

**Identifikation und Beeinflussbarkeit
supramolekularer Wechselwirkungen auf
Quarzmikrowaagen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
Im Promotionsfach Chemie

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Malte Jonas Brutschy
geb. in Berlin

Mainz, Oktober 2013

Dekan:

Erster Gutachter:

Zweiter Gutachter:

Fachnahes Mitglied

der Prüfungskommission:

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2013

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	SENSORSYSTEME.....	1
1.1.1	<i>Chemische Sensoren</i>	2
1.1.2	<i>Quarzmikrowaagen</i>	4
1.1.3	<i>Planare Bragg-Gitter-Sensoren</i>	12
1.1.4	<i>Hauptkomponentenanalyse</i>	15
1.2	ADSORPTION AN OBERFLÄCHEN.....	16
1.2.1	<i>Modifizierung von Oberflächen</i>	20
1.3	SUPRAMOLEKULARE CHEMIE	26
2	AUFGABENSTELLUNG	28
3	KUMULATIVER TEIL I	
	KLÄRUNG UND BEEINFLUSSUNG VON SUPRAMOLEKULAREN WECHSELWIRKUNGEN	29
3.1	BEEINFLUSSUNG VON QUERSELEKTIVITÄTEN DURCH OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON QUARZMIKROWAAGEN	29
3.2	AUFKLÄRUNG UND BEEINFLUSSUNG MOLEKULARER WECHSELWIRKUNGEN BEI DER ADSORPTION VON ANALYTMOLEKÜLEN IN AFFINITÄTSMATERIALIEN	38
3.2.1	<i>Steuerung der Größenselektion von organischen Käfigen bei der Adsorption von Aromaten</i>	38
3.2.2	<i>Einflüsse der Innenfunktionalisierung von organischen Käfigen auf die Detektion von γ-Butyrolacton</i>	44
3.2.3	<i>Untersuchung neuer Rezeptorarchitekturen auf Basis von (-)-Isosteviol</i>	49
4	KUMULATIVER TEIL II	
	ÜBERTRAGUNG AUF EIN NEUES SENSORSYSTEM	56
5	UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE TEIL I	
	SCREENING AUF NEUE AFFINITÄTSMATERIALIEN	61
5.1	DENDRITISCHE SYSTEME.....	62
5.1.1	<i>Untersuchungen zum „Generationseffekt“ von Polyphenylen-Dendrimere</i>	63
5.1.2	<i>Einfluss der Außenfunktionalisierung von Polyphenylen-dendrimeren</i>	68

5.1.3	<i>Weitere dendritisches Systeme</i>	72
5.2	MOLEKULARE KAPSELN.....	74
5.3	MAKROZYKLEN	78
5.4	NIEDERMOLEKULARE SYSTEME	82
5.4.1	<i>Tribenzotriquinacene</i>	82
5.4.2	<i>Centropolyindane</i>	85
5.4.3	<i>Corannulene</i>	88
5.4.4	<i>Triptycene</i>	93
5.4.5	<i>Tetraphenylene</i>	95
6	UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE TEIL II	
	STUDIEN ZUR SYNTHESE VON TETRAPHENYLEN-DERIVATEN	98
6.1	TETRAPHENYLEN ALLGEMEIN.....	98
6.2	VORANGEGANGENE ARBEITEN	101
6.3	RETROSYNTHETISCHE ÜBERLEGUNGEN.....	103
6.4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	105
6.4.1	<i>Synthese des elektronenreichen Tetraphenylens</i>	105
6.4.2	<i>Synthese des Octaphenyltetraphenylens</i>	113
6.5	EXPERIMENTELLER TEIL DER SYNTHESSEN.....	116
6.5.1	<i>Allgemeine Methoden</i>	116
6.5.2	<i>(E)-1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-but-2-en (142)</i>	119
6.5.3	<i>(E)-β-Brom-3,4-dimethoxystyrol (143)</i>	120
6.5.4	<i>(E,E)-1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)buta-1,3-dien (144)</i>	121
6.5.5	<i>1-Ethynyl-3,4-dimethoxybenzol (153)</i>	122
6.5.6	<i>1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)buta-1,3-dien (154)</i>	123
6.5.7	<i>2,2'-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3,3',4,4',5,5',6,6'-octaphenylbiphenyl (155)</i>	124
6.5.8	<i>2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10,11,12,13,14,15,16-octaphenyltetraphenylene (2)</i>	125
6.5.9	<i>5,8-Bis(trifluormethylsulfonyl)-dibenzo[a,c]cycloocten (156)</i>	126
6.5.10	<i>1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyltetraphenylene (1)</i>	127

7	ZUSAMMENFASSUNG	129
8	AUSBLICK.....	134
9	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	139
10	LITERATUR.....	142
11	ANHANG	148

1 Einleitung

1.1 Sensorsysteme

Um die Umwelt zu beeinflussen, muss der aktuelle Istzustand erfasst, dessen Informationen ausgewertet und Maßnahmen ergriffen werden. Sensoren sind Elemente, mit denen die Erfassung der Messgrößen der Umwelt möglich ist.^[1] Ein Sensor dient zur quantitativen und qualitativen Messung von chemischen, physikalischen, biologischen und medizinischen Größen. Das dabei zugrunde liegende Wirkprinzip ist jeweils identisch (Abbildung 1).

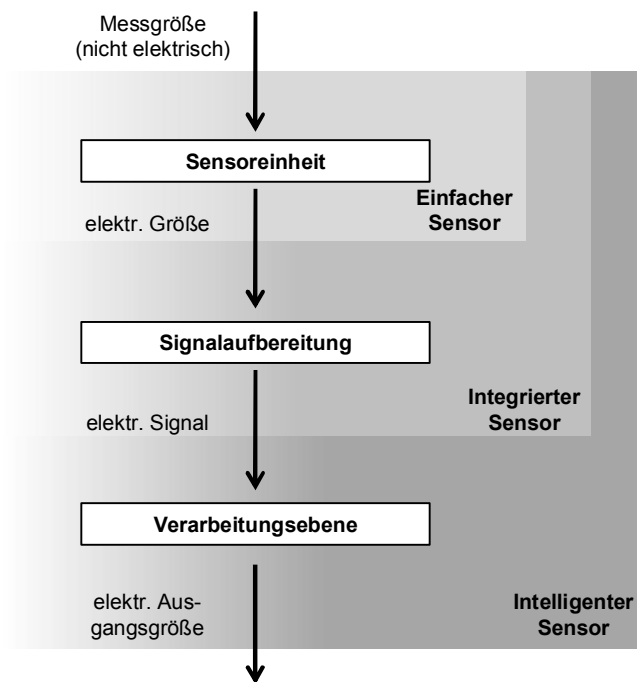


Abbildung 1: Wirkprinzip von Sensoren.

Ein Sensor besteht immer aus einer Sensoreinheit und einer Auswerte-Elektronik, die wiederum aus den Untereinheiten der Signalaufbereitung und der Verarbeitungsebene besteht. In der Sensoreinheit wird eine nicht elektrische Messgröße durch naturwissenschaftliche Gesetze in eine elektrische Größe gewandelt. Diese wird in der Signalaufbereitung in ein elektrisches Signal umgesetzt und anschließend auf der

Verarbeitungsebene in eine Ausgangsgröße gewandelt. Die Signalaufbereitung ist beispielsweise ein elektronisches Bauteil, das eine Schwingung auslesen kann. Die resultierende Information kann dann wiederum von einem Computer, der Verarbeitungsebene, abgerufen werden. Die Daten, welche die Frequenz dann auf einem Monitor anzeigen, sind wiederum die elektrischen Ausgangsgrößen. Die fortschreitende Miniaturisierung erlaubt es heutzutage die einzelnen Bereiche in einem Sensor zusammenzufassen. Ein Sensor, welcher das Messelement, die Signalaufbereitung und die Verarbeitungsebene beinhaltet, ist ein intelligenter Sensor (engl. smart sensor).^[1] Prominentestes Beispiel ist heutzutage fraglos das „Smartphone“. Hier sind aktuell bis zu 7 Sensoreinheiten verbaut.^[2]

Sensoren werden in zwei Klassen eingeteilt: Physikalische und chemische Sensoren. Physikalische Sensoren sind auf ca. 100 physikalische Messgrößen begrenzt, während chemische Sensoren auf keine Anzahl an Messgrößen limitiert sind.^[3]

1.1.1 Chemische Sensoren

A chemical sensor is a device that transforms chemical information, ranging from the concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal. The chemical information, mentioned above, may originate from a chemical reaction of the analyte or from a physical property of the system investigated.^a

Ein chemischer Sensor liefert ein konzentrationsabhängiges Signal, das sowohl ein positives als auch ein negatives Vorzeichen besitzen kann. Dies ist auch der Grund, warum nicht reversible Systeme wie Prüfröhrchen oder Teststreifen von dieser Definition ausgeschlossen sind. Großgeräte wie Massenspektrometer, Ionenmobilitätsspektrometer und ähnliche sind ebenfalls von dieser Definition ausgeschlossen.^[4] Der allgemeine Aufbau eines chemischen Sensors ist in Abbildung 2 illustriert.

^a Definition eines chemischen Sensors nach IUPAC^[4]

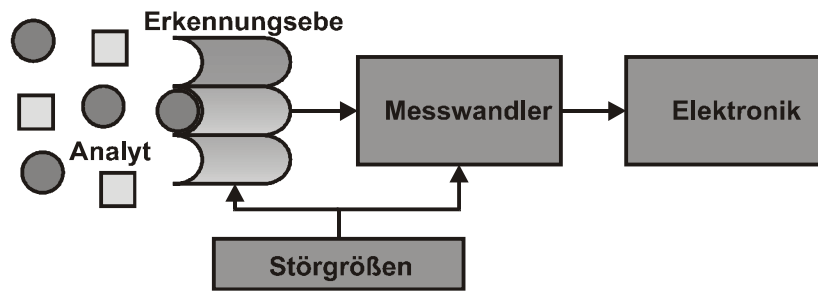


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines chemischen Sensors.

Bei einem chemischen Sensor besteht die Sensoreinheit aus einer Erkennungsebene und einem Messwandler. Die Erkennungsebene ist in der Lage, eine chemische Information zu detektieren und der Messwandler kann diese dann in eine physikalische Größe übersetzen. Störgrößen können dabei sowohl auf die Erkennungsebene als auch auf den Messwandler wirken. Die Signalaufbereitung und Verarbeitungsebene sind in Abbildung 2 unter „Elektronik“ zusammengefasst.

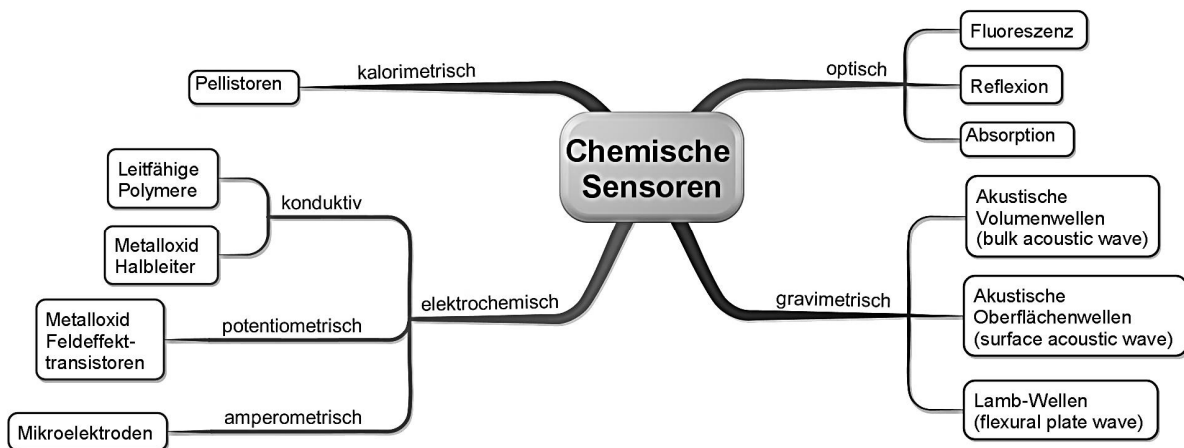


Abbildung 3: Arten unterschiedlicher chemischer Sensoren.^[5]

Es gibt eine Vielzahl an chemischen Sensoren, die in Abbildung 3 schematisch illustriert sind. Chemische Sensoren werden in vier Klassen aufgeteilt. Es wird nach der physikalischen Größe unterschieden, in welche die Messwandler die chemische Information übersetzen. Ein Sonderfall der chemischen Sensoren sind Mikrokantilever, die sowohl optisch, gravimetrisch als auch elektrochemisch ausgelesen werden können und daher in Abbildung 3 nicht aufgeführt sind.^[6] Im Folgenden werden zwei chemische Sensoren im Detail besprochen die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Dabei stammt einer aus der Klasse der gravimetrisch analysierenden Sensoren auf Basis von akustischen

Volumenwellen (die Quarzmikrowaage) und einer aus der Klasse der optisch reflexionsbasierenden Sensoren (der Planare Bragg-Gitter-Sensor; PBG-Sensor).

1.1.2 Quarzmikrowaagen

Quarzmikrowaagen sind seit etwa fünf Dekaden zur Bestimmung kleinster Massen in der Literatur bekannt. Synonym werden auch die Begriffe „quartz crystal microbalance“ (QCM bzw. QMB), „bulk acoustic wave“ (BAW) Resonator und „thickness shear mode“ Resonator (TSM-Resonator) verwendet. Mit einer Empfindlichkeit im unteren Nano- bis Piko-grammbereich (abhängig von der Resonanzfrequenz der Mikrowaage) sind Quarzmikrowaagen um ein vielfaches empfindlicher als elektromechanische Waagen.

Herzstück einer jeden Quarzmikrowaage ist eine Quarzscheibe die piezoelektrisch in Schwingung versetzt wird (Abschnitt 1.1.2.1). Wird eine Masse auf der schwingenden Fläche abgeschieden, erhöht sich die Trägheit des Systems und die Frequenz der Schwingung wird geringer.

Den theoretischen Zusammenhang zwischen der Massenbeladung und der Frequenzänderung wurde 1959 von *G. Sauerbrey* beschrieben.^[7] Er betrachtete dabei den Grundton eines akustischen Dickenscherschwingers (Abschnitt 1.1.2.2). Der Grundton stellt eine stehende Transversalwelle dar, deren Wellenlänge λ genau zweimal die Dicke D des Quarzes ist.

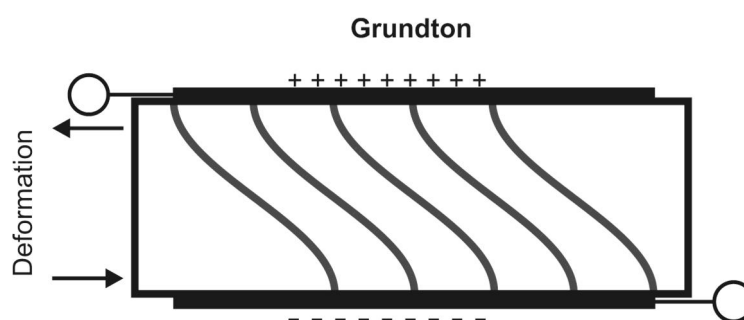


Abbildung 4: Grundton eines Dickenscherschwingers.^[8]

Die Dicke des Quarzes ist gleichzusetzen mit der halben Wellenlänge der Transversalwelle.

[1]
$$D = \frac{\lambda}{2}$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Welle setzt sich aus der Wellenlänge λ und der Resonanzfrequenz f_0 zusammen.

$$[2] \quad v = f_0 \cdot \lambda$$

Durch Einsetzen von [2] in [1] und lösen der Gleichung ergibt sich die Resonanzfrequenz nach:

$$[3] \quad f_0 = \frac{v}{2D} = \frac{N}{D}$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v ist eine Materialkonstante die bei QCMs abhängig von der Schnittart des Quarzes ist. Üblicherweise findet sich jedoch in der Literatur die Frequenzkonstante N , welche der Hälfte der Ausbreitungsgeschwindigkeit entspricht.

Geht man davon aus, dass kleine Änderungen der schwingenden Masse nicht die viskoelastischen Eigenschaften beeinflussen, entspricht eine Massenänderung einer Änderung der Dicke des Quarzes ΔD . Somit ergibt sich aus Gleichung [3]:

$$[4] \quad \frac{\Delta f_0}{\Delta D} = -\frac{N}{D^2} \Rightarrow \frac{\Delta f_0}{f_0} = -\frac{\Delta D}{D}$$

Die adsorbierte Masse Δm ergibt sich aus der Dichte ρ , der Fläche A und der Änderung der Quarzdicke ΔD .

$$[5] \quad \Delta m = \rho \cdot A \cdot \Delta D$$

Durch Substitution von D in Gleichung [3] mit Gleichung [4] und ΔD mit Gleichung [5] ergibt sich die *Sauerbrey*-Gleichung [6].

$$[6] \quad \Delta f_0 = -\frac{f_0^2}{N \cdot \rho \cdot A} \cdot \Delta m$$

Es ergibt sich ein direkter negativ proportionaler Zusammenhang zwischen der Änderung der Grundfrequenz und der adsorbierten Masse. In wenigen Fällen kann adsorbierte Masse die viskoelastischen Eigenschaften der Oberfläche so massiv beeinflussen, dass die Schwingung gedämpft wird und somit Abweichungen von der *Sauerbrey*-Gleichung auftreten.^[9] Dies kann beispielsweise bei Frequenzänderungen durch Massenbeladung von mehr als 2% der Grundfrequenz oder bei nicht fest gebunden Schichten an der Oberfläche auftreten.

1.1.2.1 Der piezoelektrische Effekt

Der piezoelektrische Effekt kann beobachtet werden, wenn bestimmte Kristalle mechanisch durch Druck, Zug oder Torsion belastet werden. Durch die resultierende Deformation entsteht an zwei Seiten des Kristalls eine elektrische Ladung. Diese Erscheinung wurde erstmals 1880 von den Gebrütern *Curie* nachgewiesen.^[10]

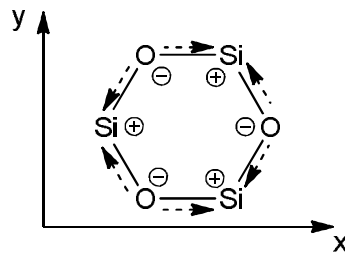


Abbildung 5: Vereinfachte Untereinheit des Quarz-Kristallgitters.

In einem Kristall existiert eine Vielzahl an Dipolmomenten (Abbildung 5, gestrichelte Pfeile). Die Summe aller Dipolmomente in einem Kristallgitter mittelt sich im Normalfall raus. Ausnahme sind hier ferromagnetische Materialien, die einen permanenten, ausgerichteten Dipol aufweisen.

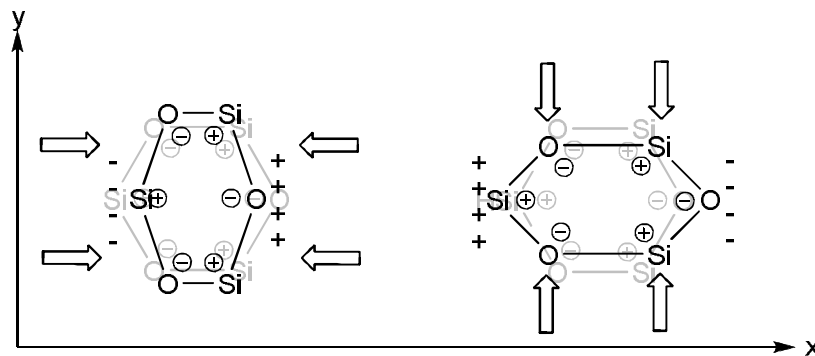


Abbildung 6: Illustration der Arten des piezoelektrischen Effekts am Beispiel von Quarz (schematisiert, links: longitudinal rechts: transversal).

Durch eine mechanische Deformation werden die Dipole gegeneinander verschoben und die Dipolvektoren heben sich nicht mehr gegenseitig auf (Abbildung 6). Es resultieren zwei geladene Oberflächen. Dieser Effekt tritt nur bei Kristallen mit Inversionszentrum im Kristallgitter auf. Die Umkehr dieses Effekts, also die Deformation eines Materials durch das Anlegen einer Spannung, ist als reziproker piezoelektrischer Effekt oder als piezomechanischer Effekt bekannt.^[8]

Wird anstelle einer konstanten Spannung ein oszillierendes elektrisches Feld angelegt, wird das Material in Schwingung versetzt.

Es gibt vier Klassen von piezoelektrischen Materialien:

- 1) Piezoelektrische, kristalline Verbindungen:^[11]
 - α -Quarz (SiO_2)
 - Galliumphosphat (GaPO_4)
 - Lithiumniobat (LiNbO_3)
 - Lithiumtantalat (LiTaO_3)
 - Turmalin (komplexes Aluminiumborsilikat)
- 2) Piezoelektrische Keramiken:^[12]
 - Bariumtitanat (BaTiO_3)
 - Blei-Zirkon-Titanate (unterschiedliche Zusammensetzung)
- 3) Bio-Polymere:^[13]
 - Amylose (Stärke)
 - Collagen (Sehnen)
 - Kreatin (Horn)
- 4) Alle ferroelektrische Materialien^b

1.1.2.2 α -Quarz

Trotz der vielen Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der piezoelektrischen Materialien (Kapitel 1.1.2.1) ist bis heute α -Quarz das meist verbreitete Material in der Konstruktion von Oszillatoren mit hoher Frequenzstabilität. Grund hierfür ist die hohe Schwingungsgüte von Quarz sowie die geringe Abhängigkeit der Eigenresonanz von Temperatur und anderen Umwelteinflüssen. Darüber hinaus weist Quarz eine hohe mechanische und dynamische Stabilität auf. In der Vergangenheit wurden wiederholt Versuche unternommen, Quarz durch andere Werkstoffe, zum Beispiel piezoelektrische Keramiken, zu ersetzen. Bisher wurde jedoch kein kommerziell herstellbares Material gefunden, das ähnliche oder bessere Eigenschaften als Quarz aufweist. Die Güte des Quarzes ist entscheidend für die Schwingungseigenschaften und der Frequenzstabilität der

^b Alle ferroelektrischen Materialien sind piezoelektrisch, aber nicht alle piezoelektrischen Materialien sind ferroelektrisch.

Oszillatoren. Dies ist der Grund, warum heute fast ausschließlich synthetische Quarze verwendet werden. Die Güte eines synthetischen Quarzes wird durch die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Synthese bestimmt. Je schneller ein synthetischer Quarz wächst, desto mehr Fremdionen werden in das Kristallgitter eingebaut. Diese Defektstellen wirken sich negativ auf die Güte aus. Am Markt sind unterschiedliche Rohquarze mit einer „Sollgüte“ gekennzeichnet. Diese wird zuvor durch Infrarotabsorption festgestellt.^[8]

Es existieren, abhängig von der Schnittrichtung des Quarz-Wafers aus dem Rohkristall (Abbildung 7), vier unterschiedliche Schwingungsformen, die bei Quarz angeregt werden können (Abbildung 8).^[14]

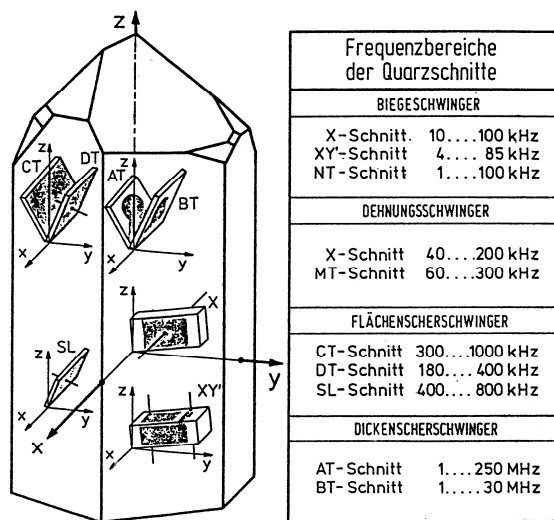


Abbildung 7: Übersicht über die wichtigsten Quarzschnitte.^[8]

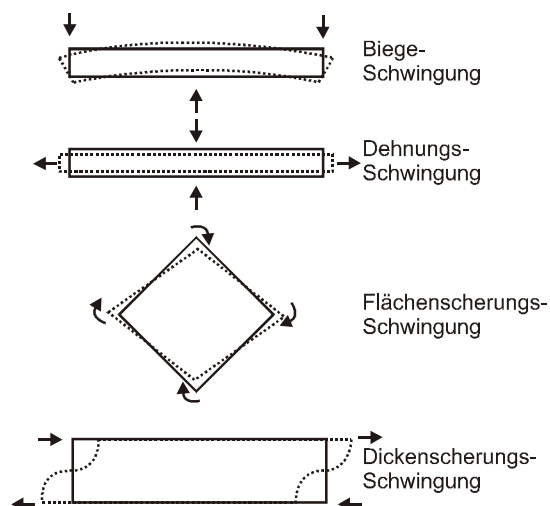


Abbildung 8: Arten der Schwingung, die angeregt werden können.^[8]

Die verschiedenen Ausrichtungen im Quarz werden durch ein kartesisches Koordinatensystem festgelegt:

- x-Achse: Entlang ihrer Richtung bilden sich die elektrischen Ladungen bei Deformation. Sie wird daher auch elektrische Achse genannt.
- y-Achse: Beim Anlegen einer elektrischen Ladung erfolgt entlang dieser Achse die Deformation. Sie wird daher mechanische Achse genannt.
- z-Achse: Entlang der z-Achse, auch optische Achse, wird eine Doppelbrechung beobachtet.

Abhängig von der Schnittebene wird der Bereich der Resonanzfrequenz und die Temperaturabhängigkeit festgelegt, durch die Dicke des Wafers wird die endgültige Resonanzfrequenz bei einer definierten Temperatur festgelegt (vgl. Gleichung [3]).

Der Schnitt mit der höchsten Temperaturkonstanz der Schwingung ist der sogenannte AT-Schnitt. Dies ist der Schnitt, der für Dickenscherschwinger verwendet wird. Die hohe Temperaturunabhängigkeit ist der Hauptgrund dafür, dass Quarzmikrowaagen derart erfolgreich sind.

1.1.2.3 Hochfrequenzschwingquarze

Die Frequenz der Resonanzschwingung wird durch die Dicke des Resonators festgelegt (Gleichung [3]). Die minimal erreichbare Dicke wird durch die mechanische Fragilität des Materials festgelegt und liegt im Falle von Quarz bei ca. 55 μm .^[15] Dies entspricht einer Resonanzfrequenz des Grundtons von 30 MHz. Um die Frequenz weiter zu erhöhen, und somit eine geringere Nachweisgrenze zu erreichen, existieren zwei Wege:

Zum einen kann ein Oberton der Grundschwingung angeregt werden. Zum anderen kann die sogenannte Mesa-Technik angewandt werden, um einen noch dünneren Resonator zu produzieren und somit die mechanische Fragilität des Materials weiter herab zu setzen.

Obertöne sind ganzzahlige Vielfache der Grundschwingung. Die angeregte akustische Transversalwelle durchläuft hierbei nicht wie bei der Grundschwingung eine Periode, sondern mehrere.

