1-9** mit acht freien Ethinylfunktionen. Durch weiteren iterativen Einsatz der Wachstums- und Entschützungs-schritte können auf diese Weise unfunctionalisierte Dendrimere bis zur vierten Generation erhalten werden. Versuche, höhere Generationen zu synthetisieren, sind bislang an unvollständigen Konversionen gescheitert. Ein Grund hierfür kann in der Packungsdichte der terminalen Phenylringe liegen, wonach eine weiterführende *Diels – Alder*-Cycloaddition lokal verhindert wird und so das resultierende Produkt seine Monodispersität einbüßt.

1.2.1.2 Die konvergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

Der konvergente Aufbau der Polyphenylen-Dendrimere setzt die Synthese so genannter „Äste“ oder Dendrone voraus, die im letzten Reaktionsschritt durch Cycloaddition mit einem Kernbaustein reagieren. Abbildung 1-7 veranschaulicht die konvergente Synthese anhand eines auf dem Td-Kern **1-3** basierenden Polyphenylen-Dendrimers zweiter Generation erstmals eingeführt durch *U.-M. Wiesler*^[46]. In einem ersten Schritt wird in einer doppelten *Diels – Alder*-Reaktion des Tetracyclons **1-7** mit dem Diethinylbenzyl **1-15** der Vorläufer **1-16** erhalten. Durch die Umsetzung des letzteren mit Diphenylacetylen **1-17** in einer *Knoevenagel – Kondensation* wird das *Diels – Alder*-aktive Dendron erster Generation **1-18** erhalten.

Leider beinhaltet dieser Syntheseschritt auch die Begrenzung dieser Methode, wonach es nicht möglich ist, Dendrimere der Generation höher als zwei konvergent zu synthetisieren. Zurückzuführen ist dies auf die Tatsache dass sterisch anspruchsvoll substituierte Diketone nicht die für die *Knoevenagel - Kondensation* erforderliche *cis* – Konformation einnehmen können^[89]. Im letzten Schritt der konvergenten Methode findet die [2+4] Cycloaddition des Dendrons **1-18** mit einem multifunktionellen Kern statt.

1.2.2 Die Formstabilität des Dendrimergerüsts

Wie schon in Abschnitt 1.1.3 bemerkt, werden Polyphenylen-Dendrimere in die Klasse der *inhärent steifen* Dendrimere gerechnet. Molekulardynamische Berechnungen voraussetzend, die die dendritischen Grundkörper als Makromoleküle bestehend aus gegeneinander verdrillten Phenylringe^[89] mit geringer Bewegungsfreiheit präsentieren, wurde dies auch anhand aussagekräftiger experimenteller Methoden bestätigt.

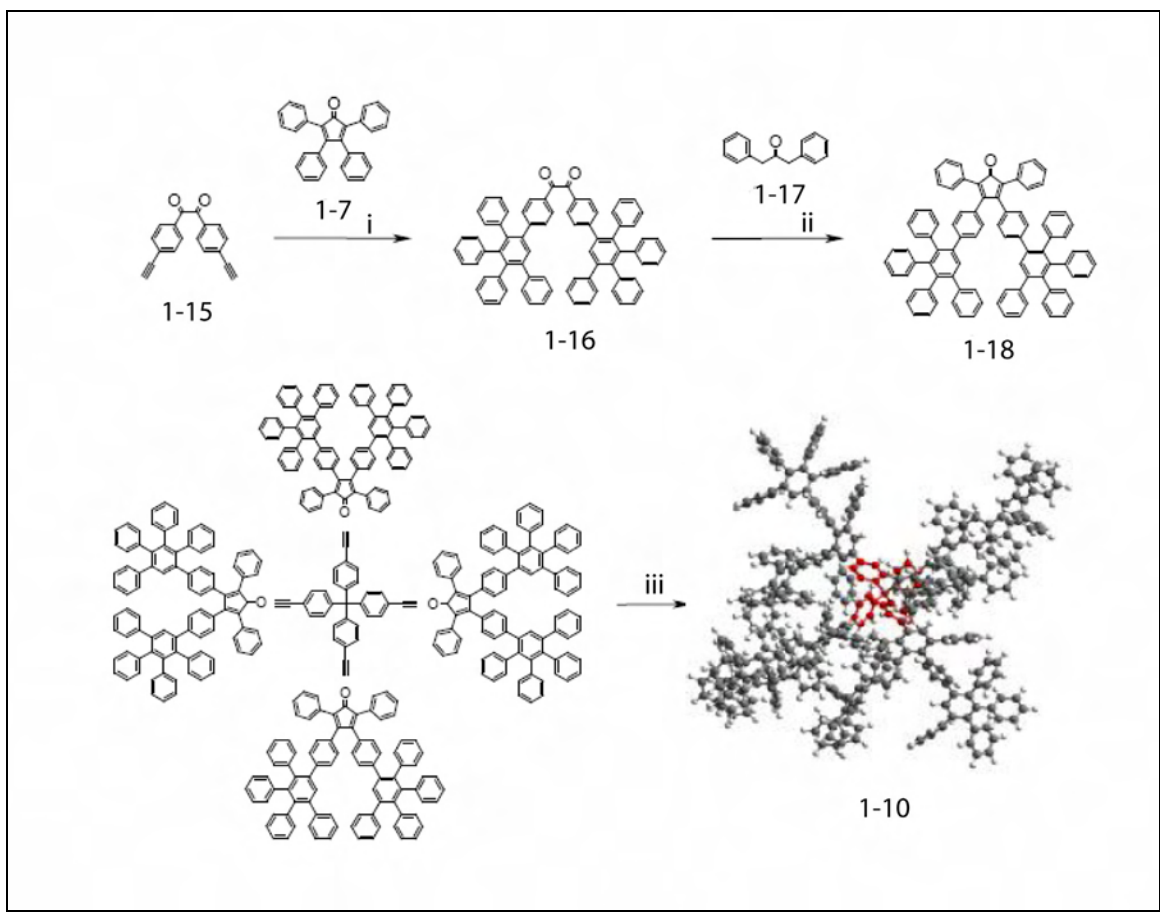


Abbildung 1-7: Konvergente Synthese eines Polyphenylen – Dendrimers zweiter Generation aufgebaut auf den Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan Kern **1-3**: **i**: Tetracyclon **1-7** in *o*-Xylol, 155 °C; **ii**: Knoevenagel –Kondensation; **iii**: Diphenylether, 200 °C

Festkörper-NMR - Methoden (REPT-HQMC – Festkörper – NMR – Spektroskopie sowie statischer zweidimensionale ^{13}C Austausch- Spektroskopie und CODEX NMR-Spektroskopie) belegten erstmals die Immobilität ganzer Dendrimer – Äste und zeigten eine, auf einzelne Phenylringe beschränkte, Winkelbewegung mit relativer langsamer Dynamik ^[90, 91]. Weiterhin konnten aus Pulse-Force-Mode-AFM (PFMAFM)-Experimenten qualitative Informationen über die molekulare Steifigkeit der Polyphenylen-Dendrimere gewonnen werden. Diese Messungen ergaben, dass die untersuchten Nanopartikel eine hohe Steifigkeit und eine geringe Adhäsion gegenüber der Siliziumspitze des AFMs aufweisen. ^[92, 93]

Neue Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimente (SANS) an einer Serie von Polyphenylen-Dendrimern bestätigen die bisherigen experimentellen Befunde, indem sie eine zunehmende Segmentdichte an der Peripherie der Dendrimern nachweisen ^[94] und direkte Schlussfolgerungen über die Molekülform dieser Art von Dendrimere zulassen. Demnach hat ein Polyphenylen-Dendrimer vierter Generation eine Molekülstruktur, die tatsächlich dem früher für alle Dendrimere angenommenen *dens-shell*-Modell entspricht. Eine derartige starre Struktur, in der alle Endgruppen an der Peripherie

des Moleküls lokalisiert sind, ist dem speziellen chemischen Aufbau des Polyphenylen-Gerüsts zu verdanken.

Diese kurz vorgestellten Experimente beleuchten das grundlegende Verständnis der Beziehung zwischen der chemischen Beschaffenheit des Gerüsts und der Molekülform der Dendrimere. Flexible Dendrimere haben die im vorherigen Abschnitt diskutierte und durch theoretische Überlegungen vorausgesagte *dense-core*-Struktur, während sich ein *dense-shell*-Dendrimer nur aus steifen Einheiten wie denen der Polyphenylen-Dendrimere aufbauen lässt.

1.2.3 Strukturvariation von Polyphenylen-Dendrimeren

Eine genauere Betrachtung der in der Tabelle 1-1 (Seite 16) aufgeführten Bausteine lässt im Kontext der oben beschriebenen Formpersistenz dieser Dendrimere auf zwei Möglichkeiten der Strukturvariation schließen.

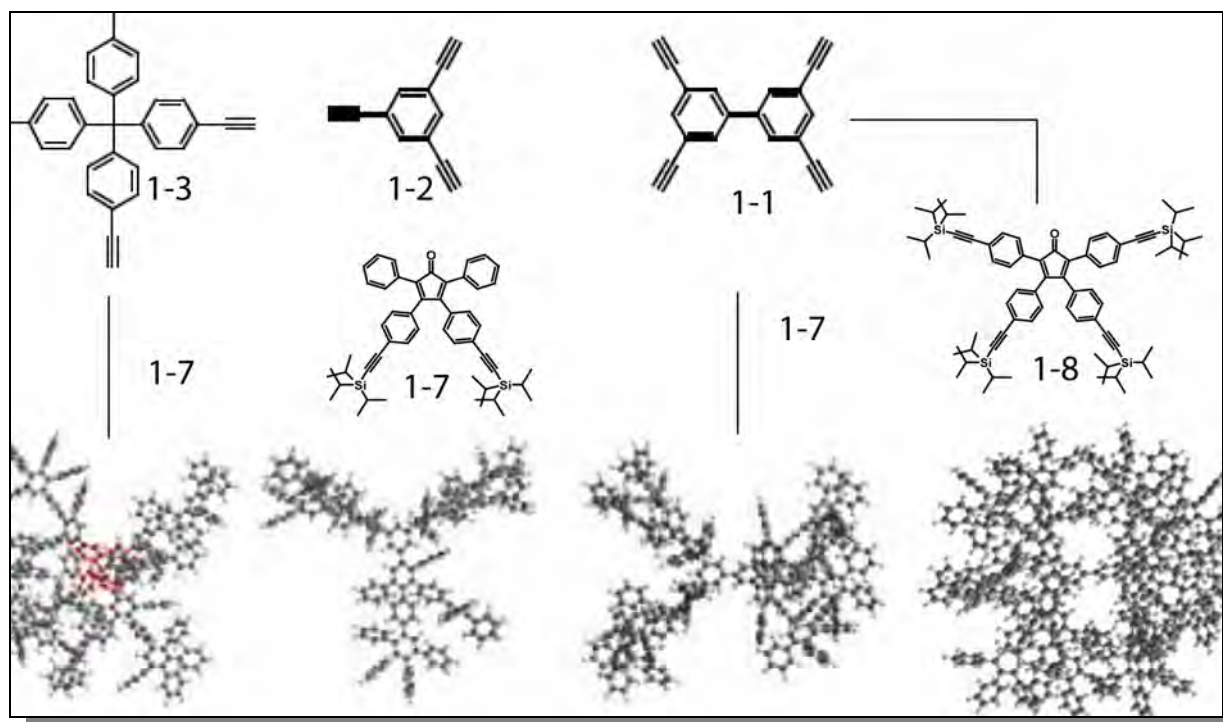
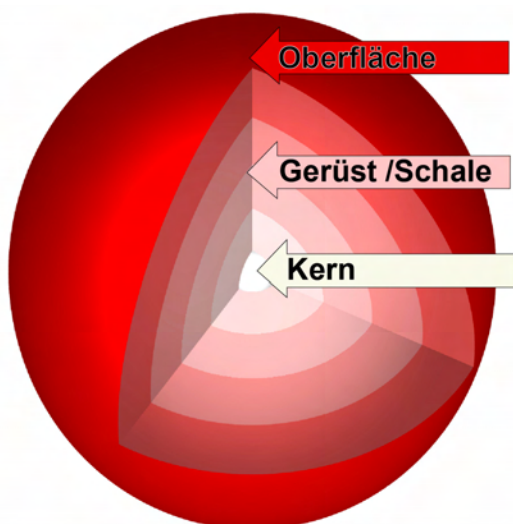


Abbildung 1-8: Strukturvariation der Polyphenylenedendrimere: Dendrimere durch Verwendung unterschiedlicher Kernbausteine: **1-10** Tetraederkern, **1-19** Benzolkern, **1-20** Biphenylkern; Variation der Verzweigungsbausteine: A_2B -Baustein **1-20**, A_4B -Baustein **1-21**

Einerseits kann durch den Einsatz verschiedener Kernbausteine von unterschiedlicher Geometrie^{iv} diese auf das Endmolekül übertragen werden. Andererseits kann durch den Einsatz von Verzweigungsbausteinen verschiedener Multiplizität auf die Packungsdichte des Polyphenylen-Grundkörpers Einfluss genommen werden. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 1-8 an geometrieoptimierten Strukturen der zweiten Generation veranschaulicht.

1.2.4 Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren

Die topologisch definierte Funktionalisierung von Makromolekülen war immer wieder das Bestreben des Synthetikers, getrieben von dem Wunsch, biologische Systeme „realitätsgetreu“ zu reproduzieren. Ebenso ist es aus nanotechnologischem Gesichtspunkt wünschenswert, Materialien zu besitzen, die sich sowohl durch Strukturperfektion als auch durch präzise Bestimmbarkeit der Lage der Funktion auszeichnen.



Betrachten wir die topologischen Aufbauelemente eines Polyphenylen – Dendrimers, so eröffnen sich drei Möglichkeiten für die Einführung von funktionellen Gruppen^[95] (Abbildung 1-9):

- Oberflächenfunktionalisierung
- Funktionalisierung im Dendrimengerüst,
- Funktionalisierung im Kern.

Abbildung 1-9: Topologisch definierte Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren

Allen drei Möglichkeiten gemeinsam ist die Notwendigkeit spezieller Synthesebausteine, die die Einführung der Funktionalität in die gewünschte topologische Einheit des Dendrimers ermöglichen. Schon in den ersten Polyphenylen-Dendrimersynthesen von *Morgenroth*^[96] zeichnete sich das Bestreben ab, Polyphenylen-Dendrimere als formpersistente funktionelle Nanopartikel zu gestalten. Dabei wurden die ersten Versuche der **Oberflächenfunktionalisierung** durch elektrophile aromatische

^{iv} Hier Geometrie, als die radiale Richtung der Ethynylfunktionen ausgehend von einem virtuellen Mittelpunkt der Kernbausteine verstanden.

Substitution beschriften. Leider führten diese Reaktionen zu Endprodukten mit einer statistischen Verteilung der funktionellen Gruppen und somit letztendlich zu einer Abweichung von der gewünschten Monodispersität. Aufgrund dessen wurde eine neue Methode der Oberflächenfunktionalisierung durch speziell funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone entwickelt und in der Arbeit von *U.-M. Wiesler*^[88] eindrucksvoll weitergeführt. Neben der **Endfunktionalisierung** durch funktionelle Cyclopentadienonbausteine kam hierbei auch zum ersten mal eine *Funktionalisierung nach abgeschlossener Dendrimersynthese (a posteriori Funktionalisierung)* zum Einsatz. Durch dies wurde es möglich, sich einer „Übergangsfunktion“ bedienend, neue funktionelle Gruppen an die Makromoleküloberfläche einzuführen.

Durch die Arbeiten von *C. Hampel*^[97], *T. Weil*^[98] und *D. Grebel - Koehler*^[99] wurde das Spektrum der Funktionalisierbarkeit der Polyphenylen-Nanopartikel auf den **Dendrimerkern** und das **Dendrimergestüt** ausgedehnt. Es kamen neue Kernbausteine zum Einsatz, die die ortsolierte Umhüllung von Farbstoffen und redoxaktiven Gruppen ermöglichte.

Die radial definierte Einführung von Funktionen in das Polyphenylen – Gerüst wurde erstmals durch die Entwicklung *unsymmetrisch funktionalisierter* Tetraphenylcyclopentadienonderivaten möglich, die

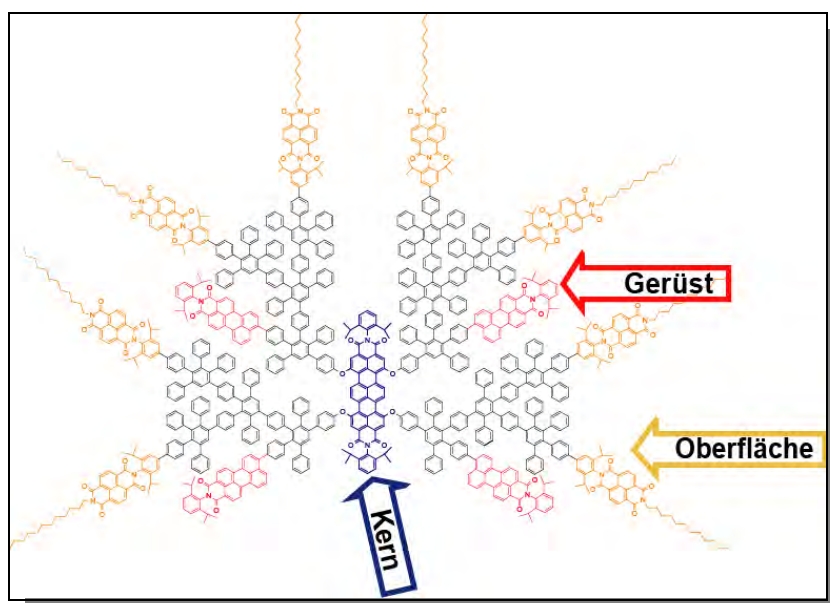


Abbildung 1-10: TDI-PMI-NMI-Chromophorkaskade nach Weil^[100].

neben der funktions-tragenden Rolle auch ein Weiterführen der Dendrimersynthese ermöglichen^[100]. Am Beispiel der von *Weil* synthetisierten *TDI-PMI-NMI-Chromophorkaskade* werden die drei verschiedenen Möglichkeiten der Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimer in Abbildung 1-10 verdeutlicht.

1.2.5 Asymmetrische Funktionalisierung von Polyphenylen Dendrimern

Hierbei handelt es sich um eine spezielle Funktionalisierungsmethode von Polyphenylen-Dendrimern, die es erlaubt, zwei verschiedene, topologisch isolierte Funktionen auf die Dendrimeroberfläche aufzubringen. Sie hat ihren Ausgangspunkt in Kernbausteinen mit partiell aktivierten Ethinylfunktionen

und bedient sich des konvergenten Syntheseprotokolls. Dem entsprechend nehmen im ersten Schritt die aktiven Ethynylfunktionen des Td-Kernes mit einem entsprechend funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon - Baustein an einer Cycloaddition teil. Die übrig gebliebenen Ethynylfunktionen des Kernbausteines werden durch einen Entschützungsprozess aktiviert. Eine nochmalige Cycloaddition mit einem Baustein anderer Funktionalität liefert das Endprodukt in Form eines Dendrimers erster oder zweiter Generation (siehe Abbildung 1-11) mit zwei verschiedenen Funktionen auf der Peripherie.

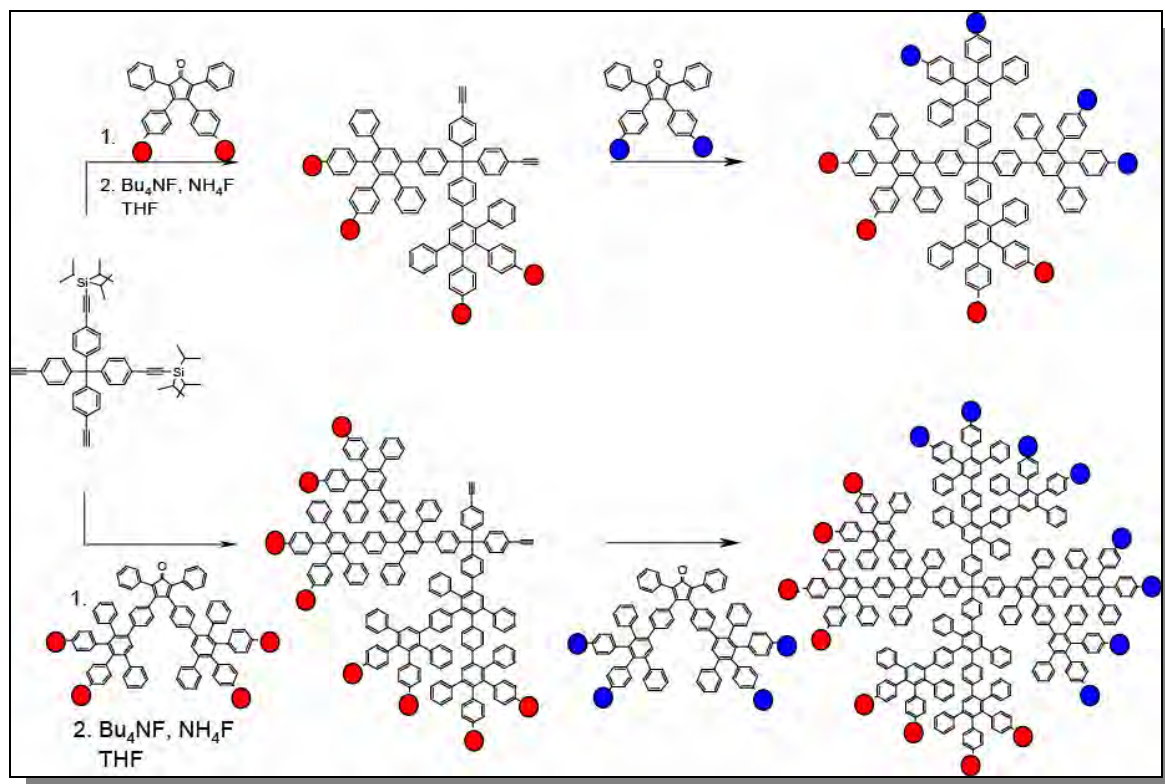


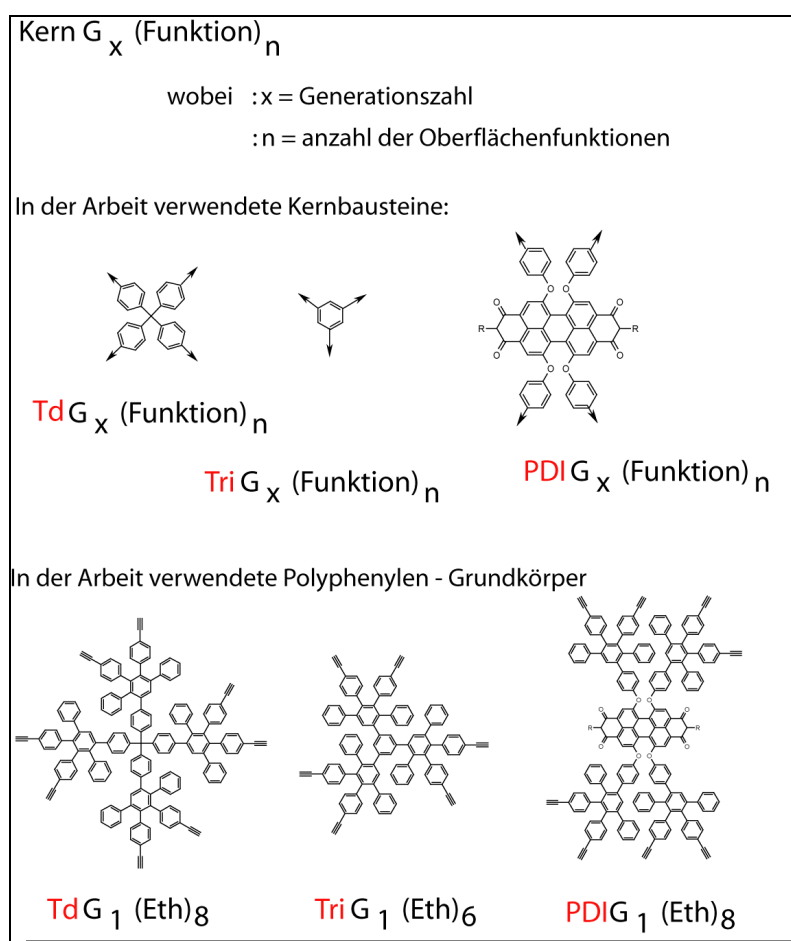
Abbildung 1-11: Asymmetrisch funktionalisierte Dendrimere. Schematische Darstellung der Synthese beruhend auf einem teilentschützten Kernbaustein und der konvergenten Dendrimersynthese

Obwohl die Methode den Beschränkungen der konvergenten Synthese unterliegt, ist sie ein bedeutendes synthetisches Werkzeug für bifunktionelle Nanopartikel. Abhängig von dem Verhältnis der geschützten und aktivierten Ethynylfunktionen des in der Synthese eingesetzten Kernbausteines ist eine Kontrolle über die Anzahl der mit identischen Funktionen besetzten Dendrone möglich. Im speziellen Fall eines asymmetrisch funktionalisierten Dendrimers, aufgebaut auf dem Tetraphenylmethan – Kern, redet man dann von einer 1:1- oder 1:3-Funktionalisierung.

Anhand dieses Synthesepinzips wurden formstabile Dendrimere mit unterschiedlicher Anzahl von Chromophoreinheiten auf der Oberfläche erstmals von *T. Weil*^[101] synthetisiert.

1.2.6 Polyphenylen Dendrimere – Nomenklatur

Das immer größere Interesse der Industrie an dendritischen Molekülen lässt sich durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften erklären, die zu potentiellen Anwendungen wie z.B. als Viskositätssteuerung oder als in hohem Grade reaktive Vermittler und Trennmittel für Chemikalien (Wirkstoffe, Aromen, Farbstoffe, etc.). Daher rührt auch die immer größer werdende Notwendigkeit, solche Strukturen mit einer einheitlichen Nomenklatur zu versehen. Die genaue chemische Benennung nach IUPAC-Regeln ist umständlich und hat sehr lange Namen als Resultat, die zudem die chemische Beschaffenheit der Moleküle undeutlich machen.



Die vorliegende Arbeit knüpft an die vorangehenden Dissertationen aus dieser Arbeitsgruppe an, und verwendet spezifische strukturgegründeten makromolekulare Bezeichnungen, die im vorliegenden Fall von viel größerer Relevanz sind. Dabei werden Kernbausteine, Verzweigungseinheiten und Funktionalität in einer logischen Reihenfolge von Abkürzungen erfasst. Silben, die für die Generationszahl oder Funktionalität relevant sind, folgt eine Zahl zur Angabe. (siehe Abbildung 1-12).

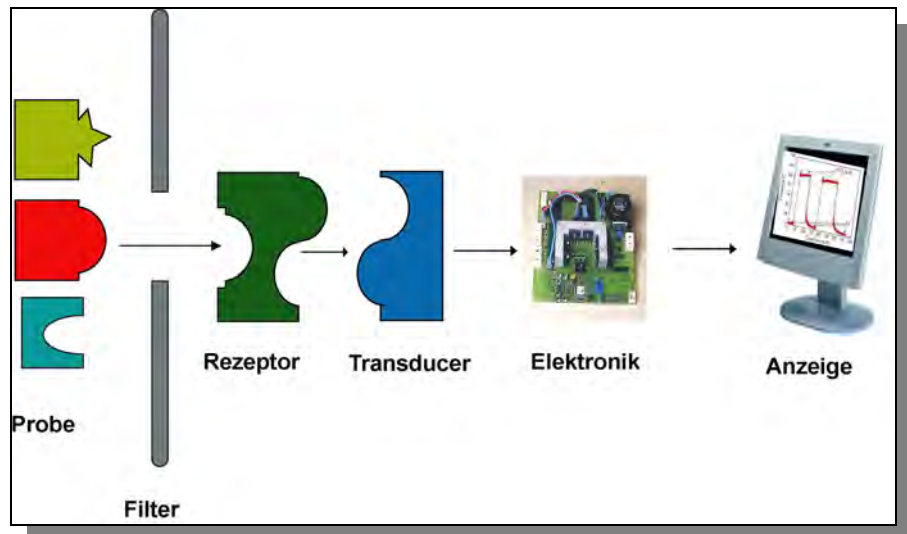
Abbildung 1-12: Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Dendrimere

Hierbei ist es noch nötig, zu bemerken, dass die abgebildeten und weiterhin in der Arbeit

angetroffenen Polyphenylen-Grundkörper mit aktiven Ethynylfunktionen in unserem Arbeitskreis ausgehend von den dazugehörigen Kernbausteine über die divergente Dendrimersynthese hergestellt wurden.

1.3 Sensor – Definition, Aufbau und Funktion

Für eine sinnvolle Auseinandersetzung mit der Materie ist es nötig, sich auf eine verbindliche Bedeutung des Sensorbegriffes zu einigen. Hier ist es hilfreich sich die Definition aus dem Brockhaus anzusehen:



"Sensor - ein Funktions- oder Bauelement, das mittels physikalischer

Abbildung 1-13: Chemisches Sensorsystem zur Erkennung von Stoffen in der Gas- und Flüssigphase

oder chemischer Effekte zur Erfassung von physikalischen, chemischen oder elektrochemischen Größen und deren Umwandlung in elektronische Signale dient". Im Klartext bildet also ein Sensor eine Schnittstelle zwischen einem signalverarbeitendem System und dessen realer Umwelt.

Im speziellen Fall sind chemische Sensoren (kleine) Messwertaufnehmer, die Konzentrationen chemischer Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen kontinuierlich erfassen. Sie bestehen aus einem stofferkennenden Teil (Rezeptor) und einem Transducer, einem Messwertumformer, der die Information im zu analysierenden Medium in ein Signal umwandelt, das mit der gängigen Technik der Elektronik oder Optik weiterverarbeitet und angezeigt werden kann^[102] (siehe Abbildung 1-13)..

Die sensitive Einheit eines Chemosensors ist die Rezeptorschicht, welche selektiv mit dem Analyten in Wechselwirkung tritt. Hierdurch kommt es entweder zur Änderung von physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Rezeptorschicht oder aber zum direkten Nachweis des adsorbierten Analyten. Dieser Vorgang wird durch den Transducer in ein elektrisch verwertbares Signal umgewandelt, welches anschließend von der Messelektronik ausgelesen und zur Datenverarbeitung an den Computer weitergeleitet wird. Zu den messbaren Parametern gehören z. B. optische Eigenschaften wie Brechungsindex, Absorption oder Fluoreszenz, sowie elektrische Kenngrößen wie Spannung, Strom, Leitfähigkeit oder Kapazität

Eine Übersicht über physikalische Messgrößen, deren Änderungen häufig als Messsignal von Gassensoren genutzt werden, zeigt Tabelle 1-2.

Änderung der physikalische Messgröße	Symbol	Beispiele zu Sensoren
elektrischer Widerstand	ΔR	Halbleitende Metalloxid Sensoren (MOS)
Impedanz	ΔZ	Leitfähige Polymersensoren (CPS)
Strom	ΔI	Elektrochemische Zellen
Kapazität	ΔC	Feuchte Sensoren
Austrittsarbeit	$\Delta \varphi$	FET Sensoren (MOSFET)
Masse	Δm	Massensensitive Sensoren (BAW, SAW)
Reaktionswärme	ΔQ	Pellistoren
Wärmeleitfähigkeit	$\Delta \lambda$	Wärmeleitfähigkeitssensoren
Optische Absorption	$\Delta \epsilon$	Optische Sensoren

Tabelle 1-2 : Physikalische Messgrößen verschiedener Gassensoren.

Grundsätzlich lassen sich chemische Sensoren in folgende Kategorien einteilen:

1.3.1.1 Wärmetönungssensoren

Diese Sensoren arbeiten nach dem Prinzip der katalytischen Verbrennung und nutzen die dabei entstehende Reaktionswärme ΔQ als Messgröße.

1.3.1.2 Wärmeleitfähigkeitssensoren

Bei einem Wärmeleitfähigkeitssensor wird ein elektrisches Heizelement durch den Abtransport von Wärme gekühlt. Mit der abgeführten Leistung kann die Wärmeleitfähigkeit $\Delta \lambda$ gemessen werden.

1.3.1.3 Halbleitersensoren

Halbleitersensoren werden in homogene Sensoren (MOS: metal oxide semiconductor), bei denen der Widerstand einer homogenen Halbleiterschicht durch Metallelektroden abgegriffen wird, und strukturierte Sensoren in Form von Dioden oder Feldeffekttransistoren (MOSFET: MOS field effect transistor) untergliedert. Bei diesen Sensoren wird die durch eine mit Ladungsträgeraustausch verbundene Physisorption oder Chemisorption des Analyten hervorgerufene Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ΔG (bei MOS) bzw. der Austrittsarbeit $\Delta \varphi$ (bei MOSFET) vermessen.

1.3.1.4 Massensensitive Sensoren

Bei massensensitiven Sensoren werden die Sorption eines Analyten auf der Sensoroberfläche und die damit verbundene Massenänderung Δm durch die Frequenzänderung eines Schwingquarzes vermessen. Hierbei wird zwischen Volumenwellen (BAW) und Oberflächenwellen (SAW) zur Messung unterschieden.

1.3.1.5 Elektrochemische Sensoren

Bei elektrochemischen Sensoren reagiert das nachzuweisende Gas an einer porösen Elektrode, die gleichzeitig in Kontakt mit einem Elektrolyten steht (Drei-Phasen-Grenze). Dort entstehen Ionen, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern. Die Sensoren lassen sich nach ihren Wirkprinzipien in potentiometrische, amperometrische und konduktometrische Sensoren unterteilen. Bei der Potentiometrie wird die Spannungsdifferenz zwischen einer Mess- und einer Bezugselektrode in Abhängigkeit von der Ionenaktivität ermittelt. Dabei können neutrale, nicht als Ionen vorliegende Stoffe durch vorangehende Reaktionen zur Messung angepasst werden. Bei der Amperometrie ist unter bestimmten Randbedingungen der fließende Strom bei konstanter Spannung proportional zur Konzentration des oxidierenden oder reduzierenden Stoffes. Die Konduktometrie basiert auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines bestimmten Probenvolumens.

1.3.1.6 Optische Sensoren

Die Messung der optischen Absorption $\Delta\epsilon$ eines Gases bildet die Grundlage optischer Sensoren. Bei Infrarot-Sensoren ist die Aufnahme der abgestrahlten Energie einer Infrarotquelle in einem bestimmten Wellenlängenbereich (spezifische Absorptionsbande) proportional zur Konzentration des Analyten. Bei diesen Sensoren wird mit zwei Empfängern ein Differenzsignal aus Referenzsignal des ungestörten Infrarotstrahls und dem durch Absorption des Analyten veränderten Infrarotstrahls gebildet.

Chemische Sensoren finden Anwendung in der Überwachung und Schwellwerkerkennung von brennbaren und explosiven Gasen. Neben der Verwendung in entsprechenden Mess- und Warngeräten für explosive Gase und Dämpfe werden diese Sensorelemente aber auch in der Luftgüteüberwachung, der Kontrolle von Lebensmitteln, in Messungen zur Geruchsneutralität von Verpackungen und Bauteilen in der Autoindustrie verwendet. Diese vielfältigen Anwendungsbereiche stellen eine Reihe von Anforderungen, die von den verschiedenen Sensor – Systemen erfüllt werden müssen. Hierzu gehören:

- Selektivität für einen bestimmten Analyten oder eine Analytgruppe,
- Empfindlichkeit,
- Auflösung (Limit of Detection, LOD),
- Genauigkeit,
- Langzeitstabilität (Drift),
- Schnelle Ansprechzeiten,
- Lebensdauer,
- niedrige Kosten in Produktion, Betrieb und Wartung,
- eine mögliche Miniaturisierbarkeit.

Realität ist allerdings, dass kein Chemosensor allen Anforderungen in gleicher Weise gerecht werden kann, sondern dass je nach Analysenproblem den verschiedenen Aspekten unterschiedliches Gewicht zukommt.

1.3.2 Sensorschichten

Die Eigenschaften chemischer Sensoren werden neben den Transducern maßgeblich von den Rezeptoren beeinflusst. Dabei nehmen Transducer und Rezeptor gleichermaßen Einfluss auf Empfindlichkeit, Dynamik und Lebensdauer des chemischen Sensors. Für die Selektivität bzw. Querempfindlichkeiten ist dagegen allein die sensoraktive Schicht des Rezeptors verantwortlich.^[103]

Metalle		Pt, Pd, Ni, Ag, Au, ...	Industrielle Abgase
Halbleiter		Si, GaAs, InP, ...	
Ionische Verbindungen	Leiter	SnO ₂ , TiO ₂ , IrOx	
	Ionische Leiter	ZrO ₂ , LaF ₃ , GaO ₃ , Perowskite,	
Flüssigkristalle	Phtalocyanine ^[103]	PbPc, LuPC ₂	Organische Verbindungen aus Luft und Wasser
Polymere ^[104-107]	Polyether, Polyurethane, Polysiloxane, Polythiophene, Polyolefine Polypyrrole ^[108] ,,		
Käfigverbindungen, und übermolekulare Strukturen ^[109, 110]	Zeolite, Calixarene, Cyclodextrine, Kronenether, Cyclophane,.....		
Biomolekulare Systeme	synthetische	Lipide, Phospholipide	Substrate, Pharmaceutica, Toxine
	natürliche	Glucose-Oxidase, Enzyme, Proteine, DNA/RNA	

Tabelle 1-3: Typische Materialien und ihre Anwendungsgebiete eingesetzt in Chemosensoren^[111]

Die in Gassensoren als aktive Schicht eingesetzten Materialien überspannen ein sehr breites Spektrum ausgehend von Metallen (Pt, Pd, Ni), Metalloxiden (TiO₂ WO₃ G₂O₃) über organische Flüssigkristalle (z.B. Phtalocyanine) und klassische Polymere (Polyester^[112], Polyurethane usw.) bis hin zu synthetischen Biomolekülen wie Lipiden und Phospholipiden. Einer eingehenden Beschreibung der verschiedenen Sensormaterialien kann diese Arbeit hier nicht gerecht werden. Einen kurzen tabellarischen Überblick findet man in der Tabelle 1-3.

Untersuchungen der aufgeführten Materialien auf ihre Eignung als sensorisch aktive Oberflächen führten zu der Feststellung, dass anorganische Verbindungen und Polymere eher unselektive Charakteristika aufweisen. Dazu kommt, dass Messwerte, die man auf Basis von organischen Wertschichten erhält, aufgrund von Alterungsprozessen oft nur mäßig reproduzierbar sind.

Sensoroberflächen bestehend aus biologischen Materialien sind häufig chemisch und thermisch labil und weisen eine sehr kurze Lebensdauer auf.

Sich stetig entwickelnde Technologien stellen immer höhere Anforderungen an Selektivität und Qualität der Sensorschichten; gleichzeitig wächst die Anzahl von Analyten verschiedenster Art. Daher besteht ein großer Bedarf an geeigneten sensitiven Materialien. Unter diesem Gesichtspunkt bieten die organischen Wirtsubstanzen den Vorteil der vielfältigen synthetischen Möglichkeiten.

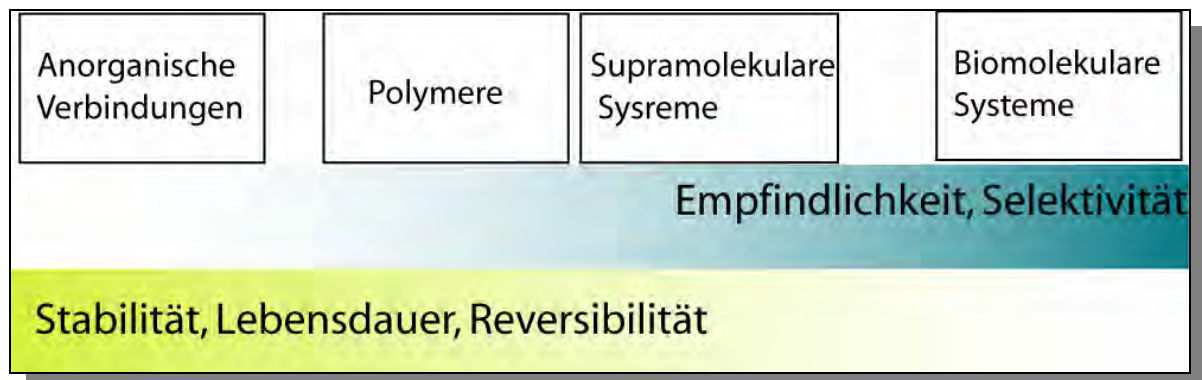


Abbildung 1-14: Sensitivität vs. Stabilität der verschiedenen Wirtschichten.

Immer öfter werden supramolekulare Systeme bestehend aus einer organischen und einer anorganischen Komponente bestehend, als aktive Schichten eingesetzt. Diese bieten den besten Kompromiss zwischen den zwei wichtigen Faktoren, die einen Rezeptor ausmachen: Sensitivität und Stabilität (Abbildung 1-14). Substanzklassen, bei deren Synthese man zur Empfindlichkeits- und Selektivitätserhöhung sowohl Einfluss auf die Größe des aufgespannten Hohlraumes als auch auf dessen chemische Eigenschaften hat, sind ideale Kandidaten für den Einsatz in der Sensorik. Als solche können Cyclodextrine, Calixarene oder Paracyclophane betrachtet werden. Gemeinsam ist diesen Substanzen die synthetische Kontrolle über die Größe und chemische Funktionalität der intramolekularen Hohlräume. Polyphenylen - Dendrimere vereinen die Vorzüge der synthetisch kontrollierbaren, intramolekularen Hohlräume mit den Vorteilen einer perfekt symmetrischen Struktur mit Dimensionen im Nanometerbereich und sind somit ideale Kandidaten für diesen Anwendungsbereich

1.4 Motivation, Zielsetzung und Struktur der Arbeit

In der Einleitung wurde bereits auf den wichtigen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Strukturperfektion von Makromolekülen hingewiesen. Auch sind definierte Strukturen im Hinblick auf Selbstorganisationsprozesse von gewichtiger Bedeutung. Als formstabile Nanopartikel bieten Polyphenylen-Dendrimere einzigartige Möglichkeiten auf die erwähnten Zusammenhänge zwischen Struktur, physikalischen Eigenschaften und Selbstorganisation einzugehen. Es ist hervorzuheben dass die Formpersistenz der Polyphenylen-Dendrimere als direkte Konsequenz zur topologisch definierten Funktionalisierung führt. Dieser Aspekt ist von Bedeutung, wenn man die Polyphenylen-Dendrimere als funktionale supramolekulare Nanobausteine betrachtet. Die ortsdefinierte und geordnete Einführung von Funktionen mit übermolekularer Wechselwirkungskapazität (z. B. Carboxylate, Disulphide, Alkylketten) hat den Vorteil, dass die sich ausbildenden übermolekularen Systeme durch die Regularität der Nanobjekte leichter ein thermodynamisches Minimum erreichen können. Zudem ermöglicht die Strukturpersistenz auch eine maximale Exposition der Funktion an der Peripherie der Dendrimere. Auch die Aufspannung von definierten Hohlräumen ist eine direkte Folge der Struktursteifigkeit des Polyphenylen-Grundkörpers. Es liegt auf der Hand, dass die Einlagerungseigenschaften dieser Hohlräume auch anhand maßgeschneiderter Funktionalisierung beeinflusst werden können. All diese aufgeführten Eigenschaften werden durch die hohe chemische Stabilität des Polyphenylen-Grundkörpers potenziert; da somit Polyphenylen-Dendrimere in verschiedenen chemischen Umgebungen und auf einer breiten Temperaturskala einsetzbar sind.

Die Bedeutung von adäquat funktionalisierten formstabilen Nanopartikeln wurde in unserem Arbeitskreis von Beginn der auf Diels-Alder-Cycloaddition aufgebauten Dendrimerverchemie erkannt und verfolgt. Daher ist die vorliegende Arbeit ein logischer Bestandteil einer Serie von Arbeiten, die sich mit den verschiedenen funktionellen Polyphenylen-Nanopartikeln befassen. An dieser Stelle müssen die vorangehenden Arbeiten von *U.-M. Wiesler*^[88] und *F. Morgeron*^[96] hervorgehoben werden. Diese ermöglichen, zur Zeit der experimentellen Ausführung der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Synthesen und Untersuchungen einen Rückgriff auf optimierte synthetische Grundkonzepte der Polyphenylen-Dendrimersynthese. Zudem sind die synthetischen Richtungen für die Herstellung von neuen funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine dank der Vorarbeiten von *T. Weill*^[98] auch angedeutet.

Ausgehend von diesen Prämissen sollten im Rahmen dieser Arbeit die Synthese und Untersuchung neuartig funktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere durchgeführt werden, die auf dem Gebiet der

supramolekulare Chemie und Sensorik als funktionelle, nanoskopische Bausteine potentielle Anwendung finden würden. Hierbei sollte die Optimierung bestehender Synthese- und Funktionalisierungskonzepte gepaart mit neuen synthetischen Werkzeugen zu optimalen Syntheserouten der neuen Zielverbindungen führen.

Die Untersuchung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf die zweidimensionale Selbstorganisation von alkylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere ist einer der Schwerpunkte dieser Arbeit, und sie knüpft unmittelbar an die von *U.-M. Wiesler* durchgeführten Untersuchungen für dodecylsubstituierte Dendrimere an. Hierbei sollte ein einfacher synthetischer Weg gefunden werden, durch welchen die Variation der Länge der peripheren Alkylketten ohne eine aufwendige Synthese der jeweiligen Cyclopentadienonbausteine möglich ist. In dieser Ideenfolge wird im Kapitel 2.2.2 erstmals der systematische Einsatz der *Williamson-Ethersynthese* zur *a posteriori* Funktionalisierung von hexadecahydroxy Polyphenylen-Grundkörpern beschrieben. Hierdurch wurden Polyphenylen-Dendrimere mit sechzehn Alkoxyketten unterschiedlicher Länge für die in dem Kapitel 2.2.3 beschriebenen rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zugänglich.

Organo-Gold-Kompositschichten finden eine immer häufigere Anwendung als aktive Wirtschichten in der Sensorik. Eines der bedeutendsten Vorteile dieser Systeme liegt in der synthetisch möglichen Anpassbarkeit der organischen Komponente an bestimmte Analytklassen. Polyphenylen-Dendrimere sind wegen ihrer porösen Beschaffenheit überaus viel versprechend, um als organische Komponenten in solchen Kompositfilmen eingesetzt zu werden. Um die nötige Wechselwirkung mit Goldpartikel zu ermöglichen, sollten Polyphenylen-Dendrimere mit funktionellen Gruppen versehen werden, die sodann die Affinität der Nanopartikel gegenüber Gold erhöhen. Eine bestechend einfache Funktionalisierung, die den gestellten Forderungen entspricht wird, im Kapitel 2.2.3 vorgestellt. Um einen besseren Einblick in die Eigenschaften solcher Kompositschichten zu bekommen, wird bei diesen Untersuchungen sowohl eine Variation der Dendrimergeometrie (durch den Einsatz unterschiedlicher Kernbausteine), als auch die Variation der Dendrimergroße vorgenommen.

Neben den aufgeführten Ziele, die sich durch eine Funktionalisierung nach abgeschlossener Dendrimersynthese erreichen lassen, durchläuft die vorliegende Arbeit auch Wegpunkte, bei denen eine vorherige Synthese von adäquat funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen nötig ist. So sollen für die Herstellung von neuen elektroaktiven 3D-Hybridnetzwerken eine neue Klasse von terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern synthetisiert werden. An Vorarbeiten anlehnend, scheint die primäre Synthese adäquater terthiophenylfunktionalisierter Cyclopentadienonbausteine, die durch ihren Einsatz im letzten Cycloadditionsschritt zu den Zielverbindungen führen, in diesem Fall der optimale synthetische Ansatz. Die synthetische

Durchführung und die neue Einsichten über elektroaktive 3D-Netzwerke werden in den Kapiteln 2.2.5 und 2.2.6 behandelt.

Vorangehende Studien haben die Einlagerung von Gastmolekülen in die im Polyphenylen-Grundkörper aufgespannten Hohlräume festgestellt. Es handelte sich hierbei um hydrophobe Sondenmoleküle, die aus einem wässrigen Medium bevorzugt in die hydrophobe Umgebung der dendritischen Hohlräume eindringen. Es sollte nun untersucht werden, ob durch die Funktionalisierung der inneren Hohlräume gezielt Einfluss auf die Wirt-Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere genommen werden kann. Ein einfacher Ansatz in diese Richtung sollte die Carboxyfunktionalisierung im Inneren der Polyphenylen-Dendrimere da Carboxyeinheiten sowohl durch elektrostatische Kräfte als auch anhand von Wasserstoffbrücken mit geeigneten Partnerfunktionen wechselwirken können.

Um diesem Teilziel genüge zu leisten, wird im Kapitel 3.6 der Einsatz eines neuen Cyclopentadienonbausteines beschrieben, der neben der erwähnten Funktionalisierung auch eine Vergrößerung der inneren Hohlräume mit sich bringt. Dabei entstand eine neue Polyphenylen-Dendrimer-Klasse, die neben dem beschriebenen Zweck auch spannende Möglichkeiten für weitergehende Studien eröffnet. Ein kurzer Überblick über diese Möglichkeiten wird in dem Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ gegeben.

1.5 Literaturübersicht zur Einleitung

- [1] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 145.
- [2] A. Eschenmoser, C. Wintner, *Science* **1977**, 1410.
- [3] R. W. Armstrong, J. M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W. H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W. W. McWhorter, M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7525.
- [4] R. W. Armstrong, J. M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W. H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W. W. McWhorter, M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7530.
- [5] K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *Nature* **1994**, *367*, 630.
- [6] J. C. Barborak, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1328.
- [7] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5446.
- [8] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [10] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helv. Chim. Acta* **1922**, *4*, 785.
- [11] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim,, **1999**.
- [12] R. E. Gillard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chemistry-a European Journal* **1997**, *3*, 1933.
- [13] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl* **1996**, *35*, 1155.
- [14] J. M. Lehn, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl* **1988**, *27*, 89.
- [15] D. J. Cram, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl* **1988**, *27*, 1009.
- [16] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl* **1988**, *27*, 1021.
- [17] C. G. Clark, **1999**, p. Reproduced by permission.
- [18] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1990**, *29*, 138.
- [19] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [20] J. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenberg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [21] J. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. Debrabandervandenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417.
- [22] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vogtle, *Dendritic Molecules - Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [23] F. W. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [24] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [25] M. Fischer, F. Vogtle, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 885.
- [26] C. J. Hawker, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 117.
- [27] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [28] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [29] E. M. M. Debrabandervandenberg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 1308.
- [30] C. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [31] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [32] Z. F. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 1354.
- [33] Z. F. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 246.
- [34] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1991**, 1059.
- [35] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252.
- [36] H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Frechet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061.
- [37] Y. Ishida, M. Jikei, M. A. Kakimoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3202.

- [38] G. Labbe, B. Forier, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **1996**, 2143.
- [39] Z. F. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537.
- [40] T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159.
- [41] H. T. Chang, C. T. Chen, T. Kondo, G. Siuzdak, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1996**, *35*, 182.
- [42] R. Klopsch, P. Franke, A. D. Schluter, *Chem.-Eur. J.* **1996**, *2*, 1330.
- [43] P. R. Ashton, D. W. Anderson, C. L. Brown, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 781.
- [44] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7474.
- [45] L. J. Twyman, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1994**, 407.
- [46] U. M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1999**, 2293.
- [47] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1994**, *33*, 82.
- [48] R. Spindler, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1993**, 913.
- [49] F. W. Zeng, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326.
- [50] S. K. Deb, T. M. Maddux, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9079.
- [51] A. Inger, I. Neubert, R. Klopsch, A. D. Schluter, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2551.
- [52] L. Brauge, G. Magro, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6698.
- [53] P. G. Degennes, H. Hervet, *Journal De Physique Lettres* **1983**, *44*, L351.
- [54] R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2280.
- [55] M. L. Mansfield, L. I. Klushin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4262.
- [56] M. L. Mansfield, L. I. Klushin, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3994.
- [57] D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251.
- [58] M. Murat, G. S. Grest, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1278.
- [59] A. M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2339.
- [60] P. Miklis, T. Cagin, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7458.
- [61] L. Cavallo, F. Fraternali, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 927.
- [62] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 456.
- [63] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401.
- [64] A. D. Meltzer, D. A. Tirrell, A. A. Jones, P. T. Inglefield, D. M. Hedstrand, D. A. Tomalia, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4541.
- [65] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 53.
- [66] M. H. Chai, P. L. Rinaldi, U. Puapalboon, R. T. Taylor, in *Nmr Spectroscopy of Polymers in Solution and in the Solid State, Vol. 834*, **2003**, pp. 147.
- [67] T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2913.
- [68] A. Topp, B. J. Bauer, J. W. Klimash, R. Spindler, D. A. Tomalia, E. J. Amis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7226.
- [69] A. Topp, B. J. Bauer, D. A. Tomalia, E. J. Amis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7232.
- [70] S. De Backer, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5451.
- [71] G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8515.
- [72] C. L. Jackson, H. D. Chanzy, F. P. Booy, B. J. Drake, D. A. Tomalia, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6259.
- [73] B. Stark, B. Stuhn, H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, B. Frick, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5415.
- [74] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27.
- [75] S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3412.
- [76] C. J. Buchko, P. M. Wilson, Z. Xu, J. Zhang, J. S. Moore, D. C. Martin, *Polymer* **1995**, *36*, 1817.
- [77] J. S. Moore, *Accounts Chem. Res.* **1997**, *30*, 402.
- [78] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mat.* **1990**, *2*, 346.

- [79] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018.
- [80] F. Morgenroth, C. Kubel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1207.
- [81] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1997**, *36*, 631.
- [82] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 1139.
- [83] U. M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, in *Dendrimers Iii: Design, Dimension, Function, Vol. 212*, **2001**, pp. 1.
- [84] Dillthey, Schrommer, Troesken, *Chem. Berichte* **1933**, *66*, 1627.
- [85] L. Tong, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7291.
- [86] J. K. Stille, F. W. Harris, R. O. Rakutis, H. Mukamal, *J. Pol. Sci. B-Pol. Lett.* **1966**, *4*, 791.
- [87] J. K. Stille, T. Anyos, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1964**, *2*, 1487.
- [88] U. M. Wiesler, Johannes-Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [89] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Bredas, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 141.
- [90] M. Wind, K. Saalwachter, U. M. Wiesler, K. Müllen, H. W. Spiess, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10071.
- [91] M. Wind, U. M. Wiesler, K. Saalwachter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752.
- [92] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [93] H. Zhang, P. C. M. Grim, T. Vosch, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9294.
- [94] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Potschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 109.
- [95] U. M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers Iii: Design, Dimension, Function* **2001**, *212*, 1.
- [96] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg Universität Mainz (Mainz), **1998**.
- [97] C. Hampel, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [98] T. Weil, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [99] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2004**.
- [100] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 1900.
- [101] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [102] M. Otto, *Analytische Chemie*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [103] M. D. T. Sotomayor, A. A. Tanaka, L. T. Kubota, *Anal.Chim. Acta* **2002**, *455*, 215.
- [104] M. Josowicz, *Analyst* **1995**, *120*, 1019.
- [105] K. Buhlmann, B. Schlatt, K. Cammann, A. Shulga, *Sensor. Actuator. B-Chem* **1998**, *49*, 156.
- [106] L. L. Miller, J. S. Bankers, A. J. Schmidt, D. C. Boyd, *J Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 808.
- [107] S. V. Patel, T. E. Mlsna, B. Fruhberger, E. Klaassen, S. Cemalovic, D. R. Baselt, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, *96*, 541.
- [108] J. G. Roh, H. R. Hwang, J. B. Yu, J. O. Lim, J. S. Huh, *J. Macromol. Sci.-Pure and Applied Chem.* **2002**, *A39*, 1095.
- [109] T. Weiss, K. D. Schierbaum, U. T. Vanvelzen, D. N. Reinhoudt, W. Gopel, *Sensor. Actuator. B-Chem.* **1995**, *26*, 203.
- [110] J. Hartmann, J. Auge, R. Lucklum, S. Rosler, P. Hauptmann, B. Adler, E. Dalcanale, *Sensor. Actuator. B-Chem* **1996**, *34*, 305.
- [111] C. T. Pearce, J. W. Gardner, W. Göpel, in *Sensors Update, Vol. 3* (Ed.: J. Hesse), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 106.
- [112] G. Belge, D. Beyerlein, C. Betsch, K. J. Eichhorn, G. Gauglitz, K. Grundke, B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 403.

2 Synthesen von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen

2.1 Einleitung

Seit der ersten Erwähnung des 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienons durch Löwenbein und Ulich [1] vor gut 80 Jahren haben sich Cyclopentadienonbausteine als klassische Synthone zum Aufbau von Polyaromaten entwickelt. Wie schon erwähnt, konnte erstmals *Dilthey* Tetraphenylcyclopentadienon und Tolan in einer *Diels-Alder*-Cycloaddition zu Hexaphenylbenzen umsetzen. Auch der Aufbau von linearen Polyphenylenen ($M > 40000$ g/Mol) durch [2+4]-Cycloadditionen von z.B. 1,4-Diethinylbenzol und geeigneten Bis-cyclopentadienonen ist bekannt [2, 3].

Die Substanzklasse der tetraaryl- bzw. tetraphenylsubstituierten Cyclopentadienone wurde in den letzten Jahren durch die Arbeiten von *Pascal et al.*[4-6], und *Müllen et al.*[7], aktuell. Einerseits wurden hierdurch dem „kubischem Graphit“[8] verwandte Oligophenylene[5, 9] erhalten, andererseits wurden durch die Cyclodehydrogenierung von dendritischen Polyphenylen-Vorläufern ausgedehnte „Graphitausschnitte“ mit hoher Ladungsmobilität zugänglich[10].

Synthetisch sind Cyclopentadienone mittlerweile auf den verschiedensten Wegen herstellbar. Die mit Abstand bekannteste Synthesemethode, insbesondere von phenylsubstituierten Cyclopentadienonen, ist die zweifache *Knoevenagel*-Kondensation eines 1,2-Diketons mit Diphenylaceton[11].

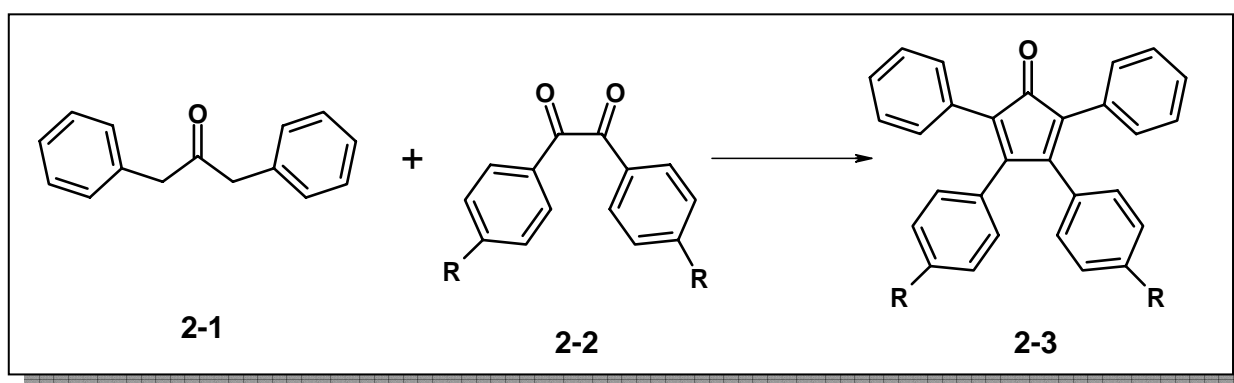


Abbildung 2-1: Synthese funktioneller Cyclopentadienon – Bausteine; R = -CH₃; -Br; - OMe

Auf diesen Ansatz beruhen die Arbeiten von *U.-M. Wiesler*[12], wodurch neue - CH₃, -Br oder - OMe substituierte Bausteine zugänglich wurden. (Abbildung 2-1). Hierbei kamen hauptsächlich die käuflichen - CH₃, -Br oder - OMe substituierten Benzilderivate (2-2) zum Einsatz, die nach der doppelten *Knoevenagel*-Kondensation mit Diphenylaceton (2-1) die jeweiligen

Cyclopentadienonbausteine in guten Ausbeuten lieferten. Die Herausforderung, die Klasse der funktionalisierten Cyclopentadienone zu erweitern, erwies sich wegen der Notwendigkeit der separaten Synthese der dazugehörigen Benzilderivate als aufwendig.

Der Versuch, neue Funktionen mittels einer palladiumkatalysierten *Hagihara*-Kupplung^[13] an einem bromsubstituierten Cyclopentadienone einzuführen, scheiterte wegen der Zerstörung des Diengrundkörpers^[14]. Ebenso scheiterten frühere Versuche zur Spaltung der Methoxyfunktionen oder der Verseifung der Nitrilsubstituenten direkt auf der Stufe des Cyclopentadienons.

Eine universelle Route, die, von dem einfach zugänglichen Brom-funktionalisierten Cyclopentadienonbaustein ausgehend, die Einführung einer Vielzahl von neuen Funktionen ermöglichte, wurde von *T. Weil*^[15] durch die Anwendung der

übergangsmetallkatalysierten *Suzuki*-Kupplungsreaktionen^[16-18] eingeführt.

Neben der drastischen Verkürzung der nötigen Syntheseschritte erwies sich diese Methode als äußerst erfolgreich in Zusammenhang mit einer großen Anzahl von verschiedenen funktionellen Gruppen.

Eine schematische Darstellung der Funktionalisierung der Cyclopentadienonbausteine mittels *Suzuki*-Kreuzkupplung ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

Wohlgemerkt werden dadurch zwei zusätzliche Phenylringe eingeführt, dies ist aber aus Sicht der Endprodukte nicht störend. In Zusammenhang mit dem formstabilen Polyphenylen-Gerüst kann dies sogar zu einer verbesserten Exposition der Funktionalitäten an der Dendrimeroberfläche führen.

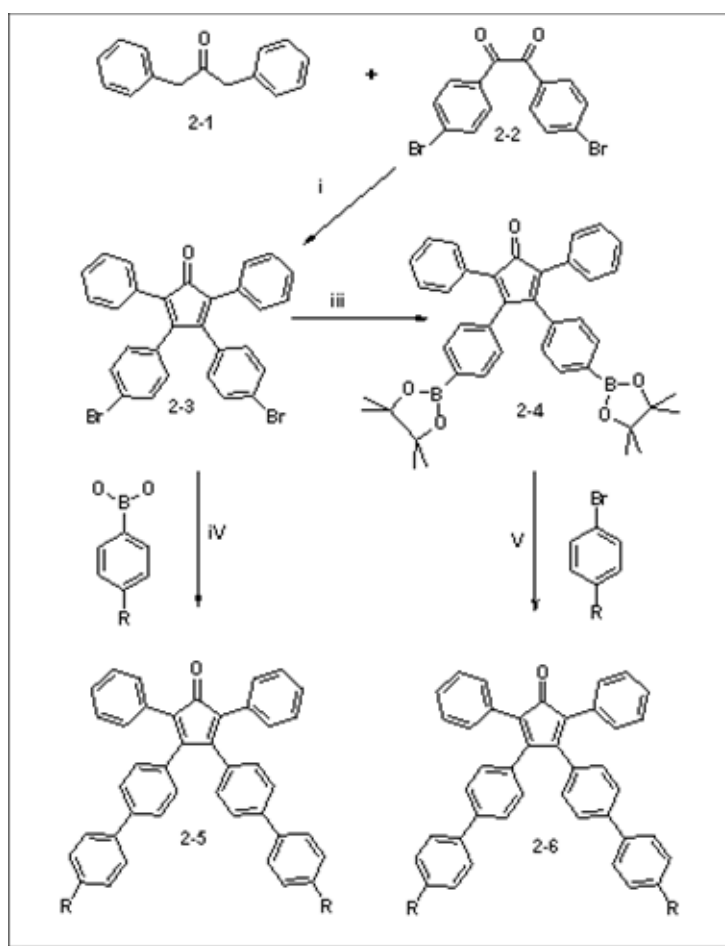


Abbildung 2-2: Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen anhand der Suzuki Kreuzkupplung; $R = -COOEt, -OH, -C_2H_4NHBOc$

Die Einführung von Alkylsubstituenten unterschiedlicher Länge, die Funktionalisierung mit goldaktiven Ankergruppen oder die Carboxylderivatisierung sowohl der Dendrimeroberfläche als auch des Gerüsts, stellen wie aus der Einleitung hervorgeht, die synthetischen Schwerpunkte dieser Arbeit dar. Hierfür ist die Zugänglichkeit verschiedener speziell funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine unerlässlich. Dementsprechend wird nun in den folgenden Abschnitten auf die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Cyclopentadienonbausteine eingegangen.

2.2 Funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine mittels Suzuki- Kreuzkupplung

In den frühen 1980-er Jahren eingeführt, ist die Suzuki Reaktion neben den *Kharasch*^[19]-, *Negishi*^[19]-, *Heck*^[20]-, und *Stille*^[21]- Reaktionen eine der gebräuchlichsten katalytischen Methoden in der modernen Aryl-Aryl-Kupplungschemie. Die Gemeinsamkeit dieser Reaktionen liegt in einem Kreuzkupplungs-Mechanismus, der für die Präparation von Polyaromaten und einer großen Anzahl von symmetrischen und unsymmetrischen Biarylsystemen genutzt werden kann. Im wesentlichen finden diverse Nickel- und Palladiumkatalysatoren bei diesen Reaktionen Verwendung. Oft wird der Katalysator als Metall(II)-Komplex zugesetzt und die aktive Metall(0)-Spezies bildet sich *in situ*. Ein Katalysator, der weite Anwendung findet, ist der Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Komplex.

Der katalytische Prozess, der diesen Reaktionen zugrunde liegt, hat drei gemeinsame Schritte: Zunächst erfolgt eine oxidative Addition der Arylkomponente an den Katalysator, dann folgt ein Transmetallierungsschritt zu einer Diarylpalladium Spezies und schließlich führt eine reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes zurück zu dem Ausgangszustand des Katalysators, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

Bei der *Suzuki*-Reaktion werden Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden zu Biarylverbindungen in sehr guten bis quantitativen Ausbeuten verknüpft. Wie die *Stille*-Reaktion ist auch die *Suzuki*-Reaktion, aufgrund ihrer Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen und wässrigen Medien, vielseitig einsetzbar. Hierbei stellen die verminderte Toxizität und die unproblematische Handhabung der verwendeten Komponenten einen bedeutenden Vorzug gegenüber der *Stille*-Reaktion dar.

2.2.1 Methylester – funktionalisierte Cyclopentadienone

Wasserlösliche, carboxylfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere^[12, 22] wurden erstmals durch die Arbeiten von *U.-M. Wiesler* zugänglich. Das durchgeführte Syntheseprinzip baute auf die divergente Dendrimersynthese auf, wobei im letzten Syntheseschritt ein Cyclopentadienon mit Nitrilfunktionen verwendet wurde (Abbildung 2-3). Die dadurch erhaltenen Polyphenylen-Dendrimere mit 16 oder 32 Nitrilfunktionen an der Oberfläche wurden in einem zusätzlichen Syntheseschritt zu den gewünschten Carboxylaten verseift. Sowohl die erforderlichen Bedingungen zur Hydrolyse der Nitrilfunktionen (Kaliumhydroxid in Tetraethylenglykol bei 180°C / 3-4 Tage) als auch die umständliche Reinigung des nitrilfunktionalisierten

Cyclopentadienonbausteines von den partiell debromierten Nebenprodukten^[12] stellen erhebliche Nachteile dieses Syntheseweges dar.

Um diese zu umgehen, wurde ein neuer Cyclopentadienonbaustein mit Methylesterfunktionen synthetisiert. Obwohl die nötige Anzahl der synthetischen Schritte hiermit nicht vermindert wird, hat der neue Syntheseweg die Vorteile der leichten Aufarbeitung und der Verwendung von vermindert gesundheitsschädlichen

Reagenzien.

Ausgehend von dem leicht zugänglichen Dibromcyclopentadienon **2-3** gelingt die Synthese mittels der Suzuki-

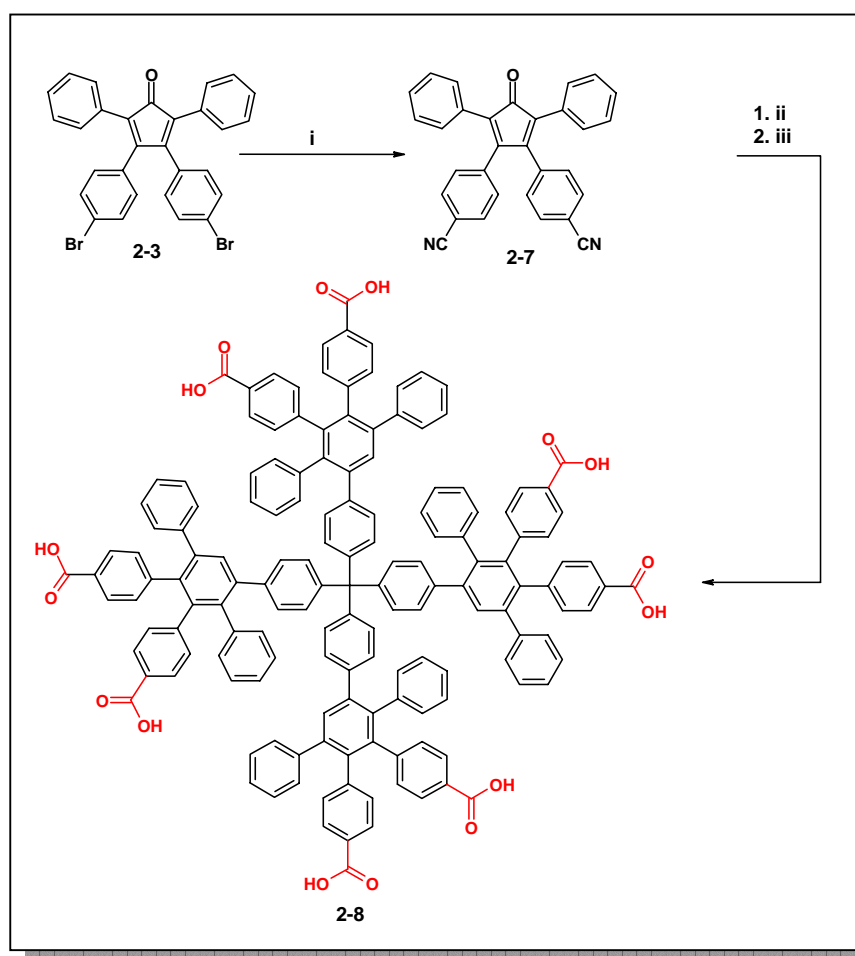


Abbildung 2-3: Synthese der ersten Generation eines carboxylfunktionalisierten Polyphenylen – Dendrimers nach *U.-M. Wiesler*; *i*: CuCN, DMF; *ii*: Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan (1-3), *o*-Xylol, 142°C, Ausbeute: 63 %; *iii*: KOH, Tetraethylenglykol, 180 °C, Ausbeute 95 %

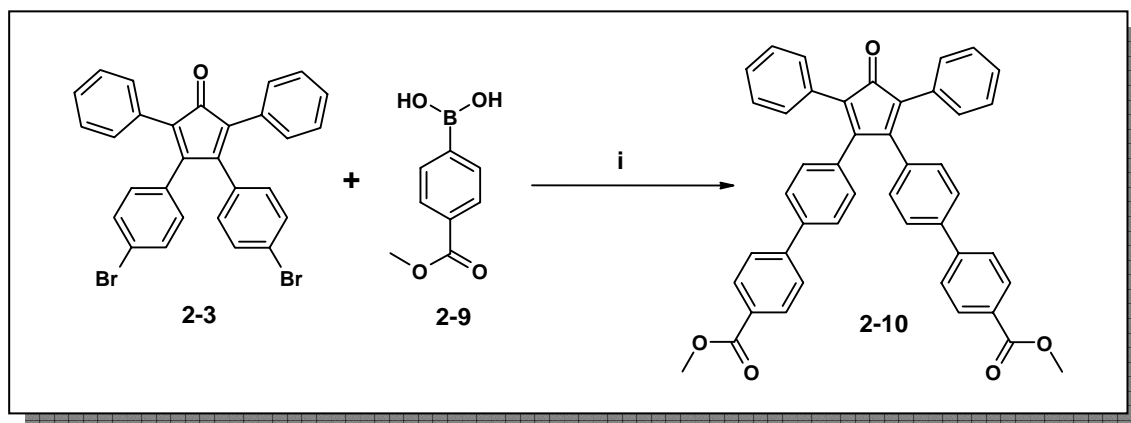


Abbildung 2-4: Synthese des Cyclopentadienons **2-10** mit zwei Methylesterfunktionen über die Suzuki-Kupplung. *i*: drei Äquivalente **2-9**, 10 % Pd(PPh₃)₄, 2N K₂CO₃, Toluol, EtOH, 12 Std., 80°C; Ausbeute: 68 %

Ein Überschuss der 4-Methoxycarbonyl-phenylboronsäure **2-9** reagiert mit dem dibromfunktionalisierten Cyclopentadienon **2-3** in guten Ausbeuten in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Ethanol unter Zugabe einer 2 M K₂CO₃-Lösung und 10 % Pd(PPh₃)₄- Katalysator bei 80 °C über Nacht. Da die katalytisch aktive Spezies durch das Metall(0) (in diesem Fall Palladium(0)) dargestellt wird, ist es von Bedeutung, dass die Reaktion unter inerter Schutzgasatmosphäre abläuft. Dies wird durch eine mehrfache sorgfältige Entgasung der Reaktionsapparatur gewährleistet.

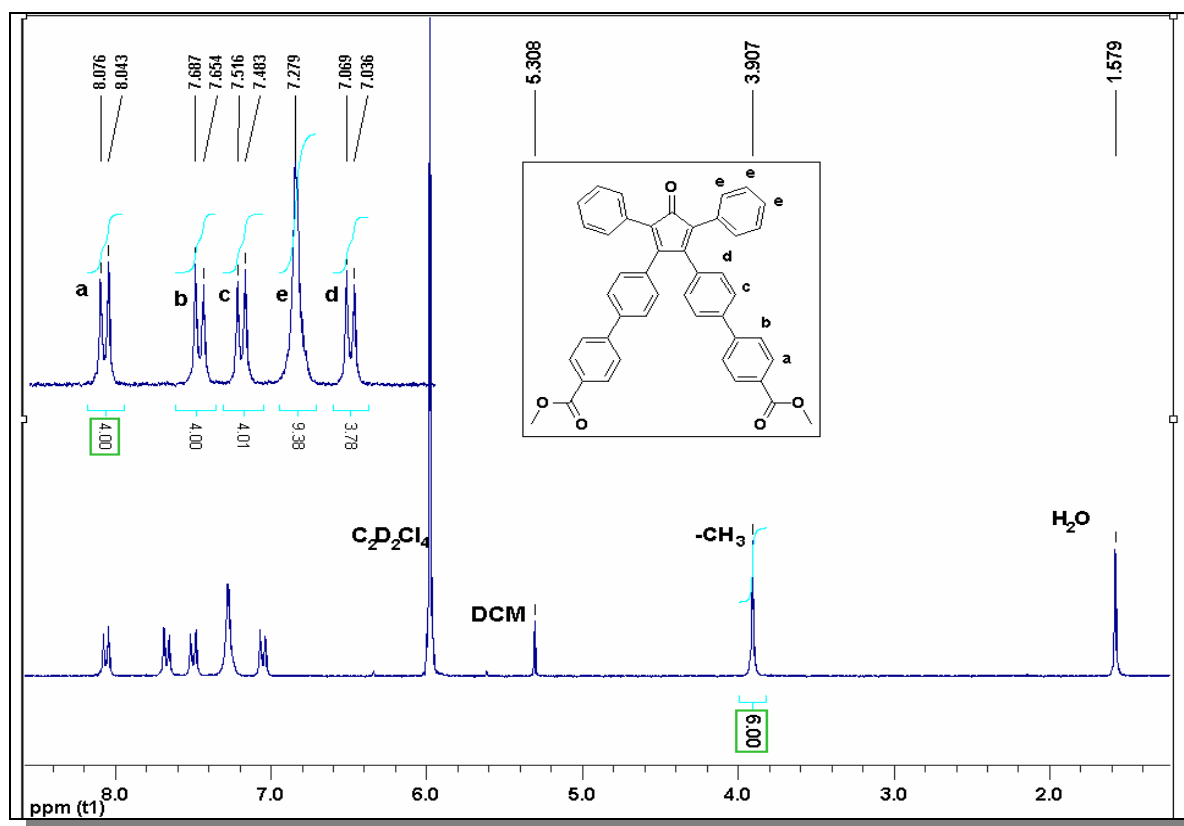


Abbildung 2-5: ¹H-NMR-Spektrum von **2-10** aufgenommen in C₂D₂Cl₄; 250 MHz, 303 K

Abbildung 2-5 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2-10** aufgenommen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Der Vergleich der relativen Intensität einer der aromatischen Dupletts und der des Singuletts bei 3,9 ppm lassen zusammen mit den erhaltenen FD-Massenspektren auf den vollständigen Ablauf der *Suzuki*-Kupplung schließen. Der hier beschriebene Cyclopentadienonbaustein wird bei der Synthese der carboxylfunktionalisierten Dendrimere, im Abschnitt 3.5, Verwendung finden.

2.2.2 Terthiophen – funktionalisierte Cyclopentadienone

Ein weiteres synthetisches Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern mit Terthiophenyleinheiten auf der Oberfläche. Hierbei erwies sich die *Suzuki*-Kreuzkupplung wiederum als idealer synthetischer Weg zur Herstellung der entsprechenden Bausteine für die Dendrimersynthese. Für den vorliegenden Fall in Frage kommende Synthesepartner und Routen sind in Abbildung 2-6 wiedergegeben, wobei zu bemerken ist, dass die Ausgangsmaterialien in den Verbindungen **2-3** und der monobromfunktionalisierten Terthiophenderivate** (**2-12** und **2-13**) bestanden. Angesichts dieser Voraussetzungen war es nötig, eines der Halogenderivate in die entsprechende Boronsäure (oder Boronsäureester) zu überführen. Hierbei boten sich zwei Möglichkeiten: die in unserer Arbeitsgruppe implementierte Methode der Herstellung des Cyclopentadienons mit zwei Boronsäureester-Funktionalitäten ausgehend von **2-3** durch die Umsetzung mit 3 Äquivalenten Bispinacolatodiboron, 3 Äquivalenten Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)-Katalysator in DMSO bei 75 °C oder zuerst die Synthese der Terthiophenboronsäureesterderivate durch den Umsatz mit n-BuLi und einem Alkyldioxaborolanderivat in THF. Vom synthetischen und wirtschaftlichen Aufwand her war die zweite Möglichkeit im Hinblick auf die bekannt hohe Reaktivität der α – bromierten Thiophene und Oligothiophene verlockender. Andererseits ist die Tendenz zur Selbstkupplung der elektronreichen Boronsäure(ester)- Substrate unter Suzuki – Bedingungen literaturbekannt^[23, 24]. Dies würde im letzten Reaktionschritt zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Aus diesem Grund und wegen der begrenzten Verfügbarkeit der asymmetrischen Terthiophenderivate wurde die Route über die Zwischenstufe des boronsäureesterfunktionalisierten Cyclopentadienonbausteines gewählt (siehe Abbildung 2-6 rechte Seite).

Die Herstellung des Boronsäureesters **2-11** mit Dibromcyclopentadienon konnte entsprechend der Arbeitsvorschrift (**AAV2**–*experimenteller Teil*) in guten Ausbeuten (70 %-75 %) durchgeführt werden. Die nachfolgende *Suzuki* – Kupplung der Terthiophenderivate **2-12** und **2-13** mit dem Cyclopentadienon **2-11** verlief nach dem Syntheseprotokoll **AAV1**. Hierbei erwies sich die gründliche

** Die Terthiophen - Verbindungen wurden im vorliegenden Fall von Prashant Sonar zur Verfügung gestellt.

Entgasung des Lösungsmittels vor dem Reaktionsbeginn als äußerst wichtig. Einerseits wird hierdurch die vorzeitige Deaktivierung der katalytischen Spezies (Palladium (0)) vermieden, und andererseits wird die mögliche Homokupplung (wahrscheinlich durch einen *in situ* Br – Boronester austausch) der Monobromterthiophene auf ein Minimum reduziert.

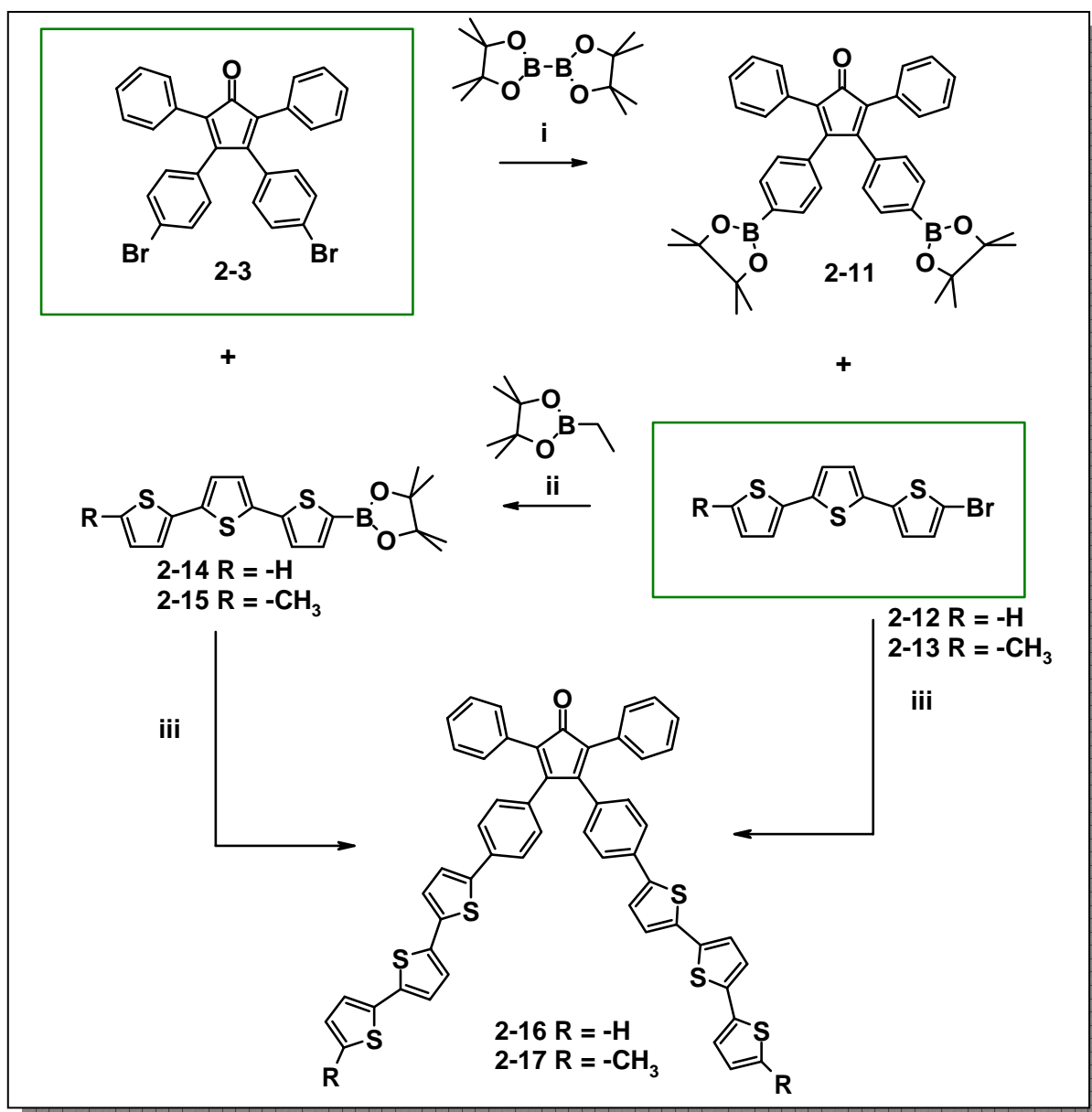


Abbildung 2-6: Theoretische Syntheserouten des Cyclopentadienonbausteines **2-16** und **2-17**

ausgehend von den zur Verfügung stehenden Ausgangsverbindungen **2-3** und **2-12**. i.: 5% Pd(dppf); Kaliumacetat, DMSO, 12 Std, 75°C, 61%; ii.: THF, BuLi, -72 °C; iii: drei Äquivalente **2-12** (**2-13**), 5 % Pd(dppf), 2N K₂CO₃, Toluol, EtOH, 12 Std, 80°C, 54%; .