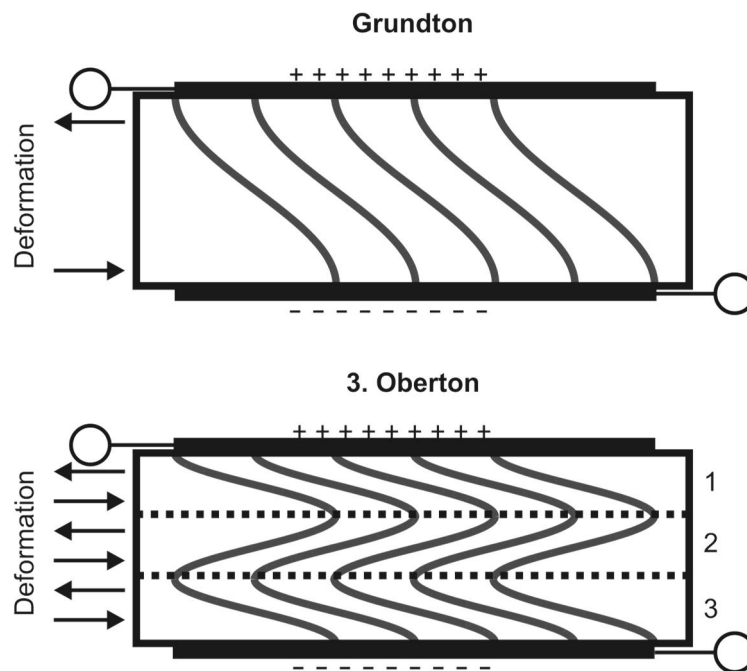


Abbildung 9: Vergleich der Transversalwellen der Grundschwingung und des 3. Obertons.

Abbildung 9 zeigt den Grundton der Transversalwelle (oben) und den 3. Oberton (unten). Hat der Grundton eine Resonanzfrequenz von beispielsweise 30 MHz, so besitzt der 3. Oberton eine Frequenz von 90 MHz. Angeregt werden können nur ungerade Obertöne, da bei geraden Obertönen die Elektroden gleichpolig sein müssten.

Nachteil von Oberton-Resonatoren ist die deutlich aufwendigere Oszillator-Schaltung, die zur Anregung des Obertons benötigt wird. Auch dass die Obertöne nicht harmonisch zum Grundton liegen ist nachteilig, da hier Abweichungen von der theoretischen Frequenz von bis zu 50 kHz auftreten können.^[8]

Eine weitere und deutlich jüngere Methode zur Erzeugung hochfrequent schwingender QCMs ist die sogenannte „inverse Mesa-Technik“. So können Quarzmikrowaagen produziert werden, die im Grundton mit bis zu 900 MHz schwingen, die sogenannten HFF-QCMs (HFF von engl. high fundamental frequency).^[14] Der Begriff „Mesa“ (von spanisch: mesa = Tisch) leitet sich von der Bezeichnung von Tafelbergen ab und wird in der Halbleitertechnik für Erhebungen mit ebener Oberfläche und steiler Flanke verwendet.

Unter der inversen Mesa-Technik in der QCM-Fabrikation versteht man das Dünnätzen einer Region von dickeren Quarz-Wafern. So können extrem dünne Quarzmembrane mit einem dickeren Rand zur Stabilisierung produziert werden (Abbildung 10).

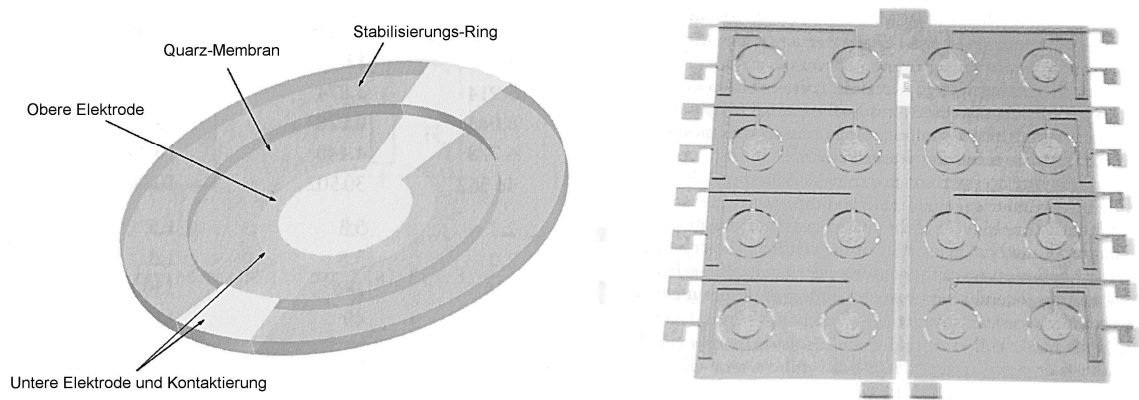


Abbildung 10: Aufbau HFF-QCM (links), HFF-Array (links).^[14]

Die Elektroden werden so aufgebracht, dass nur ein Teil der Fläche in der Mitte der Membran schwingt. So werden dämpfende Einflüsse des Stabilisierungsrings ausgeschlossen. Der maximale Durchmesser der schwingenden Fläche $d_{\text{Elektrode}}$ und der minimale Durchmesser des Membran-Bereichs $d_{\text{Quarzmembran}}$ werden berechnet nach:

$$[7] \quad d_{\text{Elektrode}} \leq \underbrace{0.7 \cdot (60 \cdot D_{\text{Quarzmembran}})}_{\geq d_{\text{Quarzmembran}}}$$

Sind die Bedingungen aus Gleichung [7] erfüllt, so ist der Einsatz eines Stabilisierungsrings möglich.^[8]

Neben der klassischen Quarzmikrowaage können über diese Technik auch direkt mehrere QCMs in einen größeren Wafer geätzt und somit eine fertige Sensoranordnung produziert werden. In diesem Fall ist jedoch ein aufwändiges Design nötig, um einen mechanischen „cross talk“^c zu verhindern. ^[14]

Größter Nachteil der oben beschriebenen HFF-Technologie sind anharmonische Schwingungsmoden (spurious modes), die mit angeregt werden können je höher die Grundfrequenz der harmonischen Schwingung ist. Dies tritt auf, wenn die Frequenztrennung der harmonischen und anharmonischen Moden nicht groß genug ist. Durch die Mitanzregung kommt es zu starken Frequenzsprüngen. Der Frequenzabstand zwischen harmonischen und anharmonischen Moden $f_{\text{harm.-anharm.}}$ ist antiproportional mit der Elektrodenradius-zu-Quarzdicke-Verhältnis κ verknüpft:

^c „cross talk“ bezeichnet in diesem Fall eine (ungewollte) mechanische Informationsübertragung zwischen zwei piezomechanisch schwingenden Flächen.

$$[8] \quad f_{\text{harm.-anharm.}} \sim \frac{1}{\kappa}$$

Daher müssen zur Reduktion der anharmonischen Anregungen bei sehr hohen Frequenzen die Elektroden verkleinert werden.^[14]

1.1.3 Planare Bragg-Gitter-Sensoren

Als *Bragg-Gitter* werden gitterförmige Strukturen bezeichnet, an denen elektromagnetische Wellen Beugungs- und Interferenzphänomene aufzeigen. An den einzelnen Netzebenen eines Kristalls lassen sich Röntgenstrahlen beugen und zeigen unter einem bestimmten Winkel eine konstruktive Interferenz. Die Interferenzbedingung ist dabei, dass die Wegstrecke 2δ ein Vielfaches m der Wellenlänge λ sein muss.

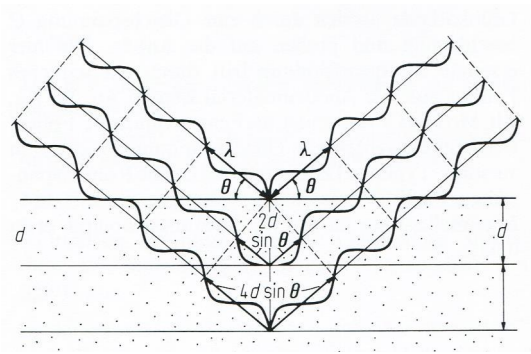


Abbildung 11: Beugung an Netzebenen mit konstruktiver Interferenz.^[16]

Die Wegstrecke, die von der Welle zurückgelegt werden muss, setzt sich zusammen aus dem Einfallswinkel Θ und dem Netzebenenabstand d . Es ergibt sich die Bragg-Gleichung [9].

$$[9] \quad \begin{aligned} 2d \cdot \sin \theta &= m \cdot \lambda_B \\ m &\in \mathbb{N} \end{aligned}$$

Eine Netzebene ist somit eine Ebene mit verändertem Brechungsindex im Kristall. Es ist also möglich, bei bekanntem Einfallswinkel und bekannter *Bragg*-Wellenlänge λ_B den Netzebenenabstand zu bestimmen. Da der Netzebenenabstand in Kristallen in der Regel im Ångström-Bereich liegt, können lediglich Röntgenstrahlen (Wellenlänge-Bereich: 0.1-100 Å) gebeugt werden.

Dieses Prinzip wird sich technisch zu Nutze gemacht, indem in Glasfasern künstliche Netzebenen mit abweichendem Brechungsindex in das Material geschrieben werden.

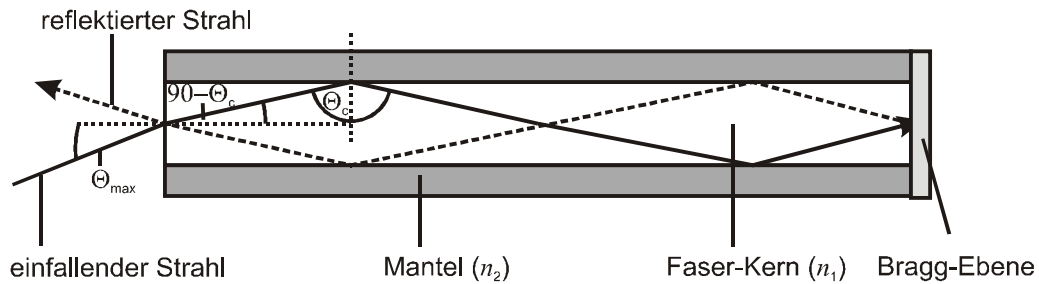


Abbildung 12: Strahlleitung in einer optischen Faser

In Abbildung 12 ist die Strahlleitung einer optischen Faser dargestellt. Wird ein breitbandiges Licht mit einem maximalen Winkel Θ_{\max} in eine Faser eingestrahlt, erfolgt an der Phasengrenze zur optisch dünneren Ummantelung (Cladding) eine Totalreflexion. Wird der maximale Einstrahlwinkel überschritten, erfolgt eine Brechung in die Ummantelung und keine Reflexion in den Faserkern.

In einer Faser wird der Term des Einfallswinkels $\sin \Theta_c$ aus Gleichung [9] durch den effektiven Brechungsindex n_{eff} ersetzt. Der effektive Brechungsindex setzt sich aus dem Brechungsindex des Faser-Materials und der Umhüllung zusammen (Gleichung [10]).

$$[10] \quad \Theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

$$\Rightarrow \sin \Theta_c = \frac{n_2}{n_1} = n_{\text{eff}}$$

Treffen die Strahlen auf die Grenzfläche zwischen Faser und Cladding, werden sie unter Totalreflektion in das Faser-Medium zurückgestrahlt (Abbildung 12).^[17]

Trifft der Strahl auf eine künstliche *Bragg*-Ebene, so wird ein Teil der Strahlen mit der Wellenlänge λ_B reflektiert, die die modifizierte Version der *Bragg*-Gleichung erfüllt.

$$[11] \quad \lambda_B = 2d \cdot n_{\text{eff}}$$

Der Netzabstand der Ebenen kann hierbei frei gewählt werden.^[18]

Durch Temperaturänderung oder durch mechanische Dehnung des Materials erhöht sich der Netzebenenabstand. Die Wellenlänge des reflektierten Lichts ändert sich mit der Änderung des Netzebenenabstandes. Temperatur- und Dehnungs-Sensoren auf diesem Prinzip werden *Faser-Bragg-Gitter-Sensoren* (FBG-Sensoren) genannt.^[18]

Eine etwas jüngere Technologie sind die planaren *Bragg*-Gitter-Sensoren (PBG-Sensoren, Abbildung 13).

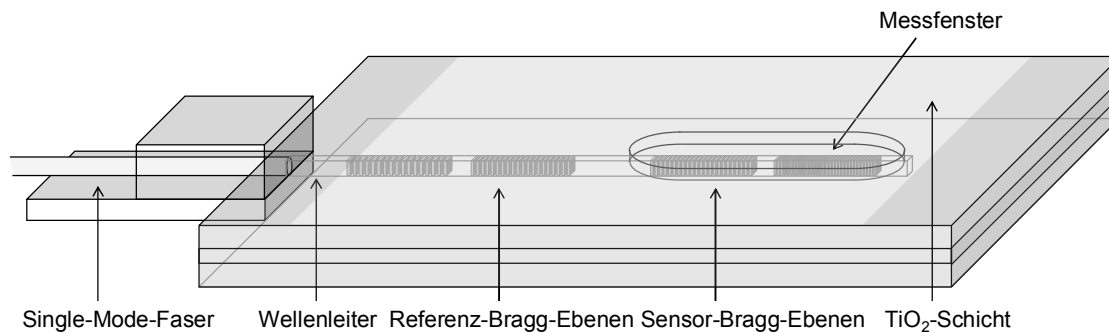


Abbildung 13: Aufbau eines PBG-Sensors.^[19]

In diesem Fall wird in einen durch Germanium-Dotierung photosensibilisierten Quarz mit UV-Licht ein Strahlleiter und entsprechende Bragg-Ebenen geschrieben.^[20] In dem vorderen Bereich des Chips werden Referenz-Ebenen geschrieben, die einen Teil der Strahlen reflektieren um somit einen Referenzwert für Temperatur-Einflüsse zu liefern. Im hinteren Teil des Chips werden ebenfalls Bragg-Ebenen erzeugt und das Cladding entfernt. Da auch hier das umgebende Medium optisch dünner ist, erfolgt nach wie vor eine Totalreflektion.

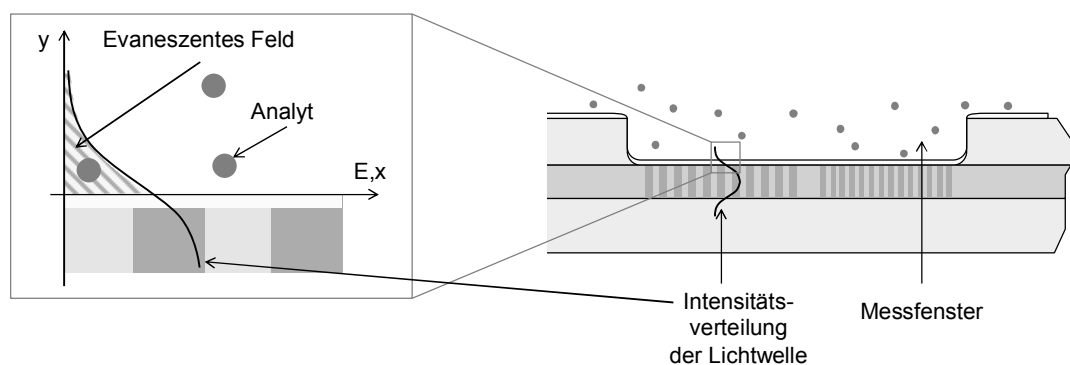


Abbildung 14: Evaneszentes Feld in einem PBG-Sensor.^[19]

Trifft eine Welle in einem realen System auf ein Medium, und wird von diesem totalreflektiert, so fällt die Intensität hinter der Grenzfläche nicht auf null, sondern klingt von der Grenzfläche weg exponentiell ab (Abbildung 14). Daher wird im realen System von einer gestörten Totalreflexion (engl. frustrated internal total reflection, FITR) gesprochen. Der Strahlenteil der im evaneszenten Feld ausgekoppelt wird, geht jedoch nicht verloren, sondern wird im zeitlichen Mittel wieder in das optisch dichtere Medium (dem Strahlleiter) zurückgeführt.

Ändert sich der Brechungsindex des Mediums (des Messfensters), in das das evaneszente Feld auskoppelt, so ändert sich der Winkel der Totalreflektion und die Wellenlänge, die durch die *Bragg*-Gitter zurückgestrahlt wird, verschiebt sich. Die Änderung des Brechungsindex kann zum Beispiel durch Adsorption von Analyten in das Medium – zum Beispiel ein zuvor aufgebrachtes Affinitätsmaterial – herbeigeführt werden.

1.1.4 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis, PCA) ist ein multivarianter Algorithmus in der Statistik. Es wird mittels dieses Verfahrens versucht, aus einem Datensatz mit vielen Eigenschaften einige Faktoren zu extrahieren, die für diese Eigenschaften bestimmend sind. Durch die Methode werden optimale Linearkombinationen erzeugt, die Hauptkomponenten (engl. principal components, PC), die einer gewichteten Summe der ursprünglichen Variablen des Datensatzes entsprechen.^[21] Die PCA wird häufig verwendet, da sie eine deutlich bessere grafische Präsentation der wesentlichen Strukturen des Datensatzes erlaubt.

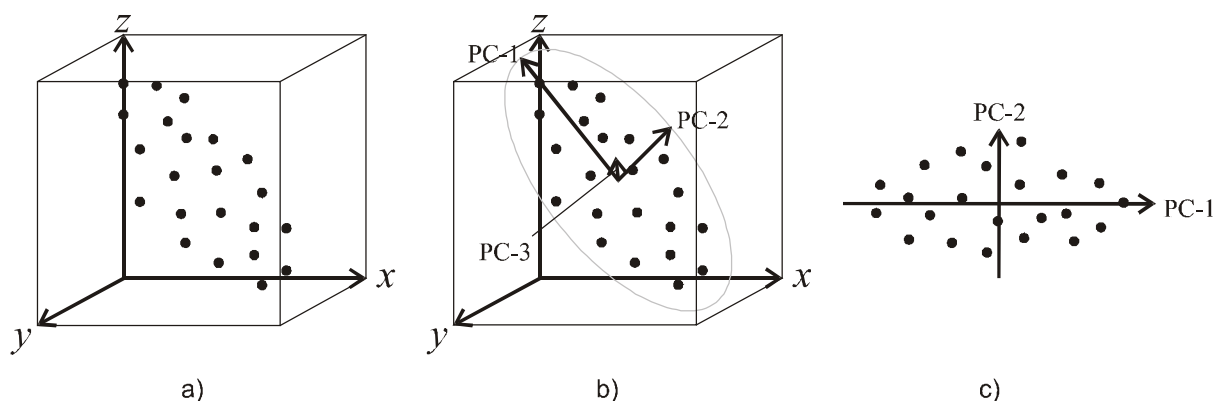


Abbildung 15: Schematische Abfolge einer PCA.

Abbildung 15 zeigt von a) zu c) stark vereinfacht die Funktionsweise einer PCA:

Ein Datensatz besteht in einem dreidimensionalen Raum aus einer Punktwolke an Variablen (Abbildung 15, a)). Eine Achse wird in den Raum gelegt und so lange verschoben und rotiert, bis sie die höchste Varianz der Daten aufweist (Abbildung 15, b)). Dies ist die erste Hauptkomponente. Orthogonal dazu wird nun eine zweite Achse (Hauptkomponente) gesetzt, die ebenfalls eine möglichst hohe Varianz der Daten aufweist. Wieder orthogonal zu den beiden ersten Achsen wird nun die dritte Hauptkomponente gelegt. Durch Projektion der Variablen auf das neu gebildete Koordinatensystem kann nun eine zwei-

dimensionale Darstellung der Variablen mit hoher Varianz erfolgen (Abbildung 15c)). Die dritte Hauptkomponente enthält in dem gezeigten Fall keine Informationen mehr.

In diesem Beispiel kann die PCA händisch erfolgen, dies ist jedoch nicht mehr möglich, wenn der Datensatz stark gestreute Variablen besitzt, bei denen die Lage der ersten Hauptkomponente nicht wie im obigen Beispiel intuitiv gesetzt werden kann. Auch bei Datensätzen, die mehr als dreidimensionale Informationen beinhalten, kann keine grafische PCA mehr durchgeführt werden.

Mathematisch ist eine PCA eine lineare Transformation eines Datensatzes X in eine Konzentrations-Matrix (Score-Matrix) S und eine Eigenschafts-Matrix (Loadings-Matrix) L . Der ursprünglichen Datensatz lässt sich durch Multiplikationen wieder rekonstruieren.

$$[12] \quad X = S \cdot L^T$$

Die Loadings-Matrix kann als Maß für die Gewichtung der Originaldaten verstanden werden, um die Hauptkomponenten zu berechnen. Die Score-Matrix enthält die Projektion der Originaldaten auf das neue, durch die Hauptkomponenten gebildete Koordinatensystem.

Da die Hauptkomponenten von der ersten bis zur letzten nach absteigender Varianz der Daten geordnet sind, sind die meisten Informationen in den ersten Hauptkomponenten konzentriert. Durch Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten ist es in der Regel möglich über 90% aller relevanten Informationen zu erhalten, selbst wenn der ursprüngliche Datensatz deutlich höherdimensional war.^[21,22]

1.2 Adsorption an Oberflächen

Wenn ein Molekül an einer Oberfläche haftet, kann es entweder durch eine chemische (Chemisorption) oder eine physikalische Wechselwirkung (Physisorption) gebunden werden. Physisorption beinhaltet schwache Wechselwirkungen wie *van der Waals*-Kräfte oder Polarisierung des adsorbierten Moleküls. Die Bindungsenergie liegt bei 2-20 kJ/mol. Aus diesem Grund verfügen Stoffe, die über Physisorption gebunden sind, über sehr schnelle Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte.^[23]

Im Gegensatz zur Physisorption weist die Chemisorption Bindungsenergien von bis zu 200 kJ/mol auf und beinhaltet einen Elektronentransfer. Die meist kovalenten Wechsel-

wirkungen haben eine deutlich kürzere Reichweite als die *van der Waals*-Wechselwirkung und können aufgrund der hohen Bindungsstärke die adsorbierten Moleküle zerstören.^[24] Es wird hier zwischen dissoziativer und nicht dissoziativer Chemisorption unterschieden. Bei der dissoziativen Chemisorption wird das adsorbierte Molekül fragmentiert, bei der nicht dissoziativen Chemisorption bleibt das Molekül erhalten.

Die oben stehenden Definitionen scheinen klar unterscheidbar, in der Realität existiert jedoch ein mehr oder weniger kontinuierliches Spektrum der Wechselwirkungsstärken von der einen zur anderen Adsorptionsart.

Wird eine Oberfläche in ein Gasvolumen gebracht, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den freien und den adsorbierten Molekülen ein, das abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Moleküle in der Gasphase steht. Es bildet sich also ein dynamisches Gleichgewicht aus. Für eine gegebene Temperatur besteht eine Beziehung zwischen der Menge der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck des Adsorbats in der Gasphase. Die Kurven, die die Beziehung zwischen der Beladung und dem Druck beschreiben, werden Adsorptionsisotherme genannt.^[25]

Die einfachste Beschreibung einer solchen Isotherme wurde 1916 von *I. Langmuir* abgeleitet. *Langmuir* ging von drei Annahmen aus:

- a) Die Adsorption führt nur zu einer Monolage Adsorbat.
- b) Die Adsorptionenthalpie ist unabhängig vom Grad der Bedeckung.
- c) Die adsorbierten Teilchen zeigen untereinander keine Wechselwirkung.

Diese Annahmen haben zur Folge, dass man relativ einfach einen Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad der Oberfläche (Θ) und dem Partialdruck des Adsorbats p_{Adsorbat} herleiten kann. Das Gleichgewicht kann formuliert werden als:



Hier ist N_{AP} die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen, $N_{\text{adsorbiert}}$ die Anzahl an belegten Adsorptionsplätzen und k_{ads} und k_{des} die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. Desorption. Aus der Kinetik einer Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich die Geschwindigkeit der Adsorption r_{ads} .

$$[14] \quad -\frac{dp_{\text{Adsorbat}}}{dt} = r_{ads} = k_{ads} \cdot p_{\text{Adsorbat}} \cdot N_{AP}$$

Aus der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich die Geschwindigkeit der Desorption r_{des} .

$$[15] \quad -\frac{dc_{adsorbiert}}{dt} = r_{des} = k_{des} \cdot N_{adsorbiert}$$

Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in dem Moment ein, in dem die Geschwindigkeit der Adsorption r_{ads} genau gleich der Geschwindigkeit der Desorption r_{des} ist. Es gilt also:

$$[16] \quad r_{ads} = r_{des}$$

Beachtet man weiterhin, dass sowohl N_{AP} als auch $N_{adsorbiert}$ Funktionen der Gesamtzahl der Adsorptionsplätze N und der Bedeckung der Oberfläche (Θ) sind, folgt für das Gleichgewicht:

$$[17] \quad k_{ads} \cdot p_{Adsorbat} \cdot N(1 - \Theta) = k_{des} \cdot N \cdot \Theta$$

Die Umformung der Gleichung ergibt einen Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad (Θ), Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtskonstante (K) und Druck des Adsorbats ($p_{Adsorbat}$).

$$[18] \quad \Theta = \frac{K \cdot p_{Adsorbat}}{1 + K \cdot p_{Adsorbat}} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Abbildung 16 zeigt den Verlauf der *Langmuir*-Isotherme ($K = 2$). Sie steigt zunächst linear an und weist beim Erreichen der Monolage eine Sättigung auf.

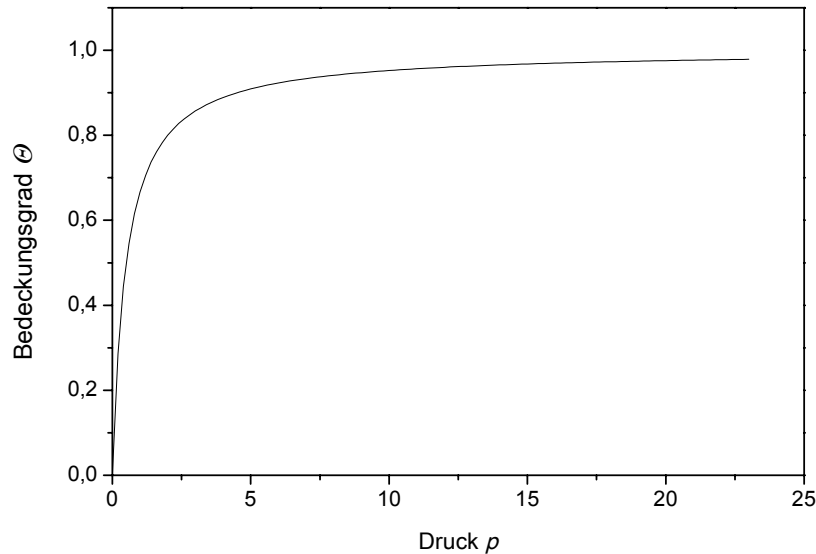


Abbildung 16: Langmuir-Isotherme (für $K=2$).

Bezieht man nun die Gleichung [18] auf das vorliegende System, folgt:

$$[19] \quad \Theta = \frac{\Delta F}{\Delta F_{\max}}$$

Da die Frequenzerniedrigung ΔF der *Sauerbrey*-Gleichung (Gleichung [6]) proportional zur Bedeckung der Oberfläche ist, ergibt sich:

$$[20] \quad \Delta F = \frac{\Delta F_{\max} \cdot K \cdot p_{\text{Analyt}}}{1 + K \cdot p_{\text{Analyt}}}$$

K und ΔF_{\max} sind die Konstanten der *Langmuir*-Isotherme, die durch computergestütztes Angleichen der Adsorptionskurve erhalten werden können. K ist die Gleichgewichtskonstante der Adsorption und stellt die Affinität der Oberfläche gegenüber einem bestimmten Analyten dar. Die Kapazität ΔF_{\max} ist die maximale Menge an Analyt, die adsorbiert werden kann. Bei diesem Wert spielt es dabei keine Rolle, ob beim Erreichen des Maximums die Mikrowaage noch schwingt oder nicht. Der lineare Bereich der *Langmuir*-Isotherme verhält sich entsprechend einer *Henry*-Isotherme (abgeleitet von dem *Henry*-Gesetz):

$$[21] \quad \Delta F = m \cdot p_{\text{Analyt}} + b \quad \text{mit } b = 0$$

m ist dabei die Steigung der linearen Regressionsgeraden, b der Achsenabschnitt. Bewegt man sich im linearen Bereich der *Langmuir*-Isotherme ist:

$$[22] \quad K \cdot p_{Analyt} \ll 1$$

Durch Einsetzen von [22] in Gleichung [20], Gleichsetzen mit [21] und Auflösen nach m ergibt sich:

$$[23] \quad m = \Delta F_{\max} \cdot K$$

K und ΔF_{\max} stellen daher wichtige Kenngrößen zur Beurteilung einer Oberfläche dar. Bewegt man sich jedoch bei Adsorptionsvorgängen im linearen Bereich der *Langmuir*-Isotherme, reicht die Steigung der linearen Regression, ohne genaue Kenntnis der Anteile der *Langmuir*-Konstanten, aus.^[26] Das Produkt aus K und ΔF_{\max} kann daher als eine systemspezifische Affinität verstanden werden, welche abhängig von der Anzahl der Adsorptionsplätze ist.

Neben der *Langmuir*-Isotherme existieren noch eine Reihe weiterer Adsorptionsisothermen. Diese beziehen zum Beispiel noch eine Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander (*Freundlich*-Isotherme) oder eine Mehrschichtadsorption (*BET*-Isotherme) in die Betrachtung des Gleichgewichts mit ein.^[25]

1.2.1 Modifizierung von Oberflächen

Da Physisorption ungerichtet ist, weist jede Oberfläche Affinitäten zu allen gasförmigen Stoffen auf. Diese Affinitäten können sich jedoch je nach Oberfläche und Stoff in der Gasphase um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Bei der Detektion von gasförmigen Analyten ist daher nicht die Affinität der Oberfläche zu dem Analyten, sondern die Selektivität der Oberfläche entscheidend. Die Selektivität einer Oberfläche zum Analyten A gegenüber Analyt B ist gleich dem Quotienten der Affinitäten zu den Analyten (Gleichung [24]).

$$[24] \quad S_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}$$

Es ist daher nötig, die Affinitäten der Oberflächen zu steuern, um eine Selektivität zu einem bestimmten Analyten zu gewährleisten. Es gibt drei generelle Wege um die Affinität zu beeinflussen:

- 1) Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche selbst.
- 2) Chemische Modifikation der bestehenden Oberfläche.

3) Physikalisches Aufbringen einer Schicht an die bestehende Oberfläche.

Methode 1) stellt sich in der Regel als schwierig heraus, da je nach Einsatzgebiet nur bestimmte Oberflächen kommerziell verfügbar sind oder neben der Affinität weitere Eigenschaften, wie zum Beispiel eine Leitfähigkeit, vorhanden sein müssen.

Im Folgenden werden daher Methoden vorgestellt, die es erlauben, Oberflächen nach den Wegen 2) und 3) zu modifizieren.

1.2.1.1 Selbstorganisierende Monolagen

Selbstorganisation im allgemeinen Sinn kann als spontane Formation komplexer Strukturen aus vorgefertigten Bausteinen verstanden werden. Die Selbstorganisation ist ein grundlegendes Prinzip in der Natur, das sich zum Beispiel in der Bildung von Membranen durch Lipidmoleküle oder auch im Wettersystem des Planeten wiederfindet.^[27]

Selbstorganisierende Monoschichten (engl. self-assembled monolayers, SAMs) sind geordnete molekulare Anordnungen. Sie treten spontan durch Chemisorption von amphiphilen Molekülen, deren hydrophile Kopfgruppen eine hohe Affinität zum Substrat aufweisen, auf.^[28]

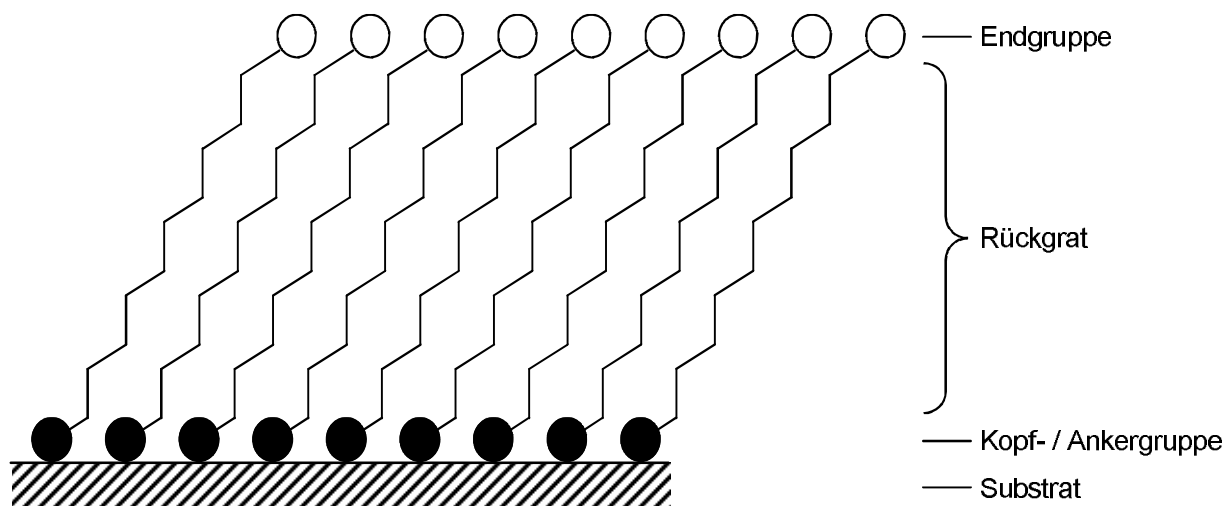


Abbildung 17: Aufbau einer SAM.

Eine SAM ist aus Molekülen aufgebaut, die aus einer chemisorbierten Ankergruppe, einem Rückgrat (Spacer) und einer Endgruppe bestehen (Abbildung 17).

Das Konzept der selbstorganisierenden Monolage ist seit etwa 20 Jahren bekannt. Seitdem ist das Interesse, auch aufgrund des tieferen Verständnisses der Vorgänge auf mikroskopischen Maßstab, stetig gestiegen. Als Modellsysteme für Grundlagenstudien wurden in der Regel SAMs von Thiolen auf Gold oder von Silanen auf Quarz eingesetzt. In den letzten Jahren ist jedoch das Interesse an SAMs auf anderen Materialien wie Eisen, Titan oder Aluminium gewachsen. Hier erfolgt die Bindung nicht wie bei Gold direkt am Metall, sondern an die die Metalle bedeckende Passivierungsschicht.^[29]

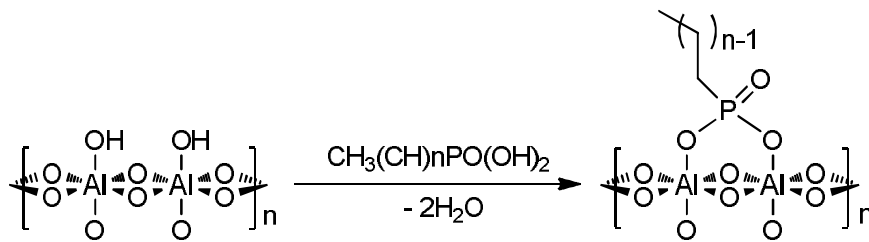


Abbildung 18: Bindung an die Oberfläche, gezeigt am System (Al_2O_3 / Phosphonsäuren).

Die Bindung an die Oberfläche erfolgt hier durch eine Kondensationsreaktion der freien Hydroxid-Gruppen der Oxidschicht und denen der Moleküle, welche die SAM bilden (Abbildung 18).^[30] Das Rückgrat besteht üblicherweise aus Alkylgruppen mit 6 bis 18 Kohlenstoff-Atomen oder aus starren aromatischen Einheiten. Durch *van der Waals*-Kräfte zwischen den Gruppen im Rückgrat erfolgt die Organisation der gestreckten Moleküle nebeneinander, die so eine geordnete, monomolekulare Schicht bilden. Die Anordnung der monomeren Gruppen auf der Oberfläche zur Monolage ist bei der SAM-Beschichtung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.^[31]

SAMs werden heutzutage als zusätzlicher Korrosionsschutz und/oder Haftvermittler zwischen Werkstücken und Lack eingesetzt. Darüber hinaus ist es möglich, durch Oxidation der Endgruppen nach Aufbringen der SAM monolagige, leitfähige Polymere herzustellen (Abbildung 19).

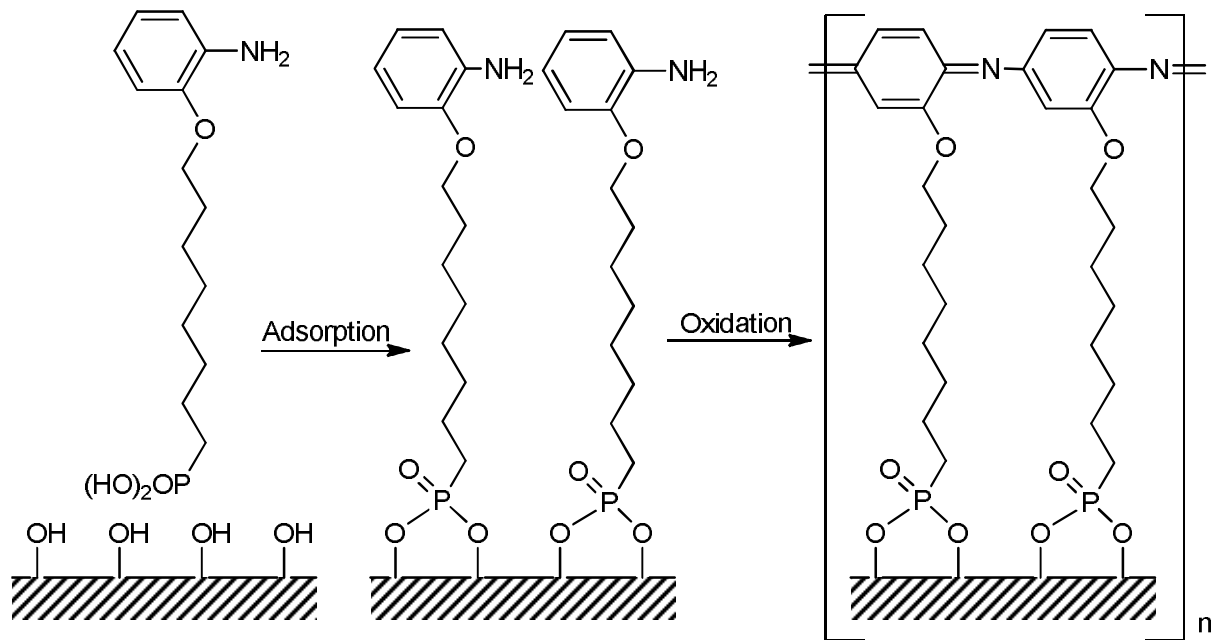


Abbildung 19: Bildung eines monolagigen, leitfähigen Polymers.^[29]

Technisch wird das Verfahren beispielsweise seit mehreren Jahren von der Firma *Metec* genutzt, um Aluminium-Felgen zu beschichten. Diese Technik ersetzt die klassische, galvanische Verchromung, die eine aufwendige Vorbehandlung der Werkstücke erfordert. Aluminium kann darüber hinaus nicht dauerhaft mit Chrom hochglanzmetallisiert werden. Bei dem Verfahren der Firma *Metec* wird die gebeizte Felge mit einer SAM beschichtet und anschließend mit einer Lackierung überzogen.^[32] Die resultierende Optik entspricht nicht ganz der von Chrom, sondern ist etwas dunkler (Schwarzchrom-Optik). Das Verfahren wird unter dem Namen *SLC-Beschichtung* (*Surface Like Chrome-Beschichtung*) im Handel angeboten.^[32]

1.2.1.2 Tauchbeschichtung

Das Tauchbeschichtungs-Verfahren (engl. dip-coating) basiert darauf, dass beim Herausziehen eines Substrats aus einem Sol dieses haften bleibt und so eine gleichmäßige Schicht auf dem Substrat bildet (Abbildung 20).

Die sich dabei abscheidende Schichtdicke h wird von Parametern des Substrats, des Sols und von der Ausziehgeschwindigkeit beeinflusst. Wird ein Substrat schneller aus dem Sol gezogen wird mehr Sol „mitgerissen“ und die Schichtdicke nimmt zu.

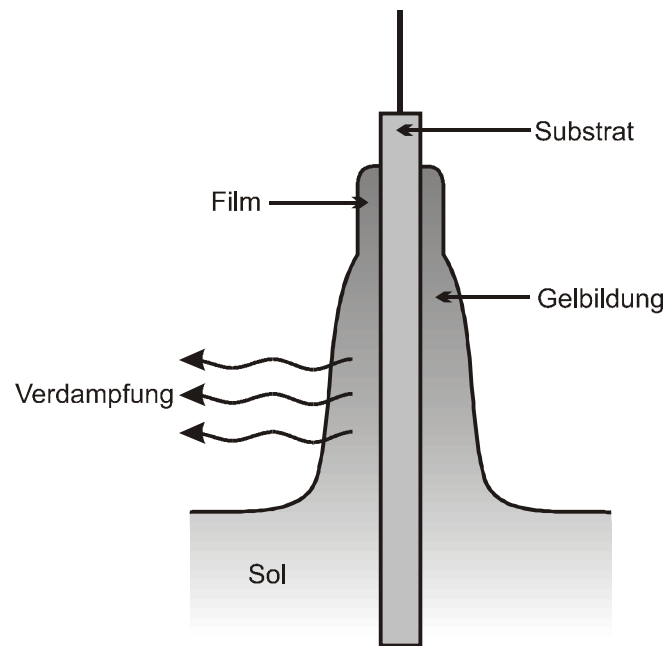


Abbildung 20: Schematischer Dip-Coating-Prozess.

Mathematisch wurde dieser Zusammenhang von *Landau* und *Levich* beschrieben.

$$[25] \quad h = 0.94 \frac{\sqrt[3]{\eta^2 \cdot U_o^2}}{\sqrt[6]{\gamma_{LV}} \cdot \sqrt[2]{\rho \cdot g}}$$

Hierbei ist η die Konzentration des Sols, U_o ist die Ausziehgeschwindigkeit, γ_{LV} ist das Verhältnis zwischen Reibungswiderstand und Oberflächenspannung, ρ die Viskosität des Sols und g die Erdbeschleunigung.

Die mit dieser Methode erreichbaren Filmdicken liegen in einem Bereich zwischen 40 nm und 50 μm .^[33] Sie ist daher für die Beschichtung von Quarzmikrowaagen, bei der Filmdicken von wenigen Nanometern erzielt werden müssen, nicht geeignet. Sie wird jedoch in weiten Bereichen der Industrie eingesetzt. Als Beispiel sind hier besonders dünne Lackierungen, Plastiküberzüge von Metallteilen als Korrosionsschutz und Isolierung von elektrischen Bauteilen zu nennen. Aufgrund des einfachen Aufbaus können mit diesem Verfahren große Flächen gut beschichtet werden.^[33] Es existieren drei Anforderungen an ein Werkstück, um es mittels Dip-Coating beschichten zu können:^[34]

- a) Das Werkstück ist glatt, gekrümmt oder zylindrisch.
- b) Die Oberfläche des Werkstückes ist glatt ohne Riefen.
- c) Die Oberfläche lässt sich von dem verwendeten Lösungsmittel benetzen.

Die größte Herausforderung bei der Entwicklung eines ökonomischen industriellen Dip-Coating-Prozesses ist eine Erhöhung der Herausziehggeschwindigkeit, bei der die Gefahr von Rissen und Blasen des aufgetragenen Films besteht.

1.2.1.3 Elektrospray

Eine sehr vielseitige Methode, um Schichten auf eine Oberfläche aufzubringen, ist das Elektrospray-Verfahren. Mit dieser Methode ist es möglich, extrem dünne Schichten im nm-Bereich bis hin zu Schichten im pm-Bereich zu erzeugen. Ursprünglich wurde dieses Verfahren für die Probenzerstäubung in der Massenspektrometrie entwickelt.^[35]

Grundlage dieses Systems ist das Anlegen einer Hochspannung zwischen der Metallkanüle einer Spritze und einem Zielobjekt (Target). Wird eine Lösung, bestehend aus der zu beschichtenden Substanz und einem flüchtigen Lösungsmittel, aus der Kanüle gedrückt, bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl (Jet). Dieser Strahl bildet beim Erreichen des *Plateau-Rayleigh-Limits*^[36] Primär-Tropfen, die weiter auf das Target beschleunigt werden. Währenddessen verdampfen Teile des Lösungsmittels und die Ladungsdichte im Tropfen nimmt kontinuierlich zu. Sobald die Ladungsdichte einen kritischen Wert überschreitet, platzt der Tropfen (*Coulomb-Explosion*) und es entstehen Mikrotropfen. Hier ist die Oberflächenspannung des Tropfens nicht mehr in der Lage, die Abstoßung der Ladungen zu kompensieren. Dieses Phänomen wiederholt sich so oft, bis keine Lösungsmittelmoleküle mehr vorhanden sind und nur noch ein Nebel aus geladenen Molekülen auf das Target beschleunigt wird.

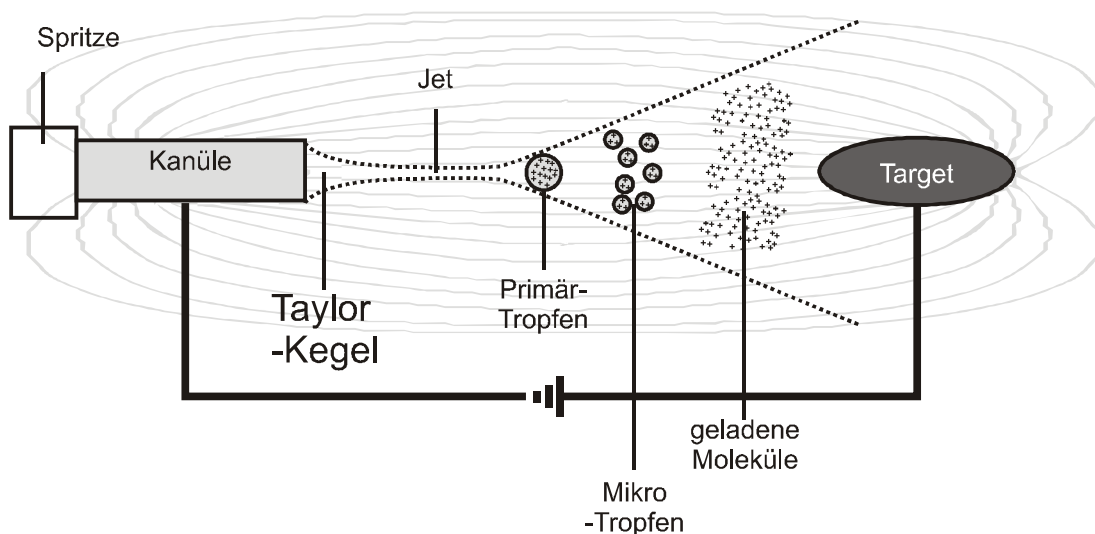


Abbildung 21: Tropfenbildungen beim Elektrospray-Verfahren.

Da die geladenen Moleküle den elektrischen Feldlinien der angelegten Spannung folgen, werden sie auf das Target fokussiert. Die elektrischen Feldlinien sind in Abbildung 21 in hellgrau angedeutet. Sie beziehen sich in diesem Falle auf zwei Punktladungen, der reelle Verlauf wird allerdings deutlich komplizierter sein.

1.3 Supramolekulare Chemie

Supramolekulare Chemie wurde von *J.-M. Lehn* als „Chemie der molekularen Anordnung und der intermolekularen Bindung“^[37] und „Chemie jenseits des Moleküls“^[38] definiert. Im Allgemeinen wird unter dieser Definition die Wechselwirkung von einem „molekularen Rezeptor“ (Wirt) mit einem in der Regel kleineren „Substrat“ (Gast) unter Ausbildung definierter, nicht-kovalenter Bindungen verstanden.^[38] Lehn gebrauchte hier die Begriffe „Rezeptor“ und „Substrat“ in Anlehnung an biologische Systeme. Durch die feste biologische Definition dieser Begriffe ist heute die Einteilung als „Wirte“ und „Gäste“ gebräuchlicher.^[39] Die Definition der supramolekularen Chemie ist von vielen Ausnahmen geprägt und umschließt heutzutage neben der Wirt-Gast-Wechselwirkungen auch Selbstorganisations-Phänomene, molekulare Maschinen und molekulare Erkennung. Dennoch ist die Chemie der Wirt-Gast-Wechselwirkung bis heute das Kernthema der supramolekularen Chemie.

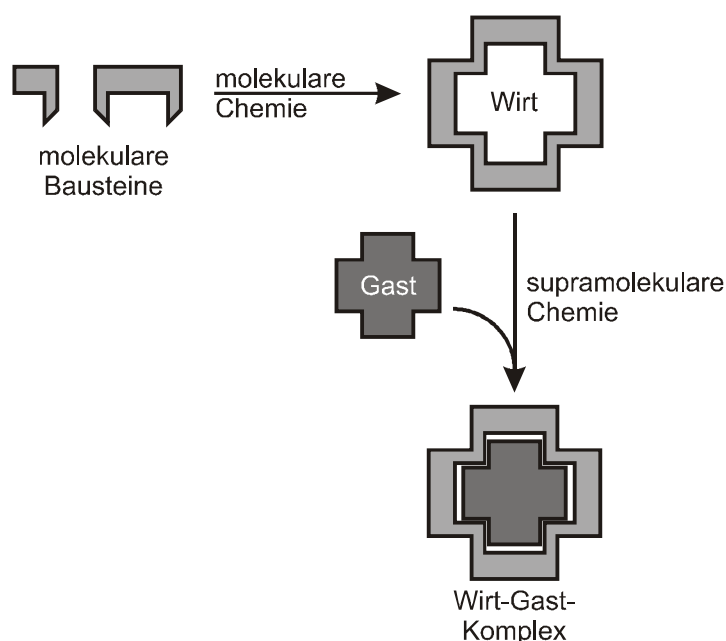


Abbildung 22: Unterscheidung zwischen molekularer und supramolekularer Chemie.

Bei der Wirt-Gast-Wechselwirkung werden Informationen in Form von strukturellen Besonderheiten des supramolekularen Komplexes („Übermolekül“) gespeichert.^[40] Wohingegen bei der klassischen molekularen Chemie die Struktur der Moleküle durch kovalente Bindungen aufgebaut wird, werden bei der supramolekularen Chemie nicht-kovalente Bindungen ausgebildet. Unter nicht-kovalente Bindungen werden hier *van der Waals*-Wechselwirkungen, Wasserstoff-Brücken, Ion-Ion-Wechselwirkungen, verschiedene Dipol- und π -Wechselwirkungen sowie Metall-Ligand-Bindungen verstanden.^[39]

Heutzutage werden supramolekulare Strukturen in allen Bereichen der Naturwissenschaften eingesetzt, sei es als Komplexe für den Transport von Wirkstoffen im Körper,^[41] bei der Abwasserreinigung,^[42] als Wirtmaterialien in der Detektion von Stoffen unterschiedlichster Natur^[43] oder als Trägermaterialien in der Speicherung von Gasen.^[44]

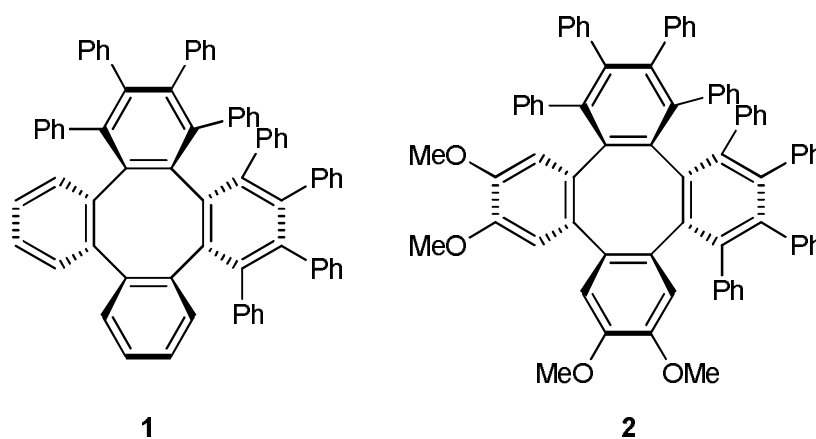
2 Aufgabenstellung

Die Detektion und Identifikation von gasförmigen Zielsubstanzen ist aufgrund prozess-, sicherheits- und umwelttechnischer Aspekte nach wie vor ein Kernthema der Sensorforschung. Diese Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten der Sensor-Sensibilisierung auf erwünschte und der Desensibilisierung gegenüber unerwünschter, gasförmiger Analyten.

In vorangegangenen Arbeiten wurde erfolgreich eine Oberflächenmodifizierung von Quarzmikrowaagen durch fluorigen Reagenzien entwickelt. Es konnte in ersten Vorversuchen gezeigt werden, dass Quarzmikrowaagen, die mit diesen Schichten modifiziert wurden, deutlich geringere Sensorantworten zu Wasser und weiteren omnipräsenten Substanzen aufweisen. Ausgehend davon sollen nun die Oberflächen der modifizierten Mikrowaagen genauer charakterisiert und die Kombination mit Affinitätsmaterialien untersucht werden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt jedoch auf der Identifikation neuer Affinitätsmaterialien. Hier sollen in einem Screening-Prozess eine möglichst große Bandbreite unterschiedlicher Substanzklassen untersucht und generelle Trends festgestellt werden. Bei vielversprechenden Materialien wird anschließend die vorherrschende Wechselwirkung der Adsorption identifiziert und weitere Analyten untersucht.

Neben dem Screening auf neue Affinitätsmaterialien werden weitere Untersuchungen zu der Synthese zweier Tetraphenylen-Derivate durchgeführt.



3 Kumulativer Teil I

Klärung und Beeinflussung von supramolekularen Wechselwirkungen

In den Kapiteln 3 und 4 werden die bereits publizierten oder in Veröffentlichung befindlichen Ergebnisse der Arbeit vorgestellt und diskutiert. Die Reihenfolge der Beiträge ist hierbei thematisch und nicht zwingend chronologisch. Kopien der Veröffentlichungen befinden sich im Anhang (Abschnitt 11).

3.1 Beeinflussung von Querselektivitäten durch Oberflächenmodifizierung von Quarzmikrowaagen

Das Manuskript zu diesem Kapitel wurde bereits publiziert.

M. Brutschy, D. Lubczyk, K. Müllen, S. R. Waldvogel, *Surface pretreatment boosts the performance of supramolecular affinity materials on quartz crystal microbalances for sensor applications*, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 10526-10530.

Hintergrund

Neben der gewünschten gezielten Adsorption von Analytmolekülen auf bzw. in ein Affinitätsmaterial (vgl. Kapitel 1.2) existiert ein konkurrierender Effekt, der ungerichteten Physisorption an der Elektrodenoberfläche (Abbildung 23). Diese kann Querempfindlichkeiten^d zu verschiedenen Analyten stark beeinflussen.^[45]

Adsorbierte Analytmoleküle können durch das Affinitätsmaterial diffundieren und an der Elektrodenoberfläche adsorbieren. Die Beweglichkeit steigt, je schlechter der Analyt im Material adsorbiert wird.^[46,47]

^d Als Querempfindlichkeit wird die Empfindlichkeit eines Messsystems auf andere Größen (hier: andere Analyten) als die eigentlich Messgröße (hier: der Zielanalyt) bezeichnet.