Beide Faktoren sind im Hinblick auf die Ausbeute der gewünschten Produkte von großer Bedeutung. Diesen Vorbeugungsmassnahmen zu Trotz konnten in allen Fällen im finalen Reaktionsgemisch Hexathiophenderivate massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Diese Spezies sind eindeutig die

Produkte der unerwünschten Homokupplung der jeweiligen eingesetzten Halogenderivate 2-12 und 2-13. Eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 95 °C konnte zwar die Ausbeute der gewünschten Cyclopentadienonbausteine von 43 % auf 54 % - 61 % erhöhen, führte aber nicht zum gänzlichen Ausschluss der beschriebenen Nebenreaktion.

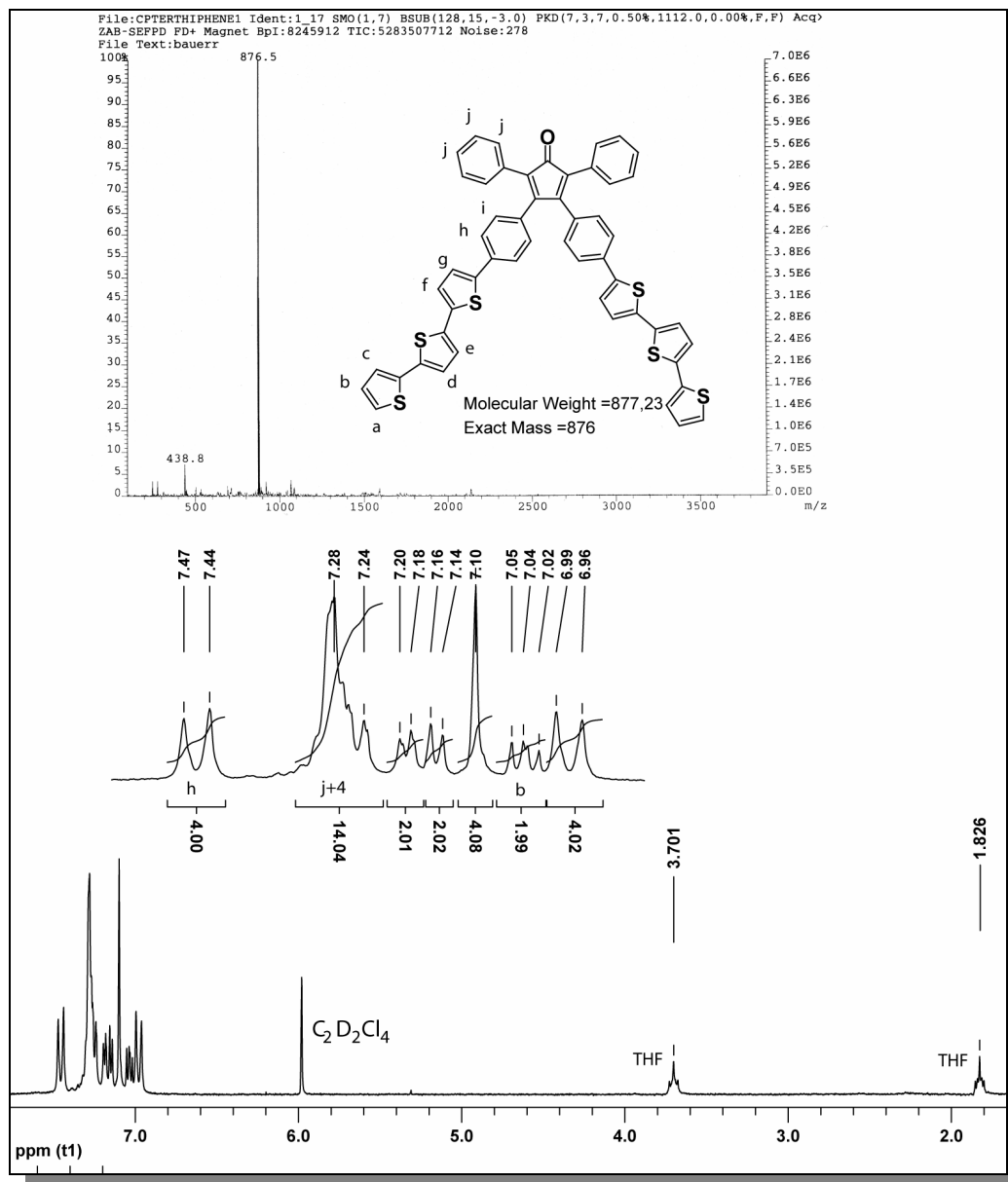


Abbildung 2-7: Charakterisierung von 2-16. Oben: FD-Massenspektrum (berechnete Masse: 876 g/mol). Unten: ¹H-NMR-Spektrum von 2-16 in C₂D₂Cl₄, 250 MHz, 303 K.

Abbildung 2-7 und Abbildung 2-8 veranschaulichen die Daten der Routineanalytik der zwei neuen Cyclopentadienonbausteine 2-16 und 2-17. In beiden Fällen zeigen die FD-Massenspektren den erwarteten Massenpeak ($m/z = 876,5$ beziehungsweise $904,5$) und ein Signal von etwas schwächerer Intensität, das man der zweifach positiv geladenen Spezies zuordnen kann. Die ¹H - NMR Spektren bringen auch den Beweis der vollständig erfolgten Kupplung: im Falle von 2-16 kann man das Dublett

vom Dublett bei 7,05 ppm eindeutig dem spezifischen Signal eines in der α -Position unsubstituierten Thiophens zuordnen. Dadurch erfährt das Signal des vicinalen Protons (hier mit „b“ bezeichnet) eine doppelte Kopplung jeweils mit den zwei benachbarten Protonen des Thiophenrings. Der Vergleich der Intensität des beschriebenen Signals mit dem des Dubletts bei 7,47 ppm, zugeordnet den *meta*- (in Bezug auf den Fünfring des Cyclopentadienons) Protonen „h“ der β -Phenylringe des Tetraphenylcyclopentadienons, liefert den Beweis der erfolgten Disubstitution am Diborocyclopentadienon 2-11.

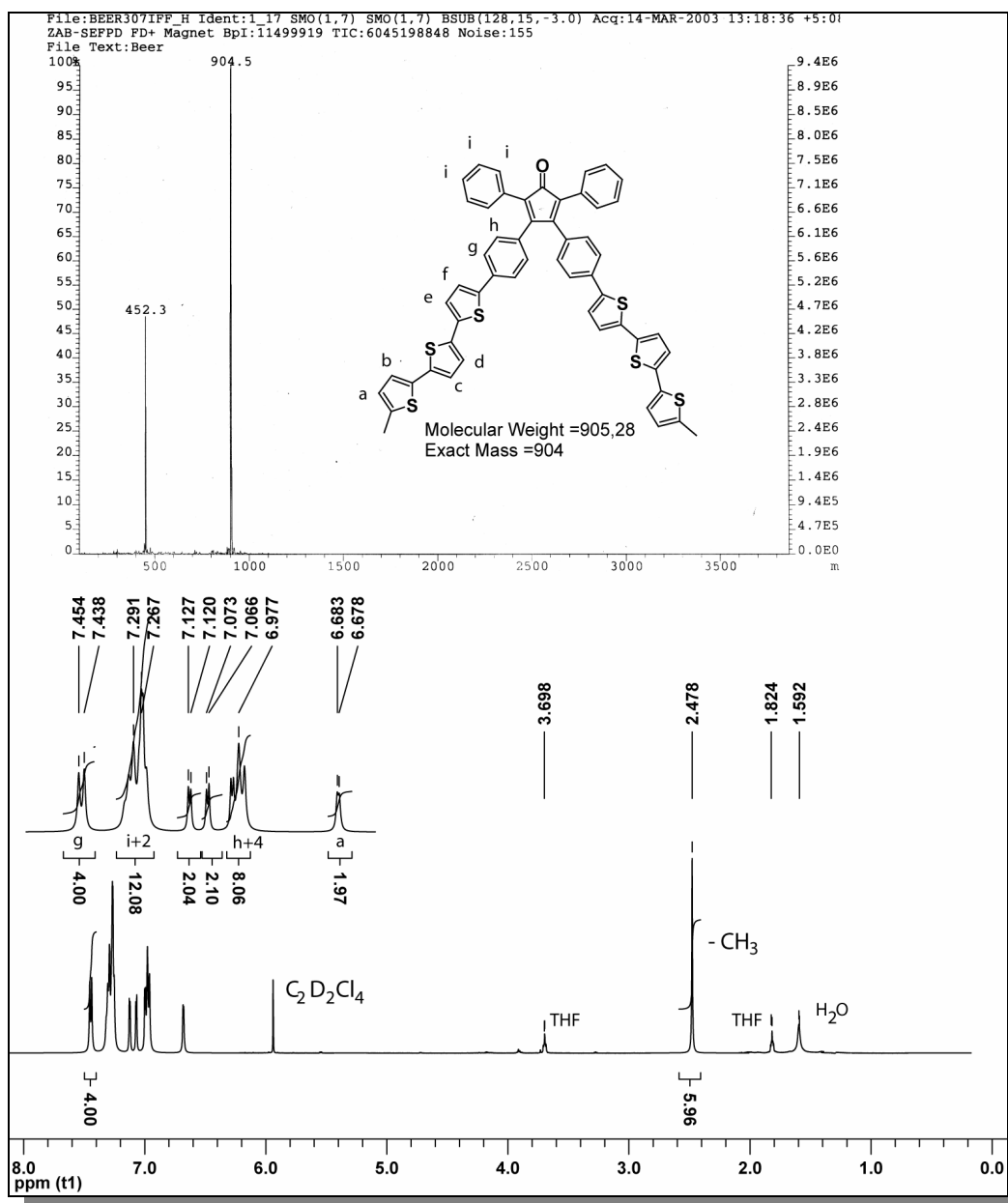


Abbildung 2-8: Charakterisierung von 2-16. Oben: FD-Massenspektrum (berechnete Masse: 904 g/mol). Unten: ¹H-NMR-Spektrum von 2-17 in C₂D₂Cl₄. 250 MHz, 303 K

Im Gegensatz zu 2-16 wird im Fall von 2-17, wo die Terthiophenyleinheiten in der α -Position kein Proton mehr besitzen (substituiert durch Methylgruppen), das Dublett vom Dublett vermisst. Anstatt dessen

erscheint ein neues Hochfeld-verschobenes Dublett (6,68 ppm) ausgelöst durch das erwähnte Fehlen der α -Protonen und durch die elektronischen Einflüsse der neuen Methylgruppen. Charakteristisch für die am Thiophenring gebundenen $-\text{CH}_3$ Protonen erscheint ein Singulett bei 2,47 ppm, dessen Intensität im Vergleich mit der Intensität der Signale der β -Phenylringe (hier „g“) wiederum eine erfolgreiche Suzuki – Kupplung zeigt. Die Routinecharakterisierung, abgerundet durch C^{13} -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (siehe Experimenteller Teil), beweist die Struktur und Reinheit der hier vorgestellten Cyclopentadienonbausteine **2-16** und **2-17**. Im Hinblick auf die erfolgreiche Synthese neuer Polyphenylen-Dendrimere unter der Verwendung von **2-16** und **2-17** ist deren Reinheit unverzichtbar.

2.3 Funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine anhand der Knoevenagel – Kondensation

Wie im letzten Kapitel erläutert, ist die *Suzuki*-Reaktion ein vortreffliches synthetisches Werkzeug für die Herstellung von neuen funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen. Vor allem entfaltet sie ihre Vorteile im Fall von sterisch anspruchsvollen Funktionen wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen Terthiophenyleinheiten. In vorangehenden Arbeiten wurde ersichtlich, dass Benzilderivate mit voluminösen Substituenten nur schwer oder überhaupt nicht eine erfolgreiche *Knoevenagel*-Kondensation zum erwünschten Cyclopentadienon eingehen. Wie in der Einleitung erwähnt, ist dies auch der Faktor, der einer konvergenten Synthese von Polyphenylen-Dendrimern, höherer Generation als zwei, im Wege steht. Durch die kürzliche Arbeiten von *J. Oesterling* [25] wurde ersichtlich, dass die *Suzuki*-Kopplung an den α -Phenylringen eines Tetraphenylcyclopentadienons auch Schwierigkeiten aufweist. In solchen Fällen muss auf eine Funktionalisierung im Vorfeld der *Knoevenagel*-Kondensation zurückgegriffen werden.

Es stehen mittlerweile eine Reihe von Bausteinen zur Verfügung, die direkt in funktionelle Cyclopentadienonbausteine überführt werden können. Zu diesen gehört auch das Cyclopentadienon mit zwei $-\text{OMe}$ -Substituenten, das durch die einfache Kondensation von kommerziell erhältlichem 1,2-Bis-(4-methoxy-phenyl)-ethan-1,2-dion und Diphenylaceton synthetisiert wurde (Abbildung 2-9). Als einer der ersten funktionellen Bausteine der Dendrimersynthese unserer Arbeitsgruppe ermöglicht es den Zugang zu Dendrimern mit phenolischen OH-Funktionen auf der Oberfläche. Die weitere Konversion dieser Gruppen in einer *a posteriori*-Funktionalisierung eröffnet den Zugang zu Oberflächenfunktionen, die anders nicht oder nur umständlich einführbar wären. Die vorliegende Arbeit befasst sich in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.4 mit Polyphenylen-Dendrimern neuer Funktionalität, die unter Anwendung

der divergenten Dendrimersynthese und der *a posteriori*-Funktionalisierung der phenoxy-substituierten Polyphenylen-Gerüste hergestellt wurden.

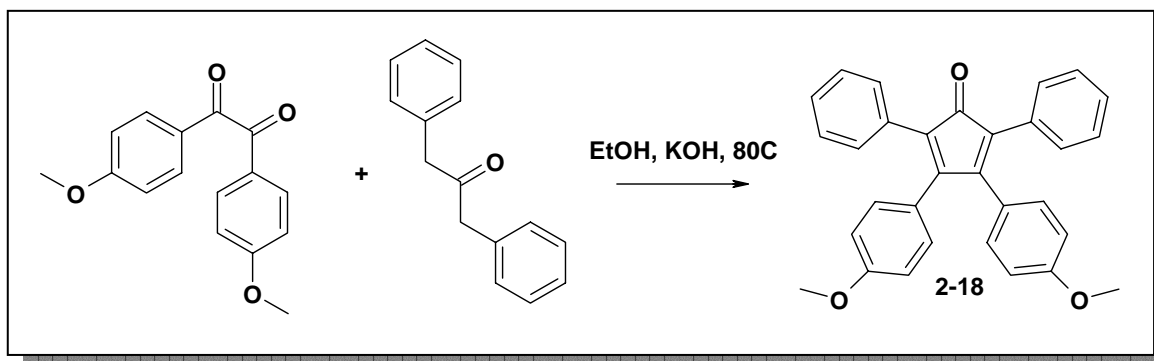


Abbildung 2-9: Synthese eines Cyclopentadienons mit zwei OMe Substituenten nach U.-M. Wiesler.

2.3.1 α – Funktionalisierte Cyclopentadienone

Die Gemeinsamkeit der bisher beschriebenen Cyclopentadienonbausteine liegt in ihrem Substitutionsmuster: alle erwähnten Bausteine wurden in der *para*-Position der β -Phenylringe funktionalisiert. In diesem Abschnitt wird nun auf die Synthese neuer α -funktioneller Cyclopentadienone eingegangen. Durch die Natur der Polyphenylen-Dendrimersynthese erlauben solche Bausteine eine „nach innen“-Orientierung der aufgebrauchten Funktionalitäten. Als erste Bausteine dieser Art können der A_4B -Verzweigungsbaustein 1-6 von A.J. Berresheim^[26] oder das α -dodecylsubstituierte Cyclopentadienon 2-19 von U.-M. Wiesler betrachtet werden.

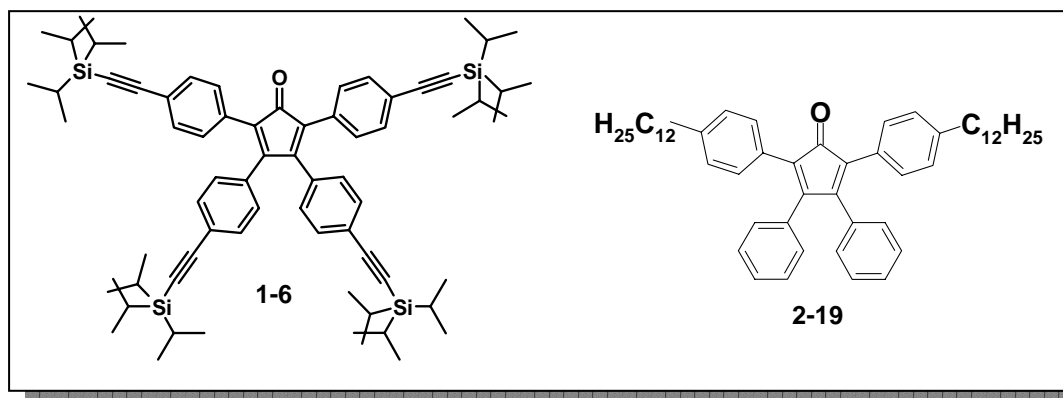


Abbildung 2-10: Am α -Phenylring substituierte Tetraphenylcyclopentadienone nach Berresheim und Wiesler.

Hierzu muss aber bemerkt werden, dass der Verzweigungsbaustein 1-6 keine direkte und selektive Einführung einer Funktion erlaubt und dass sich das dodecylsubstituierte Cyclopentadienon 2-19 nur als Terminierungseinheit im letzten Syntheseschritt der Dendrimersynthese eignet.

Im Hinblick auf die Formpersistenz der Polyphenylen-Dendrimere ist es verlockend, eine synthetische Möglichkeit zu finden, die es ermöglicht, Funktionalitäten generationsspezifisch, in definierten radialen Abständen vom Kern in das Dendrimergerüst einzubinden. Ein idealer Baustein für diese Aufgabe müsste neben der einführenden funktionellen Gruppe auch ein weiteres Wachstum des Dendrimers ermöglichen.

Eine elegante, wenn auch synthetisch aufwendige Lösung zu dieser Aufgabenstellung gelang *T. Weil* durch die Synthese eines neuen, asymmetrisch β -funktionalisierten Gerüstbausteines **2-20**, welcher neben der für die Dendrimer-synthese nötigen Ethynylfunktion auch eine für eine weitere Funktionalisierung geeignete **Br**-Gruppe besitzt (siehe Abbildung 2-11).

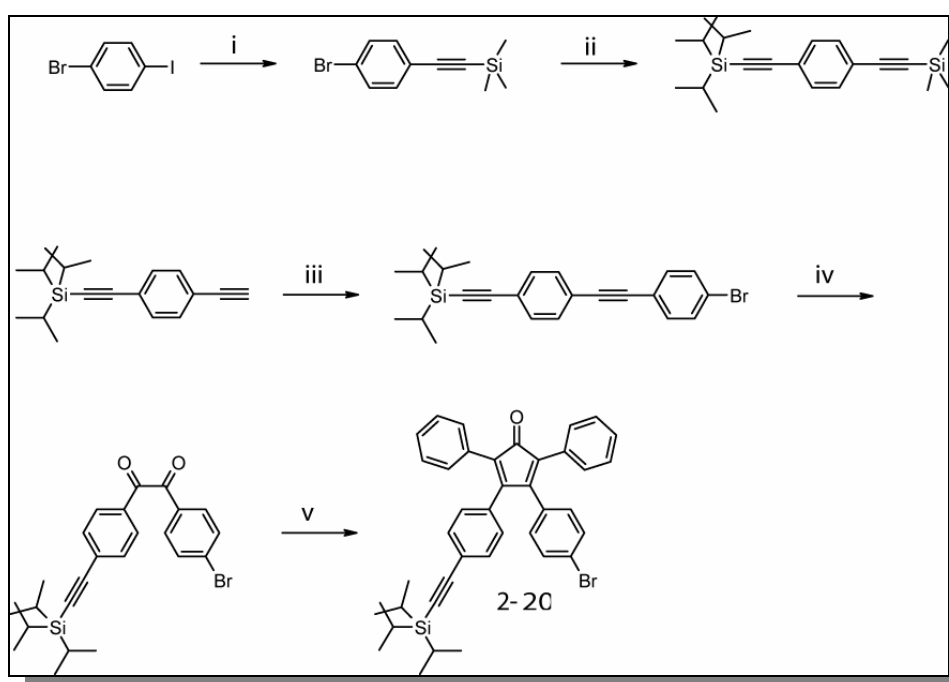


Abbildung 2-11: Von *T. Weil* entwickelte Synthese des Gerüstbausteines **2-20** geeignet für die Gerüstfunktionalisierung

Alternativ hierzu bietet sich die Möglichkeit der α -Funktionalisierung eines **A₂B**-Bausteines. Hierbei werden die Verzweigungsfunktionen des klassischen **A₂B**-Bausteines unangetastet beibehalten und die Funktionalisierung an den *para*-Stellungen der α -Phenylringe unternommen. Laufende Arbeiten von *J. Oesterling*^[25] haben als Produkt einen solchen Gerüstbaustein α -funktionalisiert mit zwei PMI Farbstoffen.

Durch Funktionalisierung des Dendrimergerüsts sollte es möglich sein, die inneren Hohlräume der Nanopartikel gezielt chemisch zu gestalten. Dadurch könnten die Einlagerungseigenschaften solcher poröser Makromoleküle zielgerecht für spezifische Gastmaterialien verändert werden. Dem

geschilderten Zwecke dienend wurde eine neue Klasse von Cyclopentadienonbausteinen synthetisiert, die die generationsspezifische Carboxylfunktionalisierung des Dendrimergerüsts erlaubt.

2.3.2 Neue Synthesebausteine aufbauend auf 2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopentadienon 2-21

In der Literatur wurde das 2,5-Bis(methoxycarbonyl)-3,4-diphenylcyclopentadienon 2-21 durch die Arbeiten von Cookson^[27] und Eistert^[28] bekannt. Die zweistufige Syntheseroute von 2-21 ist in Abbildung 2-13 schematisch dargestellt. Gemäß dessen ist 2-21 durch Kondensation von Benzil mit Acetondicarbonsäure-dimethylester 2-22 erhältlich, wobei zunächst in basischem Medium das Cyclopentenolon 2-23 bzw. das tautomere Dihydroxycyclopentadien 2-24 entsteht, aus dem man dann im saurem Medium Wasser abspaltet.

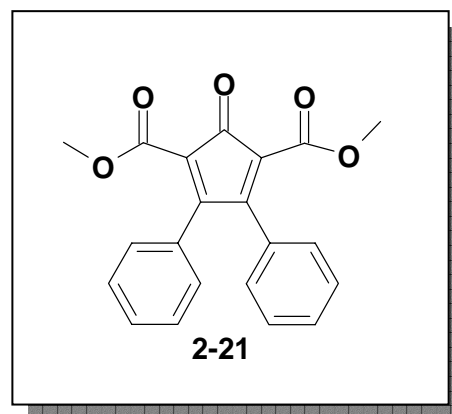


Abbildung 2-12: 2,5-bis(methoxycarbonyl)-3,4-di-phenylcyclopentadienon

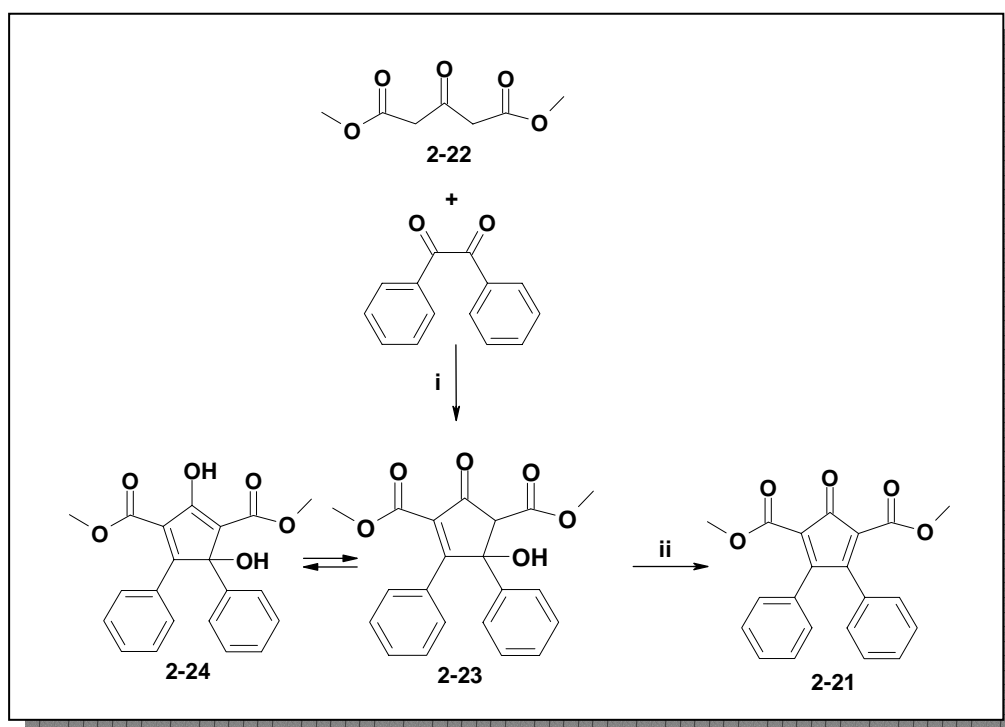


Abbildung 2-13: Synthese von 2-21 nach Cookson^[27] et al.

Es liegt auf der Hand, dass durch den Ersatz der C-H-aciden Komponente in der oben dargestellten Reaktionsführung durch das diTiPS-funktionalisierte Analogon des Diketons ein neuer, zum Dendrimeraufbau geeigneter Synthesebaustein der Struktur **2-26** zu erwarten ist (vgl. Abbildung 2-14).

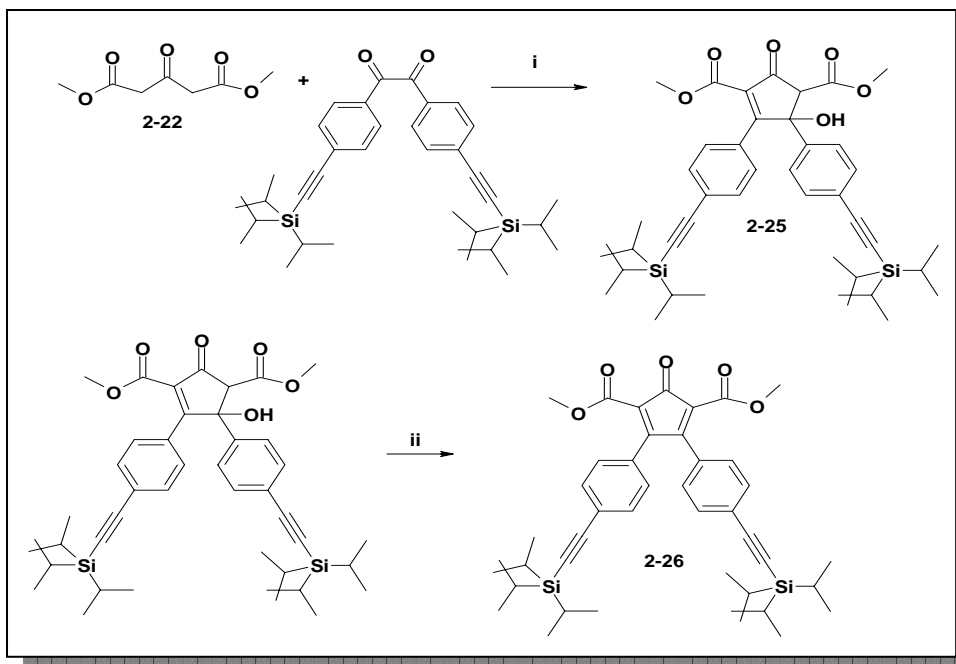


Abbildung 2-14: Synthese des neuen Gerüstbausteines 2-22: i: EtOH, KOH, RT; ii: Essigsäureanhydrid, H₂SO₄, R, Ausbeute 64%

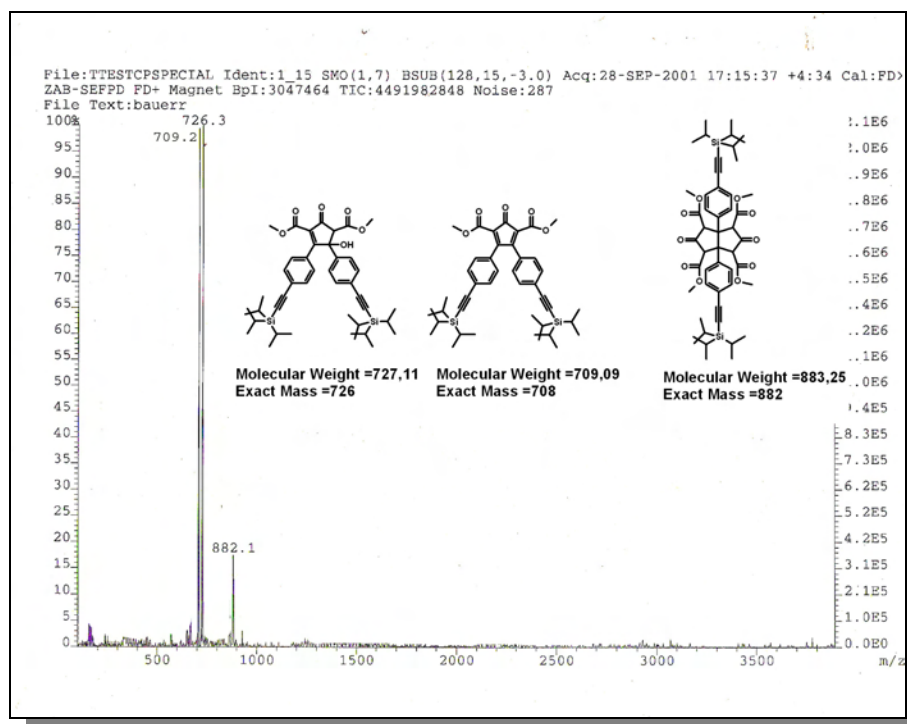


Abbildung 2-15: FD-Massenspektrum des Produktgemisches nach der basischen Kondensation von 2-22 und TiPS Benzil.

Bei der Umsetzung von Acetondicarbonsäure-dimethylester **2-22** mit DiTIPS-Benzil in basischem (KOH) Ethanol bemerkt man zunächst eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Orange. Das Ausschütteln der Reaktionsmischung mit entionisiertem Wasser und Diethylether und die folgende Trocknung und Verdampfung der organischen Phasen resultieren in einem orangefarbenen Feststoff. Das FD-Massenspektrum des Rohproduktes (vgl. Abbildung 2-15) bestätigt die Bildung eines Gemisches bestehend aus dem Cyclopentenolon **2-25** mit einem Molekülpeak bei 726,3 g/mol, dem erwünschten Cyclopentadienon **2-26** (Signal bei $m/z = 709,2$) und einer Verbindung, die im diskutierten Spektrum ein Signal bei $m/z = 882,1$ hinterlässt. Das letztere Signal kann einem 1:2-Addukt zugeordnet werden: Das Cyclopentenolon **2-25** reagiert anhand einer *Michael*-Reaktion mit einem weiteren Ketoglutarat-Molekül und führt zum Cis-bicyclo-[3,3,0]octan System^[29] **2-27**. (siehe Abbildung 2-16).

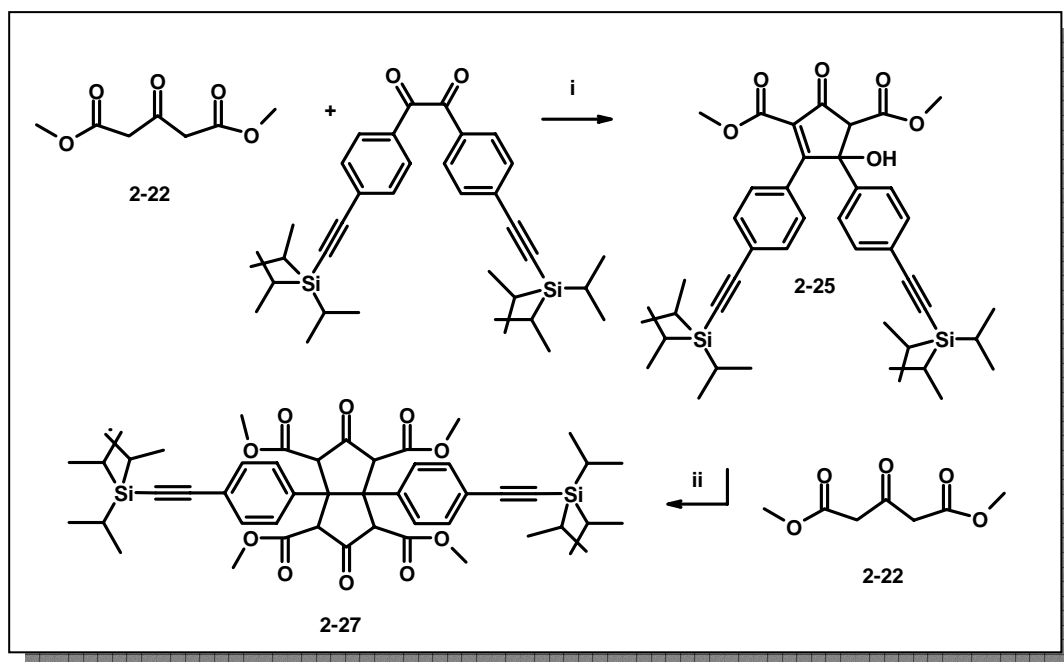


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Nebenreaktion resultierend im cis-Bicyclo-[3,3,0]octan-Derivat **2-27** zugeordnet dem Molekülpeak mit dem Wert 882.1 g/mol (vgl. Abbildung 2-15)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt auch die Bildung eines komplexen Produktgemisches: Einerseits kann man sowohl das erwartete Singulet für die Protonen der Methylester bei 3,70 ppm als auch ein Singulet der α -ständigen Protonen zum Carbonylkohlenstoff bei 3,53 ppm erkennen. Zudem zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das Signal für die zwei Carbonylkohlenstoffe bei 190,7 ppm und 174,6 ppm. In beiden Spektren sind mehr Signale erkennbar, als man es für das Cyclopentenolon **2-25** alleine erwarten würde. Eine eventuelle *Keto-Enol-Tautomerie*, wie für **2-23** kann, auch zu einer Verkomplizierung der Kernresonanzspektren führen. Bei der folgenden sauren Dehydratisierung in Essigsäureanhydrid wurde das oben beschriebene Produktgemisch als solches ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Man erhält einen leuchtend orange gefärbten Feststoff, dessen Massenspektrum das gewünschte Signal bei $m/z = 709$ aufweist. Neben diesem Molekülpeak des erwarteten Produktes ist unverändert

auch das Signal des bicyclischen Systems **2-27** nachweisbar. Der dem Cyclopentenolon **2-25** charakteristische Molekülpeak bei 726 g/mol ist nicht mehr detektierbar, was auf eine erfolgreiche Dehydratisierung hindeutet. Aufgrund des hohen Polaritätsunterschiedes kann man säulenchromatographisch den neuen Synthesebaustein **2-25** problemlos von dem Nebenprodukt **2-27** trennen.

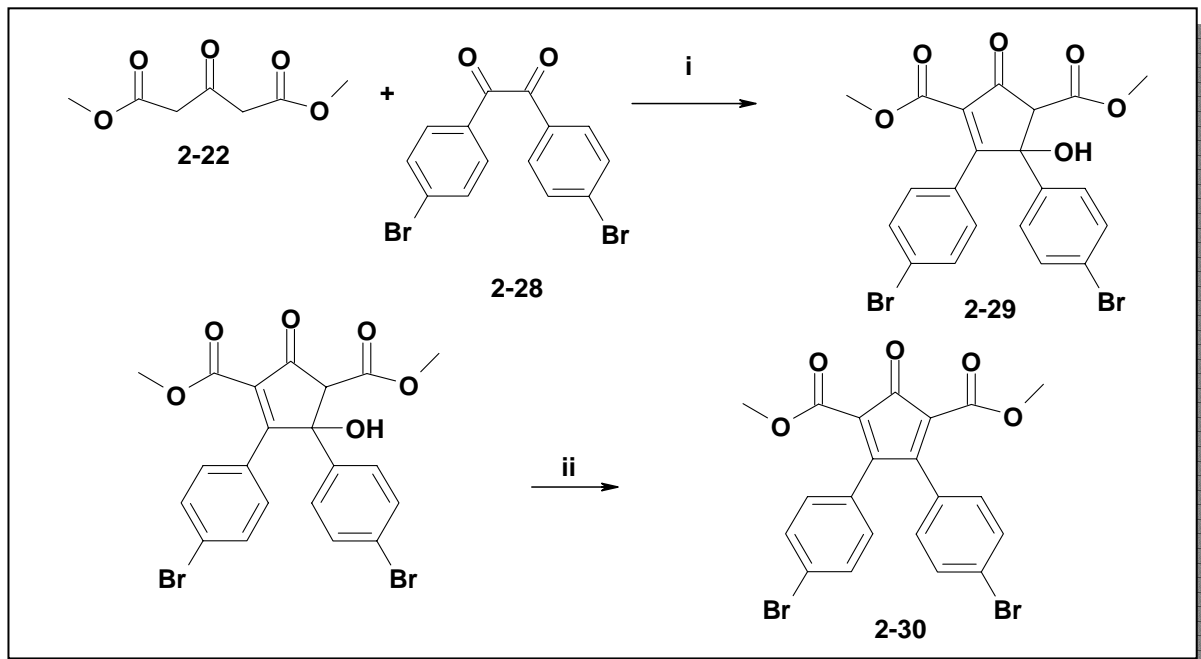


Abbildung 2-17: Synthese vom neuen Dibromcyclopentadienon **2-30**: i: EtOH, KOH, RT; ii: Essigsäureanhydrid, H₂SO₄, RT, Ausbeute 84%;

Ausgehend vom Dibrombenzil **2-28** und Acetondicarbonsäure–dimethylester **2-22** wurde auf einem analogen Syntheseweg (siehe Abbildung 2-17) das dibromfunktionalisierte Cyclopentadienon **2-30** hergestellt. In diesem Fall fiel das Zwischenprodukt **2-29** am Ende des ersten Kondensationschrittes aus der Reaktionslösung aus. Durch einfaches Absaugen und Waschen mit Wasser konnte ein Gemisch isoliert werden, das aus dem Dibromcyclopentenolon **2-29** und dem erwünschten Dibromderivat **2-30** bestand. Im Unterschied zum vorigen Fall konnten keine Nebenprodukte in Form des 1:2-Adduktes nachgewiesen werden. Dehydratisierung des Gemisches in Essigsäureanhydrid unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure lieferte das Cyclopentadienon **2-30**, das wiederum direkt aus der Reaktionslösung in Form von orange gefärbten Kristallen ausfiel.

Hiermit wurde ein neues Syntheseprinzip, aufbauend auf leicht zugänglichen Komponenten, für die Herstellung einer neuen Klasse von Bausteinen für die Dendrimersynthese beschrrieben. Im Vergleich der vorgestellten Synthesen muss man bemerken, dass nur im Fall des TiPS – funktionalisierten Bausteines **2-26** eine Nebenreaktion auftrat. Dies kann auf die bessere Löslichkeit der Zwischenstufe **2-25** zurückgeführt werden, wodurch diese leicht für eine *Michael*-Reaktion mit einem zweiten Ketoglutarat-Molekül zugänglich ist. Diese Vermutung wird durch eine Serie von Synthesen unterstützt, bei denen

während der basischen Kondensation Methanol statt Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde. In diesem Fall blieben alle Zwischenstufen in Lösung, und es konnte auch im Fall von **2-30** die Addition eines zweiten Ketoglutarat-Moleküls massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Die Gesamtausbeuten der Synthesen im Hinblick auf die Endstufen lagen bei 64-85 % (unter der Verwendung von Ethanol) wobei die niedrigste im Fall des Gerüstbausteines **2-26** registriert wurde. Auf eine weitere Optimierung der Reaktion wurde verzichtet, jedoch könnte man wahrscheinlich durch die Wahl eines Lösungsmittelgemisches das die Löslichkeit der Kondensationsprodukte vermindert, die Ausbeute der Reaktion noch steigern.

2.3.3 Zusammenfassung zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen

In diesem Abschnitt wurden die Synthesen neuer Cyclopentadienonbausteine, geeignet für die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren, vorgestellt. Hauptsächlich kann man zwei begangene Synthesewege unterscheiden: Der erste Ansatz beruht auf der palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung zwischen einem Bromaromaten und geschützten oder freien Arylboronsäuren. Hierbei stellt das dibromfunktionalisierte Cyclopentadienon **2-3** den Ausgangspunkt der Synthesen dar, wobei die Bromfunktionen direkt für die *Suzuki*-Kupplung eingesetzt werden oder nach Bedarf erst in Boronesterfunktionen überführt werden, um so die Kupplung mit einem Bromaromaten zu ermöglichen. Die Anwendung dieser Funktionalisierungsmethode, erstmals von *T. Weil* eingeführt, bewirkt im Rahmen dieser Arbeit, eine dramatische Verkürzung der Synthesewege in Richtung auf neue funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine. Der zweite Ansatz hat als Kernpunkt die klassische Synthese von Cyclopentadienonbausteinen anhand der *Knoevenagel*-Kondensation von Partnern, die schon auf dieser Ebene die gewünschte Funktionalität aufweisen. Das Hauptaugenmerk galt hierbei der schnellen und anspruchslosen Synthese von Bausteinen, durch die eine einfache Einführung von Funktionalitäten in das Dendrimergerüst möglich ist. Hierbei gelang erstmals die Synthese einer neuen Klasse von Bausteinen, die das Einbinden von Carboxylfunktionen in das dendritische Gerüst ermöglichen und zugleich eine eventuelle weitergehende Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche gewährleisten. In den folgenden Kapiteln wird der Einsatz der hier diskutierten Bausteine bei der Herstellung von funktionalisierten, monodispersen Nanopartikeln eingehend dargestellt

2.4 Literaturübersicht zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen

- [1] A. Löwenbein, G. Ulich, *Chem. Berichte* **1925**, *58*, 2662.
- [2] J. K. Stille, T. Anyos, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1964**, *2*, 1487.
- [3] J. K. Stille, F. W. Harris, R. O. Rakutis, H. Mukamal, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1966**, *4*, 791.
- [4] L. Tong, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7291.
- [5] X. F. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 369.
- [6] R. A. Pascal, L. Barnett, X. X. Qiao, D. M. Ho, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7711.
- [7] A. J. Berresheim, M. Muller, K. Mullen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [8] J. Gibson, M. Holohan, H. L. Riley, *Journal of the Chemical Society* **1946**, 456.
- [9] R. A. Pascal, N. Hayashi, D. M. Ho, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3549.
- [10] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Mullen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36.
- [11] Ogliarus.Ma, Romanell.Mg, E. I. Becker, *Chemical Reviews* **1965**, *65*, 261.
- [12] U. M. Wiesler, Johannes -Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [13] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [14] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg Universität Mainz (Mainz), **1998**.
- [15] T. Weil, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [16] N. Miyaura, K. Maeda, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2117.
- [17] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Communications* **1981**, *11*, 513.
- [18] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C53.
- [19] S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, 263.
- [20] R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133.
- [21] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- [22] H. Zhang, P. C. M. Grim, D. J. Tiu, T. Vosch, S. De Feyter, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Mullen, C. Van Haesendonck, N. Vandamme, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 1801.
- [23] M. A. Brimble, M. Y. H. Lai, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 2084.
- [24] G. Barbarella, M. Zambianchi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11249.
- [25] I. Oesterling, Johannes - Gutenberg Universität (Mainz), **geplante Dissertation**.
- [26] A. J. Berresheim, Johannes - Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [27] R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec, B. R. D. Whitear, *Journal of the Chemical Society C-Organic* **1967**, 1986.
- [28] B. Eistert, A. A. Thommen, *Chem. Ber.-Recl.* **1971**, *104*, 3048.
- [29] S. G. VanOrnum, J. Li, G. G. Kubiak, J. M. Cook, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 3471.

3 *Synthesen und Anwendungen von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere*

3.1 *Einleitung*

Im Folgenden wird ausführlich auf die Synthese neuer Polyphenylen-Dendrimere eingegangen. Als Bestandteil einer Serie von Arbeiten, die auf diesem Feld in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, wird in dieser Arbeit sowohl auf implementierte Arbeitsweisen der Dendrimersynthese als auch auf neue Funktionalisierungswege zurückgegriffen. Grundlegend bedient sich die vorliegende Arbeit folgender drei synthetischen Strategien der Dendrimersynthese:

Die divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren, für die Erzeugung der Grundkörper.

Die Synthese von spezifisch funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine als Werkzeug für die kontrollierte Einführung von funktionellen Gruppen.

Die Funktionalisierung nach abgeschlossener Dendrimersynthese oder s.g. *a posteriori*-Funktionalisierung als synthetischer Weg zu Polyphenylen – Dendrimeren mit thermolabilen Funktionen.

Die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Polyphenylen-Dendrimere sind das Resultat der logischen Planung und Einsatzes aller drei aufgeführten Methoden: Die divergente Dendrimer-Synthese führt zu den Polyphenylen-Grundkörpern gewünschter Generation, und zusammen mit dem Einsatz von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen wird die gewünschte Funktionalität erreicht. Abhängig von Eigenschaften, wie thermische Stabilität der gewünschten Endfunktion, wird sie jedoch in manchen Fällen anhand einer polymer-analogen Konversion so genannter „Übergangsfunktionen“ bewirkt.

Die divergente Synthese von Polyphenylen–Dendrimeren wurde kurz in der Einleitung vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung findet man in den aufgeführten Literaturstellen. Die folgenden Abschnitte gehen nun auf die eigentliche Synthese von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren unter der Anwendung der im Kapitel 2.1. vorgestellten Synthesebausteine ein.

3.2 Der hydroxyfunktionalisierte Polyphenylen-Grundkörper

Weil hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere wichtige Ausgangsmaterialien für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Endprodukte darstellen, wird des weiteren eine kurze Übersicht ihrer Synthese wiedergegeben.

Hydroxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere wurden erstmals durch die Arbeit von *U.-M. Wiesler* zugänglich. Ihre Synthese (Abbildung 3-1) beruht auf einem methoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimer der Form $TdG_n(OMe)_{(2^{3 \times n})}$ ($n=1,2,3$), das nach einer Abspaltung der Methylreste das erwünschte hydroxyfunktionalisierte Dendrimer ergibt. Der hierbei verwendete Cyclopentadienonbaustein ist das Dimethoxy-Tetraphenylcyclopentadienon **2-18**, dessen einfache Synthese aus käuflichem 1,2-Bis-(4-methoxy-phenyl)-ethan-1,2-dion und Diphenylaceton gelingt. Durch den Einsatz dieses Synthesebausteines im letzten Schritt der divergenten Dendrimersynthese können methoxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere der Generationen 1-3 synthetisiert werden.

Der nächste Reaktionsschritt zur Herstellung der erwünschten hydroxyfunktionalisierten Spezies ist die polymeranaloge Abspaltung der Methylreste vom methoxysubstituiertem Polyphenylen-Dendrimer. Hierzu erwies sich Bortribromid als ein sehr effizientes Reagenz^[1]. Im fünf- bis sechsfachem Überschuss, relativ zu einer Methoxygruppe, eingesetzt, gewährleistet es die vollständige Abspaltung der Methylreste.

Der beschriebene Syntheseweg besticht durch die einfache Aufarbeitung der Endprodukte und die hohen Ausbeuten. Zudem, wie aus der Tabelle 3-1 ersichtlich, ist diese Synthesemethode auf Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Kernstruktur problemlos anwendbar.

Ausgangsverbindung	Hydroxyfunktionalisiertes Gerüst	
Td-Kern	$TdG_1(OH)_8$	Polyphenylen Grundkörper der ersten Generation
Tri-Kern	$TriG_1(OH)_6$	
PDI – Kern	$PDIG_1(OH)_8$	
$TdG_1(Eth)_8$	$TdG_2(OH)_{16}$	Polyphenylen Grundkörper der zweiten Generation
$TriG_1(Eth)_6$	$TriG_2(OH)_{12}$	
$PDIG_1(Eth)_8$	$PDIG_2(OH)_{16}$	

Tabelle 3-1: Übersicht der hergestellten hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Grundkörper

Die nachstehenden zwei Abbildungen verdeutlichen schematisch die Vorgehensweise im Falle der Synthese der hydroxyfunktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere, aufgebaut auf dem Tetraphenylmetan (Td) – und dem Perylendiimid (PDI) – Kern.

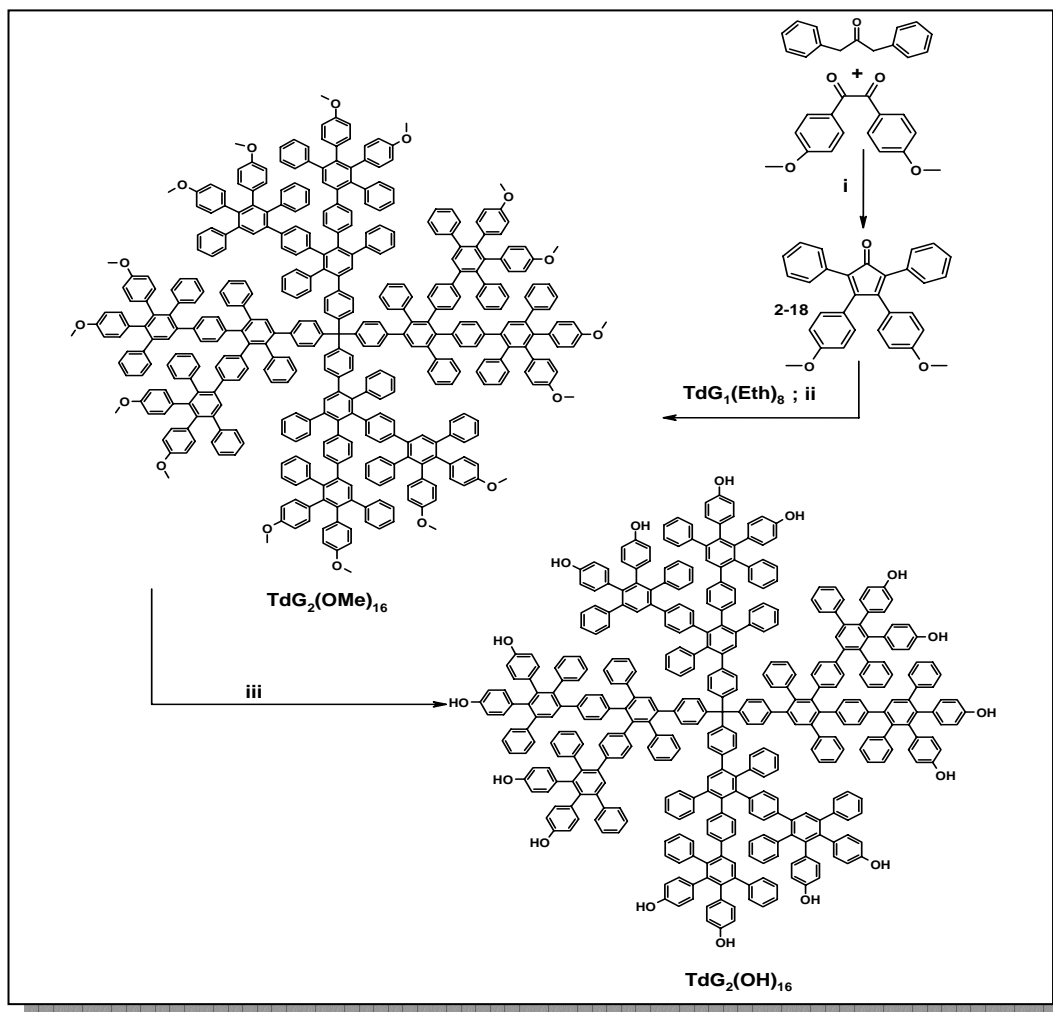


Abbildung 3-1 Synthese eines hydroxyfunktionalisiertem Polyphenylen-Grundkörpers zweiter Generation aufgebaut auf den Td-Kern, $TdG_2(OH)_{16}$: i: KOH, EtOH, 80 °C, 82%; ii: o-xylol, 142 °C, 87%;iii: BBr_3 , DCM, (-25 °C) RT, 93%

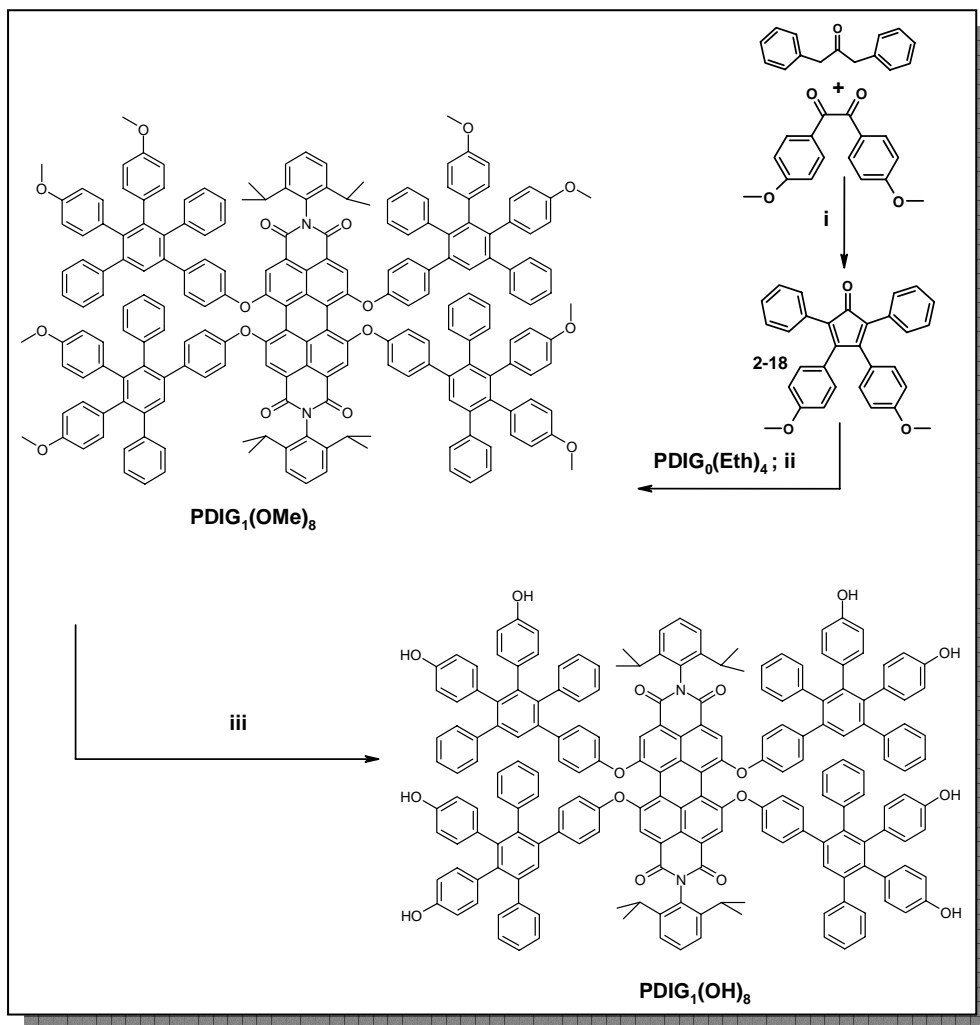


Abbildung 3-2: Synthese eines hydroxyfunktionalisiertem Polyphenylen-Grundkörpers erster Generation $\text{PDIG}_1(\text{OH})_8$ aufgebaut auf den PDI-Kern : i: KOH , EtOH , 80°C , 82%; ii: o -xylole, 142°C , 87%; iii: BBr_3 , DCM , (-25°C) RT, 87%

Die Charakterisierung der in der Tabelle 3-1 vorgestellten hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen – Grundkörper der ersten und zweiten Generation gelingt problemlos mittels FD-, MALDI-TOF Massenspektrometrie und NMR –Spektroskopie und deutet eindeutig auf Endprodukte hin, die die erwünschte Anzahl von Hydroxyfunktionen aufweisen.

Wie aus den nachstehenden Abschnitten ersichtlich, werden diese OH-funktionalisierten Grundkörper mittels einfacher *Ether-* und *Estersynthesen* zu Polyphenylen-Dendrimern komplexerer Funktionalität verwertet.

3.3 Alkoxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere; Synthese und Selbstorganisation auf Oberflächen

3.3.1 Synthese von alkylierte Polyphenylen-Dendrimere nach U.-M. Wiesler

U.-M. Wiesler^[2], untersuchte die zwei- und dreidimensionale Ordnung von dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Form. Dabei konnte gezeigt werden, dass dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere eine von der Form abhängige Neigung zur zweidimensionalen Überstrukturbildung auf Graphit zeigen. Dies wurde auf die Formpersistenz der Polyphenylen-Dendrimere und die auftretenden Wechselwirkungen der peripheren Alkylketten zurückgeführt.

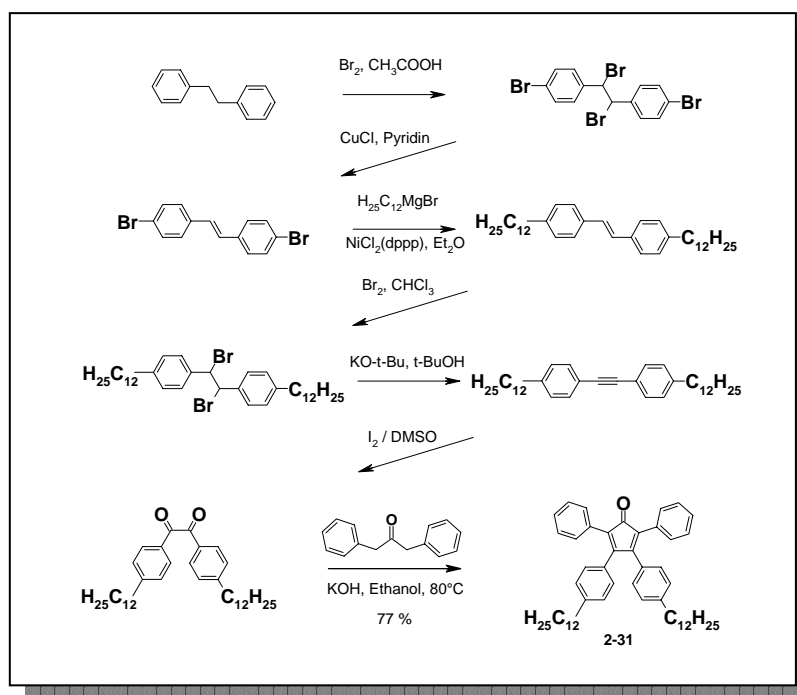


Abbildung 3-3: Synthese eines dodecylfunktionalisiertem Tetraphenylcyclopentadienons nach U.-M. Wiesler in sieben Stufen.

Für weiterführende Einsichten in die zweidimensionale Selbstorganisation der alkylierten Polyphenylen-Dendrimere war es wünschenswert, neben der Variation der Form auch eine Variation der Länge der Alkylsubstituenten einzuführen. Gemäß den vorangehend beschrittenen Synthesewegen müssten für jede Kettenlänge neue Tetraphenylcyclopentadienone synthetisiert werden, was wie am Beispiel der von U.-M. Wiesler hergestellten dodecylfunktionalisierten Cyclopentadienone (vgl. Abbildung 3-3) ersichtlich, synthetisch sehr aufwendig ist.

Zur Verminderung des synthetischen Aufwandes wurde eine neue Synthesemethode zur Herstellung von alkylierten Polyphenylen-Dendrimern entworfen. Dabei galt das Hauptaugenmerk einer

einfach zugänglichen Übergangsfunktion, die eine effiziente *a posteriori*-Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Generation erlaubt.

Vom Standpunkt der einfachen Zugänglichkeit der Übergangsfunktion kamen bromfunktionalisierte oder hydroxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimere in Frage. Somit boten sich als Optionen für den Funktionalisierungsschritt nach der abgeschlossenen Dendrimersynthese entweder die metallkatalysierte Kupplungsreaktionen im Fall der halogensubstituierten Dendrimere oder aber multiple *Ether* - oder *Ester* - Synthesen im Fall der hydroxyfunktionalisierten Nanopartikel an. Eine eingehende Beurteilung der zwei verschiedenen Klassen der eventuellen Funktionalisierungsschritte vom Standpunkt der Reinheit und Ausbeute der Reaktionsverläufe führte zur Favorisierung der hydroxyfunktionalisierten Spezies. Die *Michael*-Additionsreaktion^[3-6] oder die *Williamson*-Ethersynthese^[7-9] sind bekannte Wachstumsreaktionen, die in der iterativen Synthese von Dendrimern wegen ihren hohen Ausbeuten und so gut wie fehlender Nebenprodukte mit Erfolg angewendet werden.

Die Alternative einer mehrfachen *Williamson*-Ethersynthese an der Oberfläche von hydroxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimern, unter dem Einsatz von käuflichen Bromalkanen verschiedener Kettenlänge, bestach durch ihre Einfachheit. Dabei würde sich der Syntheseweg eines funktionalisierten Dendrimers zweiter Generation von neun Stufen auf fünf verkürzen.

3.3.2 *Alkoxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimere anhand der Williamson-Ethersynthese am hydroxysubstituierten Polyphenylen-Grundkörper*

Die polymeranaloge Ethersynthese auf der hydroxydekorierten Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimern der zweiten Generation erfolgte nach dem klassischen synthetischen Protokoll der *Williamson*-Synthese in DMF (AAV3) unter der Verwendung von drei verschiedenen Alkylbromiden, nämlich $n\text{Br-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{Br-C}_8\text{H}_{17}$ und $n\text{Br-C}_{12}\text{H}_{25}$ (vgl. Abbildung 3-4). Im Hinblick auf die höhere Acidität der phenolischen OH-Gruppen wurde als Base Kaliumcarbonat eingesetzt. Um einen vollständigen Umsatz der 16 Hydroxyfunktionen zu gewährleisten, wurde ein Überschuss von 5 eq. Alkylhalogenid per OH-Gruppe verwendet. Massenspektrometrisch wurde die vollständige Umsetzung der peripheren Hydroxyfunktionen nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden ermittelt. Direktes Ausfällen des Reaktionsgemisches in Ethanol und eingehendes Waschen der Niederschläge mit demselben Lösungsmittel ergab die erwünschten alkoxyfunktionalisierten Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$, $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ als farblose Pulver in sehr guter Ausbeute (95-97 %).

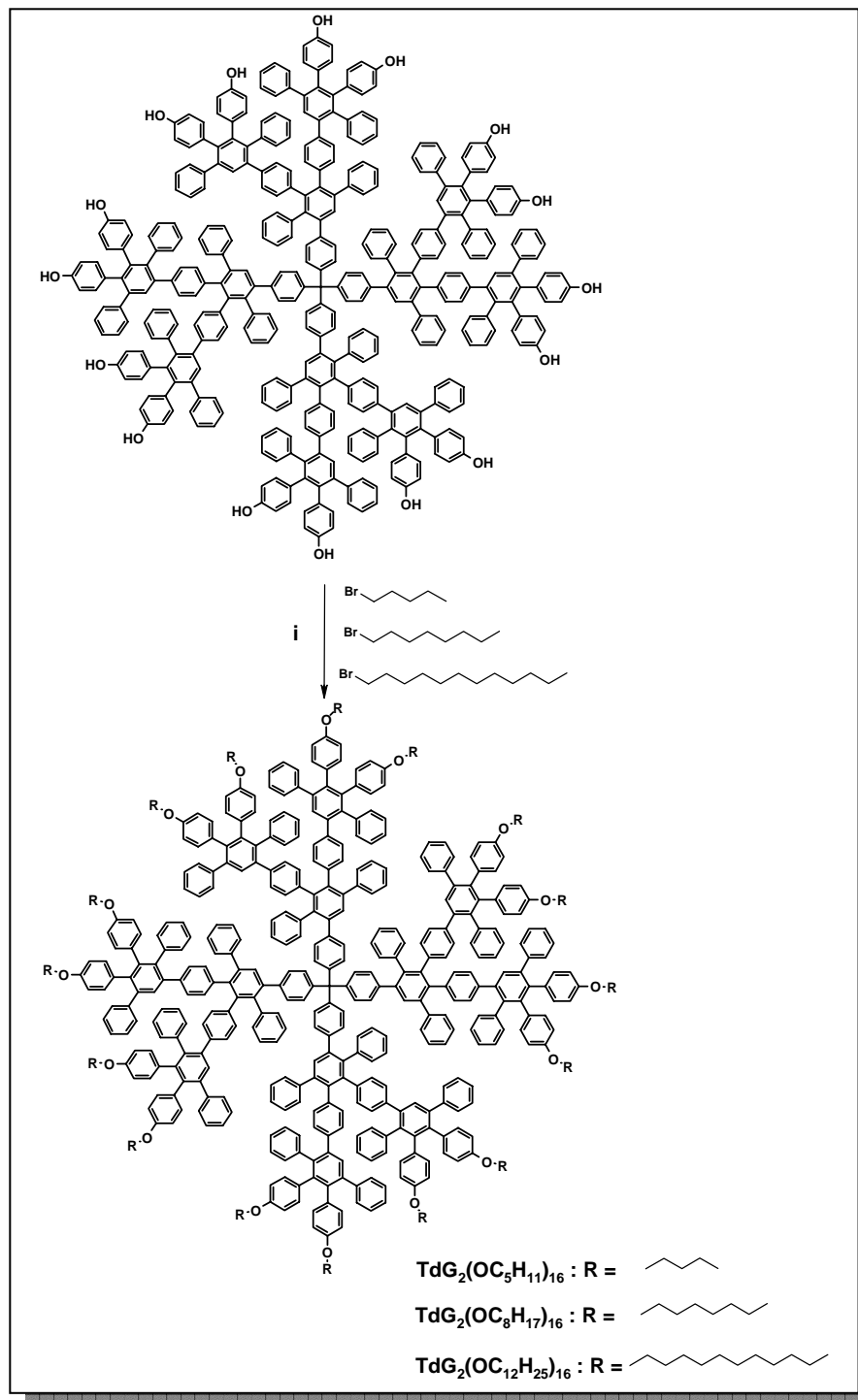


Abbildung 3-4: Synthese der alkoxy-substituierten Polyphenylen-Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$ (94 %), $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ (87%) und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ (88%); i: DMF, K_2CO_3 , KI RT;

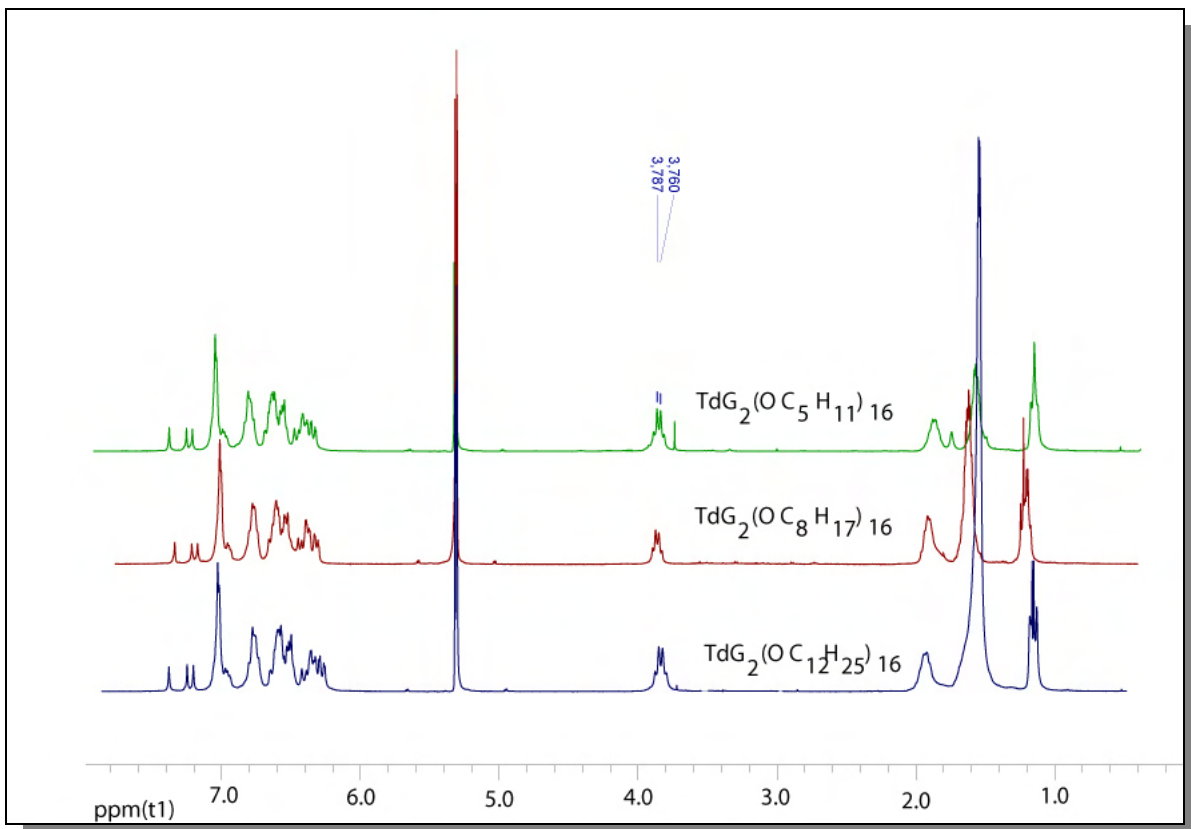


Abbildung 3-5: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Polyphenylen-Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$, $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ aufgenommen in CD_2Cl_2 , 303 K; 250 MHz

Abbildung 3-5 zeigt die NMR-Spektren der drei alkoxyfunktionalisierten Dendrimere nach der Ethersynthese. Es können wie erwartet drei Bereiche unterschieden werden. Bei geringer Feldstärken, zwischen $\delta = 6,0$ und $7,5$ ppm erstreckt sich das Muster der Resonanzen der aromatischen Protonen, das eine charakteristische Form für die tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere zweiter Generation aufweist. Wenn man die aromatischen Bereiche der NMR-Spektren der unsubstituierten und alkoxy-substituierten Polyphenylen-Dendrimere hinzuzieht, beobachtet man eine große Ähnlichkeit: Bei Verschiebungen größer als $\delta = 7,2$ ppm befinden sich die Singulets, die dem Protonen der zentralen Benzolringe der Pentaphenylbenzole entsprechen. Wie im Falle der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere widerspiegeln sie den schalenförmigen Aufbau des Polyphenylen-Grundkörpers. Die restlichen aromatischen Peaks kann man auf Grund der Überlappungen nicht zuverlässig zuordnen.

Im zweiten Bereich des Spektrums, bei $\delta = 3,7$ ppm, treten wie erwartet die der Etherbindung vicinalen Protonen in Resonanz. Der letzte Bereich befindet sich zwischen $\delta = 0,9$ und $2,0$ ppm des Spektrums und ist von den Signalen der aliphatischen Methylprotonen dominiert: Bei $\delta = 1,6$ ppm erscheinen die Protonen der zu der Etherbrücke β positionierten Methylgruppe. Bei etwas größeren Feldstärke $\delta = 1,3$ ppm erscheint das Signal der restlichen CH_2 Protonen der Alkylketten. Am wenigsten entschirmt, bei δ

= 0,9 ppm, treten die Protonen der terminalen CH₃-Gruppen in Resonanz. Der Umsatz aller peripheren Hydroxygruppen wird sowohl durch den Vergleich der Intensitäten der NMR-Signale als auch durch die aufgenommenen MALDI-TOF-Massenspektren bestätigt.

Zusammenfassend ist festzuhalten dass die Williamson – Ethersynthese erfolgreich die Herstellung von alkylsubstituierten Dendrimere verkürzt und dadurch eine einfache Variation der Längen der Alkylsubstituenten erlaubt. Wenn bei dem früher eingeschlagenen Syntheseweg über funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine neun Stufen für die finalen Nanopartikel nötig sind, gelingt hier die Synthese in lediglich fünf Schritten. Bemerkenswert ist auch die einfache Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsgemischen, da eine säulenchromatographische Trennung nur auf den Stufen des Cyclopentadienonbausteines **2-18** und des methoxyfunktionalisiertem Dendrimers **TdG₂(OMe)₁₆** nötig ist.

3.3.3 Thermische Stabilität der alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere

Das thermische Verhalten der alkoxyfunktionalisierten Dendrimere wurde mittels Thermogravimetrie (TGA) und Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) untersucht. Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um ein Verfahren der Thermoanalyse, bei dem die Massenveränderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms gemessen werden kann^[10]. Bei den Messungen werden Proben genauer Massen mit einer bestimmten Aufheizrate auf eine Temperatur von $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Inertgas-Atmosphäre aufgeheizt. Das aufgezeichnete Thermogramm zeigt die augenblickliche Masse in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich bietet die Aufzeichnung der ersten zeitlichen Ableitung des Messsignals (*differenzierte thermogravimetrische Kurve* oder *DTG-Kurve*), wertvolle Hilfen im Hinblick auf kleine oder schwer erkennbare „Stufen“ der TG-Kurve, die als „Peaks“ in der DTG-Kurve erscheinen und damit Anfangs- (T_e) und Endtemperatur (T_f) der jeweiligen Stufe hervorheben. Zusätzlich gibt das DTG-

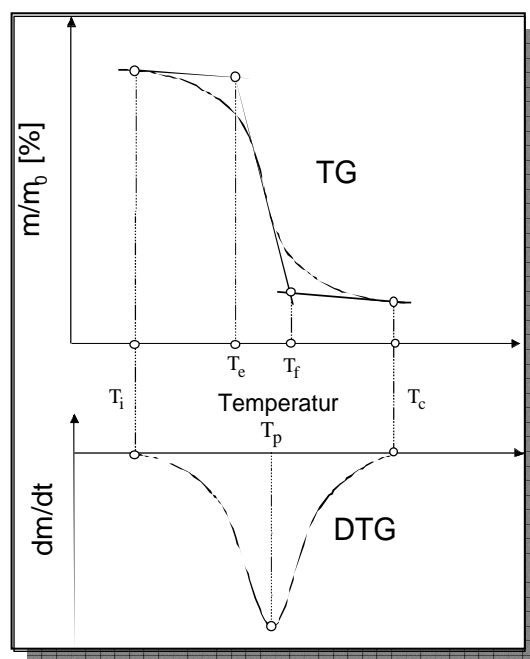


Abbildung 3-6: Die Thermogravimetrische Kurve (TG), ihre erste zeitliche Ableitung (DTG) und die Ermittlung der charakteristischen Temperaturen T_e , T_f , T_c und T_p .

Diagramm Informationen über die Temperatur des maximalen Umsatzes der Thermolyse (T_p). In Abbildung 3-6 wird schematisch eine thermogravimetrische Kurve (TG) und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG) wiedergegeben. Hierbei wird auch die Ermittlung der charakteristischen Temperaturen aus den beiden Kurven ersichtlich.

Unterschiedlich zur Thermogravimetrie wird im Falle der DSC, auch als *Leistungs-Differenz-Kalorimetrie* bezeichnet, der differentielle Wärmefluss als Funktion der Zeit beobachtet^[11]. Dieser kann aus der Differenzleistung der Widerstandsheizungen (Probenheizung und Referenzheizung) ermittelt werden. Das Thermogramm gibt Auskunft über die Änderung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen, die wie im Fall von Polymeren durch Phasenübergänge zustande kommen. Durch Integration erhält man den Phasenübergängen zugehörige Enthalpieänderungen.

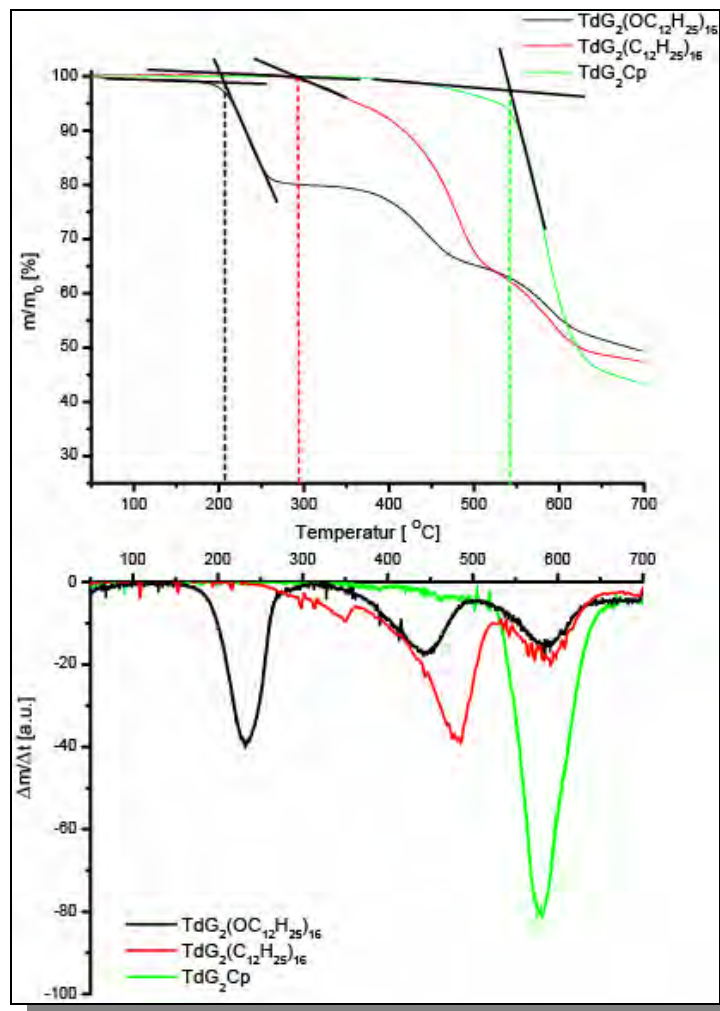


Abbildung 3-7: TG und DTG-Kurven (unten) aufgenommen für $TdG_2(OC_{12}H_{25})_{16}$, $TdG_2(C_{12}H_{25})_{16}$, und TdG_2Cp . Die Daten der Auswertung sind in der Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Abbildung 3-7 zeigt die TG-Kurven drei unterschiedlicher Polyphenylen-Dendrimere zweiter Generation. Beispielhaft für die alkoxyfunktionalisierten Dendrimere wurde das Thermogramm von $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ aufgenommen. Für eine bessere Beurteilung der Abbauprozesse wurden simultan auch die TG – Kurven des alkylfunktionalisierten Dendrimers von *Wiesler* $\text{TdG}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$, sowie die reinen Polyphenylen-Dendrimers zweiter Generation TdG_2Cp aufgetragen. Dieselbe Abbildung zeigt auch die erste Ableitung nach der Zeit (t) der drei Thermogramme. Dies verhilft sowohl zu einer besseren Bestimmung der unterschiedlichen Stufen als auch zur Erörterung der entscheidenden Zersetzungstemperaturen und der jeweiligen relativen Zersetzungsgeschwindigkeit.

Betrachtet man nun die Kurven aufgezeichnet für $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$, so ist es ersichtlich, dass diese Verbindung ab etwa 210 °C einen dreistufigen thermischen Abbauprozess eingeht. In der ersten Stufe erfolgt bis ≈ 258 °C ein Massenverlust von etwa 18 %. Die nächste Stufe des thermischen Abbaus setzt bei 390 °C ein und führt bis zum Erreichen der Endtemperatur des Thermolyseschrittes (471 °C) zu einem weiteren Massenverlust von etwa 17 %. Das Thermogramm endet mit einem vermindert steil ablaufendem Abbau, der sich im Temperaturintervall von 549 °C bis etwa 611 °C erstreckt und einen Massenverlust von 12 % bewirkt. Vergleicht man nun die prozentuelle Zusammensetzung der Massenanteile der zwei Komponenten in $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ (37,6% die über Etherbrücken gebundenen Alkylketten und 62,3 % das aromatische Gerüst) mit den experimentellen Werten, ist es ersichtlich, dass die ersten zwei Zersetzungsstufen mit einem gemeinsamen Massenverlust von 35 %, dem aliphatischen Anteil des Dendrimers sehr nahe kommen.

Die Zuordnung der verschiedenen Abbaustufen gelingt besser anhand des Vergleiches der drei aufgenommenen DTG – Kurven: Sowohl die Anfangs – und Endtemperaturen als auch die höchste relative Zersetzungsgeschwindigkeit der letzten Stufen stimmen überein und lassen den Schluss zu, dass diese Stufe auf den partiellen Abbau des aromatischen Gerüsts zurückgeführt werden kann. Im Falle von TdG_2Cp ist es die einzig auftretende Abbaustufe.

Im Thermogramm von $\text{TdG}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ entdeckt man eine zusätzliche Stufe (im Vergleich mit TdG_2Cp), die sich über das relativ breite Temperaturintervall von 290 bis 505 °C erstreckt. Diese Stufe kann eindeutig dem Abbau der Alkylketten zugeordnet werden. Die DTG-Kurve von $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ weist auch eine Abbaustufe in diesem Bereich auf, jedoch mit einem Massenverlust, der viel kleiner als der Massenanteil der Alkylketten ist. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die erste und zweite Stufe zusammen den Alkoxyketten zugeordnet werden muss. Der beobachtete Prozess kann auf die thermisch anfälligeren Etherbrücken zurückgeführt werden die durch ihre Spaltung zu der Entstehung der ersten Abbaustufe herbeiführen. Die Temperaturspanne dieser Stufe stimmt mit der für die Spaltung

von Alkoxyketten gefundenen Literaturwerten überein^[12]. Einen genauen Hinweis auf die Natur des zweistufigen Zersetzungsschrittes konnte nicht erhalten werden.

Dendrimer	Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3			Rückstand bei 700 °C [%]
	T _e [°C]	T _p [°C]	Δm [%]	T _e [°C]	T _p [°C]	Δm [%]	T _e [°C]	T _p [°C]	Δm [%]	
TdG ₂ (OC ₁₂ H ₂₅) ₁₆	210	232	19,5	390	444	14,5	553	587	12,4	49,2
TdG ₂ (C ₁₂ H ₂₅) ₁₆	-	-	-	293	481	36	546	588	13,1	47,3
TdG ₂ Cp	-	-	-	-	-	-	543	582	51	43,2

Tabelle 3-2: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Daten für TdG₂(OC₁₂H₂₅)₁₆, TdG₂(C₁₂H₂₅)₁₆, und TdG₂Cp.

DSC-Experimente sind durchgeführt worden, um das thermische Verhalten und die möglichen Phasenübergänge der alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere zu untersuchen. Es ist bekannt, dass Dendrimere und hyperverzweigte Polymere stark abweichende thermische Eigenschaften von denen der linearen Polymere identischer chemischer Konstitution aufweisen^[13]. Die Glasübergangstemperatur (T_g) eines Polymers wird üblicher Weise mit der kooperativen thermischen Entspannung durch große Segmentalbewegungen in Verbindung gebracht. Der Einfluss der Endgruppen auf das Phänomen ist hierbei minimal^[14]. Da bei Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren keine weitgehende Ineinanderverwicklung der intermolekularen Segmente erwartet wird, muss ihr Glasübergang auf eine thermische Relaxation beruhen, die von der der linearen Polymere unterschiedlich ist. Insbesondere der Einfluss der Endgruppen nimmt hierbei dramatisch zu, indem eine höhere Polarität eine höhere Glasübergangstemperatur bewirkt. Bei Dendrimern kommt noch ein wichtiger Aspekt hinzu: Größere Moleküle (höhere Generationszahl) weisen Glasübergänge bei höheren Temperaturen auf^[15]. Es wird daher angenommen, dass das Hauptphänomen des Glasüberganges bei Dendrimern auf eine *Translationsbewegung* des gesamten Moleküls anstatt auf eine segmentale Kettenbewegung beruht^[16].

Aus diesem Blickpunkt heraus ist es interessant, den Einfluss der Alkoxyketten unterschiedlicher Länge auf die Glasübergangstemperatur der Polyphenylen-Dendrimere zu erörtern. Umso mehr, da bei den unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern keine Glasübergänge bemerkt werden konnten^[17] und es erwartet wird, dass die Alkoxyketten durch Flexibilität und höhere konformationelle Freiheit zu tieferen T_g-Werten führen würden.

Leider konnten auch im Fall der alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere keine Glasübergänge unterhalb der Zersetzungstemperatur beobachtet werden. Es ist bemerkt, dass die Zersetzungstemperatur in diesem Fall um mehr als 300 °C niedriger liegt als im Fall der

unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere. In Anbetracht dieser experimentellen Ergebnisse können keine eindeutigen Aussagen getroffen werden. Eine Erklärung für das Fehlen eines bemerkbaren Glasübergangs könnte die relativ niedrige Zersetzungstemperatur ($T_e = 210 \text{ °C}$) sein, die verhindert, dass das System T_g erreicht, dessen Wert, obwohl durch die Gegenwart der Alkoxyketten gesenkt, doch über dem von T_e liegen könnte.

3.3.4 Rasterkraftfeldmikroskopische Untersuchungen zur Selbstorganisation der alkoxy-substituierten Polyphenylen-Dendrimere auf Oberflächen

3.3.4.1 Die Rasterkraftfeldmikroskopie - Grundlagen

Das Rasterkraftmikroskop (AFM, *atomic force microscope*) wurde 1986 von *Binnig*^[18] vorgestellt. Es ermöglicht eine topografische Abbildung nicht leitender Oberflächen mit einer Ortsauflösung^[19] von wenigen Nanometern.. Das physikalische Prinzip des AFM beruht auf der Auswertung der lokalen Kraftwechselwirkung zwischen Oberflächenkräften der Probe und einer atomar feinen Messspitze. Hierzu wird die Messsonde, in der Regel bestehend aus einer an einem Hebelarm befestigten Messspitze und einem Trägerkörper, zeilenweise über die Probenoberfläche gerastert (Abbildung 3-8). Dabei wird die Spitze aufgrund des Oberflächenprofils ausgelenkt. Als Nachweis der Auslenkung $\Delta \vec{h}$ nutzt man in kommerziellen Geräten den Reflexionswinkel α eines auf dem Hebelarm gerichteten Laserstrahls. Dadurch kann in jedem Punkt entlang des Rasterpfades die lokale, auf die Messspitze wirkende Kraft \vec{F} aufgenommen werden.

$$\vec{F} = c \times \Delta \vec{h}$$

Die Größe c entspricht dabei der Federrate des Hebelarms. Diese lässt sich aus der Geometrie (b Breite; d Dicke; l Länge) und dem Material. (E Elastizitätsmodul) des Hebelarms berechnen^[20] und ist für einen Rechteckquerschnitt:

$$c = \frac{E \times b \times d^3}{4 \times l^3}$$

Durch den Einsatz unterschiedlicher Messsonden und Rasterhöhen können verschiedene atomare Kräfte untersucht werden. Prinzipiell ist es möglich, jede beliebige Kraft zu messen. Bislang werden hauptsächlich die atomaren, die elektrischen^[21] und die magnetischen Kräfte^[22, 23] für Untersuchungen genutzt.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei verschiedene Operationsmöglichkeiten eines Rasterkraftmikroskops: dem bisher beschriebenen *Kontaktmodus* („*Contact Mode*“) und dem von *Howland* eingeführten *Nicht-Kontaktmodus* („*Non Contact Mode*“).

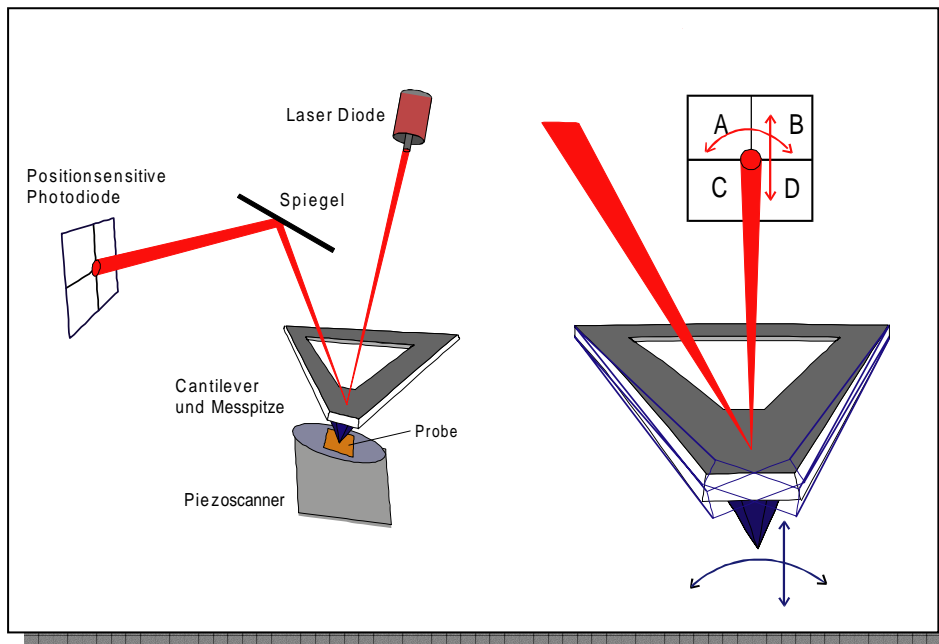


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau des Kontakt-AFM (rechts); Cantilever und Fotodiode (links)

Bei Messungen im Nicht-Kontaktmodus nutzt man die Eigenschaft, dass die Messsonde, bestehend aus dem an einem Trägerkörper befestigten Hebelarm mit einer an seinem Ende befindlichen Messspitze ein schwingungsfähiges System mit hoher mechanischer Güte darstellt ^[24]. Dabei wird die Messsonde über ein Piezostellglied zum Schwingen angeregt und der Abstand zwischen Messsonde und Probenoberfläche bei 2 bis 20 nm konstant gehalten. Im Verlauf der Rasterung taucht die Messspitze immer wieder kurz in den Nahfeldbereich ein, wo die auftretenden *van-der-Waals*-Kräfte das Schwingungsverhalten der Messsonde verändern. Hierbei ändern sich folgende Parameter: die Resonanzfrequenz, die Amplitude und die Phase der Schwingung. Jede dieser Größen kann zur Regelung verwendet werden. Üblicherweise wird als Regelsignal das Phasensignal ausgewertet, da hier sowohl der größte Anstieg der Messwerte als auch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kraft und der Messgröße besteht. Dieses Signal ist dabei proportional dem Gradienten der auf die Messspitze wirkenden *van-der-Waals*-Kräfte ^[21] und ist somit ein Maß für den Abstand der Spitze von der Oberfläche.

Der Vorteil der Nicht-Kontakt-Messungen liegt in der Möglichkeit, die Oberflächenstruktur von weichen Proben zerstörungsfrei zu untersuchen.

3.3.4.2 AFM-Untersuchungen an Dendrimern

Aufgrund ihrer regelmäßigen Dimensionen im Nanometerbereich sind Dendrimere ideale Kandidaten für rasterkraftfeldmikroskopische Untersuchungen. Es ist daher selbstverständlich, dass in der Literatur

sich viele Arbeiten den AFM-Untersuchungen von Dendrimern gewidmet haben. Hierbei wieder finden wir sowohl eine Vielzahl unterschiedlichster Dendrimerarten als auch verschiedenen Oberflächen wie z. B. Glimmer^[25-27], Graphit^[26-28] oder Glas^[26], auf denen die Untersuchungen durchgeführt wurden. Im Augenmerk dieser Untersuchungen standen sowohl die Eigenschaften einzelner Dendrimermoleküle, aufgetragen aus verdünnten Lösungen, als auch die Struktur der ausgebildeten Aggregate.

Ein Beispiel solcher Untersuchungen sind die Arbeiten von *Sheiko et al.* in welchen aus dem Histogramm der Höhenverteilung von Carbosiloxan-Dendrimern auf Glas^[26] die Höhe von einzelnen Dendrimern bestimmt werden. Weiterhin wurden durch die Arbeiten von *Crooks et al.* Monolagen bestehend aus PAMAM – Dendrimern mit peripheren Aminogruppen auf Goldoberflächen untersucht ^[29]. Hierbei wurde eine Abflachung der PAMAM-Dendrimere bemerkt, was zum Verlust der nachgesagten sphärischen Form führte.

Die Formstabilität der Polyphenylen-Dendrimere eröffnet die Möglichkeit zur Ausbildung von drei- und zweidimensionalen Strukturen, in welchen die einzelnen Moleküle durch ihre Größe und Form die nanoskopischen Eigenschaften der Überstruktur beeinflussen. Daher ist die gezielte Ausnützung der Wechselwirkungen verschiedener peripherer Funktionen in der Erzeugung geordneter Überstrukturen ein interessanter Aspekt der Dendrimerforschung.

3.3.4.3 AFM-Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimern

Frühere AFM-Untersuchungen von Polyphenylen-Dendrimern lieferten den Beweis sowohl für ihre Struktursteife als auch für ihre ausgeprägte Tendenz zur zweidimensionalen Strukturbildung. So konnte *Wiesler et al.* ^[30] erstmals mittels AFM die Größe eines einzelnen carboxylfunktionalisiertem Polyphenylen-Dendrimers vierter Generation auf Glimmer nachweisen. In Rahmen derselben Arbeit gelang es mittels PFM-AFM, einzelne Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Funktionalität in den gebildeten Aggregaten zu identifizieren.

D. Grebel-Koehler ^[31, 32] konnte anschaulich die Neigung zur Nanofaserbildung unsubstituierter

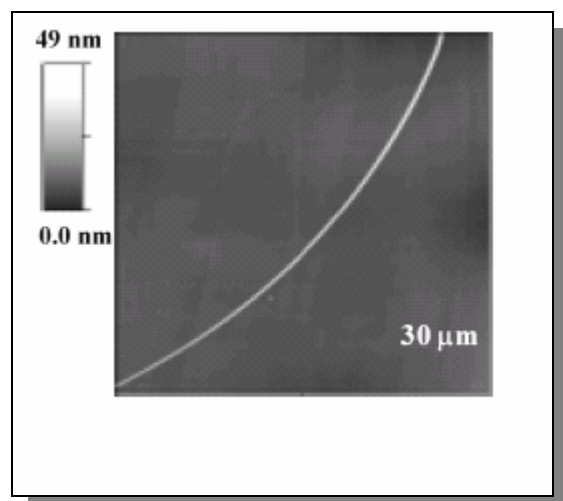


Abbildung 3-26: AFM-Aufnahmen der Nanofasern von einem Polyphenylen-Dendrimer zweiter Generation aufgebaut auf dem Azobenzol-Kern ^[32]

Polyphenylen-Dendrimere, aufgebaut auf dem PDI- und dem Azobenzolkern, nachweisen. Als treibende Kraft bei der Entstehung von Polyphenylen-Dendrimer-Nanofasern wurden die π - π^* - Wechselwirkungen zwischen Phenylringen der Dendrimeräste identifiziert.

Abgesehen von den unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern konnten *Wiesler* und *Loi*^[33] die Anordnung von alkylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere auf *HOPG* (highly oriented pyrolytic graphite) nachweisen. Hierbei wurden unterschiedliche Strukturelemente der beschichteten Oberflächen bemerkt. Alkylfunktionalisierte Dendrimere basierend auf dem Tetraederkern zeigten eine konzentrationsabhängige Ausbildung von drei verschiedenen Strukturelementen. Bei geringer Konzentration (10^{-7} M) der Dendrimere in der zur Schleuderbeschichtung verwendeten Lösungen konnten stäbchenförmige Bereiche mit einer parallelen Ausrichtung visualisiert werden. Das Erhöhen der Dendrimerkonzentration (10^{-5} M) in der Lösung führte zu strukturierten Bereichen mit zickzackförmiger Anordnung der alkylsubstituierten Dendrimere. Höher konzentrierte Lösungen führten letztendlich zu Bereichen, ohne geordnete Struktur. Bemerkenswert ist dabei der Einfluss des Graphitgitters: Die beobachteten Stäbchenstrukturen befinden sich in Bereichen, die um 60° bzw. 120° gegeneinander verdreht sind.

Bei der Selbstorganisation alkylsubstituierter Dendrimere auf HOPG scheint es, dass ein bestimmtes Verhältnis der Phenylringe des Gerüsts zu dem Anteil der aliphatischen Ketten für die Überstrukturbildung ausschlaggebend ist. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden AFM-Messungen an Polyphenylen-Dendrimern substituiert mit Alkoxyketten unterschiedlicher Länge durchgeführt. Des weiteren sollen nun die Ergebnisse dieser Untersuchungen anhand der drei synthetisierten alkoxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere, und zwar $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$, $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ vorgestellt werden.

3.3.4.4 AFM-Untersuchungen an Polyphenylen - Dendrimern mit Alkoxysubstituenten variabler Länge

Alkylgruppen sind funktionelle Gruppen, die eine ausgeprägte Bindung zu Graphitoberflächen aufweisen. Die Adsorptionsenergie E_a auf Graphit beträgt ≈ 7 kJ/Mol pro Methylen-Einheit. Ketten unterschiedlicher Länge weisen der Länge entsprechend unterschiedliche Adsorptionsenergien auf. So kann die Adsorptionsenergie bei einer Kette bestehend aus 12 Kohlenstoffatomen einen Wert von etwa

80 kJ/Mol aufweisen. Um den Einfluss der Alkylketten unterschiedlicher Länge auf die Selbstorganisation der Polyphenylen-Dendrimere zu erörtern, wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. Simona Loi* aus dem Arbeitskreis *Prof. Butt* Lösungen von $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$, $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ nach Schleuderbeschichtung von HOPG-Oberflächen mittels NC-AFM Messungen untersucht.

Zur Herstellung der Dendrimerschichten wurden Tropfen der DendrimereLösung mittels Schleuderbeschichtung auf einer frisch geschnittenen HOPG-Oberfläche verteilt. In allen drei Fällen wurde die Konzentration der DendrimereLösungen in DCM zwischen 10^{-7} M und 10^{-5} M verändert. Die erhaltenen Oberflächen wurden in allen Fällen vor den Messungen 12 Stunden lang in einer Vakuumkammer gelagert.

Die so präparierten Oberflächen werden mit Hilfe eines kommerziellen AFM-Gerätes mit Siliziumspitze im NC-Modus, bei dem die Spitze die Probenoberfläche nicht berührt, aufgenommen (Federkonstante 42 N/m und Resonanzfrequenz 330 kHz).

$\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$

Schichten erhalten nach der Schleuderbeschichtung mit einer 10^{-7} M Lösung zeigten wie erwartet die Entstehung von streifenförmig strukturierten Bereichen des Typs **A** (Abbildung 3-9). Diese lamellaren Nanofasern bestanden aus zueinander in einem Winkel von 0° (parallel), 60° oder 120° angeordneten Streifen mit einem Zwischenabstand von 5.7 ± 0.4 nm. Dies widerspiegelt wiederum das präferenzielle Ausrichten der Dendrimermoleküle an den Kohlenstoffatomen des Graphitgitters.

Lösungen der Konzentration 10^{-5} M führten zu granularen Strukturen (in Abbildung 3-10),

die aufgrund ihrer Größe sowohl Monomeren als auch Aggregaten zugeordnet werden können. Es konnten diskrete Objekte mit Höhen zwischen 3,5 nm und 6 nm gemessen werden. Diese Werte zeigen,

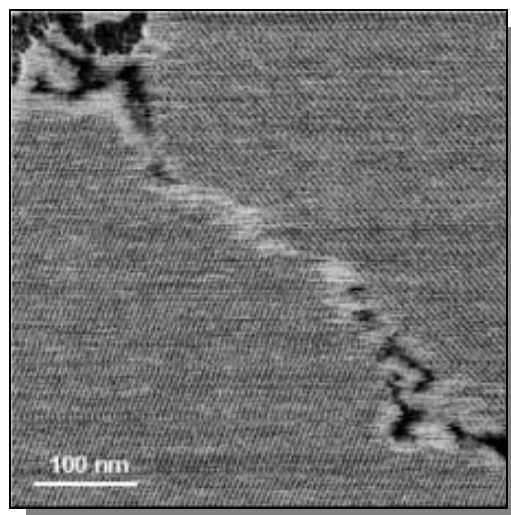


Abbildung 3-9: AFM-Bild (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Dichlormethan-Lösung

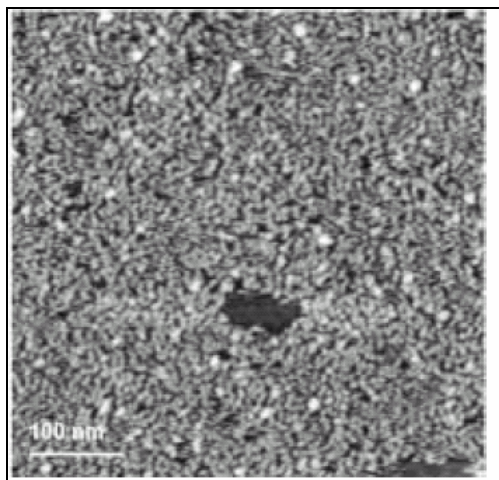


Abbildung 3-10 AFM-Aufnahme (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers **TdG₂(OC₁₂H₂₅)₁₆**, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer 2 µg/mL Dichlormethan-Lösung.

dass es neben Aggregate gebildet aus überlagerten Dendrimern (6 nm) auch einzelne Dendrimere (3,5) bemerkt werden.

Die Bereiche der granularen Strukturen weisen die höchste Oberflächen-Dichte der Partikel auf. Dank des hohen Alkylanteils und der größeren Konzentration adsorbiert in einer kurzen Zeit eine große Anzahl von Molekülen auf der Oberfläche. Wegen der hohen Dichte hat das System nicht die Möglichkeit, eine schnelle Reorganisation einzugehen (diesbezüglich siehe auch die Diskussion zur zeitabhängige Dynamik dieser Oberflächen), die allen Dendrimer-Molekülen einen maximalen Zugang

zur Graphitoberfläche gewährleistet. Dadurch kommt es zu Dendrimern, die wahrscheinlich nur minimal mit der HOPG-Oberfläche wechselwirken und sich teils mit adsorbierten Molekülen überlagern. Scheinbar ist in diesem Fall die Möglichkeit der Adsorption der maximalen Anzahl von Alkylketten/Dendrimer im Allgemeinen behindert, da hier die gemessene Höhen für die einzelnen Dendrimere den erwarteten Werten für den Durchmesser von Polyphenylen-Dendrimern zweiter Generation (3,7 nm) verhältnismäßig nahe kommen. Im Gegensatz zu diesen werden bei den weiterhin diskutierten lamellaren Strukturen nur Höhen bis zu maximal 1,8 nm bemerkt. Dies wurde früher von *Loi et al.* durch die „Abflachung“^[33] der einzelnen Dendrimer-Moleküle in Folge der Adsorption eines großen Alkylanteils rationalisiert.

TdG₂(OC₈H₁₇)₁₆

Die Anwendung einer 10⁻⁷ M Lösung resultierte in nanofaser-strukturierten Regionen, wie in Abbildung 3-11 links dargestellt wird. Die laterale Distanz zwischen den Fasern betrug 5.6±0.3 nm. Diese strukturierten Bereiche zeigten eine bestimmte zeitabhängige Dynamik indem sie zwischen zwei aufeinander folgenden Scans ihre Position oder Dimension änderten. Dieses Phänomen wird nachfolgend noch einmal aufgegriffen und ausführlich behandelt.

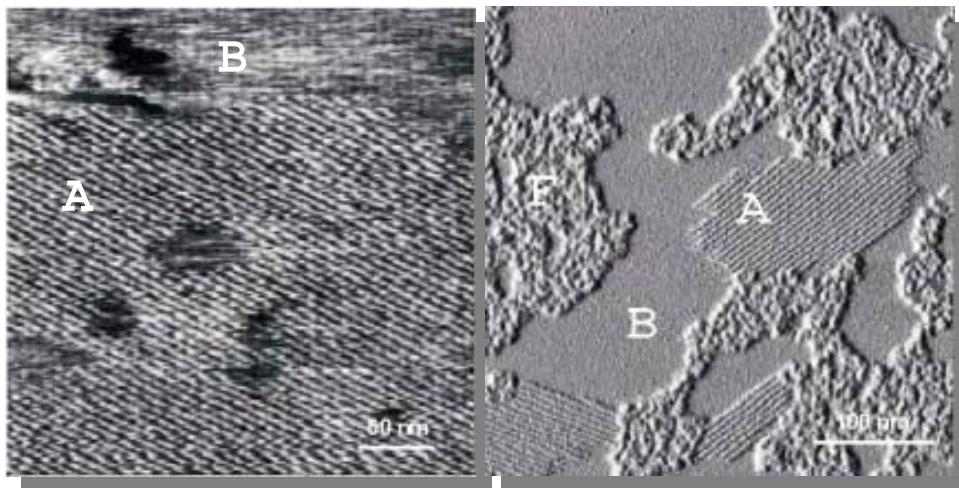


Abbildung 3-11: AFM-Aufnahme (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers $TdG_2(OC_8H_{17})_{16}$, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer $2 \mu\text{g/mL}$ (links) und $20 \mu\text{g/mL}$ (rechts) Dichlormethan-Lösung. Die Buchstaben A, B und F bezeichnen die strukturierte (A) die diffusen (B) und die körnigen (F) Bereiche

Der Einsatz der Lösungen höherer Konzentration (10^{-5} M) führte zu unterschiedlichen Packungsstrukturen, die auf der Oberfläche koexistierten. Der bedeutendste Teil der Oberfläche war mit einer granularen Struktur des Typs F (Abbildung 3-11 rechts) bedeckt. Jedoch konnten Bereiche mit ausgebildeten Fasern (Typ A) zwischen den körnigen Regionen identifiziert werden. Die laterale Periodizität der Fasern betrug $5.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, und wieder reflektierte sich in der Orientierung der Faser die Symmetrie des Kohlenstoffgitters im HOPG. Die Breite der Nanofaser-Regionen betrug zwischen 50 und 200 nm, während ihre Länge zwischen 100 und 300 nm lag. Der Rest der untersuchten Oberfläche war von einer diffusen unstrukturierten Schicht des Typs B bedeckt.

In diesem Fall der konzentrierten Lösungen (10^{-5} M) von $TdG_2(OC_8H_{17})_{16}$ erwiesen sich die ausgebildeten Strukturen als stabil und zeigten keine zeitabhängige Dynamik durch die Reorganisation der anfangs ausgebildeten Strukturen.

$TdG_2(OC_5H_{11})_{16}$

Im Fall der Dendrimere mit der kürzesten Alkoxyketten konnte unter der Verwendung der niedrig konzentrierten Lösung nur die Entstehung von unstrukturierten diffusen Bereichen des Typs B beobachtet werden. Die topografischen Bilder, erzeugt unter der Verwendung der Lösungen der Konzentration 10^{-5} M waren denen erhalten im Falle von $TdG_2(OC_8H_{17})_{16}$ erhaltenen sehr ähnlich. Die seitliche Periodizität der Fasern betrug in diesem Fall $5.4 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Dendrimer	Konzentration [$\mu\text{g/mL}$]	Periodizität [nm,]
$\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$	2	5.7 ± 0.4
$\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$	20	5.2 ± 0.1
$\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$	2	5.6 ± 0.3
$\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$	20	5.4 ± 0.02

Tabelle 3-3: Seitliche Periodizität der Nanofasern erhalten anhand den AFM – Untersuchungen an $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$, $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ bei unterschiedlicher Konzentration der Lösungen,

In Tabelle 3-3 sind die erhaltenen Werte für die laterale Periodizität der Nanofasern unter der Bedingungen unterschiedlicher Konzentrationen zusammengefasst. Die Länge der peripheren Alkoxyketten scheint, im untersuchten Längenintervall von pentyloxy- bis dodecyloxy-, nicht die laterale Abstände zwischen den Nanofasern zu beeinflussen. Nimmt man gänzlich gestreckte Seitenketten an, müsste die Differenz der Durchmesser zwischen $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$ etwa bei 1,6 nm, liegen. Im Gegensatz dazu waren die erhaltenen experimentellen Werte innerhalb des experimentellen Fehlers gleich.

Bemerkenswert ist jedoch die Interdependenz zwischen der Länge der Alkoxyketten und der Konzentration der eingesetzten Lösung, ab welcher die Bildung der strukturierter Bereiche des Typs **A** bemerkbar wird: Während bei dem Dendrimer mit der längsten Alkoxykette die Nanofasern nur im Fall der 10^{-7} M-konzentrierten Lösung bemerkt wurden, ist der Tatbestand bei $\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$ (kürzeste Alkoxykette) genau entgegengesetzt. In dem letzteren Fall konnte die Faserbildung nur bei Anwendung der 10^{-5} M-Lösung beobachtet werden. Das Dendrimer mit der mittleren Kettenlänge bildet anders als die beschriebenen in beiden Fällen die strukturierten Bereiche.

Konzentration [mol/L]	$\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$	$\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$	$\text{TdG}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{16}$
10^{-5}			
10^{-7}			

Tabelle 3-4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Bildung von Nanofasern von Konzentration und Kettenlänge. Graue Felder zeigen die Bereiche, wo die Nanofaserbildung (Typ A) beobachtet werden konnte.

3.3.4.5 Zeitliche Dynamik der geordneten Strukturen

Die zeitliche Evolution der verschiedenen Strukturen wurde anhand periodischer Messungen derselben Oberfläche verfolgt. Es konnte bemerkt werden, dass die Schichten sich mit voranschreitender Zeit in Richtung auf geordnetere Strukturen entwickelten. Es wird hierbei vorausgesetzt, dass das Bestreben des Systems, eine maximale Adsorption der Alkylketten zu erreichen, die motorische Kraft dieser Reorganisation ist.

Ein Beispiel einer solchen Entwicklung wird für $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ (10^{-5} M) in der topografischen Bilderserie in Abbildung 3-12 dargestellt. In diesem Fall zeigten Lösungen von $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$, gleich nach der Schleuderbeschichtung eine unstrukturierte Schicht über den gesamten beobachteten Bereich. Nach ein bis drei Stunden erschienen die ersten körnigen Elemente, und im Regelfall nach zwölf Stunden wurden die Grenzen zwischen den diffusen und körnigen Bereichen deutlich erkennbar. Das Fortschreiten der Neuordnung wurde von der Luftfeuchtigkeit nicht beeinflusst. Dieselben Resultate ergaben beschichtete HOPG-Plättchen unabhängig davon, ob sie an der Luft oder in der Vakuumkammer aufbewahrt wurden.

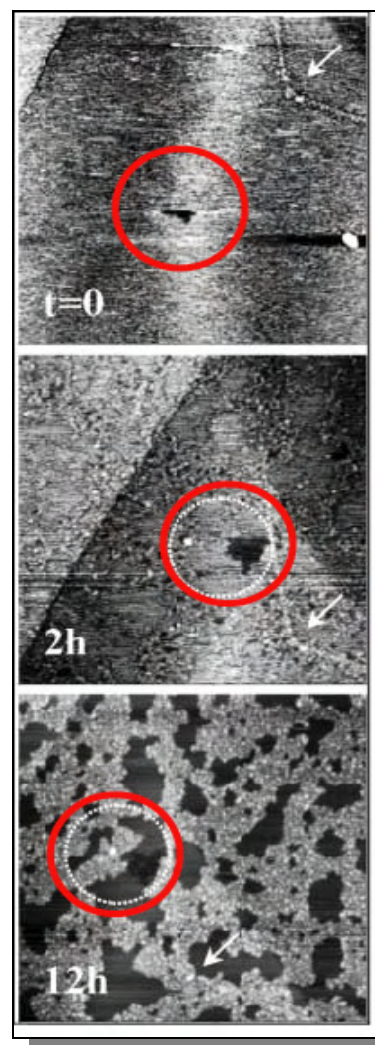


Abbildung 3-12 Zeitabhängige AFM-Aufnahmen (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers $\text{TdG}_2(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_{16}$, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer 10^{-7} M Dichlormethan-Lösung.

Betrachtet man nun die zeitliche Entwicklung der Strukturen im Fall von $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$ (10^{-7} M) (Abbildung 3-13), so wird dieselbe Tendenz in Richtung auf geordnetere Strukturen bemerkbar. Der Unterschied zu dem vorherigen Fall liegt im viel schnelleren Fortschreiten der Reorganisation. Die Grenzen zwischen den körnigen und diffusen Bereichen sind bereits in der Regel nach ca. 2-3 Stunden deutlich ausgebildet, und nach weiterem Zeitablauf entwickelten sich aus den diffusen Bereichen die

Strukturen, die die parallelen Lamellen Typ **A**) beinhalteten (Abbildung 3-13 oben links). In einer nachfolgenden Zeitspanne von nochmalig 2 Stunden bedeckten die lamellaren Gebilde 10 % der beobachteten Oberfläche (Abbildung 3-13 oben rechts).

Im Fall der weniger konzentrierten Lösung (10^{-7} M) von $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$, bietet sich ein ähnliches Bild (Abbildung 3-13 unten -von links nach rechts). Unterschiedlich zu dem vorigen Fall war die Tatsache, dass die sich entwickelnden lamellaren Bereiche einander „anpassten“. Kleine Bereiche, die auf größere mit unterschiedlicher Orientierung der Nanofasern stießen, änderten ihre Ausrichtung und trugen zur Ausweitung der großen bei.

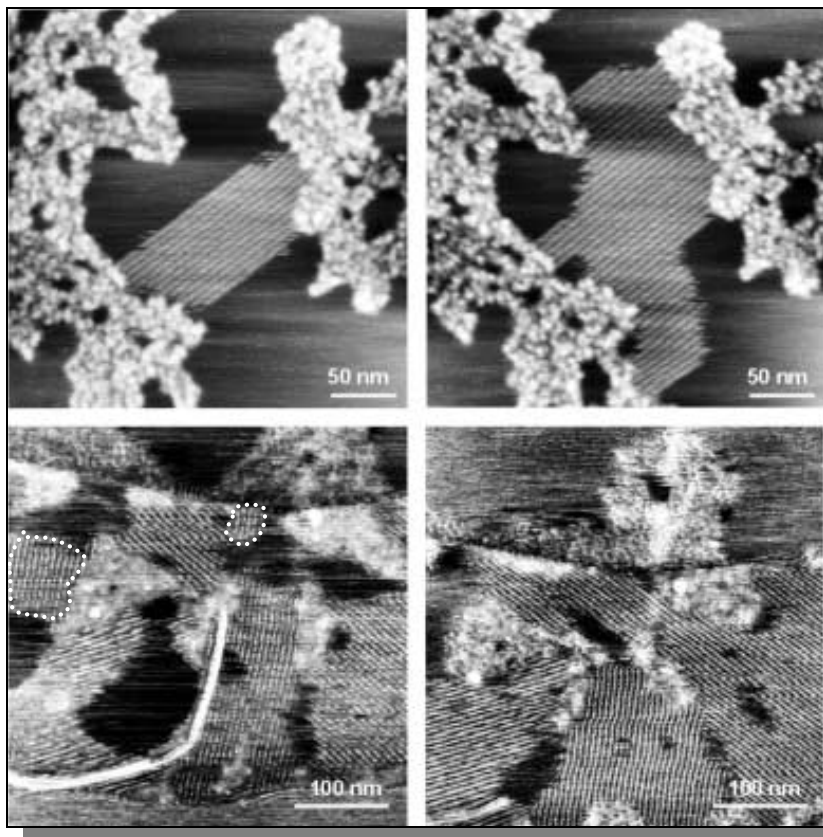


Abbildung 3-13 Zeitabhängige AFM-Abbildung (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{16}$, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer 10^{-5} M $\mu\text{g/mL}$ (oben) und 10^{-7} M (unten) Dichlormethan-Lösung.

Es ist ersichtlich, dass die Dynamik der Reorganisation in Richtung auf Strukturen mit höherer 2D-Ordnung sowohl von der Länge der Alkylketten als auch von der Konzentration der Dendrimerlösungen abhängt. Die Länge der Alkylketten beeinflusst den Adsorptionsprozess qualitativ, d.h. je länger die Kette, umso stärker kann ein einzelnes Dendrimermolekül an der Graphitoberfläche adsorbieren. Die Konzentration der Dendrimerlösung nimmt Einfluss auf den Prozess, indem sie die Anzahl der adsorbierten Dendrimere in der Zeiteinheit steuert. Beide Effekte, sowohl eine bessere Adsorption als

auch eine höhere Anzahl der angelagerten Dendrimere, führen zu einem Verlangsamten der beobachteten Oberflächendynamik.

3.3.5 Diskussion der Ergebnisse zu der Selbstorganisation der alkoxyfunktionalisierten Dendrimere

Nun stellt sich die Frage, welche Rückschlüsse man aus den experimentellen Ergebnissen der Selbstorganisation der alkoxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere ziehen kann. Ein erster wichtiger Aspekt hierbei ist der Einfluss der Kettenlänge auf die erfolgreiche Ausbildung der lamellaren Nanophasen des Typs **A**

Beachtet man die vorangehenden Arbeiten von *A.J. Berresheim* und *D. Grebel – Koehler*, die auf eine Selbstorganisationstendenz^[34] der nackten Polyphenylen-Grundkörper hindeuten, muss man bei dieser Fragestellung mehrere Gesichtspunkte behandeln..

Zum jetzigen Zeitpunkt unterscheiden wir in unserer Arbeitsgruppe zwei diskrete Richtungen der Selbstorganisation der Polyphenylen-Dendrimere. Auf der einen Seite steht die Selbstorganisation unsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere zu langen einzelnen Nanofasern, auf der anderen Seite haben wir die Selbstorganisation der alkyl- und alkoxy-substituierten Dendrimere zu lamellaren Strukturen. In dem ersten Fall sind die erhaltenen Überstrukturen das Resultat des Zusammenspiels der intermolekularen Wechselwirkung der Polyphenylen-Grundkörper und deren Adhäsion auf der Oberfläche. Hierbei kann aus den ausgebildeten Strukturen der Schluss gezogen werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen (wahrscheinlich auf der Basis der π - π^* -Anziehung der Phenylringe) die Haupttreibkraft des Phänomens sind. Durch dies kann die Ausbildung der einzelnen Nanofasern von bis zu 60 nm Höhe ^[32] erklärt werden.

Im Fall der substituierten Dendrimere bewirkt der Einfluss der Seitenketten eine Verstärkung der Adsorptionskräfte zur Oberfläche hin, wodurch diese Kraft den Selbstorganisationsprozess dominiert. Zum Einklang damit orientieren sich die Lamellen an dem Kohlenstoffgitter. Zwar finden wir im Rahmen unserer Arbeitsgruppe auch Beispiele für die Bildung von langen einzelnen Nanofasern aus alky-substituierten Dendrimeren^[32], aber diese weisen eine Charakteristik auf, die wiederum das obige Argument bestärkt: Die besagten Nanofasern liegen auf der Oberfläche eines Multischichtfilmes von vorher adsorbierten Dendrimeren – die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Dendrimeren (die die

Nanofasern bilden) ist somit auf ein Minimum reduziert und erlaubt es den intermolekular wirkenden Kräfte, in den Vordergrund zu treten.

Anhand dieser Annahmen kann auch der Einfluss der Kettenlänge auf den Selbstorganisationsprozess beleuchtet werden. Längere Seitenketten bewirken eine hohe Adsorptionsenergie und prägen durch ihre Tendenz zur Filmbildung (ihre gegenseitige Wechselwirkung) den Prozess der Selbstorganisation. Daher kommt es zur Ausbildung der aus lamellaren Nanofasern (Typ **A**) bestehenden Filme. Hierbei werden wahrscheinlich die intermolekularen Wechselwirkungen der Polyphenylen-Grundkörper auf ein Minimum reduziert. Der Selbstorganisation wird hier hauptsächlich durch die Struktursteife und die definierte Form der Polyphenylen-Dendrimere beeinflusst. Einerseits werden hierdurch die Freiheitsgrade der Alkylketten eingeschränkt, und andererseits müssen definierte Objekte in einen thermodynamisch stabilen Film eingebunden werden.

Sind nun die Alkylketten zu kurz, so wird durch die Einschränkung der Freiheitsgrade ihrer Bewegung die Möglichkeit der Filmbildung eingedämmt. Der Prozess wird hauptsächlich von der Adsorption der Alkylkettenenden und der Formpersistenz der Dendrimere gesteuert.

Es schließlich noch der Einfluss der Konzentration der zur Schleuderbeschichtung verwendeten Lösungen zu erörtern. Wir haben bemerkt, dass Dendrimere mit kurzen Alkylketten nur bei höherer Konzentration zur geordneten Überstrukturbildung führen. Zum Unterschied dazu bilden die Dendrimere mit langen Alkylketten nur bei niedriger Konzentration die lamellaren Nanofasern. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Konzentration des Alkylanteils im System eine bedeutende Rolle zukommt. Daraus ist auch ersichtlich, dass der Effekt der Alkylketten nicht nur die Steuerung der Adsorptionsenergie einschließt, sondern auch eine Komponente mitführt, die in der Wechselwirkung zwischen den Ketten beinhaltet ist.

Betrachtet man nun die beiden Faktoren (Länge der Alkylketten und Konzentration) gleichzeitig, so entsteht folgendes Bild:

- I. **Kurze Alkylketten, niedrige Konzentration:** Der Selbstorganisationsprozess wird hauptsächlich von der Adsorption der funktionalisierten Dendrimere auf der Graphitoberfläche gesteuert. Die Wechselwirkung zwischen den Alkylketten ist zu gering, um zu einer geordneten Filmbildung zu führen. Gleichzeitig wird die intermolekulare Wechselwirkung der Polyphenylen-Grundkörper durch die kurzen Alkylketten eingeschränkt. Es kommt zur Bildung der diffusen Bereiche des Typs **B** mit der kleinsten Oberflächenkonzentration.

- II. **Kurze Alkylketten, erhöhte Konzentration:** Neben der Adsorption fällt nun auch die Wechselwirkung zwischen den Alkylketten ins Gewicht. Diese Tendenz zur Filmbildung bewirkt das Entstehen der Bereiche des Typs **A** mit geordneten, jedoch zeitlich instabilen Nanofasern.

- III. **Lange Alkylketten, niedrige Konzentration:** Der Alkylanteil, durch die Länge der Ketten erhöht, bewirkt wie im Fall II die Ausbildung von Bereichen des **Typs A**.

- IV. **Lange Alkylketten, erhöhte Konzentration:** Die hohe Adsorptionsenergie und die erhöhte Anzahl der Moleküle im System führen zu einer schnellen Adsorption einer großen Zahl von Dendrimeren. Durch die hohe Dichte der Sstruktursteifen Objekte hat das System keine Möglichkeit zur Ausbildung der geordneten lamellaren Strukturen. Es entstehen die körnigen Bereiche des Typs **F** mit der höchsten Oberflächenkonzentration der Dendrimere.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Selbstorganisationsprozess im Hinblick auf die Ausbildung von lamellaren Nanofasern durch die Wahl unterschiedlicher Kettenlängen und durch die Konzentration der Lösungen steuerbar ist. Der Selbstorganisationsprozess hängt von der Balance der Adsorptionskräfte und der Wechselwirkung zwischen den Alkylketten ab. Der Einfluss der Polyphenylen-Grundkörper ist wahrscheinlich in diesem Fall größtenteils von der Formpersistenz der Moleküle dominiert. Wichtig sind diese Erkenntnisse im Vorfeld der eventuellen chemischen Vernetzung der ausgebildeten Nanostrukturen auf der Oberfläche, um so zu mechanisch handhabbaren Nanoobjekten zu kommen.

3.4 Polyphenylen-Dendrimere als organische Komponenten in Wertschichten für die Sensorik

3.4.1 Synthese von dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere

Ein Teilziel dieser Arbeit, wie in der Zielsetzung erläutert, liegt in der Entwicklung und Synthese von aktiven Materialien für Sensorschichten. Aus der Einleitung ist es ersichtlich, dass immer häufiger die aktiven Schichten in Gassensoren aus supramolekularen Systemen, zusammengesetzt aus einer organischen und einer anorganischen Komponente, eingesetzt werden. Oft ist die anorganische Komponente ein Edelmetall wie zum Beispiel Gold, da es einerseits die Langzeitstabilität der Schicht gegen z.B. Oxidation gewährleistet und zur gleichen Zeit auch als Leiter dem „Extrahieren“ oder „Weiterleitung“ der elektrischen Signale dient.

In diesem Abschnitt wird nun die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren, die sich für die Anwendung in solchen Kompositschichten eignen sollen, vorgestellt. Da die Schichten durch einen Selbstordnungsprozess zustande kommen, ist hier nun die Anforderung gestellt, Polyphenylen-Dendrimere mit Ankergruppen zu versehen, die eine hohe Affinität gegenüber Gold besitzen. Im Laufe der Jahre hat das enge Verschweißen der organischen Chemie mit dem Feld der Materialwissenschaften eine Reihe solcher mehr oder weniger komplexer Funktionalitäten hervorgebracht, die sich durch eine hohe Goldaffinität auszeichnen. Thiole und deren Derivate erfahren hierbei eine hervorgehobene Anwendung ^[35-37].

Im vorliegenden Fall sollte eine Ankerfunktion identifiziert werden, die sich sowohl leicht auf die Dendrimeroberfläche anbringen lässt als auch im Nachhinein eine gewisse chemische Stabilität der erhaltenen Nanopartikel gewährleistet. Aufgebaut auf die vorangehenden Erfahrungen mit der *a posteriori*-Funktionalisierung von hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Grundkörpern wurde die Synthese auch in diesem Fall auf dieses Ausgangsmaterial ausgelegt.

1,2-Dithiolan-3-pentansäure, bekannt auch als Liponsäure ist eine ideale Ankerfunktion, die in den letzten Jahren bei der Herstellung von selbstorganisierten Monolagen auf Gold, vielfach Verwendung fand ^[38-42]. Entsprechend diesen Arbeiten wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Biomoleküle (Antikörper, Proteine) kovalent in goldgebundene Monolagen eingebaut, um so zu funktionalen Biosensoren zu führen ^[43-47].

Hierbei kam die duale Funktion der Liponsäure zur Geltung: Zum einen gewährleisten die zwei Schwefelatome des Fünfringes eine starke Chemosorption an der Goldoberfläche, zum anderen kann

die freie Carboxyleinheit eine weitere chemische Reaktion mit den speziellen Proteinmolekülen eingehen. Üblicherweise führt diese zu einer weiteren Peptidbindung an der freien Aminogruppe eines proteingebundenen Lysins [48-50].

Auf diese duale Funktionalität der Liponsäure wurde auch im Rahmen dieser Arbeit gebaut: Ein *a posteriori*-Syntheseschritt an den hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Grundkörper, geführt nach dem Protokoll der Esterknüpfung nach der *Dicyclohexylcarbodiimid*-Methode^[51] (**AAV4**), eröffnete den Weg zu neuen Polyphenylen-Dendrimeren, welche an der Peripherie mit Funktionen dekoriert sind, die sowohl eine hohe Goldaffinität als auch eine erhöhte chemische Stabilität (relativ zu freien Thiolen) aufweisen.

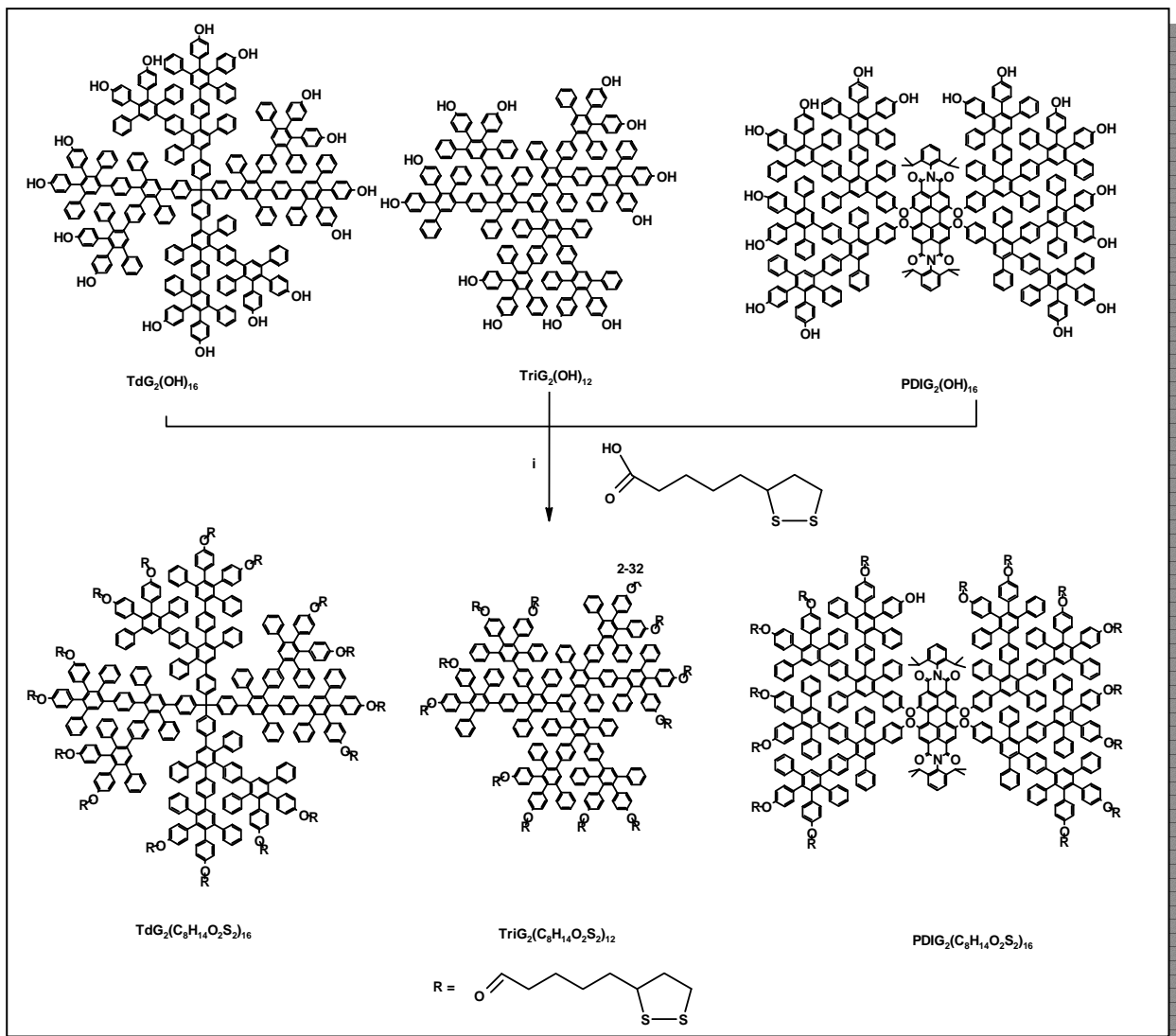


Abbildung 3-14: Synthese der dithiolanfunktionalisierten Dendrimere beispielhaft dargestellt für **$TdG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$** **$TriG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{12}$** und **$PDIG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$** *i*: DCM /DMF: 5:1, DCC/DMAP, RT, Ausbeuten 81-90 %

Bei der Synthese der neuen funktionellen Nanopartikel wurde allgemein ein hydroxyfunktionelles Polyphenylen-Grundgerüst in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DCM und DMF im Verhältnis

zu 5:1 mit dem Dithiolan **2-32** unter Zusatz von DCC und katalytischen Mengen von DMAP bei Raumtemperatur über 72 Stunden gerührt. Der Zusatz von DMF ist durch die geringe Löslichkeit der hydroxyfunktionalisierten Dendrimere in DCM bedingt. Charakteristisch für die nötige multiple Esterknüpfung wurde das Dithiolan **2-32** in einem Überschuss von 5 eq. pro OH Gruppe des Grundgerüsts eingesetzt. Die Reaktion wurde massenspektrometrisch verfolgt und am Ende direkt in Methanol eingetroppt. Nach gründlichem Spülen des Niederschlags mit MeOH konnten die dithiolansubstituierten Dendrimere als leicht gelbe Pulver in Ausbeuten bis zu 96 % isoliert werden. Nach diesem Verfahren wurden drei Serien von dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern erster und zweiter Generation, ausgehend von dem Td-, dem Tri-, und dem PDI-Kern, synthetisiert (siehe Abbildung 3-14).

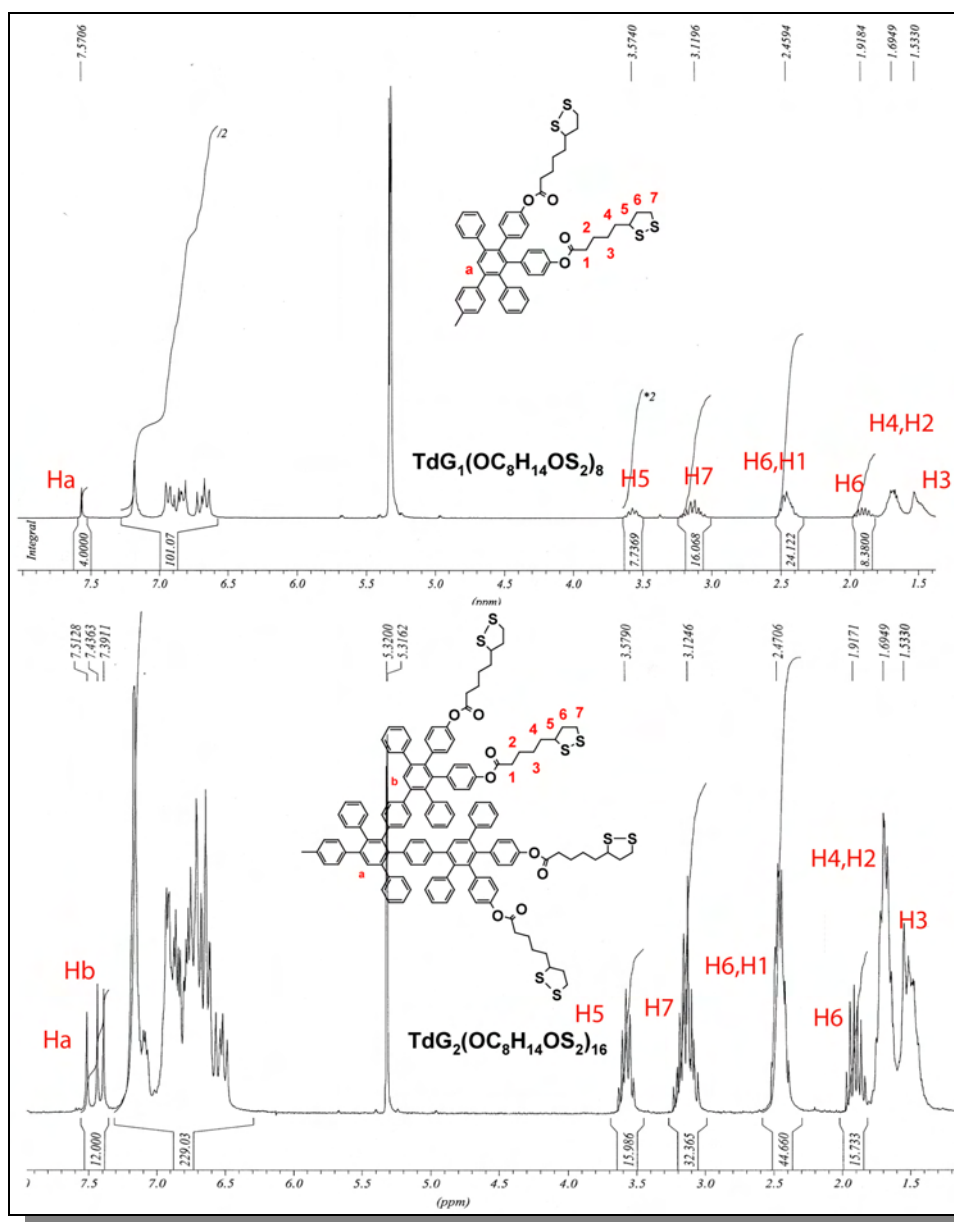


Abbildung 3-15: ¹H-NMR-Spektrum der Polyphenylen-Dendrimere **TdG₁(C₈H₁₃O₂S₂)₈** und **TdG₂(C₈H₁₃O₂S₂)₁₆** aufgenommen in CDCl₂; 250 MHz.

Die Verifizierung der Struktur und des Substitutionsmusters stützt sich auf die auf die NMR-Spektren und die gemessenen Molekülionenpeaks der MALDI-TOF-Massenspektren.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der liponsäurefunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere (Abbildung 3-15 und Abbildung 3-16) werden die Signale des Lipoylrestes bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen detektiert wie diejenigen der käuflichen DL-Liponsäure.

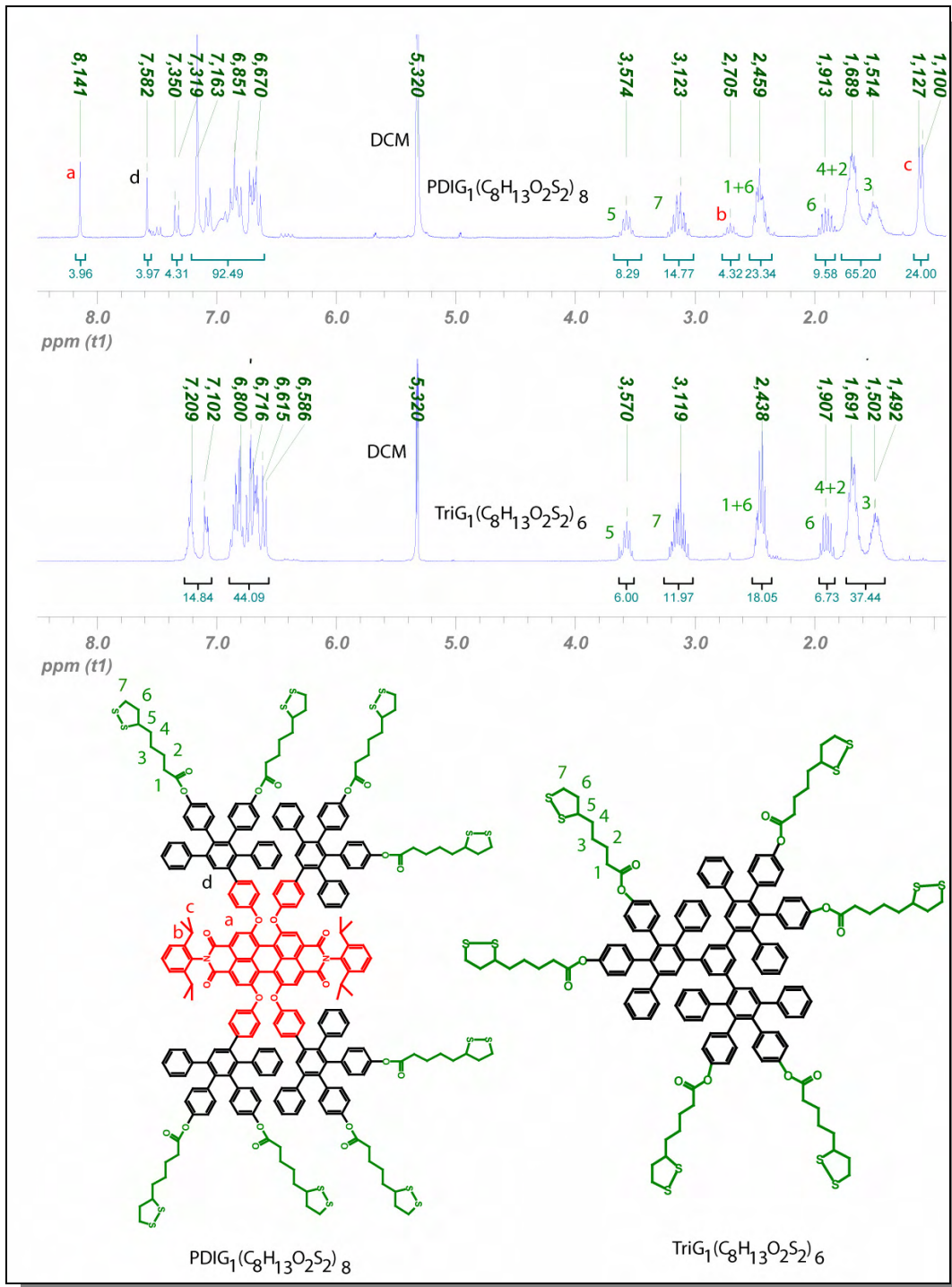


Abbildung 3-16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Polyphenylen-Dendrimere $\text{PDIG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_8$ und $\text{TriG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_6$ aufgenommen in CDCl_2 ; 250 MHz.

Im Falle der auf den Tetraederkern aufgebauten Dendrimere $\text{TdG}_1(\text{OC}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_8$ und $\text{TdG}_2(\text{OC}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16}$, können wieder im aromatischen Bereich die Singulets der Protonen der Pentaphenyleinheiten zugeordnet werden. Dies ist wichtig, da durch den Vergleich der Resonanzintensität der zugeordneten Signale aus dem aromatischen Bereich mit denen des Lipoylrestes Schlussfolgerungen auf die erfolgreiche Substitution gezogen werden können.

Ähnlich beschreibt das ^1H -NMR-Spektrum der PDI-Dendrimere den charakteristischen „Abdruck“ der Lipoylfunktion. Zudem werden noch im aliphatischen Bereich die Signale der am PDI – Kern haftenden Isopropyleinheiten sichtbar. Die Methinprotonen der Isopropylgruppen erscheinen bei $\delta = 2.70$ ppm, und die Methylprotonen der Isopropylgruppen treten bei $\delta = 1.1$ ppm in Resonanz. Im aromatischen Bereich kann man auch in diesem Fall kern – und generationsspezifische Signale zuordnen. Die vier Protonen (a) in der bay-Region PDI – Kernes erscheinen als Singulett $\delta = 8.14$ ppm und ebenfalls als Singulett werden die vier Protonen (d) der ersten Dendrimergeneration bei $\delta = 7.58$ ppm detektiert. Wiederum weist der Vergleich der Intensität dieser Signale mit denen der Lipoylfunktion auf eine erfolgreiche Esterknüpfung hin.

Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms erscheint in den ^{13}C – NMR – Spektren der Verbindungen bei 171,9-172,8 ppm auf und ist damit auch nur leicht (maximal 8,2 ppm), gegenüber dem entsprechenden Signal der DL-Liponsäure, zu höherem Feld verschoben. Die restlichen C-Atome des Lipoylrestes bleiben von den elektronischen Änderungen an der Carbonylgruppe praktisch unbeeinflusst.

Die Charakterisierung der dithiolanfunktionalisierten Dendrimere wird durch die aufgenommenen MALDI-TOF-Spektren (für $\text{TdG}_1(\text{OC}_8\text{H}_{13}\text{OS}_2)_8$ und $\text{TdG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16}$ in Abbildung 3-17 dargestellt) vervollständigt. Die erhaltenen Molekülionenpeaks können eindeutig in allen Fällen anhand der Struktur der Endverbindungen interpretiert werden und weisen auf die Monodispersität der erhaltenen Nanopartikel hin. Im Fall von $\text{TdG}_1(\text{OC}_8\text{H}_{13}\text{OS}_2)_8$ zeigt das aufgenommene Massenspektrum ein einziges Signal bei $m/z = 3515$, welches dem einfach ionisiertem Molekülpeak und einem angelagerten Kaliumion entspricht (berechnet: 3516,8 g/mol).

Das analoge Dendrimer zweiter Generation weist mehrere Peaks im Massenspektrum auf. Es werden deutlich drei Signale identifiziert, wobei der Peak mit dem höchsten Wert bei $m/z = 8184$ g/mol, wie im vorigem Fall, dem einfach ionisiertem Molekülpeak mit einem angelagertem Kaliumion zugeordnet werden kann, was einen Wert von 8183 g/mol ergibt.

Die restlichen Signale, die im Spektrum dieses Moleküls in Erscheinung treten, werden auf ein massenspektrometrisches Phänomen, charakteristisch für Polyphenylen-Dendrimere der tetraederischen Geometrie, zurückgeführt. Gemäß dessen erfährt diese Art von Dendrimere eine Fragmentation während des analytischen Prozesses^[2] (vgl. Abbildung 3-18).

Dieses Fragmentationsmuster ist von der speziellen Geometrie des Dendrimerkernes begünstigt, da durch die Spaltung einer C-C-Bindung direkt am sp^3 -C-Atom ein durch die tertiäre Substitution stabilisiertes Radikal entstehen kann, das auf der Zeitskala der Messung eine genügende Lebenszeit aufweist, um detektiert zu werden. Anhand dieses Phänomens sind die gemessenen Peaks im Spektrum von $TdG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$ den in Abbildung 3-18 präsentierten Fragmente zuzordnen. Das Signal bei $m/z = 6110$ g/Mol wird von dem tertiären Fragment mit einer berechneten Masse von 6111 g/Mol hinterlassen. Zugleich wird das abgespaltene Dendron mit einer berechneten Masse von 2034 g/Mol zusammen mit einem angelagertem Kaliumion von dem Signal bei $m/z = 2074$ g/Mol erfasst.

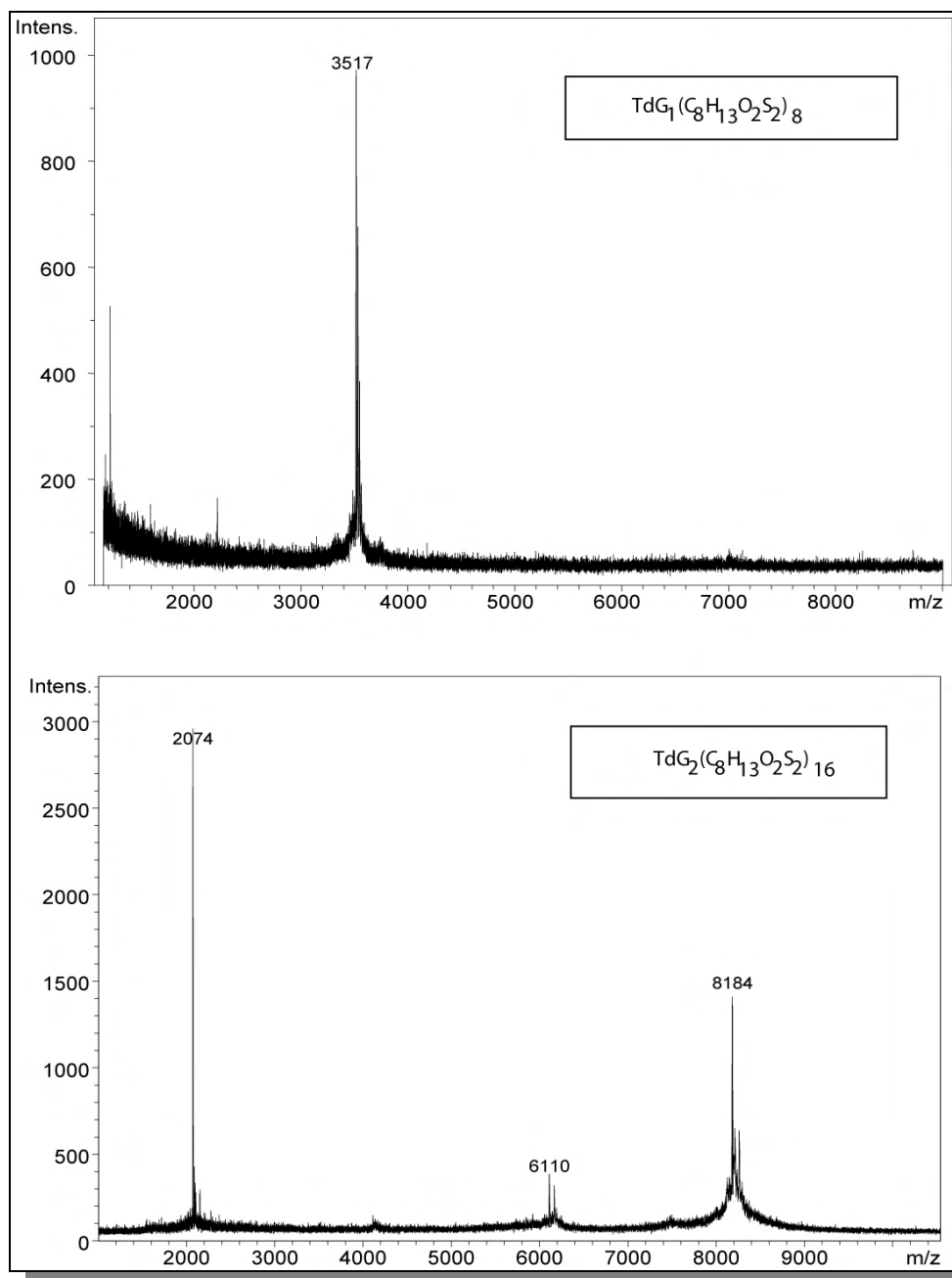


Abbildung 3-17: MALDI – TOF Spektren Spektrum der Polyphenylen-Dendrimere

$TdG_1(C_8H_{13}O_2S_2)_8$ und $TdG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$

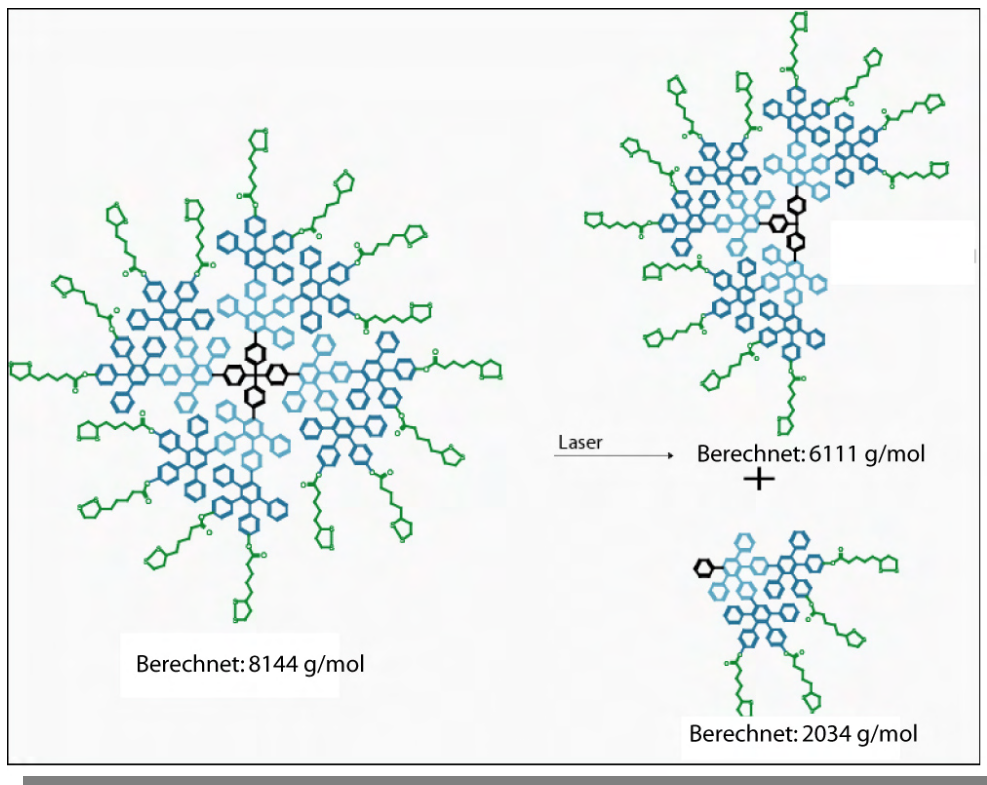


Abbildung 3-18: Schematisches Fragmentationsmuster der tetredrischen Polyphenylen-Dendrimere unter den Bedingungen des analytischen Prozesses der MALDI-TOF-Spektrometrie

Die Annahme dass die erhaltenen massenspektrometrischen Signale nicht synthetischer Herkunft sind, wird von GPC-Untersuchungen unterstützt. Demnach weisen die untersuchten Proben der funktionalisierten Dendrimere ein monomodales Elutionsmuster auf.

Als eine kurze Zusammenfassung zur Synthese von lipoylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren kann gesagt werden dass die Esterknüpfung nach der *Dicyclohexylcarbodiimid*-Methode ein erfolgreiches synthetisches Werkzeug darstellt. Demnach konnten lipoylfunktionalisierte Dendrimere erster und zweiter Generation ausgehend von den jeweiligen hydroxysubstituierten Polyphenylen-Grundkörper erfolgreich dargestellt werden. Der Umsatz aller peripheren Hydroxygruppen wird durch den Einsatz eines fünffachen Überschusses der Karbonsäure pro Hydroxygruppe gewährleistet und durch routineanalytische Methoden bestätigt. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Dendrimere werden nun weiterhin auf ihre Eignung als funktionelle Nanopartikel bei dem Aufbau von aktiven Schichten für Gassensoren untersucht.

3.4.2 Goldnanopartikel -Polyphenylen -Dendrimer-Kompositschichten in der Gassensorik

Die Synthese und Charakterisierung von organisch/anorganisch zusammengesetzten Kompositmehrschichtfilmen war in den letzten Jahren ein rasch wachsendes Gebiet^[35, 52-55]. Die Motivation, die viele dieser Aktivitäten antrieb, war die Möglichkeit, durch zielgerichtetes Design eine große Vielfalt von zweckdienlichen Materialien mit vorherbestimmten Strukturen und nützlichen Eigenschaften, z.B. elektronischen, optischen und katalytischen, herzustellen. Grundlegend für viele dieser Arbeiten ist die Idee der Selbstorganisation von spezifisch vorgefertigten Baueinheiten.

Der Einsatz von organisch vernetzten Metal-Nanopartikeln in elektrochemischen Sensoren ist dementsprechend ein viel versprechendes Forschungsfeld^[56]. Kompositschichten basierend auf leitenden Nanopartikeln führen zu Elektroden mit einer porösen Wirtschicht mit einer großen zugänglichen Oberfläche. Hierbei kann die unmittelbare Umgebung der Metallnanopartikel durch die eingesetzten organischen Vernetzungselemente gezielt kontrolliert werden, um dadurch eine spezifische und selektive Wechselwirkung mit bestimmten Substraten zu erzielen.^[55, 57, 58]

Die katalytischen Eigenschaften von Metal-Nanopartikel-Kompositfilmen können die Redoxpotentiale bestimmter Analyte verringern oder gar eine elektrochemische Reversibilität herbeiführen, die auf einfachen Metallelektroden nicht anzutreffen ist. So konnte *C. Raj et al.* eine selektive elektrochemische Analyse eines aus *Dopamin* und *Ascorbinsäure* bestehenden Gemisches mit Hilfe einer durch eine Goldkompositschicht modifizierten Elektrode durchführen ^[59]. Der katalytische Effekt der Kompositschicht hatte als Resultat die eindeutige Trennung der Oxidationspotentiale der beiden Analyten und ermöglichte dadurch ihre selektive elektrochemische Analyse.

Spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Analyt und der gezielt funktionalisierten organischen Komponente des Kompositfilmes können die Selektivität und die Sensitivität der elektroanalytischen Methode günstig beeinflussen. So gelang es *L. B. Israel et al.*, die elektrochemische Analyse von Cu^{2+} mit einer Sensitivität unter 1 ppb in der Gegenwart von Fe^{3+} und Zn^{2+} Kationen durchzuführen^[60]. Hierbei kam eine Glaselektrode zur Verwendung, die mit einem Kompositfilm aus Goldnanopartikel und 11-Mercaptoundecansäure beschichtet war.

Chemiresistoren sind, wie auch in der Einleitung eingeführt, elektronische Komponenten, welche sich durch die Veränderung ihres elektrischen Widerstandes in der Gegenwart von Bestimmten chemischen Spezies auszeichnen. Die Resitivität der Kompositschichten wird weitgehend von der Distanz zwischen

den Goldnanopartikeln und der dielektrischen Beschaffenheit des organischen Spacers beeinflusst. Goldnanopartikel umgeben von hydrophoben Alkylthiole lassen ein Medium entstehen, das präferenziell organische Materialien wie Kohlenhydrate oder halogenierte Kohlenhydrate anlagert^[61]. Die Anlagerung der Gastmoleküle führt hierbei zu der Verringerung der dielektrischen Permittivität des organischen Mediums und hierdurch zu einem Abfall des elektrischen Widerstandes der Kompositschicht ^[62].

Der Einsatz unterschiedlicher Metallnanopartikel eingebettet in verschiedene organische Matrizen erlaubt die Kontrolle der Wechselwirkung mit bestimmten Gasanalyten und die Herstellung von Chemiresistorschichten von hoher Sensitivität und mit einer spezifischer Funktion^[63]. So zeigten Pd-Nanopartikel inkorporiert in einem Poly(p-xylylen)-Film eine spezifische sensorische Funktion gegenüber NH₃-Dämpfen ^[64].

Es ist ersichtlich, dass die organische Matrix in metal-organische Kompositschichten der Schlüssel zur Steuerung der Sensitivität und Selektivität der Chemiresistoren ist. Obwohl Dendrimere, ausgezeichnet durch definierte Größen und vielfache funktionalisierbare Hohlräume, sich als ideale Kandidaten für Kompositschichten empfählen, sind in der Literatur nur wenige Arbeiten in dieser Richtung bekannt. *L. L. Miller et al* ^[65] untersuchten Filme gebildet aus funktionalisierte PAMAM-Dendrimere auf die Veränderung ihrer Leitfähigkeit in der Gegenwart von unterschiedlichen Analytdämpfen. Hierbei wurde aber auf eine Kompositschicht verzichtet. Die Leitfähigkeit der Filme wurde von der peripheren Funktionalität (mit I₂ dotierte Oligothiophäne oder Diimidanionradikale) der PAMAM-Dendrimere gewährleistet. Die erhaltenen Filme zeigten ein bemerkenswertes Anwachsen (bis zu 800 fach) ihrer Leitfähigkeit in der Gegenwart von Ether-, Acetonitrill- oder Ethanol dämpfen. Nachteilig erwiesen sich jedoch die relativ langen Antwortzeiten (≈ 10 Minuten) und die schwachen mechanischen Eigenschaften der ausgebildeten Filme.

A.J. Berresheim ^[66] gelang es mittels Quarzmikrowaagen (QMC) Messungen die reversible Einlagerung von Lösungsmittelmoleküle in Polyphenylen-Dendrimere nachzuweisen. Überdies wurde eine relative Selektivität gegenüber polaren Aromaten festgestellt, die einer π - π^* -Wechselwirkung zwischen dem eingelagertem Analyt und der Phenylringe der Polyphenylenstruktur zugeordnet wurde. An diese Arbeiten anknüpfend werden nun Untersuchungen an Goldnanopartikel-dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere-Kompositschichten vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit den *Materials Science Laboratories* von *Sony International (Europe) GmbH*, unter der Leitung von *Dr. T Vossmeier* durchgeführt.

3.4.3 Goldnanopartikel-Polyphenylen-Dendrimer-Kompositschichten –Herstellung, Charakterisierung und Sensorik

3.4.3.1 Das Prinzip

Die für die Messung der sensorischen Eigenschaften der Gold-Dendrimer-Kompositschichten benutzte Apparatur ist in Abbildung 3-19 schematisch wiedergegeben.

Das Prinzip der Messung beruht auf die Änderung des relativen elektrischen Widerstandes der aktiven Sensorschicht als Funktion der Konzentration des Analytes in der Luftatmosphäre der Testkammer. Die genaue Dosierung des Analytes wird durch die in das System eingebundenen *Mass Flow Controller* (MFC) Einheiten ermöglicht. Dadurch wird ein konstanter Luftfluss mit Lösungsmitteldämpfen in der beheizbaren Lösungsmittelkammer beladen und in eine Mischkammer mit bekannter Reinluftzufuhr weitergeleitet. Hier kann durch die genaue Kontrolle der zugeführten beiden Luftströme die Konzentration der Analytdämpfe eingestellt werden. Über ein Mehrwegventil, das die schnelle Umschaltung von analytbeladener Luft auf Reinluft ermöglicht, wird der Luftstrom in die Testkammer weitergeleitet. Hier bewirkt die Adsorption der Analytmoleküle in der Sensorschicht die Änderung der dielektrischen Eigenschaften, die von der Elektronik registriert, aufgearbeitet und an ein Anzeigesystem weitergeleitet werden. Die Änderung des relativen Widerstandes ($\Delta R / R_0$; R_0 ist die Resistivität der Kompositschicht bei unbeladener Reinluft) ist hierbei das angezeigte Antwortsignal des Sensorsystems.

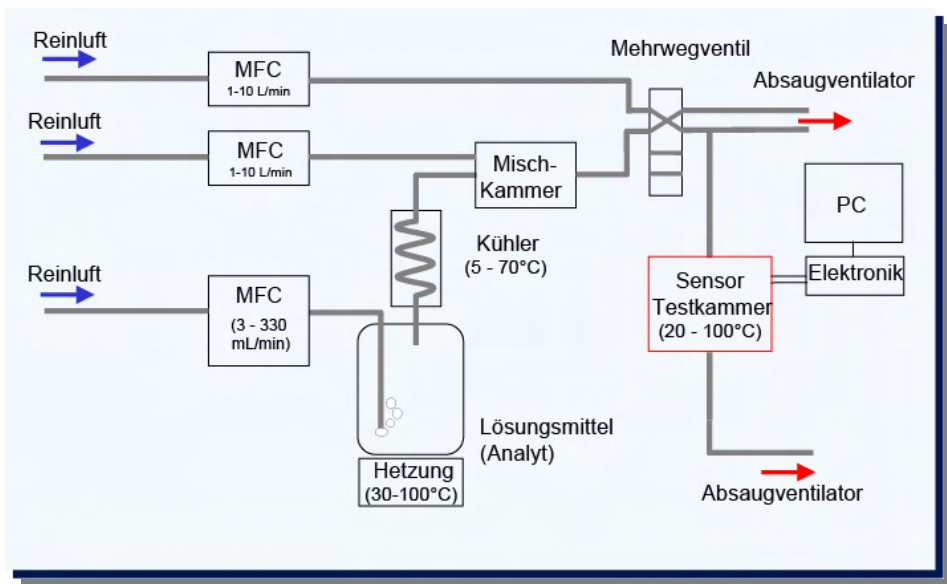


Abbildung 3-19: Schematische Darstellung des Apparaturaufbaus für die Messung der sensorischen Eigenschaften der Au/PPD Kompositschichten.

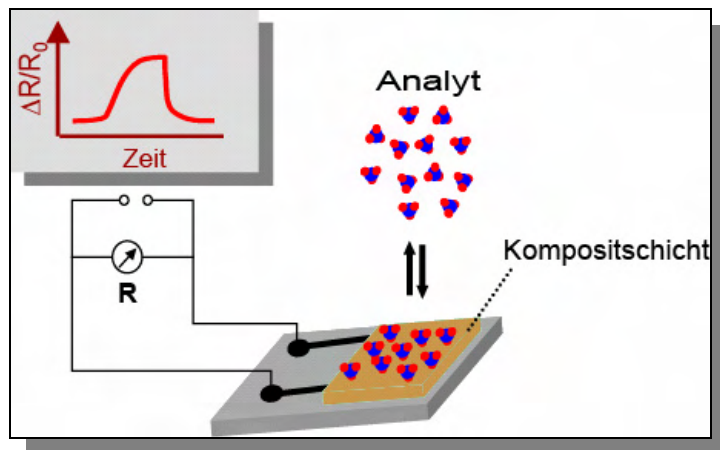


Abbildung 3-20: Das Prinzip der sensorischen Messungen

3.4.3.2 Aufbau der Sensorschichten – Die Self – Assembly - Technik^[67]

Unter Self-Assembly (Selbstorganisation, kurz SA) versteht man im allgemeinen einen Prozess, in dem sich Moleküle unter bestimmten Bedingungen in geordnete Überstrukturen zusammenlagern, was im Idealfall reversibel unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen geschieht. Wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die Molekülassoziation als reversibler Prozess verläuft, befindet sich die entstehende Überstruktur in einem (lokalen oder absoluten) Minimum der freien Enthalpie. Die hierbei entscheidenden intermolekularen Wechselwirkungen sind *van der Waals*-Kräfte (vom Typ der *Dipol-Dipol*-, *Dipol-induzierte Dipol*-, und *Dispersions-Wechselwirkungen*), *Wasserstoffbrücken*, *koordinative Bindungen* (*Komplexbildung* aus Metallzentrum und Liganden), *Charge-Transfer-Komplexierung* und abgeschirmte *Coulombkräfte*. Starke Coulombwechselwirkungen und kovalente Bindungen (z.B. S-Bindungen in Proteinen) haben untergeordnete Bedeutung, da diese Bindungstypen unter den normalen Voraussetzungen (Druck, Temperatur etc.) nur bedingt reversibel sind. Etwas exotischere intermolekulare Wechselwirkungen, welche zu geordneten Überstrukturen führen, sind topologische Verknüpfungen (ineinander hakende Moleküle wie z.B. die Catenane) oder ausgeprägte Formanisotropien (steife stäbchenförmige, scheibenförmige oder eben kugelförmige Moleküle).

Auch für die in der vorliegenden Arbeit aufgebauten Sensorschichten wurden auf abwechselnde *self-assembly*-Schritte von dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere und Dodecylamin-stabilsierter Goldnanopartikel zurückgegriffen. Die hierbei verwendeten Polyphenylen-Dendrimere sind in der Abbildung 3-21 zusammengefasst. Um den Einfluss der Größe und Form der Dendrimere auf die sensorische Eigenschaften der ausgebildeten Kompositfilme zu untersuchen, wurden sowohl Dendrimere unterschiedlicher Generation (eins und zwei) als auch unterschiedlicher Kerngeometrie (Tetraphenylmetankern (*Td*) und 1,3,5 substituiertes Phenylkern (*Tri*) eingesetzt.

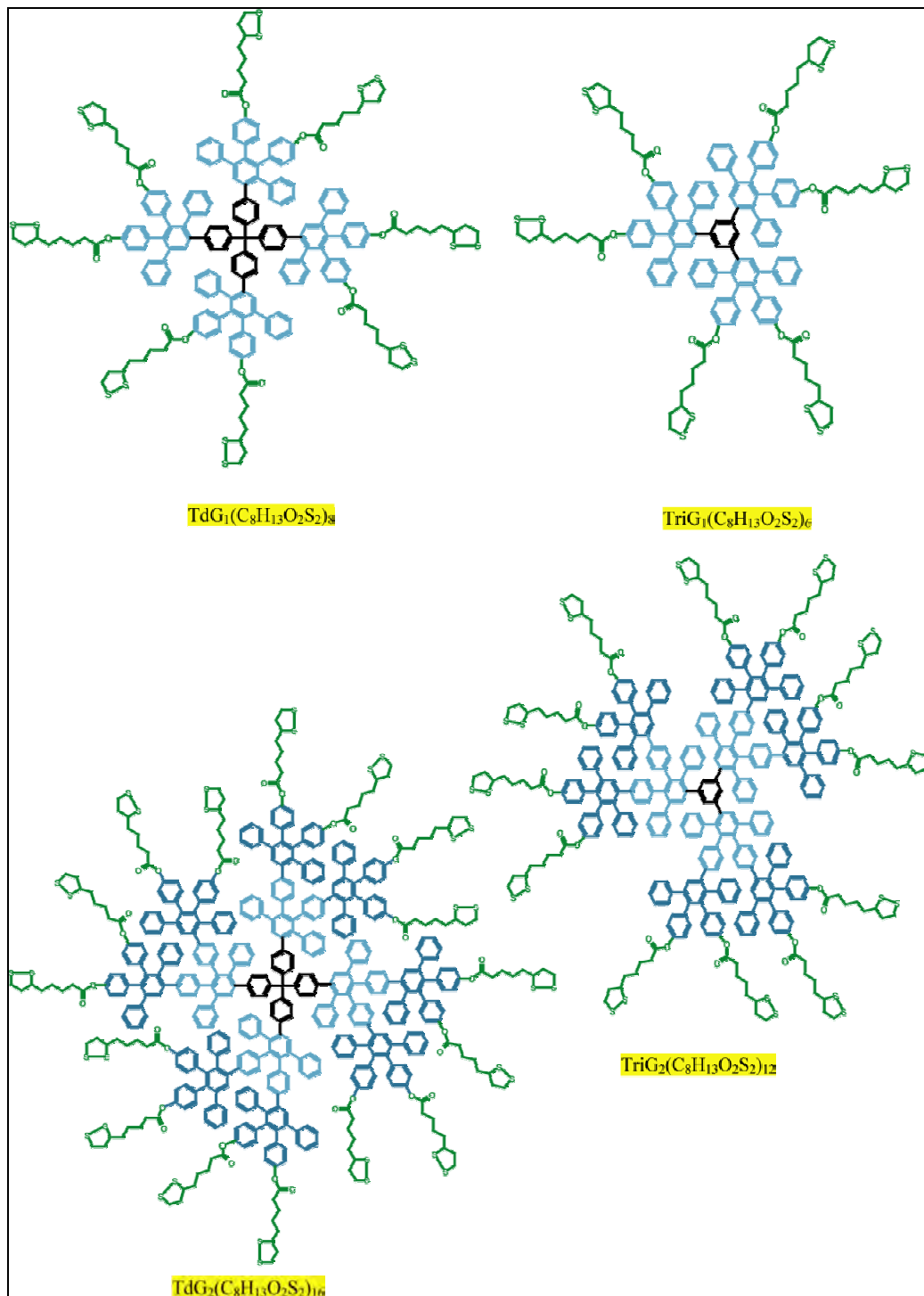


Abbildung 3-21: Zusammenfassung der für die Messungen verwendeten dithiolanfunktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere

Der Aufbau der aktiven Sensorschichten erfolgte auf BK7-Glasträgern auf, denen vorher lithographisch interdigitierte Goldelektroden ausgebildet wurden, um das elektronische Ansprechen der Filme zu ermöglichen. (Abbildung 3-22).