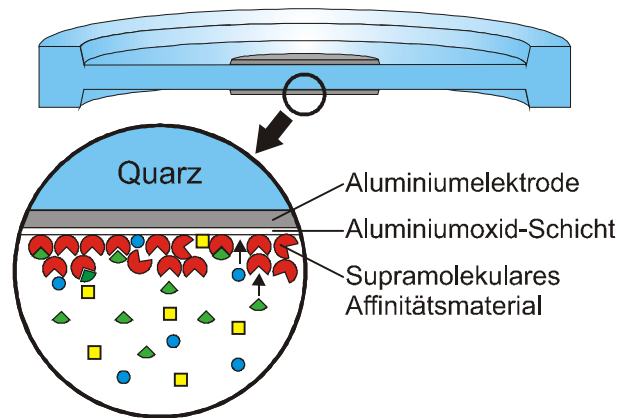


Abbildung 23: Durch Tiefendifusion erzeugte unspezifische Adsorption an der Elektrodenoberfläche.

Im vorliegenden Fall besteht die Elektrode der Quarzmikrowaagen aus Aluminium, welches auf der Oberfläche mit einer Aluminiumoxid-Schicht passiviert ist. Aluminiumoxid selber, wird in verschiedenen Sensorapplikationen als Adsorbens eingesetzt und weist eine hohe Affinität zu Wasser und zu unterschiedlichen organischen Verbindungen auf.^[48] Um dieses Phänomen zu unterdrücken, wurden möglichst dünne, hydro- und lipophobe Schichten entwickelt. Selbstorganisierende Monoschichten (engl. self-assembled monolayers, SAMs) bieten hier erfolgsversprechende Aussichten, da sie für ähnliche Problemstellungen bereits erfolgreich verwendet werden. SAMs werden chemisch an die Oberfläche gebunden und beeinflussen somit nicht die viskoelastischen Eigenschaften der Oberfläche.^[9,49]

Fluorige Oberflächen sind bekannt für ihre Inertheit und geringe Oberflächenenergie.^[50] Teilfluorierte Alkylphosphonsäuren bieten gegenüber den entsprechenden *per*-fluorierten Verbindungen den Vorteil, dass sie bei gleich bleibender Oberflächenchemie der SAMs deutlich einfacher zu synthetisieren und zu verarbeiten sind.^[51]

Ergebnisse

Das Augenmerk wurde sowohl auf Alkyl- sowie teilfluorierte Alkyl-Phosphonsäuren mit acht und zehn Kohlenstoffatomen im Alkyl-Rückgrat (Abbildung 24), als auch auf analoge Verbindungen mit Triethoxysilanen als Ankergruppe gelegt. Die Ergebnisse der Beschichtungsvorversuche mit den Triethoxysilanen mittels Gasphasenabscheidung waren allerdings deutlich schlechter als die der Phosphonsäuren.

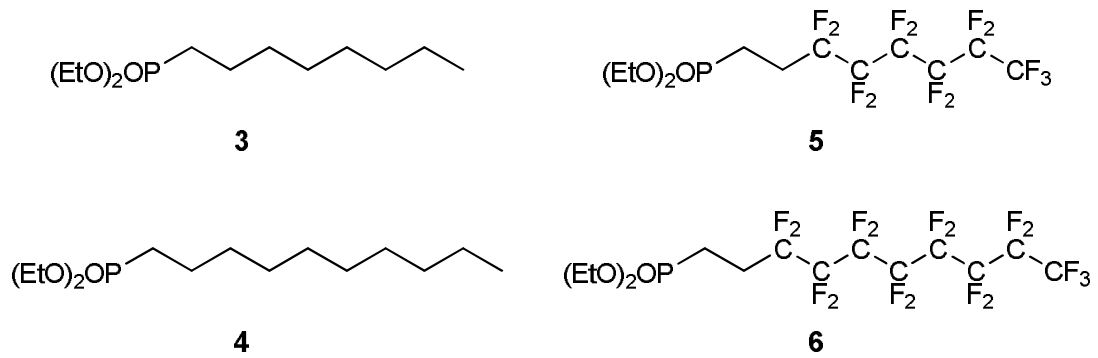


Abbildung 24: Substanzen zur Oberflächenmodifikation der QCMs.

Um die Hydrophobie der Oberflächen zu untersuchen, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Da der Aufbau der QCMs sich nicht für Kontaktwinkelmessungen eignet, wurden Modellsubstrate verwendet. Diese bestehen aus einer Quarzscheibe, die analog zu den Mikrowaagen mit Aluminium bedampft wurde.

Eine Abhängigkeit von der Kettenlänge des Rückgrats bei den teilfluorierten Verbindungen konnte nicht festgestellt werden. Da jedoch die teilfluorierte Phosphonsäure **5** das beste Ergebnis mit einem rund 15% größeren Kontaktwinkel gegen Wasser erzielte (Abbildung 26 und Abbildung 27), besser löslich und günstiger ist als **6**, wurde es als geeignetes Modifizierungsreagenz für eine Oberflächenmodifikation der Mikrowaagen ausgewählt.

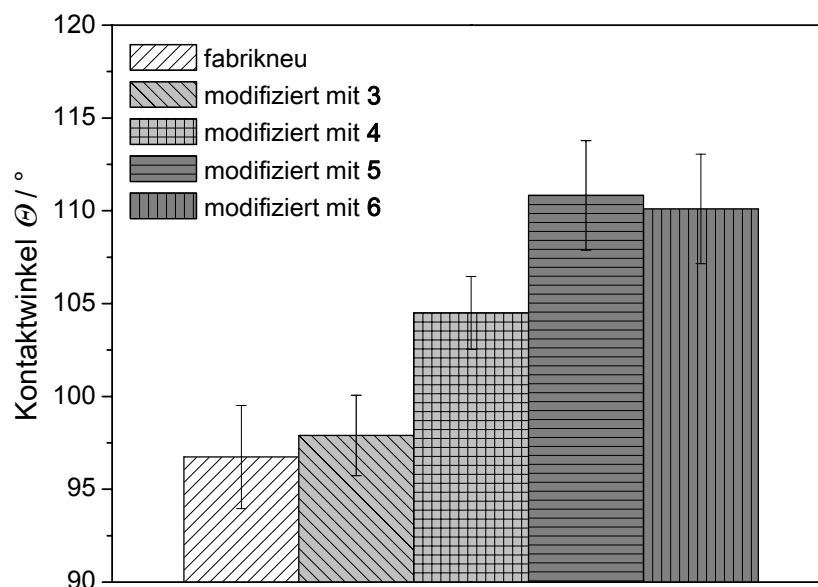


Abbildung 25: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von Modellsubstraten und entsprechender Modifikation der Oberfläche.



Abbildung 26: Wassertropfen auf einem unbehandelten Substrat.

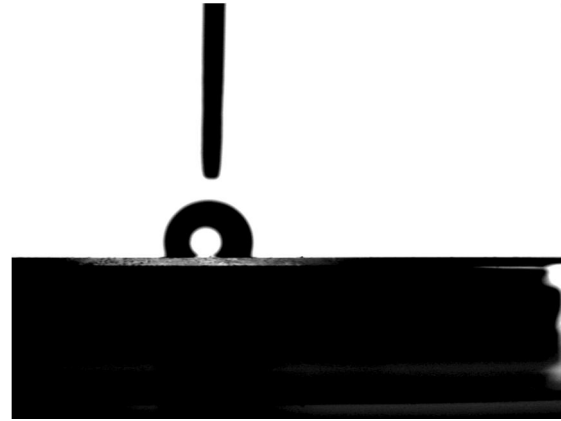


Abbildung 27: Wassertropfen auf einem Substrat behandelt mit 5.

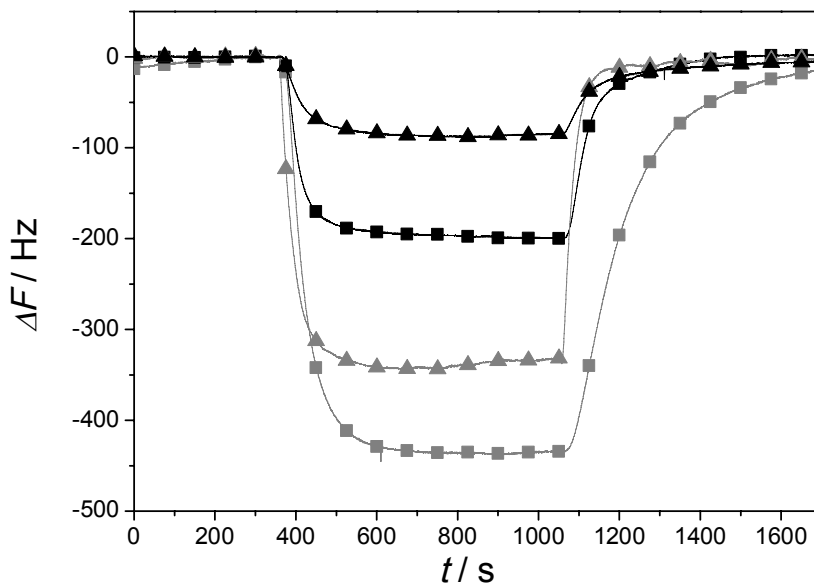


Abbildung 28: Signale modifizierter (schwarz) und nicht modifizierter (grau) QCMs auf Wasser (■, 1150ppm) und Cyclohexan (▲, 5150ppm).

Da Wasser und Kohlenwasserstoffe in der Umgebungsluft ubiquitär vorhanden sind, soll vor allem deren Adsorption unterdrückt werden. Dafür wurden nun Quarzmikrowaagen mit **5** modifiziert und das Verhalten gegenüber Wasser und Cyclohexan betrachtet (Abbildung 28).

Die Reduktion der unspezifischen Signale als Folge der Vorbehandlung der fabrikneuen QCMs ist in Abbildung 28 offensichtlich: Das Signal, welches durch Wasser erzeugt wird, ist gegenüber einer unbehandelten Mikrowaage um 55% kleiner, das Signal durch Cyclohexan-Adsorption ist sogar um 74% reduziert.

Anschließend wurde der Einfluss der Vorbehandlung auf die Kombination mit einem Affinitätsmaterial untersucht. Hierzu wurde ein von *Dr. D. Lubczyk* im Rahmen seiner Dissertation entwickeltes Sensor-Array zur TATP-Detektion herangezogen. Die Sensoranordnung besteht aus sechs Mikrowaagen, wobei fünf jeweils mit einem Affinitätsmaterial (Abbildung 29) beschichtet wurden, und einer unbeschichteten QCM als Referenz.

Von beiden Arrays (unbehandelt/vorbehandelt) wurden die Affinitäten zu Wasser, Aceton und Wasserstoffperoxid als in der Umwelt ubiquitär vorkommende Störstoffe, sowie von TATP als Zielsubstanz und Di-*tert*-butylperoxid als chemisch und strukturell verwandtes Peroxid ermittelt. In Tabelle 1 wurde die Änderung der Affinitäten zu den Analyten der vorbehandelten QCMs bezogen auf die der unbeschichteten Sensoranordnung zusammengefasst.

Tabelle 1: Änderung der Affinitäten (vorbehandelt/unvorbehandelt) für TATP und weitere Analyten.

	7 [%]	8 [%]	9 [%]	10 [%]	11 [%]	- [%]
H ₂ O	-4	-32	191	-49	-66	-87
(CH ₃) ₂ CO	-30	-29	91	-2	-3	-32
<i>t</i> BuOO <i>t</i> Bu	-12	-37	17	-32	-5	-58
H ₂ O ₂	12	-18	41	-14	12	-47
TATP	102	22	187	19	-5	-55

Änderung der Affinitäten > 10% dunkelgrau; Änderung der Affinitäten < -10% hellgrau.

Die Vorteile der Modifizierung der Elektrode vor der Beschichtung mit Affinitätsmaterial sind klar ersichtlich: Die Affinitäten zu den Störanalyten sinken und die Affinität zu TATP wird gesteigert.

Es ist davon auszugehen, dass die poröse Struktur der Aluminiumelektrode regelrecht versiegelt wird, wodurch die Störeinflüsse zurückgedrängt werden. Gestützt wird diese Vermutung durch Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM, Abbildungen 30 und 31).

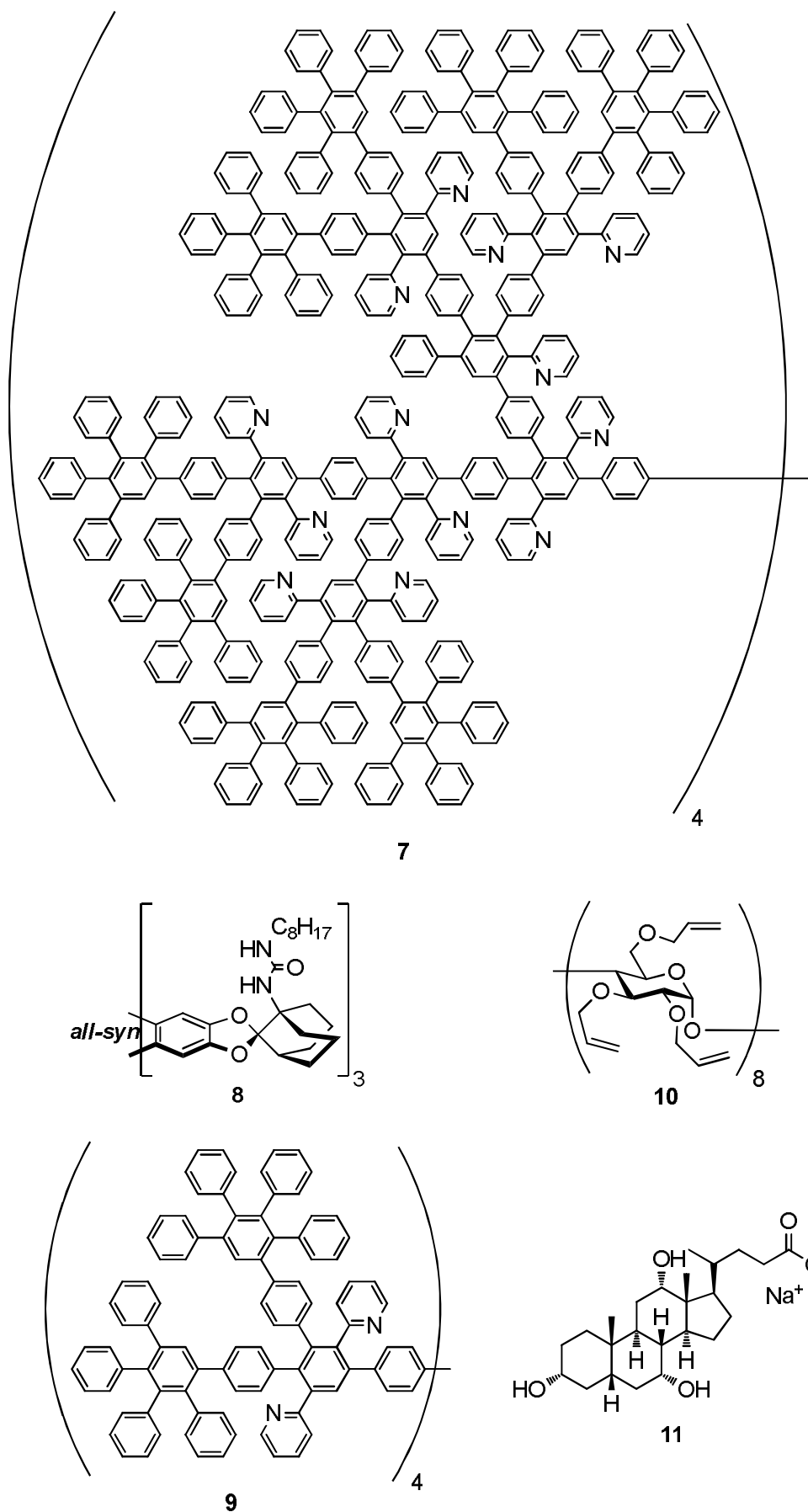


Abbildung 29: Im TATP-Sensor verwendete Affinitätsmaterialien.

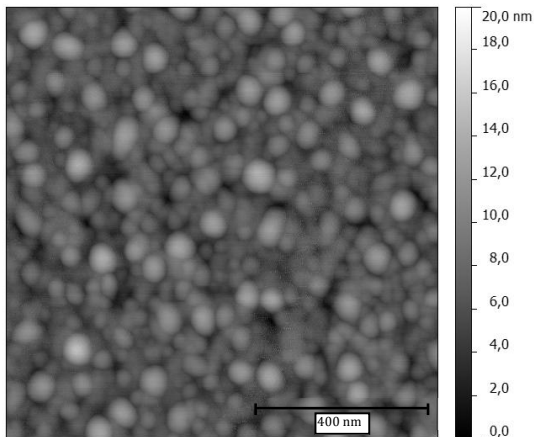


Abbildung 30: AFM Bild der Elektrode einer fabrikneuen QCM.

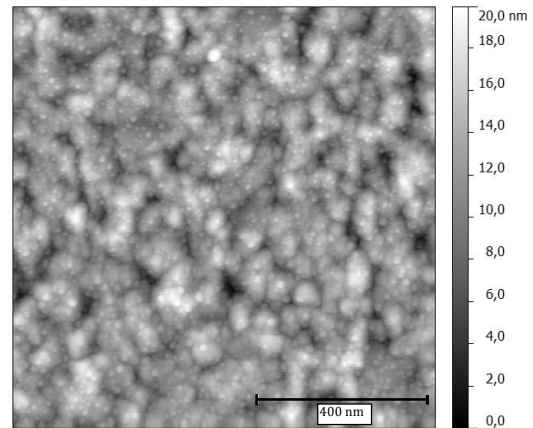


Abbildung 31: AFM Bild einer mit 5 modifizierten QCM Elektrode.

Wohingegen die Elektrode einer unbehandelten QCM (Abbildung 30) eine Struktur aufweist, die an die Oberfläche eines Blumenkohls erinnert, scheint die Struktur der Oberfläche der modifizierten QCM eine weniger starke Topologie aufzuweisen (Abbildung 31).

Durch repulsive Wechselwirkungen mit der Oberfläche werden die Moleküle der Affinitätsmaterialien **7-10** vermutlich gleichzeitig ausgerichtet oder anders verteilt, wodurch sie für TATP besser zugänglich sind. Dies erklärt auch, dass nur die Affinitäten zu TATP der QCM beschichtet mit **11** und der QCM ohne Affinitätsmaterial sinken. Es sind die beiden Oberflächen im Array, die keine großen, formstabilen Verbindungen aufweisen.

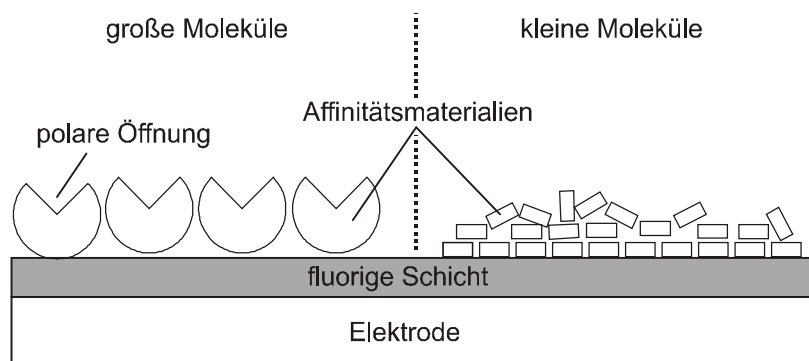


Abbildung 32: Unterschied in der Ordnung großer / kleiner Moleküle.

Bei der QCM beschichtet mit **11**, kann analog zu den anderen Affinitätsmaterialien ebenfalls eine Ausrichtung der Moleküle nahe der fluorigen Schicht erfolgen. Aufgrund der geringen Größe und des geringem Molekulargewichts wird hier jedoch ein Großteil der Moleküle nicht ausgerichtet (Abbildung 32). Darüber hinaus kann davon ausgegangen

werden, dass **11** deutlich dichter gepackt ist und somit schon ohne Vorbehandlung deutlich weniger Moleküle an die Oberfläche der Elektrode gelangt sind. Das völlig abweichende Verhalten der Verbindung **9** wird eventuell durch veränderte Aggregation auf der Oberfläche verursacht.

Da in einem Detektions-Szenario nicht die Affinitäten, sondern die PCA (vgl. Kapitel 1.1.4) eines Signalsatzes betrachtet werden, wurden nun die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Hauptkomponenten der PCA bestimmt.

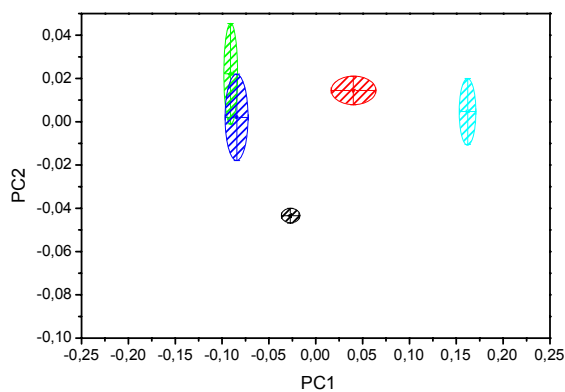


Abbildung 33: PCA der Signale des Arrays ohne vorherige Modifikation der Elektrode.

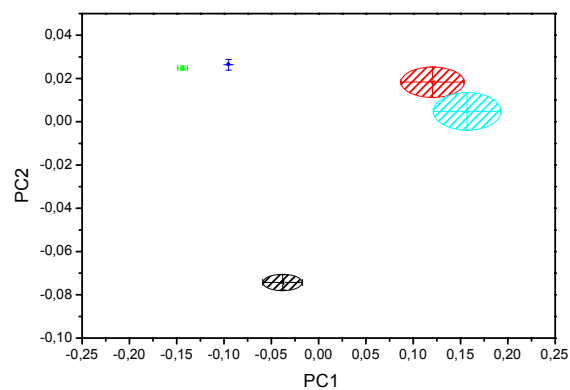


Abbildung 34: PCA der Signale des Arrays mit Oberflächenmodifizierung der Elektrode.

(schwarz: Aceton, cyan: Wasser, rot: Wasserstoffperoxid, blau: Di-*tert*-butylperoxid, grün: TATP)

Die in den Abbildungen 33 und 34 gezeigten farbigen Ellipsen stellen Erwartungsräume dar, in dem Sensorantworten auf einen bestimmten Stoff nach mathematischer Verarbeitung liegen. Die Diskriminierung von TATP von Störanalyten war im originalen Sensor-Array erfolgreich. Jedoch kann das chemisch verwandte Di-*tert*-butylperoxid nur unter Zuhilfenahme der 3. Hauptkomponente, also unter Verwendung einer weiteren Dimension, unterschieden werden. Dies ist dagegen unter Verwendung des modifizierten Arrays schon im zweidimensionalen Raum möglich. Eine Interpretation der Sensorantwort wird dadurch deutlich einfacher: Die Erwartungsräume werden stärker voneinander getrennt und im Falle der organischen Peroxide deutlich stärker fokussiert. Eine Unterscheidung zwischen Wasser und Wasserstoffperoxid ist auch hier möglich, aber nicht so ausgeprägt wie mit dem unmodifizierten Sensorsatz, da die Affinitätsmaterialien auf die TATP-Identifikation optimiert sind. Da die unspezifische Adsorption auf der Elektrode stark zurückgedrängt wird, ist die Abgrenzung zwischen den Störanalyten nicht mehr eindeutig. Eine schnellere und sicherere computergestützte Identifikation von TATP wird aber somit ermöglicht.

Fazit

In dieser Studie wurde eine schnelle und preisgünstige Methode mit instrumentell geringem Aufwand entwickelt, um Quarzmikrowaagen mit Aluminiumelektrode unempfindlicher gegen Störeinflüsse zu machen. Neben der Versiegelung der Oberfläche durch die Phosphonäure, bewirkt diese Schicht vermutlich auch noch eine vorteilhafte Ausrichtung der Moleküle der Affinitätsmaterialien auf der Oberfläche. Durch diese Effekte werden sowohl die Affinität zu dem Zielanalyten TATP als auch die Selektivität gegenüber den zu diskriminierenden Substanzen stark erhöht.

Erklärung meines Beitrags

Die in dieser Veröffentlichung vorgestellte Oberflächenmodifizierung wurde von mir im Rahmen meiner Diplomarbeit an der Universität Bonn entwickelt. Im Rahmen der Dissertation erfolgten die Untersuchungen der Oberfläche mittels AFM und Kontakwinkelmessungen sowie der Vergleich eines Sensors für TATP (entwickelt von *Dr. D. Lubczyk*) bestückt mit vorbehandelten Mikrowaagen zu einem Sensor, dessen Mikrowaagen diese Vorbehandlung nicht erfahren haben.

Die Entwicklung der Oberflächenmodifikation, alle Messungen mit oberflächenmodifizierten Substraten sowie die Dateninterpretation wurden von mir durchgeführt. Die Dendrimere wurden von *Prof. Dr. K. Müllen* zur Verfügung gestellt. Der Entwurf des Manuskripts wurde von mir geschrieben. *Prof. Dr. S. R. Waldvogel* betreute die Arbeit.

3.2 Aufklärung und Beeinflussung molekularer Wechselwirkungen bei der Adsorption von Analytmolekülen in Affinitätsmaterialien

In den folgenden Abschnitten wurden Studien zu Charakterisierung der dominierenden Wechselwirkungen in Schichten supramolekularer Verbindungen durchgeführt. Dabei soll versucht werden, die Art der dominierenden Wechselwirkung der Adsorption unterschiedlicher gasförmiger Moleküle vorherzusagen, zu bestimmen und diese durch Synthese neuer, veränderter Strukturen zu beeinflussen.

3.2.1 Steuerung der Größenselektion von organischen Käfigen bei der Adsorption von Aromaten

Das Manuskript zu diesem Kapitel wurde bereits publiziert.

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Porous Organic Cage Compounds as Highly Potent Affinity Materials for Sensing by Quartz Crystal Microbalances*, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052.

Hintergrund

In dieser Studie sollte der Einfluss der Kavitätsgröße auf die selektive Einlagerung von Benzol und verwandter Aromaten in mikroporöse, organische Käfige (engl. soluble porous units, SPUs) untersucht werden.