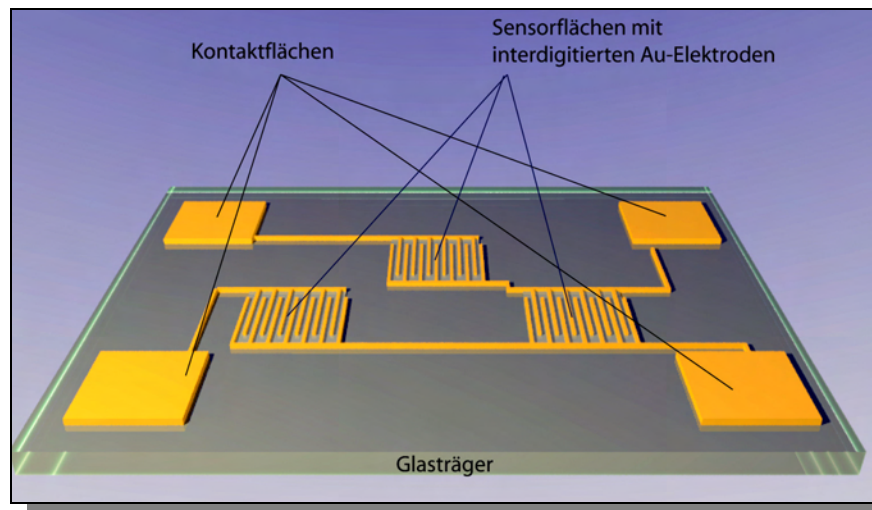


Abbildung 3-22: Sensorpads mit interdigitierten Goldelektroden lithographisch hergestellt auf BK7 Glasträgern

Die Au-Nanopartikel-PPD-Kompositfilme wurden Schicht für Schicht via ein abwechselndes und repetitiven Eintauchen der aminosilanfunktionalisierter Glassubstrate in Au-Nanopartikel und PPD-Lösungen erzeugt. (siehe Abbildung 3-23). Die Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel-Lösungen wurden gemäß der von *Leff et al.*^[68] veröffentlichten Methode hergestellt. Der Mittelwert des Durchmessers der so erhaltenen Nanopartikel war 4 nm bei einer Größenverteilung von 30 %.

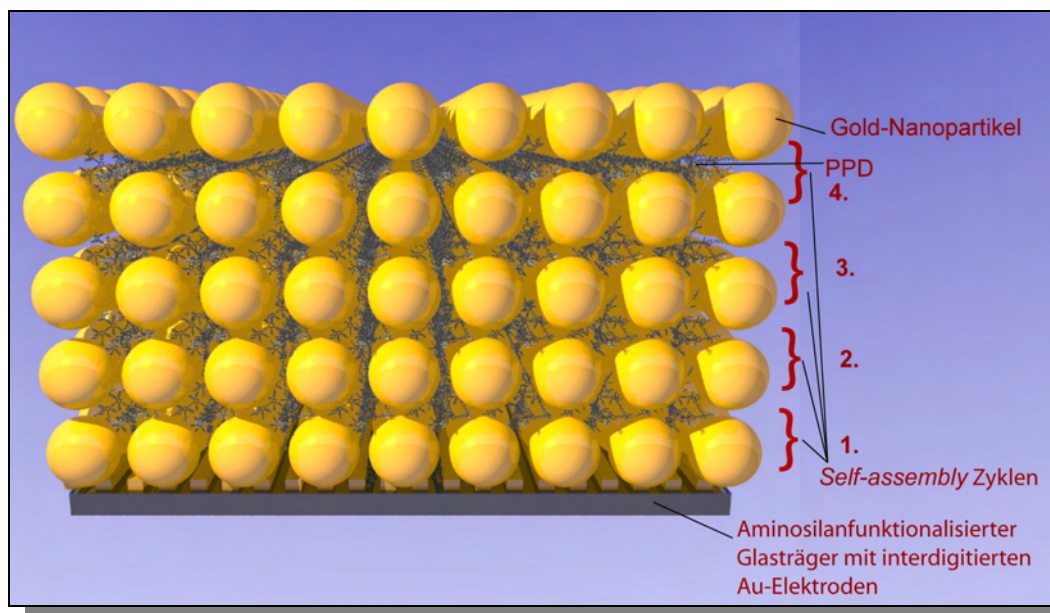


Abbildung 3-23: Schematische Darstellung der self-assembly-Zyklen zur Herstellung der Au-PPD-Kompositfilme

Bekanntlich unterliegen aminoalkylstabilisierte Goldnanopartikel leicht einer Ligandenaustauschreaktion in der Gegenwart von Liganden mit einer höheren Goldaffinität^[69]. In dem vorliegenden Fall hatten die dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere die Rolle von polyfunktionellen Liganden, wodurch die Vernetzung der Goldnanopartikel und die Ausbildung von stabilen Schichten ermöglicht wurden.

3.4.3.3 Charakterisierung der Kompositschichten

Das Wachstum der Schichten wurde analytisch mit der Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nach jedem SA-Zyklus verfolgt. Die Evolution der Maxima der Plasmonbanden und die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 3-24 wiedergegeben. Nach jedem *self-assembly*-Zyklus wurden gut ausgebildete Plasmonabsorptionbanden registriert, was auf ein Wachstum im Nanometerbereich der Filme schließen lässt. Verglichen mit den UV/Vis-Spektren der Lösungen stellt man im Fall der Filme eine leichte bathochrome Verschiebung der Maxima fest, was sowohl auf die stärkere Interpartikelwechselwirkungen als auch auf die veränderte dielektrische Umgebung der Nanopartikel zurückgeführt werden kann^[70]. Die maximale Plasmonabsorbanz deutet durch ein fast lineares Wachstum als Funktion der Anzahl der Depositionszyklen auf eine stetige Zunahme der Schichtdicke hin. Die UV/Vis-Kurven der Kompositschichten zeigen einen starken Zuwachs der Absorptionsintensität bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm was die erfolgreiche Inkorporation der Polyphenylen-Dendrimere in die Multischicht beweist.

Die Morphologie der Kompositschichten wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (tapping mode) untersucht. In allen Fällen hatten die Filme einen porösen, körnigen Charakter. Die Oberflächenrauheit der Schichten lag bei $rms \approx 10-42$ nm. (definiert als die Standardabweichung gegenüber des Mittelwertes der Höhe/Schichtdicke auf einer bestimmten Flächeninhalt).

Der anhand AFM ermittelte Mittelwert für die Höhe der Kompositschicht nach 10 Depositionszyklen lag bei 60 nm, ein Wert der der erwarteten Schichtdicke (60 -80nm) nach 10 Doppelschichten aus Nanopartikeln mit 3-4 nm Durchmessern entspricht.

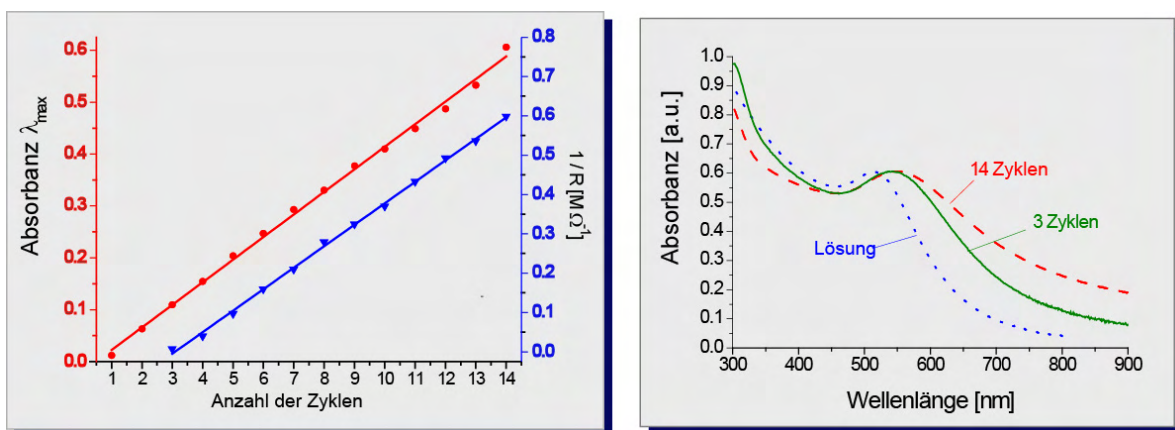


Abbildung 3-24: UV/Vis Untersuchung der wiederholten SA-Schritte: links Evolution der Maxima der Plasmonbanden parallel aufgetragen zur Leitfähigkeit der Schichten; rechts-UV/Vis-Spektrum der Au-Nanopartikel-Lösung (Blau) im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren aufgenommen nach 3 (Grün) beziehungsweise 14 (Rot) Depositionszyklen

Vergleicht man nun diese Charakteristika mit denen, die bei Kompositschichten unter dem Einsatz von flexiblen PPI – Dendrimeren erhalten wurden^[71] (Oberflächenrauheit $\approx 1,5$ nm und Schichtdicke ≈ 24 nm), wird die Auswirkung der Formpersistenz der Polyphenylen-Dendrimere auf die Morphologie der Kompositschichten ersichtlich.

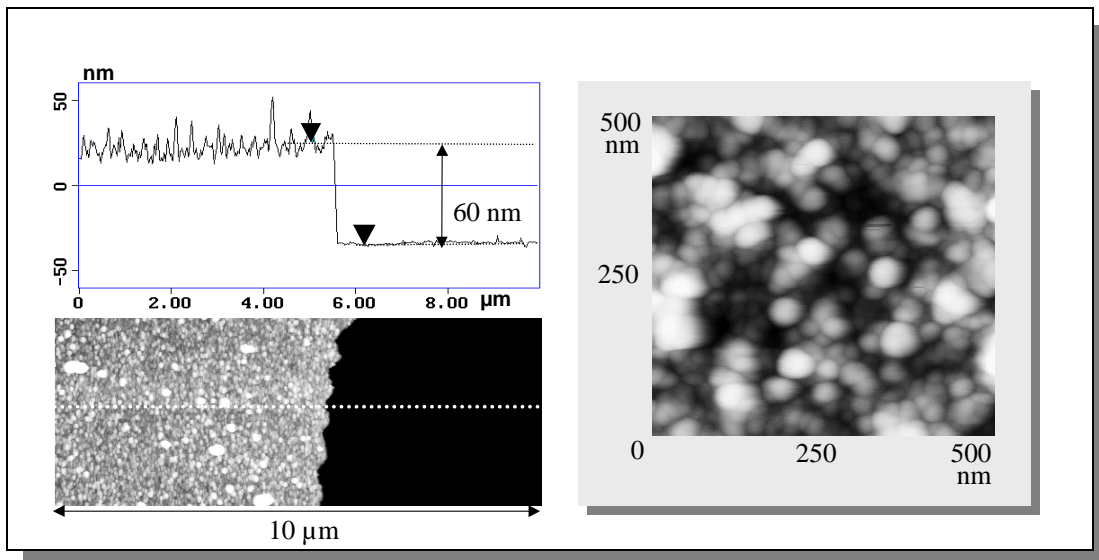


Abbildung 3-25: Tapping-Mode-AFM-Untersuchungen der Kompositschichten: links- Höhenprofil der Schicht nach 10 Depositionszyklen; rechts-Oberflächenmorphologie

3.4.3.4 Elektronische Eigenschaften der Kompositschichten

Strom-Spannung- (I - V) und *Kapazitäts-Spannung-* (C - V) Messungen sind klassische Methoden, um elektronische Transporteigenschaften in einem Heterokontakt zu untersuchen. Die beiden Methoden ergänzen einander, da sie auf völlig unterschiedlichen Prinzipien basieren: mit I - V wird ein echter Transport von Ladungsträgern, der Strom über die Grenzfläche, gemessen; mittels C - V lässt sich die Raumladungszone eines Hetero-Übergangs ausmessen. Nicht-lineare elektronische Einheiten wie z. B. Dioden und Feld-Effekt Transistoren (FET) werden alle anhand ihrer nicht-linearen *Strom-Spannungs-* (I - V) Kennlinien charakterisiert.

Auch im vorliegenden Fall wurden die elektronischen Transporteigenschaften der hergestellten Kompositschichten durch die Aufnahme ihrer nicht-linearen Strom-Spannungs- Kennlinien in einem Temperaturbereich zwischen 100-300 K bestimmt. Die Leitfähigkeit der Filme verminderte sich logarithmisch als Funktion von $1/T$. Dies ist charakteristisch für körnige Metallfilme, in welchen der Ladungstransport hauptsächlich durch einen so genannten aktivierten *Tunneling Mechanismus* zwischen Metallpartikeln mit einer Interpartikeldistanz δ . stattfindet^[72, 73].

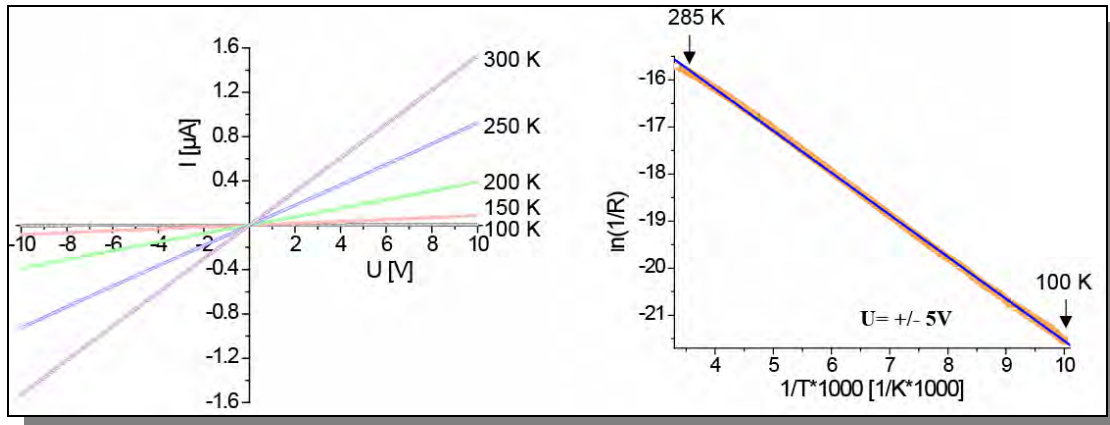


Abbildung 3-26: Die Strom-Spannungs(I - V)-Kennlinien der $\text{Au}/\text{TdG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16}$ Kompositschicht aufgenommen bei Temperaturen von 100, 150, 200, 250 und 300 K; rechts: logarytmischer Abfall der Leitfähigkeit als Funktion der Reziproken der Temperatur ($1/T$)

Die Strom-Spannungs-Kennlinien aller untersuchten Filme zeigten einen Ohmschen Charakter in dem Spannungsbereich von $\pm 0.2 \text{ V}$ bei Raumtemperatur. Die Raumtemperatur-Leitfähigkeit σ_{RT} der Schichten wurde unter der Berücksichtigung des Filmwiderstandes, der Dicke und der Größe der Elektrodenstruktur berechnet. Berücksichtigt man dass die Leitfähigkeit durch $\sigma \propto e^{-\beta\delta} e^{-E_a/kT}$ (wobei β der Kopplungsterm, δ die Interpartikeldistanz und E_a die Aktivationsenergie sind), wird es ersichtlich, dass σ von der Größe der Dendrimermoleküle (die ihrerseits die Interpartikeldistanz der Goldnanopartikel bestimmt), beeinflusst werden müsste. In der Tabelle 3-1 sind die Mittelwerte der Schichtdicken, Oberflächenrauheit und Leitfähigkeit nach 14 Depositionszyklen zusammengefasst.

Verwendetes Dendrimer	Dicke der Kompositschicht [nm]	Oberflächenrauheit [nm]	σ_{RT} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	R_0 [$M\Omega$]
$\text{TdG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_8$	75	39	1.0×10^{-7}	94,5
$\text{TdG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16}$	121	30	$1,7 \times 10^{-7}$	18,5
$\text{TriG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_6$	58	26	$1,1 \times 10^{-6}$	4,6
$\text{TriG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{12}$	80	26	$1,6 \times 10^{-7}$	91,6

Tabelle 3-5: Zusammenfassung der Charakteristika der Kompositfilme erhalten unter der Verwendung der vier verschiedenen Polyphenylen-Dendrimere. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte mehrfacher Experimente.

Die berechneten σ_{RT} -Werte liegen in einem Bereich der Größenordnungen von $10^{-8} - 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und entsprechen den auch in der Literatur auffindbaren Werten für Goldnanopartikel- Kompositfilme^[63].

Die in der Tabelle 3-1 Zusammengefassten Werte für σ_{RT} zeigen einen Zuwachs in der Richtung: $\text{TdG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_8 < \text{TriG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{12} \leq \text{TdG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16} < \text{TriG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_6$

Wie kann nun diese Sequenz mit den Dimensionen und der Komplexität der Struktur der eingesetzten Dendrimere in Verbindung gebracht werden? Gemäß dem *tunnelling Model* des Ladungsträgertransportes^[73] müsste die Leitfähigkeit der Kompositfilme exponentiell mit dem Abstand zwischen den Goldnanopartikeln abnehmen. Wenn man annimmt, dass die Größe der Polyphenylen-Dendrimere hauptsächlich den besagten Abstand bestimmt, müsste σ_{RT} entlang der Serie $\text{TriG}_1 < \text{TdG}_1 < \text{TriG}_2 < \text{TdG}_2$ anwachsen. Daher ist es ersichtlich, dass die Variation der Leitfähigkeiten und der elektrischen Widerstände der Kompositschichten als Funktion der Dendrimergröße und Geometrie keine unmittelbare Korrelation zulässt. Die einfache Überlegung dass größere Polyphenylen-Dendrimere eine größere Distanz zwischen den Goldpartikeln bewirken und somit zu einer geringeren Leitfähigkeit und höheren Resistivität führen, ist nicht anwendbar. Kenntnisse über die molekulare *Konformation im Film*, die für die oben gestellte Problematik sehr aufschlussreich sein würden, konnten sowohl experimentell als auch durch Simulation nicht erhalten werden. Wahrscheinlich spielt die Inhomogenität der Kompositschichten hierbei eine bedeutende Rolle. Während der *self-assembly* - Schritte kommt es zu der Kodeposition von größeren Partikelaggregaten die somit die Homogenität der Kompositschicht stören. Dies wird auch durch die anhand AFM bemerkte hohe Oberflächenrauheit der Filme unterstrichen, welche auf die Bildung von Inseln von größeren Nanoagregaten hindeutet. Diese Inhomogenität, die bei allen Filmen bemerkbar war, hat wahrscheinlich einen größeren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Filme und hebt somit den Einfluss der Größenvariation der Dendrimere aus.

Zusammenfassend kann man bemerken, dass alle verwendeten dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere zu der Ausbildung von porösen Kompositschichten führten. Die Schichtdicken und die Porositäten sind eine direkte Konsequenz der Struktursteife dieser Art von Dendrimeren. Dies wird deutlich, wenn man den Vergleich mit Kompositschichten von flexiblen PPI – Dendrimeren mitbetrachtet. Alle erhaltenen Filme zeigten lineare *Strom-Spannungs (I-V)*-Kennlinien was auf einen Ohmschen Charakter im untersuchten Spannungsbereich hindeutet. Es konnte jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen den Struktureigenheiten der Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Geometrie und den elektrischen Charakteristika der Kompositschichten festgestellt werden. Eine Antwort auf dieser Problematik könnte durch Kenntnisse der molekulare Konformation der Partikel im Film erhalten werden.

In dem nächsten Abschnitt werden nun die erhaltenen Kompositschichten auf ihre Sensoreigenschaften wie Sensitivität und Selektivität gegenüber von unterschiedlichen Lösungsmitteldämpfen untersucht.

3.4.3.5 Goldnanopartikel-Polyphenylen-Dendrimer-Kompositfilme als aktive Schichten in der Sensorik

Die Empfindlichkeit und Selektivität der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Kompositschichten, wurde durch ihren Einsatz in der in Abbildung 3-19 gezeigten Apparatur getestet. Hierbei wurden die Sensorschichten Dämpfen von Toluol, Tetrachlorethen (TCE), Propanol und Wasser unterschiedlicher Konzentration ausgesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel sind repräsentativ für ein breites Spektrum von Analyten, angefangen von nicht polaren Kohlenwasserstoffen (Toluol) bis hin zu polaren anorganischen Dämpfen (Wasser). Dies ermöglichte es, die Spezifität der Sensorschichten in Funktion der Empfindlichkeit gegenüber den unterschiedlichen Analyten zu untersuchen.

Die Messungen wurden bei 39 °C durchgeführt, wobei die Konzentration der Analyten in der Testkammer zwischen 0 ppm und 5000 ppm (v/v) verändert wurde. In Abbildung 3-27 sind die typischen Antwortsignale ($\Delta R/R_0$) der Sensorschicht **Au/TdG₂(C₈H₁₃O₂S₂)₁₆** im Falle des Analyten Toluol bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgezeichnet.

Alle untersuchten Kompositschichten zeigten ein identisches Verhalten: Die Intensität der Antwortsignale erreichten nach dem Zuschalten des analytbeladenen Luftstromes in wenigen Sekunden ihr Maximum. Das Umschalten auf Reinfluft bewirkte wiederum den sofortigen Rückfall der Signalintensität zum Ausgangswert. Wiederholtes Umschalten zwischen analytbeladener Luft und Reinfluft in kurzen Zeitabständen führte zu keiner Veränderung der Signale, was auf eine gute Reproduzierbarkeit und Reversibilität des Sensorsystemes hindeutet.

Betrachtet man nun die Antwortsignale der Sensoren, die auf den Kompositschichten der Polyphenylen-Dendrimere **Au/TriG₁(C₈H₁₃O₂S₂)₆**, **Au/TriG₂(C₈H₁₃O₂S₂)₁₂**, und **Au/TdG₁(C₈H₁₃O₂S₂)₈** (zusammengefasst in Abbildung 3-28) aufgebaut wurden, wird ein bemerkenswerter Aspekt ersichtlich: Die maximalen Intensitäten der Antwortsignale ($\Delta R/R_0$) zeichnen sich durch geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Kompositschichten aus. Dies ist ein überraschender Befund, wenn man auf die breite Streuung der Werte für die Leitfähigkeiten und Resistivitäten zurückblickt. Weiterhin bemerkt man, dass alle hergestellten Sensorschichten sehr ähnliche Signale für die unterschiedlichen Analyte bei einer gegebenen Konzentrationen zeigen

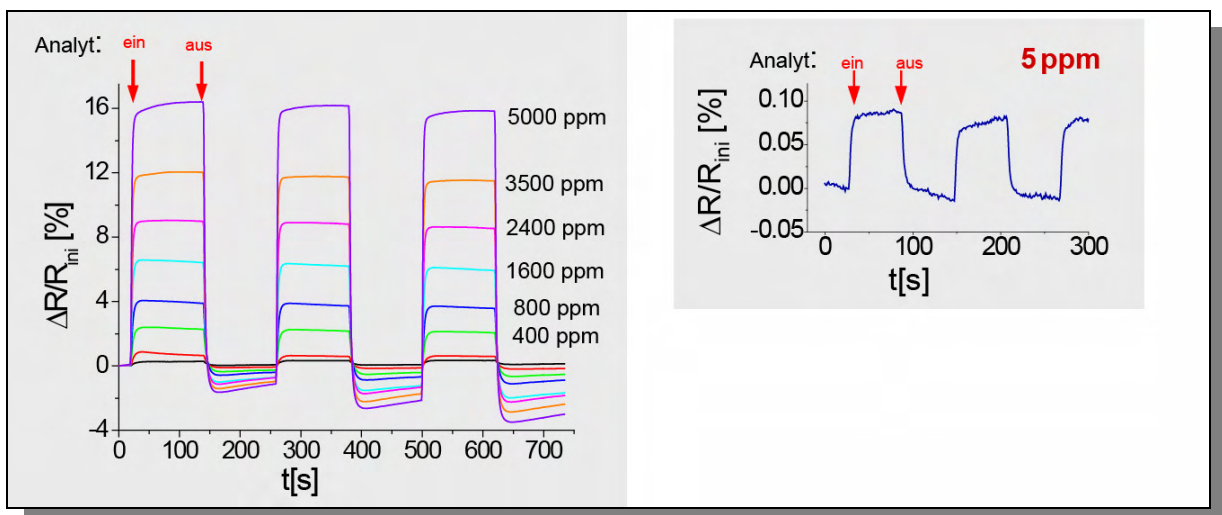


Abbildung 3-27: Antwortsignal der Sensorschicht ($Au/TdG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$) in Gegenwart von Toluol; Links: bei unterschiedlichen Konzentrationen; Rechts: Sogar bei niedrigen Konzentrationen bis zu 5 ppm konnte ein verwertbares Signal erhalten werden.

Über die Empfindlichkeit und somit der Selektivität der Sensorschichten erhält man ein eindeutiges Bild bei der Untersuchung der aufgetragenen Empfindlichkeitsisothermen (:Abbildung 3-30). Die Empfindlichkeit aller untersuchten Sensorschichten nimmt entlang der Analytserie Toluol > TCE > Propanol > Wasser ab. Zugleich zeigen alle Filme eine leichte Hysterese in ihrer Antwort auf die hydrophoben Analyte (Toluol und TCE) in dem Konzentrationsbereich von 0-5000 ppm (v/v), während im Fall der Dämpfe der hydrophilen Lösungsmittel diese Hysterese nicht bemerkbar wird. Dies kann durch die höhere Affinität der Struktur der Polyphenylen-Dendrimere gegenüber hydrophoben Molekülen wie Toluol oder TCE erklärt werden. In denn kleineren Poren können neben der Adsorption auch Kondensationsphänomene auftreten, wodurch die nachfolgende Desorption des Analytes in der Reinluftschaltung verzögert wird.

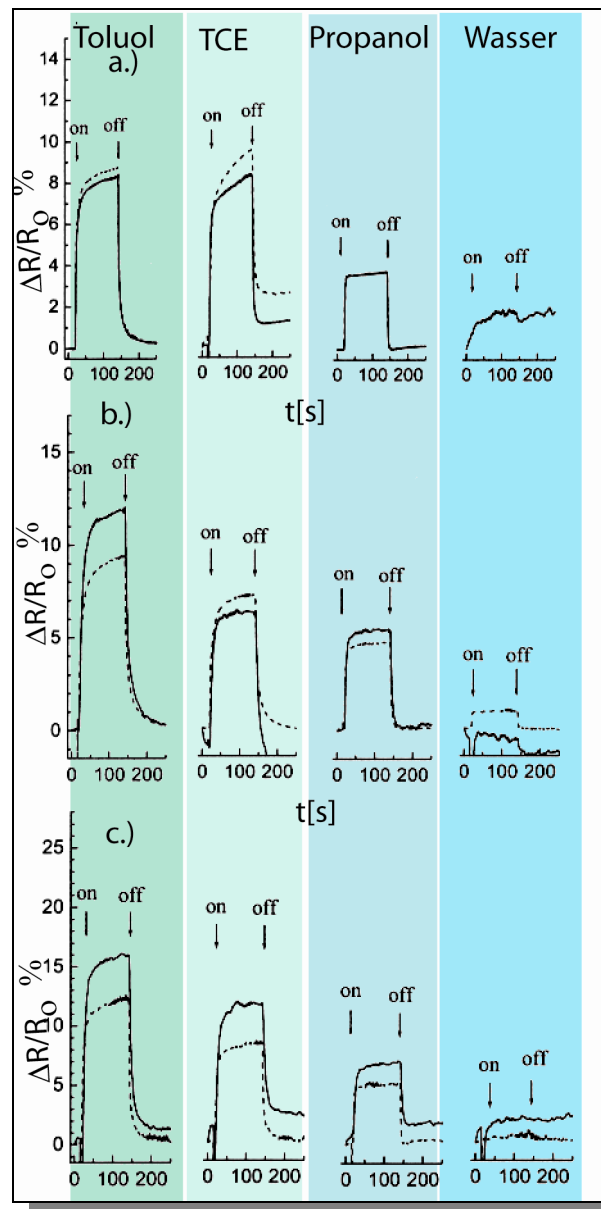


Abbildung 3-28: Zusammenfassung der Antwortsignale der Sensorschichten, (a.)

$Au/TriG_1(C_8H_{13}O_2S_2)_6$ (b.) **$Au/TriG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{12}$** und (c.) **$Au/TdG_1(C_8H_{13}O_2S_2)_8$** in der Gegenwart von Toluol, TCE, Propanol und Wasser;

Die Antwortsignale aller Filme auf die Beladung mit den vier verschiedenen Lösungsmitteldämpfen bei unterschiedlichen Konzentrationen sind im großen Maße vergleichbar. Alle Filme zeigen ein ähnliches Anwachsen ihrer relativen Resistivität bei der Behandlung mit einem bestimmten Analyt mit gegebener Konzentration. Es konnte gleichzeitig auch eine generationabhängige Tendenz in der Empfindlichkeit der Sensorschichten gegenüber von Toluol bemerkt werden. Kompositschichten, aufgebaut auf den Polyphenylen-Dendrimern höherer Generation, zeigten eine leicht erhöhte Sensitivität gegenüber dem aromatischen Analyten. Dieses Phänomen wurde auch bei den Mikrowaagenexperimenten von *A.J. Berresheim* beobachtet und wird auf die π - π^* - Wechselwirkung der aromatischen Analyte mit den Phenylringen der Dendrimere zurückgeführt. Es liegt daher auf der Hand, dass Nanopartikel mit einer

höheren Anzahl von Phenylringen in der Struktur mehrere Lösungsmittelmoleküle in einer gegebenen Zeitspanne anlagern können und somit zu einem Antwortsignal erhöhter Intensität führen

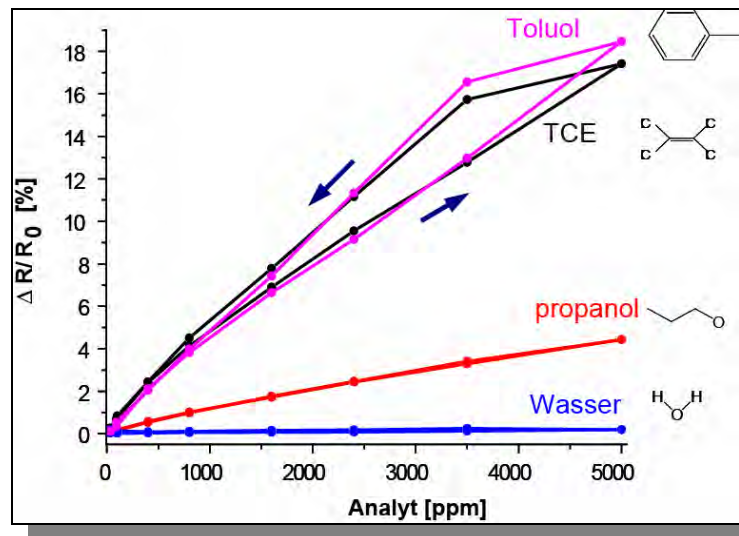


Abbildung 3-29: Empfindlichkeitsisothermen von $\text{Au/TdG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{16}$ für den Fall der vier untersuchten Analyten: Toluol, Tetrachlorethen (TCE) Propanol und Wasser.

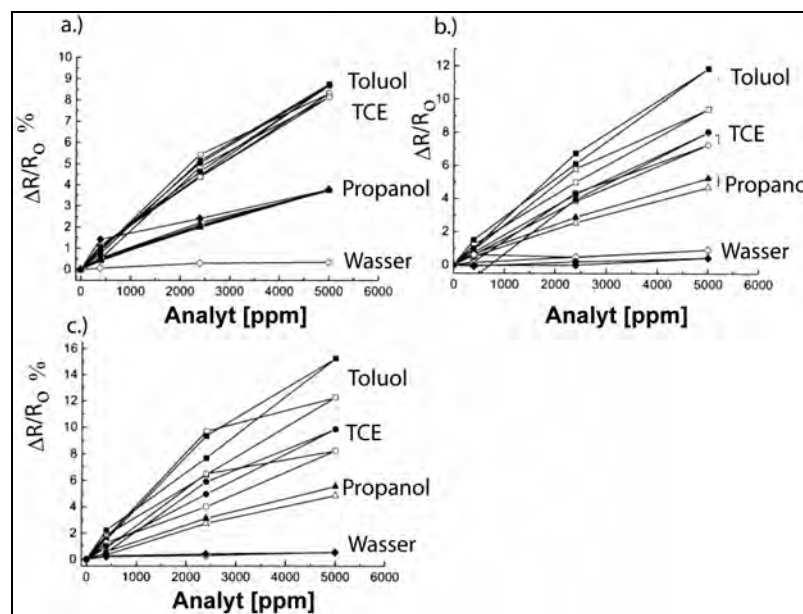


Abbildung 3-30 Empfindlichkeitsisothermen der Sensorschichten, (a.) $\text{Au/TriG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_6$ (b.) $\text{Au/TriG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{12}$ und (c.) $\text{Au/TdG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_8$ in der Gegenwart von Toluol, TCE, Propanol und Wasser;

3.4.3.6 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Um die erhaltenen Ergebnisse für die Chemiresistoren aufgebaut auf Gold-Dendrimerkompositschichten qualitativ beurteilen zu können, müssen zwei antithetische Abläufe, die durch die Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle zustande kommen, berücksichtigt werden^[74, 75]:

die Änderung der dielektrischen Umgebung der Goldnanopartikel, das Anschwellen der Kompositschicht.

Diese beiden Prozesse können mathematisch in der folgenden Gleichung, die im Falle von alkanthiolstabilisierten Goldnanopartikeln benützt wird^[76, 77], zusammengefasst werden:

$$\sigma \propto e^{-2\delta\beta} e^{-E_a/RT} \quad \text{Gleichung 3.4-1}$$

hierbei sind σ die Leitfähigkeit der Kompositschicht, δ die Interpartikeldistanz, β der tunneling Kopplungsterm, E_a die Aktivationsenergie nötig für die Generierung der Ladungsträger, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Gleichzeitig wird die Aktivierungsenergie der Ladungsträger abhängig von der dielektrischen Konstante der Umgebung ϵ_r , der Vakuumpermittivität ϵ_0 , dem Radius der Dendrimere r und der Interpartikeldistanz δ wie folgt definiert^[78]:

$$E_a = \frac{0.5e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \delta} \right] \quad \text{(Gleichung 3.4-2)}$$

Betrachtet man nun die Gleichung 3.4-1, so wird es ersichtlich, dass sie aus zwei Termen gebildet wird, auf die jeweils die zwei oben angedeutete Prozesse Einfluss nehmen: $e^{-2\delta\beta}$ ist der so genannte *Tunnelingterm* und fällt exponentiell mit dem Anwachsen der Interpartikeldistanz δ , also mit dem Anschwellen der organischen

Komponente der Kompositschicht. Gleichzeitig kann angenommen werden, dass durch die Einlagerung der Lösungsmittelmoleküle in der Rezeptorschicht Poren aufgefüllt werden und somit durch die Änderung der dielektrischen Konstante ϵ_r eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Generierung der Ladungsträger benötigt wird. Dies würde über $e^{-E/RT}$, dem *Aktivierungsterm* der

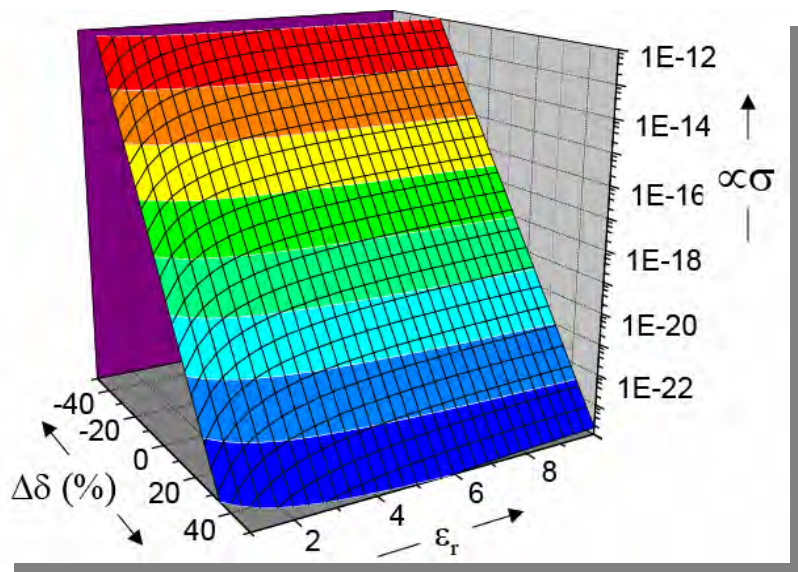


Abbildung 3-31 Leitfähigkeit σ der Metalnanopartikel-Filme als Funktion von δ (Interpartikeldistanz) und ϵ_r (dielektrische Konstante)^[78, 79]

Gleichung 3.4-1 mit einem Anwachsen der Leitfähigkeit der Kompositschicht einhergehen.

Eine Graphische Darstellung der Gleichung 3.4-1 und somit des Einflusses der zwei Prozesse auf die Leitfähigkeit der Rezeptorschicht findet man in der **Abbildung 3-62** ^[78, 79]

Werden nun die experimentellen Befunde, die für die aus Polyphenylen-Dendrimeren bestehenden Rezeptorschichten erhalten wurden, anhand dieser theoretischen Voraussetzungen beleuchtet, kann man zu dem unmittelbaren Schluss kommen, dass die sensorischen Eigenschaften der untersuchten Kompositschichten von dem Anschwellen der Filme dominiert werden: bei allen Untersuchungen wurde ein Rückgang der Leitfähigkeit gemessen. Auf den ersten Blick ist dies ein etwas unerwarteter Befund wenn die Formpersistenz der Polyphenylen-Dendrimere berücksichtigt wird. Beachtet man aber die flexiblen Linker, mit Hilfe deren die Dithiolanreste an das Polyphenylen-Gerüst angebunden sind, ergeben molekulardynamische Berechnungen eine theoretische diametrale Längenvariation von $\approx 1,7\text{-}2$ nm zwischen der zurückgefalteten und der radial gestreckten Konformation der flexiblen Ketten. Dies könnte als eine Erklärung für den beobachteten Prozess dienen. Ob nun das Anschwellen der Filme ausschließlich der strukturellen Beschaffenheit der verwendeten funktionellen Nanopartikel zuzurechnen ist, könnte eine genauere Kenntnis der molekularen Konformation der Partikel und der Verteilung der Analytmoleküle im Film beantworten. Leider konnten diesbezüglich keine aufschlussreichen experimentellen Daten erhalten werden. Ein synthetischer Ansatz zur Annäherung an diese Fragestellung ist die Synthese neuer Polyphenylen-Dendrimere, die mit Ankergruppen direkt am Polyphenylen-Gerüst ausgestattet sind und somit jegliche radiale Flexibilität ausschließen.

Betrachtet man nun die Empfindlichkeit der untersuchten Rezeptorschichten (gegenüber von Toluol und TCE), wird ersichtlich, dass sie vergleichbar mit den Empfindlichkeiten gemessen bei Kompositschichten gebildet aus octanthiolstabilisierten Goldnanopartikeln ist^[62]. Dies widerspricht den eigentlichen Erwartungen wenn man die Struktur der beiden Kompositschichten betrachtet. Die Alkanthiol-umgebenen Goldnanopartikel unterliegen keiner Vernetzung in der Kompositschicht und führen somit zu losen Partikelagregaten. Im Gegensatz dazu werden in den Kompositschichten der Polyphenylen-Dendrimere die Goldnanopartikel mittels der multifunktionellen Liganden vernetzt, was zu einer kompakteren, mechanisch stabilisierten Multischicht führt. Man würde erwarten, dass das Vordringen der Analytmoleküle in die Rezeptorschichten gebildet aus losen Partikelverbänden viel leichter von statten geht als im Fall der vernetzten Filme. Gleichzeitig sollte die Tendenz zum Anschwellen in den unvernetzten Kompositschichten viel ausgeprägter sein als in den vernetzten. Die hohe Empfindlichkeit der Gold-Polyphenylen-Dendrimer-Rezeptorschichten ist auf zwei wichtige strukturelle Beschaffenheiten der eingesetzten organischen Nanopartikel zurückzuführen: Die aufgespannten stabilen Hohlräume im Polyphenylen-Gerüst tragen im großen Maße zu einer erhöhten

Porosität der Filme bei und erleichtern somit die Aufnahme der Analytmoleküle, wobei gleichzeitig durch die flexiblen Linker ein Anschwellen der Schichten ermöglicht wird.

Es muss zusammenfassend herausgehoben werden, dass dithiolanfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere sich gut für die Self-Assembly von Gold-Dendrimer- Multischichten eignen. Während des SA-Prozesses vernetzen die multifunktionalen Dendrimere die Goldnanopartikel und erlauben somit den Schicht-für-Schicht-Aufbau von homogenen, mechanisch stabilen Filme mit gut definierter Dicke. Als Rezeptorschichten in Sensoren zeigten die Kompositfilme eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Toluol und TCE, während gleichzeitig die Querempfindlichkeit für Nässe vernachlässigbar war.

Stabilität, Reproduzierbarkeit, sowie die sehr kurzen Antwortzeiten zeichnen die verwendeten dithiolanfunktionalisierten Dendrimere als potentielle Kandidaten für sensorische Anwendungen aus. Nachteilig erscheint die relativ aufwendige Synthese der monodispersen Nanopartikel. Sicherlich stellen hierbei mit Ankergruppen ausgestattete hyperverzweigte Polyphenylene eine günstigere Alternative dar, die es nicht zu vernachlässigen gilt.

3.5 Polyphenylen-Dendrimere ausgestattet mit 16 Terthiophenyleinheiten an der Oberfläche

3.5.1 Einleitung

Die funktionalen Eigenschaften von halbleitenden konjugierten Polymeren sind ein direktes Resultat des Zusammenspiels zwischen der chemischen Beschaffenheit der einzelnen Polymerketten und den intermolekularen Kräften, die die makroskopische Morphologie des Materials bestimmen. Diese Wechselwirkungen bestimmen letzten Endes die Rolle des leitenden Polymers als aktives Element in einer neuen Generation von LEDs, FETs oder photovoltaischen Einheiten.

Wie schon der Name besagt, ist eine der hervorstechenden Eigenschaften von konjugierten Polymeren wie von *Polypyrrolen* oder *Polythiophenen* ihre elektrische Leitfähigkeit, ähnlich derjenigen in klassischen Halbleitern, wie sie in Folge einer Oxidation oder Reduktion der konjugierten π -Systeme auftritt^[80]. Der Mechanismus dieses Ladungsträgertransportes ist bis heute nicht gänzlich geklärt. Wenn frühere Arbeiten den Transport der Ladungsträger längs der Polymerketten, in Abhängigkeit von deren Länge, beschreiben^[81, 82], bezeugen neuere Studien dass die Konjugationslängen von leitenden Polymeren vielfach nicht über 16-30 Einheiten hinausreichen^[83, 84]. Zudem wird auch die molekulare Längen der Ketten häufig durch das Entstehen von Quervernetzungspunkten beeinträchtigt^[85]. Aus diesen Gründen sind neue Konzepte entwickelt worden, die unter anderem Hopping-Prozesse von Ladungen zwischen benachbarten Polymerketten beinhalten. Dennoch sind eindeutige Nachweise für intrinsische 2D- oder auch 3D-Leitfähigkeiten auf molekularer Ebene in konjugierten Polymeren mangels geeigneter molekularer Strukturen nur schwer zu erbringen. Aus diesem Gesichtspunkt eröffnet die Dendrimerverchemie, neue synthetische Möglichkeiten. So wurden Arbeiten publiziert in denen Dendrimere peripher mit konjugierten Oligomeren oder Polymeren dekoriert wurden^[65, 86, 87]. Andere Untersuchungen benützten dendritische Seitenketten, um eine bessere Löslichkeit der leitfähigen Polymere zu erreichen^[88].

Wichtig vom Standpunkt der mechanistischen Untersuchung der Leitfähigkeit ist die Möglichkeit der räumlich definierten Anordnung von leitfähigen Ketten, wie sie im Fall der formstabilen Polyphenylen-Dendrimere gegeben ist. Ein aussagekräftiges Beispiel hierfür sind die Arbeiten von *T. Weil* auf dem Gebiet der PDI-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere, welche anhand von Energietransfer-Studien eine räumlich definierte Anordnung der Farbstoffmoleküle zeigen^[89]. Anhand dieser Resultate kann angenommen werden, dass Polyphenylen-Dendrimere ausgestattet mit peripheren Terthiopheneinheiten, formstabile Nano-Objekte mit räumlich definiert platzierten Polymereinheiten darstellen. Tatsächlich erscheinen solche Nanopartikel anhand *molekulardynamischen Berechnungen* als kugelförmige Gebilde mit nach aussen weisenden Terthiophenyleinheiten (vgl. Abbildung 3-32).

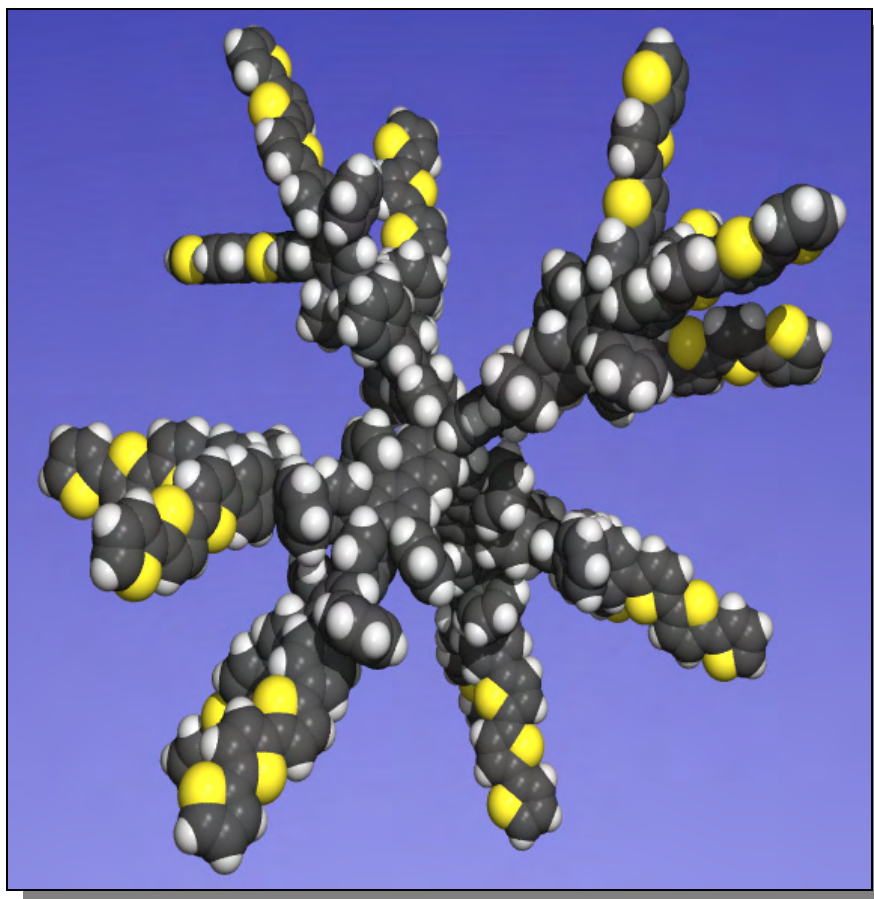


Abbildung 3-32: 3D-Modell eines terthiophenylfunktionalisiertem Polyphenylen-Dendrimers zweiter Generation

3.5.2 Synthese der terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$

Die Synthese der neuen terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere wurde unter Verwendung der im Kapitel 2.2.2 vorgestellten Cyclopentadienonbausteine **2-16** und **2-17** entsprechend dem *divergenten* Syntheseprotokoll ausgeführt.

Die mehrfache Diels-Alder-Cycloaddition von **2-16** und **2-17** an den ethinylfunktionalisierten Gerüstbaustein $TdG_1(\text{Ethy})_8$ erfolgte in einem siedenden Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol / Diphenylether (1:3) und benötigte eine Reaktionszeit von 3-4 Tagen.

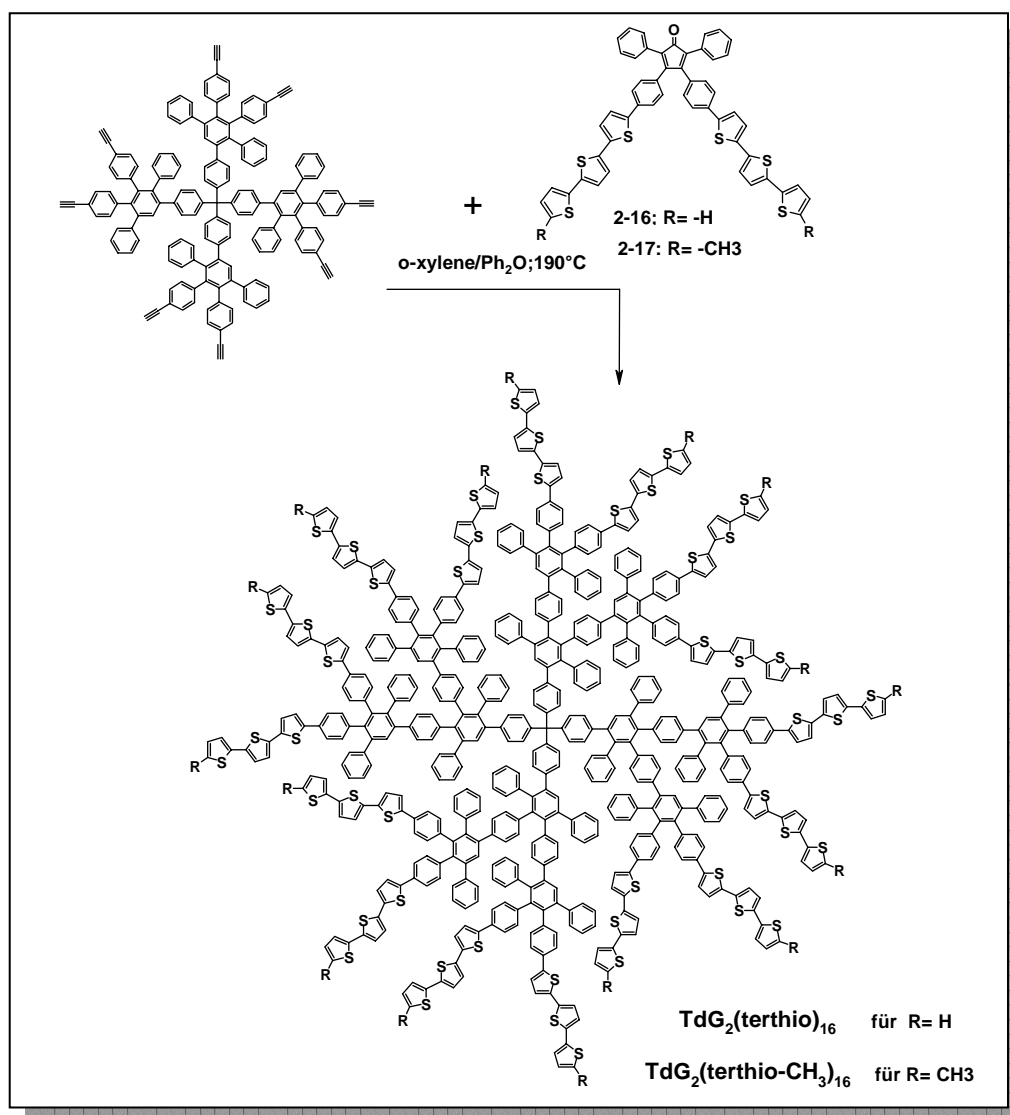


Abbildung 3-33: Schematische Darstellung der Synthese von **TdG₂(terthio)₁₆** (69 %) und **TdG₂(terthio-CH₃)₁₆** (71 %)

Die Vollständigkeit der mehrfachen Diels-Alder-Cycloaddition wurde anhand ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie geprüft und bestätigt.

Abbildung 3-34 und Abbildung 3-35 zeigen die MALDI-Tof-Spektren der Dendrimere **TdG₂(terthio-CH₃)₁₆** (oben) und **TdG₂(terthio)₁₆** (unten). Im Fall von **TdG₂(terthio-CH₃)₁₆** wird nur ein einziges Signal bei $m/z = 9053$ detektiert, das dem terthiophenylfunktionalisierten Dendrimer zugeordnet werden kann. Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell bestimmten m/z -Verhältnis bestätigt die Monodispersität der Verbindung, da ansonsten sowohl Edukt als auch mögliche Spaltprodukte bei niedrigeren Molekulargewichten sichtbar wären.

Im Fall von **TdG₂(terthio)₁₆** sind im MALDI-TOF-Spektrum mehrere Peaks erkennbar. Man identifiziert neben dem erwarteten Signal des Molekülmassenpeaks bei $m/z = 8827$ auch Signale mit einem m/z -Verhältnis entsprechend den Fragmenten $\frac{3}{4} M^+$ ($m/z = 6626$), und $\frac{1}{4} M^+$ ($m/z = 2190$).

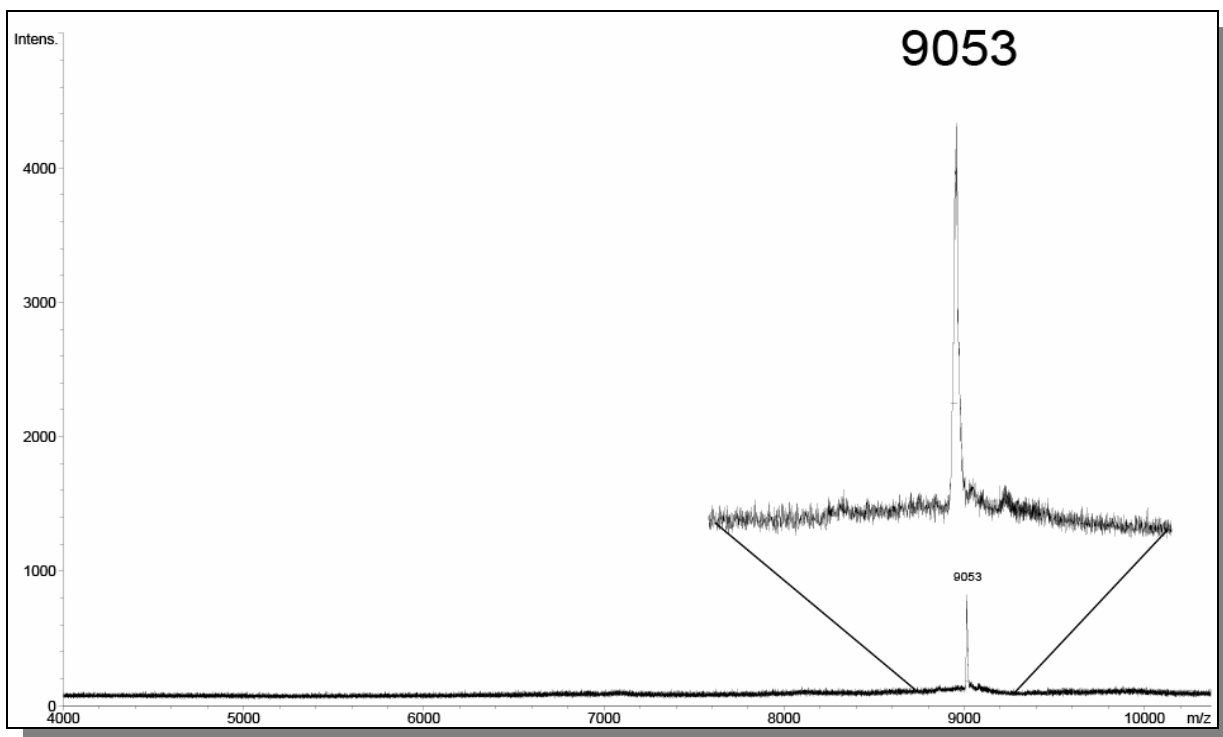


Abbildung 3-34: MALDI-TOF-Spektrum von $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ aufgenommen mit Dithranol als Matrix; Berechnetes Molekulargewicht=9051,78 g/Mol.

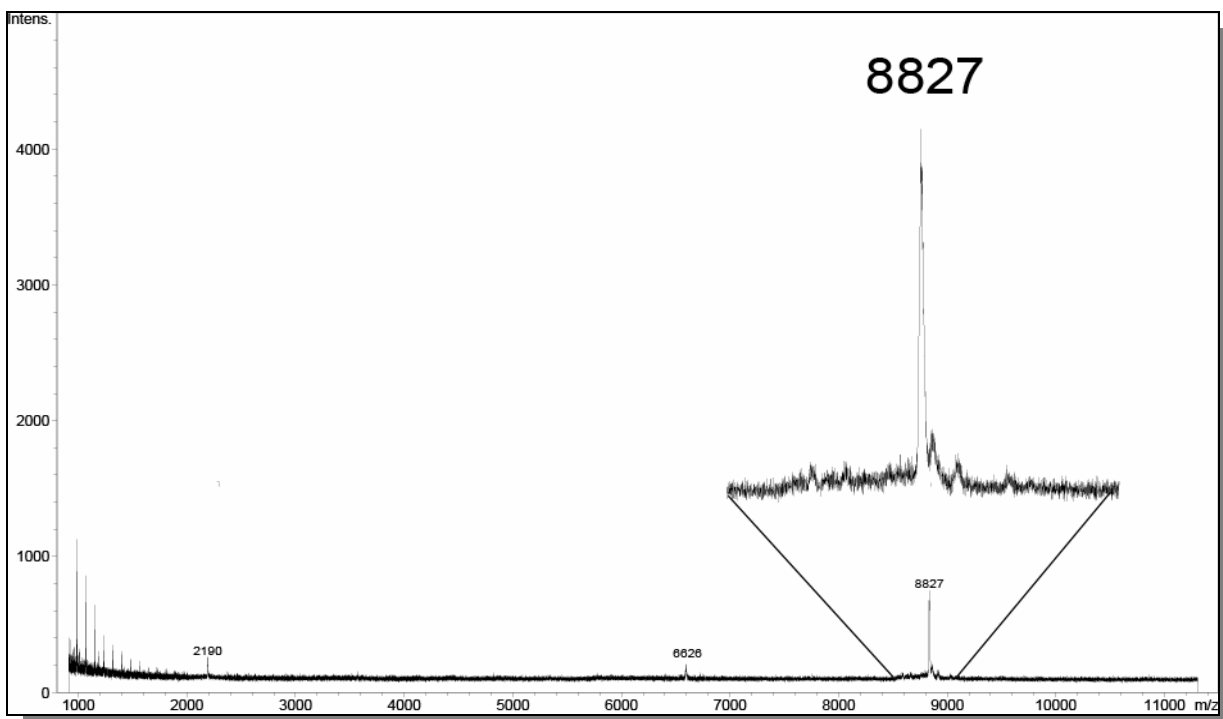


Abbildung 3-35: MALDI-TOF-Spektrum von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ aufgenommen mit TCNQ als Matrix; Berechnete Molekulargewichte: 8824,33 g/Mol für M^+ , 6620,43 g/Mol für $\frac{3}{4} M^+$ und 2206,83 g/Mol für $\frac{1}{4} M^+$.

Die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind durch die Überlagerung vieler Signale im aromatischen Bereich von erhöhter Komplexität.

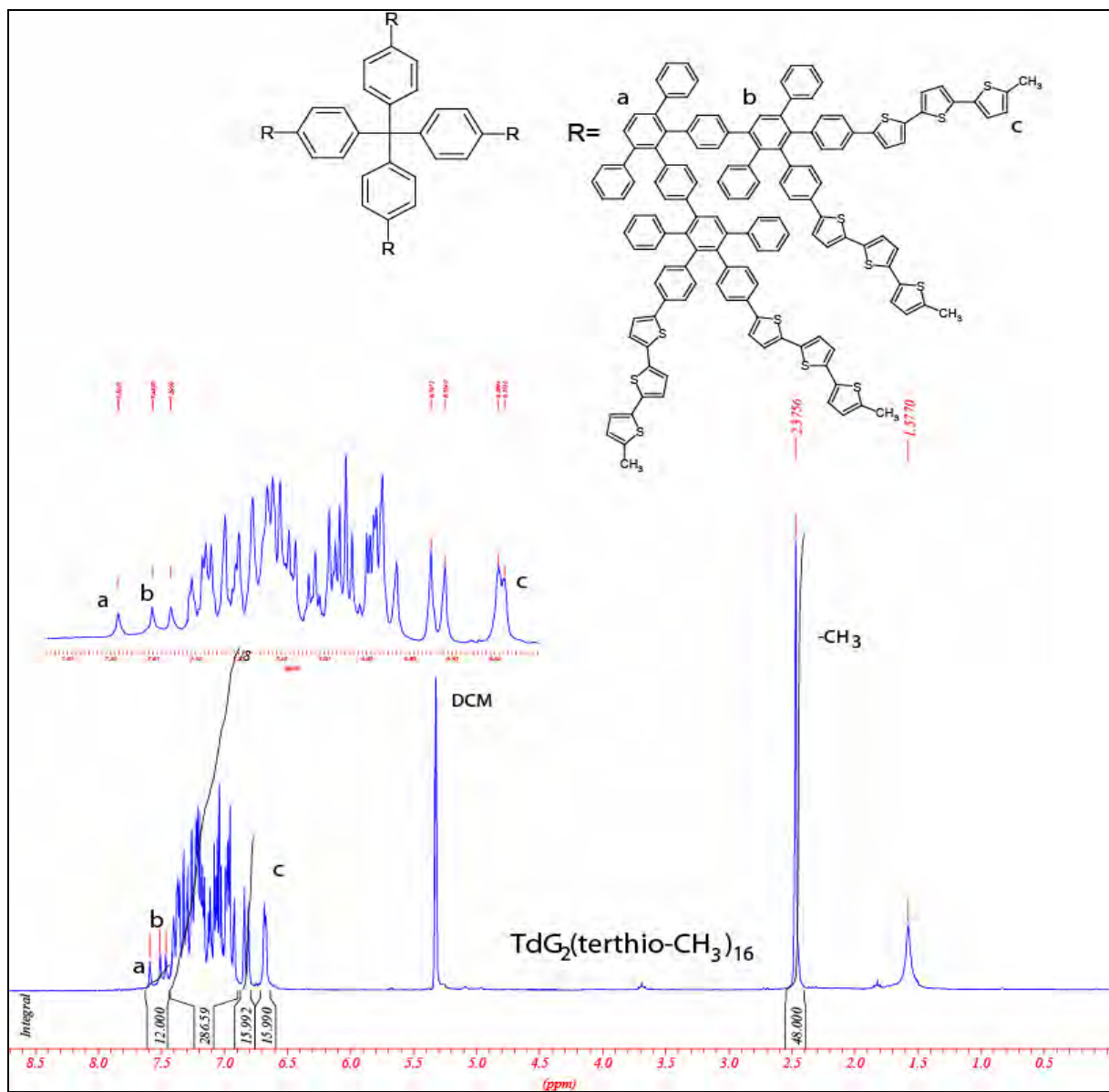


Abbildung 3-36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ (aufgenommen in CDCl_2 ; 250 MHz)

Abbildung 3-36 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dendrimers $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$. Trotz der Komplexität dieses Spektrums lassen sich in diesem Fall sowohl die charakteristischen Signale des Polyphenylen-Gerüsts zweiter Generation als auch einige spezifische Signale der methylsubstituierten Terthiophenyleinheiten unterscheiden. Bei 7.39, 7.44 und 7.52 ppm absorbieren die Protonen „a“ und „b“ der Pentaphenyleinheiten des Polyphenylen-Dendrimers. Das Dublett bei 6.68 ppm hat eine Kopplungskonstante von $^3J = 3,5$ Hz und kann der Resonanz der „c“ Protonen der methylsubstituierten Terthiophenyleinheiten zugeordnet werden. Die restlichen aromatischen Protonen der Terthiophenylketten werden von den Protonen des Polyphenylen-Gerüsts überlagert. Im aliphatischen Bereich bei 2.46 ppm erkennt man die Methylprotonen $-\text{CH}_3$ mit einer relativen Intensität von 48 Protonen.

Anhand der dargestellten analytischen Daten lässt sich die Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere mit 16 Terthiophenyl- beziehungsweise α -Methyl-terthiophenyleinheiten sehr gut nachvollziehen. Im Folgenden wird im Vorfeld der elektrochemischen Experimente, die anhand einer Zusammenarbeit mit Hermann John aus der Arbeitsgruppe von Prof. J. Heinze an der Universität Freiburg möglich wurden, auf die optischen Eigenschaften von $\text{TdG}_2(\text{terthio})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ eingegangen.

3.5.3 Optische Eigenschaften der terthiophensubstituierten Dendrimere

Oligothiophene zeigen in Lösung ein charakteristisches Absorptionsspektrum, das aus zwei Absorptionsbanden besteht^[90]. Die Absorptionsspektren der Cyclopentadienonbausteine **2-16**, **2-17**, der Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{terthio})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ sowie eines unsubstituierten Terthiophens sind in Abbildung 3-37 wiedergegeben.

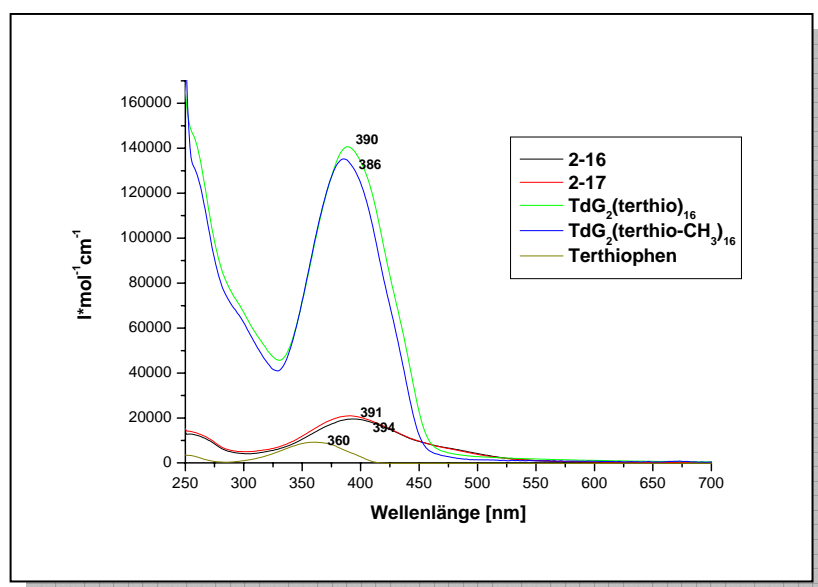


Abbildung 3-37: Absorptionsspektren der neuen Terthiophen-derivate aufgenommen in Chloroform ($1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$)

Die abgebildeten Spektren wurden in Chloroform-Lösung bei einer Konzentration von 10^{-6} M aufgenommen. Betrachtet man nun das Spektrum des unsubstituierten Terthiophens, bemerkt man die zwei charakteristischen Bande bei 249 nm und 356 nm^[91]. Hierbei entspricht die schwächere Absorptionsbande bei 249 nm dem lokalen $\pi \rightarrow \pi^*$ -

Übergang im einzelnen Thiophenring, gleichzeitig wird die stärkere Absorptionsbande bei 356 nm durch den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des gesamten Chromophors erzeugt^[91]. Die Spektren der Cyclopentadienonbausteine **2-16** und **2-17** zeigen wie erwartet eine Überlagerung der spektralen Eigenschaften der Terthiophenyleinheiten und des Cyclopentadienonbausteines. Die schwächere Bande bei 250 nm entstehen durch die lokalen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den einzelnen Phenyl- und Terthiophenringe. Die ausgeprägte Banden bei 391 nm und 394 nm im Fall von **2-17** beziehungsweise **2-16** sind wiederum den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der gesamten Terthiophene zuzuordnen. Die bathochrome Verschiebung gegenüber dem unsubstituierten Terthiophen (um $\approx 30 \text{ nm}$) deutet auf eine

Erweiterung des π -Systems der Terthiophenyleinheiten auf die benachbarten Phenylringe hin. Entscheidend für das Auftreten dieser elektronischen Einflüsse ist ein relativ kleiner Torsionswinkel der Phenyl-Terthiophenbindung der somit eine ausgedehntere Konjugation erlaubt. *Molekulardynamische Berechnungen* ergeben eine Torsion von 23° ein Wert, der eine Ausweitung des π -Systems erlaubt (vgl. Abbildung 3-38).

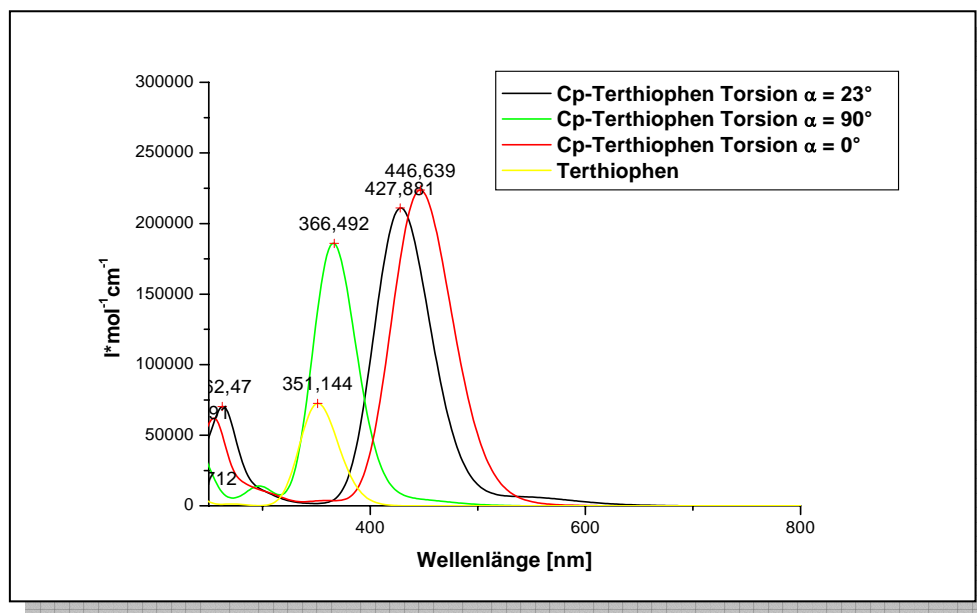


Abbildung 3-38: Berechneteⁱⁱ Absorptionsspektren von **2-16** in Abhängigkeit des Torsionswinkel α zwischen der Terthiopheneinheit und dem Phenylring des Cyclopentadienons; $\alpha = 23^\circ$ entspricht der minimierten Struktur, während $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ festgesetzte Extremwerte sind.

Die experimentell erhaltenen Werte für diese Absorptionsmaxima stimmen sehr gut mit den für α -phenylsubstituierte Terthiophene angegebenen Literaturwerten (398 nm) überein^[92]. Die Absorptionskurven der Dendrimere **TdG₂(terthio)₁₆** und **TdG₂(terthio-CH₃)₁₆** zeigen die spezifische Absorptionsdomäne der Polyphenylenstruktur bei Wellenlängen unter 300 nm, gefolgt von den Banden der Terthiophenyleinheiten bei 390 (386) nm. Die erhaltenen Werte für die Absorptionsmaxima deuten auf keine nennenswerte Veränderung der Torsionswinkel zwischen den Terthiophenyleinheiten und den anbindenden Phenylringen hin. Dies ist ein indirekter Hinweis auf fehlende intramolekulare sterische Einwirkungen auf die peripheren Terthiophenyleinheiten. Unterstützt wird diese Annahme auch, wenn man die Extinktion der untersuchten Spezies betrachtet. Die Lösungen identischer Konzentrationen in Chloroform zeigen ein lineares Anwachsen der Extinktion abhängig von der Anzahl der Terthiophenyleinheiten im Molekül. Dies ist eindeutig auf das Fehlen von intramolekularen Wechselwirkungen der Chromophore in Anbetracht des steifen Dendrimergerüsts zurückzuführen.

ii Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Berechnungen sind im experimentellen Teil enthalten

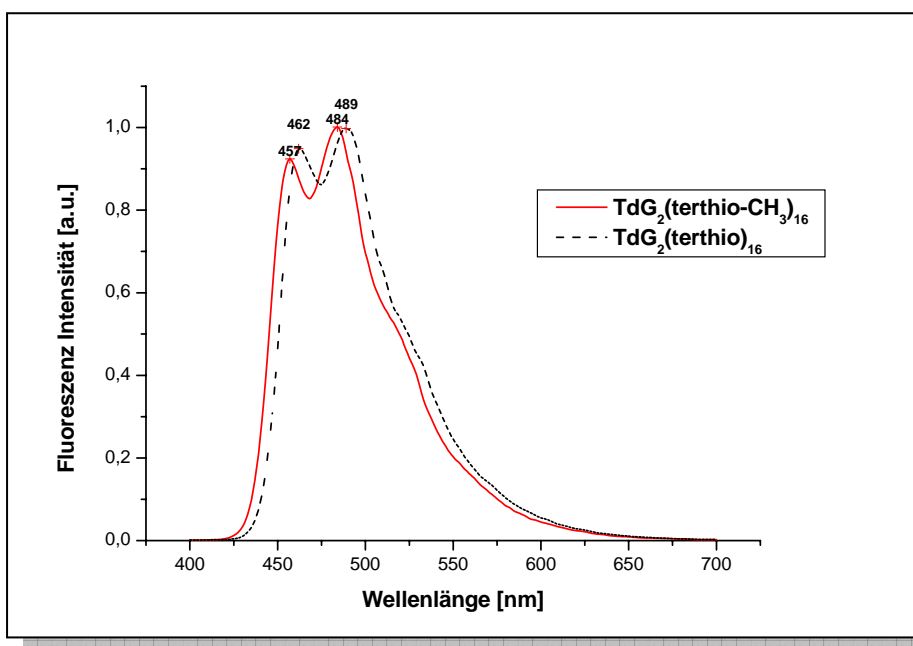


Abbildung 3-39: Fluoreszenzspektren von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ angeregt bei $\lambda = 390 \text{ nm}$; Chloroform Lösung 10^{-6} M

In Abbildung 3-39 sind die Fluoreszenzspektren der Dendrimere $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ dargestellt. Oligothiophene zeigen ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum mit zwei Maxima und einer Schulter^[93]. Diese Charakteristik finden wir auch in den aufgenommenen Fluoreszenz-Spektren der Polyphenylen-Dendrimere wieder. Wie in den Absorptionsspektren sind die zwei Maxima relativ zu dem Terthiophen bathochrom verschoben, was auch hier auf eine Zunahme der Konjugationslänge hindeutet. Die Maxima bei 457 und 484 nm (462 und 489 nm) sind auch in diesem Fall mit den Werten (466 und 496 nm), die in der Literatur für α -phenylsubstituierte Terthiophene angegeben werden, sehr gut vereinbar^[92].

Weiterhin wird nun auf Elektropolymerisationsexperimente der terthiophenylfunktionalisierten Dendrimere und der elektrochemischen Eigenschaften der Polymerisationsprodukte eingegangen.

3.5.4 Leitfähige 3D-Netzwerke durch die Elektropolymerisation von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$

Diaz et al^[94] konnte erstmals Polypyrrol elektrochemisch durch anodische Oxidation auf Platinoberflächen abscheiden und eröffnete hierbei eine grundlegend neue Forschungsrichtung auf dem Feld der leitfähigen Polymere. Auch Polyanilin^[95], Polythiophen^[96], Polyvinylferrocen^[97] und Polyphenylen^[98] wurden auf die gleiche Art erhalten. Im Anschluss an diese Vorarbeiten fand die

elektrochemische Polymerisation redoxaktiver Monomere eine große Verbreitung. Trotz der Vielzahl der Arbeiten^[99] auf diesem Gebiet sind Systeme die auf elektroaktiven dendritischen Monomeren^[100] aufbauen und zu leitfähigen 3D-Netzwerken^[101] führen, nur wenig behandelt. Vor dem Hintergrund des außergewöhnlichen Eigenschaftsspektrums solcher leitfähigen 3D-Netzwerke wird nun weitergehend auf die Elektropolymerisation der terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere eingegangen. Zunächst werden die experimentellen Rahmenbedingungen erläutert, um danach dann die elektrochemischen Eigenschaften der erhaltenen Polymerisationsprodukte zu behandeln.

3.5.4.1 Experimenteller Aufbau zur Herstellung und Charakterisierung der 3D-Netzwerke von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$

Prinzipiell können Filme aus elektrisch leitfähigen Polymeren über nass- oder elektrochemische Polymerisation hergestellt werden. Die elektrochemische Abscheidung ist auf leitfähige Substrate beschränkt, da diese als Elektrode verwendet werden müssen.

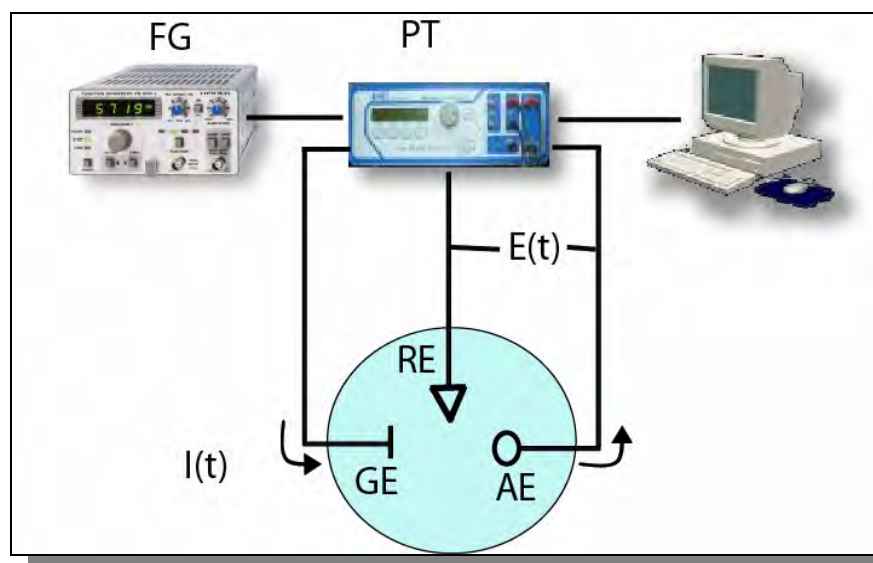


Abbildung 3-40: Elektrochemischer 3-Elektroden-Aufbau: **FG**: Funktionsgenerator, **PT**: Potentiostat; die Referenz- (**RE**), Gegen- (**GE**) und Arbeitselektrode (**AE**) tauchen in eine Lösung aus Elektrolyten und zu untersuchender elektroaktiver Spezies; die gemessene Stromstärke $I(t)$ in Abhängigkeit des angelegten Potentials $E(t)$ wird vom Computer aufgezeichnet^[102]

Die Herstellung der Polymerisationsprodukte auf Basis von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ wird in einem konventionellen elektrochemischen 3-Elektrodenaufbau (Abbildung 3-40), die in eine Lösung aus Dendrimer und Leitsalz tauchen, durchgeführt. Als Referenzelektrode **RE** wird ein mit einer

Schicht AgCl überzogener Ag-Draht und als Gegenelektrode **GE** ein Pt-Blech verwendet. Die Arbeitselektrode **AE** besteht je nach Anwendung ebenfalls aus Pt oder aus einem mit ITO beschichteten Glassubstrat. Diese Elektroden tauchen in eine Lösung aus den elektroaktiven Verbindungen und aus einem Elektrolyten hinreichender Konzentration, damit eine gute Leitfähigkeit gegeben ist.

Für cyclovoltammetrische Experimente wird zwischen Referenz- und Gegenelektrode ein zeitlich veränderliches Potential $E(t)$ angelegt. Zunächst wird im Vorwärts-Sweep die Spannung von einem Ausgangspotential linear mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit $v=dE/dt$ vergrößert. Ist der Wert des Umkehrpotentials erreicht, wird mit der gleichen Geschwindigkeit die Spannung wieder erniedrigt. In dieser Anordnung wird der Strom über die Gegen- und die Arbeitselektrode geführt, während die Referenz aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt^[102]. Erreicht $E(t)$ das Redoxpotential einer aktiven Spezies, so fließt über die Arbeitselektrode ein Strom, und ein Peak wird an dieser Stelle detektiert. Die elektroaktiven Spezies liegen bei solchen Messungen in sehr kleinen Konzentrationen vor (10^{-4} M). In den in dieser Arbeit behandelten Fällen wurde als Lösungsmittel Methylenchlorid und als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat (TBAPF₆) verwendet.

Die elektrischen und optischen Materialeigenschaften von leitfähigen Polymeren sind abhängig vom Oxidationszustand und ändern sich mit ihm dramatisch. Dieses Phänomen, Elektrochromie genannt, erlaubt direkte Schlussfolgerungen über die existenten Spezies im Polymer. Für die spektroelektrochemische Messungen wird derselbe Aufbau aus drei Elektroden verwendet, wobei die Gegenelektrode aus ITO besteht, auf dem das zu untersuchende Polymerisationsprodukt abgescheidet wird. Durch die Verwendung solcher Elektroden ist es möglich, *in-situ* neben der elektrochemischen Messung auch optische Spektroskopie zu betreiben.

Leitfähigkeiten von abgeschiedenen Polymerisationsprodukten können entweder an getrockneten Filmen mit Hilfe der Vierpunkt-Methode oder *in-situ* in der elektrochemischen Zelle gemessen werden. Führt man das Experiment *in-situ* in einer elektrochemischen Zelle durch, kann man parallel zur Leitfähigkeit auch das Cyclovoltammogramm registrieren. Für die *in-situ*-Messung der Leitfähigkeit werden in der Regel Interdigitalstrukturen (IDS) verwendet^[103]. Diese bestehen aus zwei ineinander geschobenen Kammelektroden mit definiertem Abstand zwischen den einzelnen Stegen. Die IDS wird als Arbeitselektrode bei der in der Cyclovoltammetrie üblichen Dreielektrodenanordnung eingesetzt (vgl. Abbildung 3-41). Das zu untersuchende Material wird durch elektrochemische Abscheidung auf die IDS aufgebracht. Dadurch werden die Elektrodensegmente kontaktiert, und durch eine Spannungsdifferenz zwischen den Kammelektroden kann der Widerstand des abgeschiedenen Materials bestimmt werden.

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten, den Widerstand und damit die Leitfähigkeit des auf der IDS abgeschiedenen Materials zu bestimmen. Bei der ersten Vorgehensweise werden die beiden

Kammelektroden an einen Bipotentiostaten angeschlossen und verschiedene Sollspannungen

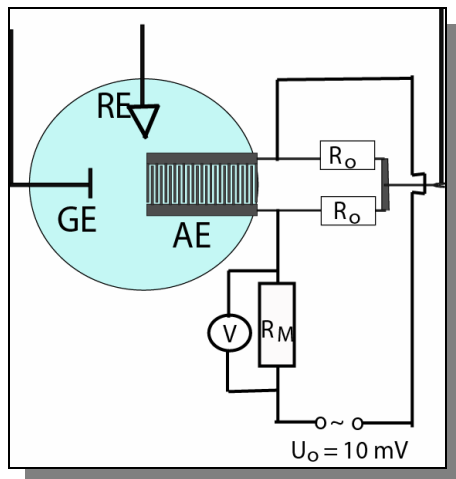


Abbildung 3-41:^[103] Cyclovoltammetrische Mess-Schaltung mit Kammelektrode für die Bestimmung der *in-situ*-Leitfähigkeit

vorgegeben. Diese Methode hat den Vorteil, dass die jeweilige Potentialdifferenz individuell an das Experiment angepasst werden kann. Bei einer computergestützten Steuerung des Sollpotentials kann sogar eine sich im Zeitablauf des Experiments ändernde Spannungsdifferenz angelegt werden. Die Widerstandswerte erhält man durch einfache Subtraktion der resultierenden Strom-Spannungskurven der beiden IDS-Hälften. Ein gravierender Nachteil dieser Technik ist die Tatsache, dass bei kleinen Differenzen der Strom-Spannungskurven, also im Bereich geringer Leitfähigkeit, die Resultierende zu ungenau wird.

Bei der zweiten Möglichkeit der *in-situ*

Widerstandsbestimmung, die auch für die weiterhin beschriebenen Messungen angewandt wurde, muss eine spezielle Mess-Schaltung eingesetzt werden (vgl. Abbildung 3-41). Dabei wird an die IDS eine feste Spannungsdifferenz von $U_0 = 10 \text{ mV}$ angelegt. Durch die beiden Widerstände R_O wird die Arbeitselektrode von der Mess-Spannung getrennt. Über die am Messwiderstand R_M abfallende Spannung kann dann die Leitfähigkeit des Polymermaterials gemäß den Ohmschen Gesetzen berechnet werden. Nachteil dieser Meßmethode sind die hohe Anforderung an die Symmetrie des Messaufbaus und die nicht ganz triviale Berechnung der Leitfähigkeit.