Die prominentesten Vertreter der porösen organischen Materialien sind seit ihrer Einführung 1995 metall-organische Gerüste (engl. metal-organic frameworks; MOFs).^[52] Bedingt durch das gebildete dreidimensionale Netzwerk, das diese Materialien ausmacht, können sie jedoch nur unter Zersetzung eben dieses Netzwerks gelöst werden. Es ist daher sehr schwierig, dünne und definierte Schichten dieser Verbindungen zu erzeugen. Damit sind sie nicht geeignet für Bereiche, in denen es nötig ist, poröse Materialien aus Lösung heraus zu fabrizieren.^[53]

Neben MOFs sind mikroporöse Polymere ein weiteres Beispiel organisch-poröser Materialien.^[54,55] Auch hier ist eine Verarbeitung des fertig gebildeten Materials aufgrund fehlender Löslichkeit nur selten möglich. In den Fällen, in dem eine Löslichkeit vorliegt, ist vorher eine aufwendige Synthese spezieller Verknüpfungsbausteine oder Untereinheiten von Nöten.^[56]

Neuerdings bieten diskrete formstabile, organische Käfigmoleküle als Vorläufer poröser Materialien eine Alternative zu MOFs und mikroporösen Polymeren. Vorteil dieser Verbindungsklasse ist, dass hier die Moleküle selbst eine mikroporöse Tasche aufweisen. Diese kann beim Lösen aufgrund der starren Molekülstruktur nicht zerstört werden.^[57] Es ist somit möglich diese Materialien in Lösung zu verarbeiten, so dass zeitaufwendiges Aufwachsen des Materials auf Werkstücke bzw. Oberflächen vermieden wird. Zusätzlich ist es möglich, durch die Kombination verschiedener organischer Käfig-Derivate neue Materialien mit veränderter Porosität zeitlich effizient zu erhalten.^[58]

Die Nachfrage nach neuen Materialien zur selektiven Einlagerung und Detektion von Aromaten der BTX-Reihe (BTX: Benzol, Toluol, Xylol) ist seit Jahren hoch. Zum einen die immer strengeren Richtlinien im Arbeitsschutz^[59] als auch die nach wie vor hohe Belastung von Importgütern^[60] machen die Forschung auf diesem Gebiet notwendig. BTX-Exposition kann chronische Haut-, Augen- und Atemwegs-Irritationen auslösen und bei lang anhaltender oder höher konzentrierter Exposition Krebserkrankungen auslösen.^[61]

Aktuell erfolgt die BTX-Detektion meist mit sogenannten Dräger-Röhrchen der Firma *Dräger Safety AG & Co. KGaA* aber auch massenspektrometrische und gaschromatografische Verfahren sind bekannt und werden in manchen Bereichen eingesetzt.^[62] Nachteil der Verfahren ist, dass keine kontinuierliche und schnelle Detektion der Analyten erfolgt. So muss in der Regel erst eine Anreicherung in einem Trägermaterial erfolgen bevor die Analyten identifiziert und quantifiziert werden können.^[63] Bei den Dräger-Röhrchen müssen erst grundlegende Informationen über die vermutete Konzentration des Stoffes bekannt sein, da für verschiedene Konzentrationsbereiche unterschiedliche Dräger-Röhrchen nötig sind.^[64]

Ergebnisse

Es konnte erstmals gezeigt werden, dass es möglich ist, SPUs in sehr dünnen Schichten ($5,5 \text{ ng/mm}^2$) mittels eines Elektrospray-Verfahrens aufzubringen und dennoch einen mikroporösen Film zu erhalten. Obwohl bei dem Beschichtungsverfahren Spannungen von 5000 V angelegt wurden, konnte keine Fragmentierung der Moleküle durch den Beschichtungsprozess beobachtet werden. Dies konnte bewiesen werden, indem eine SPU-Schicht nach der Beschichtung wieder von der QCM gelöst und massenspektrometrisch untersucht wurde.

Insgesamt wurden von der Gruppe um *Dr. M. Mastalerz* sieben SPUs (**12-18**) sowie niedermolekulare Modellverbindungen (**19-22**) synthetisiert. Die Modellverbindungen (**19-22**) wurden herangezogen, um eine funktionelle Wechselwirkung (z.B. durch π - π -Stacking an den Triptycenen- oder Phenoleinheiten) auszuschließen.

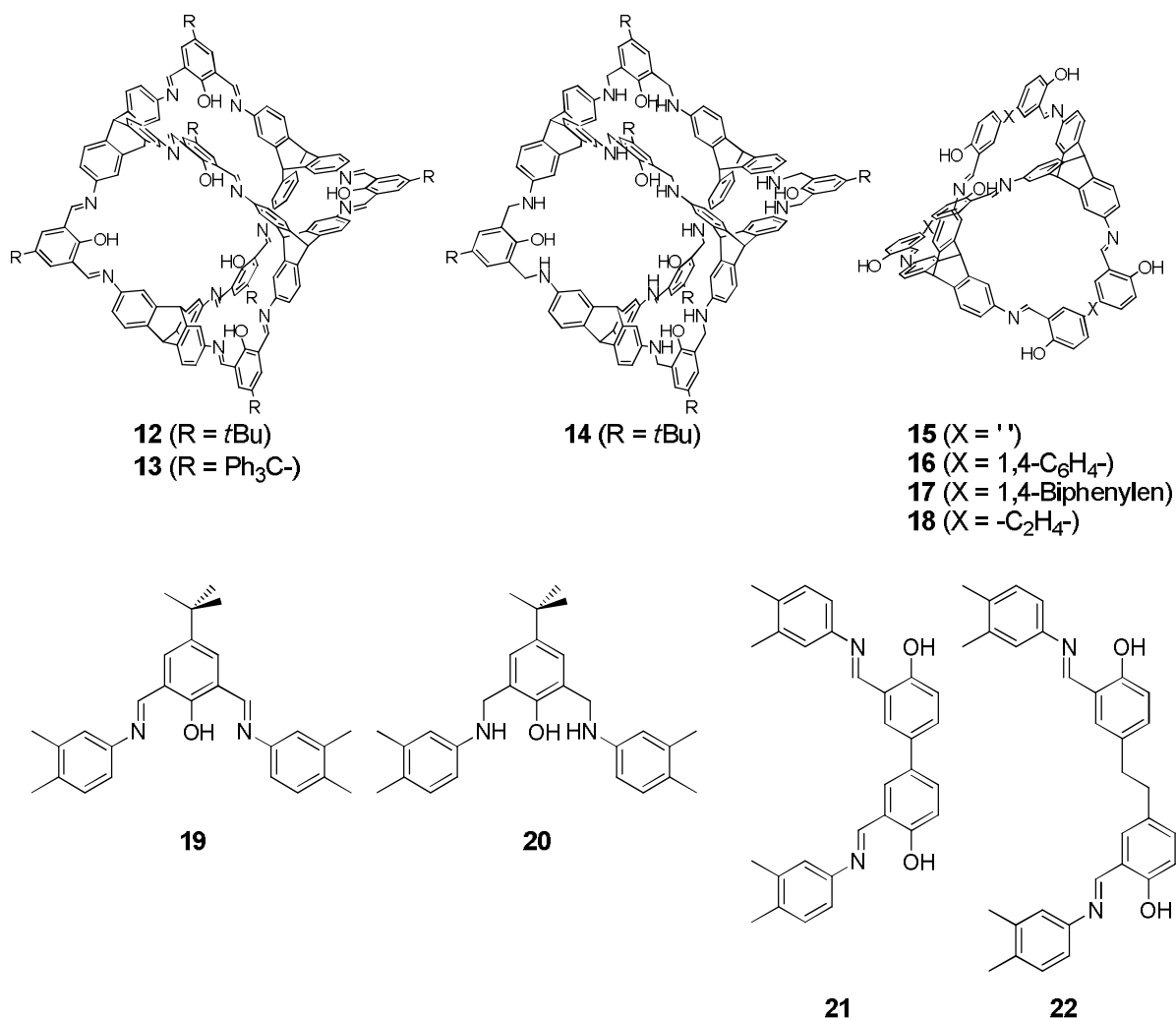


Abbildung 35: In der Veröffentlichung untersuchte Verbindungen.

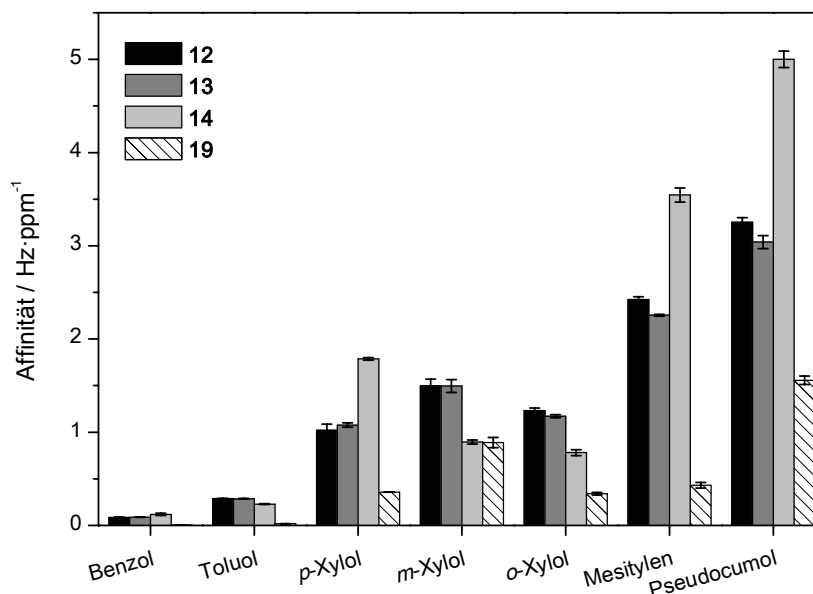


Abbildung 36: Untersuchung des Einflusses der Peripherie sowie der Flexibilität des Gerüsts.

In einem ersten Schritt wurde die Peripherie der Moleküle modifiziert um zu bestimmen, ob die Adsorption in den Hohlraum der Moleküle oder in den intermolekularen Kavitäten bevorzugt wird. Dazu wurden die Käfige **12** und **13** synthetisiert und das Affinitätsverhalten der Schichten untersucht.

Da die Affinitäten von **12** und **13** fast identisch sind und nur bei den sterisch anspruchsvolleren Aromaten etwas abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass hier die Einlagerung bevorzugt in den molekularen Poren stattfindet.

Durch Reduktion der Imin-Bindungen in **12** zum Molekül **14** konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Einlagerung von räumlich anspruchsvolleren Analyten bevorzugt wird. Die etwas flexiblere Struktur erlaubt offensichtlich ein besseres Anpassen der Kavität an den Analyten.

Im nächsten Schritt wurden die Verbindungen **15** bis **18** synthetisiert. Hier wird die Grundform der SPU **15** entlang einer Achse gestreckt. Die Größe der Kavität des Käfigs steigt somit in der Reihe **15**<**16**<**16**<**17** an.

Die optimale Größe der Kavität für die Analyteinlagerung weist hier **18** auf. Auch in diesem Fall besitzt die Struktur eine erhöhte Flexibilität (im Vergleich zu den verwandten SPUs mit starren Brückengliedern) und kann sich am besten an die Analyten anpassen. Um eine Umkehr der Affinität zu erzielen, wurde nun der sterische Anspruch der Analyten

vergrößert. Dies wurde durch den Einsatz der entsprechenden Ethyl-Derivate (**23-26**) der Xylole (**27-29**) und des Mesitylens (**30**) erzielt.

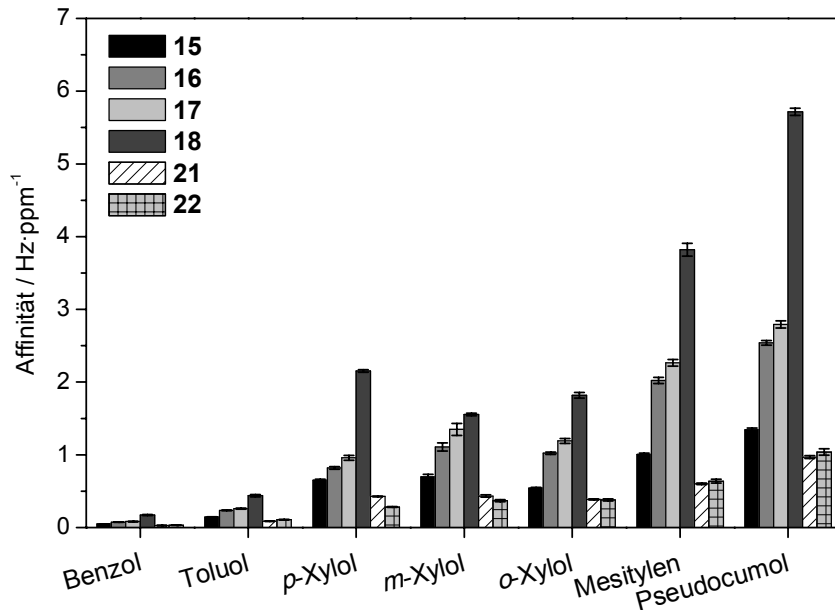


Abbildung 37: Untersuchung des Einflusses der Porengröße.

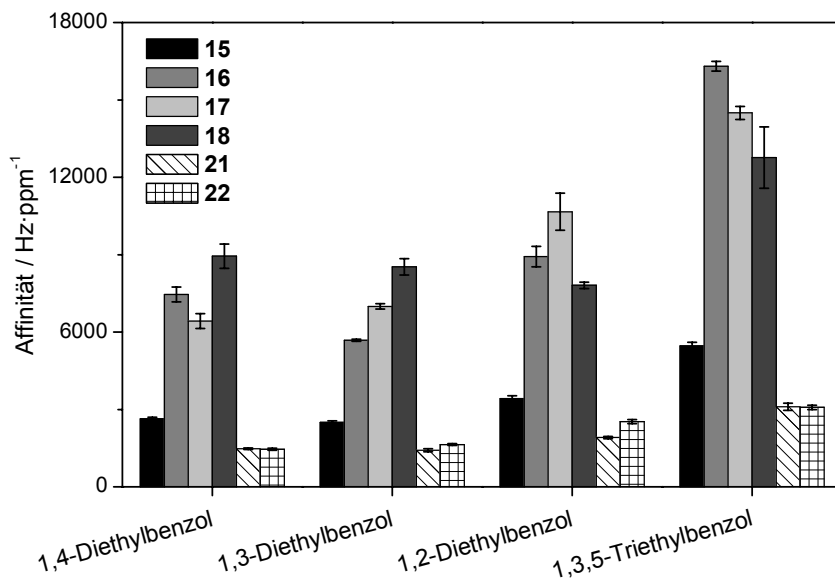


Abbildung 38: Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Analytmoleküle durch Einführung neuer Analyten.

Durch den Einsatz von **23** bis **26** als neue Analyten konnte der gewünschte Effekt herbeigeführt werden: Der räumliche Anspruch der Moleküle ist zu groß um noch perfekt in die molekulare Tasche von **18** zu passen und die Adsorption in die größeren Käfige **16** und **17** wird bevorzugt.

Fazit

Durch die oben beschriebenen Effekte konnte in dieser Veröffentlichung gezeigt werden, dass durch geschickte Synthese der Käfigverbindungen die Einlagerung eines Zielmoleküls bevorzugt werden kann. Auch die in der Literatur kontrovers diskutierte Annahme der Mikroporosität dieser Substanzklasse konnte mit diesen Ergebnissen gestützt werden. Darüber hinaus war es erstmals möglich, dünne Schichten mit definierter Mikroporosität direkt aus Lösung mittels Elektrospray ohne Zersetzungsprodukte oder Fragmentierung zu erzeugen. Die Materialien sind durch die Möglichkeit der gezielten Größenselektion von BTX-Analyten bestens für den Einsatz in der kontinuierlichen BTX-Detektion als Affinitätsmaterial geeignet.

Erklärung meines Beitrags

Alle Messungen mit Quarzmikrowaagen, Beschichtungen und die Dateninterpretation wurden von mir durchgeführt. Die Synthese der Substanzen hat *M. W. Schneider* durchgeführt. Das Konzept des Manuskripts wurde von allen Autoren gemeinsam entworfen. Der Entwurf des Manuskripts wurde von *Prof. Dr. M. Mastalerz* erstellt und von mir in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. S. R. Waldvogel* weiter erarbeitet.

3.2.2 Einflüsse der Innenfunktionalisierung von organischen Käfigen auf die Detektion von γ -Butyrolacton

Das Manuskript zu diesem Kapitel wurde bereits publiziert.

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Direct Gravimetric Sensing of GBL by Molecular Recognition Process in Organic Cage Compounds*, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, 49, 8398–8400.

Hintergrund

Bei den Vorversuchen zu der vorangegangenen Veröffentlichung fiel ins Auge, dass die reduzierte SPU **14** eine deutlich erhöhte Affinität zu Analyten aufweist, die eine Carbonylfunktion enthalten. Insbesondere die hohe Affinität zu γ -Butyrolacton (**31**, GBL) war interessant.

Die Detektion von GBL, in den Medien gerne als K.O.-Tropfen bezeichnet, ist in den letzten Jahren immer stärker in den Fokus der Forschung geraten. Es ist in der Vergangenheit immer wieder im Zusammenhang mit sexuellen Übergriffen („rape-drug“) und als Rauschmittel in den Medien genannt worden.^[65] Im Gegensatz zu seiner offenkettigen Form γ -Hydroxybuttersäure (GHB) ist GBL nicht international kontrolliert und relativ einfach zu beziehen. Durch die seit 2001 strenge Regulierung von GHB durch die UN wird GBL in der entsprechenden Szene als Ersatz für GHB gehandelt.^[66] GHB und GBL werden im Körper zu γ -Aminobuttersäure (engl. γ -aminobutyric acid, GABA) umgesetzt, dem stärksten inhibitorischen Neurotransmitter im zentralen Nervensystem und wirken entsprechend.^[67]

Aktuell wird die Detektion und Identifikation von GHB und GBL mittels Chromatografie und/oder Massenspektrometrie durchgeführt. Diese Verfahren erfordern jedoch teure und meist stationäre Geräte und können sehr zeitaufwendig sein.^[68] Darüber hinaus existieren enzymatische Test-Kits, aber auch diese benötigen aufwendiges medizinisches Laborgerät (Clinical Chemistry Analyzers) um die endgültige Identifikation vorzunehmen.^[69] Auch eine Reihe von kolorimetrischen Tests und Fluoreszenz-basierende Verfahren wurden vorgestellt.^[70] Diese funktionieren im Falle des kolorimetrischen Tests nur unzuverlässig

und bei dem Fluoreszenz-basierendem Verfahren ist zuerst eine aufwendige Probenpräparation erforderlich.

Ergebnisse

Ausgehend von der gesteigerten Affinität von **14** im Vergleich zu **12** gegenüber GBL wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von *M. Mastalerz* die Hypothese aufgestellt, dass die freien (und durch das Phenol aktivierten) Amin-Funktionen in **14** der Hauptgrund für bevorzugte Einlagerung von GBL sind. Sollte dies der Fall sein, so müsste durch Manipulation der funktionellen Gruppen im Molekül die Affinität im gewissen Rahmen gesteuert werden können.

Es wurden daher Derivate von **14** synthetisiert, die an den unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Molekül methyliert sind (Abbildung 39). Darüber hinaus wurde die Verbindung **12** sowie die Modellverbindungen **19** und **20** zum Vergleich herangezogen.

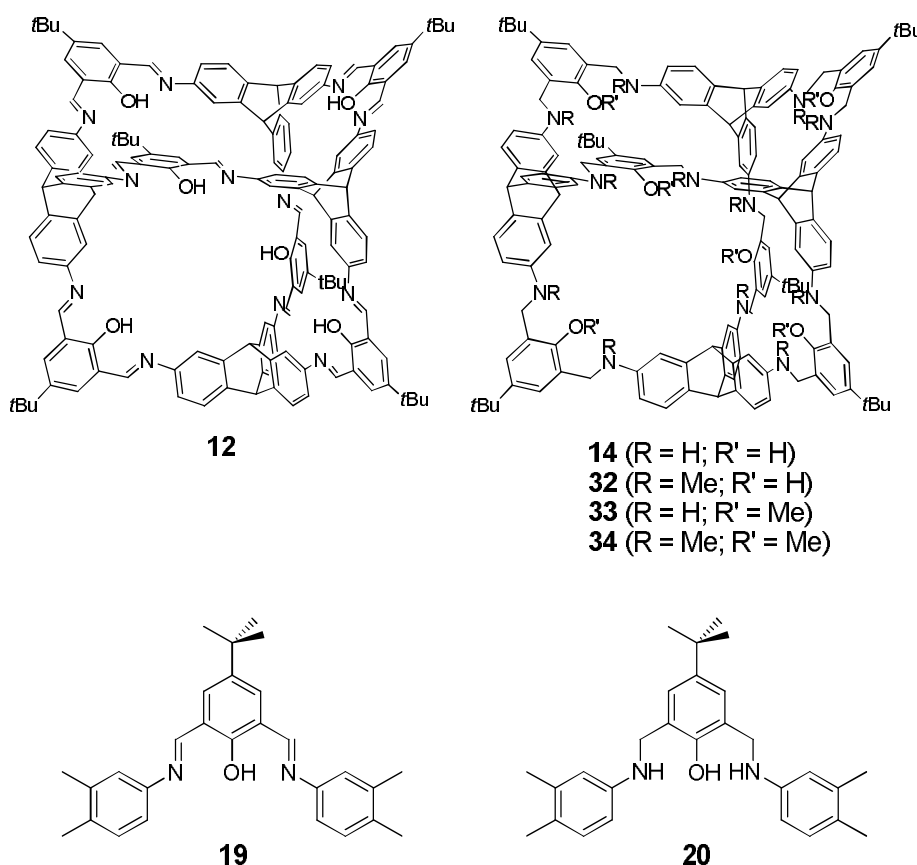


Abbildung 39: In der Studie untersuchte Affinitätsmaterialien.

Bei Betrachtung der Verhältnisse der in Abbildung 40 abgebildeten Affinitäten von **12**, **14** und der Modellverbindung **20** gegenüber GBL werden zwei Effekte deutlich. Der domi-

nierende Effekt der funktionellen Gruppen wird durch die höhere Affinität der Modellverbindung **20** gegenüber der SPU **12** herausgestellt. Es wird ebenfalls deutlich, dass der Käfigeffekt eine starke Rolle spielt. Dies zeigt der direkt Vergleich der Affinitäten von **14** und **20**. Es kann ein ausgeprägter Käfigeffekt beobachtet werden, solange funktionelle Gruppen für eine Fixierung zur Verfügung stehen (vgl. Affinitäten **12/19** und **14/20**, Abbildung 40).

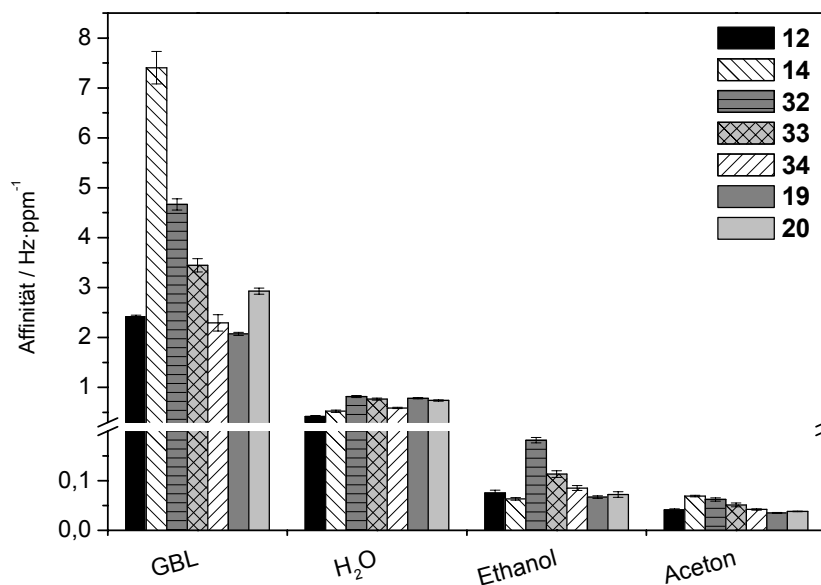


Abbildung 40: Ermittelte Affinitäten der untersuchten Materialien.

Eine Steuerbarkeit der Affinitäten zu GBL konnte durch die Verbindungen **14** und **32-34** bewiesen werden. Durch Methylierung der Amin-Funktionen, der Phenol-Funktionen oder beider Funktionen kann die Affinität zu GBL eingestellt werden. Die experimentellen Ergebnisse können sehr gut mit den möglichen Arten der Wechselwirkung von GBL mit den Funktionen im Molekül erklärt werden (Abbildung 41).

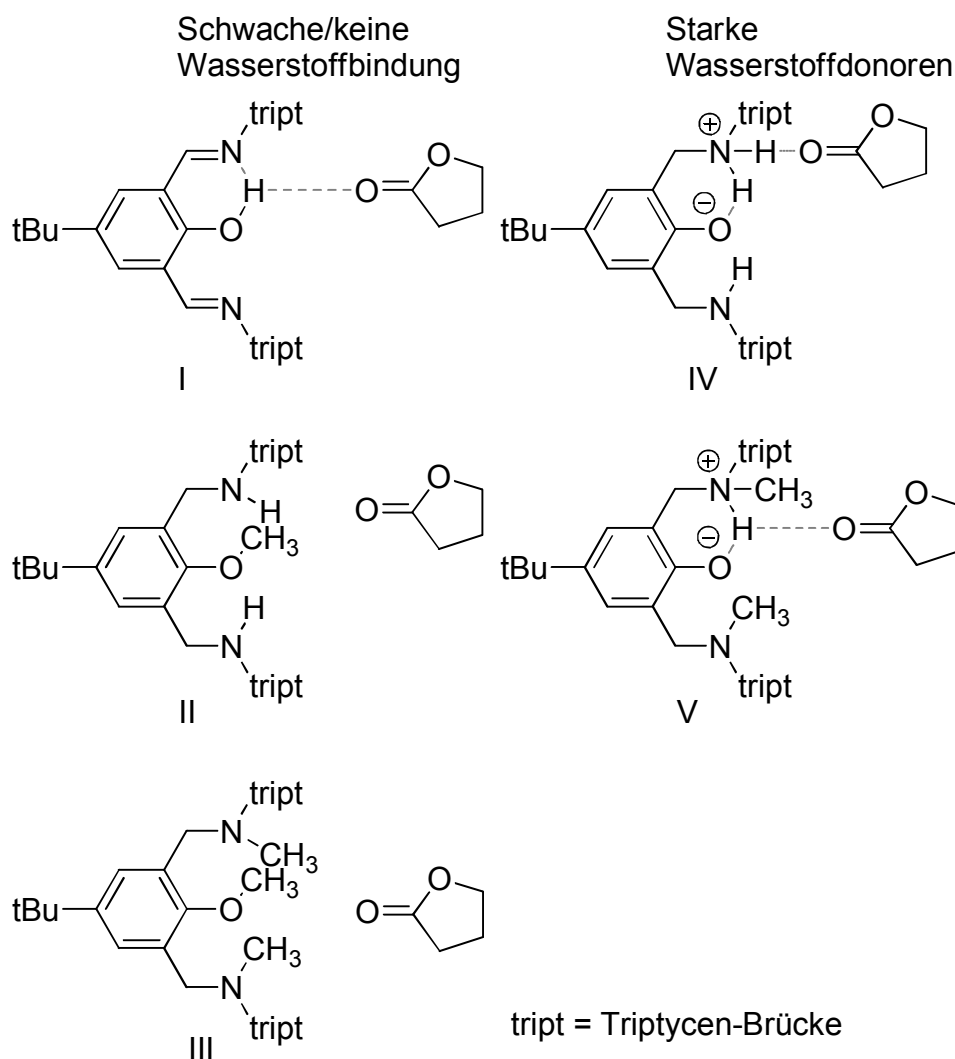


Abbildung 41: Mögliche Arten der Wechselwirkung von GBL mit den funktionellen Gruppen der SPUs.

Das phenolische Proton ist im Falle des SPUs **12** zwischen dem Imin-Stickstoff und dem Phenol-Sauerstoff lokalisiert (Abbildung 41, I) und kann somit nur eine schwache Wasserstoffbrücke zum GBL ausbilden. Im Fall der Verbindung **14** kann eine zwitterionische Spezies gebildet werden (Abbildung 41, IV). Die Ammonium-Gruppe kann nun eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung zum GBL ausbilden. Dies ist der erhöhten Azidität des Ammonium-Protons geschuldet. Dazwischen liegen die methylierten Derivate. **32** kann zwar auch eine zwitterionische Spezies ausbilden, jedoch ist das Proton des Ammoniums relativ stark durch die Methylgruppe abgeschirmt (Abbildung 41, V) und die Wasserstoffbrücke zum GBL kann nur in einem geringeren Umfang ausgebildet werden. Die Affinität vermindert sich somit. Bei **33** und **34** können keine solcher Wechselwirkung mehr zwischen dem Amin und dem GBL stattfinden (Abbildung 41, II und III). Dies spiegelt sich in der stark reduzierten Affinität zu GBL im Vergleich zu **14** wieder.

Betrachtet man zusätzlich neben den Affinitäten zu GBL auch noch die Affinitäten zu Ethanol stellt sich heraus, dass sich die Verbindung **14** und **32** orthogonal zueinander verhalten. Orthogonale Informationen sind bei der Identifikation von zu detektierenden Stoffen unerlässlich (vgl. Abschnitt 1.1.1). Da die beiden Stoffe sich sehr ähnlich gegenüber Wasser verhalten, sollte hier auch keine Querempfindlichkeit auftreten. Somit sind diese beiden Stoffe sehr vielversprechend Kandidaten für den Einsatz in einem Sensor für mit GBL versetzte Getränke (engl. spiked drinks).

Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass eine *ab initio* Vorhersage bestimmter Wechselwirkungen durchaus möglich ist und mit synthetischem Geschick in SUPs umgesetzt werden kann. Darüber hinaus konnten zwei Materialien identifiziert werden, die durch ihre orthogonalen Eigenschaften bezüglich der Affinitäten zu GBL und Ethanol vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in einem Sensor für GBL in Getränken darstellt.

Erklärung meines Beitrags

Alle Beschichtungen, Messungen mit Quarzmikrowaagen und die Dateninterpretation wurden von mir durchgeführt. Die Synthese wurde von *M. W. Schneider* durchgeführt. Der Entwurf des Manuskripts wurde von mir geschrieben. *Prof. Dr. S. R. Waldvogel* betreute die Arbeit und finalisierte zusammen mit *Prof. Dr. M. Mastalerz*, *M. W. Schneider* und mir das Manuskript.

3.2.3 Untersuchung neuer Rezeptorarchitekturen auf Basis von (-)-

Isosteviol

Das Manuskript zu diesem Kapitel wurde bereits publiziert.

C. Lohoelter, M. Brutschy, D. Lubczyk, S. R. Waldvogel, *Novel Supramolecular Affinity Materials based on (-)-Isosteviol as Molecular Templates*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2821-2833.

Hintergrund

(-)-Isosteviol (**35**) ist ein gut verfügbarer Synthesebaustein, der leicht aus Steviosid, einem natürlich verfügbaren Glykosid, optisch rein hergestellt werden kann. (-)-Isosteviol besitzt von Natur aus eine einzigartige, konkave Struktur (Abbildung 42).

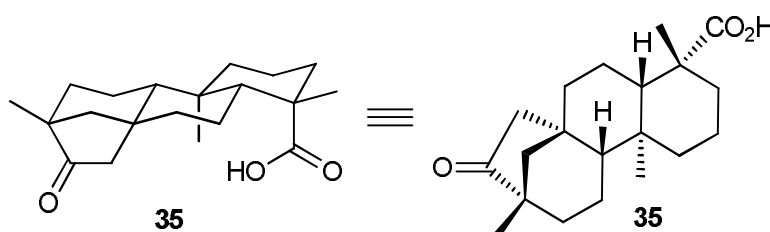


Abbildung 42: Struktur von (-)-Isosteviol (**35**).

Die starre Grundstruktur beschränkt die Freiheitsgrade und ermöglicht so eine Präorganisation der Moleküle. Die konkave Form bildet ein lipophiles Rückgrat, die Carbonyl-Gruppe und die Säurefunktion eine hydrophile Region. So können durch Fixierung und Ausrichtung von Isosteviol-Gruppen Bereiche mit definierten hydro- oder lipophilen Eigenschaften in Molekülen erzeugt werden.^[71,72]

Das Augenmerk in dieser Veröffentlichung wurde auf die Synthese und Charakterisierung C_3 -symmetrischer Strukturen gelegt. Als C_3 -symmetrische Plattformen wurden Hexahydroxytriphenylen (**36**) sowie Hexaaminotrypticen (**37**) verwendet.

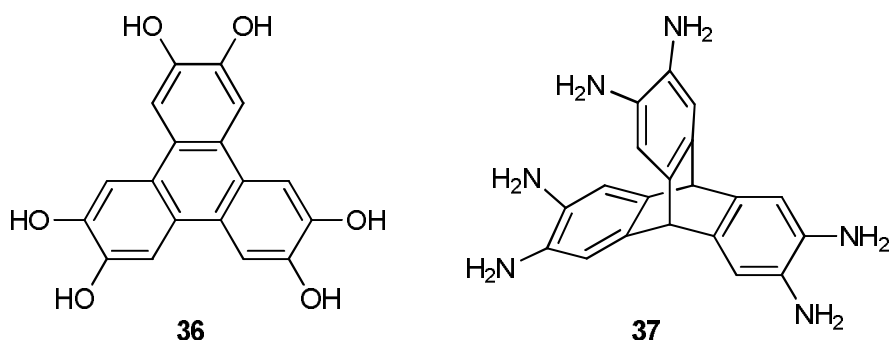


Abbildung 43: Die C₃-symmetrischen Plattformen 36 und 37.

Beide Strukturen weisen eine starre Grundstruktur auf, deren funktionelle Gruppen C₃-symmetrisch um den Mittelpunkt angeordnet sind. Durch Ketalisierung oder Kondensation können hier relativ leicht Kupplungen mit weiteren Molekülen erfolgen.^[73,74] Beim Triphenylen kann so durch die Ketalisierung mit einem prochiralen Keton (oder einem Aldehyd) zwei Diastereomere gebildet werden. Das Diastereomer bei dem alle gleichen Gruppen auf eine Seite der Triphenylenplattform zeigen, ist das *all-syn*-Produkt. Es ist auch das Produkt, das als Grundlage für Affinitätsmaterialien interessant ist. Es wird eine elektronenreiche aromatische Plattform erzeugt, über der durch die Ketalfunktionen eine Kavität aufgespannt wird. Diese lässt sich synthetisch modifizieren.^[74–76] Das Reaktionsprodukt, bei dem einer der Gruppen auf die andere Seite der Triphenylenebene zeigt, wird als *anti,anti,syn*-Produkt bezeichnet.

Triptycene bilden neben den Triphenylenen eine zweite Klasse an C₃-symmetrischen Bausteinen. Anders als beim Triphenylen liegen hier die Aromaten-Ringe nicht in einer Ebene und sind nicht konjugiert, sondern bilden Methylen-verbrückt ein „Schaufelrad“. Durch Kondensation mit prochiralen Diketonen können auch hier wieder *all-syn*- und *anti,anti,syn*-Produkte gebildet werden. Triptycene sind weit verbreitet in der organischen Synthese. Anwendungen finden sie als Bestandteil von Polymeren^[77], organischen Käfigen^[55,57], Katalysatoren^[78], Molekularmaschinen^[79] und in der supramolekularen Wirt-Gast-Chemie^[80].

Ergebnisse

Die von Dr. C. Lohölter im Rahmen ihrer Dissertation synthetisierten Affinitätsmaterialien auf Basis von (-)-Isosteviol (Abbildung 44) wurden einer Charakterisierung mittels QCM Analytik unterzogen.^[71]

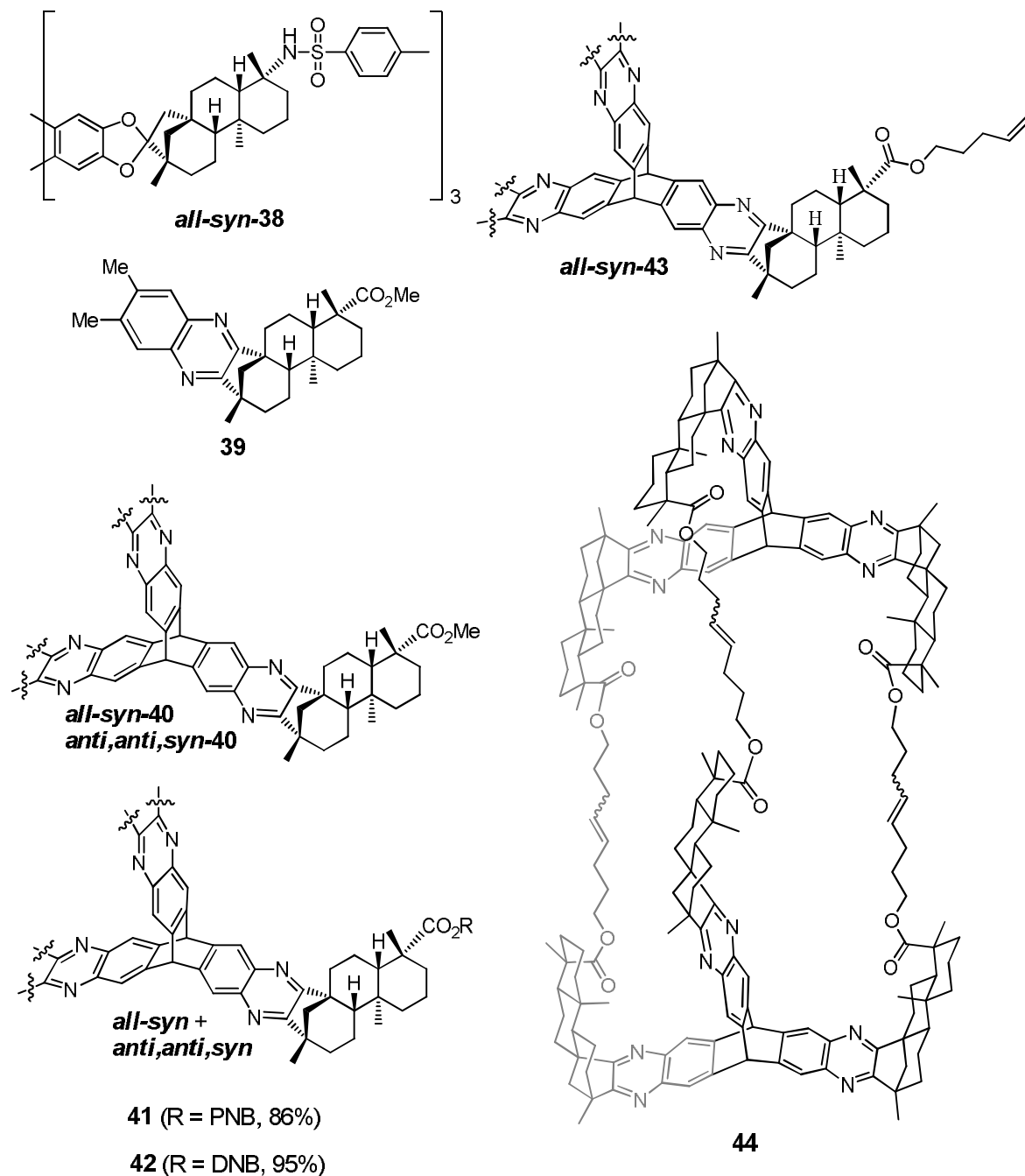


Abbildung 44: In der Veröffentlichung untersuchte Substanzen.

Zwei Substanzen stechen positiv bei der Analyse der Affinitäten zu aromatischen Verbindungen heraus (Abbildung 45). Zum einen das Triphenylenketal basierte Affinitätsmaterial **38**, zum anderen das Triptycyn basierte *anti,anti,syn*-Isomer der Verbindung **40**.

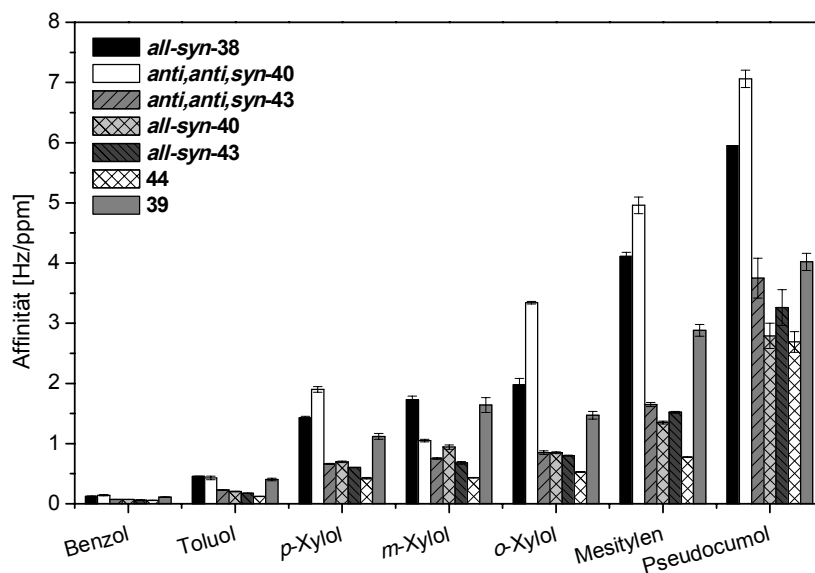


Abbildung 45: Ergebnisse der Affinitätsbestimmungen der Affinitätsmaterialien **38-40**, **43** und **44**.

Die von *anti,anti,syn-40* gebildete Kavität ist optimal für die Einlagerung aromatischer Analyten geeignet. Auch *all-syn-38* besitzt eine Kavität, die für eine Einlagerung geeignet ist.

Weshalb das *anti,anti,syn*-Derivat *anti,anti,syn-43* eine so deutlich geringere Affinitäten als *anti,anti,syn-40* aufweist, lässt sich anhand der Molekülstruktur aus der Kristallstrukturanalyse von Einkristallen von *all-syn-43* (Abbildung 46) erklären (von *anti,anti,syn-43* konnte kein Einkristall erhalten werden).

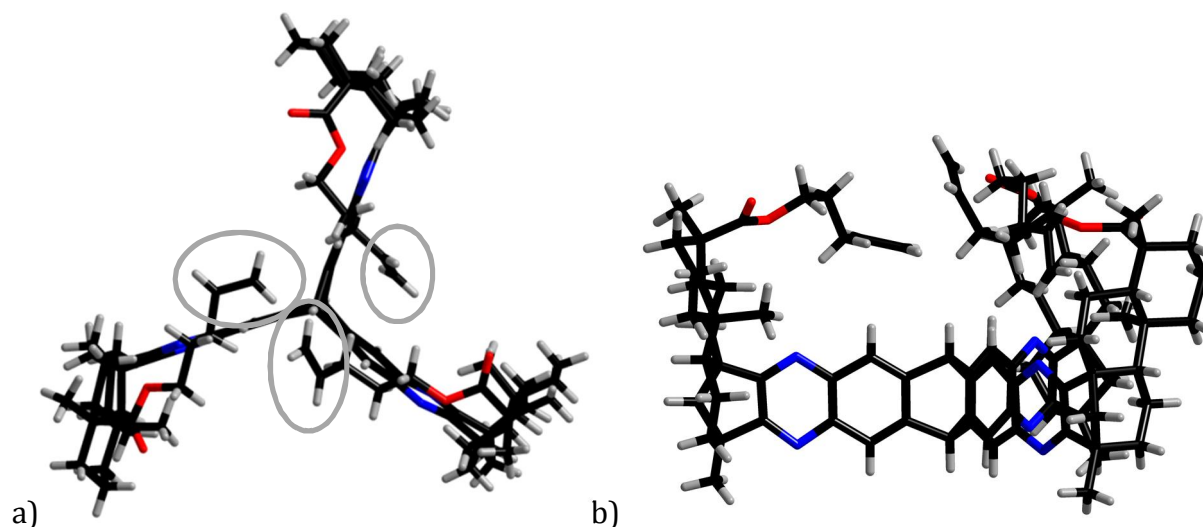


Abbildung 46: a) Aufsicht auf die molekulare Struktur von *all-syn-43* mit den terminalen Alken-Fragmenten (grau markiert) b) Seitenansicht von *all-syn-43*.

Die Alkenyl-Gruppen ragen in die gebildete Kavität und schirmen diese gegen sperrige Aromaten ab. Darüber hinaus dominiert die Bindung der aromatischen Analyten in der hydrophoben Tasche am (-)-Isosteviol über die Bindung am Triptycyl-Grundgerüst. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit denen im Abschnitt 3.2.1 gewonnenen Erkenntnissen durch den Vergleich von SPUs und deren niedermolekularen Modellverbindungen.

Das exzellente Affinitätsverhalten von *anti,anti,syn-40* lässt sich auch in den Sensorantworten wiederfinden. Eine mit *anti,anti,syn-40* beschichtete QCM erzeugt mit aromatischen Analyten im niedrigen Konzentrationsbereich ungewöhnlich hohe Signale.

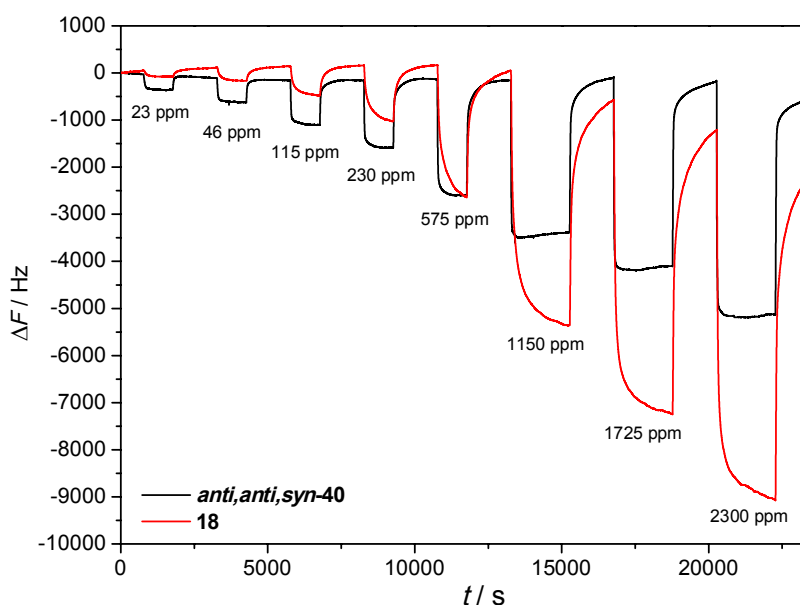


Abbildung 47: Sensorantwort von *anti,anti,syn-40* und *18* (steigende Pseudocumol Konzentration mit Reingas-Phasen zwischen jedem Schritt).

Ein Vergleich der Rohdaten von **anti,anti,syn-40** mit Sensorantworten von einer QCM die mit **18** beschichtet wurde, macht die Überlegenheit im Bereich kleiner Konzentrationen deutlich. Dieses Verhalten deutet auf eine hoch spezifische Einlagerung in das Affinitätsmaterial. Große Signale im Bereich höherer Konzentrationen, wie bei **18** zu beobachten, weisen auf eine große Anzahl freier Adsorptionsplätze im Affinitätsmaterial hin.

Die Käfigstruktur **44** weist nur moderate Affinitäten auf. Molekularmechanische Simulationen der Struktur in unterschiedlichen Medien durch *Dr. C. Siering* deuten darauf hin, dass die Struktur nur kollabiert vorliegt und keine Kavität aufweist.

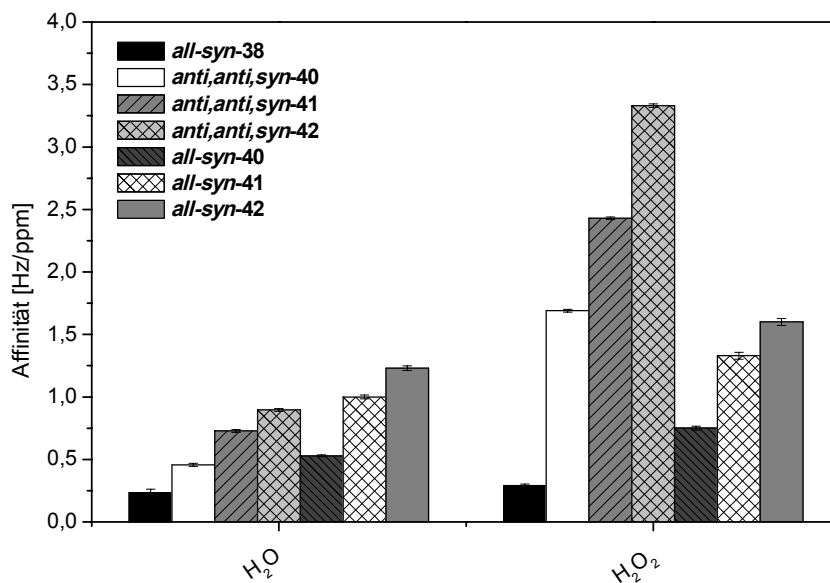


Abbildung 48: Vergleich der Affinitäten zu protischen Analyten.

Das ungewöhnliche Verhalten von **anti,anti,syn-40** wird ausschließlich bei Aromaten beobachtet. Die Affinitäten zu protischen Analyten liegen in einem ähnlichen Bereich wie die anderer Trypticen-Derivate (Abbildung 48). Es ist daher eine vielversprechende Substanz für potentielle BTX-Sensoren.

Ein Vergleich der Affinitätsmaterialien **40-42** in Abbildung 48 zeigt, dass die Affinität innerhalb der *anti,anti,syn*- und *all-syn*-Verbindungen in Stufen ansteigt. Dies impliziert eine klare Abhängigkeit der Affinität von der Anzahl der Nitro-Gruppen im Molekül. Hier könnte in Zukunft auch ein interessanter Syntheseansatz liegen, da PNB- und DNB-Schutzgruppen sich vergleichsweise leicht in eine große Anzahl von Affinitätsmaterialien einführen lassen. Über diesen Weg könnte in Zukunft die Wasserempfindlichkeit eines Materials gezielt eingestellt werden.

Fazit

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass (-)-Isosteviol modifizierte Systeme basierend auf Triptycen und Triphenylen sehr potente Affinitätsmaterialien in der supramolekularen Sensorik auf BTX-Aromaten darstellen. Durch Variation der funktionellen Gruppen im Molekül kann sowohl die Größenselektion als auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden.

Erklärung meines Beitrags

Die Beschichtung der Quarzmikrowaagen mit Triptycenderivaten, Messungen und Dateninterpretation wurden von mir durchgeführt. Die Beschichtung von QCMs mit dem Triphenylenketal hat *Dr. D. Lubczyk* durchgeführt. Alle Synthesen sowie den organisch-chemische Teil des Entwurfs wurden von *Dr. C. Lohölter* erstellt. Der Teil der QMB Analytik wurde von mir erstellt. *Dr. C. Lohölter, Prof. S. R. Waldvogel* und ich finalisierten das Manuskript. *Prof. S. R. Waldvogel* betreute alle Arbeiten.

4 Kumulativer Teil II

Übertragung auf ein neues Sensorsystem

Die Manuskripte zu diesem Kapitel wurden bereits publiziert.

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Optical planar Bragg grating sensor for real-time detection of benzene, toluene and xylene in solvent vapour*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2012**, 171-172, 338-342.

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Highly sensitive detection of naphthalene in solvent vapor using a functionalized PBG refractive index sensor*, *Sensors* **2012**, 12, 2018-2025.

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *α -Cyclodextrin functionalized planar Bragg grating sensor for the detection of small arene traces in solvent vapour* in *IMCS 2012. 14th International Meeting on Chemical Sensors* (Ed.: R. Moos), AMA Service, Wunstorf, **2012**.

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Functionalised planar Bragg grating sensor for the detection of BTX in solvent vapour* in *Proceedings of SPIE, Vol. 8439* (Eds.: F. Berghmans, A. G. Mignani, P. D. Moor), SPIE, Bellingham, Wash, **2012**.

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Allylated cyclodextrins as effective affinity materials in chemical sensing of volatile aromatic hydrocarbons using an optical planar Bragg grating sensor*, *Anal. Chim. Acta* **2013**, 791, 51-59.

Neben den Untersuchungen zur Modifikation von Quarzmikrowaagen und Manipulation von Affinitätsmaterialien wurde in Kooperation mit der Gruppe um Prof. Dr. R. Hellmann untersucht, inwiefern sich die Erkenntnisse aus den Arbeiten der letzten Jahre auf ein

neues Sensorsystem übertragen lassen. Die Veröffentlichungen greifen thematisch sehr stark ineinander. Sie werden daher in einem Kapitel zusammengefasst.

Hintergrund

Ein großer Vorteil von Sensoren auf Basis von PBGs (engl. planar *Bragg*-gratings) ist, dass sie auf einem optischen Prinzip basieren und somit in Gebieten eingesetzt werden können, in denen Sensoren, wie zum Beispiel Quarzmikrowaagen, aufgrund der nötigen Elektronik nicht eingesetzt werden können. Als Beispiel sind hier explosive oder leicht entzündliche Umgebungen zu nennen.^[20]

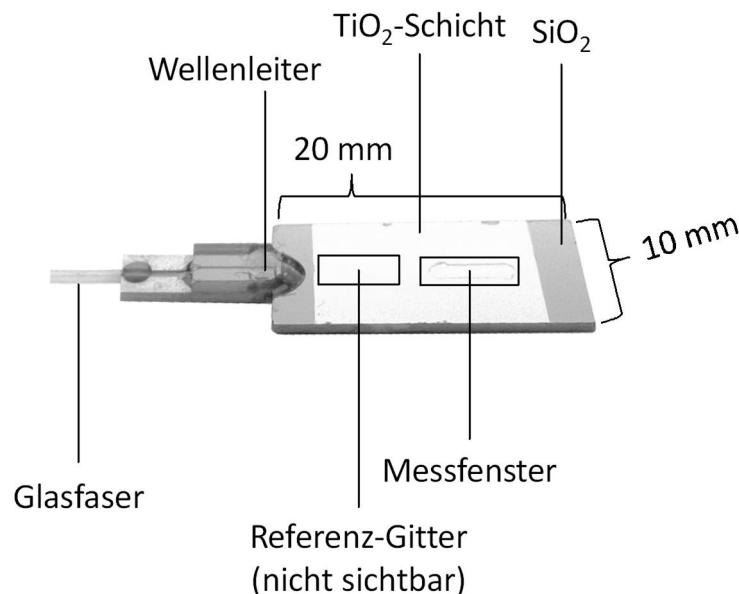


Abbildung 49: Foto eines der verwendeten Sensor-Chips.^[81]

Ein weiterer Vorteil ist die außergewöhnlich hohe Robustheit des Systems. Der Sensorchip besteht aus drei Quarzschichten, die zusätzlich noch mit einer Titanoxid-Schicht überzogen sind (Abbildung 49). Somit ist das System mechanisch extrem robust. Das einzig mechanisch fragile Teil ist die Glasfaser, die das Licht in den Chip leitet. Diese kann jedoch leicht apparativ, zum Beispiel durch ein Metallrohr, geschützt werden, da sie nicht mit dem zu analysierenden Medium in Kontakt kommen muss.^[20]

Nachteil der Technologie ist, dass die Schicht mit 300-500 nm an Affinitätsmaterial vergleichsweise dick sein muss (bezogen auf die Schichtdicke, die bei QCMs verwendet wird). Um diese zu gewährleisten, wird ein Dip-Coating-Verfahren angewendet, das jedoch ein gewisses Reservoir an gelöstem Affinitätsmaterial erfordert. Da eine Lösung von

Affinitätsmaterial eine Konzentration zwischen 50 und 100 mg pro mL aufweisen muss, ist diese Methode auf Affinitätsmaterialien beschränkt, die in ausreichender Menge verfügbar sind.

In diesem Projekt lag der Fokus auf der Verwendung unterschiedlicher Cyclodextrin-Derivate, da diese sehr gut untersucht und in der Regel einfach zu verarbeiten sind.^[82]

Cyclodextrine (CDs) sind homochirale zyklische Oligosaccharide. Sie bestehen aus zyklisch α -1,4-verknüpften D-Glucoseeinheiten. In der Natur kommen vor allem Cyclodextrine mit sechs, sieben und acht Glucoseeinheiten zusammen mit höheren Cyclodextrinen und linearen Oligosacchariden bei dem Abbau von Stärke durch das Enzym Cyclodextrin Glycosyltransferase vor. Das kleinste natürlich vorkommende Cyclodextrin mit sechs Ringlelementen wird als α -, die mit sieben und acht entsprechend als β - und γ -Cyclodextrin bezeichnet.