3.5.4.2 Elektropolymerisation – der Mechanismus

Eingeleitet wird die Elektropolymerisation von Polythiophen durch die anodische Oxidation eines Monomers. Durch Dimerisierung zweier Radikalkationen und die nachfolgenden Abspaltung zweier Protonen entsteht zunächst ein Oligothiophen^[96, 104] doppelter Länge (relativ zum Monomer). Nachfolgend werden durch weitere Kupplungen höhere Oligomere (Polymere) gebildet (vgl. Abbildung 3-42), wobei die Reaktivität und die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Wird das Löslichkeitsprodukt unterschritten, scheidet sich das Polymerisationsprodukt auf der Anode ab. Dieser Vorgang hängt im Wesentlichen vom verwendeten Lösungsmittel, der Temperatur und der Monomerkonzentration ab. Auf der Anode schreitet die Polymerisation durch Festkörperreaktionen weiter fort^[101]. Da die Reaktivität aufgrund der verbesserten Stabilisierung der positiven Ladung mit

zunehmender Kettenlänge weiter abnimmt, ist der Polymerisationsgrad durch das Herstellungspotential gegeben^[105]. Der genaue Mechanismus der Reaktionen im Festkörper ist allerdings nicht vollständig geklärt.

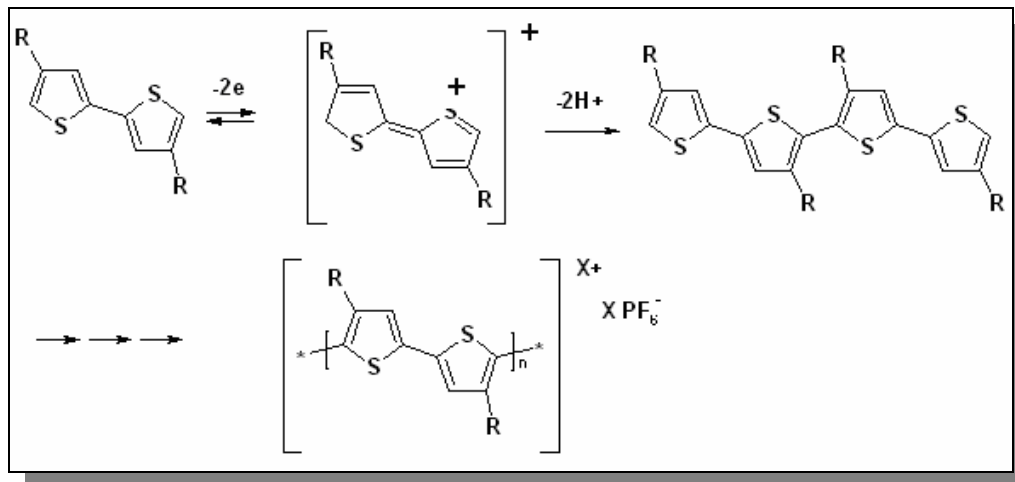


Abbildung 3-42: Schematische Darstellung der Elektropolymerisation eines 4, 4' substituierten Polythiophens ausgehend von einem Bithiophenmonomer

Die Struktur des Polymers und der Grad der Polymerisation sind außerdem stark von der Reaktivität der Radikalkationen abhängig. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass die Reaktivität der Oligothiophenmonomere an den freien α -Positionen (5 bzw. 5') des Thiophenrings wesentlich höher ist als an Position 3 bzw. 3'^[105]. Somit entsteht das Polymerisationsprodukt hauptsächlich durch neue 5,5'-Verknüpfungen. Wird indessen die reaktive α -Position durch Substituenten blockiert, führt die Elektropolymerisation meist nur zu sehr kurzkettigen Polymeren oder sogar nur löslichen Oligomeren. Die Filme, die sich auf der Anode abschieden, sind teilweise geladen. Da aber die Polymere makroskopisch elektrisch neutral sein müssen, sind zum Ladungsausgleich während der Polymerisation Gegenionen des verwendeten Leitsalzes in den Polymerfilm mit eingebaut worden. Das so erhaltene Material besteht also aus einer Mischung aus dem Polymerisationsprodukt und Leitsalzgegenionen wie z.B. Polystyrylsulfonat (PSS) oder Hexafluorophosphat (PF_6).

3.5.4.3 Elektrochemische und optische Charakterisierung der Polymerisationsprodukte von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ und $TdG_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$

Die elektrochemische Oxidation von $TdG_2(\text{terthio})_{16}$ in DCM beginnt bei einem Potential von $E = +0,81$ V (Abbildung 3-43). Während des nachfolgenden Sweeps zwischen 0 und 1,2 V findet die Abscheidung

eines elektroaktiven Films auf der Anode statt. Aus den Veränderungen des Voltammogramms in den nacheinander folgenden Sweeps ergibt sich, dass die oxidierten Terthiopheneinheiten abreagieren und in Kupplungsreaktionen Hexathiopheneinheiten bilden. Prinzipiell kann das abgeschiedene Polymerisationsprodukt bis zu einem Potential von +1.1 V ohne nennenswerte Degradation wiederholten Cyclen ausgesetzt werden.

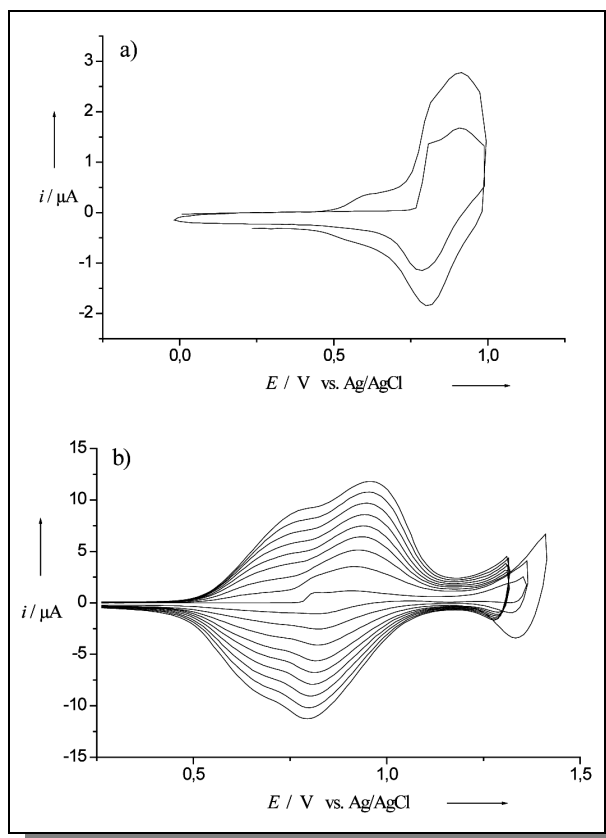


Abbildung 3-43: Multisweep-Cyclovoltammogramme von **TdG₂(terthio)₁₆** in DCM / TBAPF6 bei verschiedenen Umkehrpotentialen: oben $E_{\lambda} = 1 \text{ V}$, unten $E_{\lambda} = 1,4 \text{ V}$
 $c = 10^{-4} \text{ M}$, $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, Raumtemperatur, frisch polierte Elektrode

Gleichzeitig zu der Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurden die *in-situ*-Absorptionsspektren des abgeschiedenen Filmes registriert. Das Spektrum des resultierenden ungeladenen Filmes ist in Abbildung 3-44 rot hervorgehoben. Auffallend sind zwei Absorptionsbanden von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen mit den Maxima jeweils bei 407 und 475 nm. Während die Bande bei 407 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Terthiopheneinheiten zugeordnet wird, beweist das Erscheinen der neuen Absorptionsbande bei 475 nm die Ausbildung von neuen Hexathiopheneinheiten. Bemerkenswert ist die Breite der auftretenden Bande, die im Vergleich zu Filmen ausgebildet aus leitfähigen Polymeren relativ scharf ausfällt. Während bei den letzteren die Absorptionsspektren aus der Überlagerung der Absorptionen von Ketten und effektiv konjugierten Segmenten unterschiedlicher Länge entstehen, sind im 3D-Netzwerk von **TdG₂(terthio)₁₆** zwei Spezies vertreten: neutrale Terthiophene und Hexathiophene.

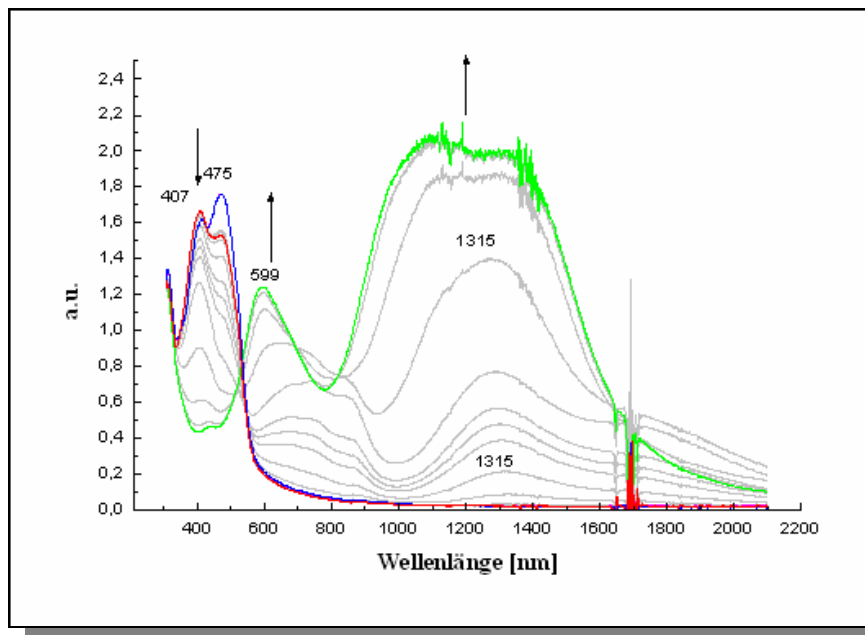


Abbildung 3-44: Absorptionsspektren des abgeschiedenen Polymerisationsproduktes von **TdG₂(terthio)₁₆** aufgenommen während der schrittweisen Beladung des Films in einem Potentialbereich von 0 bis 1V

Die weitere Entwicklung der Spektren bei schrittweiser Beladung ist durch die grau eingefärbten Spektren angegeben und gibt Auskunft über die ablaufenden Prozesse. Die beiden Absorptionsbanden der neutralen Spezies (sowohl Terthiophen als auch Hexathiophen) gehen zu Gunsten der Absorption der entstehenden geladenen Spezies in ihrer Intensität zurück. So nehmen die Banden bei 407 und 475 nm kontinuierlich weiter ab, während die Absorption der gebildeten Kationen bei 599 nm und oberhalb von 900 nm in ihrer Intensität wachsen. Die Spektren zeigen einen isosbestischen Punkt bei ca. 530 nm, d. h. bei der Oxidation entstehen zunächst nur Monokationen. Bei einem Gleichgewichtspotential von ca. 0.5 V ändert sich dieser einfache Sachverhalt, und es werden wahrscheinlich die Dikationen der Hexathiophene gebildet. Die Spektren zeigen keinen isosbestischen Punkt mehr, und die Bande oberhalb 900 nm erfährt eine Verbreiterung.

Bei einem Potential von 1V resultiert das grün dargestellte Spektrum. Die Banden zwischen 350 und 600 nm sind gänzlich verschwunden, und es werden nur noch die geladenen Spezies registriert. Kehrt man nun zu einem Potential von 0 V zurück, ist das blau hervorgehobene Spektrum zu beobachten, und auch negative Polarisierung des Films liefert deckungsgleiche Graphen. Bemerkenswert ist, dass in der resultierenden blauen Kurve am Ende der Potentialstufenserie die Intensitätsverhältnisse der beiden Maxima (410, 475 nm) im Vergleich zur roten Kurve vertauscht sind. Dies lässt auf das Fortschreiten der oxidativen Kupplungsreaktionen der Terthiophene im festen Film schließen, wodurch weitere Hexathiopheneinheiten entstehen.

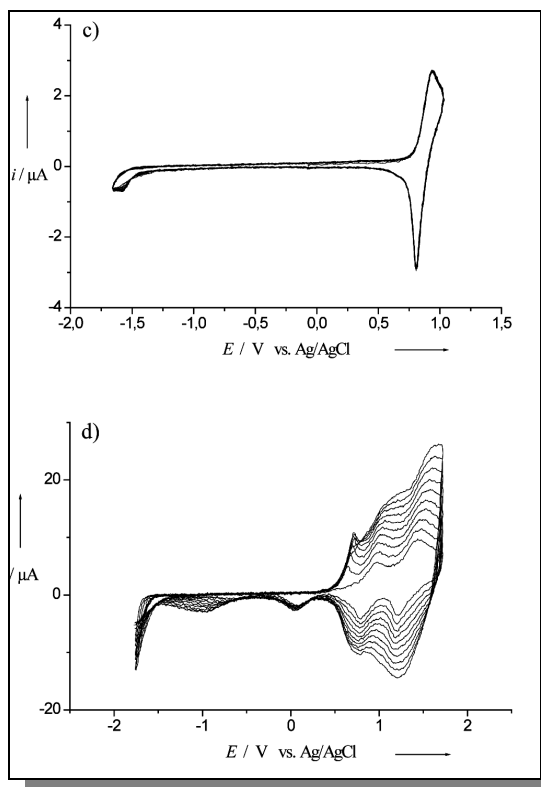


Abbildung 3-45: Multisweep-Cyclovoltammogramme von $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ in DCM / TBAPF6 bei verschiedenen Umkehrpotentialen: oben $E_\lambda = 1$ V, unten $E_\lambda = 1,75$ V
 $c = 10^{-4}$ M, $v = 0,1$ Vs $^{-1}$, Raumtemperatur, frisch polierte Elektrode

Im Gegensatz zu dem bisher beschriebenen Sachverhalt findet man im Fall von $\text{TdG}_2(\text{terthio-CH}_3)_{16}$ sowohl cyclovoltammetrisch als auch anhand der Elektrochromie keine Hinweise auf das Entstehen eines durch Hexathiopheneinheiten gekoppelten Netzwerkes in dem Potentialbereich von 0 bis 1 V. Bis zu einem Umkehrpotential von 1 V ist die Oxidation gänzlich reversibel und wird von der Be- und Entladung der peripheren Terthiopheneinheiten bestimmt. In diesem Potentialbereich wird auch keine Abscheidung eines Filmes auf der Arbeitselektrode bemerkt. Dies lässt sich durch das Erhöhen des Umkehrpotentials bis zu 1,75 V herbeiführen und wird wahrscheinlich durch die eintretende Oxidation des Polyphenylen-Grundkörpers hervorgerufen.

Die aufgenommenen *in-situ*-Absorptionsspektren unterstützten diese Annahme. Die schrittweise Beladung bewirkt das Abnehmen der Intensität der Bande der neutralen Terthiophene (407 nm) und das Anwachsen der Absorptionsbande der Monokationen (606 nm). Die reversible Entladung führt zu einem Absorptionsspektrum, das mit dem Ausgangsspektrum übereinstimmt (Abbildung 3-46).

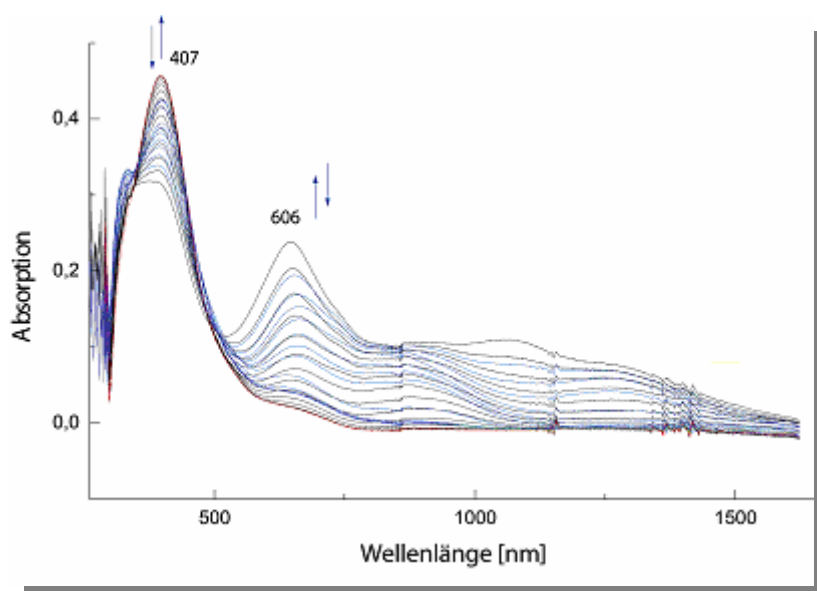


Abbildung 3-46: Absorptionsspektren des abgeschiedenen Polymerisationsproduktes von **TdG₂(terthio-CH₃)₁₆** aufgenommen während der schrittweisen Beladung und Entladung des Films in einem Potentialbereich zwischen 0 bis 0,9V

3.5.4.4 *In-situ-Leitfähigkeit der elektrochemisch abgeschiedenen Filme*

Die Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren variiert in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad um mehrere Größenordnungen. Generell gilt, dass sie im dotierten Zustand wesentlich größer ist als im neutralen. In Ausnahmefällen kann sie sogar Werte, die für Metalle charakteristisch sind, erreichen. So beträgt die Leitfähigkeit von mit Jod dotiertem Polyacetylen bis zu 10^5 S/cm^[106]. Für Polythiophene werden dagegen lediglich Werte im Bereich von 10^1 - 10^3 S/cm beobachtet^[107]. Der Maximalwert der Leitfähigkeit ist allerdings stark von den Substituenten und den verwendeten Gegenionen abhängig.

Um eine bessere Deutung der zwei unterschiedlichen Leitfähigkeitsbereiche zu ermöglichen, wurden identische cyclovoltammetrische Experimente an dem reinen Polyphenylen-Dendrimer **TdG₂** durchgeführt. Diese Versuche zeigten, dass die anodische Oxidation von **TdG₂** bei Potentialen oberhalb 1.3 V ($E_{pa} = +1.7$ V vs. Ag/AgCl) beginnt und zur Abscheidung eines schwarzen Materials auf der Arbeitselektrode führt. Multisweepvoltammetrie im Potentialbereich zwischen 0 and 1.8 V belegten, dass der wachsende Film elektroaktiv ist und ab Potentialen größer als +0.2 V reversibel be- und entladen werden kann. *In-situ*-Leitfähigkeitsmessungen an Filmen gleicher Stoffmenge, die simultan mit voltammetrischen Messungen in einer elektrochemischen Zelle durchgeführt wurden, zeigten, dass die Leitfähigkeit bei Beladung ebenfalls drastisch zunimmt und bei einem Potential von +1.5 V einen Maximalwert von 8.3×10^{-2} S/cm erreicht. Dies entspricht ungefähr Zweidrittel des Wertes beobachtet im Fall des 3D-Netzwerkes hergestellt auf der Basis von **TdG₂(terthio)**. Andererseits betrug die verfügbare Redoxladung, die während des Beladens in einen Film gleicher Dendrimermenge wie **TdG₂(terthio)**

eingelagert wurde 3×10^{-3} C, was um den Faktor sechs größer ist als im Fall des Polymerisationsproduktes von TdG₂(terthio).

3.5.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus den experimentellen Daten wird ersichtlich, dass der im Abschnitt 3.5.4.2 beschriebene Polymerisationsmechanismus auf den Fall von TdG₂(terthio) übertragbar ist. Hierbei dienen die Dendrimermoleküle als makromolekulare Monomere mit 16 möglichen Verknüpfungspunkten. Die spektroelektrochemischen Aufnahmen beweisen das Entstehen eines über Hexathiopheneinheiten verknüpften 3D-Netzwerkes, in dessen Knotenpunkten sich die sp³-Kohlenstoffe der Tetraphenylmetankerne befinden. Eine Auswertung der Absorptionen von Terthiophen- und Hexathiophenbanden nach erfolgter Kupplungsreaktion ergibt, dass von 16 möglichen Verknüpfungen ca. 35%, also 6-7, eintraten. Auch aus den spektroelektrochemischen Daten ergibt sich auch, dass die Blockierung der aktiven α-Positionen im Fall von TdG₂(terthio-CH₃) eine Inhibition der Elektropolymerisation herbeiführt.

Interessant ist die *in-situ*-Leitfähigkeit des Polymerisationsproduktes von TdG₂(terthio). Es ist offensichtlich, dass zwei gut getrennte Bereiche elektrischer Leitfähigkeit bemerkt werden:

- ein Bereich niedriger Leitfähigkeit (6×10^{-4} S/cm) in dem Potentialintervall zwischen 0,5 und 0,9 V,
- und ein Bereich höherer Leitfähigkeit ($1,4 \times 10^{-1}$ S/cm) der zwischen Potenziale von 1,2 und 1,6 V liegt.

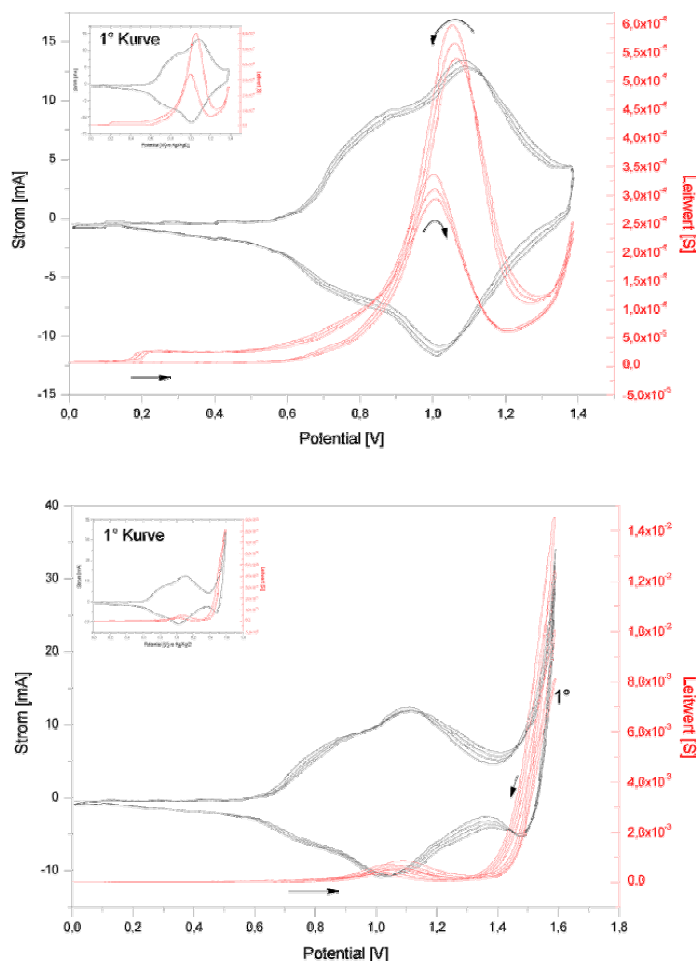


Abbildung 3-47 In-situ-Leitfähigkeitsmessung an Filmen erzeugt aus TdG₂(terthio)₁₆, oben: Potentialbereich 0 bis 1,4 V; unten: Potentialbereich 0 bis 1,6V

Im Potentialintervall 0,5 und 0,9 V kann der Anstieg der Leitfähigkeit der voltammetrischen Beladung der Thiophenkettens zugeordnet werden. Diese Leitfähigkeit durchschreitet ungefähr bei halber Beladung ein Maximum und fällt auf niedrige Werte zurück, wenn bei höheren Potentialen alle dikationischen Zustände in den Hexathiophenkettens besetzt werden. Üblicherweise wird die Leitfähigkeit von leitenden Polymeren mit dem *Polaron-/Bipolaron-Modell*^[108], welches sich im Wesentlichen auf Elemente des Halbleitermodells stützt, erklärt. Aus Sicht dieses Modells ist die oben beschriebene Beobachtung überraschend, sollten doch vollbesetzte Bipolaronzustände ein Maximum an Leitfähigkeit aufweisen^[109]. Ein besseres Verständnis resultiert bei Annahme von *Hopping-Prozessen* ähnlich denen, die in organischen Radikalionensalzen beobachtet werden^[110, 111]. Alle experimentellen Daten aus Leitfähigkeitsmessungen an Radikalionensalzen lassen ein Maximum der Leitfähigkeit erkennen, wenn nur die Hälfte der Redoxzustände beladen ist. In diesem Fall erreicht die Zahl mobiler Ladungsträger, die intermolekular zwischen isoenergetischen Zuständen wechseln, ihren höchsten Wert.

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen Zu- und Abnahme der Leitfähigkeit des untersuchten 3D-Netzwerkes und der von Radikalionenstapeln als Funktion der Beladung legt den Schluss eines ähnlichen Leitfähigkeitsmechanismus nahe. Es sind jedoch nicht genügend Daten verfügbar um hierbei eindeutige Aussagen treffen zu können. Wahrscheinlich ist, dass der Ladungstransport sowohl entlang der leitfähigen Hexathiophenyl-Graphit-Segmente als auch durch den aus kristallinen Materialien bekannten *Hopping-Prozesse* stattfindet.

Die höhere Leitfähigkeit im zweiten Potentialbereich zwischen 1,2 und 1,6 V kann anhand der Entstehung und Beladung von polycyclischen, graphitähnlichen Bereichen erklärt werden. Wie aus den cyclovoltammetrischen Daten ersichtlich, induzieren höhere Potentiale als 1,2 V neue Oxidationsprozesse, die das Polyphenylen-Gerüst betreffen und zur partiellen Cyclodehydrogenierung der Dendrone führen. Solche Oxidationsprozesse werden in unserer Arbeitsgruppe bereits mittels chemischer Oxidationsmittel wie FeCl_3 zur Herstellung von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten kontrollierter Größe eingesetzt^[112]. Die Annahme der Cyclodehydrogenierung wird auch von elektrochemischen Experimenten an kleineren Polyphenylenvorläufern^[113] und dem unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimer **TdG₂** unterstützt. Der ausgedehnte Potentialbereich, in dem die Beladung der **TdG₂**-Filme stattfindet, beweist hierbei die Bildung multikationischer Zustände, wobei intramolekulare Kupplungsprozesse zwischen den Phenylringen der Dendrone erfolgen und zur partiellen Planarisierung der vier dendritischen Arme um den Tetraphenylmethankern führen. Die resultierenden graphitischen Strukturen bilden schwach wechselwirkende Aggregate aus, die sich partiell auf der Elektrode ablagern, hauptsächlich aber als dunkle, bräunliche Schlieren in die Lösung diffundieren. Diese Beobachtung schließt die vorrangige Bildung eines Netzwerkes aus.

Eine vergleichende Wertung der Leitfähigkeits-Daten für **TdG₂(terthio)** und **TdG₂** beweist den Ladungstransport im Potentialbereich 1,2V-1,6V zwischen den graphitischen „Inseln“ und darüber hinaus die drastische Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Bildung einer Netzwerkstruktur, wie sie im Fall von **TdG₂(terthio)** ausgebildet wird; die Ladungsträgerbeweglichkeit im 3D-Netzwerk, das durch Elektropolymerisation aus **TdG₂(terthio)** gebildet wurde, ist außergewöhnlich hoch, während sie in schwach wechselwirkenden Aggregaten von **TdG₂** trotz hoher Redoxladung vergleichsweise niedrig bleibt.

Da die Struktur des Polyphenylen-Gerüsts in beiden Materialien gleich ist, ergibt sich als einziger Unterschied zwischen den Filmen aus **TdG₂(terthio)** und **TdG₂** der Abstand zwischen den leitenden graphitischen Bereichen, der im polymeren 3D-Netzwerk klein ist, aber „groß“ in den schwach wechselwirkenden Aggregaten von **TdG₂**. Offensichtlich werden *Hopping-Prozesse* von Ladungsträgern im 3D-Netzwerk aufgrund kleinerer Abstände zwischen den eingeordneten polyaromatischen Bereichen verschiedener Dendrimere erleichtert. Dies beweist eindeutig, dass der Ladungstransport nicht nur in linearen, kettenförmigen Leitern, sondern auch in amorphen 3D-Netzwerken auftritt.

Abschließend soll hervorgehoben werden, dass der Einsatz geeigneter Vorläufermoleküle ein quervernetztes Material mit zwei getrennten Leitfähigkeitsbereichen erzeugt. Es existiert ein Bereich niedriger Leitfähigkeit, der durch die Redoxbeladung des Thiophensystems im Potentialbereich zwischen 0.5 und 0.9 V erreicht werden kann, und daran anschließend ein Bereich hoher Leitfähigkeit zwischen 1.3 und 1.6 V, der zu dem graphitischen Bereichen des partiell cyclodehydrogeniertem Polyphenylen-Gerüsts gehört.

Obwohl die absoluten Werte der Leitfähigkeit niedrig ausfallen, ist dies das erste Beispiel eines porösen Thiophen-Graphit-Hybridnetzwerks, in dem zwei separierte Leitfähigkeitsbereiche entdeckt wurden. Diese Bereiche sind durch entsprechende Beladung des Polymers bei Einstellung geeigneter Potentiale direkt zugänglich.

Die Untersuchungen zeigen, dass Materialien, die molekulare 3D-Netzwerke ausbilden, neue Einblicke in Leitfähigkeitsmechanismen von konjugierten Polymeren bieten. Die Verwendung verschiedener elektroaktiver Komponenten als Baugruppen solcher Systeme eröffnet neue Perspektiven bei der Erzeugung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

3.6 *Elektrostatisch induzierte übermolekulare Wechselwirkungen von carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere*

In den vorangehenden Kapiteln wurden zwei Möglichkeiten der Ausbildung von funktionalen 3D-Netzwerken aus adäquat derivatisierten Polyphenylen-Dendrimeren präsentiert. Einerseits gelang es, auf Metallkoordination gestützt quervernetzte aktive Wirtschichten für die Gassensorik herzustellen, andererseits wurden durch den Einsatz der terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere kovalent-vernetzte elektroaktive Materialien zugänglich. In diesem Kapitel wird nun ein anderer Ansatz in Richtung auf aktive 3D-Aggregate aus Polyphenylen-Dendrimeren für eventuelle sensorische Anwendungen vorgestellt. Einer der meistbenutzten Wechselwirkungskräfte für die Herstellung von übermolekular organisierten funktionalen Materialien sind die *Wasserstoffbrückenbindungen* oder die Wechselwirkungen *elektrostatischer* Herkunft. Die zu solchen Zwecken eingesetzten Makromoleküle werden *Polyelektrolyte* genannt. Sie sind Makromoleküle, die mit multiplen Funktionen (Säuren, Basen oder Salze) ausgestattet sind. In der organischen Chemie bedient man sich zu diesem Zweck oft der *Polysulfonate*^[114, 115], *Polycarboxylate*^[116, 117] oder *Ammonium*^[118]-Derivate (wie z.B. *Poly(ethylenimin)* oder *Poly(allylamin)hydrochlorid*), um Ladungen an das Polymer hinzuzufügen. Die zielgerichtete Ausnützung solcher Wechselwirkungen gestaltet sich schwierig, da verschiedene Faktoren wie die Geometrie, Umgebung oder Zugänglichkeit einer spezifischen Funktion zu beachten sind. Dendrimere bringen in dieser Hinsicht beachtenswerte Vorteile mit sich. Erstens wird durch ihre definierte Struktur die Problematik der Polydispersität ausgeschlossen. Zweitens erlaubt die Einführung einer bekannten Anzahl von funktionellen Gruppen eine Kontrolle der beabsichtigten elektrostatischen Wechselwirkungen und drittens, im Hinblick auf die *Nanoporosität* der verfolgten Systeme, eröffnet sich die Möglichkeit der spezifischen Funktionalisierung der Poren im Festkörper, um gezielt auf die Wirtseigenschaften einzuwirken.

Sowohl die Idee der elektrostatischen Zusammenlagerung von Dendrimeren als auch Untersuchungen bezüglich ihrer Wirtseigenschaften wurden erstmals von *Tomalia*^{[119] [120]} vorgestellt. Es folgten zahlreiche Arbeiten, die sich mit der spontanen Zusammenlagerung oder den Wirtseigenschaften von Dendrimer befassen. Die Motivationen sind dabei breit gestreut und erstrecken sich von der Entwicklung von Sensorschichten^[121-123] über chemische Nanoreaktoren^[124, 125] bis hin zu Nanokapseln^[6] für biopharmazeutische Anwendungen. Diesbezüglich ist es schwierig, an dieser Stelle einer umfassenden Literaturübersicht gerecht zu werden. Für einen ausführlichen Überblick können die Übersichtsartikel^[126-129] hinzugezogen werden.

Polyphenylen-Dendrimere bieten sich als ideale Kandidaten für die oben erwähnten Studien an. Ihre Formpersistenz ist dabei von erheblichem Vorteil, da hierdurch eine topologisch definierte Positionierung und Zugänglichkeit der wechselwirkenden Funktionen gewährleistet werden. Zudem führt die Beschaffenheit des Polyphenylen-Gerüsts zu der Entstehung von stabilen Hohlräumen im Inneren der Dendrimere. In dieser Beziehung ist es wichtig, die Wirt-Gast Eigenschaften der Nanopartikel gezielt durch chemische Funktionalisierung zu verändern.

Diese Ziele verfolgend wird nun die Synthese zweier Serien von carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren vorgestellt. Die erste Serie mit peripheren Carboxylfunktionen ist als eine Reihe von potentiellen Nanobausteinen für die Ausbildung übermolekularer Strukturen gedacht, während die zweite Art von carboxylfunktionalisierten Dendrimeren mit der Funktionalität im Inneren des Gerüsts auf ihre Wirt-Gast- Eigenschaften untersucht wird.

Es ist hierbei hervorzuheben, dass sich beide Konzepte ergänzen und die Ergebnisse einen eventuellen Ausgangspunkt für zukünftige Strategien zur kontrollierten, nanometergenauen Anordnung von Bausteinen mit spezifischer innerer Funktionalität, darstellen.

3.6.1 Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit peripheren Carboxylfunktionen

Als synthetischer Weg zur Herstellung von carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren wurde die Hydrolyse von peripheren Methylesterfunktionen gewählt. Das methylesterfunktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienon **2-10** wurde zur Darstellung von esterfunktionalisierten Dendrimeren an den **Td- Kern** bzw. an die ethinylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, und **Td-G₂(-Eth)₁₆** addiert. Die mittels der *Diels-Alder*-Cycloaddition erhaltenen Dendrimere **TdG₁(PhCOOMe)₈**, **TdG₂(PhCOOMe)₁₆** und **TdG₃(PhCOOMe)₃₂** konnten nach Ausfällen aus Ethanol in 85 %, 88 % bzw. 83 % Ausbeuten isoliert werden.

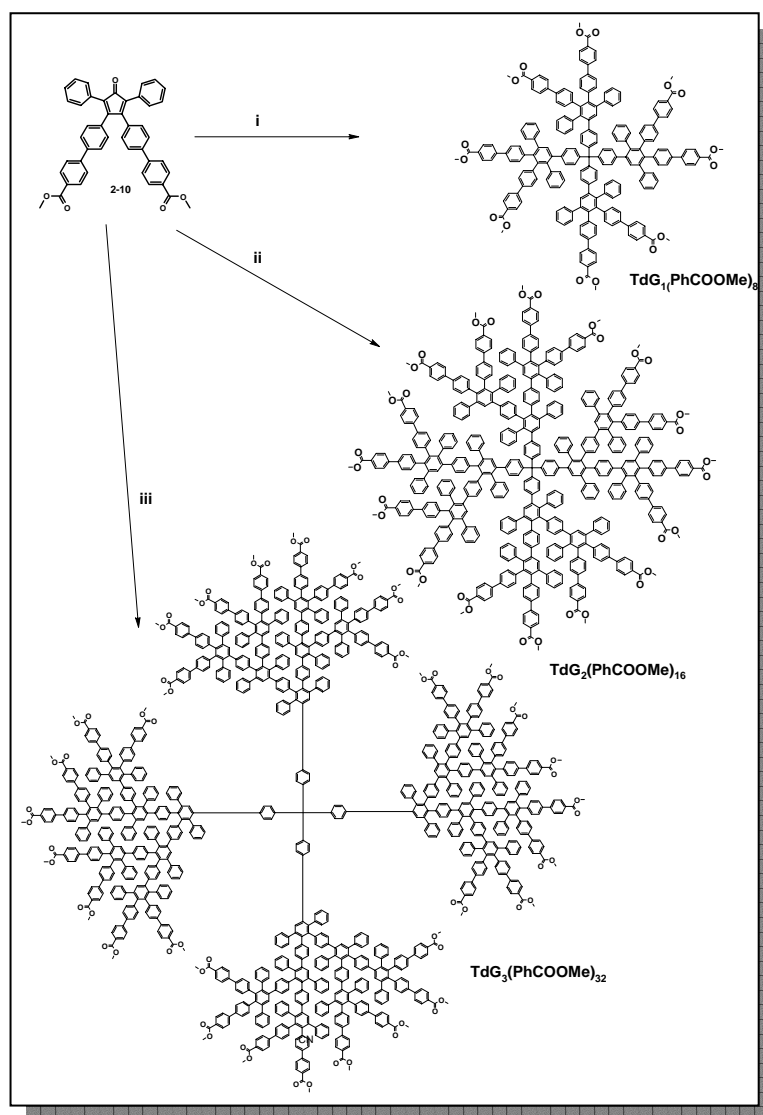


Abbildung 3-48: Synthese der methylesterfunktionalisierten Dendrimere $TdG_1(PhCOOMe)_8$, $TdG_2(PhCOOMe)_{16}$ und $TdG_3(PhCOOMe)_{32}$ i: **Td-Kern**, *o*-Xylol, 142°C, 85%; ii: **TdG₁(Ethy)₈**, *o*-Xylol, 142°C, 88%; iii: **TdG₂(Ethy)₁₆**, *o*-Xylol, 142°C, 83%;

Die Charakterisierung der estersubstituierten Polyphenylen-Dendrimere $TdG_1(PhCOOMe)_8$, $TdG_2(PhCOOMe)_{16}$ und $TdG_3(PhCOOMe)_{32}$ erfolgte anhand *MALDI-TOF*-Massenspektrometrie sowie 1H -NMR-Spektroskopie. Während die *MALDI-TOF*-Massenspektren die erwarteten Molekularmassenpeaks aufweisen, konnten in den 1H -NMR-Spektren drei Signalgruppen der Dendrimere zugeordnet werden. Das bei 7,92 ppm erscheinende Dublett kann den Protonen „e“ in Abbildung 3-49 in der *ortho*-Position (relativ zu der Carbonsäureestereinheiten) des zusätzlichen Phenylringes zugeordnet werden. In Abbildung 3-49 im Fall von $TdG_3(PhCOOMe)_{32}$ entspricht die Intensität dieses Signals 64 Protonen. Die charakteristischen Singulets der Protonen der pentaphenylsubstituierten Benzoleinheiten („a“, „b“ und „c“) überlagern sich mit dem Dublett, der *meta*-positionierten Protonen „d“ (relativ zu der Carboxylestereinheiten) und führen zu dem Multipllett bei $\delta = 7,47$ ppm, dessen Intensität 92 Protonen (relativ zu der Intensität des Signals der Protonen „e“)

entspricht. Eine weitere Zuordnung der im aromatischen Bereich auftretenden Signale ist wegen der Überlappung der vielen Resonanzen nicht möglich. Im aliphatischen Bereich kann man jedoch das Singulett bei $\delta = 3,83$ ppm zweifellos den 96 Protonen der 32 Methylestergruppen zuordnen, was auch diesmal von der Vollständigkeit der *Diels-Alder-Reaktion* zeugt.

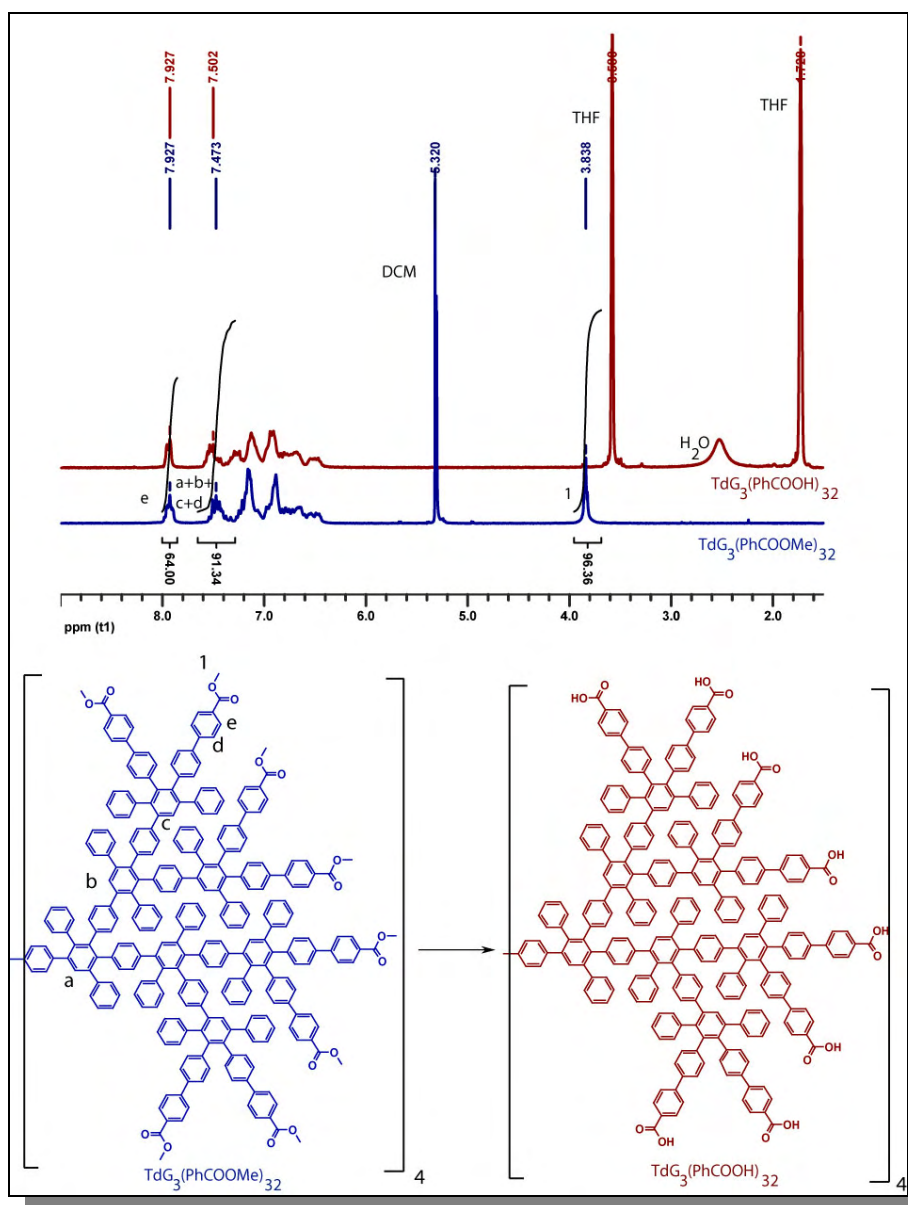


Abbildung 3-49: Oben: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Polyphenylen-Dendrimere $\text{TdG}_3(\text{PhCOOMe})_{32}$ (aufgenommen in CDCl_2 ; 250 MHz) und $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$ (aufgenommen in *d*-THF; 250 MHz). Unten: Schematische Darstellung der Hydrolyse

Der nächste Schritt zur Darstellung der carboxylfunktionalisierten Dendrimere ist die polymeranaloge Hydrolyse der peripheren Esterfunktionen. Erste Versuche, diese Moleküle mit Kaliumhydroxid in siedendem THF/Wasser-Gemisch zu hydrolysieren, führten auch nach längerer

Reaktionszeit nur zu partiell abreagierten Produkten, die während der Reaktion aus der Reaktionslösung ausfielen. Es erwies sich als nötig, während der Reaktion wiederholt geringe Mengen von Wasser zuzuführen, um dadurch die Löslichkeit der partiell hydrolysierten Spezies zu gewährleisten. Somit wurde eine vollständige Hydrolyse erreicht, und die entsprechenden carboxylfunktionalisierten Dendrimere $\text{TdG}_1(\text{PhCOOH})_8$, $\text{TdG}_2(\text{PhCOOH})_{16}$ und $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$ wurden durch Ausfällen aus einer Salzsäure-Lösung als farblose Pulver erhalten. Zu bemerken ist, dass die Reaktionszeiten, abhängig von der Dendrimergeneration, sich von 8 Stunden im Fall der ersten Generation bis auf 3 Tage im Fall der dritten Generation erstreckten.

Zur Verfolgung des Fortschreitens der Hydrolyse erwies sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als sehr hilfreich. Hierbei konnte durch die Prüfung des Singulets der Protonen der Esterfunktion bei 3,83 ppm direkt über den Stand der Hydrolyse geurteilt werden. In den Endprodukten der Hydrolysereaktionen können diese Signale erwartungsgemäß nicht wieder gefunden werden (siehe Abbildung 3-49).

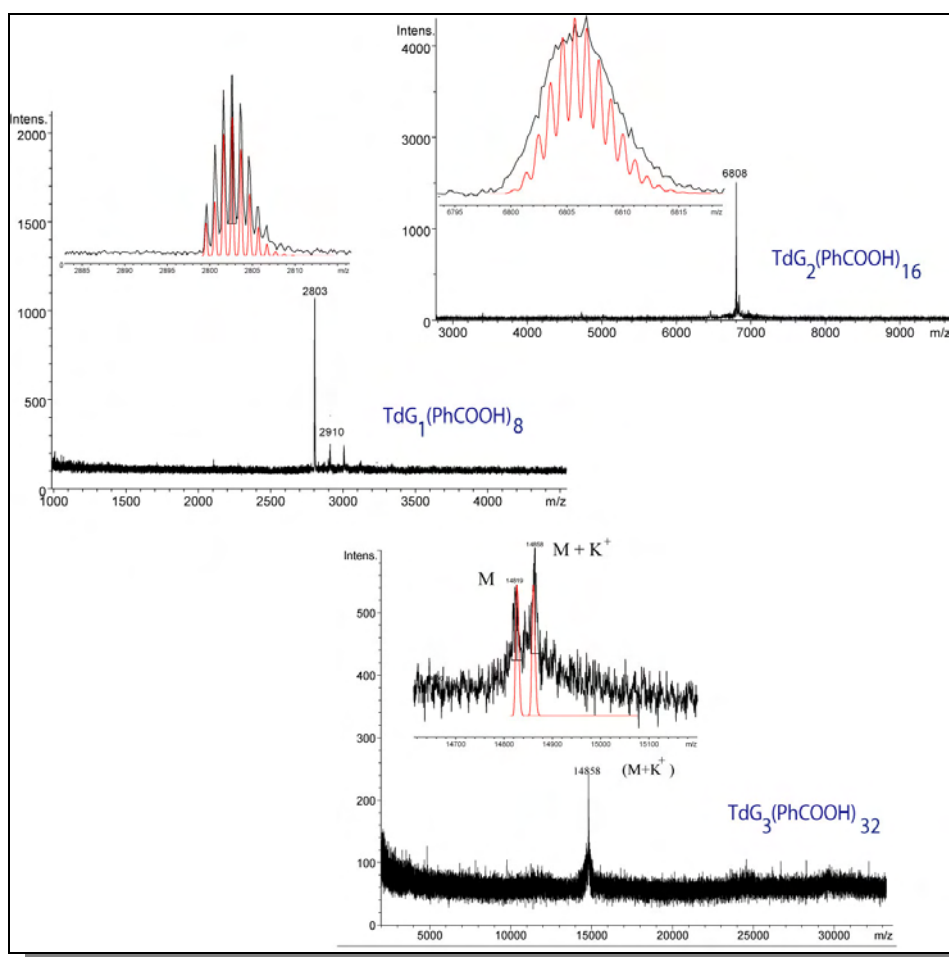


Abbildung 3-50: MALDI-TOF-Spektren von $\text{TdG}_1(\text{PhCOOH})_8$, $\text{TdG}_2(\text{PhCOOH})_{16}$ und $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$: (rote Linien zeigen die simulierte Isotopenverteilung)

Die aufgenommenen *MALDI-TOF*-Massenspektren bestätigen die erfolgreiche Hydrolyse der Esterfunktionen. Neben den erwarteten Molekülpeaks sind im Fall von $\text{TdG}_1(\text{PhCOOH})_8$ zwei weitere Signale von niedriger Intensität sichtbar, die durch einen *in-situ*-Austausch einer bzw. zweier Protonen mit Ag^+ -Ionen hervorgerufen werden. Das Isotopverteilungsmuster der Signale von $\text{TdG}_1(\text{PhCOOH})_8$, und $\text{TdG}_2(\text{PhCOOH})_{16}$ stimmt mit den durch Simulation erhaltenen gut überein. Im Fall von $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$ ist die breitere Verteilung durch die hohe Laserintensität erklärbar. Auch hier erscheint neben dem Molekülpeak ein weiteres Signal, das durch die Anlagerung eines K^+ -Ions zustande kommt.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Darstellung der carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere über die methylesterfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienone **2-10** eine erfolgreiche Alternative zu der von *U.- M. Wiesler* vorgestellten Synthese darstellt. Die milderen Bedingungen der Hydrolysereaktion öffnen den Weg für *multifunktionale* Polyphenylen-Dendrimere, die neben den Carboxylfunktionen auch andere funktionelle Gruppen aufweisen können. Weitergehend werden die vorgestellten Polyphenylen-Dendrimere auf elektrostatische übermolekulare Wechselwirkungen mit geeigneten kationischen Partnern untersucht. Diese Experimente wurden im Rahmen einer institutsinternen-Kooperationen mit G. Mihov (Arbeitskreis Müllen) und J-L Herandez-Lopes (Arbeitskreis Knoll) möglich.

3.6.2 *Mehrschichtsysteme aus negativ- und positiv-geladenen Polyphenylen-Dendrimeren*

Elektrostatisch selbstorganisierte Mehrschichtsysteme (*engl. layer by layer, LbL*) aus Polyelektrolytpaaren sind hauptsächlich durch die ursprünglichen Arbeiten von *Decher et al.*^[130, 131] bekannt geworden. Im LbL-assembly entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte wird eine zu Beginn geladene Substratoberfläche alternierend in Lösungen eines Polykations und -anions getaucht. Die Triebkraft der Adsorptionsprozesse beruht vorwiegend auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytmolekülen. Es handelt sich um eine kontrollierte, selbstterminierende Fällung von Polyelektrolyt auf eine Grenzfläche. In jedem Schritt wird eine reproduzierbare Menge Polyelektrolyt abgeschieden. Das Verfahren stellt keine Anforderungen an Größe und Gestalt des Substrates. Durch die ständige Refunktionalisierung der Oberfläche verbunden mit Ladungsinversion können Filme mit hoher Zahl an Schichten produziert werden. Mittlerweile ist die Technik auf eine Vielzahl an Kombinationen geladener Komponenten erweitert worden. Dazu zählen

synthetische Polyelektrolyte, Dendrimere und Biopolymere wie z.B. Proteine. Mögliche Einsatzgebiete solcher Filme sind breit gestreut und erstrecken sich von leitfähigen Beschichtungen über halbdurchlässige Membranen bis hin zu aktiven Filmen mit sensorischen oder katalytischen Eigenschaften

In Arbeiten, die sich mit der LbL-Deposition gegensätzlich geladener Dendrimer-Elektrolyte befassen, werden hauptsächlich polykationische und polyanionische PAMAM-Dendrimere^[132, 133] behandelt.

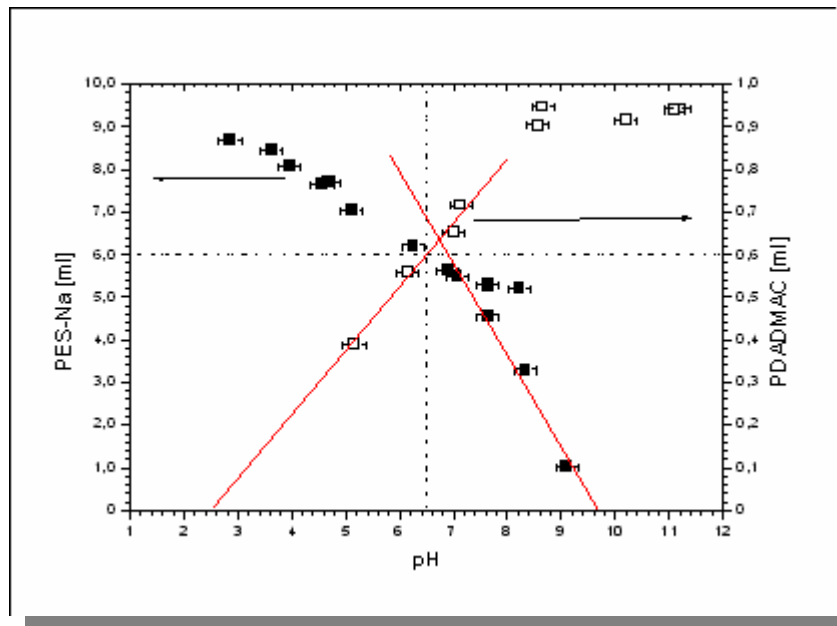


Abbildung 3-51: Titration von $TdG_2(COOH)_{16}$ und $TdG_2(L-Lysin)_8$ mit Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) () beziehungsweise Poly(ethylenesulfonsäure Na Salz) (PES-Na) (■). Der optimale pH-Wert für das Aufbauen der Multischichten ist 6.5. (Schnitt der horizontalen und vertikalen Linie). Die roten Extrapolationen bestimmen den pH-Wert bei verschwindender Ladung (isoelektrischer Punkt bei $pH=2,5$ für $TdG_2(COOH)_{16}$)

In der vorliegenden Arbeit wurde die LbL-Technik für das Herstellen von Multischichten aus negativ- ($TdG_2(COOH)_{16}$) und positiv-geladenen ($TdG_2(L-Lysin)_8$)^{vii [134]} Polyphenylen-Dendrimern auf Au-beschichteten Glaträgern angewendet. Die Au-Beschichtung ist für die Plasmonen-optische Beobachtung der Schichtbildung wichtig. Dadurch kann über die Ausbildung der Schichten in Realzeit qualitativ geurteilt werden. Der eigentliche LbL-Prozess findet seinen Start in der Präparation einer negativ-geladenen Oberfläche durch das Selbst-Assemblieren einer Schicht Mercapto-Propionsäure auf dem Au-beschichteten Glaträger. Darauf wird die erste positiv-geladene Schicht ($TdG_2(L-Lysin)_8$) aufgetragen, gefolgt von einer Spülsequenz mit entionisiertem Wasser. Das Auftragen der ersten

negativ-geladenen Dendrimer-Schicht aus $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$ läuft identisch ab, und die alternierenden Beschichtungssequenzen wurden wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Doppelschichten erreicht war.

Qualitativ hängt der sukzessive Schichtaufbau von der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungskräfte ab. Diese können ihrerseits durch die Einstellung des pH-Wertes der Dendrimer-Lösungen kontrolliert werden. Um den pH-Wert zu ermitteln, bei dem beide Polyphenylen-Dendrimere gleichzeitig die maximale Ladung aufweisen, wurden im Vorfeld des LbL-Schichtaufbaus Titrationsexperimente durchgeführt. Die zugehörigen Titrationskurven sind in Abbildung 3-51 wiedergegeben, und sie zeigen, dass der optimale pH-Wert der beiden Dendrimer-Elektrolyt-Lösungen 6,5 ist. Bei diesem Wert weisen die Polyelektrolyt-Dendrimere gleichzeitig die höchste Ladung auf und sichern somit die höchstmögliche elektrostatische Wechselwirkung für den LbL-Prozess.

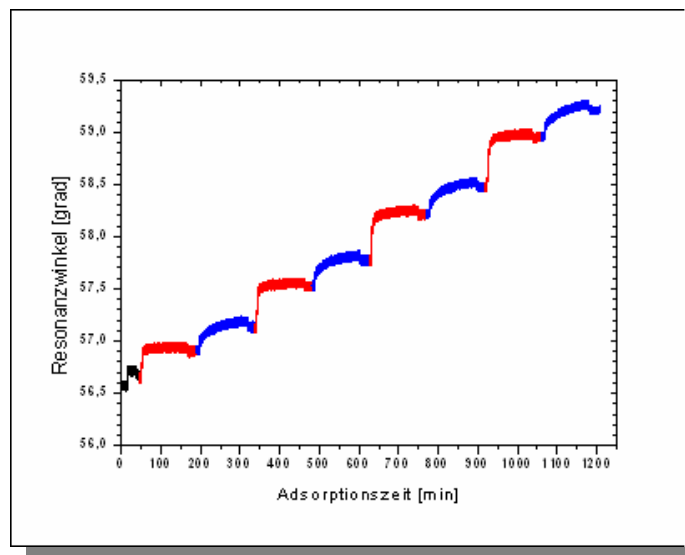


Abbildung 3-52; SPR-Scan der sukzessiven Ablagerung der Schichten aus $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$ und $\text{TdG}_2(\text{L-Lysin})_8$ bei pH 6,5. Rot für $\text{TdG}_2(\text{L-Lysin})_8$; Blau für $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$. Der erste Schritt ist der Resonanzsprung für die MPA-Schicht.

Um einen qualitativen Einblick in den LbL-Prozess zu erhalten, wurde der Schichtaufbau mittels *in-situ*-Oberflächen-Plasmonresonanz (*surface plasmon resonance* SPR) verfolgt. Ein typisches Beobachtungsprotokoll, erhalten in Folge der Ausbildung von vier Doppelschichten, ist in Abbildung 3-52 wiedergegeben. Es wird ersichtlich, dass jede zusätzliche Schicht zu einer regelmäßigen Zunahme des Resonanzwinkels führt. Anhand der Annahme eines Brechungsindex von $n=1,5$ kann die Schichtstärke einer Doppelschicht des Multischichtsystems berechnet werden (Abbildung 3-53). Die Dicke einer einzelnen Doppelschicht beträgt demnach 3,2-3,8 nm. Dieser Wert fällt unerwartet niedrig

aus, da bei der Annahme, dass die Schichten aus kugelförmigen formpersistenten Dendrimeren bestehen, Doppelschichtdicken von ca. 4,6-5 nm erwartet werden. Auf diese Beobachtung wird bei der Diskussion der experimentellen Resultate näher eingegangen.

Für eine bessere Beurteilung der Depositionskinetik wurden parallel auch LbL-Experimente durchgeführt, bei denen während der alternierenden Adsorption der pH-Wert und die Konzentration der Dendrimerrösungen verändert wurden. Im ersten Fall wurden bei gleicher Konzentration (0.1mg/mL) die pH Werte der zwei Dendrimerrösungen unterschiedlich eingestellt. Dementsprechend wurden für die polykationischen und polyanionischen Dendrimerrösungen die pH-Werte auf 4,7 beziehungsweise 7,4 festgesetzt. Dies führte zur unterschiedlichen Dissotiation der Polyelektrolyt-Paare während eines Ablagerungsschrittes: Die Dissotiation der bereits auf der Oberfläche liegenden Schicht wurde vermindert, während gleichzeitig beim neu aufgetragenen Polyelektrolyt eine maximale Ladung induziert wurde.

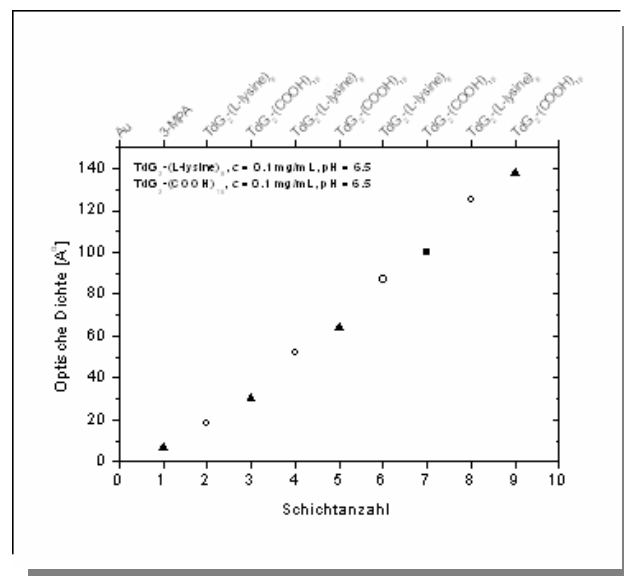


Abbildung 3-53: Schichtstärke erhalten unter der Annahme eines Brechungsindex von $n = 1,5$ für die ausgebildeten Multischichten. pH 6,5

Abbildung 3-54 zeigt den Vergleich der Entwicklung der effektiven optischen Dichte in Funktion der Schichtanzahl unter den optimalen (pH=6,5; grüne Datenserie) und den veränderten (rote Datenserie) pH-Bedingungen. Auch für den letzteren Fall bemerkt man ein lineares Schichtwachstum, jedoch mit einem bedeutenden Rückgang der Schichtdicken. Die berechnete Stärke einer $TdG_2(COOH)_{16}$ -- $TdG_2(L-Lysin)_8$ Doppelschicht beträgt hierbei 1,4 nm.

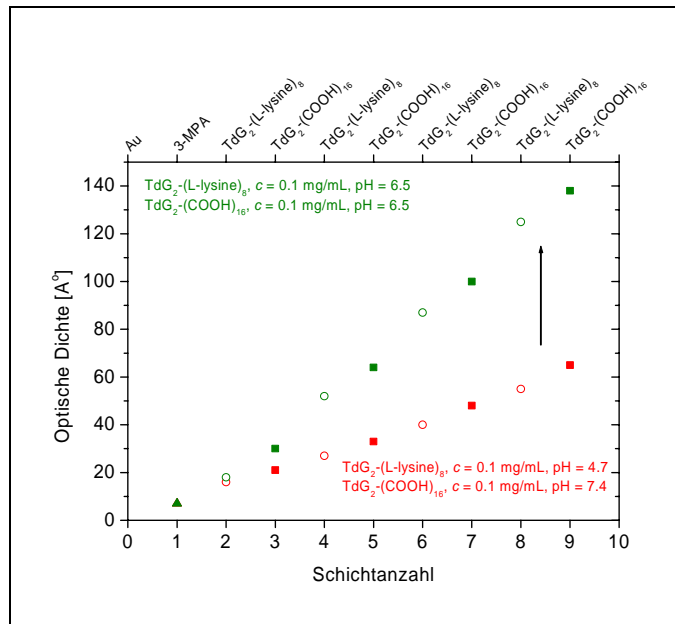


Abbildung 3-54: Einfluss des pH-Wertes auf die Schichtstärke: grün: pH 6,5; rot: pH 7,4 für $TdG_2(COOH)_{16}$ beziehungsweise pH 4,7 für $TdG_2(L-Lysin)_8$; ($n = 1,5$)

Wird nun zusätzlich zum pH-Wert auch die Konzentration der für den alternierenden Adsorptionsprozess verwendeten Lösungen verändert, bietet sich vom Standpunkt der Evolution der optischen Dichte relativ zu der Anzahl Depositionszyklen, das in Abbildung 3-55 dargestellte Bild. Hierbei wurde bei pH-Werten von 4,7 für $TdG_2(L-Lysin)_8$ und 7,4 für $TdG_2(COOH)_{16}$ die Konzentration der $TdG_2(COOH)_{16}$ -Lösung von 0,1 mg/mL (blaue Datenserie) auf 1,0 mg/mL (rote Datenserie) erhöht.

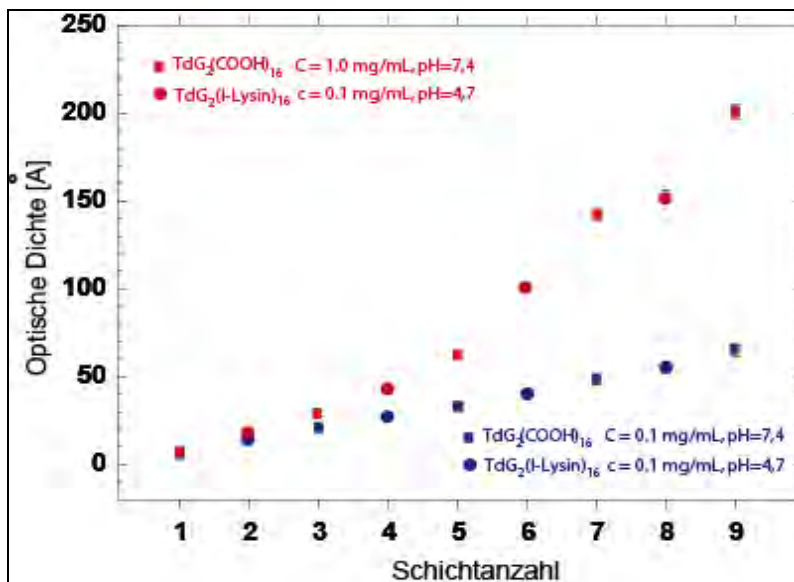


Abbildung 3-55: Einfluss der Konzentration von $TdG_2(COOH)_{16}$ auf die Schichtstärke: blau: $c=0,1$ mg/mL, pH 7,4 für $TdG_2(COOH)_{16}$ beziehungsweise $c=0,1$ mg/mL, pH 4,7 für $TdG_2(L-Lysin)_8$; rot: $c=1,0$ mg/mL pH 7,4 für $TdG_2(COOH)_{16}$ beziehungsweise $c=0,1$ mg/mL, pH 4,7 für $TdG_2(L-Lysin)_8$; ($n = 1,5$)

Es wird deutlich, dass das Wachstum der optischen Dichte im Fall der um einen Faktor 10 konzentrierteren $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$ -Lösung von dem bis her beobachteten linearen Verlauf in eine exponentielle Entwicklung übergeht. Gleichzeitig führt das Erhöhen der Konzentration zu 3-mal größeren Schichtdicken im Vergleich mit denen die im Fall der $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$ -Lösung niedrigerer Konzentration erhalten werden.

3.6.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Zum Zweck einer richtigen Deutung der gesammelten experimentellen Daten ist an dieser Stelle ein Vergleich mit literaturbekannten Multischichtsystemen aus Dendrimer-Polyelektrolytpaaren unerlässlich. Wie einleitend bemerkt werden in der Literatur hauptsächlich polykationische und polyanionische PAMAM-Dendrimere behandelt^[135-137]. Der grundlegende Unterschied zwischen diesen und der in dieser Arbeit behandelten Dendrimer-Polyelektrolytpaaren liegt in ihrer strukturellen Beschaffenheit: Während PAMAM-Dendrimere bekanntlich eine flexible Struktur, deren Konformation dem *dense-core*-Bild entspricht, sind die untersuchten polyionischen Polyphenylen-Dendrimere formpersistente Gebilde die anhand der *dense-shell*-Bildes beschrieben werden können. Die grundlegenden Unterschiede zwischen den zwei theoretischen Annäherungen an das dendritische Wachstum wurden bereits in der Einleitung erläutert. Diesen Unterschied voraussetzend wird nun im Licht von repräsentativen Literaturdaten die Interpretation der erhaltenen experimentellen Daten versucht.

Regen und Watanabe^[135] beschreiben erstmals die Verwendung von Dendrimern als polyionische Bausteine für die LbL-Herstellung von Multischichten. Sie beobachteten ein lineares Wachstum der Schichtstärke und erreichten Multischichten mit einer Gesamtdicke von ca. 100 nm. Detaillierte Untersuchungen betreffend die Eigenschaften von LbL-Multischichten aus polyionischen PAMAM-Dendrimern finden wir in den Arbeiten von *Tsukruk et al.*^[136] und *Caruso et al.*^[137]. Während die Ersteren ausführlich den Einfluss der Dendrimergeneration (4-10) auf die ausgebildeten Multischichten beschreiben, befassen sich die Letzteren mit dem Einfluss verschiedener Faktoren wie Lösungskonzentration, pH-Wert und Ionenstärke auf den alternierenden elektrostatischen Adsorptionsprozess. Demnach führten Dendrimere höherer Generation und somit größere Molmassen zu größeren Stufensprüngen zwischen den Depositionszyklen. Der beobachtete Unterschied in der Dicke der einzelnen Schichten, ausgebildet aus PAMAM-Dendrimern der Generation 4 (2,8 nm) und Generation 10 (3,8 nm) fiel jedoch weitaus kleiner als die erwartete Differenz aus. Hinzu kommt, dass die beobachteten Schichtdicken um bis zu 6-mal kleiner als die für sphärische Dendrimere theoretisch vorausgesagte Werte sind. Diese Tatsachen führten zwingend zu dem Schluss, dass die PAMAM-Dendrimere in LbL-Schichten in einer stark abgeflachten Konformation vorliegen. Berücksichtigt man die experimentellen Daten die über Größe und Form der Polyphenylen-Dendrimere vorliegen^[2] sind die

erhaltenen Schichtdicken der untersuchten LbL-Systeme, aufgebaut aus dem Polyionenpaar **TdG₂(L-Lysin)₈** und **TdG₂(COOH)₁₆**, kleiner als erwartet (3,2-3,8nm gegenüber 4,6-5 nm). Der Unterschied ist aber weitaus geringer als im Fall der PAMAM-Dendrimere und ist wahrscheinlich auf die Packungsgeometrie der Dendrimermoleküle im Film zurückzuführen. Tatsächlich beschreiben theoretische Modelle^[138] das Resultat der LbL-Deposition von festen sphärischen Objekten als sich durchdringende und nicht als gut getrennte aufeinander liegenden Schichten.

Die dramatische Abnahme der Schichtdicke im Fall des Einsatzes der Polyelektrolyt-Lösungen unterschiedlichen pH-Wertes deutet zwingend auf die Entstehung von inkompletten Schichten. Dies kann dadurch rationalisiert werden, dass der unterschiedliche Dissoziationsgrad der beiden Polyelektrolyte während des Schichtaufbaus zur Verminderung der elektrostatischen Wechselwirkung führt. Dies bewirkt eine schwächere Adsorption. Als direkte Konsequenz wird während des nachfolgenden Spülschrittes die schwach adsorbierte Schicht zum Teil aus dem System entfernt.^[139]

Das Abweichen des Schichtwachstums von der Linearität im Fall des Einsatzes von Polyelektrolyt-Lösungen erhöhter Konzentration wurde mehrfach bei Polyelektrolyt-Multischichten beobachtet^[140, 141] und ist als *Superlineares* -Wachstum bekannt.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass man erfolgreich Multischichtsysteme aus polyanionischen und polykationischen Polyphenylen-Dendrimer-Paaren aufbauen kann. Die Dicke und der Stufensprung der Monolagen reflektieren unter optimalen Depositionsbedingungen die Formpersistenz der eingesetzten Dendrimere. Zudem kann die Schichtstärke anhand der Variation des pH-Wertes der Elektrolytlösungen und der Veränderung der Konzentration der Dendrimer-Elektrolyt-Lösungen kontrolliert werden.

Es wird erwartet, dass die Aggregation formstabiler Bausteine zu nanoporösen Multischichten führen, die ein System durchgehend verbundener nanoskopisch dimensionierter Hohlräume beinhalten und zukünftig als gröbenselektive Membrane eingesetzt werden könnten. Erste Permeabilitäts-Versuche mit Hilfe des Redox-Labels $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ konnten zeigen, dass mit wachsender Schichtdicke der Diffusionsweg des Labels zur Elektrodenoberfläche verlängert wird. In demselben Fall konnte auch eine pH-kontrollierte Permeation nachgewiesen werden^[142]. Demnach sind die Multischichten bei pH=10 für die eingesetzte Redox-Probe gänzlich undurchdringlich, wogegen bei pH=2 die Diffusion wieder ermöglicht wird. Um eine reale Größen-Selektivität nachzuweisen, müssen weitergehend Permeabilitäts-Experimente mit Redox-Markern unterschiedlicher Größe ausgeführt werden die dann gegebenenfalls zeigen, ob sich tatsächlich eine selektive Permeation nanoskopischer Teilchen beobachten lässt.

3.6.4 *Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit inneren Carbonsäurefunktionen*

Wenn anfänglich lediglich die chemische Beschaffenheit des Dendrimergerüsts und die Größe der Hohlräume (generationsabhängig) ausschlaggebend für die Einlagerungseigenschaften waren, so ist ein immer größeres Bestreben in Richtung auf spezifische, topologisch definierte Einlagerungen erkennlich. Dies wird durch die adäquate Funktionalisierung des Inneren der Dendrimere erreicht. Solche Funktionen können zum Beispiel spezifische metallbindende Liganden ^[143-145] wie z.B. Kronenether- oder Porphyrineinheiten sein.

Im Gegensatz zu aliphatischen Dendrimeren besitzen steife Dendrimere Hohlräume, die bezüglich ihrer Größe wie auch ihrer Lage im Dendrimer definiert sind. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit zu einer topologisch kontrollierten Einlagerung von Gastmolekülen.

Carbonsäurefunktionen repräsentieren eine einfache funktionelle Gruppe, die sowohl durch Wasserstoffbrückenbildung als auch über elektrostatische Wechselwirkung auf die Einlagerung von Gastmolekülen mit Komplementärfunktionen Einfluss nehmen kann. Analog zu den Polyphenylen-Dendrimeren mit peripheren Carboxylfunktionen wurde entschieden, die Carbonsäurefunktionalisierung des Polyphenylen-Gerüsts mittels einer vorherig eingeführten Methylesterfunktion anzustreben. Zu diesem Zweck wurden die im Abschnitt 2.3. vorgestellten α - funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine einbezogen.

Gegenüber den klassisch verwendeten Tetraphenylcyclopentadienonen unterscheidet sich Baustein **2-16** durch das Substitutionsmuster der α (1,2)-Positionen des Fünfringes. Die Phenylringe sind durch zwei Carboxylesterfunktionen ersetzt. Es ist bekannt, dass die meisten 3,4-Diarylcyclopentadienone mit sterisch anspruchslosen Substituenten in der α -Positionen eine ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung zeigen^[146]. Es stellte sich nun die Frage, inwiefern diese Tendenz zur Dimerisierung auch bei dem Cyclopentadienonbaustein **2-16** aufzufinden ist. Dies würde sich nachteilig auf die eigentliche Synthese der neuen Polyphenylen-Dendrimere auswirken. Bei Raumtemperatur konnte keine Dimerisierung von **2-16** nachgewiesen werden. Dies kann einerseits auf die moderate sterische Behinderung durch die Methylestersubstituenten und andererseits auf die zusätzliche Resonanz-Stabilisierung durch die zwei α - positionierten Carbonylgruppen zurückgeführt werden^[146].

Inwiefern die in Abbildung 3-56 schematisch dargestellte Dimerisierung als Nebenreaktion während der Diels-Alder-Reaktion auftritt, wurde anhand der in Abbildung 3-57 vorgestellten Testreaktion mit dem Diphenylacetylen **2-31** geprüft. Es ist bekannt, dass Diphenylacetylen als Dienophil ein schwieriger Reaktionspartner ist und dass die *Diels-Alder*-Reaktionen mit dieser Verbindung nur bei hohen Temperaturen (190- 200° C) ablaufen. Eine erfolgreiche Konversion zum Tetraphenylterephthalsäuredimethylester **2-32** würde hinsichtlich der geplanten Dendrimersynthese aufschlussreich sein.

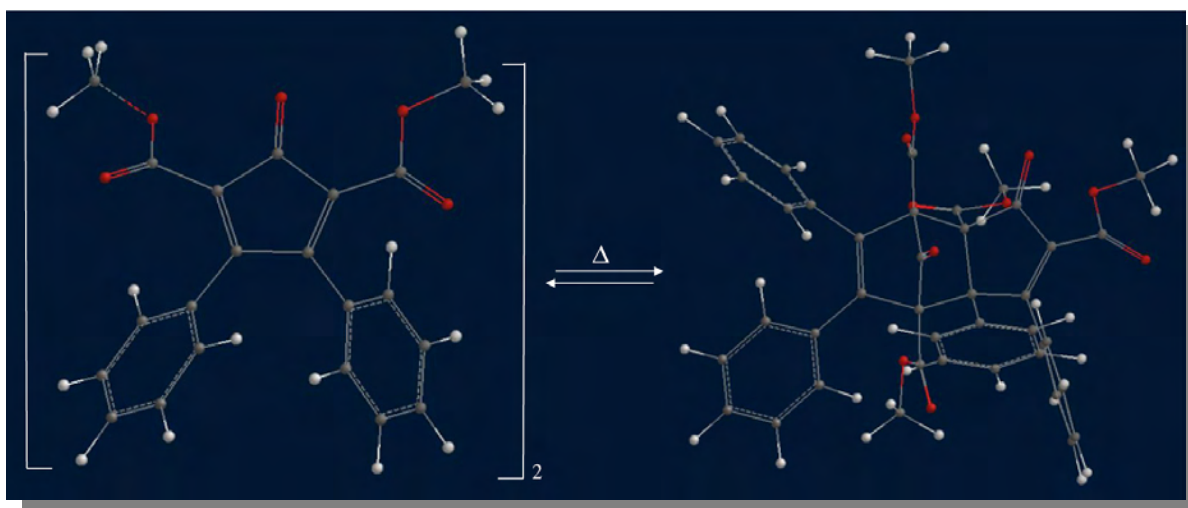


Abbildung 3-56: Mögliche reversible Dimerisierung des Gerüstbausteines **2-21**

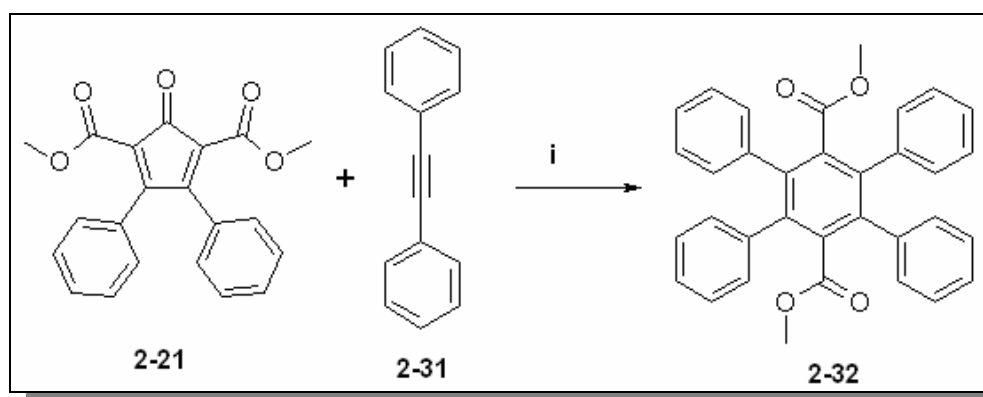


Abbildung 3-57: Testcycloaddition ausgeführt in Ph_2O bei 200° C; 85%

Für die in Abbildung 3-57 dargestellte Diels-Alder-Addition wurde das Tolan **2-31** mit einem Überschuss (1,5 eq) des Cyclopentadienons **2-21** in Diphenylether bei 200 °C versetzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie und FD-Massenspektrometrie verfolgt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit konnte man sowohl durch Dünnschichtchromatographie als auch durch die Massenspektren den Verbrauch des gesamten Tolans (178 g mol^{-1}) feststellen (vgl. Abbildung 3-58).

Zusätzlich erscheinen im Massenspektrum der Molekülmassenpeak des überschüssigen Cyclopentadienons **2-21** ($m/z = 348.2$; berechnet $348,3 \text{ g/mol}$), der erwartete Peak des Produktes **2-32** ($m/z = 498,6$; berechnet $488,5 \text{ g/mol}$) und ein Signal schwächerer Intensität mit dem Wert $m/z = 668,7 \text{ g/mol}$ (roter Pfeil in Abbildung 3-58). Setzt man eine reversible Dimerisierung des Cyclopentadienons **2-21** voraus, müsste das Dimer **2-33** bei einem Massenwert von $696,7 \text{ g/mol}$ detekrierbar sein, was aber im vorliegenden Spektrum nicht der Fall ist. Nimmt man jedoch die Extrusion einer Kohlenmonoxid-Einheit an (wie in Abbildung 3-59 schematisch dargestellt), kommt man auf das bicyclische Produkt **2-34**, dessen berechnete Masse von $668,7 \text{ g/mol}$ genau mit dem unbekanntem Peak ($m/z = 668,7$) übereinstimmt. Die Dünnschichtchromatographie zeigt dementsprechend auch den schwachen Fleck einer Verbindung von erhöhter Polarität, der bei dem gewählten Eluens (DCM) auf der Startlinie verbleibt.

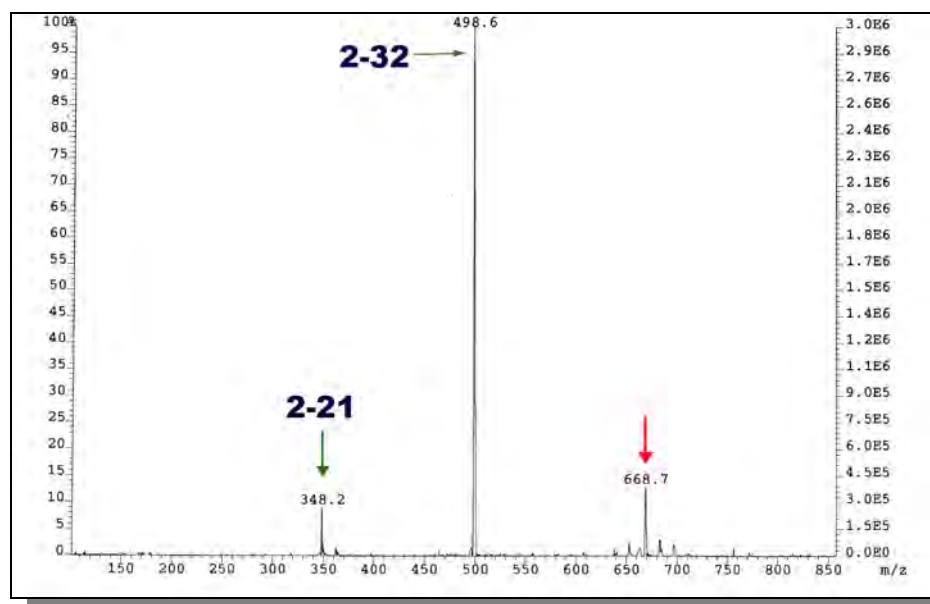


Abbildung 3-58: FD-Massenspektrum des Reaktionsgemisches der Testcycloaddition nach 12 Stunden

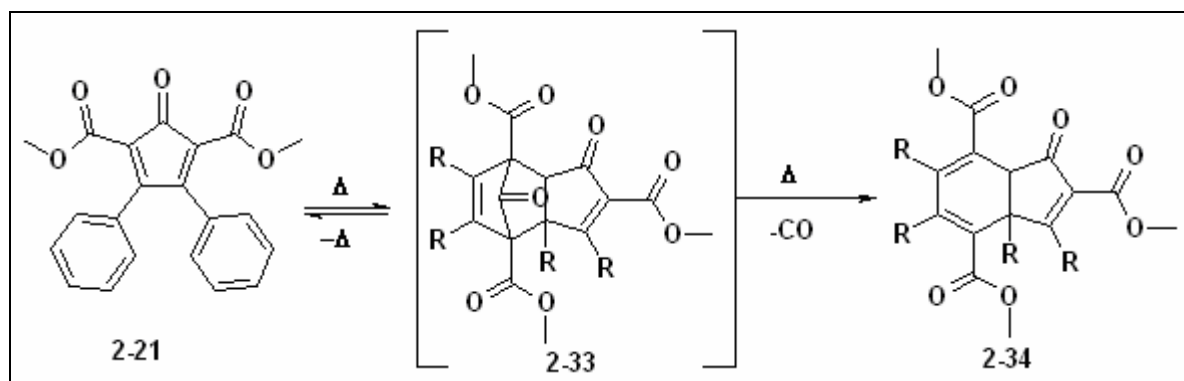


Abbildung 3-59: Irreversible Dimerisierung des Cyclopentadienons 2-21

Aus den vorliegenden Daten kann man schlussfolgern, dass die 1,2 –Dicarboxymethylester 3,4 – diaryl Cyclopentadienone bei 200 °C eine irreversible Dimerisierung eingehen. Aus der Zusammensetzung des finalen Reaktionsgemisches (überschüssiges Cyclopentadienon 2-21, Produkt 2-31 und Nebenprodukt 2-34) kann man jedoch auch schließen, dass die Eigentliche *Diels-Alder*-Addition an das Tolan im vergleich zu der der Dimerisierung vorrangig abläuft. Dies deutet auch die säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindung 2-32 an, die in einer Ausbeute von 83% als farbloses Pulver erhalten wurde. Eine Erklärung für das Erhalten von 2-32 als Hauptprodukt kann die hohe sterische Beanspruchung von 2-34 sein.