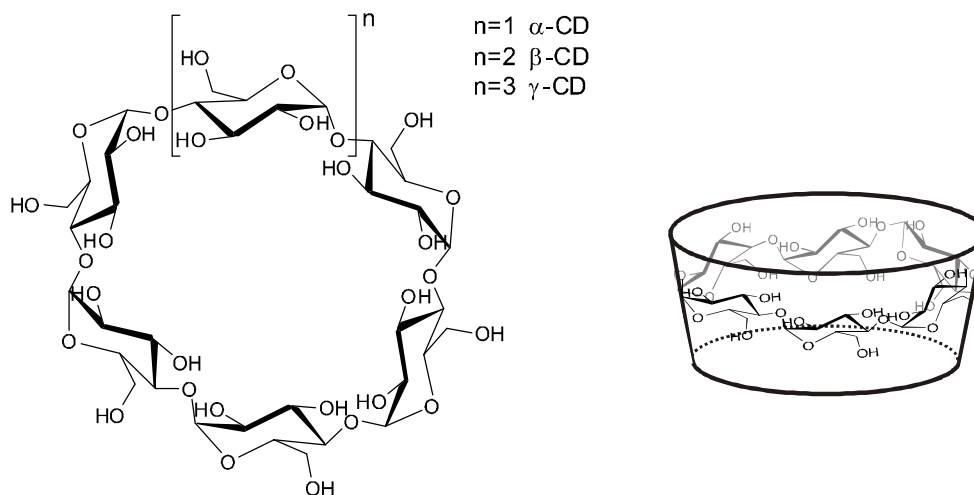


Abbildung 50: Aufbau unfunktionalisierter Cyclodextrine.

Cyclodextrine bilden einen Tubus mit einer größeren und einer kleineren Öffnung an den gegenüberliegenden Seiten. Entlang des größeren Randes der CDs sind doppelt so viele Hydroxylgruppen lokalisiert wie am kleineren Rand. Sie werden als primäre Hydroxylgruppen bezeichnet. Die Öffnungen unfunktionalisierter CDs weisen eine stark hydrophile Region auf, wohingegen das Innere des Konus lipophiler Natur ist. Durch Funktionalisierung der Hydroxylgruppen lassen sich Hydrophilie und Lipophilie der Cyclodextrin-Ränder stark beeinflussen und steuern.^[83]

Ergebnisse

In diesen Studien wurden erstmals Untersuchungen zur Verwendung von PBG-Brechungsindex-Sensoren in der Gasphasendetektion von Benzol, Toluol, *m*-Xylol und Naphthalin durchgeführt.

Im ersten Teil der Studie wurden der grundlegende Aufbau und die Messzelle konzipiert. Da es sich am Anfang noch um ein „proof of concept“ handelte, wurde der Sensorchip in eine modifizierte QMB-Messzelle gebaut. In späteren Versuchen wurde dann eine neue Messzelle bestehend aus einem abgedichteten Glasrohr, welches in einem Wasserbad temperiert wurde, angefertigt.

Zuerst wurde mit einem einfachen System geprüft, ob es überhaupt möglich ist durch Analyt-Exposition eine Signalantwort des Sensorchips zu erhalten. Nach Beschichtung des Sensorchips mit *Oktakis*-(2,3,6-tri-*O*-allyl)- γ -cyclodextrin (*per-O*-Allyl- γ -cyclodextrin) und dessen Überströmen mit einem Stickstoffstrom mit definierter *m*-Xylol Konzentration, werden deutliche Signale erhalten.

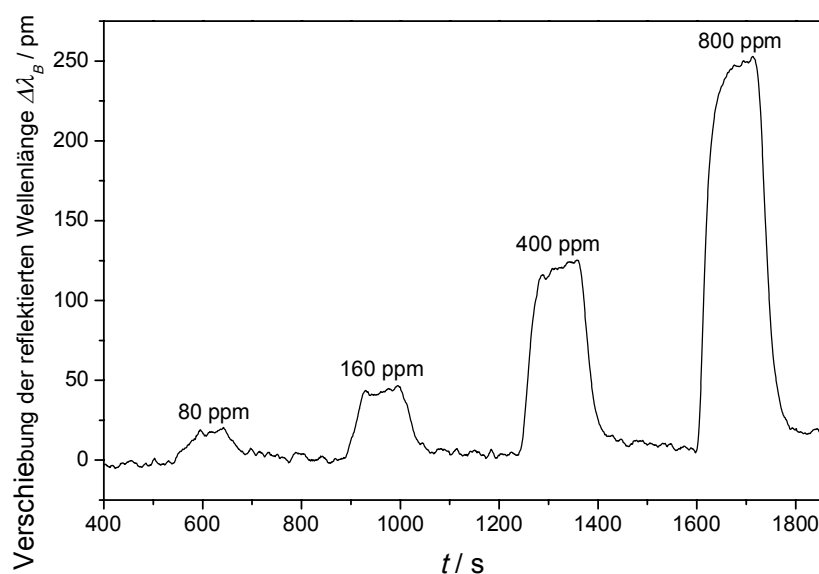


Abbildung 51: Antwort des Sensors auf unterschiedliche *m*-Xylol Konzentrationen. (*m*-Xylol Konzentration in ppm.)

Durch Bestimmung der Signale bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen konnten lineare Adsorptionsisothermen erhalten werden. Nachweisgrenzen von 200 ± 25 ppm Benzol, 70 ± 15 ppm Toluol, 20 ± 2 ppm *m*-Xylol und 0.48 ± 0.05 ppm Naphthalin wurden ermittelt.

Anschließend wurden perallylierte α -, β -Cyclodextrine untersucht und die Schichtdicke der Affinitätsmaterialien auf 450 nm erhöht. Als optimales Cyclodextrin wurde das *Heptakis*-(2,3,6-tri-*O*-allyl)- β -cyclodextrin (*per-O*-Allyl- β -cyclodextrin) mit einer Nachweisgrenze von 60 ± 4 ppm Benzol, 18 ± 3 ppm Toluol und 3.8 ± 0.5 ppm *m*-Xylol identifiziert.

Fazit

In den Studien konnte gezeigt werden, dass das PBG-Sensorsystem ein äußerst vielversprechendes System ist. Trotz einer bis jetzt eingeschränkten Bibliothek an Affinitätsmaterialien ist es bereits in der Lage, geringe Konzentration von aromatischen Verbindungen zu detektieren.

Erklärung meiner Beiträge

Die Konzeption des ersten Messaufbaus und der Messzelle wurden von mir durchgeführt und in Zusammenarbeit mit *M. Rosenberger* und *S. Belle* umgesetzt. Ich habe die Beratung von *M. Girschikofsky* bezüglich der Affinitätsmaterialien, sowie die Synthese eines Cyclodextrins übernommen. Die Erstellung der Manuskripte erfolgte durch *M. Girschikofsky* und *Prof. Dr. R. Hellmann*, wobei die chemischen Details und Vorschriften von mir unter Anleitung von *Prof. Dr. Waldvogel* erstellt wurden.

5 Unveröffentlichte Ergebnisse Teil I

Screening auf neue Affinitätsmaterialien

In den folgenden Abschnitten werden die unveröffentlichten Teile der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Im Screening neuer Affinitätsmaterialien wurden zunächst zehn unterschiedliche Analyten gemessen. Wenn die Resultate der Affinitätsbestimmungen vielversprechend waren, wurde das komplette Spektrum an 23 Analyten gemessen. Die Analyten im Screening umfassen Vertreter mit unterschiedlichen Funktionalitäten wie Wasserstoffbrücken-Donatoren und -Akzeptoren, elektronenarme und elektronen-reiche aromatische Verbindungen sowie aromatische Verbindungen unterschiedlicher Größe.

Tabelle 2: Übersicht über die Analyten im Screening-Verfahren geordnet nach steigendem Sättigungsdampfdruck.

Analyt im Screening	Analyt	Dampfdruck [ppm]	Bezugs-temperatur	Literatur
X	Trinitrotoluol ^a	0,0053	25 °C	[84]
	Safrol ^b	0,053	20 °C	[85]
X	2,4-Dinitrotoluol ^a	0,2	25 °C	[86]
	1,3,5-Triethylbenzol ^b	0,349	20 °C	[85]
	1,2-Diethylbenzol ^b	0,917	20 °C	[85]
	1,3-Diethylbenzol ^b	1,02	20 °C	[85]
	1,4-Diethylbenzol ^b	1,03	20 °C	[85]
X	Triacetontriperoxid ^c	18,5	20 °C	[84]
X	Phenol ^b	200	20 °C	[87]
	Phenylaceton ^b	211	20 °C	[85]
	γ -Butyrolacton ^b	1500	20 °C	[88]
	Pseudocumol ^b	2300	20 °C	[89]
	Mesitylen ^b	2800	20 °C	[87]
	o-Xylol ^b	7000	20 °C	[87]
X	m-Xylol ^b	8000	20 °C	[87]
	p-Xylol ^b	8700	20 °C	[87]
X	Wasserstoffperoxid (35%) ^c	14500	20 °C	[90]
X	Wasser ^b	23000	20 °C	[87]
X	Toluol ^b	29331	20 °C	[89]
X	Bis-tert-butylperoxid (TOOT) ^c	53329	20 °C	[89]
X	Benzol ^b	99458	20 °C	[89]
X	Cyclohexan ^b	103000	20 °C	[87]
X	Aceton ^b	245310	20 °C	[89]

^a gemessene Konzentrationsstufen: 1%, 2%, 5%, 10%, 25% und 50% vom Sättigungsdampfdruck.

^b gemessene Konzentrationsstufen: 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75% und 100% vom Sättigungsdampfdruck.

^c gemessene Konzentrationsstufen: 1%, 2%, 5%, 10% und 25% vom Sättigungsdampfdruck.

Die Sensorantworten wurden für jede Substanz in bis zu acht Konzentrationsstufen gemessen, anhand deren die Affinitäten ermittelt wurden. Die zugrundeliegende Konzentrations-reihe, findet sich in der Fußnote zu den entsprechenden Einträgen in Tabelle 2 wieder.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen in Auszügen vorgestellt. Ergebnisse des Screenings, die keine neuen Erkenntnisse lieferten, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht erwähnt.

5.1 Dendritische Systeme

Dendrimere (von griech. Dendron = Baum) sind spezielle Formen von Kaskadenpolymeren, die erstmals 1978 von *Vögtle et al.* beschrieben wurden. Der Name Kaskadenpolymer leitet sich von der Art der Darstellung, eine sog. „Kaskaden-Synthese“, ab, bei der ausgehend von Monomeren, Verlängerungseinheiten angeknüpft werden, die dann wiederum als Verzweigungsstelle dienen.^[91]

Dendrimere weisen sich durch eine radiale Symmetrie und eine perfekt zentrosymmetrische Topologie aus.

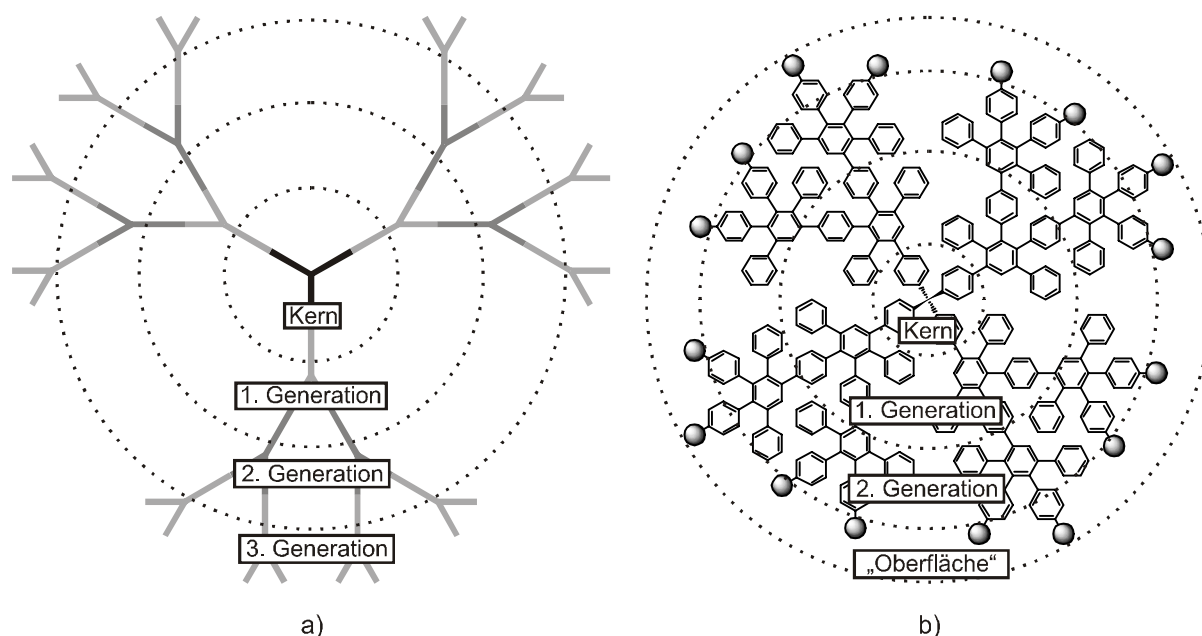


Abbildung 52: a) Allgemeiner Aufbau von Dendrimeren; b) Aufbau von „Oberflächen“ funktionalisierten Polyphenylenendrimeren.

Abbildung 52 a) zeigt exemplarisch den Aufbau eines Dendrimers. Es setzt sich aus dem Kern, einer oder mehreren Generationen und der Endgruppe zusammen.

Dendrimere mit einem Tetraphenylmethan-Kern, die nur aus starren aromatischen Einheiten aufgebaut sind, werden (*Müllensche-*)Polyphenylen-Dendrimere (Td) genannt. Sie bilden sphärische Konstrukte, die im Inneren Hohlräume aufweisen. Abhängig von der Anzahl der Generationen und von der Endgruppe des Dendrimers können diese Hohlräume beeinflusst werden. Abbildung 52 b) zeigt den Aufbau eines Endgruppenfunktionalisierten Dendrimers der 2. Generation (Td-G2). Aufgrund des sphärischen Aufbaus sind diese Endgruppen wie auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet. Unfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere weisen als Endgruppen Wasserstoff-Atome auf.

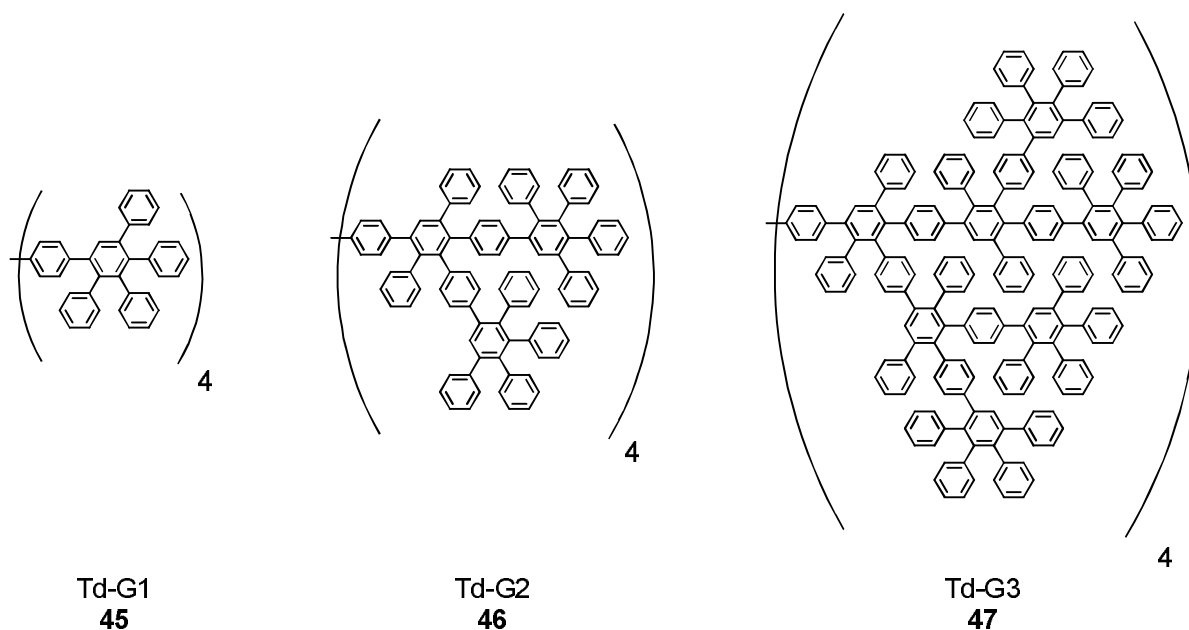
5.1.1 Untersuchungen zum „Generationseffekt“ von Polyphenylen-Dendrimere

Hintergrund

Bis heute existieren – bis auf Computer-Simulationen – keine genaueren Kenntnisse über den Einfluss der Größe von Polyphenylen-Dendrimern mit Tetraphenylmethyl-Kernen auf die Hohlraum-Struktur der Verbindungen.^[92] In dieser Studie sollte geklärt werden, welchen Einfluss die Anzahl der Generationen auf die Größe der gebildeten Hohlräume im Inneren des Dendrimers hat. Dies sollte analog Kapitel 5.1.1 mittels vorbehandelten HFF-QCMs (vgl. Kapitel 3.1) gravimetrisch erfolgen. Erste Untersuchungen zu diesem Thema wurden bereits von *Dr. D. Lubczyk* im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt, allerdings mit einem kleineren Spektrum an untersuchten aromatischen Analyten und ohne die Dendrimere der ersten und der fünften Generation.^[93]

Ergebnisse

Die Affinitäten zu unterschiedlichen aromatischen Analyten von fünf Dendrimern in den Generationen von G1 bis G5 wurden ermittelt und verglichen.

Abbildung 53: Die ersten drei Generationen der untersuchten Dendrimere.^e

Die Ergebnisse der Affinitätsbestimmung der dritten und vierten Generation (**47** und **48**) decken sich mit den von *Dr. D. Lubczyk* ermittelten. Das G2-Dendrimere **46** liefert deutlich erhöhte Affinitäten im Vergleich zu den Arbeiten von *Dr. D. Lubczyk*.

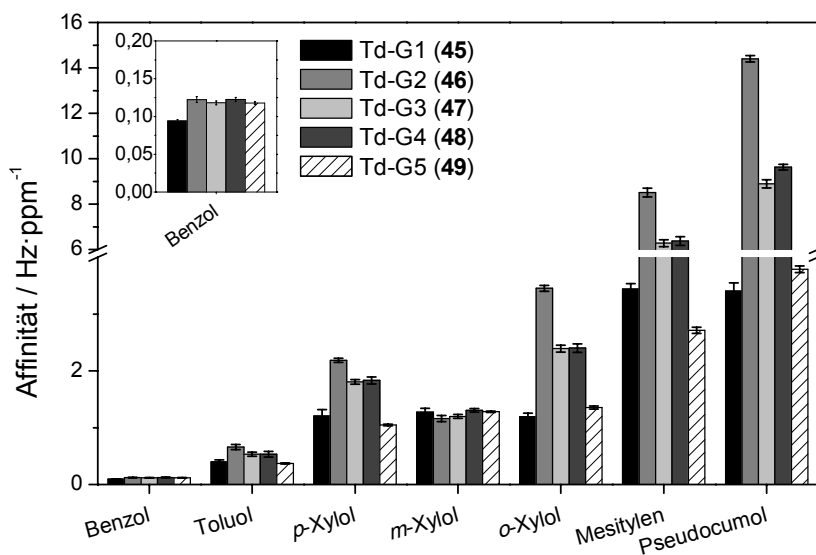


Abbildung 54: Bestimmte Affinitäten für kleine aromatische Analyten.

^eDie beiden Dendrimere höherer Generation Td-G4 (**48**) und Td-G5 (**49**) können nicht mehr planar dargestellt werden.

Hier ist sehr gut der „boost“-Effekt der fluorigen Oberflächenmodifizierung der QCMs für G2-Dendrimere zu sehen. Dieser wurde ebenfalls in Kapitel 3.1 bei dem innenfunktionalisierten G2-Dendrimer **9** beobachtet.

Bei den kleineren aromatischen Analyten weist das G2-Dendrimer **46** die höchsten Affinitäten auf. Dies ändert sich jedoch, wenn die Größe der Analyten weiter erhöht wird und zu den Di- bzw. Triethylbenzol-Derivaten übergegangen wird. **46** fällt zurück und die Dendrimere höherer Generation **47** und **48** wechselwirken bevorzugt mit den Analyten.

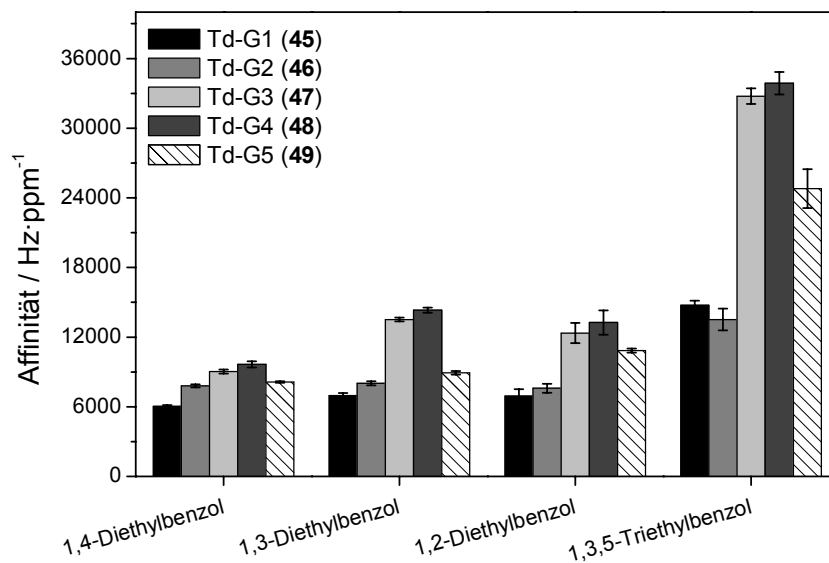


Abbildung 55: Affinitäten der Dendrimere 45-49 zu großen, aromatischen Analyten.

Überraschend ist, dass das G5-Dendrimer **49** sich gegenüber den Analyten fast identisch zu dem G1-Dendrimer **45** verhält. Es wäre zu erwarten gewesen, dass sich das G5-Dendrimer entsprechend der Reihe steigender Größe verhält und sich zumindest bei großen Analyten ähnlich zu den G3- und G4-Dendrimern verhält. Es sind mehrere Gründe denkbar, weshalb dieses ungewöhnliche Verhalten beobachtet wird. Zum einem ist es möglich, dass die Hohlräume des G5-Dendrimers **49** durch die letzte Generation überdacht werden. So können sterisch anspruchsvollere Analytmoleküle nicht mehr in den Poren des Materials adsorbiert werden. Die Wechselwirkung findet hier an der Außenseite des Dendrimers statt.

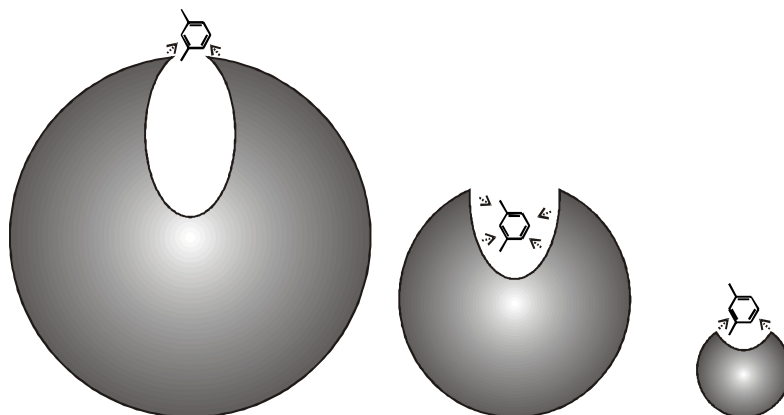


Abbildung 56: Möglicher Effekt der Dendrimergröße auf die Adsorption von aromatischen Verbindungen. Es ist nur ein Hohlraum illustriert.

Abbildung 56 zeigt diese Möglichkeit schematisch. Bei dem größten Dendrimer kann das Analytmolekül nicht mehr in den Hohlraum eindringen. Im Gegensatz dazu kann bei dem mittelgroßen Dendrimer eine multidirektionale Bindung im Hohlraum erfolgen. Bei dem kleinsten Dendrimer hingegen ist der Hohlraum nicht genug ausgeprägt um das Analytmolekül zu umschließen.

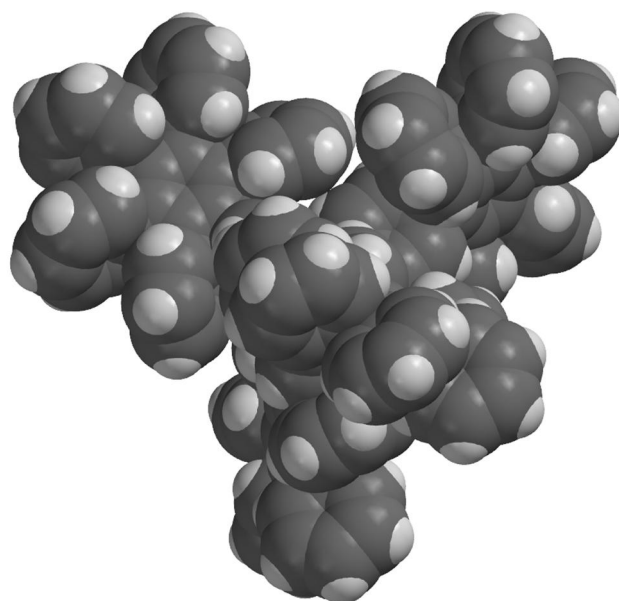


Abbildung 57: Molekülstruktur des G1-Dendrimers 45 aus der Kristallstrukturanalyse von Einkristallen.^[94]

Auf den nicht genug ausgeprägten Hohlraum kann aus bei der Betrachtung der Molekülstruktur des G1-Dendrimers 45 aus der Kristallstrukturanalyse von Einkristallen geschlossen werden (Abbildung 57). Hier ist noch kein Hohlraum zu erkennen sondern eher eine molekulare Schale.

Eine zweite Möglichkeit wäre, dass Dendrimer **49** anders auf der Oberfläche der QCM aggregiert, da sich das G5-Dendrimer **49** immer stärker an die Struktur einer Kugel mit geschlossener Oberfläche annähert.

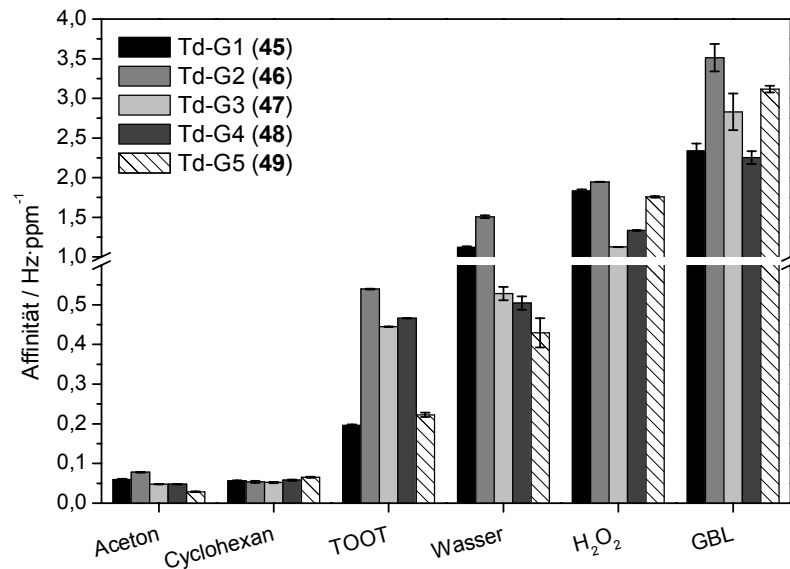


Abbildung 58: Ergebnisse der Affinitätsbestimmung für kleine, leichtflüchtige Analyten.