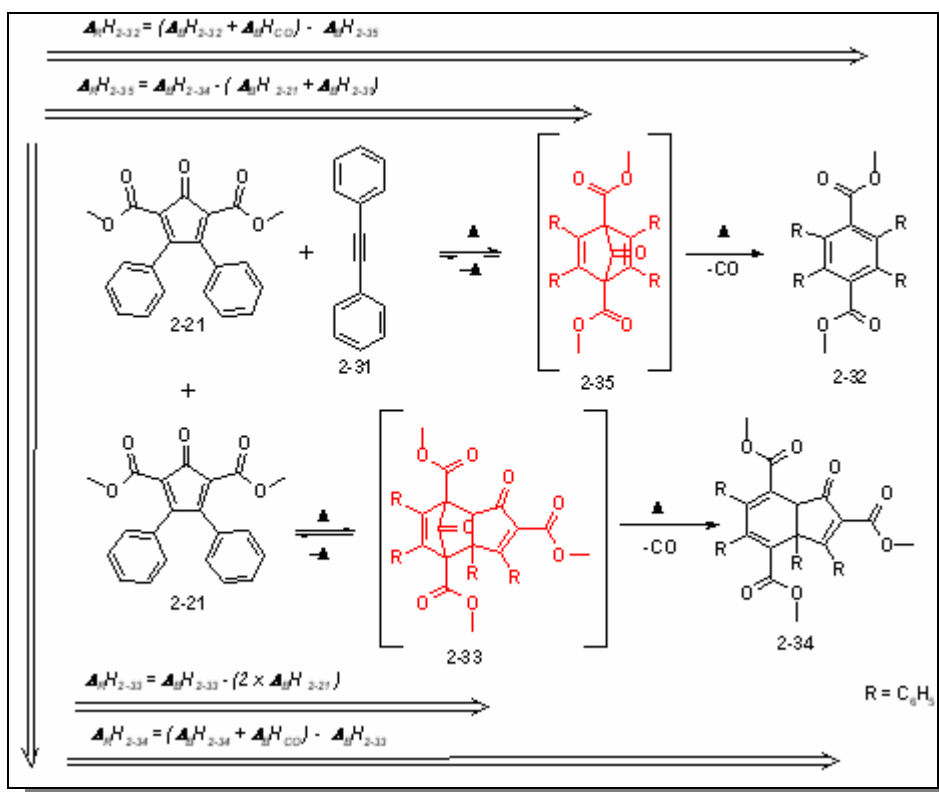


Abbildung 3-60: Mögliche Reaktionswege bei 190 C zur Bildung des Reaktionsgemisches bestehend aus 2-21 und 2-31. Oben: Gewünschter Reaktionsablauf; Unten: Nebenreaktion durch Dimerisierung von 2-21

Um eine bessere Beurteilung der zwei konkurrierenden Reaktionen zu erlangen, wurde anhand semiempirischer quantenchemischer Berechnungen die Bildungsenergie der Produkte der zwei Cycloadditionsreaktionen untersucht. In Abbildung 3-60 sind schematisch die zwei chemische Routen, die die gegebenen Reaktionspartner einschlagen können, wiedergegeben. Die berechneten Bildungsenergien $\Delta_B H$ sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden diese sowohl anhand von **AM1**- als auch von **PM3**-Berechnungen erhalten. Die den semiempirischen

Energieberechnungen unterworfenen Strukturen wurden im Vorfeld molekularmechanisch (MM2) optimiert. Betrachtet man nun die in der Tabelle 3-7 erhaltenen Werte für die Energiebilanzen der zwei unterschiedlichen Reaktionswege, wird ersichtlich, dass die verfolgte *Diels-Alder*-Addition des Cyclopentadienons **2-21** an das Tolan **2-31** mit einem erheblich besseren Energieprofil ($\Delta_R H$) einhergeht als die bemerkte Nebenreaktion. Diese Aussage ist auch dann gültig wenn sich die Berechnungen nur auf die Entstehung der Zwischenstufen **2-35** und **2-33** beziehen. Die viel größere Energiedifferenz der Endprodukte ist durch die Bildung des neuen Benzolringes anhand der Kohlenmonoxidextrusion im Fall von **2-32** erklärbar. Dadurch gelangt das System zu einer Struktur mit viel günstigerer Bildungsenergie als im Fall des Nebenproduktes **2-34**, bei dem durch das Verlieren einer Kohlenmonoxideinheit kein neuer Benzolring entsteht.

Methode	$\Delta_B H_{2-21}$ [kcal/mol]	$\Delta_B H_{2-31}$ [kcal/mol]	$\Delta_B H_{2-35}$ [kcal/mol]	$\Delta_B H_{2-32}$ [kcal/mol]	$\Delta_B H_{2-33}$ [kcal/mol]	$\Delta_B H_{2-34}$ [kcal/mol]
AM1	-84,8	97,8	4,9	-10,5	-159,9	-150,8
PM3	-97,7	98,2	-17,7	-24,4	-182,4	-166,3

Tabelle 3-6: Berechnete Bildungsenergien der Reaktionspartner **2-21**, **2-31**, der Zwischenprodukte **2-35**, **2-33** sowie der Endprodukte **2-32** und **2-34**

	Verfolgte Cycloaddition $\Delta_R \Delta_B H_{2-32}$ [kcal/mol]			Nebenreaktion $\Delta_R \Delta_B H_{2-34}$ [kcal/mol]	
	Zwischenprodukt	Endprodukt*		Zwischenprodukt	Endprodukt*
AM1	-8,028	-134,048	<	9,668	-91,71
PM3	-18,206	-135,434	<	13,113	-81,26

Tabelle 3-7: Berechnete Energiebilanzen der Hauptreaktion und Nebenreaktion. * Es wurde ein experimenteller Wert von $\Delta_B H_{CO} = -110,5$ [kcal/mol] berücksichtigt.

Die ausgeführten Berechnungen unterstützen die experimentell erhaltenen Reaktionsdaten, die auf ein vollständiges Aufbrauchen des Tolans **2-31** und die Bildung von kleinen Mengen an Nebenprodukt **2-34** hinweisen. Mann kann annehmen, dass die Nebenreaktion erst nach dem Aufbrauchen des Tolans eintritt, wenn kein Reaktionspartner mehr für die Bildung des energetisch vorteilhaften Produktes **2-32** verfügbar ist.

Berücksichtigt man nun die höhere Aktivität (im Vergleich mit der des Tolans) der terminalen Ethinylgruppen, die während der Synthese der Polyphenylen-Dendrimere zum Einsatz kommen, kann man schließen, dass sowohl durch eine vorsichtige Dosierung der neuen Cyclopentadienonbausteine

als auch durch eine genaue massenspektrometrische Kontrolle der Reaktionsverläufe die bemerkte Nebenreaktion unterdrückt werden kann.

Das Cyclopentadienon **2-21** und der neue Verzweigungsbaustein **2-26** wurden gemäß dem divergenten Syntheseprotokoll für die Darstellung neuer Polyphenylen-Dendrimere eingesetzt. Analog zu den Polyphenylen-Dendrimeren mit peripheren Carbonsäurefunktionen wurde auch diesmal die Route über die basische Hydrolyse von Methyl estergruppen gewählt.

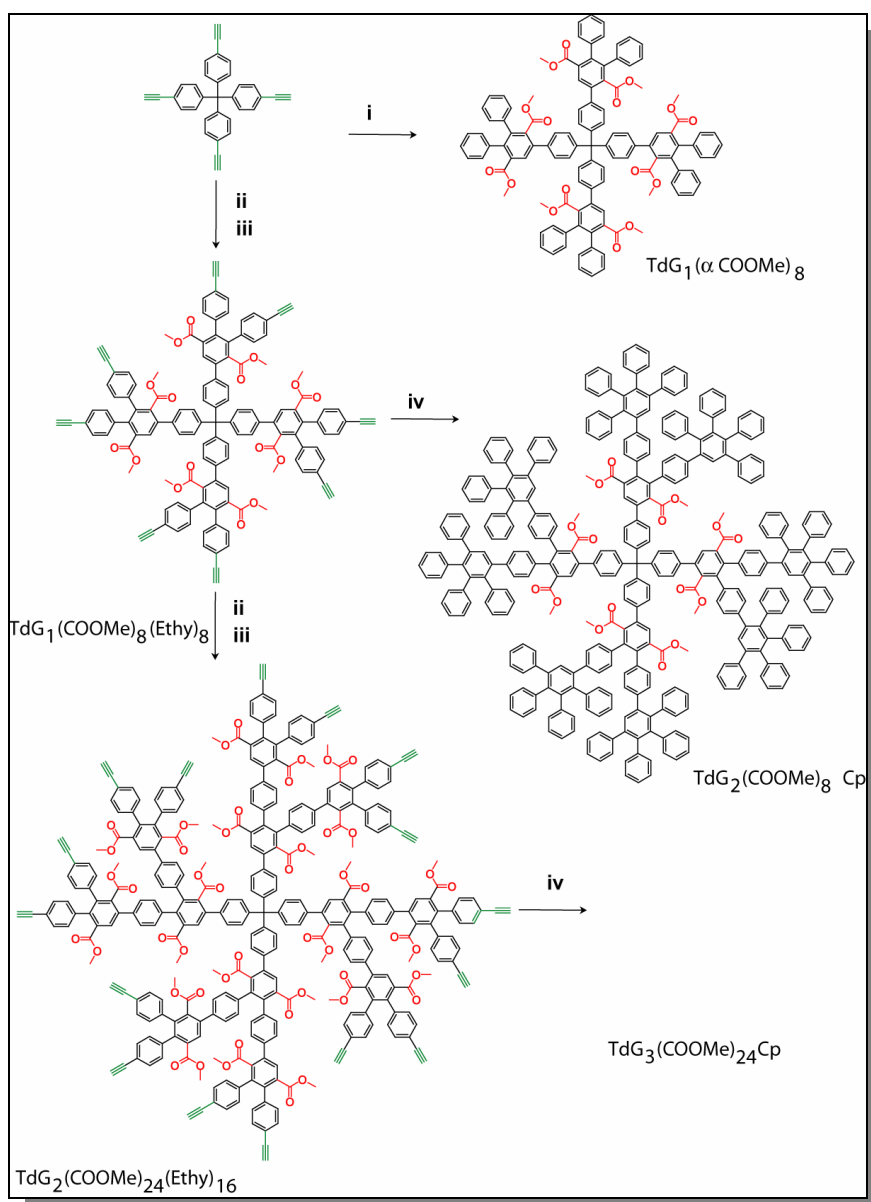


Abbildung 3-61: Divergente Synthese der Polyphenylen-Dendrimere mit innerer Carbonsäureester – funktionen:

Gemäß dem in Abbildung 3-61 vorgestellten Syntheschema wurden durch die Diels-Alder-Cycloaddition des Cyclopentadienons **2-21** bzw. des Gerüstbausteines **2-26** an den **Td - Kern** die Dendrimere erster Generation **TdG₁(αCOOMe)₈** und **TdG₁(COOMe)₈(TiPS)₈** erhalten. Während das erste Dendrimer für die verfolgten Ziele eine geringere Bedeutung aufweist, da hier der Unterschied zwischen peripheren und internen Funktionen gering ausfällt, ermöglicht **TdG₁(COOMe)₈(TiPS)₈** ein Weiterwachstum des Polyphenylen-Dendrimers gleichzeitig mit der Erhaltung der eingeführten Methylesterfunktionen. Durch einen Entschützungsprozess unter dem Einsatz von TBAF in THF resultierte in quantitativer Ausbeute die ethinylsubstituierten Zwischenstufe **TdG₁(COOMe)₈(Eth)₈**. In zwei verschiedenen Cycloadditionsreaktionen, einmal mit dem käuflichen Tetraphenylcyclopentadienon und zum zweiten mit dem Gerüstbaustein **2-26**, wurden die Polyphenylen-Dendrimere **TdG₂(COOMe)₈Cp₁₆** und **TdG₂(COOMe)₂₄(TiPS)₁₆** ebenfalls in sehr guten Ausbeuten dargestellt.

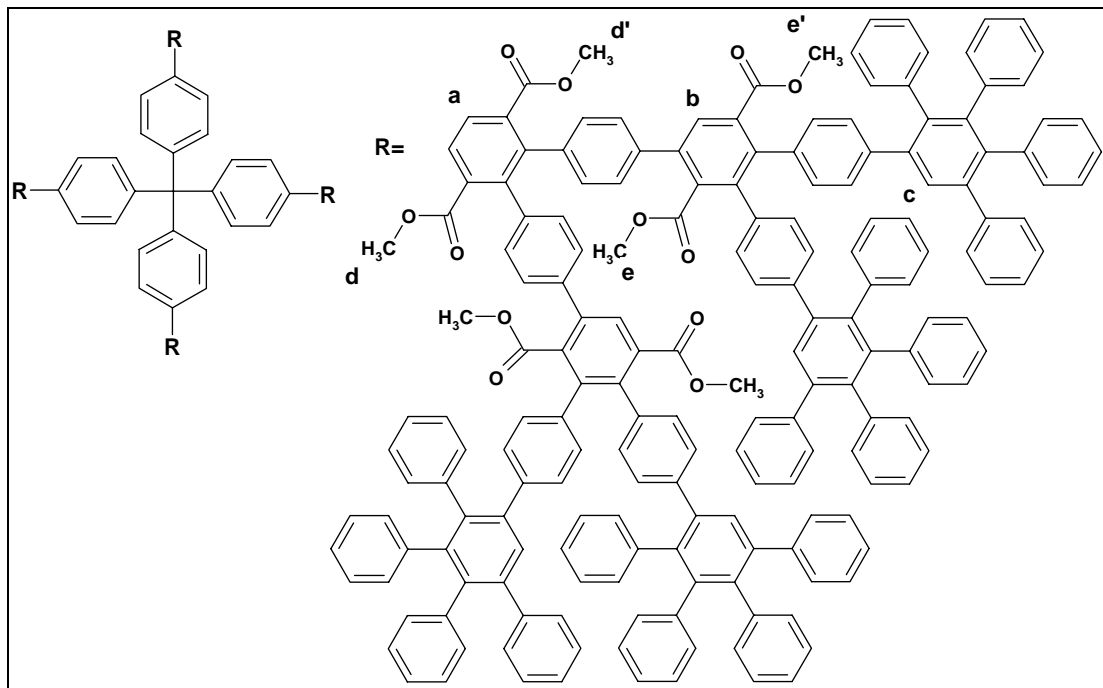
Hierbei wurden wiederum zwei Ziele verfolgt: Im Fall von **TdG₂(COOMe)₈Cp₈** wurde ein abgeschlossenes Polyphenylen-Dendrimer erhalten, das über eine polymeranalogue basische Hydrolyse zu einem Dendrimer führen kann, das in der Schale der ersten Generation 8 Carboxylfunktionen enthält. Die Schale der zweiten Generation, bestehend aus Pentaphenyleinheiten, hat den Zweck einer hydrophoben Abschirmung und besseren Ortsisolation der finalen Carboxylfunktionen. Im zweiten Fall (**TdG₂(COOMe)₂₄(TiPS)₁₆**) wurden auch in die zweite Generationsschale des Polyphenylen-Dendrimers potentielle Carboxylfunktionen eingeführt und zugleich die Option für ein weiteres Wachstum beibehalten.

Durch die erneute Behandlung von **TdG₂(COOMe)₂₄(TiPS)₁₆** mit TBAF in THF wurde die *Diels-Alder*-aktive Zwischenstufe zweiter Generation **TdG₂(COOMe)₂₄(Eth)₁₆** erhalten, welche ihrerseits über eine Diels-Alder-Cycloaddition mit Tetraphenylcyclopentadienon zum Endprodukt **TdG₃(COOMe)₂₄(Cp)₁₆** mit 8 bzw 12 Esterfunktionen in den Schalen der ersten und zweiten Generation führte. Die Schale der letzten Generation ist auch hier wie im Fall von **TdG₂(COOMe)₈Cp₈** aus Pentaphenyleinheiten gebildet.

Verbindung	Edukt	Cp-Baustein	Temp. [° C]	Dauer [h]	Ausbeute
TdG₁(αCOOMe)₈	Td-Kern	2-21	144	6	86%
TdG₁(COOMe)₈(TiPS)₈	Td-Kern	2-26	144	8	89%
TdG₂(COOMe)₂₄(TiPS)₁₆	TdG₁(COOMe)₈(Eth)₈	2-26	144	24	94%
TdG₂(COOMe)₈Cp₈	TdG₁(COOMe)₈(Eth)₈	Cp	144	24	90%
TdG₃(COOMe)₂₄(Cp)₁₆	TdG₂(COOMe)₂₄(Eth)₁₆	Cp	144	54	94%

Tabelle 3-8: Überblick der ausgeführten Diels-Alder Cycloadditionen

Alle hier beschriebenen Diels-Alder-Cycloadditionen wurden in siedendem *o*-Xylol durchgeführt. Der Gerüstbaustein **2-26** wurde zunächst bei dem Start der Reaktionen nur in einer Quantität von 1 eq. / Ethinylgruppe eingesetzt. Nach der Entfärbung der Reaktionsmischungen wurde noch eine Menge (entsprechend von 0,5 eq / Ethinylgruppe) an **2-26**, um den vollständigen Umsatz der jeweiligen Cycloadditionsreaktionen zu gewährleisten, zugeführt. Die optimalen Reaktionszeiten wurden anhand von *FD*- und *MALDI-TOF*-Massenspektrometrie ermittelt. Nach vollständig erfolgter Diels-Alder-Cycloaddition wurden die Produkte jeweils nach dem Abkühlen der Reaktionsgemische durch wiederholtes Ausfällen in Methanol als farblose Pulver erhalten. Die Reaktionsbedingungen sowie die erhaltenen Ausbeuten der Diels-Alder-Reaktionen sind in der Tabelle 3-8 zusammengefasst.



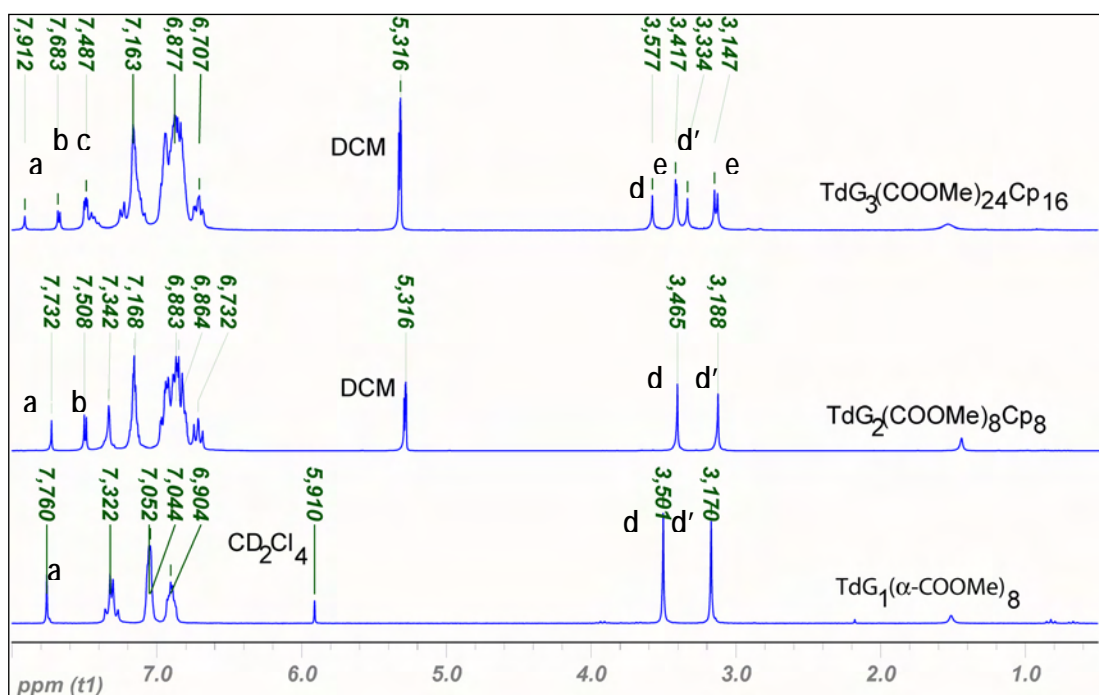


Abbildung 3-62: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyphenylen-Dendrimere $\text{TdG}_1(\alpha\text{COOMe})_8$, $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8\text{Cp}_8$ (aufgenommen in CDCl_2 ; 250 MHz) und $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$ (aufgenommen in $d\text{-THF}$; 250 MHz).

Alle Zwischen- und Endstufen konnten anhand $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, MALDI-TOF -Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Endverbindungen $\text{TdG}_1(\alpha\text{COOMe})_8$, $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8\text{Cp}_8$ und $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{24}(\text{Cp})_{16}$ sind in Abbildung 3-62 dargestellt und zeugen von der erfolgreichen Synthese der besprochenen Verbindungen.

Die generationspezifischen Signale der Pentaphenyleinheiten (**a**, **b** und **c**) treten erwartungsgemäss als Singulets in dem Bereich zwischen 7,3 ppm und 8 ppm auf. Die Resonanz der restlichen aromatischen Protonen des Polyphenylen-Gerüsts führen zu den Signalgruppen im etwas höheren Feld zwischen 7,2 und 6,7 ppm.

Verfolgt man die Signale der Protonen der Methylestergruppen, die im Bereich 3,6-3,1 ppm in Resonanz treten, wird ersichtlich, dass man die generationsabhängige Einführung der Funktionen erkennen kann. Je „tiefer“ sich die Methylestergruppen im Inneren des Dendrimers befinden, desto stärker wächst die Entschirmung. Dies spiegelt sich in der Tieffeldverschiebung (um $\approx 0,11$ ppm) der dazugehörigen Signale wider.

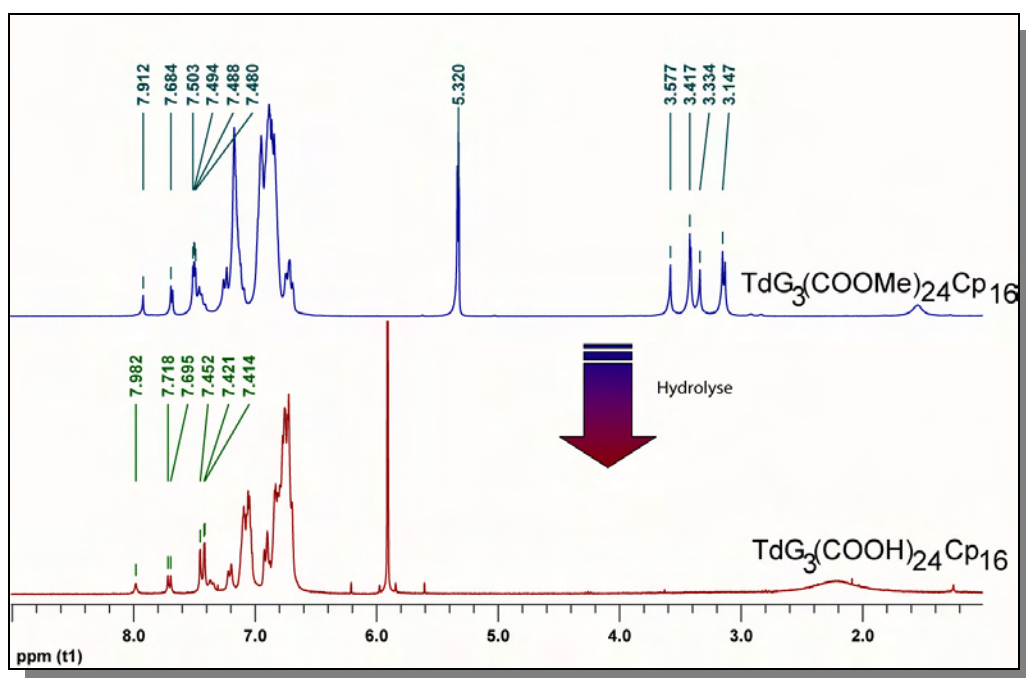


Abbildung 3-63: Verfolgung der alkalinen Hydrolyse der Methylester mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie:
 oben: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{24}(\text{Cp})_{16}$ (300 MHz DCM; RT;); unten
 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}(\text{Cp})_{16}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 ; 373 K)

Die eigentlichen Zielverbindungen $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}_8$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}(\text{Cp})_{16}$ werden wie die peripher carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere anhand einer KOH-Esterspaltung erhalten. Die Reaktionen verlaufen identisch zu denen, die im vorigen Abschnitt beschrieben worden sind. Einziger Unterschied ist, dass im vorliegenden Fall keine zusätzlichen Wassermengen für die Löslichkeit der partiellen Hydrolyseprodukte nötig sind. Dies zeigt, dass die Löslichkeit der Polyphenylen-Dendrimere stärker von der peripheren als von der inneren Funktionalität abhängt. Die isolierten Endprodukte $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}_8$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}(\text{Cp})_{16}$ sind im Gegensatz zu der Serie $\text{TdG}_2(\text{PhCOOH})_{16}$ und $\text{TdG}_3(\text{PhCOOH})_{32}$ in stark alkalischen wässrigen Medien nicht löslich und haben eine moderate Löslichkeit in DCM oder CH_2Cl_2 , wo wiederum die peripher carboxylierten Polyphenylen-Dendrimere keine Löslichkeit zeigen.

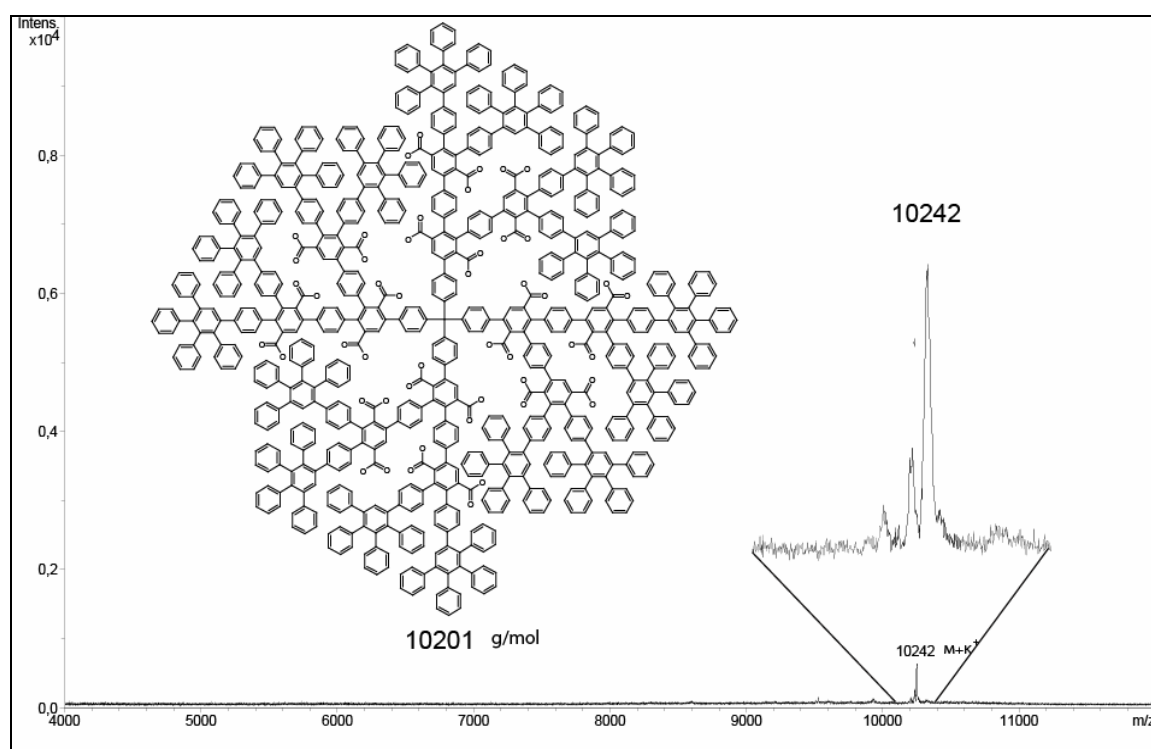


Abbildung 3-64: MALDI-TOF-Spektrum von $TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$; Der gemessene Massenpeak stimmt mit der Summe der erwarteten Molmasse (10202 g/mol) und einem angelagerten Kalium-Ion überein. (Dithranol, Zugabe von Kaliumsalz)

Abbildung 3-63 zeigt die Verfolgung der Esterspaltung mittels 1H -NMR –Spektroskopie. Die vollständige Hydrolyse ist durch das Fehlen der Protonen der Methylestergruppen nachweisbar. Dies wird auch von den aufgenommenen MALDI-TOF-Massenspektren (Abbildung 3-64) unterstützt. In Abbildung 3-64 ist das Massenspektrum von $TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$, wiedergegeben. Es ist eindeutig nur ein Signal, das mit der Summe der Masse eines Kalium-Ions und dem Wert der Molekülmasse (10201 g/mol) übereinstimmt, erkennbar. Die Zusammenfassung der analytischen Daten zeigt, dass die vollständige Hydrolyse der Methylestergruppen erfolgt ist und somit die erwünschten innencarboxylierten Polyphenylen-Dendrimere als monodisperse Nanopartikel erhalten wurden. Weitergehend wird nun sowohl auf die Untersuchung der Wirteigenschaften der polaren, intramolekularen Hohlräume als auch auf die a posteriori-Variation ihrer Größe durch die Abspaltung der inneren Carboxylfunktionen eingegangen.

3.6.5 Wirteigenschaften neuer Polyphenylen-Dendrimere mit carboxylfunktionalisierten Hohlräumen

Nach der Vorstellung der Synthese der carboxylfunktionalisierten Dendrimere sowie der ersten Untersuchungen bezüglich ihrer Eignung als Nanobausteine für die Ausbildung übermolekularer Strukturen auf der Basis von elektrostatischen Wechselwirkungen soll des Weiteren die Wirteigenschaft der innen-carboxylierten Dendrimere untersucht werden. *U.M. Wiesler* hat die Einlagerung von *Pinacyanolchlorid (PC)* in peripher-carboxylierte Polyphenylen-Dendrimere beschrieben^[147]. Die Einlagerung wurde in diesem Fall von Polaritätseffekten ausgelöst: Die hydrophobe Sonde lagert sich in wässrigen Medien präferenziell in die Hohlräume mit hydrophobem Charakter der Polyphenylen-Dendrimere ein. Dieser Ansatz, die Einlagerung von Farbstoffen in das Innere von Dendrimeren, ist einer der ältesten in der übermolekularen Chemie dieser Klasse von Makromolekülen. Es sind in der Tat umfangreiche Untersuchungen auf diesem Feld bekannt, hauptsächlich weil Farbstoffe ideale Prüfsonden der Einlagerung sind und somit auf diesem Wege auch Informationen über die Mikroumgebung im Inneren der Dendrimere gewonnen werden können. 1991 berichteten *Newkome et al.* über den Einsatz eines Dendrimers als unimolekulare Mizelle für die Einlagerung von *Phenolblau* in die aliphatischen Hohlräume eines Dendrimers mit Carboxylgruppen an der Oberfläche^[148, 149]. Analog beschrieben *Fréchet et al.* eine dendritische Mizelle mit peripheren Carboxyleinheiten, die für die Lösung von Pyren in wässrigen Medien eingesetzt wurde^[150]. Wichtige Untersuchungen von *Meijer et al.* zur Einlagerung von spektroskopischen Sonden in Poly(propylenimin)-Dendrimere der fünften Generation^[151] kommen hinzu. Dabei konnten durch die Oberflächenfunktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten die eingelagerten Moleküle im Inneren des Dendrimers blockiert werden. Durch eine spätere Abspaltung der Oberflächenfunktionalität konnte dann die selektive Freigabe der gefangenen Sonden erreicht werden^[6].

Durch die Einführung von chemischen Funktionalitäten in das Innere der Dendrimere ist es möglich, die Selektivität der Einlagerung zu steuern^[143-145]. Diese Möglichkeit wird auch in den weiter vorgestellten Untersuchungen an den Polyphenylen-Dendrimeren **TdG₂(COOH)₈Cp** und **TdG₃(COOH)₂₄Cp** verfolgt. In Abbildung 3-65 ist die dreidimensionale Struktur von **TdG₃(COOH)₂₄Cp** wiedergegeben. Es ist klar erkennbar, dass ausgehend von der Geometrie des Td-Kernbausteines zwischen den Dendrimerarmlen vier Hohlräume zustande kommen, deren Mikroumgebung von den inneren Carboxyleinheiten bestimmt wird. In Bezug auf die Einlagerungseigenschaften dieser stabilen Hohlräume sollen nun mehrere Fragestellungen erörtert werden:

- 1 Findet eine Einlagerung von hydrophilen Sonden statt?

- 2 Findet sie wegen der spezifischen Eigenschaften der inneren Funktionalität statt oder ist sie das Resultat unspezifischer Polaritätseffekte?
- 3 Wie sind die Transporteigenschaften dieser Dendrimere? Können die eingelagerten Gastmoleküle durch ein Medium, in dem sie nicht löslich sind, in ein anderes überführt werden?

Die weiterhin beschriebenen Experimente sollen eine nähere Erörterung dieser Fragestellungen ermöglichen.

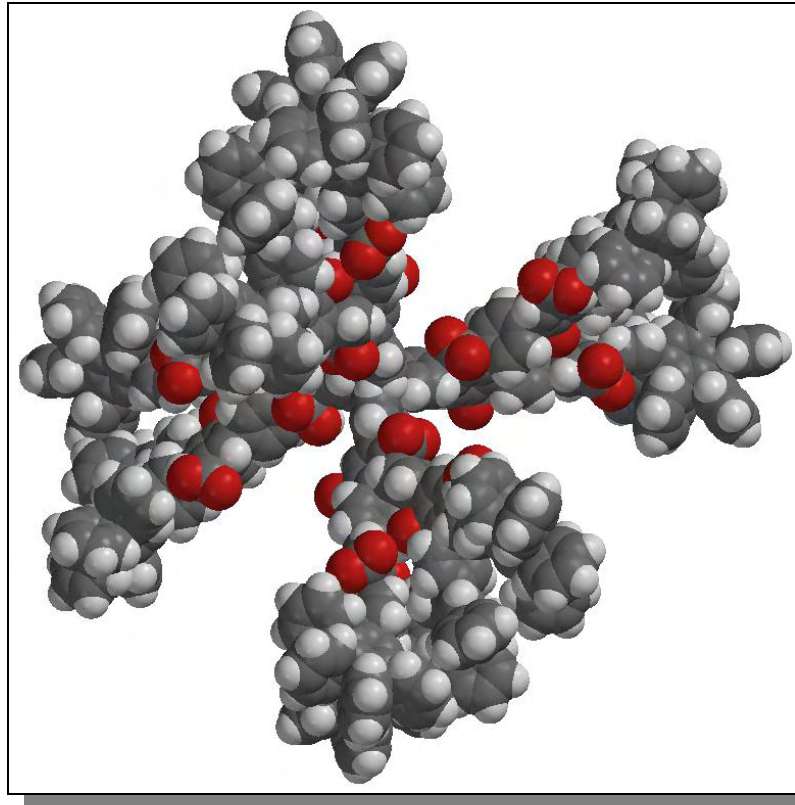


Abbildung 3-65: Dreidimensionale Struktur von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$; Innere Hohlräume mit veränderten chemischen Eigenschaften durch die eingeführten Carboxyleinheiten.

3.6.5.1 Einlagerung von hydrophilen Sonden

Für die Untersuchung der Einschlusseigenschaften von $TdG_2(COOH)_8Cp$ und $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ wurden als Gastmoleküle die ionischen Farbstoffe *Proflavin-Hydrochlorid* (PF) und *Bromphenolblau* (PB) eingesetzt. Hierbei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass sich die ionischen Gastmoleküle nur in wässriger Phase lösen. Gleichzeitig sind $TdG_2(COOH)_8Cp$ und $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ in wässrigen Medien nicht löslich, weisen jedoch in Methylenchlorid oder Chloroform hinreichende Löslichkeit auf, um Wirt-Gast-Experimente zu gestatten.

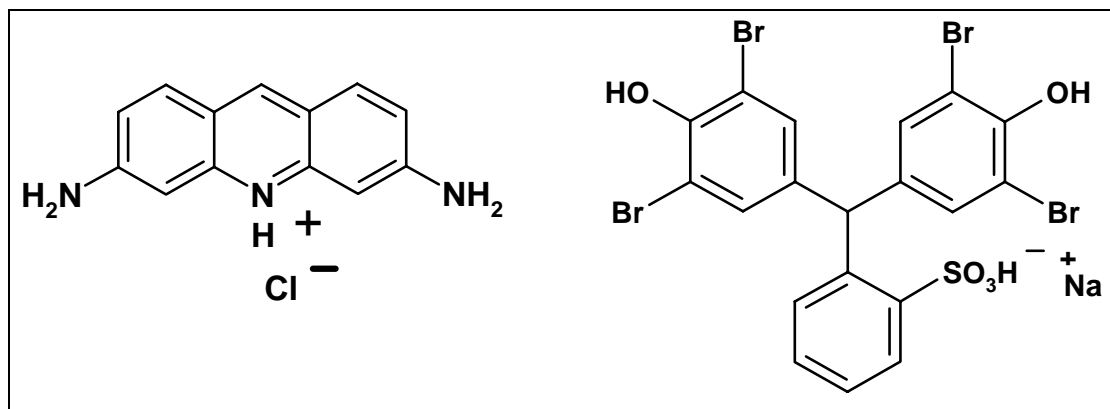


Abbildung 3-66: Proflavin-Hydrochlorid und Bromphenolblau-Natrium Salz – spektroskopische Sonden, eingesetzt für die selektive Einlagerung in $TdG_2(COOH)_8Cp$ und $TdG_3(COOH)_{24}Cp$

Experimentell wurden *Proflavin-Hydrochlorid* (PF) und *Bromphenolblau-Natrium Salz* einer Serie von Fest-Flüssig-Extraktionen mit Chloroformlösungen von $TdG_2(COOH)_8Cp$ und $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ unterworfen. Hierbei wurden 10 mg Farbstoff in 3 mL einer Dendrimerlösung bekannter Konzentration (1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 10^{-4} M) suspendiert und bei Raumtemperatur über fünf Stunden gerührt. Nachfolgend wurde 1 mL der erhaltenen Lösung auf 10 mL verdünnt, durch eine Glasfritte abfiltriert und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Parallel wurden Kontrollextraktionen in reinem Chloroform, d.h. in Abwesenheit der Wirtmoleküle $TdG_2(COOH)_8Cp$ und $TdG_3(COOH)_{24}Cp$, durchgeführt.

Abbildung 3-67 zeigt den Vergleich der UV/Vis-Spektren drei unterschiedlicher Chloroformlösungen. Es wird deutlich, dass das Löslichkeitsverhalten des Chromophors in Chloroform stark von dem Beisein von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ verändert wird. Die Löslichkeit der Sonde alleine in Chloroform (schwarze Kurve) wird in der Gegenwart von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ in einer Konzentration von 10^{-5} M (grüne Kurve) mehr als verdoppelt. Man bemerkt auch eine Rotverschiebung der maximalen Absorption von 440 nm zu 454 nm. Eine ähnliche bathochrome Verschiebung wurde auch von *Vögtle et al.* [152] und *Smith et al.* [153] bei der Einlagerung von PF in große Hohlraum-Moleküle oder bei der Wechselwirkung mit carboxylfunktionalisierten Dendronen beobachtet. Es ist auch bekannt, dass die bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge dieses Chromophors mit der Protonierung der Aminogruppen zusammenhängt. In der Tat liegen die Maximalwerte von λ_{max} für die deprotonierte, monoprotionierte und diprotionierte Spezies in wässrigen Lösungen bei 390 nm, 445 und 460 nm [154]. Solch ein solvatochromes Verhalten kann durch ein erhöhtes Dipolmoment im angeregten Zustand erklärt werden [155]. Eine Umgebung mit Elektron-Donor-Charakter führt zu einer höheren Stabilität der angeregten Zustände und somit zu einer Rotverschiebung in den Absorptions- und Emissionsspektren.

Die Rotverschiebung, von 14 nm, die in der Gegenwart der Polyphenylen-Dendrimere bemerkbar wird, zeigt, dass die Einlagerung von PF in die Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ auf einer $\text{COOH}\cdots\text{NH}_2$ -Komplexierung beruht.

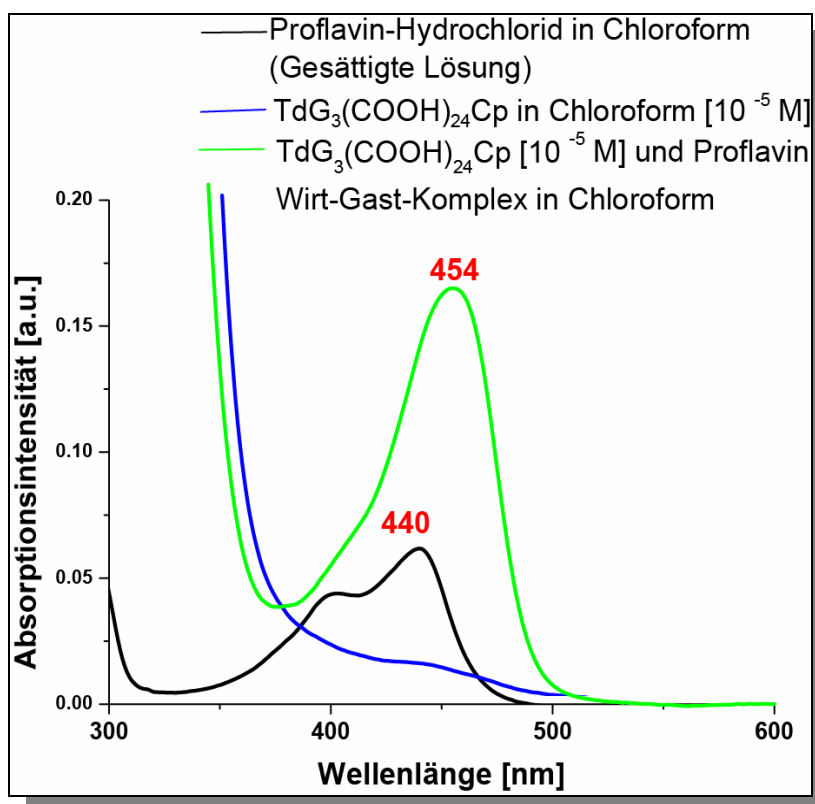


Abbildung 3-67: UV-Absorptionsspektren der Chloroformlösungen von PF (Schwarz); $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}$ (Blau) und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}$ - PF-Wirt-Gast-Komplex; Die Konzentration des Dendrimers betrug in beiden Fällen 10^{-5} M

Dass die $\text{COOH}\cdots\text{NH}_2$ -Wechselwirkung die treibende Kraft der Wirt-Gast-Komplexbildung ist, wird eindrucksvoll durch die Extraktionsexperimenten mit *Bromphenolblau* hervorgehoben. In diesem Fall bewirkt das Beisein der dendritischen Wirtmoleküle keine bemerkenswerte Veränderung des Löslichkeitsprofils in Chloroform. Da Bromphenolblau selbst Protonendonor-Charakter besitzt, wird ersichtlich, dass die Existenz von Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Funktionalitäten am Gastmolekül ausschlaggebend für die Einlagerung in die carboxylfunktionalisierten Hohlräume der untersuchten Polyphenylen-Dendrimere ist. Daher kann geolgert werden, dass in den untersuchten Fällen unspezifische Polaritätseffekte bei der Wirt-Gast-Komplexbildung eine untergeordnete Rolle spielen.

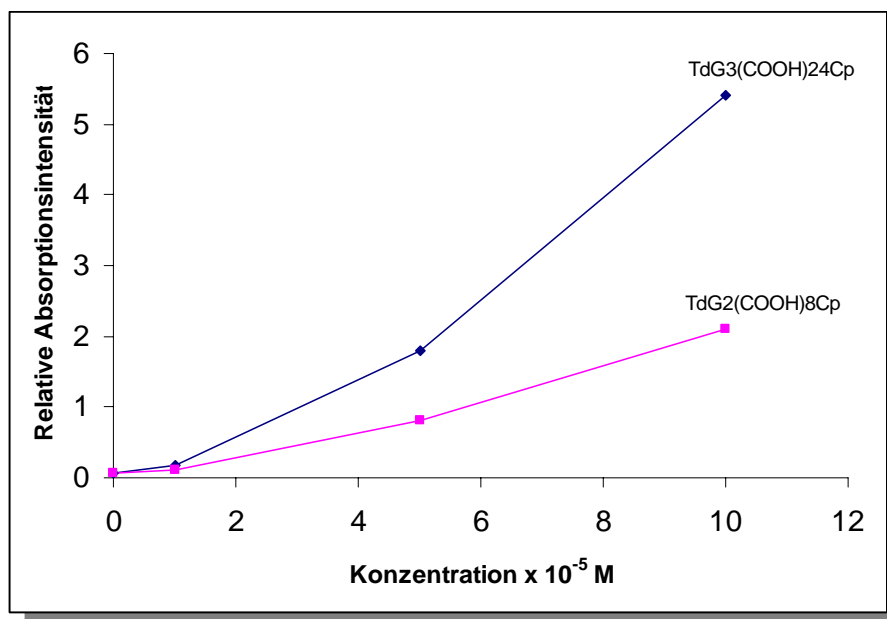


Abbildung 3-68: Löslichkeitsprofil von Proflavin-Hydrochlorid in Chloroform in Abhängigkeit der Konzentration der Wirtmoleküle **TdG₂(COOH)₈Cp** oder **TdG₃(COOH)₂₄Cp**

Betrachtet man nun den Einfluss der Konzentration von **TdG₂(COOH)₈Cp** oder **TdG₃(COOH)₂₄Cp** auf die Löslichkeit von Proflavin-Hydrochlorid in Chloroform, so wird deutlich, dass höhere Konzentrationen an **TdG₂(COOH)₈Cp** oder **TdG₃(COOH)₂₄Cp** in der Chloroformlösung mit dem Anwachsen der Intensität der verfolgten Absorptionskurven einhergehen. Diese Abhängigkeit ist nicht linear und lässt daher auf eine Wirt-Gast-Stöchiometrie von mehr als 1:1 schließen. In der Tat deutet der aus den Absorptionskurven berechnete Wert der Konzentration^{viii} des Gastmoleküls auf eine Zusammensetzung von ca. 1:3 beziehungsweise ca. 1: 4 der Wirt-Gast-Komplexe im Fall von **TdG₂(COOH)₈Cp** und **TdG₃(COOH)₂₄Cp** hin. Diese Werte sind deutlich kleiner als die im Fall von *U.M.-Wiesler*, wo bis zu acht Gastmoleküle in ein Polyphenylen-Dendrimer dritter Generation eingelagert wurden. Eine Erklärung dafür kann in der unterschiedlichen Wechselwirkung des Wirt-Gast-Systems gefunden werden. Während in den erwähnten Arbeiten die Einlagerung hauptsächlich durch unspezifische Polaritätseffekte zustande kam, beeinträchtigt im vorliegendem Fall die spezifische COOH---NH₂-Komplexbildung die Anzahl der Gastmoleküle, die effektiv aufgenommen werden können. Das heißt, dass der Einlagerungsvorgang hier überwiegend von der Zugänglichkeit der Carboxylfunktionen beeinflusst wird.

Die Lösung von PF in den Wirtlösungen findet zeitlich relativ schnell statt. Meistens ist die Sättigung der Chloroformlösung bereits nach 5-10 Minuten erreicht. Dies deutet auf eine schnelle Ausbildung der Wirt-Gast-Komplexe hin und ist im Hinblick auf die weiterhin untersuchten Transporteigenschaften von

^{viii} Es wurde der Wert von ϵ_{440} aus der Literaturreferenz 154 angewendet.

$\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ von Bedeutung, da somit gewährleistet ist, dass der Transportprozess in relativ kurzer Zeit einsetzt.

3.6.5.2 Transporteigenschaften von $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$

Um die Transporteigenschaften von $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ zu untersuchen, wurden kleine Mengen (10 mg) an PF in 2×10^{-4} M Chloroformlösungen (4 mL) der Dendrimere in einer Apparatur, wie sie in Abbildung 3-69 dargestellt ist, suspendiert. Dieser Aufbau^[152] ermöglicht die Durchführung von Fest-flüssig-flüssig-Extraktionen ohne großen Aufwand. Sie besteht aus einem Glasrohr mit einem Filter, welcher die organische Phase teilt (entweder reines Lösungsmittel oder eine Lösung von einem der untersuchten Wirte). Unterhalb des Filters ist PF als Feststoff suspendiert. Der Filter verhindert, dass durch das Rühren feste PF-Partikel an die Grenzfläche zur wässrigen Phase gelangen und so in Lösung gehen können. Der Wirt löst den Gast auf und transportiert ihn durch die organische zur wässrigen Phase. Der Phasentransfer der komplexierten PF-Moleküle erfolgt unter der Dissoziation der übermolekularen Aggregate. Um die Diffusion zu beschleunigen, wird das System sowohl unterhalb als auch oberhalb des Filters gerührt.

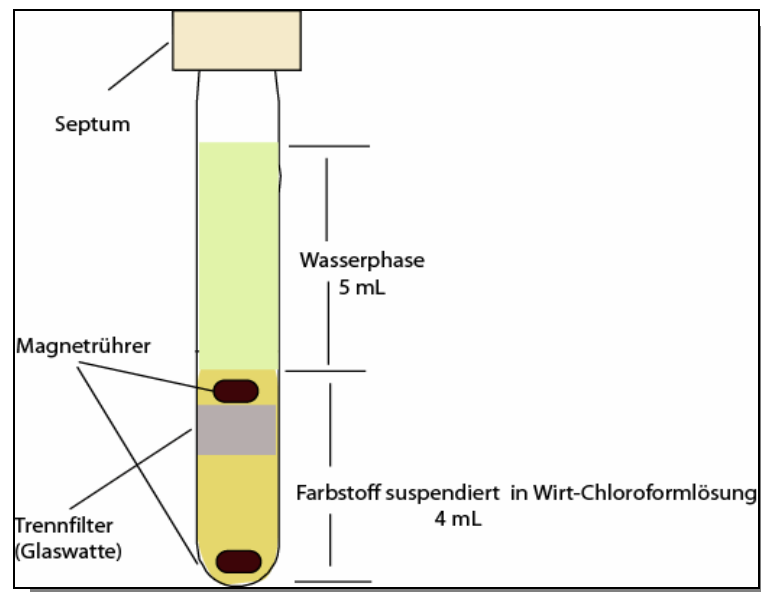


Abbildung 3-69: Apparatur^[152] zur Untersuchung des durch die Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ beschleunigten Transports schwerlöslichen Gäste durch Chloroform in eine wässrige Phase

Die Ansammlung des Farbstoffes in der Wasserphase und somit der Transportprozess werden durch periodische UV/Vis-Kontrolle der Intensität der Absorptionsbande bei 441 nm durchgeführt. Abbildung 3-70 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren der Wasserphase nach einer Stunden für die Fälle, wenn in der organischen Phase $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ (grün), $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ (blau), TdG_2 (rot) oder kein Dendrimer (schwarz) gelöst wurde. Es ist deutlich erkennbar, dass nur im Fall der innen-carboxylierten Polyphenylen-Dendrimere ein effektiver Transportprozess stattfindet.

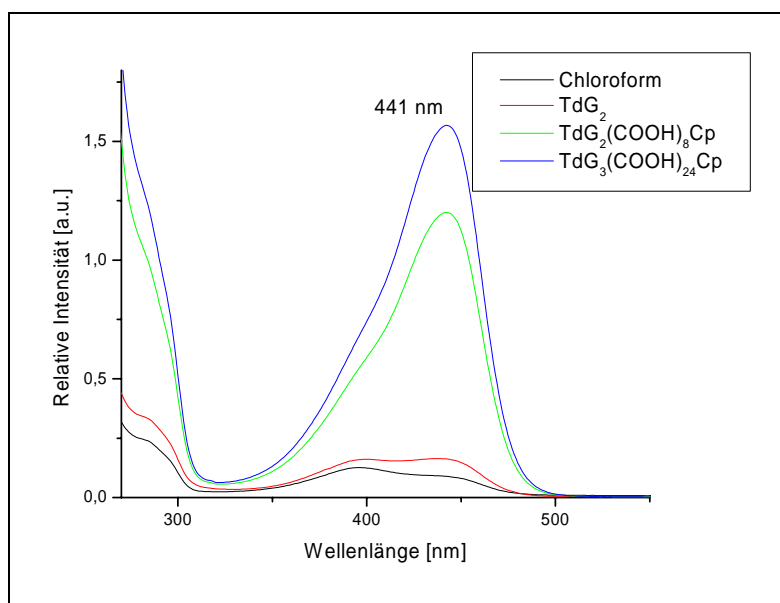


Abbildung 3-70: UV-Absorptionsspektren der Wasserphasen nach 60 Minuten für die Fälle: blau- $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$; grün- $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$; rot- TdG_2 ; schwarz: nur **Chloroform**

Betrachtet man nun die zeitliche Evolution der Absorptionskurven der Wasserphase (Abbildung 3-71), so wird ein konstanter Massentransport des Farbstoffes aus der festen Phase in die Wasserphase deutlich. Dieser Prozess wurde auch über längere Zeitspannen beobachtet und zeigt, dass die Carboxyleinheiten der Polyphenylen-Dendrimere nicht deaktiviert werden.

Der Vergleich zwischen den Transporteigenschaften der zwei unterschiedlichen Dendrimergenerationen gelingt anhand der zeitlichen Evolution der relativen Absorptionsintensität der Wasserphasen bei 441 nm (aufgetragen in Abbildung 3-72 für $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$). $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ zeigt in dieser Beziehung eine deutlich höhere Aktivität. Neben der Diffusionsgeschwindigkeit der Wirt-Gast-Systeme spielen hierbei deren Stabilität und die Anzahl der Gastmoleküle in einem Wirt-Gast-Komplex eine erhebliche Rolle.

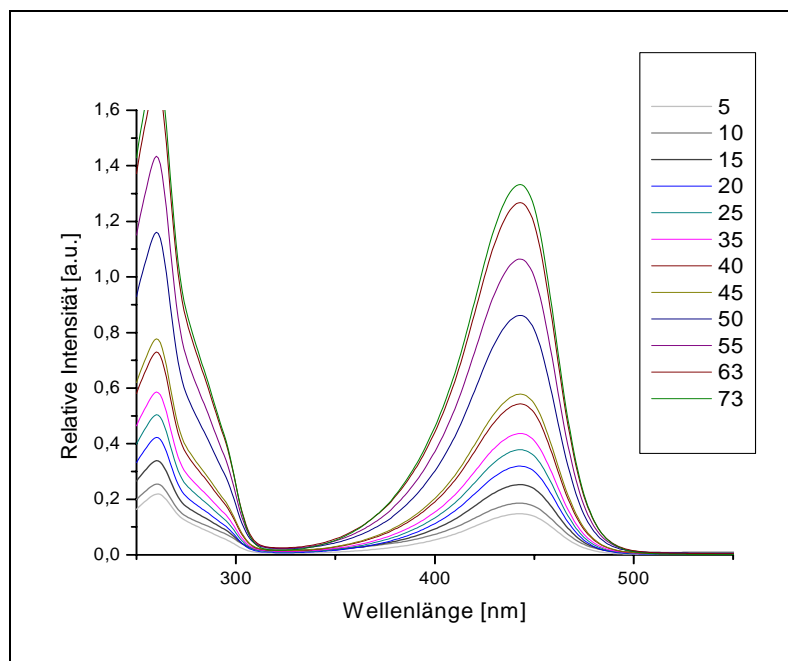


Abbildung 3-71: Zeitliche Evolution der UV-Absorptionsspektren der Wasserphase im Fall von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$.

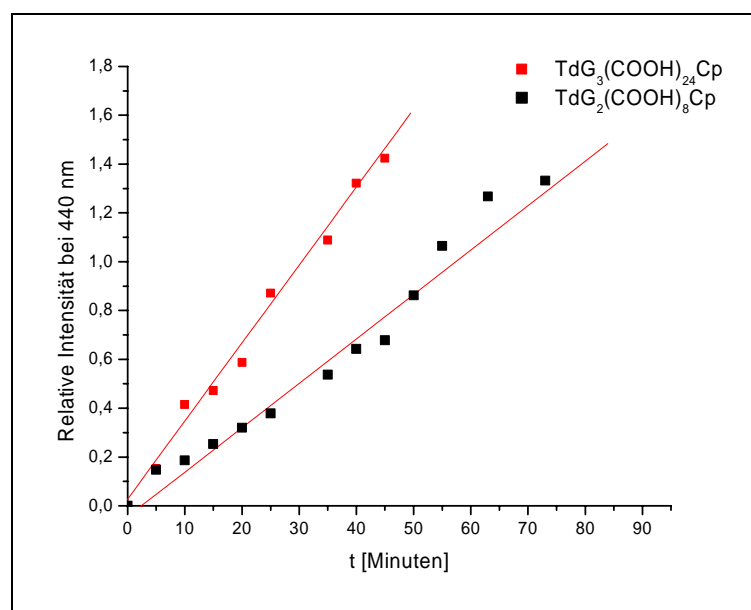


Abbildung 3-72: Auftragung der Absorptionsintensität der Wasserphase bei 441 nm in Abhängigkeit der Zeit (Minuten)

Wichtig in dieser Beziehung sind sowohl eine schnelle Dekomplexierung an der Grenze zur Wasserphase als auch die Anzahl der Gastmoleküle, die von der Wirteinheit aufgenommen und abgegeben werden können. Setzt man voraus, dass in den beiden untersuchten Wirtmolekülen die Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe ähnlich ist, so deutet die höhere Transportaktivität von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ auf eine höhere Anzahl von Gastmolekülen hin, die von einer Wirteinheit übertragen

werden können. Dies kann sowohl auf die größere Anzahl an Carboxyleinheiten als auch auf die größeren intramolekularen Hohlräume in $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ zurückgeführt werden.

3.6.6 Diskussion und Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorgestellten Wirt-Gast-Experimente an den carboxylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ zusammenfassend, können die im Vorfeld gestellten Fragen bezüglich der Inkorporation von Gastmolekülen positiv beantwortet werden. Die beobachtete Löslichkeitsteigerung des ionischen Farbstoffes *Proflavin-Hydrochlorid* in Chloroform in Gegenwart von $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ weist eindeutig auf eine Einlagerung des Gastes hin. Zudem wird durch die Rotverschiebung in den Absorptionsspektren des Farbstoffes in den untersuchten Wirt-Gast-Komplexen deutlich, dass die Treibkraft der Komplexbildung die komplementäre Wechselwirkung zwischen den inneren Carboxylfunktionen mit Protonendonor-Charakter und den Aminofunktionen des Farbstoffes mit Protonenacceptor-Eigenschaften ist. Diese Tatsache wird auch von den Kontrollexperimenten, in denen *Bromphenolblau* statt *Proflavin-Hydrochlorid* eingesetzt wurde, ergänzt. In diesem letzteren Fall findet keine Einlagerung des anionischen Farbstoffes statt. Daraus lässt es sich schlussfolgern, dass das Vorhandensein von Komplementärfunktionen (zu den Funktionen der Wirtmoleküle) an den Gastmolekülen von grundlegender Bedeutung ist und dass die Wirt-Gast-Komplexe hauptsächlich auf den spezifischen $\text{COOH}\cdots\text{NH}_2$ -Wechselwirkungen beruhen.

Des Weiteren verdeutlichen die Phasentransfer-Experimente, dass der Einsatz von $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8\text{Cp}$ und $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ als nanoskopische, unimolekulare Transporteinheiten für spezifisch wechselwirkende Gastmoleküle durchaus erfolgreich verläuft. Dies wird durch die erhebliche Transportsteigerung gezeigt: Die Geschwindigkeit des Phasentransfers von *Proflavin-Hydrochlorid* aus der festen in die wässrige Phase wird bei einer Konzentration von 10^{-5} M des Wirtmoleküls $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ um einen Faktor (aus dem Verhältnis der Absorptionsintensitäten berechnet) von ca. 9-10 gesteigert. Gleichzeitig wird durch den Vergleich des einflusses der Generationszahl auf den Transportprozess deutlich, dass Dendrimere mit einer höheren Anzahl von internen Carboxylfunktionen in der diskutierten Beziehung eine höhere Aktivität aufweisen. Anhand der Kontrollexperimente mit TdG_2 als Wirt- oder Bromphenolblau als Gastmolekül wird auch ersichtlich, dass ein effektiver Transport eine erfolgreiche *Wirt-Gast-Komplexierung* voraussetzt.

Wie auch aus der Einleitung ersichtlich ist, befassen sich eine Vielzahl von Arbeiten mit den Wirt-Gast-Eigenschaften unterschiedlicher Dendrimere^[156]. Die Motivationen dieser Arbeiten sind breit

gestreut und erstrecken sich von biologischen Transportsystemen bis hin zu dem Einsatz der dendritischen Systeme als Nanoreaktoren. Diesbezüglich ist es schwierig, hier einem umfangreichen Vergleich gerecht zu werden. Hinzu kommt, dass sowohl Einagerungsuntersuchungen als auch Transportexperimente spezifisch für die jeweiligen Systeme sind und ein Vergleich der absoluten Werte bezüglich Löslichkeit- und Transportsteigerung nicht möglich ist.

TdG₂(COOH)₈Cp und **TdG₃(COOH)₂₄Cp** sind das erste Beispiel für Polyphenylen-Dendrimere mit interner aktiver Funktionalität. Gemäß der Eigenschaften der Polyphenylen-Struktur führt die interne Funktionalität zu stabilen, intramolekularen Hohlräumen, deren Polarität sowie chemische Aktivität maßgeblich von diesen eingeführten Funktionen bestimmt wird. In dieser Hinsicht gleichen die Polyphenylen-Dendrimere in einem gewissen Maße den von *Vögtle et al.* vorgestellten hexahydroxyfunktionalisierten Hohlraum-Molekülen^[152] mit dem Unterschied, dass die Polyphenylen-Dendrimere mehrere gut definierte, intramolekulare Kavitäten umfassen. Diesbezüglich ist es interessant zu bemerken, dass während in den erwähnten Literaturdaten Wirt-Gast-Komplexe mit *Proflavin-Hydrochlorid* der Stöchiometrie 1:1 beobachtet wurden, bei den vorliegenden Polyphenylen-Dendrimeren offensichtlich ein Wirt-Gast -Verhältnis bis zu 1:4 vorliegt. Vergleicht man auch den Wert der Transportsteigerung von PF in den zwei unterschiedlichen Systemen so wird deutlich, dass **TdG₂(COOH)₈Cp** und **TdG₃(COOH)₂₄Cp** die Aktivität der Hohlraum-Moleküle bei erheblich niedrigerer Konzentration (10^{-5} M gegenüber von 10^{-3} M) erreichen. Diese Tatsache kann auf mehrere Gastmoleküle in einer Wirteinheit zurückgeführt werden, gleichzeitig kann jedoch der Einfluss von Faktoren, wie die unterschiedliche Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe in den zwei verglichenen Systemen, nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

3.6.7 *Versuche zur a posteriori-Variation der intramolekularen Hohlräume mittels thermischer und katalytischer Decarboxylierung*

Poröse Medien sind allgegenwärtig: Sandsteine, Klinker, poröse Gesteine, Filterpapier, Nanoröhrchen sowie viele andere Beispiele. Das Besondere an porösen Medien ist die Hohlraumstruktur in einer Feststoffmatrix. Die Hohlräume können ganz oder teilweise untereinander verbunden sein und dadurch für Gase, Lösungsmittel oder Gastmoleküle von außen zugänglich sein. Synthetische nanoporöse Materialien aus organischen^[157], anorganischen^[158] oder organisch-anorganischen Strukturen^[159] sind infolge ihrer möglichen Anwendung in der Katalyse, Gastrennung oder Energiespeicherung sehr aktuell^[160]. Zurzeit ist das wichtigste synthetische Bestreben auf diesem Gebiet, strukturell gut definierte Materialien mit hieraus ableitbaren Eigenschaften zu erhalten. Eine Lösung zu dieser Problematik kann in dem gezielten Einsatz von gut charakterisierten nanoskopischen Bausteinen gefunden werden. Hierbei wird es möglich, durch gezielte Änderungen auf der Ebene der einzelnen Makromoleküle bestimmte Charakteristika (wie Polarität oder Porosität) auf das makroskopische System zu übertragen. Es liegt auf der Hand, dass Polyphenylen-Dendrimere aufgrund ihrer gut definierten intramolekularen Hohlräume und ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität erfolgversprechende Kandidaten für den Einsatz als funktionelle Bausteine in solchen nanoporösen Systemen sind.

Betrachtet man die Möglichkeit der Veränderung der Größe der intramolekularen Hohlräume der Polyphenylen-Dendrimere, so sind zwei unterschiedliche Ansätze erkennbar. Einerseits kann durch den Einsatz von Cyclopentadienonbausteinen mit unterschiedlicher Verzweigungsmultiplizität (AB, A₂B, A₄B) die Dichte der Polyphenylen-Struktur und somit die Größe der intramolekularen Hohlräume dramatisch verändert werden (vgl. Abbildung 3-73). Andererseits können anhand spezieller Bausteine gezielt thermolabile oder katalytisch abspaltbare Funktionen in das Dendrimer-Gerüst eingeführt werden, die in Folge ihrer Eliminierung zu der Vergrößerung der Porengrößen führen. Im Weiteren wird nun auf diese Möglichkeit der *a posteriori* Variation der Porosität anhand der chemischen Abspaltung von Gerüstfunktionen eingegangen.

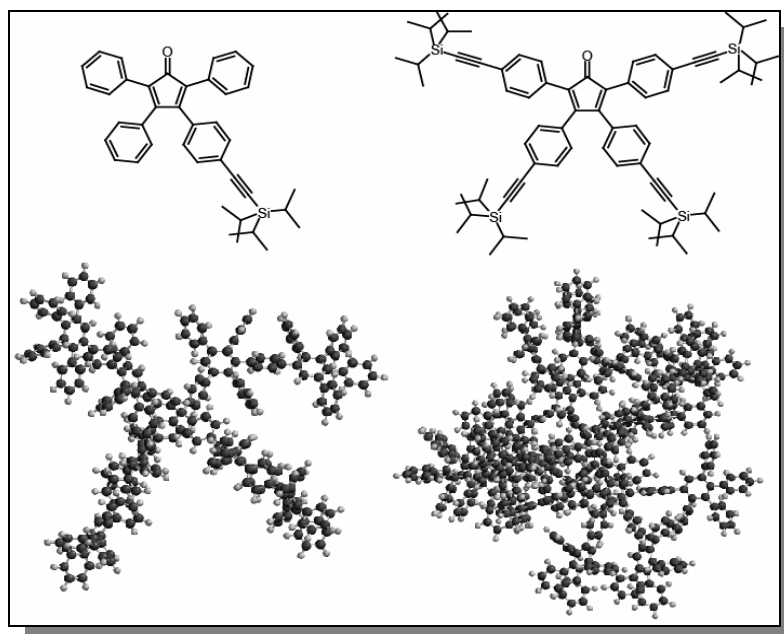


Abbildung 3-73: Variation der Dichte des Polyphenylen-Gerüsts durch den Einsatz von Cyclopentadienonbausteinen unterschiedlicher Verzweigungsmultiplizität. Links: 3D-Strukturmodell eines Dendrimers der zweiten Generation aufgebaut anhand des AB Bausteines. Rechts: 3D Strukturmodell eines Dendrimers der zweiten Generation aufgebaut anhand des A₄B Bausteines nach Berresheim.

In dem vorangehenden Abschnitt wurde die erfolgreiche Veränderung der Polarität der inneren Hohlräume durch die Einführung von Carbonsäurefunktionen in das Polyphenylen-Gerüst beschrieben. Carboxylderivate können thermisch oder katalytisch Kohlendioxid abspalten. Dementsprechend wird nun weiterhin die Möglichkeit der Decarboxylierung des Polyphenylen-Dendrimers $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ untersucht. Es wird angenommen, dass die Abspaltung sowohl mit dem Verlust der Polarität als auch mit der Vergrößerung der intramolekularen Poren einhergeht.

Eine mögliche thermische Decarboxylierung von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Die aufgenommene TG-Kurve ist in Abbildung 3-75 dargestellt und zeugt von der hohen thermischen Stabilität der untersuchten Verbindung. $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ unterläuft ab ca. 440 °C einen zweistufigen Abbauprozess, wobei die erste Stufe im Temperaturbereich zwischen 440 °C und 550 °C nur wenig ausgeprägt ist. Diese Abbaustufe wird der Abspaltung der Carboxyleinheiten zugeordnet und weist einen Massenverlust von 7-8 % auf. Der thermische Abbau aller 24 COOH-Funktionen würde im Vergleich einem theoretischen Massenverlust von 10,3 % entsprechen. Ziehen wir die im Abschnitt 3.3.3 beschriebenen TGA – Analysen an alkoxyfunktionalisierten Dendrimern hinzu, wird ersichtlich, dass der thermische Abbau des Polyphenylen-Gerüsts bei ca. 540 °C einsetzt. Hieraus kann man schlussfolgern, dass die rein-thermische Decarboxylierung von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ ohne die Beeinträchtigung der Polyphenylen-Struktur nicht möglich ist.

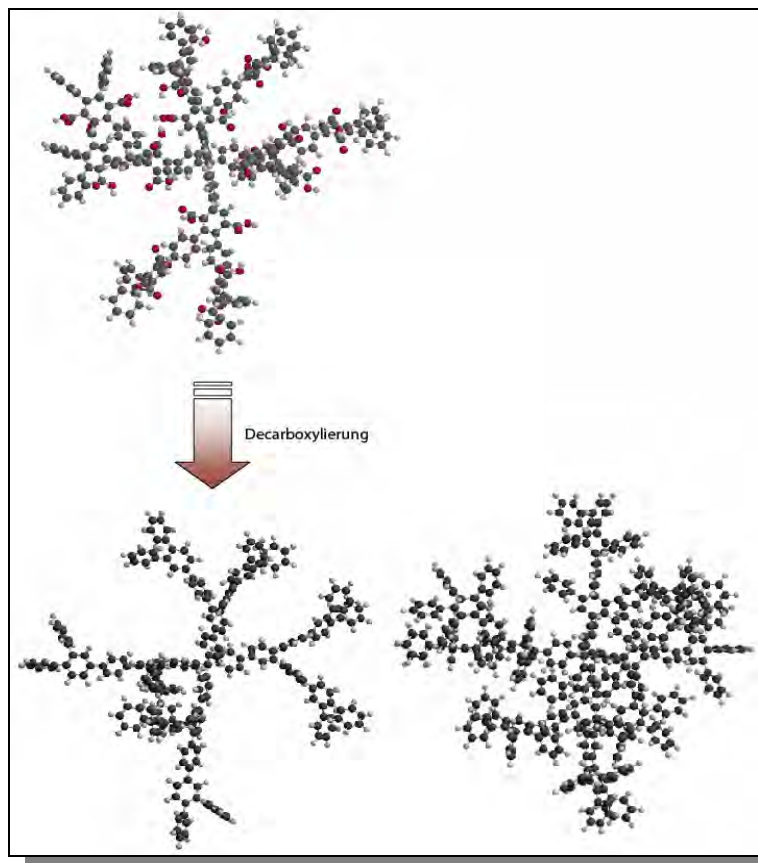


Abbildung 3-74: Variation der Strukturdichte der Polyphenylen-Dendrimere durch Decarboxylierung der inneren COOH-Funktionen. Unten: Vergleich zwischen zwei Polyphenylen-Dendrimeren zweiter Generation, links: Decarboxyliertes Polyphenylen-Gerüst, rechts: TdG2 aufgebaut mit dem A₂B Baustein

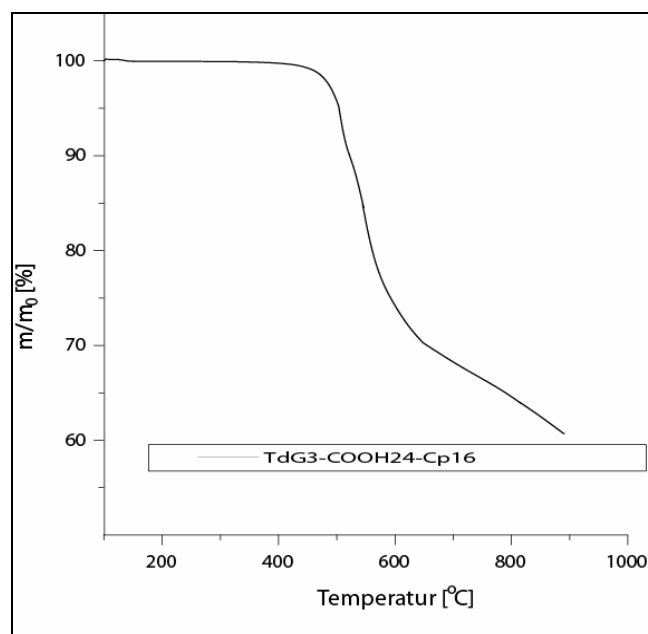


Abbildung 3-75. TG-Kurve der thermischen Zersetzung von **TdG₃(COOH)₂₄Cp**

Die katalytische Abspaltung der Carboxyleinheiten wurde mittels CuO bei 250 °C durchgeführt. Hierfür wurden $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ und CuO in einem Massenverhältnis von 7:1 in Chinolin gelöst und im Mikrowellenreaktor bei 250 °C und einer Leistung von 300W gerührt. Vorangehende Versuche, die Reaktion auf dem Ölbad bei 200 °C zu führen, führten auch nach längerer Reaktionszeit (48 Stunden) zur unvollständigen Abspaltung der Carboxylfunktionen.

Abbildung 3-76 zeigt schematisch die Decarboxylierung von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ zusammen mit den aufgenommenen MALDI-TOF-Spektren des Eduktes (oben) und des Decarboxylierungsproduktes (unten).

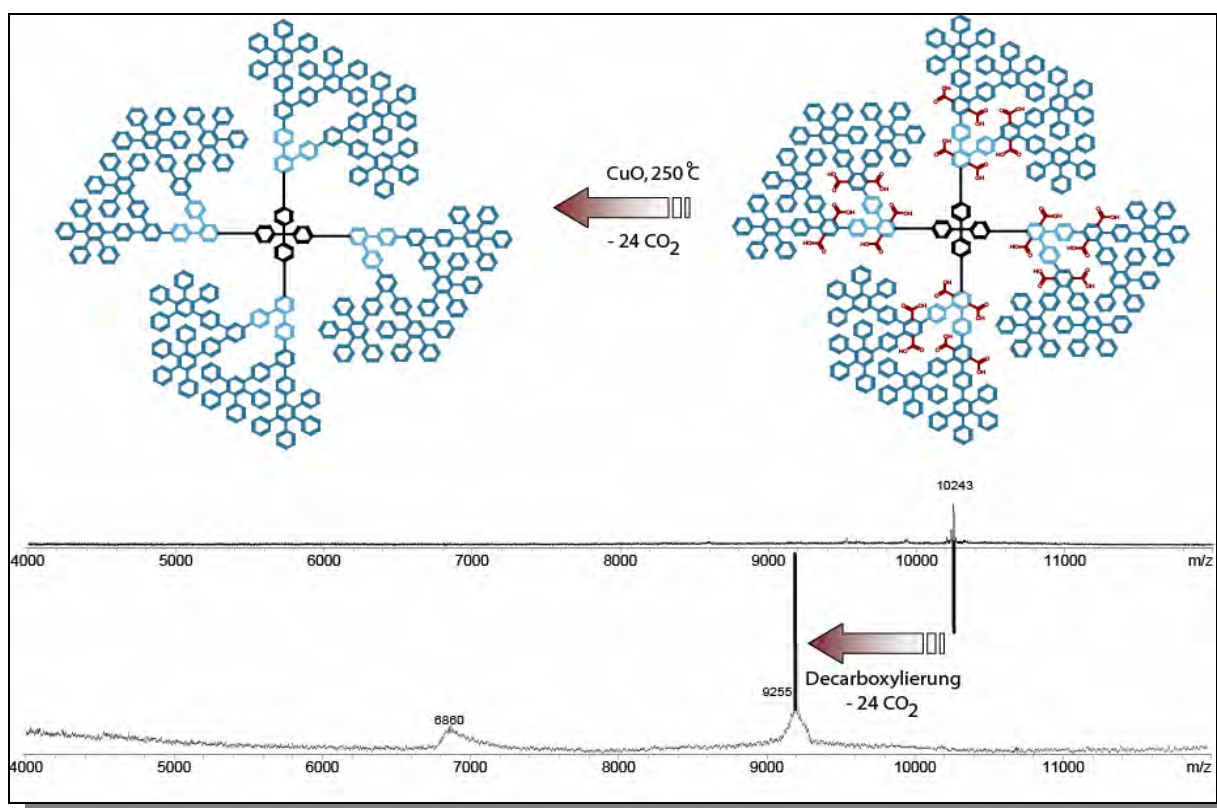


Abbildung 3-76: Schematische Darstellung der katalytischen Decarboxylierung und die registrierten MALDI-TOF-Spektren für $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ (oben, aufgenommen in der Gegenwart eines Kaliumsalzes) und für das Decarboxylierungsprodukt (unten, aufgenommen unter Zusatz von Silbersalz)

Der Vergleich der Signale, die wir in den abgebildeten MALDI-TOF-Spektren vorfinden, deutet eindeutig auf die katalytische Abspaltung der Carboxyleinheiten von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}\text{Cp}$ hin. Betrachten man das Spektrum der erhaltenen Verbindung, erkennt man zwei breite Signale zentriert bei den Massenwerten von $m/z = 6860$ und $m/z = 9255$, die dem charakteristischen Muster der Fragmentierung der Polyphenylen-Dendrimere mit Td-Kern entsprechen. Setzt man eine komplette Abspaltung aller 24 COOH-Einheiten voraus, erhält man die berechneten Werte für $\frac{3}{4}M^+ = 6860,9$ und $M^+ = 9147,9$. Es wird

ersichtlich, dass die zwei registrierten Signale dem Decarboxylierungsprodukt zugeordnet werden können. Die gemessene Masse von $m/z=9255$ entspricht der Molekülmasse mit einem angelagerten Silber-Ion. Das breite Verteilungsmuster der beiden Peaks (über 350 Einheiten) lässt indessen keine Schlussfolgerung über die exakte Anzahl der abgespalteten COOH-Gruppen zu. Die breite Verteilung kann durch die Laserintensität verursacht werden, aber alternativ kann sie auch auf eine unvollständige Abspaltung aller Carbonsäureeinheiten hindeuten.

Um dieser Problematik auf den Grund zu gehen, wurden die IR-Spektren der zwei Verbindungen (Edukt und Produkt) aufgenommen. In Abbildung 3-77 sind im Vergleich die zwei Spektren zusammengestellt, wobei die grüne Kurve dem Decarboxylierungsprodukt entspricht. Untersucht man nun die charakteristischen Valenzschwingungen der Carbonylgruppen (C=O) bei 1734 cm^{-1} so wird bemerkt, dass sie im Fall des Produktes fast gänzlich verschwindet. Eine relative Integration der Intensität der bei 1734 cm^{-1} verbliebenen Bande im Spektrum der Zielverbindung ergibt einen Wert von unter 2 %.

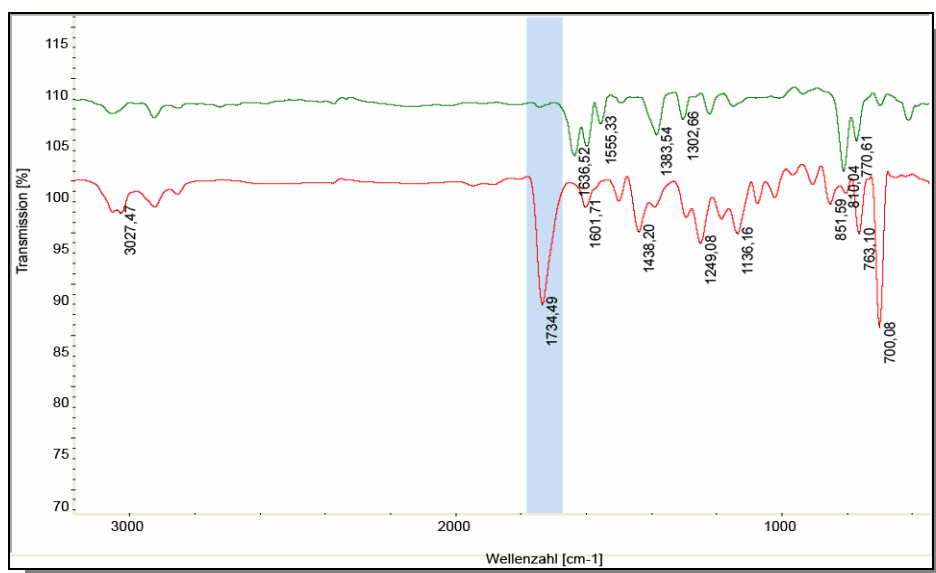


Abbildung 3-77: Vergleich der IR-Spektren von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ (rot) und des Decarboxylierungsproduktes (gün):(KBr-Pressling)

Vervollständigt wird die Analytik des Decarboxylationsproduktes durch die aufgenommenen 1H - und ^{13}C - NMR-Spektren. Die Aussagekraft des 1H -NMR-Spektrums wird im vorliegenden Fall durch die komplexe Signalüberlagerung des Polyphenylen-Gerüsts vermindert. Bemerkenswert wird, dass die spezifischen Singulets der pentasubstituierten Phenylringe der Generations-Schalen eins und zwei, die im Spektrum des Eduktes bei 7,9 bzw. 7,6 ppm auftreten, verschwinden. Dies ist eindeutig auf die Veränderung des erwähnten Substitutionsmusters zurückzuführen. Das erwartete Signal der Pentaphenyleinheiten der dritten Generations-Schale bei 7,4 ppm im Spektrum des Eduktes wird jedoch von einer neuen Signalgruppe überlagert, was somit einer eindeutigen Zuordnung anhand der Integration der relativen Intensitäten im Wege steht. Zieht man nun auch das ^{13}C -NMR-Spektrum hinzu,

wird deutlich, dass die charakteristischen Signale der Carbonylkohlenstoffe, die im Spektrum der Ausgangssubstanz zwischen 168,9 und 169,1 erscheinen, im vorliegenden Fall nicht registriert werden.

3.6.8 Zusammenfassung und Diskussion zur Decarboxylierung von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$

Wie kann man die erhaltenen analytischen Daten bezüglich der Decarboxylierung von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ interpretieren? Einerseits wird ersichtlich, dass eine reinthermische Decarboxylierung ohne die Beeinträchtigung der Polyphenylen-Grundstruktur nicht durchführbar ist. In dieser Hinsicht ist eindeutig die katalytische Decarboxylierung das bessere synthetische Werkzeug, um das gesetzte Ziel zu erreichen.

Die Analytik des katalytischen Decarboxylierungsproduktes zeigt ein gemischtes Bild. Massenspektrometrisch lässt sich die Abspaltung einer exakten Anzahl von Carboxyleinheiten nicht belegen. Obwohl die vorgefundenen Signale in den untersuchten Massenspektren um die erwarteten Molekülmassenwerte gewichtet sind, steht ihre breite Verteilung einer genauen Aussage bezüglich der Monodispersität der Produkte im Wege. Ein besseres Bild wird anhand der IR-Spektroskopie erhalten. Sie deutet auf den fast gänzlichen Verlust der Carboxyleinheiten hin. Es wird jedoch eine noch wahrnehmbare schwache Bande in dem für die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen charakteristischen Bereich detektiert. Vergleicht man die relative Intensität dieser Bande mit derjenigen, die im Spektrum des Eduktes registriert wird, kommt man auf einen Wert von unter 2%. Bezieht man diesen Wert auf ein einziges Dendrimermolekül, würde dies auf den Verbleib einer Carboxyleinheit im Decarboxylierungsprodukt hindeuten. NMR-Spektroskopisch konnte dies gestützt werden: Das 1H -NMR-Spektrum zeigt eindeutig die Veränderung des Substitutionsmusters der carboxyl-tragenden Phenylringe im Dendrimer-Gerüst, gleichzeitig konnten mittels ^{13}C -NMR-Spektrometrie keine verbliebenen Carbonylkohlenstoffe nachgewiesen werden.

Fasst man nun diese Daten zusammen, kann man schlussfolgern, dass die katalytische Decarboxylierung von $TdG_3(COOH)_{24}Cp$ überwiegend mit der Abspaltung aller COOH-Einheiten einhergeht. Daher stellt die Decarboxylierung von funktionalisierten Polyphenylen-Vorläufern ein einfaches Mittel für die a posteriori Modifizierung der Porosität dar.

Die quantitative Charakterisierung der intramolekularen Porosität gestaltet sich schwierig, da die verfügbaren experimentellen Methoden wie nicht eindeutig zwischen intra- und intermolekularen Poren unterscheiden können. Um einen quantitativen Einblick in das Verhältnis der Porenvergrößerung zu erhalten, sind weiterführende Experimente wie Stickstoff-Adsorption-Porosimetrie und Quarzkristall-Mikrowaagen-Messungen nötig und werden zurzeit der Niederschrift dieser Arbeit weitergeführt.

Wichtig ist die hier vorgestellte Methode der Porositätsvariation im Hinblick auf hyperververzweigte Polymere: Die Einführung von Carboxymethylester-Funktionen in solche nanoporöse Materialien wird

zukünftig sowohl die Variation der Polarität als auch die Variation der Hohlraumgrößen einfach ermöglichen.

3.7 Literaturübersicht

- [1] E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem* **1979**, 4444.
- [2] U. M. Wiesler, Johannes -Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [3] D. Lagnoux, E. Delort, C. Douat-Casassus, A. Esposito, J. L. Reymond, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1215.
- [4] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadiou, M. Mauzac, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499.
- [5] R. C. van Duijvenbode, A. Rajanayagam, G. J. M. Koper, M. Baars, B. F. M. de Waal, E. W. Meijer, M. Borkovec, *Macromolecules* **2000**, *33*, 46.
- [6] J. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. Debrabandervandenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417.
- [7] M. M. K. Boysen, K. Elsner, O. Sperling, T. K. Lindhorst, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4376.
- [8] Y. J. Pan, W. T. Ford, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, *38*, 1533.
- [9] K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Frechet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519.
- [10] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [11] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [12] K. Kimura, D. L. Meurer, R. F. Hutzler, J. W. Fitch, P. E. Cassidy, *Macromolecules* **1994**, 1303.
- [13] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11496.
- [14] H. Y. Kim, R. Beckerbauer, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1968.
- [15] S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, J. V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449.
- [16] H. Y. Kim, W. O. Webster, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5561.
- [17] U. M. Wiesler, T. Weil, K. Mullen, in *Dendrimers Iii: Design, Dimension, Function, Vol. 212*, **2001**, pp. 1.
- [18] G. Binning, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [19] T. R. Albrecht, *J. Appl. Phys* **1988**, *3*.
- [20] in *Nanosensors Produktkatalog*, **2000**.
- [21] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Oxford Press, New York, **1991**.
- [22] F. Sauerbach, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*.
- [23] M. Pratzner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 127201.
- [24] A. Leyk, *Entwicklung eines Hochfrequenz-Rasterkraftmikroskop-Testsystems für die Untersuchung von Hochfrequenzbauelementen und -schaltungen, Vol. 694*, VDI Verlag Düsseldorf, **1998**.
- [25] J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijiro, M. Shimomura, I. M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** **1998**, L816.
- [26] S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignat'eva, A. M. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid. Commun* **1996**, 283.

- [27] W. T. S. Huck, F. C. J. M. v. Veggel, S. S. Sheiko, M. Möller, D. N. Reinhoudt, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 540.
- [28] W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 7691.
- [29] H. Tokuhisa, M. Zhao, T. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M.-. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 4492.
- [30] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [31] D. Grebel-Koehler, D. J. Liu, S. De Feyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 578.
- [32] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2004**.
- [33] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2000**, 1169.
- [34] D. J. Liu, S. De Feyter, P. C. M. Grim, T. Vosch, D. Grebel-Koehler, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 8223.
- [35] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin, *Langmuir* **1998**, *14*, 5425.
- [36] D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 137.
- [37] J. M. Tour, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 537.
- [38] Y. Z. Dong, S. Abaci, C. Shannon, M. J. Bozack, *Langmuir* **2003**, *19*, 8922.
- [39] P. R. Andres, R. Lunkwitz, G. R. Pabst, K. Bohn, D. Wouters, S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3769.
- [40] L. Q. Luo, Z. L. Cheng, X. R. Yang, E. K. Wang, *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 863.
- [41] J. M. Abad, M. Velez, C. Santamaria, J. M. Guisan, P. R. Matheus, L. Vazquez, I. Gazaryan, L. Gorton, T. Gibson, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12845.
- [42] K. Bandyopadhyay, S. G. Liu, H. Y. Liu, L. Echegoyen, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 4385.
- [43] D. M. Disley, D. C. Cullen, H.-X. You, C. R. Lowe, *Biosens. Bioelectron.* **1998**, 1213.
- [44] V. P. Y. Gadzekpo, K. P. Xiao, H. Aoki, P. Buehlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **1999**, 5109.
- [45] Y. Dong, C. Shannon, *Anal. Chem.* **2000**, 2371.
- [46] J. Madoz, B. A. Kuznetsov, F. J. Medrano, J. L. Garcia, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 1043.
- [47] X. Su, F. T. Chew, S. F. Y. Li, *Anal. Biochem.* **1999**, 66.
- [48] G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, 87.
- [49] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1993**, 1766.
- [50] N. Patel, M. C. Davies, M. Hartshorne, R. J. Heaton, C. J. Roberts, S. J. B. Tandler, P. M. Williams, *Langmuir* **1997**, 6485.
- [51] A. Williams, I. T. Ibrahim, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7090.
- [52] M. D. Musick, C. D. Keating, L. A. Lyon, S. L. Botsko, D. J. Pena, W. D. Holliday, T. M. McEvoy, J. N. Richardson, M. J. Natan, *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 2869.
- [53] M. D. Musick, C. D. Keating, M. H. Keefe, M. J. Natan, *Chem. Mat.* **1997**, *9*, 1499.

- [54] N. Fishelson, I. Shkrob, O. Lev, J. Gun, A. D. Modestov, *Langmuir* **2001**, *17*, 403.
- [55] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18.
- [56] D. Hernández-Santos, M. B. Gonzalez-Garcia, A. C. Garcia, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1225.
- [57] A. N. Shipway, I. Willner, *Chem. Commun.* **2001**, 2035.
- [58] A. N. Shipway, M. Lahav, I. Willner, *Adv. Mater.* **2002**, 993.
- [59] C. Retna Raj, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 127.
- [60] L. B. Israel, N. N. Kariuki, L. Han, M. M. Maye, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 69.
- [61] L. Han, D. R. Daniel, M. M. Maye, C.-J. Zhong, *Sens. Actuat. B* **2001**, 4441.
- [62] H. Wohltjen, A. W. Snow, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2856.
- [63] S. D. Evans, S. R. Johnson, Y. L. L. Cheng, T. H. Shen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 183.
- [64] V. E. Bochenkov, N. Stephan, L. Brehmer, V. V. Zagorskii, G. B. Sergeev, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, 911.
- [65] L. L. Miller, Y. Kungui, A. Canavesi, S. Rigaut, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Mater.* **1998**, 1751.
- [66] M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U. M. Wiesler, J. Bargon, K. Mullen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 4011.
- [67] J. Israelachvili, *"Intramolecular and Surface Forces,"* second ed., Academic Press Limited, London, **1995**.
- [68] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.
- [69] M. Brust, D. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [70] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, *10*, 3427.
- [71] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Mullen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Letters* **2002**, *2*, 551.
- [72] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 407.
- [73] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11465.
- [74] F. P. Zamborini, M. C. Leopold, J. F. Hicks, P. J. Kulesza, M. A. Malik, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 8958.
- [75] S. D. Ewans, R. S. Johnson, Y. L. Cheng, T. Shen, *J. Mater. Chem.* **2000**, 183.
- [76] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. H. Chen, C. D. Poon, A. Terzis, A. D. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson, E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537.
- [77] W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 3139.
- [78] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **1975**, 407.
- [79] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **1962**, 74.
- [80] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [81] J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 323.

- [82] J. Roncali, R. Garreau, R. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6760.
- [83] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Eckert, K. Müllen, U. Scherf, *Advanced Materials* **1995**, *3*, 292.
- [84] J. Kowalski, J. Ploszynska, A. Sobkowiak, *Synth. Met.* **2002**, *130*.
- [85] K. Müllen, G. Wegner, *The Oligomeric Approach, Vol. Wiley-VCH*, Weinheim, **1998**.
- [86] F. Wang, R. D. Rauh, T. L. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11106.
- [87] A. Schenning, P. Jonkheijm, J. Hofkens, S. De Feyter, T. Asavei, M. Cotlet, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2002**, 1264.
- [88] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3634.
- [89] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [90] J. W. Sease, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 270.
- [91] P. Garcia, J. M. Pernaut, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, F. Garnier, D. Delabouglise, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 513.
- [92] A. S. Lee, S. Hotta, F. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1827.
- [93] C. Taliani, W. Gebauer, in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Ed.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 367f.
- [94] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, Gardini G.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1979**, 635.
- [95] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111.
- [96] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149*, 101.
- [97] A. Merz, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3222.
- [98] F. Delemar, P. C. Lacaze, J. Dumousseau, J. Dubois, *Electrochim. Acta.* **1982**, *27*.
- [99] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Mat.Chem.Phys* **1999**, *61*, 173.
- [100] R. M. Sebastian, A. M. Caminade, J. P. Majoral, E. Levillain, L. Huchet, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2000**, 507.
- [101] J. Roncali, C. Thobie-Gautier, H. Brisset, J.-F. Favart, A. Guy, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 257.
- [102] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [103] H. S. White, G. P. Kittlesen, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*.
- [104] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 115.
- [105] M. Dietrich, J. Heinze, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 503.
- [106] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.* **1987**, *22*, 1.
- [107] A. N. Aleshina, R. Kieboomsa, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 369.
- [108] J. L. Bredas, B. Themans, J. G. Fripiat, J. M. Andre, R. R. Chance, *Phys. Review. B* **1984**, *29*, 6761.
- [109] J. L. Bredas, G. Street, *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309.
- [110] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [111] G. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 361.

- [112] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139.
- [113] J. Heinze, K. Müllen, *Unveröffentlichte Ergebnisse über elektrochemische Cyclodehydrogenierung von Polyphenylenvorläufern* **2004**.
- [114] G. Panambur, Y. B. Zhang, A. Yesayan, T. Galstian, C. G. Bazuin, A. M. Ritcey, *Langmuir* **2004**, *20*, 3606.
- [115] S. Yusa, A. Sakakibara, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10182.
- [116] H. H. Rmaile, J. B. Schlenoff, *Langmuir* **2002**, *18*, 8263.
- [117] R. M. E. Schitter, D. Jocham, F. Stelzer, N. Moszner, T. Volkel, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 47.
- [118] R. Engel, J. I. Cohen, *Current Organic Chemistry* **2002**, *6*, 1453.
- [119] D. A. Tomalia, R. Esfand, *Chemistry & Industry* **1997**, 416.
- [120] A. M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2339.
- [121] S. S. Mark, N. Sandhyarani, C. C. Zhu, C. Campagnolo, C. A. Batt, *Langmuir* **2004**, *20*, 6808.
- [122] O. Reynes, J. C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3727.
- [123] L. Svobodova, M. Snejdarkova, K. Toth, R. E. Gyurcsanyi, T. Hianik, *Bioelectrochemistry* **2004**, *63*, 285.
- [124] J. W. Lee, K. Kim, in *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences, Vol. 228*, **2003**, pp. 111.
- [125] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Letters* **2002**, *2*, 999.
- [126] U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43.
- [127] S. C. Zimmerman, L. J. Lawless, in *Dendrimers Iv, Vol. 217*, **2001**, pp. 95.
- [128] F. Vogtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 987.
- [129] M. Baars, E. W. Meijer, in *Dendrimers Ii, Vol. 210*, **2000**, pp. 131.
- [130] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [131] G. Decher, J. D. Hong, *Makromol. Chem.* **1991**, *46*, 321.
- [132] V. V. Tsukruk, *Advanced Materials* **1998**, *10*.
- [133] V. V. Tsukruk, F. Rinderspracher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171.
- [134] G. Mihov, Johannes-Gutenberg Universität (Mainz), **2004**.
- [135] S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855.
- [136] V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171.
- [137] A. J. Khopade, F. Caruso, *Langmuir* **2002**, *18*, 7669.
- [138] N. Dan, *Nano Letters* **2003**, *3*, 823.
- [139] A. J. Khopade, F. Caruso, *Langmuir* **2002**, *18*, 7669.
- [140] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, *Langmuir* **2000**, *16*, 8871.
- [141] R. Advincula, E. Aust, W. Meyer, W. Knoll, *Langmuir* **1996**, *12*, 3536.
- [142] J. L. Hernandez-Lopez, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.
- [143] M. Numata, A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 6945.

- [144] D. L. Jiang, R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *Kobunshi Ronbunshu* **1997**, *54*, 674.
- [145] M. S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 3194.
- [146] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanell, E. I. Becker, *Chemical Reviews* **1965**, *65*, 261.
- [147] F. Kohn, J. Hofkens, U. M. Wiesler, M. Cotlet, M. van der Auweraer, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 4126.
- [148] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.-Int. Edit. in English* **1991**, *30*, 1176.
- [149] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.-Int. Edit. in English* **1991**, *30*, 1178.
- [150] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc.-Perkin 1* **1993**, 1287.
- [151] J. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenberg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [152] C. Seel, F. Vogtle, *Angew. Chem.-Int. Edit. in English* **1991**, *30*, 442.
- [153] G. M. Dykes, L. J. Brierley, D. K. Smith, P. T. McGrail, G. J. Seeley, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 4730.
- [154] K. Yamaoka, M. Shimadzu, *Bull. Chem. Soc. J.* **1983**, *56*, 55.
- [155] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, London, **1997**.
- [156] F. Aulenta, W. Hayes, S. Rannard, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1741.
- [157] H. L. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [158] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.-Int. Edit* **1999**, *38*, 2639.
- [159] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2002**, *6*, 117.
- [160] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *73*, 3.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese funktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere die, als Nanobausteine in übermolekularen 3-D Aggregaten für potentielle sensorische Anwendungen zum Einsatz kommen sollen. Hierbei gliedert sie sich in mehrere Teile, in denen zuerst verschiedene Herstellungsmethoden von neuen Cyclopentadienonbausteinen beschrieben werden, um dann anschließend auf die Synthesen und Eigenschaften von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren einzugehen.

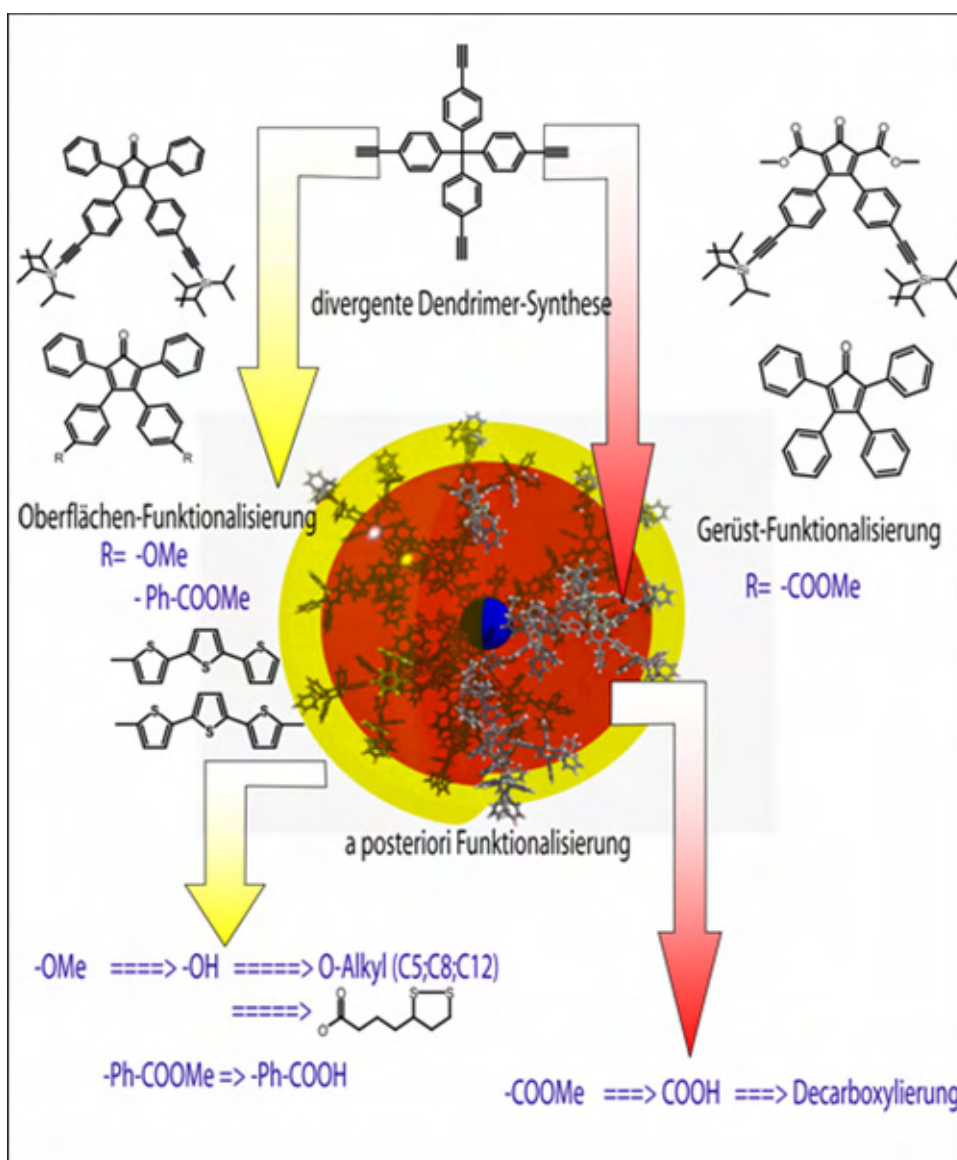


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der hergestellten funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere über die Addition von funktionalisierten Tetracyclopentadienonen und über die polymeranaloge Umwandlung bereits funktionalisierter Dendrimere

Im ersten Teil werden zwei Konzepte zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen vorgestellt: einer führt zu Bausteinen, die zur Synthese von peripher-funktionalisierten Polyphenylen-

Dendrimere geeignet sind, und ein zweiter Ansatz zielt auf Cyclopentadienonbausteine, die es erlauben, Polyphenylen-Dendrimere im Inneren zu funktionalisieren. Für das erste Ziel erwies sich die *Suzuki*-Kreuzkupplung von Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern mit Arylhalogeniden als ein optimales synthetisches Werkzeug. Anhand dieser Methode wurden die *terthiophenylfunktionalisierten* Cyclopentadienonbausteine **2-16** und **2-17** hergestellt (Abbildung 4-2). Demgegenüber wurde bei der Synthese der Cyclopentadienonbausteine **2-26** und **2-30** auf die *Knoevenagel*-Kondensation von bereits funktionstragenden Partnern zurückgegriffen. Als Resultat konnten die α -methylesterfunktionalisierten Bausteine **2-26** und **2-30** in guten Ausbeuten isoliert werden.

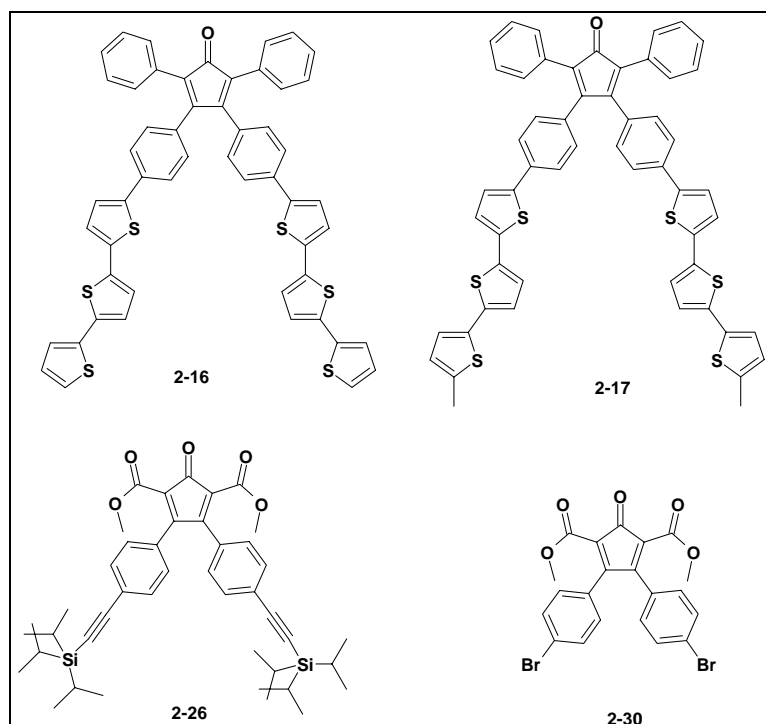


Abbildung 4-2: Die im Rahmen der Arbeit dargestellten neuen Cyclopentadienonbausteine

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Synthesen von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern vorgestellt, die auf dem Gebieten der übermolekularen Chemie und der Sensorik als nanoskopische Bausteine Anwendung finden. Dabei kamen zwei verschiedene synthetische Ansätze zum Einsatz. Einerseits wurden durch die Diels-Alder-Addition der funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine und ethynylfunktionalisierten Polyphenylen-Grundkörper unterschiedlicher Generation die verfolgten funktionalisierten Zielverbindungen erhalten. Dies ist der Fall bei den *terthiophenylfunktionalisierten Dendrimern*, die im Kapitel 3.5 beschrieben wurden. Andererseits wurde in bestimmten Fällen die polymeranaloge Konversion von „Übergangsfunktionen“ in einem *a posteriori*-Funktionalisierungsschritt angewendet. Meistens wurde hierbei die Einführung von solchen funktionellen Gruppen möglich, die

entweder die alkalischen Bedingungen der *Knoevenagel*-Kondensation oder die hohen Temperaturen der Diels-Alder-Cycloaddition nicht überstehen. Dies ist der Fall sowohl bei den im Kapitel 3.4 beschriebenen dithiolanfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern als auch bei den peripher- und innen-carboxylfunktionalisierten Dendrimern, die in dem Kapitel 3.6 behandelt werden. Zudem ermöglichte die „a posteriori“-Funktionalisierung im Fall der alkoxydekorierten Polyphenylen-Dendrimere eine schnelle und unaufwändige Variation der Länge der Alkylketten.

Die synthetischen Werkzeuge, die bei der *a posteriori*-Funktionalisierung zum Einsatz kamen, mussten die vollständige und nebenreaktionsfreie Konversion der Übergangsfunktionen ermöglichen. Als Reaktionen, die diesen Bedingungen genügen, wurden die *Williamson*-Ethersynthese und die Esterknüpfung nach der *DCC-Methode* in Verbindung mit dem hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Grundkörper und die basische Esterspaltung an methylesterfunktionalisierten Dendrimern angewandt. Die aufgezählten Reaktionen führten zu Endprodukten, die ihre Monodispersität beibehielten und eine definierte Anzahl an Funktionalität aufwiesen.

Die Synthesen der unterschiedlichen Klassen der funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere hatten das Ziel, funktionelle Nanopartikel mit neuen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten zu erhalten. Dementsprechend wurden in den dazugehörigen Kapiteln der jeweiligen funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere Untersuchungen zur Erörterung der verfolgten Eigenschaften präsentiert.

Im Fall der alkoxyfunktionalisierten Dendrimere (Kapitel 3.3.) wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge auf die zweidimensionale Selbstorganisation auf Graphitoberflächen mittels AFM untersucht. Hierfür wurden Dendrimer-Lösungen unterschiedlicher Konzentration durch Schleuderbeschichtung auf HOPG aufgetragen und ihre Tendenz zur Ausbildung von geordneten Oberflächenstrukturen verfolgt. Alle untersuchten alkoxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere weisen eine Neigung zur Ausbildung der lamellaren Phasen mit parallel angeordneten Nanofasern des Typs **A** (vgl. Abbildung 4-3). Es konnte bemerkt werden, dass die Ausbildung dieser Regionen von der Länge der peripheren Alkylkette und der Konzentration der eingesetzten Lösungen abhängt. Dendrimere mit kürzeren Alkylketten (-C₅H₁₀) benötigen eine höhere Konzentration der eingesetzten Lösungen, um die geordneten Strukturen auszubilden. Hierzu entgegengesetzt bemerkt man bei den Analoga mit längeren Alkylketten (-C₁₂H₂₅) die beschriebenen übermolekulare Strukturen nur im Fall von Lösungen mit niedriger Konzentration.

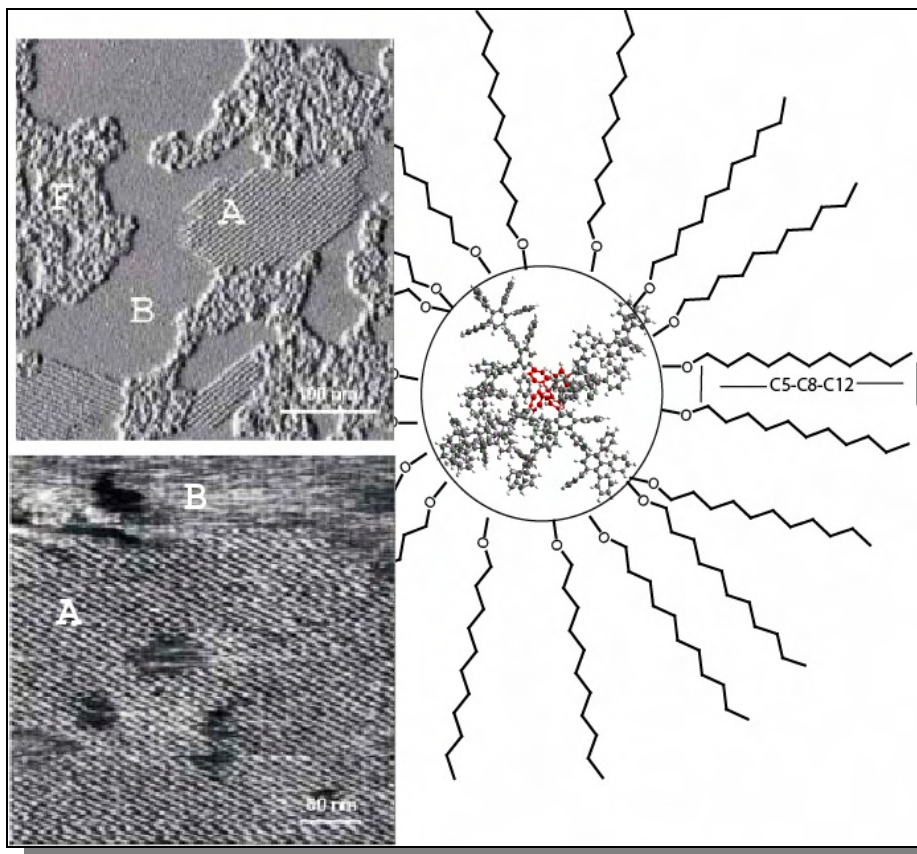


Abbildung 4-3: Selbstorganisation von alkoxy-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren auf Graphitoberflächen

Die Tendenz zur Ausbildung von geordneten Strukturen ist ein Resultat der Wechselwirkung zwischen der Adhäsion der Alkylketten und damit auch der Befestigung der Dendrimere auf der Oberfläche und der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polyphenylen-Grundkörpern. Die AFM-Untersuchungen zeigten, dass die gezielte Ausbildung von geordneten Nanofasern anhand der Lösungskonzentration und Alkylkettenlänge kontrolliert werden kann.

Im Kapitel 3.4 wurden dithiolan-funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere auf ihre Eignung als aktive Komponenten in Goldnanopartikel-Polyphenylen-Dendrimere-Sensorschichten untersucht. Die eingeführte Oberflächenfunktion ermöglichte durch ihre hohe Affinität gegenüber Gold die Ausbildung von mechanisch stabilen Gold-Dendrimere-Kompositschichten mit gut definierter Dicke. Die anhand der SA-Technik hergestellten Kompositfilme wurden in einer Chemiresistor-Schaltung auf ihre sensorischen Eigenschaften in Bezug auf flüchtige organische Lösungsmittel untersucht (vgl. Abbildung 4-4). Die erhaltenen Sensoreinheiten zeigten eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Toluol und TCE (bis in den Bereich von unter 5ppm), während gleichzeitig die Querempfindlichkeit für Nässe vernachlässigbar

gering war. Stabilität, Reproduzierbarkeit, sowie die sehr kurzen Antwortzeiten zeichneten die erhaltenen Sensoreinheiten aus.

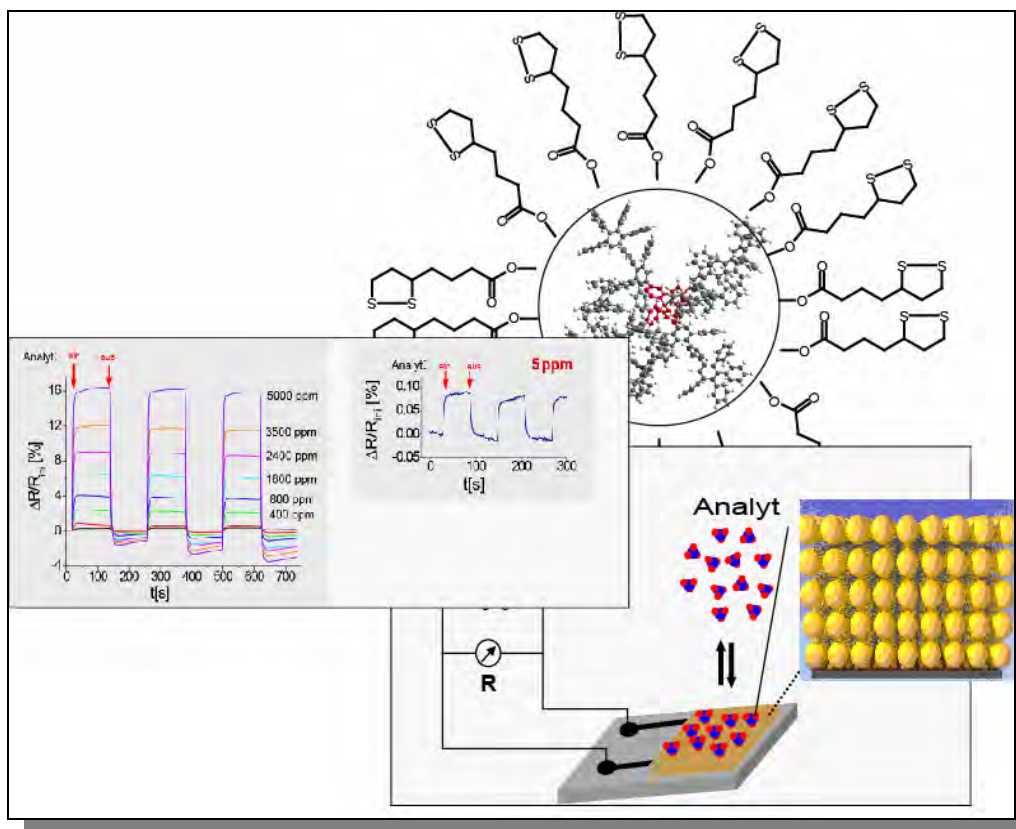


Abbildung 4-4: Dithiolanfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere als aktive Komponenten in Sensorschichten.

Ein gänzlich neuer Ansatz in Richtung elektroaktiver 3D-Netzwerke wird im Kapitel 3.5 behandelt. Die Synthese von terthiophenyldekorierten Polyphenylen-Dendrimern führte zu sphärischen Nanopartikeln mit 16 nach außen weisenden leitfähigen Oligomerketten an der Oberfläche. Durch die cyclovoltammetrische Elektropolymerisation dieser Moleküle konnten hexathiophenverbrückte Graphit-Thiophen-Hybridnetzwerke erhalten werden. Das Fortschreiten der Elektropolymerisation wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und in-situ-UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Den spektroskopischen Befunden zufolge nahmen bis zu 7 Terthiophenleinheiten eines Dendrimers am Polymerisationsprozess teil. Bemerkenswert sind auch die Leitfähigkeitseigenschaften des Hybridmaterials. In-situ-Leitfähigkeitsmessungen zeigten zwei gut getrennte Potentialbereiche, in denen ein Ladungstransport stattfindet. Diese konnten eindeutig mit den zwei unterschiedlichen elektroaktiven Komponenten (Thiophen und cyclovoltammetrisch planarisierte Graphitausschnitte) des Systems korreliert werden. Diese Bereiche sind durch die entsprechende Beladung des Polymers bei Einstellung geeigneter Potentiale zugänglich und eröffnen den Weg zu neuen elektroaktiven Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Der letzte Abschnitt der Arbeit befasst sich mit übermolekularen Systemen, die auf elektrostatischen Anziehungskräfte oder Wasserstoffbrückenbildung beruhen. Dabei galt die Aufmerksamkeit sowohl dreidimensionalen Multischichten aufgebaut auf Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen als auch selektiven Wirt-Gast-Systemen induziert durch COOH---NH₂-Komplexe. Hierfür wurden zwei Serien von Polyphenylen-Dendrimern synthetisiert: Polyphenylen-Dendrimere mit peripheren Carboxylfunktionen, die für den Einsatz in nanoporösen Polyelektrolyt-Multischichten gedacht waren, und Polyphenylen-Dendrimere, die innere ortsolierte Carboxylfunktionen aufweisen

Der Aufbau von nanoporösen Polyelektrolyt-Multischichten aus positiv- und negativ geladenen Dendrimern konnte anhand der LbL-Technik erreicht werden. Die Evolution der überlagerten Doppelschichten wurde anhand der Plasmonresonanz-Spektroskopie verfolgt und zeigte eine große Regelmäßigkeit und Reproduzierbarkeit des Multischichtaufbaus. Überdies konnte eine Kontrolle der erhaltenen Schichtdicken anhand der Variation des pH-Wertes und der Konzentration der Polyelektrolytlösungen beobachtet werden. Nanoporöse Multischichten dieser Art könnten in der Sensorik die gröbenselektive Untersuchung verschiedener Redox-Spezies ermöglichen. Diesbezügliche Experimente werden gegenwärtig fortgeführt.

Die Wirt-Gast-Eigenschaften der innen-carboxylierten Polyphenylen-Dendrimere wurden mit Hilfe spektroskopischer Methoden untersucht. Sie konnten am Beispiel von *Proflavin-Hydrochlorid* zeigen, dass hydrophile Moleküle mit freien NH₂-Funktionen sich bevorzugt in die carboxyfunktionalisierten Hohlräume der Dendrimere einlagern. Maßgebend für dieses Phänomen sind sowohl die veränderte Polarität der Hohlräume als auch eine COOH---NH₂ - Wasserstoffbrückenbildung zwischen dem Gast und dem Wirt-Dendrimer. Zudem wurden die Transporteigenschaften der Wirtmoleküle in einem Fest-flüssig-flüssig-Phasenträger untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass die innen-carboxylierten Polyphenylen-Dendrimere den Phasentransfer beschleunigen. Eine positive Generationsabhängigkeit des Prozesses in dem Sinne, dass Polyphenylen-Dendrimere höherer Generation zu einem etwas größeren Transportfaktor führen konnte auch festgestellt werden. Durch Kontrollexperimente mit einem unfunktionalisierten Dendrimer zweiter Generation (**TdG₂**) konnte auch gezeigt werden, dass das Vorhandensein der Carboxylfunktionen eine grundlegende Rolle im beobachteten Prozess spielen. Sowohl die spezifische Einlagerung als auch die Transportbeschleunigung von Gastmolekülen zeigt, dass durch die Innen-Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere Wirtssysteme erzeugt werden können, deren Eigenschaften in Bezug auf den Einsatz als selektive biologische Transporteinheiten von großem Interesse sind.

Im Hinblick auf die Erzeugung von Materialien mit variablen Porengrößen wird am Ende der Arbeit auf die katalytische Decarboxylierung der innen-funktionalisierten Dendrimere eingegangen. Die erhaltenen

Resultate zeigen, dass eine katalytische Abspaltung der Carboxyleinheiten möglich ist. Die erhaltenen Einsichten in den Decarboxylierungsprozess werden des Weiteren auf hyperverzweigte Polyphenylen-Systeme übertragen. Hierbei eröffnet sich der Weg in Richtung auf phenylreiche, nanoporöse Materialien, die eine gezielte Variation der Polarität oder der Größe der intramolekularen Poren erlauben werden. Solche Systeme sind sowohl vom Standpunkt der Energiespeicherung als auch für katalytische Anwendungen interessant.

Die vorgestellte Arbeit überblickend konnte gezeigt werden, dass funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere sich als nanoskopische Bausteine für übermolekulare Systeme eignen. Ihre globuläre Form, die aufgespannten stabilen Hohlräume, in welche Gastmoleküle eindringen können, und ihre breite Funktionalisierungs-Möglichkeit sind Eigenschaften, die die in der vorliegenden Arbeit behandelten Dendrimere speziell auf dem Gebiet der Sensorik als potentielle Kandidaten auszeichnen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Instrumentelle Analytik

Die physikalischen Daten der behandelten Substanzen wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren:

Bruker DRX 250

Bruker AC 300

Bruker AMX 500

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan als internem Standard und die Kopplungskonstanten J in Herz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplet. Ein vorangestelltes br bezeichnet ein breites Signal.

- Massenspektren:

FD : VG ZAB 2-SE-FPD

MALDI-TOF-MS: Bruker Reflex, Bruker Reflex II

Die Angabe der Massen der Fragmentionen (m/z) erfolgt als dimensionslose Zahl, deren Intensität prozentual zum Basispeak ist (rel. Int.).

- IR-Spektren:

Matson Instruments 2030 Galaxy FT-IR

Die Lage der Absorptionsbanden (ν) ist in cm^{-1} angegeben. Zur Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

- UV/VIS-Spektren:

Perkin-Elmer Lambda 9

Perkin-Elmer Lambda 15

- Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden am *Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz* mit Hilfe folgender Geräte durchgeführt:

C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die gefundenen Werte für den Kohlenstoffgehalt infolge unvollständiger Verbrennung („Rußen“) zu niedrig liegen.

- Differentialkalorimetrie (DSC):

Mettler DSC 30 (Heizrate 10 K/min.)

- Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Mettler TG 50.

- Gelpermeationschromatographie:

Säulen hintereinandergeschaltet SDV 500/10, SDV 10⁴/10 bzw. 10⁶/10

Detektoren Soma UV/ ERC RI

Pumpe Waters 590

Software WINGPC

Eichung Polystyrolstandard

5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

Als Inertgas wurde Argon (Fa. Linde) verwendet, das mit Hilfe eines Cu-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 60 F 254 bzw. Aluminiumfolien mit Aluminiumoxidbeschichtung 60 F 254 neutral (Typ E) der Fa. Merck verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Präparative Säulenchromatographie

Die Reinigung der Substanzen durch Säulenchromatographie erfolgte in Glassäulen mit integrierter Glasfritte unter Verwendung von Kieselgel 60, (Merck, Korngröße 0.040 – 0.063 mm) und Seesand (Riedel de Haen; gegläht, mit Salzsäure gereinigt). In einigen Fällen wurde mit einem Überdruck von 0.1 – 0.3 bar gearbeitet. Zur Herstellung des Eluens (mobile Phase) wurden die Lösungsmittel einzeln volumetrisch abgemessen. Der Durchmesser und die Länge der Säule wurden dem Trennproblem und der Substanzmenge angepasst..

Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden in den Reinheitsstufen „zur Analyse (p. A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. Tetrahydrofuran wurde in einer Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit geringer Mengen

Benzophenon getrocknet. DCM wurde für die Dicarbodiimid –Esterknüpfung über Phosphorpentoxid getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Stream, Janssen, Lancaster, sowie Merck bezogen und gegebenenfalls durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1 : Suzuki-Kreuzkupplung der Aryl-Boronsäurederivate mit Arylbromiden

Die Kupplung der Arylboronsäurederivate (1,25 mmol) an 1 mmol Arylbromid oder –jodid erfolgt in einem Zweiphasensystem bestehend aus Toluol, Ethanol und K_2CO_3 / H_2O (dest.) unter Verwendung des Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalystas (5 %). Die Edukte werden unter Argon vorgelegt, und anschließend werden die Lösungsmittel und die gelöste Base zugefügt. Der Reaktionsansatz wird mehrere Male entgast und wiederum mit Argon belüftet. Nach Zugabe des Katalysators wird erneut mehrmals entgast und belüftet. Die Reaktion verläuft über Nacht bei 80°C unter Lichtausschluss. Nach Beendigung der Reaktion wird H_2O dest. und DCM dem Reaktionsgemisch zugeführt und die organische Phase abgetrennt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Angaben über die Lösungsmittelgemische sind den speziellen Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

AAV2:Darstellung von Boronsäurederivaten aus Arylbromiden oder Aryliodiden

Die Pd-katalysierte Kupplung erfolgt unter Verwendung von 1 mmol des mono-Arylbromids oder Jodids, 1.5 mmol Bispinacolatodiboron, 3 mmol Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)₂-Katalysator. Als Lösungsmittel wird in der Regel DMSO verwendet, die Benutzung eines anderen Lösungsmittels wird in den speziellen Arbeitsvorschriften gesondert bemerkt. Die Edukte werden, mit Ausnahme des Katalysators, unter Argon in einem Schlenkkolben vorgelegt, das Lösungsmittel wird mehrfach entgast und mit Argon belüftet. Dann erfolgt die Zugabe des Katalysators. Die Lösung wird erneut mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Die Reaktion erfolgt bei ca. 75°C über Nacht und unter Lichtausschluss. Nach beendigter Reaktion lässt man den Reaktionsansatz abkühlen, fügt Wasser und DCM hinzu und extrahiert das Rohprodukt aus der DMSO / Wasserphase. Die abgetrennte Dichlormethanphase wird unter Verwendung von $MgSO_4$ getrocknet, und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. In der Regel bildet sich die gewünschte Boronsäure nahezu ohne Nebenprodukte und kann auf dieser Stufe weiterverwendet werden. In manchen Fällen ist eine säulenchromatographische Aufreinigung unabdingbar, welche dann in den entsprechenden Arbeitsvorschriften gesondert beschrieben wird.

AAV3: Veretherung nach Williamson

Eine Suspension aus dem entsprechenden Phenol, dem Bromalkan (5.0 eq./ OH-Gruppe), Kaliumcarbonat (2.0 eq. /OH-Gruppe) und einer Spatelspitze Kaliumiodid in trockenem DMF wird ca. 24-72 Stunden bei 60 °C in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle durch Dünnschicht-chromatographie) wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, man fügt Wasser und Methylenchlorid hinzu und extrahiert das Rohprodukt aus der DMF / Wasserphase. Die organische Phase wird unter vermindertem Druck konzentriert und anschließend in Methanol eingetroppt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. .

AAV 4 Veresterung nach der Dicyclohexylcarbodiimid-Methode (DCC)

Das jeweilige OH-funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimer wird in einem Gemisch bestehend aus trockenem DCM und DMF (3:1 / ca. 12 mL pro 100 mg Dendrimer) (ca. 15 mL pro mmol) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr gelöst und unter Argon gesetzt. In einem zweiten trockenen Schlenkrohr werden in 15 ml trockenem DCM das Carboxylderivat (10 eq.pro OH-Gruppe des verwendeten Dendrimers) und DCC (10 eq.pro OH-Gruppe des Dendrimers) und eine Spatelspitze *para*-Dimethylaminopyridin (DMAP) angesetzt und für 15 Minuten unter Argon gerührt. Anschließend wird die DCM Lösung des Carboxylderivats in die Dendrimerlösung überführt. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 Stunden wird eine Probe für MALDI-TOF-Massenspektrometrie entnommen. Falls im Spektrum noch teilsubstituierte Spezies erscheinen , werden nochmalig 5 ml DCM Lösung mit dem Carboxylderivat und DCC (ca. 3 eq. pro OH-Gruppe des eingesetzten Dendrimers) vorbereitet und zur Reaktionslösung zugefügt. Die Reaktion wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur geführt. Das Reaktionsgemisch wird danach in ca. 300 mL Methanol eingetroppt und abgesaugt. Der Feststoff wird gründlich mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet.

AAV 5 Etherspaltung

Das entsprechende methoxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimer (10 mmol) wird in absolutem CH₂Cl₂ (25 mL) gelöst und auf -25 °C abgekühlt. Durch ein Septum wird BBr₃ (2.3 eq. pro OH) einer 1 M Lösung von BBr₃ in DCM bei -25 °C mit einer Spritze zugetropft. Die Mischung wird 24 h bei RT gerührt. Danach wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

AAV6 DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Ethinen

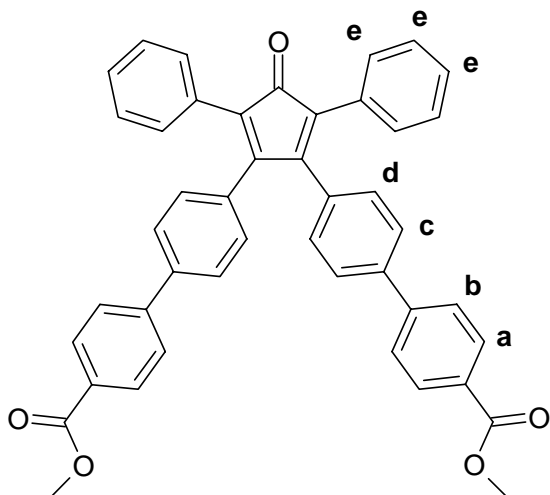
In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argon das Cyclopentadienon (1,5 Äquivalente pro Ethinylverbindung) und ein Äquivalent der Ethinylverbindung in *o*-Xylol (8 mL/g Cyclopentadienon) gelöst. Man lässt die Reaktionsmischung unter Rückfluß 24-72 Stunden lang (Generationsabhängig) reagieren. Nach dem Abkühlen wird üblicher Weise das Reaktionsgemisch in *n*-Pentan oder Ethanol gefällt, in DCM aufgenommen und wiederholt ausgefällt. Für die Fälle, bei denen der Cyclopentadienonbaustein sich durch Fällen nicht trennen lässt wird das *o*-Xylol am Rotationsverdampfer unter Vakuum abrotiert und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Falls Diphenylether als Lösungsmittel für die Cycloaddition gebraucht wurde, wird das Produktgemisch in Ethanol oder *n*-Pentan ausgefällt und säulenchromatographisch gereinigt.

5.4 Beschreibung der Synthesen

5.4.1 Zwischenstufen der divergenten Polyphenylen-Dendrimer-Synthese

Die Bausteine der divergenten Synthese wie der Td-Kern (1-3) *Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan*, die ethinylfunktionalisierten Zwischenstufen TdG₁(Eth)₈, TdG₂(Eth)₁₆, TriG₁(Eth)₆ sowie 3,4-Bis(4-tri-*iso*-propylsilylethinylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (1-5), 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on und 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-3) wurden anhand der in den Arbeiten von *F.Morgenroth*^[1], und *U.-M. Wiesler* ^[2] veröffentlichten synthetischen Protokolle hergestellt und gemäß den bekannten physikalischen Daten identifiziert. 2,5-Diphenyl-3,4-bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-11) wurde ausgehend von 2-3 die von *T.Weil* ^[3, 4] veröffentlichten Vorschriften befolgend synthetisiert.

5.4.2 Darstellung von 3,4-Bismethyl-4-oxo-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ylbenzoat (2-4)^[4]



1 g (1.8 mmol) **2-3** und 0.9 g (5.5 mmol) 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure werden in 100 mL Toluol und 10 mL Ethanol gelöst und nach der **AAV1** umgesetzt. Es werden weiterhin 50 mL wässrige K_2CO_3 Lösung (2 M) und 145 mg (0.18 mmol) des Pd-Katalysators Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium (0) eingesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 75 °C unter Argon und unter Lichtausschluss 12-15 Stunden gerührt. Wenn nach dieser Reaktionszeit noch Edukt oder einfach substituiertes Produkt in der

Reaktionslösung vorliegen, dann können weitere Mengen 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure (0,45 mg, 2,75 mmol) und eine Spatelspitze des Pd-Katalysators zugefügt werden. **2-24** kann nach chromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel mit DCM als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 670 mg 56 % - dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 223 °C

¹H-NMR-Spektrum: (250MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_H (ppm) = 8.076 (d, $^3J = 8.381$ Hz, 4H, H_a); 7.687 (d, $^3J = 8.363$ Hz, 4H, H_b); 7.515 (d, $^3J = 8.291$ Hz, 4H, H_c); 7.278 (br, 10H, H_e); 7.069, (d, $^3J = 8.266$ Hz, 4H, H_d); 3.907 (s, 6H, H_{OCH_3})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

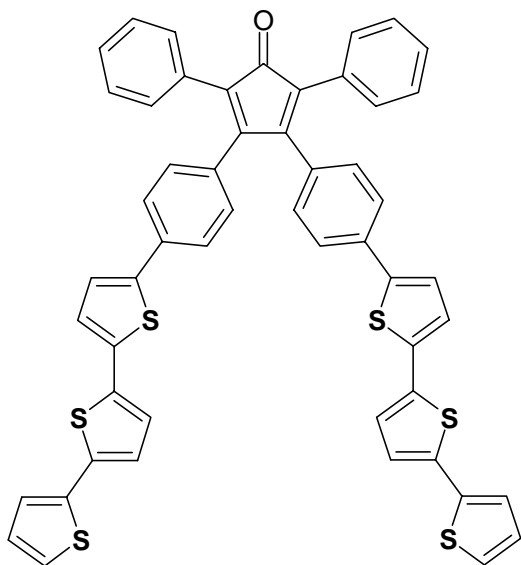
δ_C (ppm) = 200.0 (C=O Cyclopentadienon), 166.4 (C=O Ester), 154.74, 145.22, 140.83, 134.42, 132.21, 131.27, 130.98, 130.96, 130.92, 128.89, 128.40, 128.11, 127.66, 127.60, 126.89, 61.54 (CH_3)

IR (KBr): $\nu = 3070$ (w), 2979 (m), 2935 (w), 2926 (w), 1713 (s), 1608 (m), 1490 (w), 1368 (w), 1281(s), 1180 (m), 1109 (s), 1005 (m), 847 (m), 759 (m), 697 (m), 581 cm^{-1} (w)

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 652,0 (100 %, M^+)

EA($C_{45}H_{32}O_5$): Berechnet. C% :82,80, H%:4,94; Gefunden: C%:82,10 % H%: 5,72

5.4.3 Darstellung von 2,5-Diphenyl-3,4-bis-(4-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl-phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (2-16)



0.42 g, (0.66 mmol) 2-11 und 0.65 g, (1.96 mmol) 5-Bromo-[2,2';5',2'']terthiophen 2-12 werden in 4 mL Toluol und 0,5 mL Ethanol gelöst und nach der AAV1 umgesetzt. Es werden weiterhin 0,41g K₂CO₃ in 1,5 mL H₂O (2 M) und 4 mg (0.003 mmol) des Pd-Katalysators Tetrakis-(triphenylphosphine)palladium (0) eingesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 90 °C unter Argon und unter Lichtausschluss für 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch wiederholt mit DCM extrahiert, die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck

eingengt. 2-16 kann nach chromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel mit DCM / PE 1:1: als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 0,37g 61 % rot-brauner Feststoff

Schmelzpunkt: - °C

¹H-NMR-Spektrum: (250MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm)=7.43 (d, ³J=7.22 Hz, 4H); 7.31-7.22 ppm (m, 14H); 7.19 (d, ³J =3.6 Hz, 2H); 7.15 (d, ³J=3,6 Hz, 2H), 7.10 (s, 4H); 7.04 (dd, ³J =3.5,3.6 Hz, 2H); 6.97 (d, ³J = 7.5Hz, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

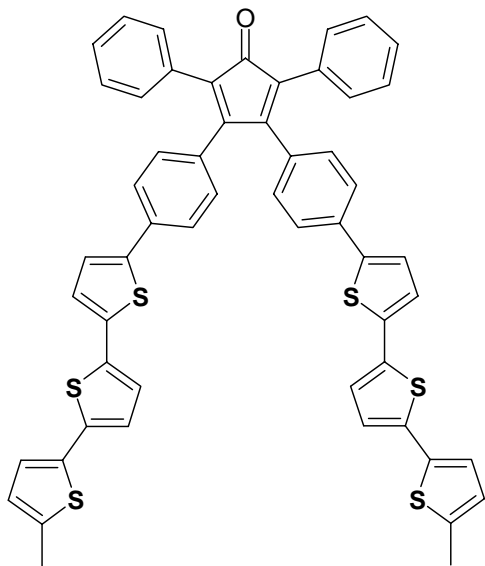
δ_{C} (ppm) = 200.53 (C=O Cyclopentadienon); 153.85, 142.53, 137.09, 137.02, 136.66, 136.03, 134.11, 133.66, 132.08, 130.88, 130.14, 128.31, 126.13, 125.95, 125.6, 125.25, 125.1, 124.82, 123.58;

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 251 (14102); 391 (20955); nm

FD-Massenspektrum: m/z [$\text{u} \cdot \text{e}^{-1}$]: 876 (100 %, M⁺).

EA(C₅₃H₃₂OS₆): Ber. C% :72,5, H%:3,68 S%:21,93 Gef.: C%:71,62, H%: 4,20, S%:20,57

5.4.4 Darstellung von 3,4-Bis-[4-(5''-methyl-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl)-phenyl]-2,5-diphenylcyclo-penta-2,4-dienon (2-16)



0.26 g (0.41 mmol) **2-11** und from 0.43 g, (1.26 mmol) **5-Bromo-5''-methyl-[2,2';5',2'']terthiophen 2-13** werden in 4 mL Toluol und 0,5 mL Ethanol gelöst und nach der **AAV1** umgesetzt. Es werden weiterhin 0,41g K_2CO_3 in 1,5 mL H_2O (2 M) und 4 mg (0.003 mmol) des Pd-Katalysators Tetrakis-(triphenylphosphin) palladium (0) eingesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 90 °C unter Argon und unter Lichtausschluss für 12 Stunden gerührt. Nach abkühlen wird das Reaktionsgemisch wiederholt mit DCM extrahiert, die organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und unter

vermindertem Druck eingengt. **2-16** kann nach chromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel mit DCM / PE 1:1: als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 0.31 g 57 % rot-brauner Feststoff

Schmelzpunkt: °C

1H -NMR-Spektrum: (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 303K):

δ_H (ppm) = 7.44 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H); 7.31-7.22 ppm (m, 12H); 7.12 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 2H); 7.06 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 2H); 7.00-6.96 (m, 8H); 6.68 (d, $^3J = 3.5$, Hz, 2H); 2.47 (s, 6 H_{CH_3})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 303K):

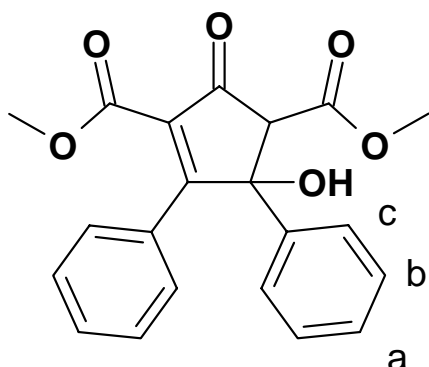
δ_C (ppm) = 200.3 (C=O Cyclopentadienon); 154.65, 142.4, 141.43, 141.24, 137.98, 137.69, 135.04, 133.66, 133.36, 133.17, 132.68, 130.34, 126.13, 125.95, 125.8, 125.6, 125.3, 125.1, 124.98, 123.45, 122.72, 114.73, 15.4;

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 253 (12904); 394 (19560) nm

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 904,0 (100 %, M^+).

EA($C_{55}H_{36}OS_6$): Ber. C% :72,97, H%:4,01, S%:21,25 Gef.: C%:71,59, H%: 4,86, S%:20,53

5.4.5 Darstellung von 4-Hydroxy-2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en (2-23)^[5]

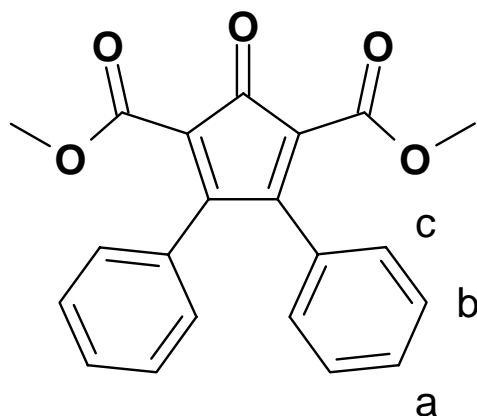


Benzil (2.1 g, (10 mmol), *Acetondicarbonsäure-dimethylester* 2-22 1.74 g, (10 mmol) und 0.1 g NaOH werden in 150 mL Ethanol unter Argon 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird danach in 300 mL Wasser ausgefällt und abfiltriert. Der erhaltene orange-gelbe Feststoff wird unter Hochvakuum getrocknet und danach ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion verwendet.

Ausbeute: 2.6g (Produktgemisch)

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 348,0 (95 %, M₂₋₂₁⁺); 366,0(100%; M₂₋₂₃⁺) – Gemisch aus 2-23 und 2-21. siehe auch Text (Kapitel 2.1.2)

5.4.6 Darstellung von 2,5-dimethoxycarbonyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2-21)^[5]



2.6 g 2-23 werden in *Essigsäureanhydrid* (10 mL) mit 3-4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter Argon versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Lösen auf 60 °C erwärmt und danach ohne weitere Wärmezufuhr 3 Stunden lang gerührt.

Das Aufarbeiten erfolgt durch langsames Eintropfen des Reaktionsgemisches in 300 mL Wasser. Das abfiltrierte Produkt wird getrocknet und säulenchromatographisch mit

DCM aufgereinigt. 2-21 wird als ein leuchtender oranger Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.4 g 68 % (Ausbeute berechnet in Bezug auf das Benzil)

Schmelzpunkt: 173 °C

¹H-NMR-Spektrum: (250 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

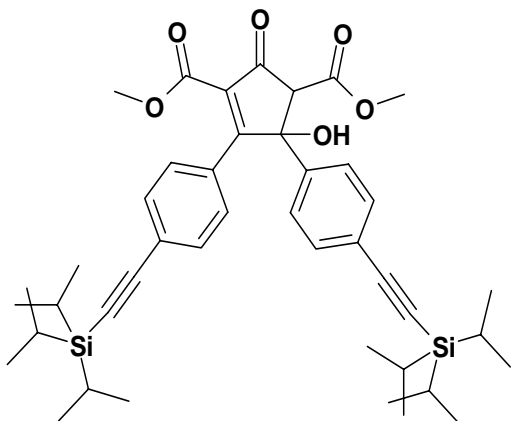
δ_{H} (ppm) = 7.34-7.42 (m, 2H; H_a); 7.21-7.31(m, 4H; H_b) 7.02 (d,³J= 7,6 Hz, 4H; H_c); 3.69(s, 6H; HOCH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 188.7 (C=O Cyclopentadienon); 167.69 (C₄), 159.58 (C=O Ester), 135.83 (C₄), 132.00 (C₄), 127.49, 127.13, 126.91 (C_{Phenyl}), 51.76 (C_{CH3})

FD-Massenspektrum:m/z [ue-1]: 348,0 (100 %, M⁺).

5.4.7 Darstellung von 4-Hydroxy-3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxy-carbonylcyclopent -2-en (2-25)



Identisch wie im Fall von 2-23 werden DiTiPS-Benzil 5.7 g, (10 mmol), *Acetondicarbonsäure-dimethylester* 2-22 1.74 g, (10 mmol) und 0.1 g NaOH in 150 mL Ethanol gelöst und unter Argon 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird danach in 300 mL Wasser ausgefällt und 3-4-mal mit 100 mL DCM extrahiert.

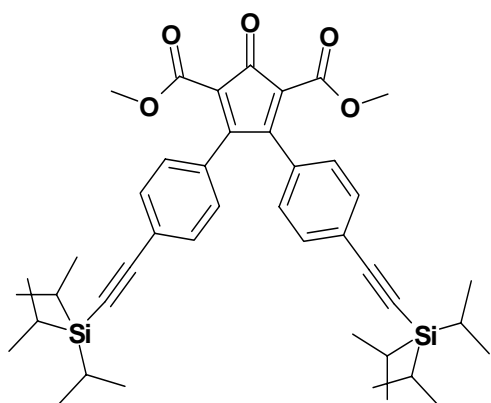
Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck einrotiert. Das Produktgemisch wird ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion verwendet.

Ausbeute: 6.9 g (Produktgemisch)

FD-Massenspektrum:m/z [ue-1]: 709 (75 %, M₂₋₂₃⁺) 726 (100 %, M₂₋₂₁⁺) 882.1 (15 %, M₂₋₂₇⁺)

– Produktgemisch bestehend aus 2-26, 2-25 und 2-27. siehe Text (Kapitel 2.1.2)

5.4.8 Darstellung von 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopenta-2,4-dienon(2-26)



6.9 g 2-25 werden in *Essigsäureanhydrid* (10 mL) mit 3-4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter Argon versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Lösen auf 60 °C erwärmt und danach ohne weitere Wärmezufuhr 3 Stunden lang gerührt.

Das Aufarbeiten erfolgt durch langsames Eintropfen des Reaktionsgemisches in 300 mL Wasser. Das abfiltrierte Produkt wird getrocknet und säulenchromatographisch mit DCM aufgereinigt

Ausbeute: 4,77 g = 64 % oranger Feststoff (Ausbeute berechnet in Bezug auf das DiTips-Benzil)

Schmelzpunkt: 112 °C

¹H-NMR-Spektrum: (250 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.38 (d, $^3J=8.5$ Hz, 4H;); 7.00 (d, $^3J=8.5$ Hz, 4H;); 3.7 (s, 6H); 1.12 (s, 42H)

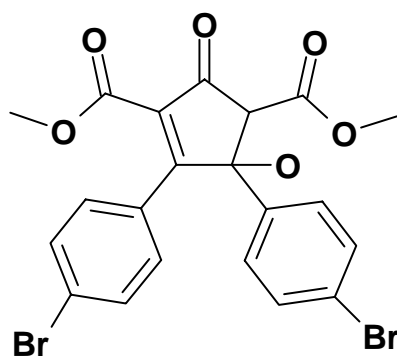
^{13}C -NMR-Spektrum (62.5 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 188.7 (C=O Cyclopentadienon); 167.69 (C_4), 159.58 (C=O Ester), 136.31 (C_4), 132 (C_4), 131 (C_{Phenyl}), 127.43 (C_{Phenyl}), 119.82 (C_4), 108.01 (C_4), 92.28 (C_4), 51.76 (C_{OCH_3}), 19.05 (C_{CH_3}), 12.24 (C_{CH_2})

FD-Massenspektrum:m/z [ue^{-1}]: 709,5 (100 %, M^+).

EA($\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{Si}_2$): Ber. C% :72,84, H%:7.96, Gef.: C%:71,46, H%: 8,17

5.4.9 Darstellung von 3,4-Bis(bromo-phenyl)- 2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopent-2-en (2-29)

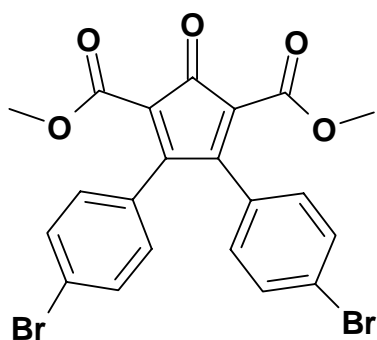


Identisch wie im Fall von 2-21 werden 3,6 g (10 mmol) Dibrombenzil 1.74 g, (10 mmol) *Acetondicarbonsäure-dimethylester* 2-22 und 0.1 g NaOH in 150 mL Ethanol 24 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Es entsteht ein oranger Feststoff, der aus der Reaktionslösung ausfällt und durch Absaugen isoliert wird. Das Produktgemisch wird ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion verwendet.

Ausbeute: 4.8g (Produktgemisch)

FD-Massenspektrum:m/z [ue^{-1}]: 506 (100 %, M_{2-30}^+). 524,0 (65 %, M_{2-29}^+).- siehe Text (Kapitel 2.1.2)

5.4.10 Darstellung von 3,4-Bis(bromo-phenyl)- 2,5-dimethoxycarbonyl-cyclopent-2,4-dienon (2-30)



6.9 g 2-25 werden in *Essigsäureanhydrid* (10 mL) mit 3-4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter Argon versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Lösen auf 60 °C erwärmt und danach ohne weitere Wärmezufuhr 3 Stunden lang gerührt.

Das Aufarbeiten erfolgt durch langsames Eintropfen des Reaktionsgemisches in 300 mL Wasser. Das abfiltrierte Produkt wird getrocknet und säulenchromatographisch mit DCM

aufgereinigt

Ausbeute: 4,77 g = 64 % oranger Feststoff (Ausbeute berechnet in Bezug auf das DiTips-Benzil)

Schmelzpunkt: 192 °C

¹H-NMR-Spektrum: (250 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.29 (d, ³J= 8,5 Hz, 4H;); 6.73 (d, ³J= 8,4 Hz, 4H;); 3.71 (s, 6H);

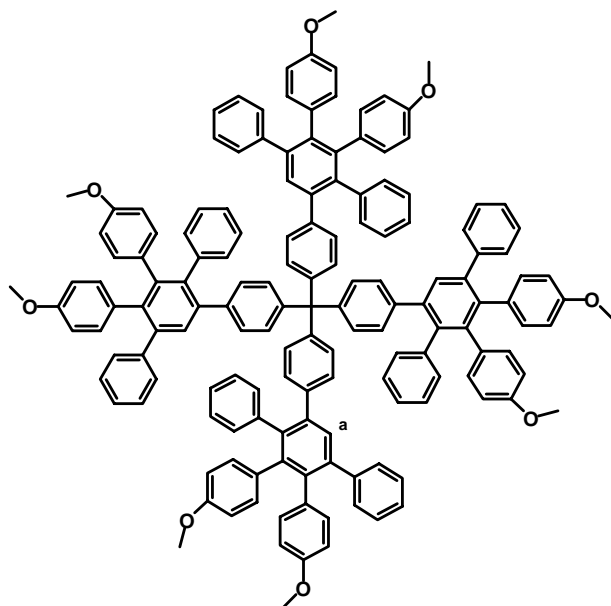
¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 188.7 (C=O Cyclopentadienon); 167.69 (C₄), 159.58 (C=O Ester), 134.57 (C₄), 132 (C₄), 130,54 (C_{Phenyl}), 130.48 (C_{Phenyl}), 122.50 (C₄), 51.76 (COCH₃)

FD-Massenspektrum:m/z [ue⁻¹]: 506,3 (100 %, M⁺).

EA(C₂₁H₁₄Br₂O₄): Ber. C% :49,84, H%:2.79, Gef.: C%:49,12, H%: 3,01

5.4.11 Darstellung von TdG₁(OMe)₈



Nach der allgemeinen AAV 7 werden 0.3 g (0,7 mmol) **Td-Kern** (*Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan*) und 1,9 g (4,3 mmol) *3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on* (**2-18**) in 20 mL o-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.08 g farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - (>300 °C)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

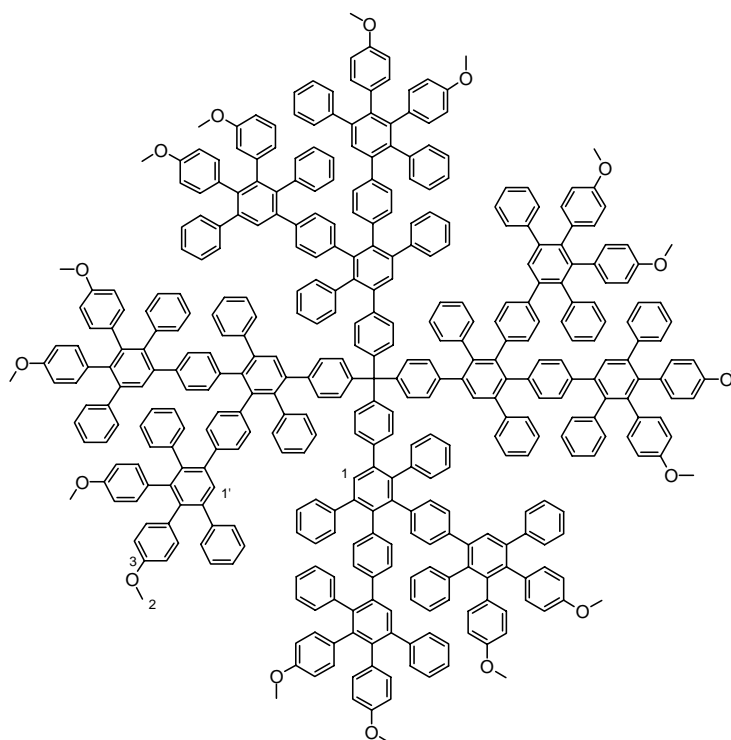
δ_{H} (ppm) = 7.54 (s, 4H;H_a); 7.20-7.00 (br, 40H; H_{arom}); 6.94-6.47 (br, 48H; H_{arom}); 3.64, 3.67(2s, 24H; HOCH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 157.2, 157.2, 156.9, 144.5, 142.3, 141.6, 140.8, 140.3, 139.5, 139.1, 138.5, (C₄); 134.9, 133.2, 131,3, 130.18, 129.8, 129.5, 130.6, 128.3, 127.4, 127.3, 126.3 112.7, 112.4 (C_{Phenyl}); 55,4 (COCH₃)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 2122,6 (M+K⁺)

EA(C₂₁H₁₄Br₂O₄): Ber. C% :88,24, H%:5.61, Gef.: C%:86,34, H%: 5,94

5.4.12 Darstellung von $TdG_2(OMe)_{16}$ [2]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.5 g (0,25 mmol) $TdG_1(Eth)_8$ und 1,3 g (3 mmol) *Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-18)* in 30 mL *o*-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 5,20 g farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - (>300 °C)

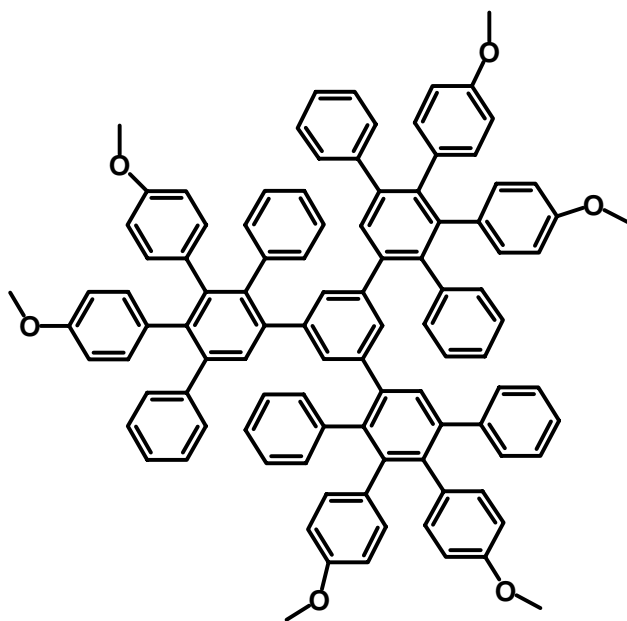
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_H (ppm) = 7.47 (s, 4H; H_1); 7.38, 7.34 (s, 8H; H_1); 7.22-6.96 (m, 64H; H_{arom}); 6.92-6.25 (m, 168H; H_{arom}); 3.64, 3.67 (2s, 48H; $HOCH_3$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_C (ppm) = 157.2, 156.9, 144.5, 142.3, 141.6, 140.8, 140.3, 139.5, 139.1, 138.5, 138.2, 137.9, 133.3, 132.9 (C_4); 132.8, 131.9, 131.3, 130.2, 128.8, 127.8, 127.0, 126.2, 125.6, 112.7, 112.4 (C_{Phenyl}); 55.4 ($COCH_3$)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 5388,2 ($M+Na^+$); 4026,9 ($\frac{3}{4} M^+$)

5.4.13 Darstellung von $\text{TriG}_1(\text{OMe})_6$ 

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 100 mg (0,6 mmol) **Tri-Kern 1,3,5-Triethinylbenzen** und 1,19 g (2,7 mmol) **3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon 2-18** in 10 mL *o*-Xylol zum Sieden erhitzt und über Nacht reagieren gelassen. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,24 g 79 % farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - (>300 °C)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

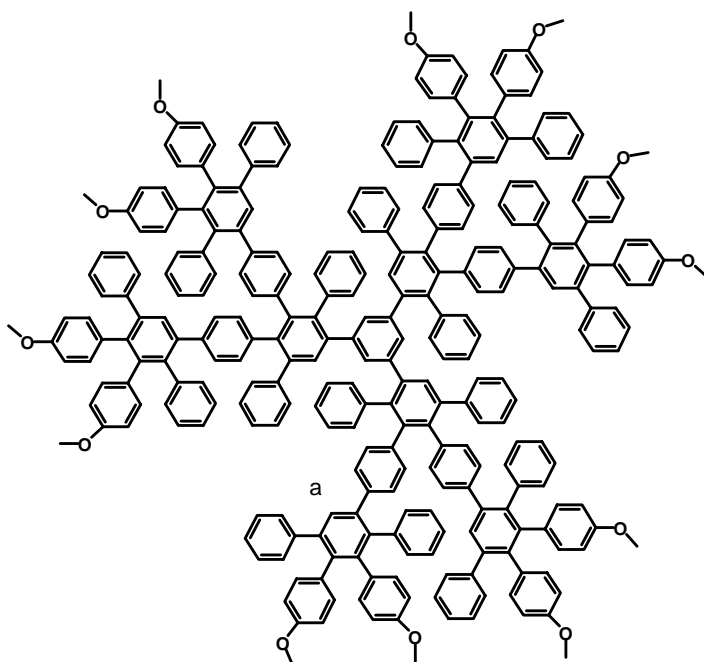
δ_{H} (ppm) = 7.18-7.02 (m, 15H; H_{arom}); 6,92-6,50 (m, 45H; H_{arom}); 3.67 (s, 18H; H_{OCH₃})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 152.9, 152.5, 151.9, 144.5, 141.3, 141.3, 140.4, 140.1, 139.9, 138.8, 138.5 (C₄); 132.7, 132.3, 132.2, 130.9, 130.5, 128.0, 127.8, 127.6, 127.3, 112.67, 112.39 (C₃); 55.39 (C_{OCH₃})

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 1398,0 (100 %; M⁺)

EA(C₁₀₂H₇₈O₆): Ber. C% :87,53, H%:5.62, Gef.: C%:86,94, H%: 5,78

5.4.14 Darstellung von $\text{TriG}_2(\text{OMe})_8$ 

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.1 g (0,07 mmol) $\text{TriG}_1(\text{Eth})_6$ und 0.293 g (0.66 mmol) *Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-18)* in 10 mL o-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.260 g 92 % farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - (>300 °C)

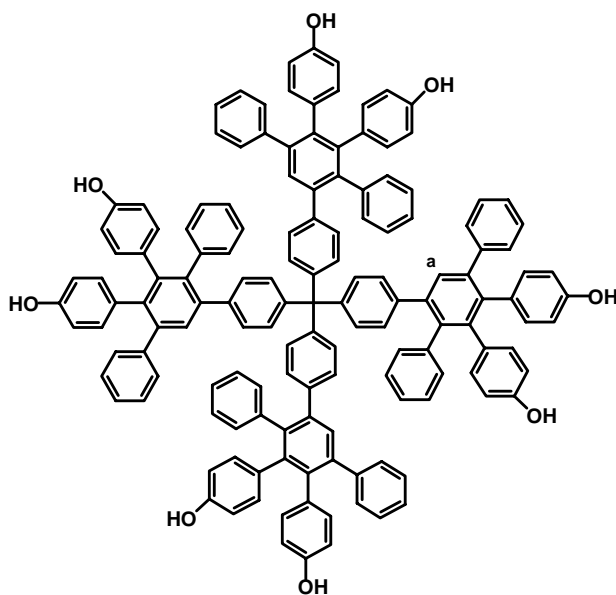
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.42, 7.38 (2s, 8H; H_a); 7.24-6.30 (m, 174H; H_{arom}); 3.64, 3.67(2s, 36H; H_{OCH_3})

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 153.0, 152.8, 151.76, 145.53, 145.39, 141.3, 141.2, 141.1, 140.4, 140.3, 140.1, 139.9, 139.3, 138.9, 138.7, 138.6 (C_4); 132.6, 132.3, 132.0, 131.7, 131.0, 130.7, 130.4, 129.5, 129.2, 128.2, 127.6, 127.3, 112.67, 112.39 (C_{Phenyl}); 55.4 (COCH_3)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [μe^{-1}]: 3897,9 ($\text{M}+\text{K}^+$)

5.4.15 Darstellung von TdG₁(OH)

Gemäß der Arbeitsvorschrift **AAV5** werden in einem Schlenkcolben mit Septum 0,3 g (0,14 mmol) TdG₁(OMe)₈ unter Argon in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf -25 °C abgekühlt. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 3,6 mL (3.39 mmol) einer 1 M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 20 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert, reichlich mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet

wird.

Ausbeute: 0,24 g 86% farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - (>300 °C)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.8, 7.79 (2s, 8H; H_{OH}); 7.71 (s, 4H; H_a); 6.9-6.25 (br, 88H; H_{arom})

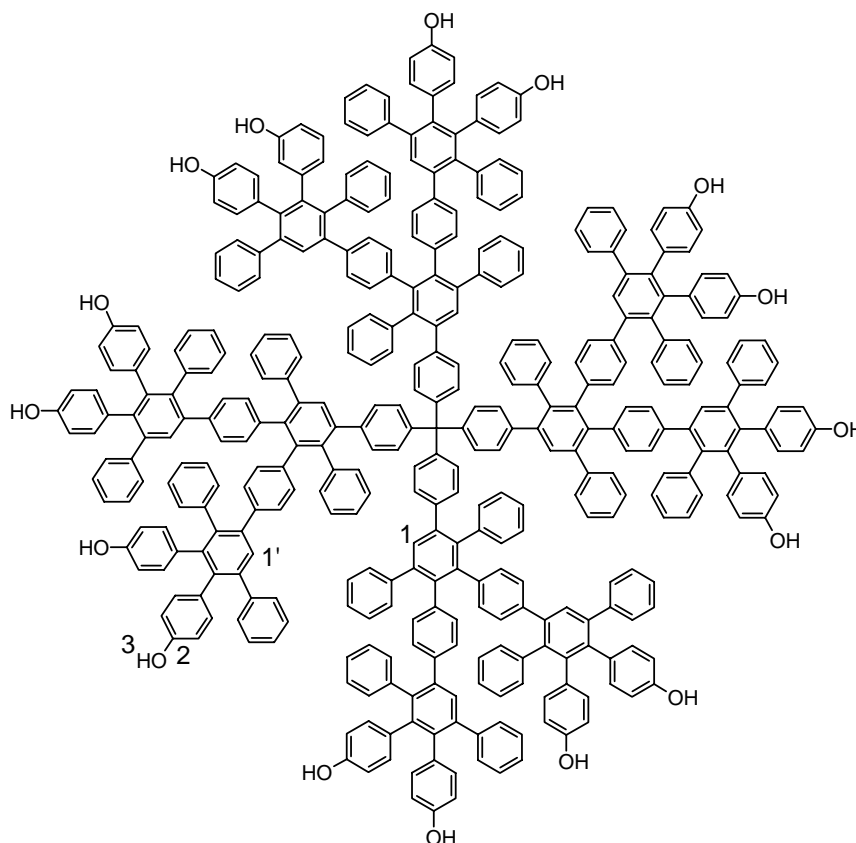
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 156.8, 152.10, 151.76, 146.95, (C₄); 134.9, 135.26, 133.2, 129.8, 129.5, 114.2, 113.9 (C_{Phenyl})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 1972,5 (M⁺); 2009,9 (M+K⁺)

5.4.16 Darstellung von $TdG_2(OH)^{[2]}$

Gemäß der Arbeitsvorschrift **AAV5** werden in einem Schlenkkolben mit Septum 0,3 g (0,056 mmol) $TdG_2(OMe)_{16}$ unter Argon in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 4,8 mL (4,50 mmol) einer 1 M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 20



Stunden wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert, reichlich mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,25 g 76 % farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$

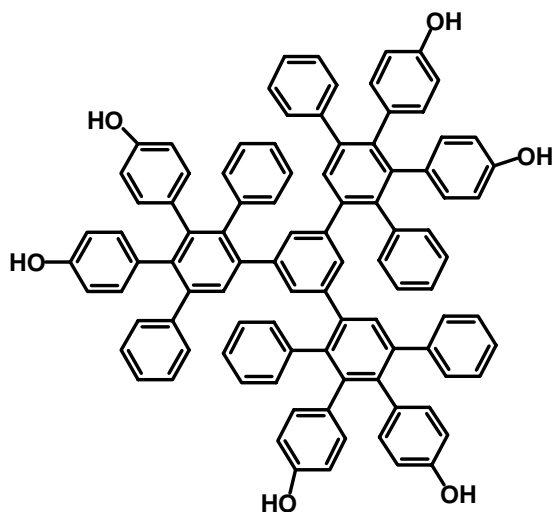
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.81, 7.72 (2s, 16H, H_{OH}); 7.49 (s, 4H; H_a); 7.37, 7.32 (2s, 8H; H_b); 7.24-6,07 (br m, 232H, H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 155.1, 154.7, 142.3, 142.0, 140.5, 139.6, 139.3 (C_4); 132.2 (C_{Phenyl}); 131.1, 130.7 (C_4); 129.7, 127.9, 127.0, 114.2, 113.9 (C_{Phenyl})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 5163,3 ($\text{M}+\text{Na}^+$)

5.4.17 Darstellung von $\text{TriG}_1(\text{OH})_6$ 

Gemäß der Arbeitsvorschrift **AAV5** werden in einem Schlenkcolben mit Septum 0,2 g (0,14 mmol) $\text{TriG}_1(\text{OMe})_6$ unter Argon in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 2,7 mL (2,5 mmol) einer 1 M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 20 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert, reichlich mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet

wird.

Ausbeute: 0,163 g 87 % farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

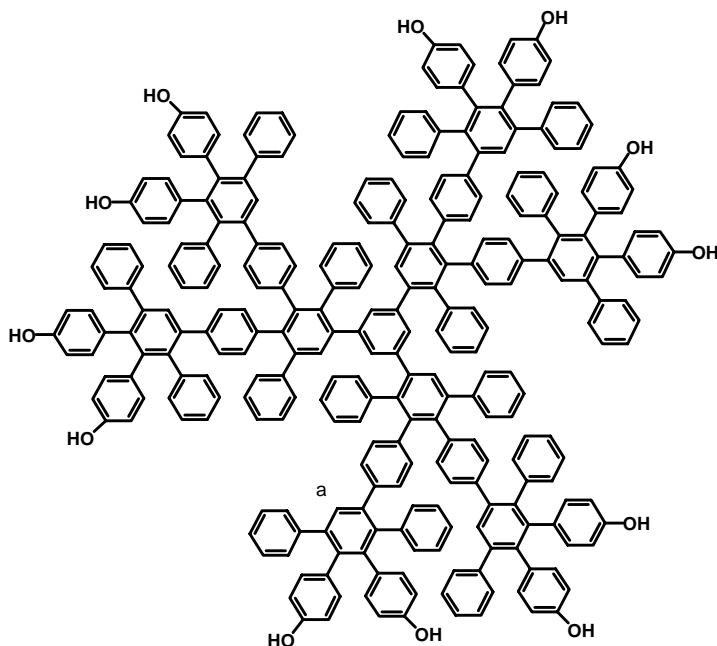
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.80, (br s, 6H; H_{OH}); 7,18-7,02 (m, 15H; H_{arom}); 6,92-6,50 (m, 45H; H_{arom});

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 156.8, 152.10, 151.76, 143.95, 136.5(C_4); 135.84, 135.26, 133.2, 129.8, 129.5 127.7, 126.5, 115.5, 114.28 (C_{Phenyl})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 1314 (M^+); 1353 ($\text{M}+\text{K}^+$)

5.4.18 Darstellung von $\text{TriG}_2(\text{OH})_{12}$ 

Gemäß der Arbeitsvorschrift **AAV5** werden in einem Schlenkkolben mit Septum 0,23 g (0,05 mmol) $\text{TriG}_2(\text{OMe})_{12}$ unter Argon in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 2,26 mL (2,12 mmol) einer 1 M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 20 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert, reichlich mit Wasser

gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,183 g 84 % farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

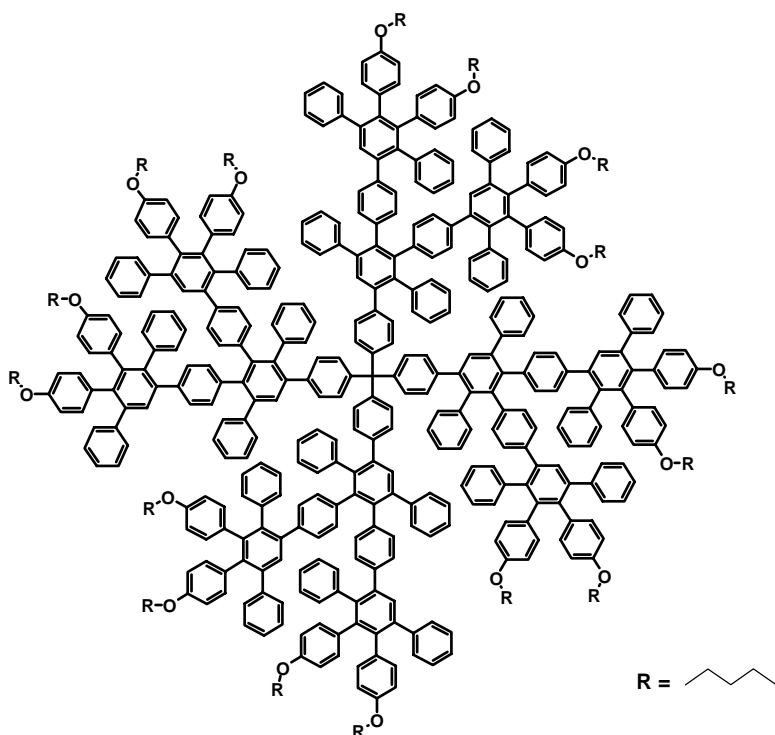
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.81, 7.72 (2s, 12H, H_{OH}); 7.42, 7.38 (2s, 8H; H_{a}); 7.24-6.30 (m, 174H; H_{arom}); 3.64, 3.67 (2s, 36H; H_{OCH_3})

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 152.9, 152.8, 151.76, 145.63, 145.39, 141.5, 141.3, 141.23, 138.7, 138.6 (C_4); 135.26, 134.14, 133.2, 129.81, 129.5, 127.9, 127.0, 114.2, 113.9 (C_{Phenyl})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 3729,2 ($\text{M}+\text{K}^+$)

5.4.19 Darstellung von $TdG_2(OC_5H_{11})_{16}$ 

Gemäß **AAV3** werden in einem Schlenkkolben 0,1 g (0,018 mmol) $TdG_2(OH)_{16}$ und eine Spatelspitze KI unter Argon in 10 mL DMF gelöst. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 0.5 mL (4,1 mmol) 1-Bromopentan dazu und erwärmt die Reaktion auf 60 °C. Nach 24 werden noch einmal 0.3 mL des Bromalkans dazugegeben und die Reaktion wird weitere 24 Stunden geführt. Nach dem beenden und abkühlen der Reaktion wird das Gemisch in 200 mL Ethanol eingetroppt,

der Niederschlag abfiltriert und eingehend mit Methanol gewaschen. $TdG_2(OC_5H_{11})_{16}$ wird unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,113 g (94 %) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 230 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

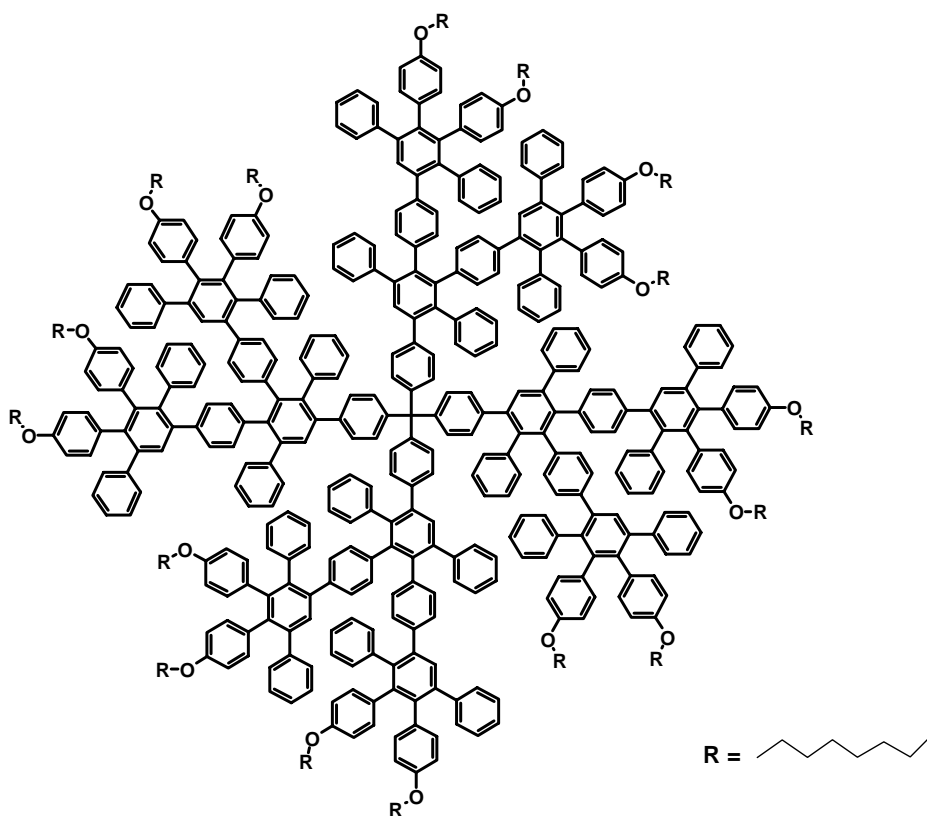
δ_H (ppm) = 7.50 (s, 4H; H_a); 7.37, 7.32 (2s, 8H; H_b); 7.26-6.34 (m, 232H; H_{arom}); 3.7(t, 32H; $HOCH_2$)
1.67(m, 32H; H_{CH_2-}); 1.35 (m, 64H; H_{CH_2}), 0.93 (t, 48H; ; H_{CH_3})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_C (ppm) = 157.33, 154.23, 142.60, 141.28, 139.91, 138.48, 134.56, 133.25 (C_4), 132.98, 132.14, 131.22, 130.02, 128.14, 127.24, 126.50, 113.38, 112.93, 112.64 (C_{Phenyl}), 68.07 (C_{CH_2-}), 22.85, 22.76, 22.62 (C_{CH_2}), 14.14, (C_{CH_3})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 6256,4 (M^+) 4692,1 ($\frac{3}{4} M^+$)

EA($C_{465}H_{420}O_{16}$): Ber. C% :89,16, H%:6.76, Gef.: C%:85,86, H%: 6,26

5.4.20 Darstellung von $TdG_2(OC_8H_{17})_{16}$ 

Analog zu $TdG_2(OC_5H_{11})_{16}$ werden in einem Schlenkcolben 0,1 g (0,018 mmol) $TdG_2(OH)_{16}$ und eine Spatelspitze KI unter Argon in 10 mL DMF gelöst. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 0.7 mL (4,0 mmol) 1-Bromooctan dazu und erwärmt die Reaktion auf 60 °C. Nach 24 werden noch einmal 0.5 mL des Bromalkans dazugegeben und die Reaktion wird weitere 24 Stunden geführt. Nach dem beenden und abkühlen der Reaktion wird das Gemisch in 200 mL Ethanol eingetropft, der Niederschlag abfiltriert und eingehend mit Methanol gewaschen. $TdG_2(OC_8H_{17})_{16}$ wird unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,116 g (87 %) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 230 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

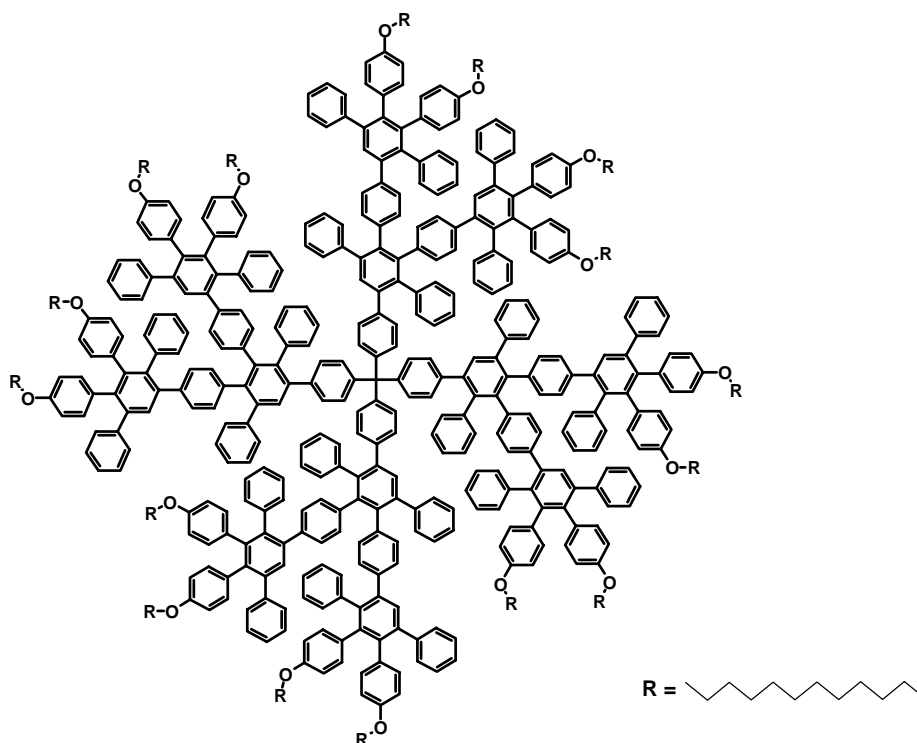
δ_H (ppm) = 7.49 (s, 4H; H_a); 7.36, 7.31 (2s, 8H; H_b); 7.26-6.34 (m, 232H; H_{arom}); 3.76(t, 32H; $HOCH_2$)
1.65(m, 32H; H_{CH_2}); 1.34 (m, 160H; H_{CH_2}), 0.91 (t, 48H; ; H_{CH_3})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_C (ppm) = 157.29, 154.22, 142.6, 141.28, 139.90, 138.43, 134.56, 133.25 (C_4), 132.98, 132.14, 131.22, 130.02, 128.14, 127.24, 126.50, 113.38, 112.93, 112.64 (C_{Phenyl}), 68.07 (C_{CH_2}), 22.85, 22.79, 22.76, 22.62 (C_{CH_2}), 14.13, (C_{CH_3})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 6937,5 (M^+) 5201 ($\frac{3}{4} M^+$) 1729,2 ($\frac{1}{4} M^+$)

EA($C_{513}H_{516}O_{16}$): Ber. C% :88,81, H%: 7.50, Gef.: C%:87,2, H%: 7,86

5.4.21 Darstellung von $TdG_2(OC_{12}H_{25})_{16}$ 

Gemäß **AAV3** werden in einem Schlenkcolben 0,1 g (0,018 mmol) $TdG_2(OH)_{16}$ und eine Spatelspitze KI unter Argon in 10 mL DMF gelöst. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 0.9 mL (4,0 mmol) 1-Bromdodecan dazu und erwärmt die Reaktion auf 60 °C. Nach 24 werden noch einmal 0.5 mL des Bromalkans dazugegeben und die Reaktion wird weitere 24 Stunden geführt. Nach dem beenden und abkühlen der Reaktion wird das Gemisch in 200 mL Ethanol eingetropf, der Niederschlag abfiltriert und eingehend mit Methanol gewaschen. $TdG_2(OC_{12}H_{25})_{16}$ wird unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,133 g (88 %) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 230 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

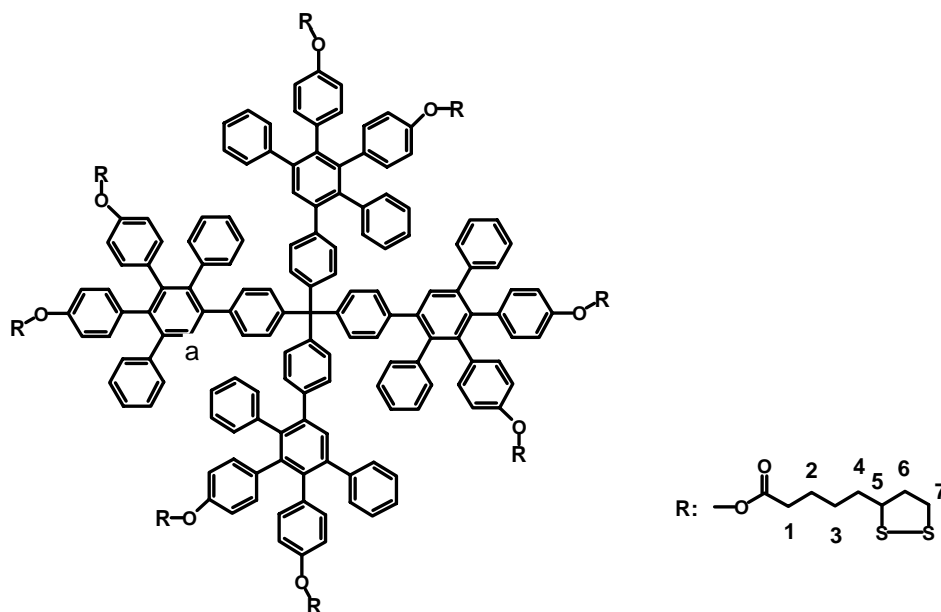
δ_H (ppm) = 7.49 (s, 4H; H_a); 7.36, 7.31 (2s, 8H; H_b); 7.26-6.33 (m, 232H; H_{arom}); 3.76(t, 32H; H_{OCH_2})
1.65(m, 32H; H_{CH_2}); 1.25 (br m, 288H; H_{CH_2}), 0.86 (t, 48H; ; H_{CH_3})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

δ_C (ppm) = 157.29, 154.22, 142.6, 141.28, 139.90, 138.43, 134.56, 133.25 (C_4), 132.98, 132.14, 131.22, 130.02, 128.14, 127.24, 126.50, 113.38, 112.93, 112.64 (C_{Phenyl}), 68.07 (C_{CH_2}), 22.83, 22.76, 22.73, 22.59 (C_{CH_2}), 14., (C_{CH_3})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 7829,8 (M^+) 5876 ($\frac{3}{4} M^+$) 1953,1 ($\frac{1}{4} M^+$)

EA($C_{5177}H_{644}O_{16}$): Ber. C% :88,45, H%: 8.28, Gef.: C%:85,33, H%: 8,36

5.4.22 Darstellung von $TdG_1(C_8H_{13}O_2S_2)_8$ 

AAV4 einhaltend werden 0.1 mg (0.05 mmol) $TdG_1(OH)_8$, 0,83 g (4 mmol) Liponsäure und 0.83 g (4 mmol) DCC unter Argon bei Raumtemperatur zur Reaktion angesetzt. Nach 48 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Methanol ausgefällt abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird bei Raumtemperatur an der Vakuumlinie getrocknet.

Ausbeute: 0,160 g (91%) hellgelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 180 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_2$, 303K):

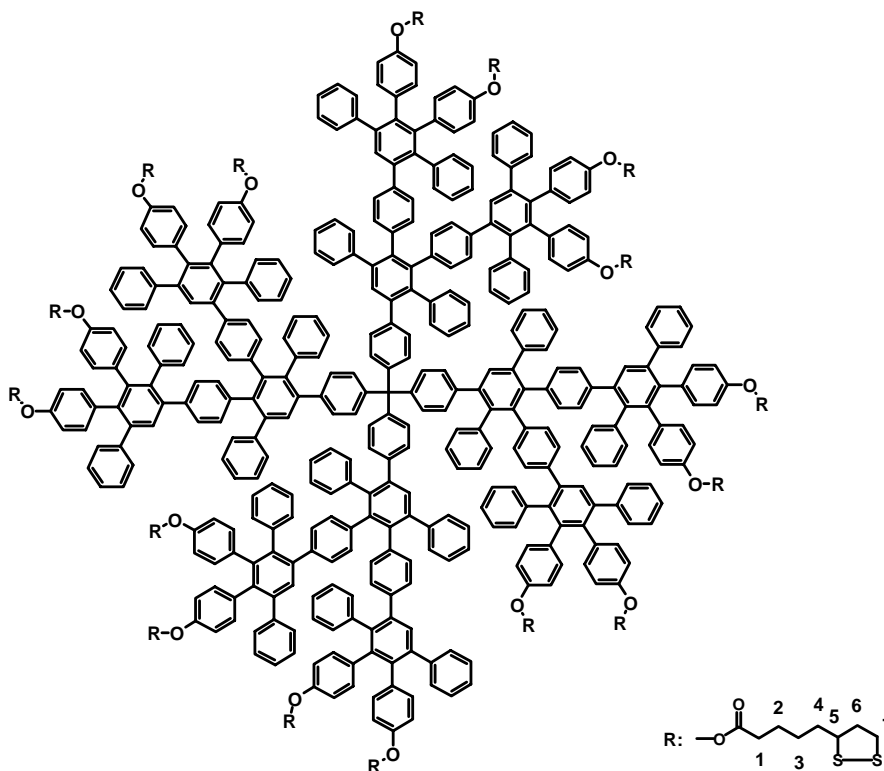
δ_H (ppm) = 7.55 (s, 4H; H_a); 7.20-7.00 (br, 20H; H_{arom}); 7.01-6.5 (br, 68H; H_{arom}); 3.56 (m, 8H; H_5); 3.1(m, 16H; H_7); 2.44 (m, 24H; $H_6 + H_1$); 1.92 (m, 8H; H_6); 1.69 (m, 32H; $H_4 + H_2$); 1.53 (m, 16H; H_3);

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz $CDCl_2$, 303K):

δ_C (ppm) = 171.89,(C=O) 157.2, 157.2, 156.9, 142.3, 141.6, 140.8, 140.3, 139.5, 138.10(C_4), 132.71, 131.97, 130.37, 127.78, 127.25, 126.20, 120.34, 120.00(C_{Phenyl}), 56.56 ($C_{3(C5)}$), 40.61 ($C_{2(C6)}$), 38.91($C_{2(C7)}$), 34.95, 34.38, 29.01, 24.91 ($C_{2(CH_2)}$)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 3475,0 (M^+)

EA($C_{209}H_{196}O_{16}S_{16}$):Ber. C% :72,20, H%: 5,68, S%: 14,76, Gef.: C%:69,9, H%: 5,44, S%: 13,9

5.4.23 Darstellung von $TdG_2(C_8H_{13}O_2S_2)_{16}$ 

AAV4 einhaltend werden 100 mg (0.018 mmol) $TdG_2(OH)_{16}$, 0,6 g (2.8 mmol) Liponsäure und 0.59 g (2.8 mmol) DCC unter Argon bei Raumtemperatur zur Reaktion angesetzt. Nach 72 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Methanol ausgefällt abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird bei Raumtemperatur an der Vakuumlinie getrocknet.

Ausbeute: 0,142 g (90 %) hellgelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 180 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_2$, 303K):

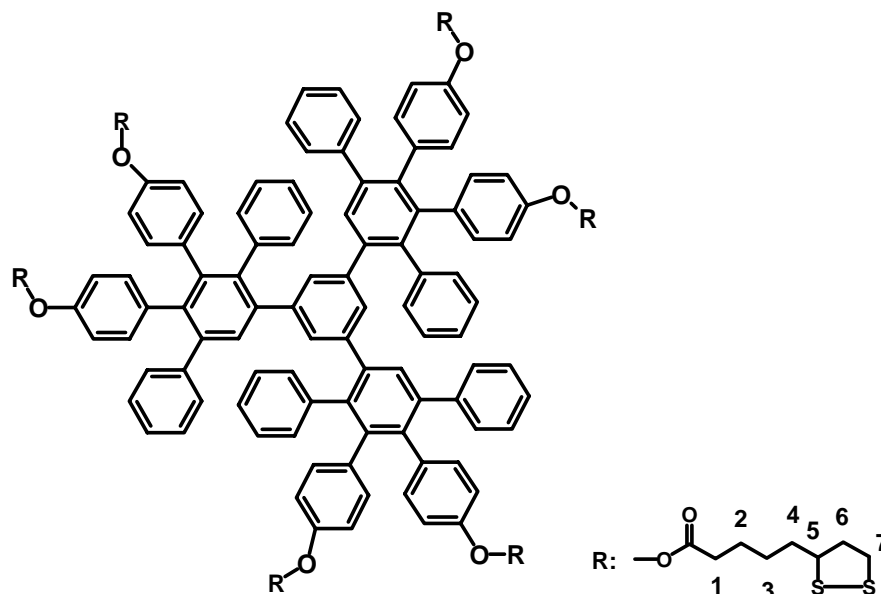
δ_H (ppm) = 7.51 (s, 4H; H_a); 7.43, 7.39 (2s, 8H; H_b); 7.27-6.34 (m, 230H; H_{arom}); 3.57 (m, 16H; H_5); 3.12(m, 32H; H_7); 2.47 (m, 48H; $H_6 + H_1$); 1.91 (m, 16H; H_6); 1.69 (m, 64H; $H_4 + H_2$); 1.53 (m, 32H; H_3);

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_2$, 303K):

δ_C (ppm) = 171.89,(C=O), 157.29, 154.22, 142.60, 141.28, 139.90, 138.43, 138.66, 138.10, 137.78 (C_4), 132.71, 132.65, 132.04, 130.37, 127.88, 127.47, 120.41, 120.13 (C_{Phenyl}), 56.744($C_{3(C5)}$), 40.61($C_{2(C6)}$), 38.90($C_{2(C7)}$), 34.94, 29.0, 24.9 ($C_{2(CH_2)}$)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 8184,3 (M^+) 6110 ($\frac{3}{4} M^+$) 2074,0 ($\frac{1}{4} M^+$)

EA($C_{513}H_{452}O_{32}S_{32}$):Ber. C% :75,55, H%: 5,59, S%: 12,58, Gef.: C%:73,77, H%: 5,39, S%: 12,45

5.4.24 Darstellung von $\text{TriG}_1(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_6$ 

AAV4 einhaltend werden 0.1 g (0.076 mmol) $\text{TriG}_1(\text{OH})_6$, 0,94 g (4.5 mmol) Liponsäure 0,94 g (4,5 mmol) DCC und eine Spatelspitze DMAP unter Argon bei Raumtemperatur zur Reaktion angesetzt. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Methanol ausgefällt abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird bei Raumtemperatur an der Vakuumlinie getrocknet.

Ausbeute: 0,158 g 84 % hellgelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: -Zersetzung 180 °C

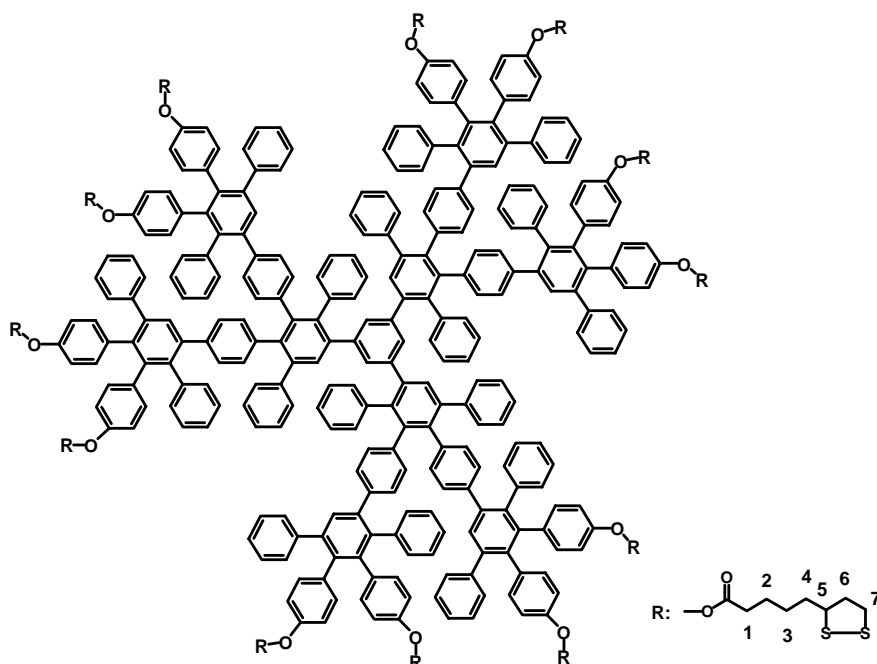
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,21-7,02 (m, 15H; H_{arom}); 6,82-6,53 (m, 45H; H_{arom}); 3.56 (m, 6H; H_5); 3.1(m, 12H; H_7); 2.44 (m, 18H; $\text{H}_6 + \text{H}_1$); 1.92 (m, 6H; H_6); 1.69 (m, 24H; $\text{H}_4 + \text{H}_2$); 1.53 (m, 12H; H_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 172.1(C=O), 149.1, 148.9, 141.76, 141.29, 140.71, 139.52, 138.66, 137.78, (C_4); 132.7, 132.3, 132.2, 130.9, 130.5, 128.0, 127.8, 127.6, 127.3, 112.67, 112.39 (C_{Phenyl}); 56.56 ($\text{C}_3(\text{C}_5)$), 40.61 ($\text{C}_2(\text{C}_6)$), 38.91($\text{C}_2(\text{C}_7)$), 34.95, 34.38, 29.01, 24.91 ($\text{C}_2(\text{CH}_2)$)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 2442,1 (M^+)

5.4.25 Darstellung von $\text{TriG}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2)_{12}$ 

AAV4 einhaltend werden 0.1 g (0.026 mmol) $\text{TriG}_2(\text{OH})_{12}$, 0,66 g (3.2 mmol) Liponsäure, 0,66 g (3,2 mmol) DCC und eine Spatelspitze DMAP unter Argon bei Raumtemperatur zur Reaktion angesetzt. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Methanol ausgefällt, abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird bei Raumtemperatur an der Vakuumlinie getrocknet.

Ausbeute: 0,134 g 81 % hellgelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: - Zersetzung > 180 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

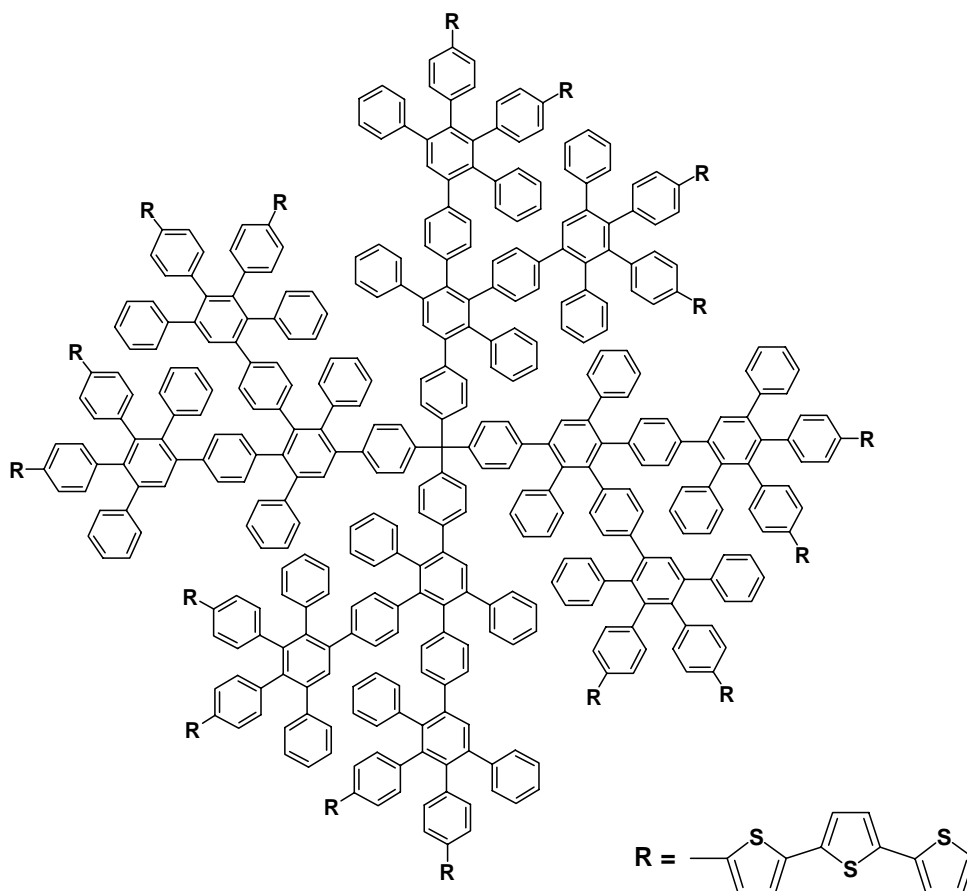
δ_{H} (ppm) = 7.40, 7.38 (2s, 8H; H_a); 7.25-6.32 (m, 174H; H_{arom}); 3.57 (m, 12H; H_5); 3.1(m, 24H; H_7); 2.44 (m, 36H; $\text{H}_6 + \text{H}_1$); 1.92 (m, 12H; H_6); 1.69 (m, 48H; $\text{H}_4 + \text{H}_2$); 1.53 (m, 24H; H_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 171.62 (C=O), 148.90, 148.66, 141.49, 141.03, 140.69, 140.58, 140.51, 139.92, 139.28, 138.39, 137.83, 137.51(C_4), 132.44, 132.38, 131.77, 130.11, 127.62, 127.20, 120.16, 119.86 (C_{Phenyl}), 56.47, 40.34, 38.64, 34.68, 28.74, 24.64,

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [μe^{-1}]: 5943,0 (M^+)

EA($\text{C}_{372}\text{H}_{330}\text{O}_{24}\text{S}_{24}$): Ber. C% :75,04, H%: 5,59, S%: 12,92, Gef.: C%:71,88, H%: 5,43, S%: 12,96

5.4.26 Darstellung von $TdG_2(terthio)_{16}$ 

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.016g (0.007 mmol) $TdG_1(Eth)_6$ und 0.115g (0.131 mmol) *2,5-Diphenyl-3,4-bis-(4-[2,2',5',2'']terthiophen-5-yl-phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (2-16)* in 5 mL *Diphenylether* 72 Stunden auf 190 °C erhitzt. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, abgesaugt und chromatographisch auf Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 0.051g 69% gelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_2$, 303K):

δ_H (ppm) = 7.79-6.4 (br.m, $H_{arom.}$);

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_2$, 303K):

δ_C (ppm) = 144.5, 142.4, 142.3, 141.6, 141.43, 141.24, 140.8, 140.3, 139.5, 139.1, 138.5, 138.2, 137.9, 137.69, 133.66, 133.3, 133.17, 132.9, 132.8, 131.9, 131.3, 130.2, 128.8, 127.8, 127.0, 126.2, 125.8, 125.6, 124.98, 123.45, 122.72, 115.85, 112.7, 112.4

UV/Vis (CHCl₃):

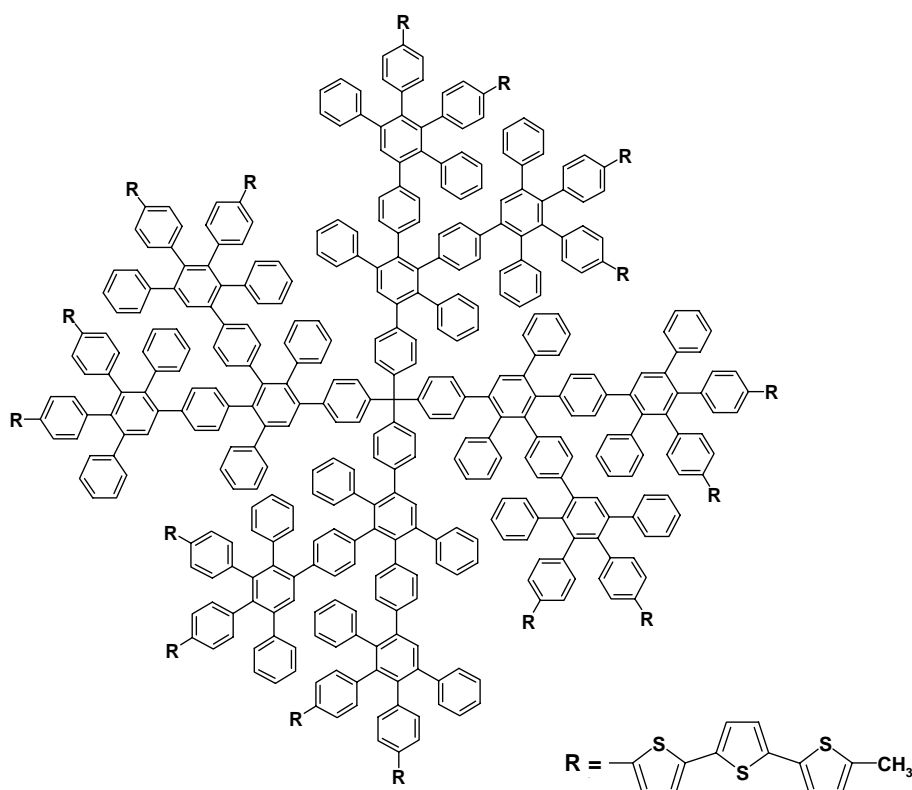
$\lambda_{\max} (\epsilon) = 390 (140684); \text{ nm}$

Fluoreszenz (CHCl₃ Anregung: 390 nm):

$\lambda_{\max} = 462, 489 \text{ nm}$

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 8827. (M⁺), 6626,0 (¾ M⁺), 2204 (¼M⁺).

5.4.27 Darstellung von TdG₂(terthio-CH₃)₁₆



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.014g (0.006 mmol) TdG₁(Eth)₆ und 0.106g (0.116 mmol) 2,5-Diphenyl-3,4-bis-(4-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl-phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (**2-16**) in 5 mL *Diphenylether* 72 Stunden auf 190 °C erhitzt. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, abgesaugt und chromatographisch auf Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 0.047g (71%) gelbes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.79-6.9 (m, 298H; H_{arom}); 6.84 (d, ³J=7,9Hz, 16H; H_{arom}), 6.68 (d, ³J=3.5, Hz, 16H; H_{arom}), 2.46 (s, 48H; H_{CH3});

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, 303K):

δ_C (ppm) = 144.5, 142.3, 141.6, 141.43, 141.24 140.8, 140.3, 139.5, 139.1, 138.5, 138.2, 137.9, 137.69, 133.66, 133.3, 133.17, 132.9; 132.8, 131.9, 131.3, 130.2, 129.54, 128.8, 127.8, 127.0, 126.2, 125.6, 125.01 123.5, 122.65, 115.9, 112.5, 112.2, 15,0

UV/Vis (CHCl₃):

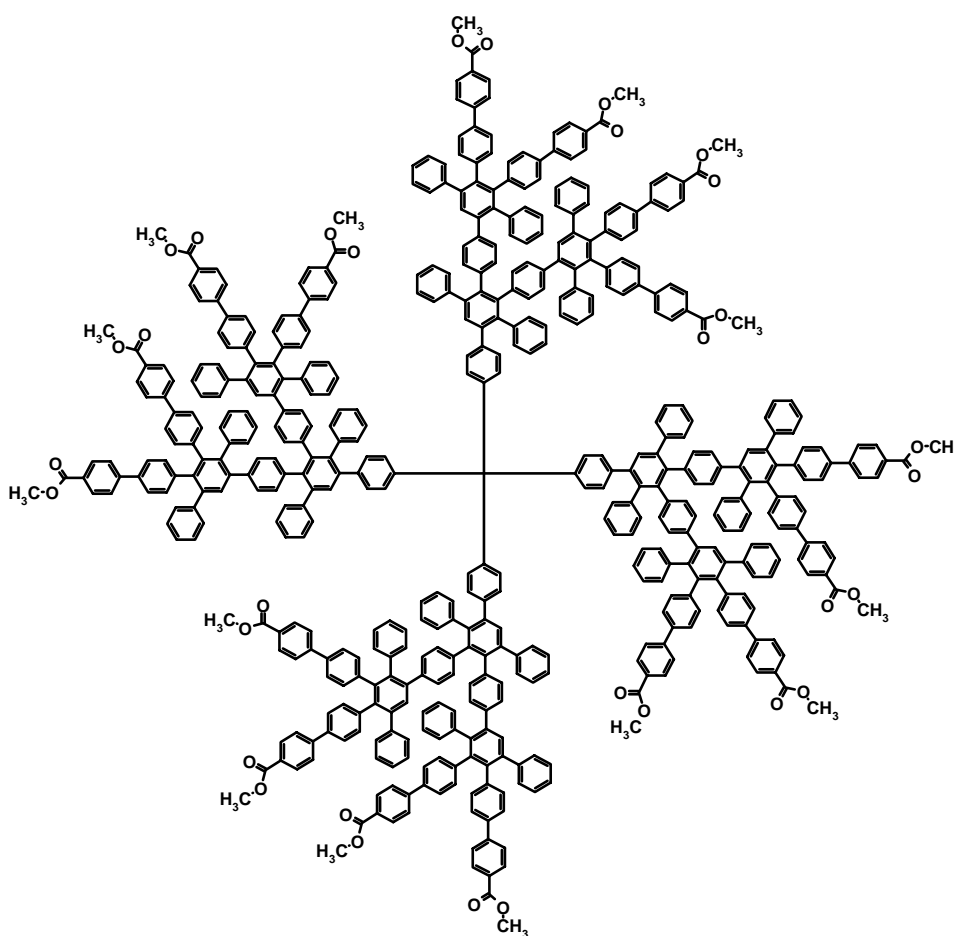
λ_{\max} (ϵ) = 385 (135633); nm

Fluoreszenz (CHCl₃ Anregung: 390 nm):

λ_{\max} = 457, 484; nm

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 9053,0 (M⁺)

5.4.28 Darstellung von TdG₂(COOMe)₁₆



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.25 g (0,12 mmol) TdG₁(Eth)₆ und 0.96 g (1.4 mmol) *3,4-Bismethyl-4-oxo-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ylbenzoat (2-4)* in 10 mL *o*-Xylol 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten

Ausbeute: 078 g 91 % farbloses Pulver

Schmelzpunkt: > 300

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.92 (m, 32H;H_b); 7.57-6.37 (br.m, 278H; H_{arom}); 3,84, 3.83, 38.2 ; (3s, 48H; HOCH₃)

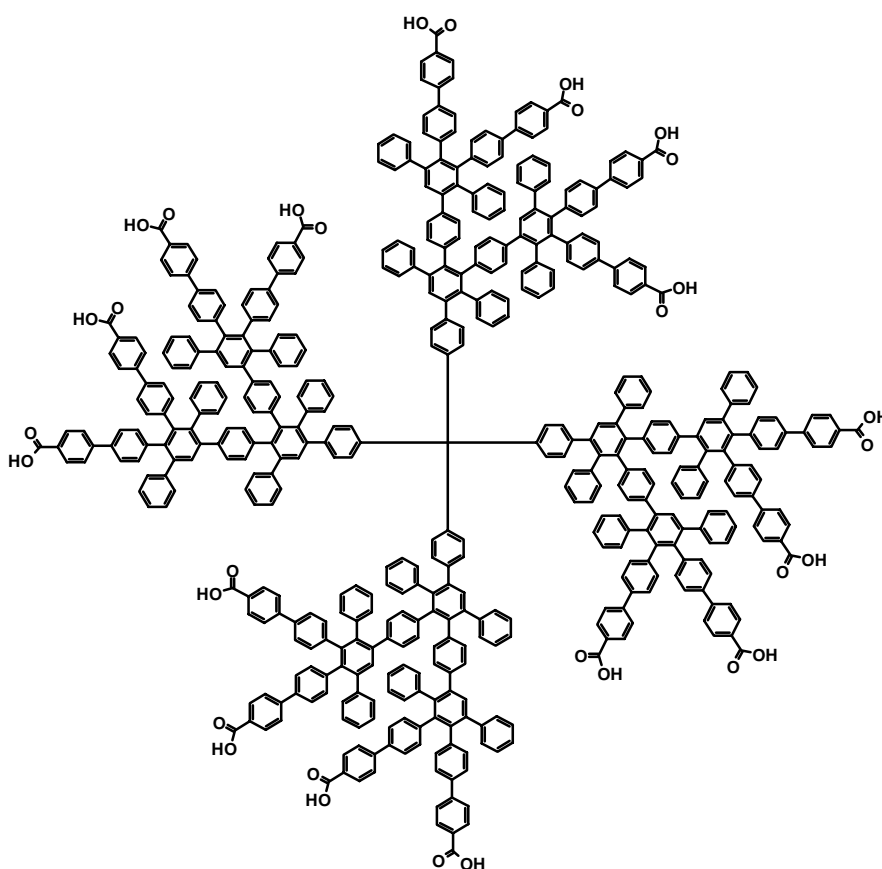
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 166.8 (C=O); 144.3, 143.9, 140.3, 139.9, 139.03, 138.5, 137.5, 136.51, (C₄); 133.2 (C_{Phenyl})

132.46 (C₄), 131.1, 131.65, 129.3, 128.0, 127.9, 127.6, 126.7, 125.4 (C_{Phenyl}), 52.37 (C_{OCH₃});

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 7024 (M⁺) 7063 (M+K⁺)

5.4.29 Darstellung von $\text{TdG}_2(\text{COOH})_{16}$



In einem Schlenkrohr werden 0,15g, (0,02 mmol) $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{16}$ in 30 mL THF und 1 mL Ethanol gelöst. 0,179 g (3,2mmol) KOH werden in 5 mL $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ gelöst und zur THF Lösung dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Argon 48 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Falls während der Reaktion das Ausfallen von Feststoff bemerkt wird muss dieser durch Zugabe von kleinen Mengen (1-2 mL) an $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ wieder in Lösung gebracht werden. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wird das

Gemisch abgekühlt und in 300 mL HCl Lösung (0.1N) eingetroppt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,127g (83%) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.91 (m, 32H;H_b); 7.56-6.37 (br.m, 278H; H_{arom});

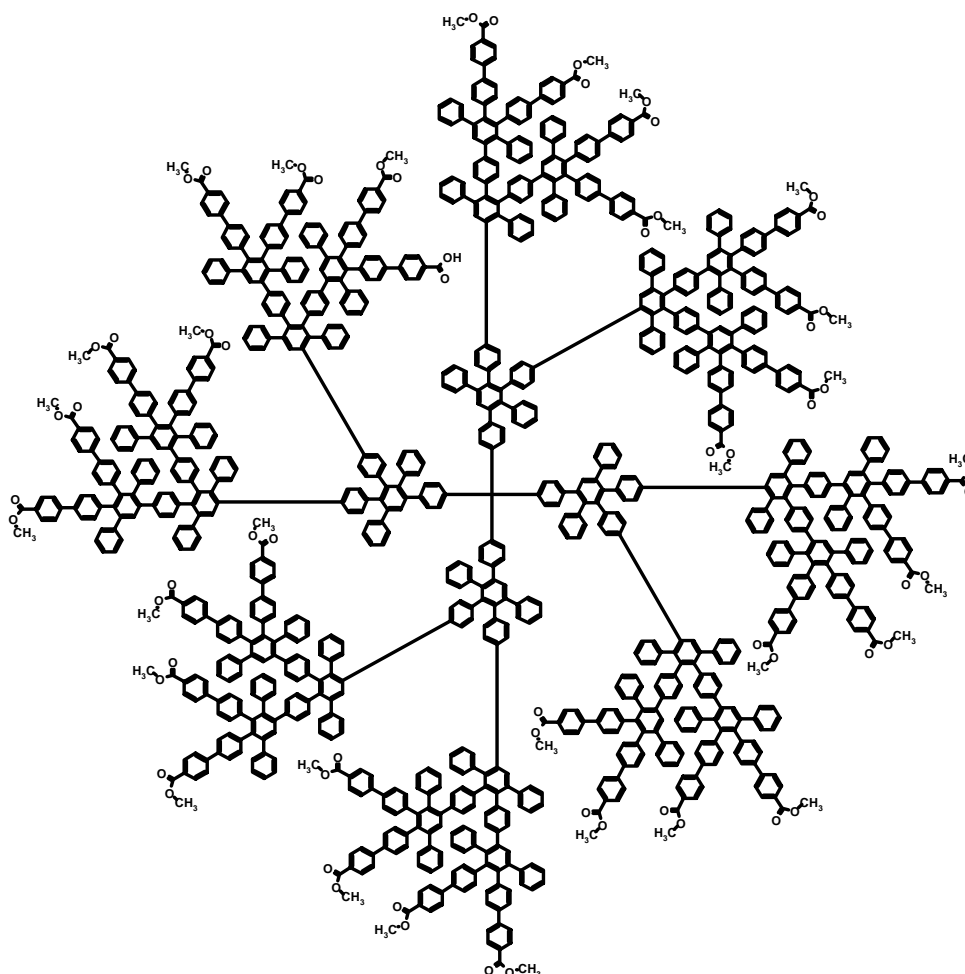
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₂, 303K)

δ_{C} (ppm) = 168.21 (C=O); 144.29, 143.3, 140.29, 139.87, 138.9, 138.58, 137.51, (C₄); 133.23(C_{Phenyl})

132.43 (C₄), 131.12, 131.64, 129.31, 128.01, 127.91, 126.71, (C_{Phenyl}):

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 6841 (M+K⁺)

5.4.30 Darstellung von TdG₃(COOMe)₃₂



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.2g, (0.037 mmol) TdG₂(Eth)₁₆ und 0.742g, (1,13mmol) 3,4-Bismethyl-4-oxo-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ylbenzoat (2-4) in 10 mL o-Xylol 72

Stunden zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute 0.46g, 80% farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: >300°C

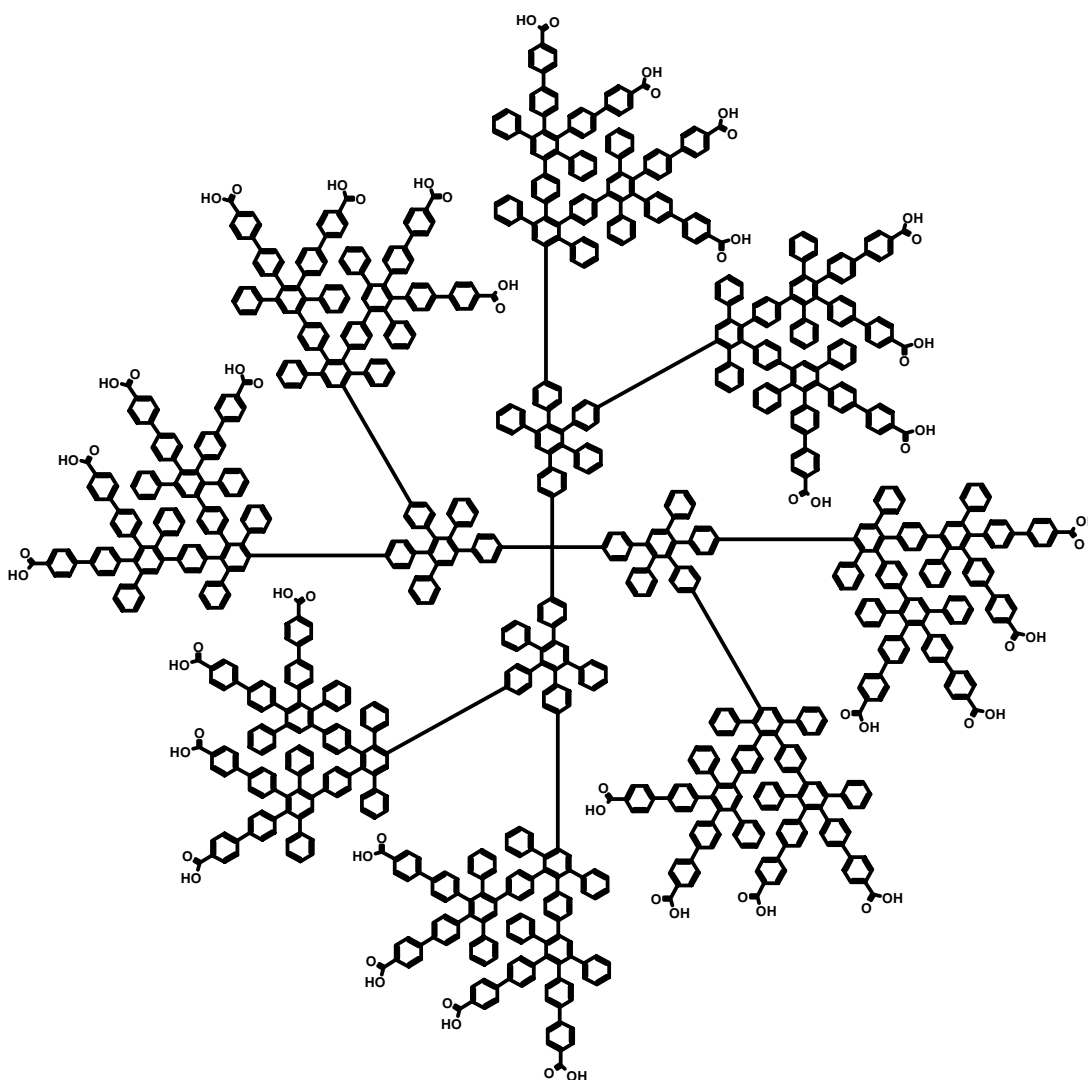
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *C*₂*D*₂*Cl*₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 8.01-7.80(m, 64H; H_{arom}); 7.78-6.20 (br, 612 H; H_{arom}); 3.79-3.76 (m, 96H; HOCH₃);

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *C*₂*D*₂*Cl*₄, 303K):

δ_{C} (ppm) =167.01(C=O); 145.17, 141.66, 141.04, 140.73, 140.46, 140.27, 139.77, 138.5(, 138.37, 136.45, 136.19 (C₄), 132.28, 131.74, 130.02, 128.51, 127.84, 127.03, 126.71(C_{Phenyl}), 125.85 (C₄), 125.54, 120.43, (C_{Phenyl}) , 52.38(COCH₃);

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 15369 (M+Ag⁺)

5.4.31 Darstellung von $TdG_3(COOH)_{32}$ 

In einem Schlenkrohr werden 0,15g, (0,01mmol) $TdG_3(COOMe)_{32}$ in 30 mL THF und 1mL Ethanol gelöst. 0,179 g (3,2mmol) KOH werden in 5 mL $H_2O_{dest.}$ gelöst und zur THF Lösung dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Argon 72 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Falls während der Reaktion das Ausfallen von Feststoff bemerkt wird muss dieser durch Zugabe von kleinen Mengen (1-2 mL) an $H_2O_{dest.}$ wieder in Lösung gebracht werden. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch abgekühlt und in 300 mL HCl Lösung (0.1N) eingetropft. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.013 g, 88%. farbloses Pulver

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}C$

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

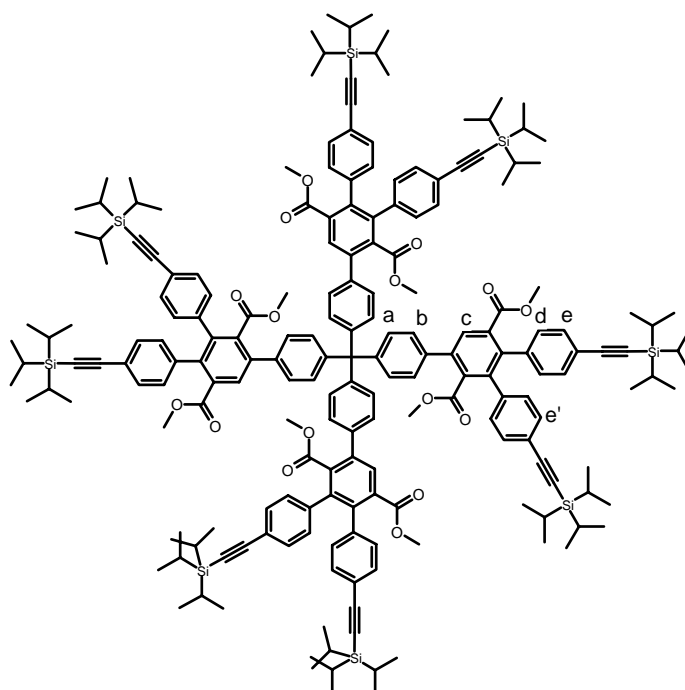
δ_H (ppm) = 10.85 (br, s H_{COOH}), 8.15-7.75(m, 64H; H_{arom}); 7.71-6.36(br. m, 644H; H_{arom});

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 167.2,(C=O) 145.15, 142.6, 141.85, 141.37, 140.97, 140.78, 139.45, 139.2, 137.69, 137.44, 133.01, 132.42(C_4), 131.9, 130.69, 130.22, 128.32, 127.69, 126.91, 126.26, 125.96(C_{Phenyl});

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]=14857 ($\text{M}+\text{K}^+$) (breites Signal)

5.4.32 Darstellung von $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{TiPS})_8$



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.1 g (0,2 mmol) **Td-Kern** und 0.85 g (0.9 mmol) *3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopenta-2,4-dienon (2-26)* in 10 mL *o*-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten

Ausbeute: 0,71g 89% farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm)= 7.88 (s, 4H; H_c); 7.38(br, 16H; H_d); 7.29(d, ^3J = 8,5 Hz; 8H; H_e); 7.26(d, ^3J = 8,5 Hz; 8H; H_e); 6.97(m, 16 H; H_{a+b}); 3.59(s, 12H, HOCH_3); 3.28 (s, 12H, HOCH_3); 1.11(br s, 144 H; $\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$)

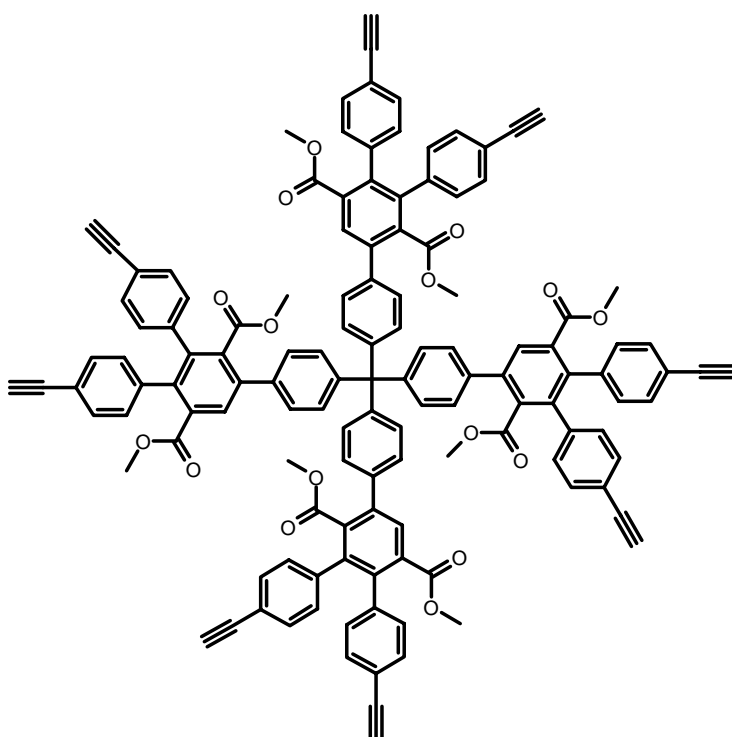
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_C (ppm) = 169.14, 169.10(C=O), 142.43, 142.39, 141.38, 137.51, 134.670 (C₄), 128.99, 128.54, 128.16, 127.87(C_{Phenyl}), 123.01, 122.64, 107.33,, 91.96, 89.70 (C₄) 52.67, 52.41 (C_{OCH₃}), 18.89(C_{CH}), 11.9 (C_{CH₃})

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 3136(M⁺)

EA(C₂₀₁H₂₄₄O₁₆Si₈): Ber. C% :76,87, H%: 7,83 Gef.: C%:76,12, H%: 7,53

5.4.33 Darstellung von TdG₁(COOMe)₈(Ethi)₈



0.6 g (0.01mmol) TdG₁(COOMe)₈(TiPS)₈ werden in einem Schlenkrohr in 20 ml THF gelöst. 1.8 mmol (1.2 eq / TiPS-Gruppe) TBAF werden gesondert in 5 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von TdG₁(COOMe)₈(TiPS)₈ dazugegeben. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur gerührt und in abständen von 5 Minuten mittels DC (Eluens DCM /PE: 1:1) geprüft. Nach 15 Minuten wird mittels Zugabe von Wasser die Reaktion gestoppt und das Gemisch mit DCM extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO₄ wird diese am Rotationsverdampfer bis zum Trocknen eingeeengt. TdG₁(COOMe)₈(Ethi)₈ wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluens: DCM) und als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,3 g 85%

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm) = 7.88 (s, 4H;H_c); 7.38(br, 16H;H_d); 7.29(d, $^3\text{J} = 8,5$ Hz; 8H;H_e); 7.26(d, $^3\text{J} = 8,5$ Hz; 8H;H_e); 6.97(m, 16 H; H_{a+b}); 3.59(s, 12H, H_{OC}H₃); 3.28 (s, 12H, H_{OC}H₃)

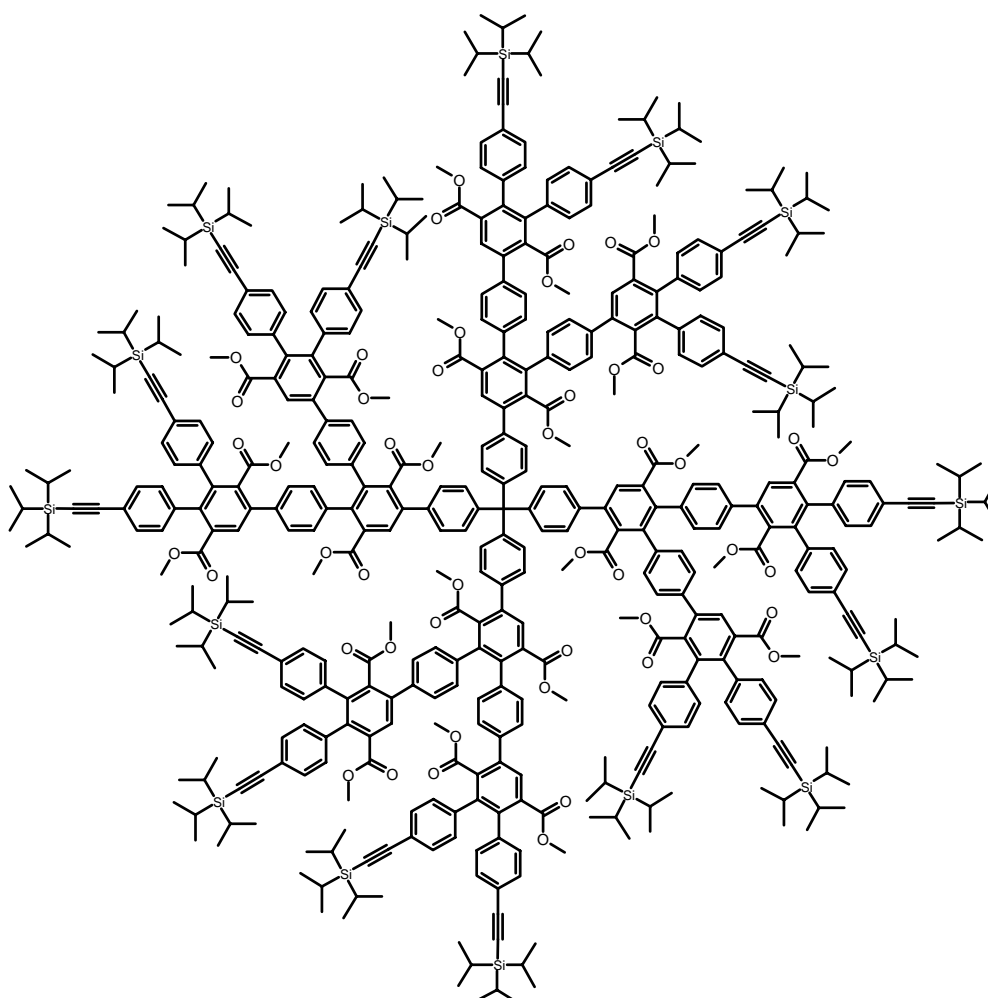
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm) = 169.14, 169.10(C=O), 142.43, 142.39, 141.38, 137.51, 134.670 (C₄), 128.99, 128.54, 128.16, 127.87(C_{Phenyl}), 123.01, 122.64, 107.33,, 91.96, 90.70 (C₄) 51.8, 51.41 (C_{OC}H₃)

FD-Massenspektrum: m/z [u^{-1}]: 1889 (100%; M⁺)

EA(C₁₂₉H₈₄O₁₆): Ber. C% :81,98, H%: 4,48 Gef.: C%:81,21, H%: 4,63

5.4.34 Darstellung von $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{TIPS})_{16}$



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.1 g (0,03 mmol) $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{Eth})_8$ und 0.28 g (0.3 mmol) *3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopenta-2,4-dienon* (**2-**

26) in 10 mL o-Xylol 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten

Ausbeute: 0.21 g 94% farbloses Pulver

Schmelzpunkt: > 300

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₂, 303K):

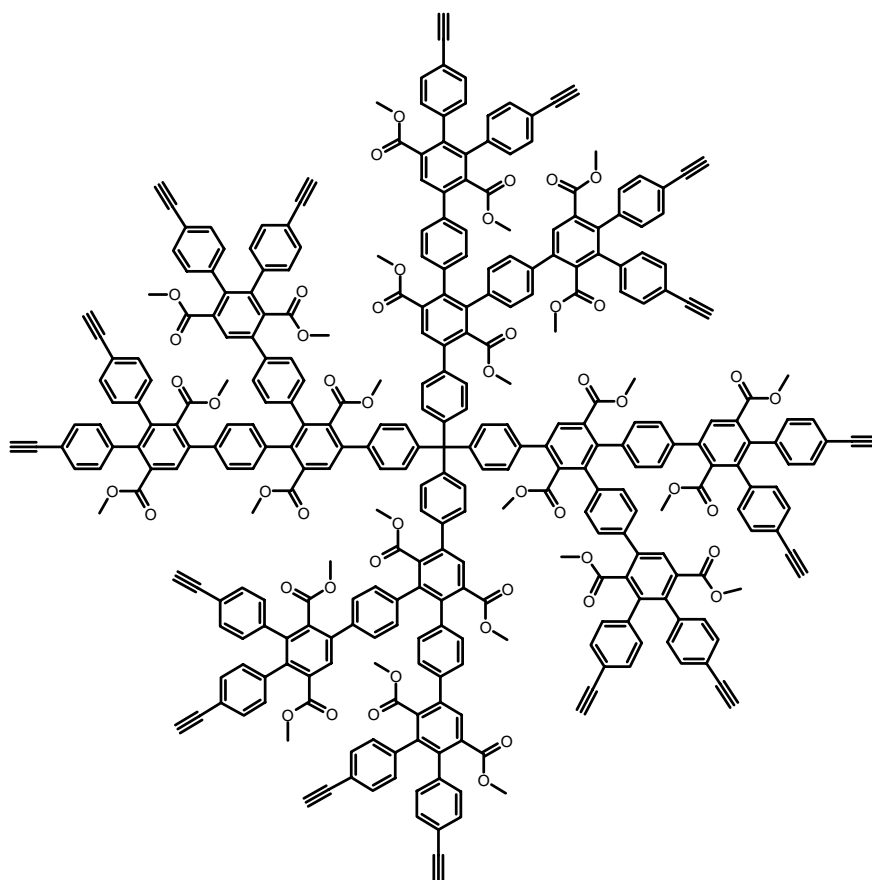
δ_H (ppm)= 7.92 (s, 4H;H); 7.82, 7.81 (2s, 8H); 7.52-6.49(m, 169H;Harom); 3.59 (s, 12H, HOCH₃), 3.55, 3.54 (2s, 24H, HOCH₃) 3.33 (s, 12H, HOCH₃) , 3.24, 3.21 (2s, 24H, HOCH₃) 1.11 1.11(br s, 288H; H_{CH+CH₃})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₂, 303K):

δ_C (ppm)=168.9, 168.83, 168.5, 169.11(C=O), 140.12, 139.99, 139.91, 139.29, 139.26, 139.15, 139.03, 138.49, 138.44, 137.22, 134.01, (C₄), 131.9, 130.69, 130.22, 128.32, 127.69, 126.91, 126.26, 125.96 (C_{Phenyl}) 123.01, 122.64, 107.33, 107.14, 91.96, 91.70 (C₄), 52.67, 52.41 (COCH₃), 18.984(C_{CH}), 11.91 (C_{CH₃})

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 7328 (M⁺) 5496 (¾ M⁺)

5.4.35 Darstellung von TdG₂(COOMe)₂₄(Eth)₁₆



0.2 g (0.02mmol) $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{TiPS})_{16}$ werden in einem Schlenkrohr in 20 ml THF gelöst. 0.52 mmol (1.2 eq / TiPS-Gruppe) TBAF werden gesondert in 5 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{TiPS})_{16}$ dazugegeben. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur gerührt und in abständen von 5 Minuten mittels DC (Eluens DCM /PE: 1:1) geprüft. Nach 15 Minuten wird mittels Zugabe von Wasser die Reaktion gestoppt und das Gemisch mit DCM extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wird diese am Rotationsverdampfer bis zum Trocknen eingengt. $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{Eth})_{16}$ wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluens: DCM) und als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.11 g (84%) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: - >300

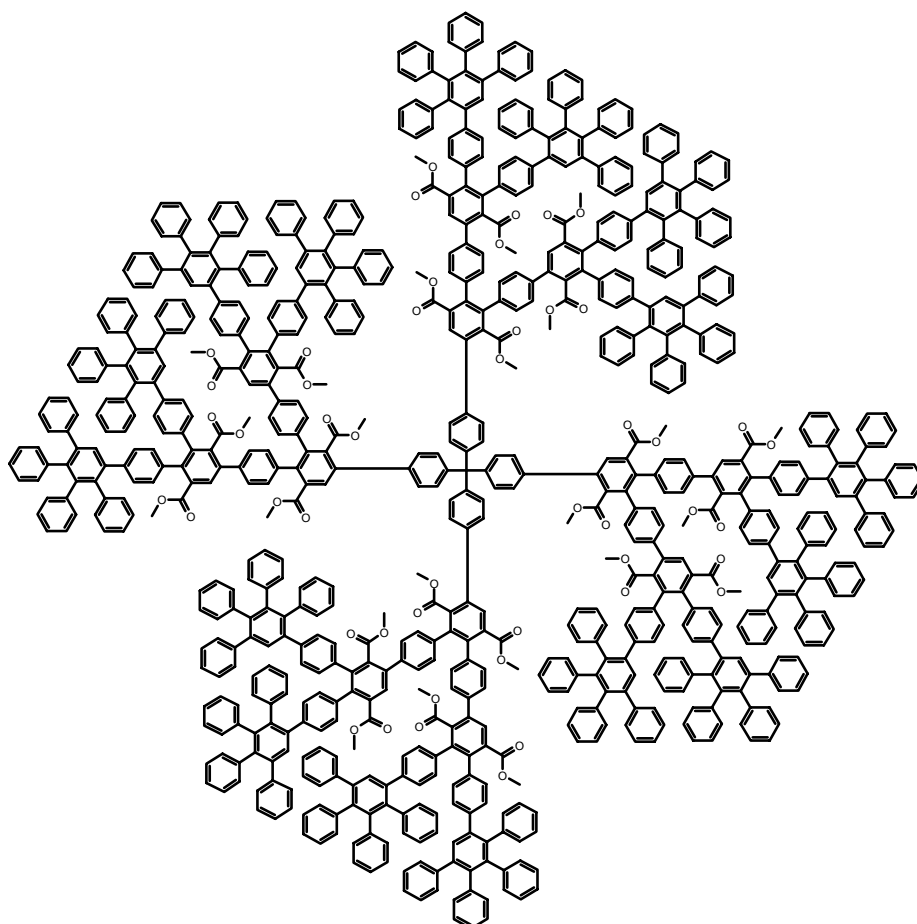
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{H} (ppm)= 7.92 (s, 4H;H); 7.82, 7.81 (2s, 8H); 7.52-6.49(m, 169H;Harom); 3.59 (s, 12H, HOCH_3), 3.55, 3.54 (2s, 24H, HOCH_3) 3.33 (s, 12H, HOCH_3) , 3.24, 3.21 (2s, 24H, HOCH_3)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CDCl_2 , 303K):

δ_{C} (ppm)=168.92, 168.85, 168.52, 16.14(C=O), 140.12, 139.99, 139.91, 139.29, 139.26, 139.15, 139.03, 138.49, 138.44, 137.22, 134.01, (C_4), 132.08, 131.75, 130.50, 129.89, 129.67, 128.11, 127.46, 126.83, 126.19, 125.872, (C_{Phenyl}) 123.01, 122.64, 107.33, 107.14, 91.96, 91.70 (C_4), 52.54, 52.41, 52.32 (COCH_3)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 4835 (M^+)

5.4.36 Darstellung von $TdG_3(COOMe)_{24}(Cp)_{16}$ 

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV6** werden 0.11 g (0,02 mmol) $TdG_2(COOMe)_{24}(Eth)_{16}$ und 0.209 g (0.5 mmol) *Tetraphenylcyclopentadienon* in 10 mL *o*-Xylol 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Ausfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten

Ausbeute: 0.21g (94%) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300

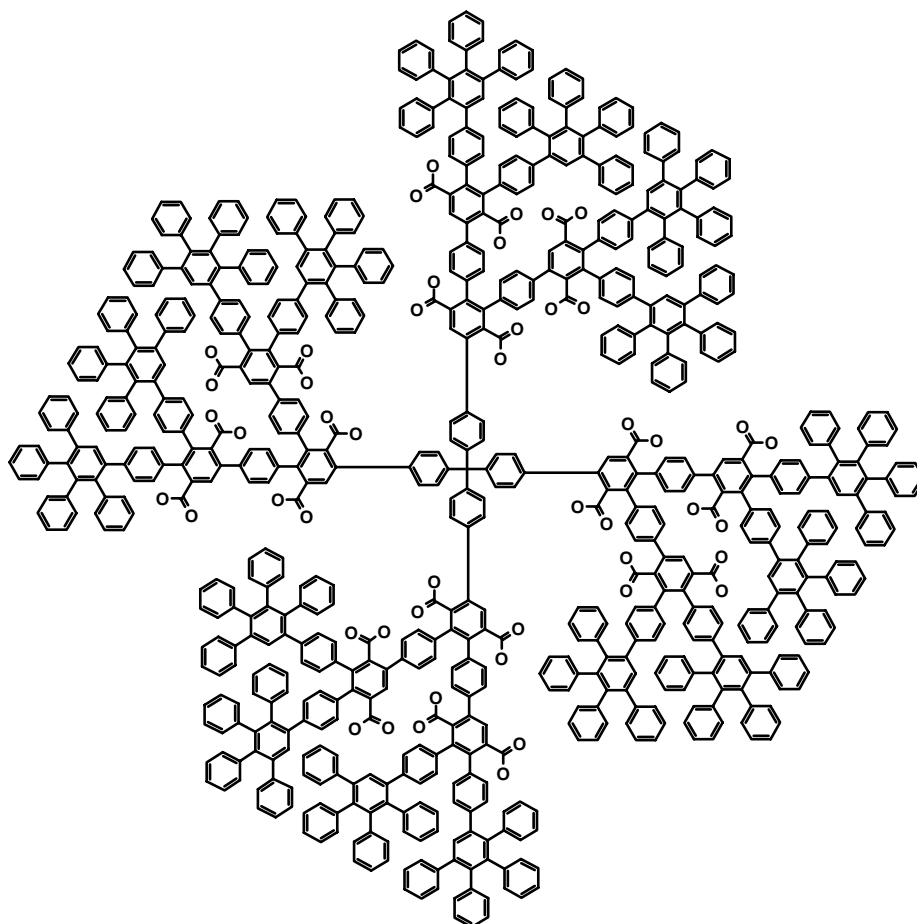
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 373K):

δ_H (ppm)= 7.912(s, 4H;H); 7.68, 7.66(2s, 8H;H); 7.52-6.49(m br, 448H;Harom); 3.57 (s, 12H, H_{OCH_3}); 3.41, 3.40 (2s, 24H, H_{OCH_3}), 3.33 (s, 12H, H_{OCH_3}); 3.14, 3.12 (2s, 24H, H_{OCH_3});

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_2$, 303K):

168.97, 168.88, 169.17, 169.11, 142.46, 142.39, 141.38, 141.1, 140.79, 140.73, 139.79, 137.09, 134.67(C_4), 132.08, 131.75, 130.50, 129.89, 129.67, 128.11, 127.46, 127.38, 127.08, 126.83, 126.19, 125.872, (C_{Phenyl}), 52.69, 52.57, 52.45, 52.34(C_{CH_3}).

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}]: 10543 (M^+)

5.4.37 $TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$ 

In einem Schlenkrohr werden 0,2 g, (0,018 mmol) $TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$ in 25 mL THF und 0.5mL Ethanol gelöst. 0,250g (4,3mmol) KOH werden in 5 mL H_2O_{dest} gelöst und zur THF Lösung dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Argon 72 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Hydrolyse wird mittels 1H -NMR-Spektroskopie anhand nach wiederholter Probenentnahme geprüft. Nach dem gänzlichen verschwinden der Methylester-Signale wird die Reaktion für weitere 12-24 Stunden weitergeführt. Nach Reaktionsende wird das Gemisch auf RT abgekühlt und in 250-300 mL HCl Lösung (0.1N) eingetropf. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.16 g (87 %) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: $\rightarrow 300\text{ }^\circ\text{C}$

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_2$, 373K):

δ_{H} (ppm) = 7.98(s, 4H;H); 7.71, 7.69(2s, 8H;H); 7.47-6.61(m br, 448H;Harom);

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K):

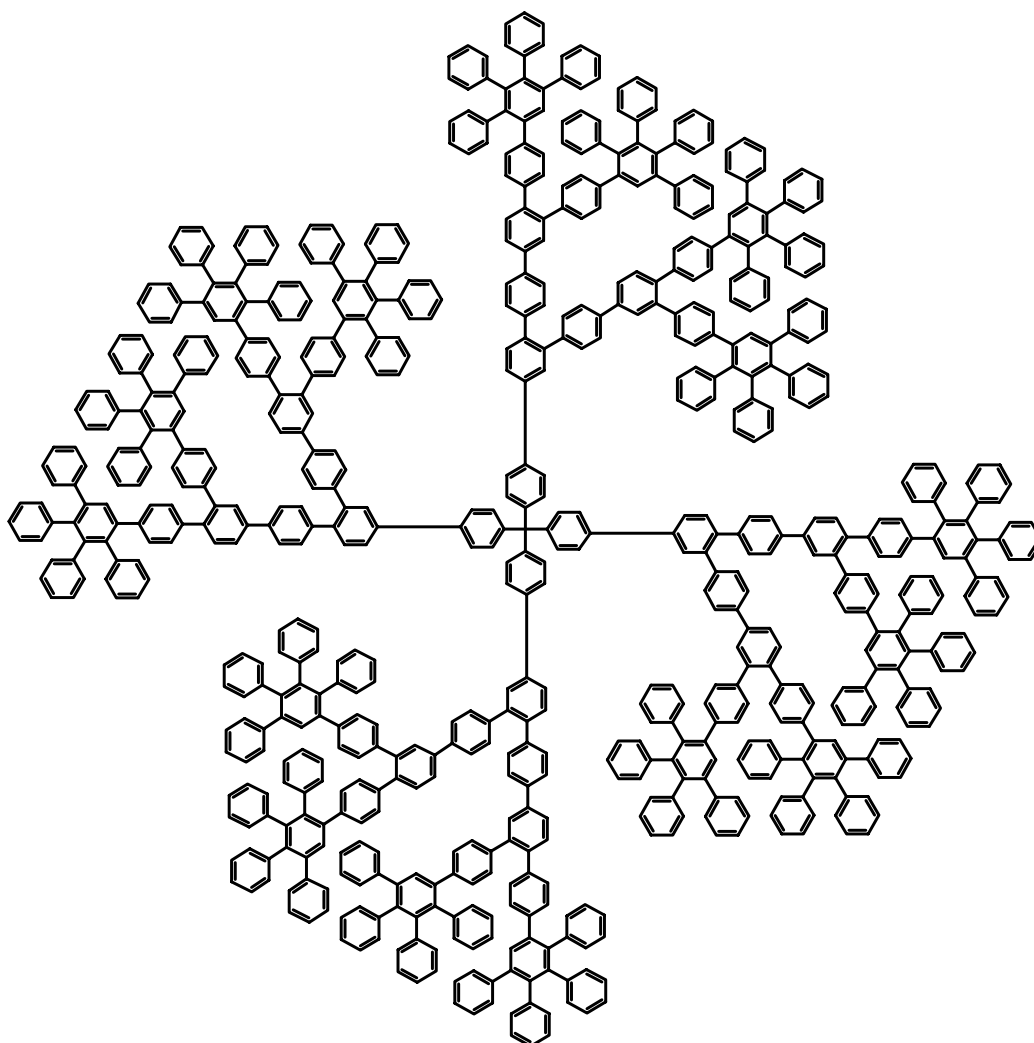
δ_{C} (ppm) = 169.147, 169.077, 169.13, 169.09, 142.4, 142.35, 141.35, 141.07, 140.76, 140.7, 139.76, 137.09, 134.64(C_4), 132.04, 131.72, 130.47, 129.86, 129.64, 128.07, 127.43, 127.35, 127.02, 126.79, 126.16, 125.83, (C_{Phenyl}),

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3461 (m), 3039 (m), 2958 (m), 1703 (s), 1609 (s); 1593 (s), 1507 (s), 1409 (m), 1332 (s), 1281 (s), 1206 (s), 1174 (m), 1115 (w), 1005 (m), 840 (m), 749 (m), 702 (m), 567 cm^{-1} (w)

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [$\text{u}e^{-1}$]: 10201 (M^+) 10242 ($\text{M}+\text{K}^+$)

5.4.38 Katalytische Decarboxylierung von $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}(\text{Cp})_{16}$



In einem Mikrowellen-Reaktionsrohr werden 0,05 g, (0,045 mmol) TdG3(COOH)₂₄(Cp)₁₆ und CuO (in einem Massenverhältnis von 7:1 zum Dendrimer) in 4 mL Chinolin suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Verschluss im Mikrowellenreaktor 5 Stunden lang bei einer Leistung von 200 W auf 250 °C erhitzt. Nach Reaktionsende wird das Gemisch auf RT abgekühlt und in 50 mL HCl Lösung (0.1N) eingetroffen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, in DCM aufgenommen und über MgSO₄ getrocknet. Das Decarboxylierungsprodukt wird anhand anschließender Säulenchromatographie über Kieselgel mit DCM als Laufmittel aufgereinigt und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.16 g (87 %) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: ->300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₂, 373K):

δH (ppm)= 7.47-6.61(m br, 484H;Harom);

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₄, 303K):

δC (ppm)= 142,1, 141,9, 140,6, 140,2, 139,2, 139,1, 137,9, 131,7, 130,2, 129,4, 128,3, 127,8, 127,0, 126,7, 126,3, 125,6, 125,3

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3039 (m), 2958 (m), 1636 (s), 1609 (s), 1383 (s), 1249 (s), 1206 (s), 1174 (m), 1115 (w), 1005 (m), 810 (m), 770 (m) cm⁻¹

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹]: 9255 (M+Ag⁺) breit 6860,9 (¾ M⁺) breit

5.5 Strukturberechnungen und Visualisierung

Die dreidimensionalen Strukturen der in der Arbeit behandelten Dendrimere wurden unter Verwendung des Programmpackete HyperChem 6.0 von *Hypercube Inc.* und *Spartan 6.0 (Wawefront Inc.)* unter dem Einsatz des *MM+*-Kraftfeldes sowie des „*Conjugate-Gradient*“-Algorithmus ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden nicht berücksichtigt.

Üblicher Weise wurden im Vorfeld separat die Kernbausteine und Dendrone erster und zweiter Generation mit der *PM3*- sowie der *AM1*-Methode minimiert. Anschließend wurden die so erhaltenen Teilsegmente zusammengefügt, und das ganze Dendrimer-Molekül mit dem *MM+* Kraftfeld und dem *Fletcher-Reeves*-Algorithmus erneut, bis zum Erreichen eines globalen Minimums optimiert.

Flexible funktionelle Gruppen (z.B. Alkylketten) wurden ähnlich den einzelnen Dendrimersegmenten separat minimiert und letztendlich mit der optimierten Dendrimerstruktur zusammengefügt. Auf eine weitere Optimierung der Gesamtstruktur wurde wegen der hohen Freiheitsgrade der flexiblen Ketten

verzichtet. Eine Ausnahme von dieser Methode bildeten die im Kapitel 3.5 beschriebenen terthiophenylfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere, wo die funktionellen Gruppen in den Optimierungsschritt der Dendrone mit einbezogen wurden.

Die berechneten Absorptionsspektren der terthiophenylfunktionalisierten Cyclopentadienon-Bausteine wurden anhand quantenchemischen Rechnungen mit dem Programmpaket *CaChe (Fujitsu)* auf der ZINDO/S -Ebene an *AM1*- und *PM3*-optimierten Strukturen der jeweiligen Moleküle erhalten.

5.6 Literaturübersicht zu den Synthesen

- [1] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg Universität Mainz (Mainz), **1998**.
- [2] U. M. Wiesler, Johannes -Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [3] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Mullen, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8101.
- [4] T. Weil, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2002**.
- [5] B. Eistert, A. A. Thommen, *Chemische Berichte-Recueil* **1971**, *104*, 3048.

PUBLIKATIONSLISTE:

1. John H., Bauer R, Prashant S., Müllen K., Heinze J., *Angewandte-Chemie International Edition* 2005 -angenommen.
2. Bauer R, Grimsdale A., Müllen K., *Polyphenylen dendrimers as functional nanoscopic building- blocks*. Topics in Current Chemistry, 2004, Springer Verlag - angenommen
3. Simpson CD, Mattersteig G, Martin K, Gherghel L, Bauer R, Rader HJ, Müllen K. *Nanosized molecular propellers by cyclodehydrogenation of polyphenylene dendrimers* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126** (10): 3139-3147
4. Marek, T., K. Süvegh, A. Vértes, A. Ernst, R. Bauer, T. Weil, U. Wiesler, M. Klapper, and K. Müllen, *Positron annihilation study of polyphenylene dendrimers*. Radiation Physics and Chemistry, 2003. **67**(3-4):325-330
5. Hernandez-Lopez, J.L., R.E. Bauer, W.S. Chang, G. Glasser, D. Grebel- Koehler, M. Klapper, M. Kreiter, J. Leclaire, J.P. Majoral, S. Mittler, K. Müllen, K. Vasilev, T. Weil, J. Wu, T. Zhu, and W. Knoll, *Functional polymers as nanoscopic building blocks*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2003. **23**(1-2):267-274
6. Bauer, R.E., V. Enkelmann, U.M. Wiesler, A.J. Berresheim, and K.Müllen, *Single-crystal structures of polyphenylene dendrimers*. Chemistry-a European Journal, 2002. **8**(17):3858-3864
7. Grimsdale, A.C., R. Bauer, T. Weil, N. Tchegotareva, J.S. Wu, M. Watson and K. Müllen, *The chemical desymmetrisation of two- and three-dimensional polyphenylenes as a key step to functional nanoparticles*. Synthesis-Stuttgart, 2002(9):1229-1238
8. Krasteva, N., I. Besnard, B. Guse, R.E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, and T. Vossmeier, *Self-assembled gold nanoparticle/dendrimer composite films for vapor sensing applications*. Nano Letters, 2002. **2**(5):551-555
9. Loi, S., H.J. Butt, C. Hampel, R. Bauer, U.M. Wiesler, and K. Müllen, *Two-dimensional structure of self-assembled alkyl-substituted polyphenylene dendrimers on graphite*. Langmuir, 2002. **18**(6):2398-2405
10. Vossmeier, T., B. Guse, I. Besnard, R.E. Bauer, K. Müllen, and A. Yasuda, *Gold nanoparticle/polyphenylene dendrimer composite films: Preparation and vapor-sensing properties*. Advanced Materials, 2002. **14**(3):238-+
11. Weil, T., U.M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F.C. De Schryver, and K. Müllen, *Polyphenylene dendrimers with different fluorescent chromophores asymmetrically distributed at the periphery*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(33):8101-8108
12. Fenesan, I., R. Popescu, A. Scozzafava, V. Crucin, E. Mateiciuc, R. Bauer, M.A. Ilies, and C.T. Supuran, *Carbonic anhydrase inhibitors; Phosphorylsulfonamides - A new class of*

high affinity inhibitors of isozymes I and II. Journal of Enzyme Inhibition, 2000. 15(3):297-310

Patente:

1. EP1278061 (CA2393739; US2003109056, JP2003139775); *Chemical Sensors from Nanoparticle/Dendrimer Composite Materials* ; 2003-01-22 ; Yasuda Akio (DE); Müllen Klaus (DE); Bauer Roland E (DE); Vossmeier Tobias (DE) ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); SONY INTERNAT EUROP GmbH (DE)

Lebenslauf

Name: Roland Erich Bauer
Geburtsdatum: 23. April 1973
Geburtsort: Cluj-Napoca/Rumänien
Staatsangehörigkeit: rumänisch
Familienstand: verheiratet



Schulbildung

1980 bis 1992 Besuch der deutschen Abteilung des „George Cosbuc“-Gymnasiums, Cluj-Napoca/Rumänien, Abitur (Note: sehr gut)

Studium/Promotion

9/92 bis 5/98 Chemiestudium an der Babes-Bolyai Universität, Cluj-Napoca/Rumänien, Fachbereich für Chemie und Chemieingenieurwesen

07/98 bis 01/00 Raluca – Ripan Forschungsinstitut Cluj-Napoca. Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Labor für Phosphororganik unter der Leitung von Prof. Andrei Hantz.

seit 01/00 Promotion am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz im Arbeitskreis Prof. K. Müllen über „Funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere als nanoskopische Bausteine in der Sensorik“