Für andere, vor allem kleinere Analyten, ergeben die unfunktionalisierten Dendrimere ein sehr einheitliches Bild. Dies stützt die Vermutung, dass bei dem G5-Dendrimer **49** der Zugang zum Hohlraum die Einlagerung von Analyten begrenzt.

Fazit

Für die unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere mit einer bis vier Generationen ist eine klare Abhängigkeit der Größe des Zugangs zum Hohlraum auf die Adsorption unterschiedlich großer aromatischer Verbindungen zu beobachten. Je größer das Dendrimer und damit die Hohlräume im Molekül werden, desto bevorzugter werden sterisch anspruchsvolle Analyten eingelagert. Das G5-Dendrimer **49** setzt diesen Trend nicht fort. Es gibt zwei denkbare Erklärungen, weshalb dies der Fall sein könnte. Zum einen könnte eine veränderte Aggregation der Moleküle die Ursache sein. Zum anderen könnte der Hohlraum durch die letzte Generation überdacht werden und dadurch der Zugang zu klein sein um die untersuchten Analyten effektiv einzulagern. Gestützt wird die zweite Erklärung dadurch, dass bei sehr kleinen Analyten wie Aceton, Wasser oder Wasserstoffperoxid die unterschiedlichen Dendrimere sich sehr ähnlich zueinander

verhalten. Würde eine veränderte Aggregation des G5-Dendrimers vorliegen, müsste dies bei allen Affinitäten auf die eine oder andere Art sichtbar sein.

5.1.2 Einfluss der Außenfunktionalisierung von Polyphenylen- dendrimeren


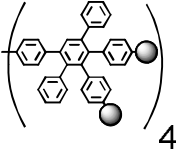
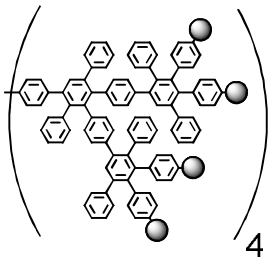
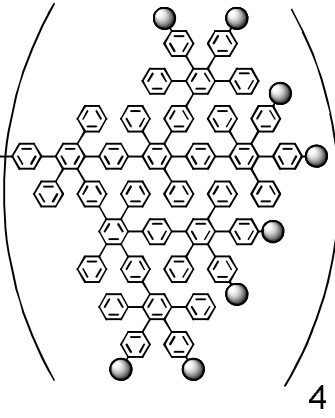
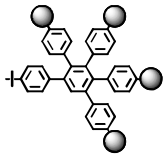
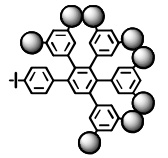
Hintergrund

Nachdem *Dr. D. Lubczyk* den Einfluss der Hohlraumfunktionalisierung von Dendrimeren in seiner Dissertation untersucht hat,^[93] wurde in diesem Projekt die Funktionalisierung von Dendrimer-Oberflächen untersucht. Es sollte ermittelt werden, welche Einflüsse die Funktionalisierung auf die Beschichtbarkeit der Quarzmikrowaagen und auf die Adsorption von Analyten haben. Hierzu wurden Dendrimere mit unterschiedlichen Alkyl- und perfluorierten Alkyl-Gruppen an den Dendrimer-Endgruppen von *R. Stangenberg* (Gruppe *Prof. Müllen*) synthetisiert.

Es wurden insgesamt 20 Dendrimere untersucht: Dabei wurden die Länge der Alkyl- und Perfluor-Alkyl-Ketten sowie die Größe der Dendrimere variiert. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der untersuchten Dendrimere. Der Aufbau des Namens ist wie folgt:

Kern-Generation-(Endgruppe)_{Anzahl}

Tabelle 3: Endgruppenfunktionalisierte Terphenylendendrimere.

Name	Nr.		Struktur
Td-G1-(Me) ₈	50	-CH ₃	
Td-G1-(CF ₃) ₈	51	-CF ₃	
Td-G1-(Propyl) ₈	52	-C ₃ H ₇	
Td-G1-(OC ₃ HF ₆) ₈	53	-OCHF ₂ F ₆	
Td-G1-(<i>p</i> Ph-Hex) ₈	54	- <i>p</i> Ph-C ₆ H ₁₃	
Td-G1-(<i>p</i> Ph-Hex ^F) ₈	55	- <i>p</i> Ph-C ₆ F ₁₃	
Td-G2-(Me) ₁₆	56	-CH ₃	
Td-G2-(CF ₃) ₁₆	57	-CF ₃	
Td-G2-(Propyl) ₁₆	58	-C ₃ H ₇	
Td-G2-(OC ₃ HF ₆) ₁₆	59	-OCHF ₂ F ₆	
Td-G2-(<i>p</i> Ph-Hex) ₁₆	60	- <i>p</i> Ph-C ₆ H ₁₃	
Td-G2-(<i>p</i> Ph-Hex ^F) ₁₆	61	- <i>p</i> Ph-C ₆ F ₁₃	
Td-G3-(Me) ₃₂	62	-CH ₃	
Td-G3-(CF ₃) ₃₂	63	-CF ₃	
Td-G3-(Propyl) ₃₂	64	-C ₃ H ₇	
Td-G3-(OC ₃ HF ₆) ₃₂	65	-OCHF ₂ F ₆	
Td-G3-(<i>p</i> Ph-Hex) ₃₂	66	- <i>p</i> Ph-C ₆ H ₁₃	
Td-G3-(<i>p</i> Ph-Hex ^F) ₃₂	67	- <i>p</i> Ph-C ₆ F ₁₃	
Td-G3-(CF ₃) ₆₄	68	-CF ₃	
Td-G3-(CF ₃) ₁₂₈	69	-CF ₃	

^f Aus Platzgründen ist nur der Aufbau der 3. Generation gezeigt.

Ergebnisse

Als Erstes wurde überprüft, ob sich QCMs mit diesen Substanzen per Elektrospray beschichten lassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Beschichtbarkeit der Quarzmikrowaagen.

Endgruppe	G1		G2		G3	
	Alkyl	Perfluor	Alkyl	Perfluor	Alkyl	Perfluor
Methyl	50	51	56	57	62	63
Propyl*	52	53	58	59	64	65
<i>p</i> Ph-Hexyl	54	55	60	61	66	67
Methyl 2x						68
Methyl 4x						69
* Perfluor-Propyl = -OCHFC ₂ F ₆			kein ESI-coating möglich		ESI-coating möglich	

Eine Beschichtung der QCMs mit den vorgestellten Dendrimern ist schwierig. Bei neun der 20 Substanzen brach die Schwingung der jeweiligen QCM während des Spray-Prozesses zusammen. Diese Dendrimere scheinen eine hinreichend feste Bindung an die Oberfläche nicht zuzulassen. Selbst bei den erfolgreich beschichteten Dendrimern mussten mehrere Anläufe unternommen werden, um eine stabile Schicht zu erzeugen. Vermutlich entwickeln sich durch die nicht fest gebundenen Schichten Gegen-schwingungen, welche die Schwingungen der Mikrowaagen so stark dämpfen, dass sie zusammenbrechen. Das Phänomen der Dämpfung durch nicht fest gebundene Schichten ist seit *Sauerbrey* in der Literatur bekannt.^[7,9]

Die Ergebnisse der Affinitätsbestimmungen zeigen einen einheitlichen Trend: Alle oberflächenfunktionalisierten Dendrimere zeigen geringere oder vergleichbare Affinitäten wie unfunktionalisierte Dendrimere zu den Analyten im Screening-Prozess. Gekoppelt mit der deutlich schlechteren Beschichtbarkeit mittels Elektrospray wurden daher nur die oberflächenfunktionalisierten Dendrimere mit *para*-Hexylphenyl- und *para*-(*perfluor*-Hexyl)-phenyl-Gruppen weiter untersucht. Bei diesen war es zumindest möglich, die unterschiedlichen Generationen zu vergleichen, da hier von jeder Generation mindestens eine Substanz aufgebracht werden konnte.

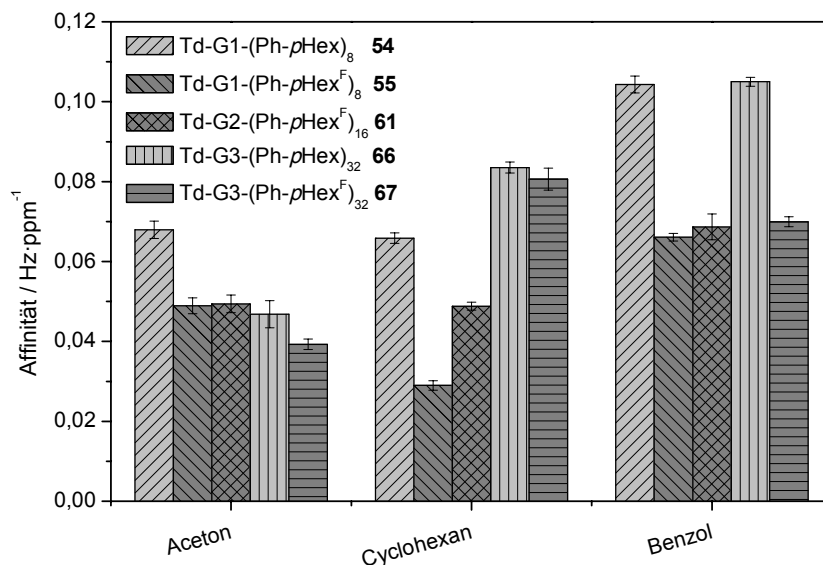


Abbildung 59: Vergleich der *para*-Hexylphenyl funktionalisierten Dendrimere.

Es ist auffällig, dass die Affinitäten der Dendrimere mit Perfluor-Gruppen in allen Fällen deutlich unter denen mit Alkyl-Gruppen liegen. Vermutlich wird hier eine Diffusion in die tieferen Schichten des Affinitätsmaterials stark behindert.

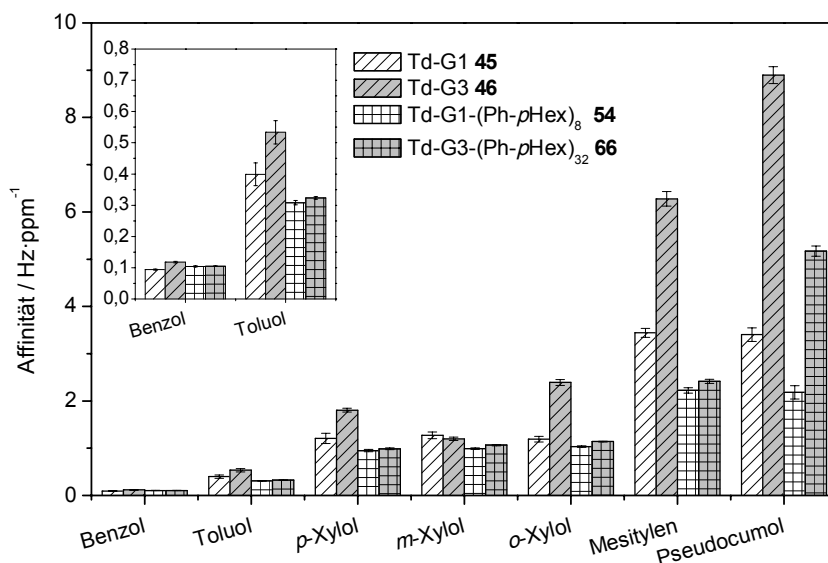


Abbildung 60: Vergleich funktionalisierter/unfunktionalisierter Dendrimere.

Zieht man nun den Vergleich der *para*-Hexylphenyl funktionalisierten Dendrimere zu den unfunktionalisierten Dendrimere, so scheint es, dass durch die Funktionalisierung jegliche Selektivität verloren geht. Daraus kann geschlossen werden, dass die Hexyl-Ketten die Hohlräume der höheren Dendrimere so stark verschließen (Eigenkomplexierung),

wodurch hier nur noch die Wechselwirkung mit der Dendrimer-Oberfläche und den Zwischenräumen zwischen den Dendrimeren vorliegt (Bulk-Wechselwirkung).

Fazit

Durch die Funktionalisierung der Dendrimeroberflächen mit Alkyl- und Perfluoralkyl-Gruppen war eine erfolgreiche Beschichtung der Mikrowaagen mit Affinitätsmaterial nur in ca. 50% die Fälle möglich. Durch die Funktionen an der Außenschale der Dendrimere wurde die Diffusion der Analytmoleküle in tiefere Schichten des Materials wohlmöglich behindert und die Selektivitäten darüber hinaus auch noch stark beeinträchtigt.

5.1.3 Weitere dendritisches Systeme

Hintergrund

Neben den umfangreichen Arbeiten mit den Dendrimeren aus der Gruppe um *Prof. Müllen* wurden noch zwei weitere Dendrimer-Klassen auf ihre Eigenschaften als Affinitätsmaterial untersucht. Zum einem wurden Polythiophen-Dendrimere^[95] untersucht, die von *Prof. Bäuerle* von der Universität Ulm zur Verfügung gestellt wurden. Zum anderen Oligoarylsilane^[96] von *Prof. Yoshida* von der Universität Kyoto.

Polythiophene sind zurzeit einer der besten organische Halbleiter.^[97] Neben dieser Eigenschaft weisen sie auch eine hohe Selbstorganisation auf. Sie wurden daher in die Studie aufgenommen. Oligoarylsilane sind Vorläufer in der Synthese von dendritischen Diarylcarbenium-ionen.^[98] Aufgrund ihres Aufbaus bilden sie klammerförmige Anordnungen (Abbildung 61), die in der Wirt-Gast-Chemie von Interesse sein könnten.

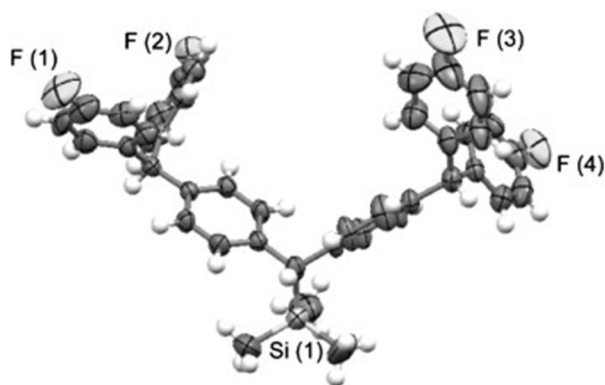


Abbildung 61: Kristallstruktur eines G1-Silans.^[98]

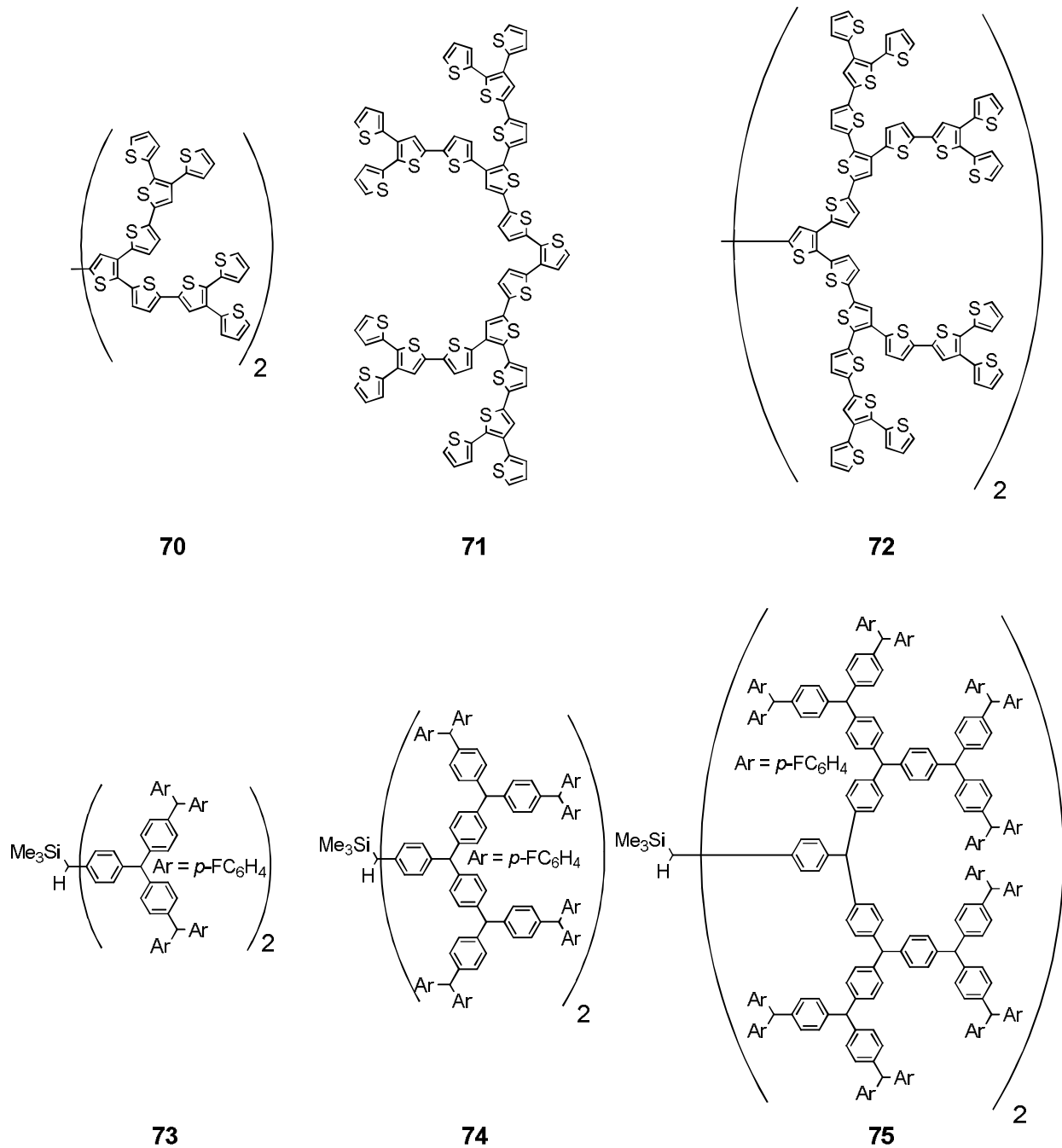


Abbildung 62: Im Screening-Verfahren untersuchte dendritische Systeme von *Bäuerle et al.* (70-72) und *Yoshida et al.* (73-75).

Ergebnisse

Auch hier gestaltete sich eine erfolgreiche Beschichtung schwierig. Das Organoarylsilan **75** ließ sich nicht erfolgreich in der benötigten Menge von ~10 ng aufbringen. Darüber hinaus alterte eine erfolgreich aufgebracht Schicht von **74** innerhalb von 48 Stunden stark und die Schwingung brach zusammen.

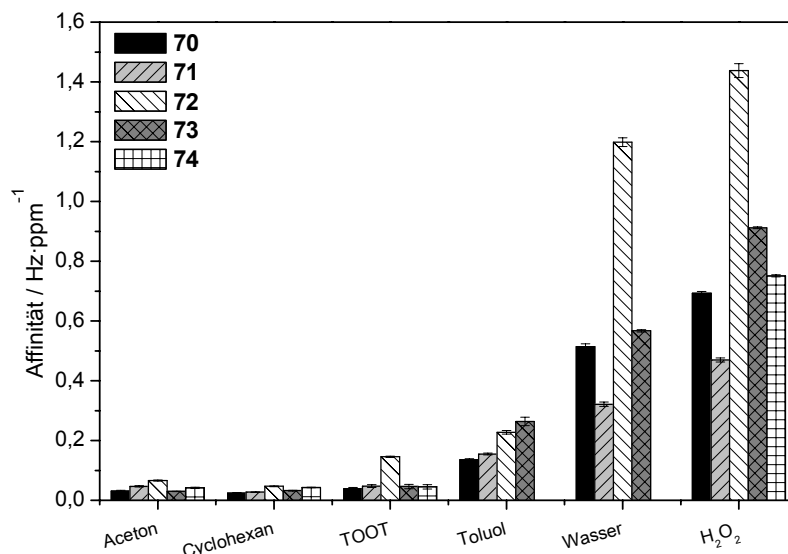


Abbildung 63: Ergebnisse der Affinitätsbestimmung für leichtflüchtige Analyten.

Das einzig auffällige an den bestimmten Affinitäten ist die im Vergleich hohe Affinität von **72** zu Wasser. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, bedenkt man die große Anzahl an Wasserstoffbrücken-Akzeptoren im Molekül. Vergleicht man diese jedoch mit anderen Affinitätsmaterialien wie zum Beispiel dem in Kapitel 3.1 besprochenen Dendrimer **9**, so liegt die Affinität von **72** nur bei 50% des Wertes von **9**.

Fazit

Aufgrund des problematischen Aufbringens der Substanzen und den eher mäßigen Affinitäten eignen sich diese Substanzen offensichtlich nicht für einen Einsatz in einem Sensor-System. Auch die geringe Langzeitstabilität der Silan-Dendrimere spricht gegen einen Einsatz der Substanzen.

5.2 Molekulare Kapseln

Hintergrund

Molekulare Kapseln von *Prof. Rebek* basierend auf Resorcinarenen gehören zweifelsfrei mit zu den beeindrucktesten Beispielen supramolekularer Selbstorganisation der letzten Jahre. Resorcinarene werden über Etherbrücken oder durch Wasserstoffbrückenbindungen in einer schalenförmigen Konformation fixiert. Die Höhe des Randes der Schale

kann durch die Substituenten bestimmt werden. Abhängig von den gewählten funktionellen Gruppen am oberen Rand der Schale sind sie in der Lage, aus zwei Molekülen eine supramolekulare Kapsel zu bilden (Abbildung 64a),^[99] oder jedes Molekül alleine kann als Wirt dienen (Abbildung 64b).^[100] Bei den 15 zur Verfügung gestellten Kapseln handelt es sich um Derivate der molekularen Halb-Kapsel (Abbildung 65).

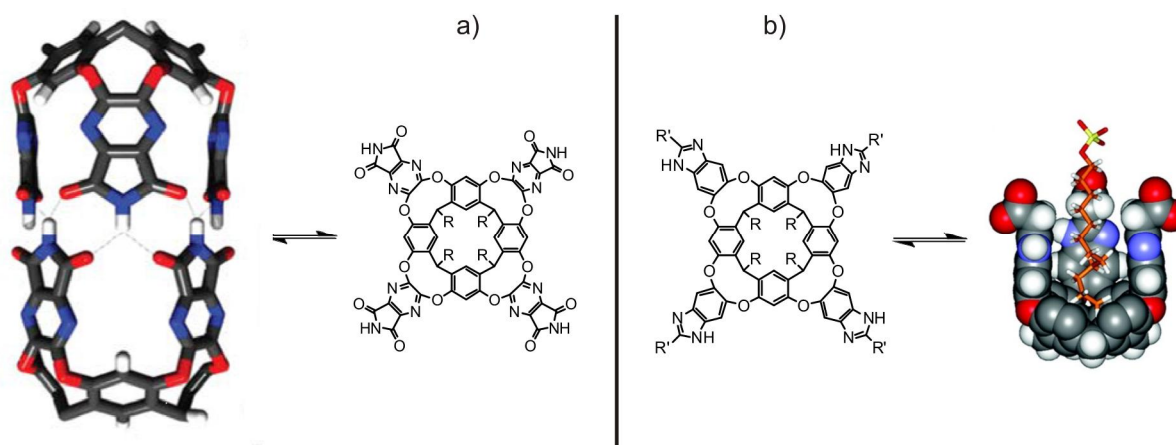


Abbildung 64: a) Dimerisierung zweier Moleküle zu einer supramolekularen Kapsel;^[99] b) Einlagerung und heicale Faltung von einer linearen Alkylkette in eine molekulare Halb-Kapsel. Der vordere Teil der Kapselwand wurde ausgeblendet.^[100]

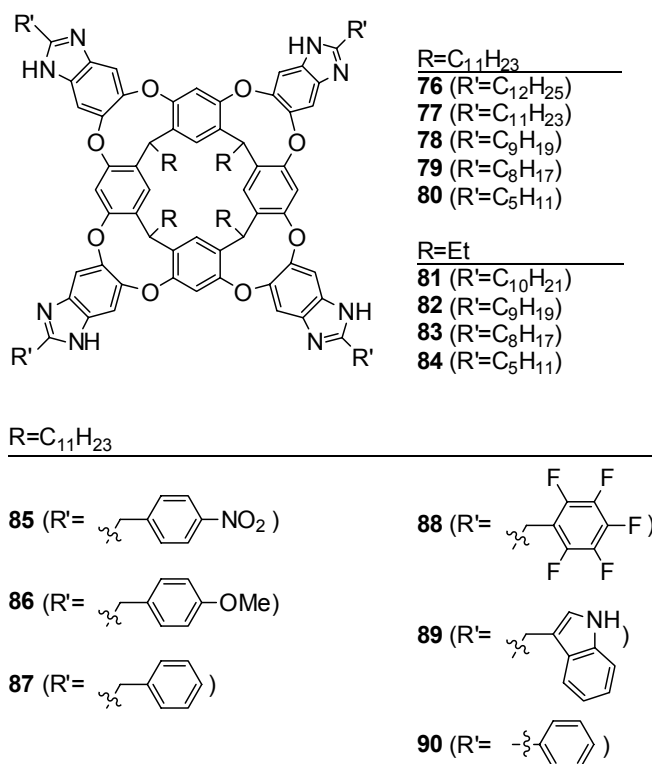


Abbildung 65: Übersicht über die untersuchten *Rebek*-Kapseln.

Ergebnisse

Um die Präsentation der Ergebnisse übersichtlicher zu gestalten, werden lediglich die potentesten Vertreter genauer besprochen. Dies sind die Verbindungen **76**, **77**, **86** und **88**.

Die Verbindungen zeigen hohe Affinitäten zu TNT, während sie gleichzeitig nur durchschnittliche Affinitäten zu DNT aufweisen.

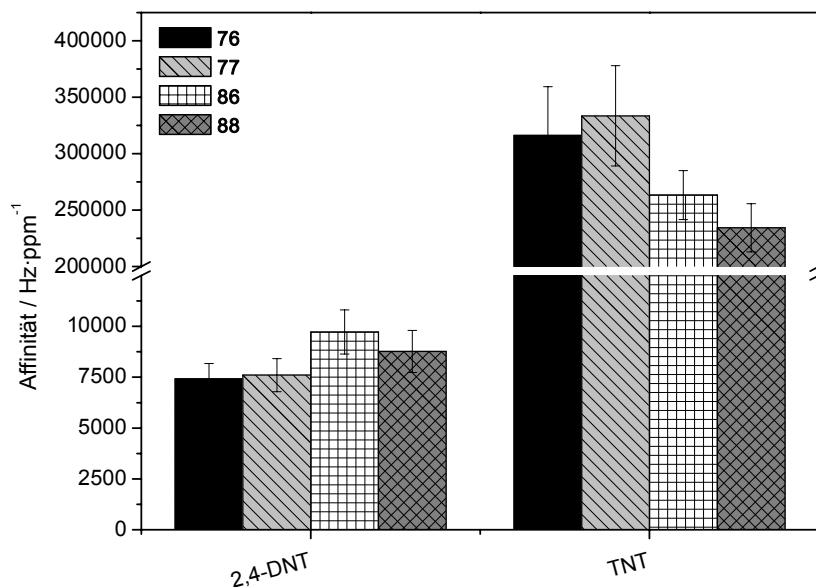


Abbildung 66: Affinitäten zu 2,4-DNT und TNT.

Die Affinitäten liegen damit nur knapp hinter Affinitäten mancher Triphenylen-Ketalen die *Dr. D. Lubzyk* in seiner Arbeit als potente Affinitätsmaterialien für TNT identifiziert hat. Die anderen beiden Halb-Kapseln **86** und **88** zeigen, im Vergleich zu den anderen Kapseln, zwar eine gesteigerte Affinität zu TATP mit ~ 1200 Hz·ppm⁻¹. Sie ragen jedoch nicht an die besten Materialien auf diesen Gebiet heran (Kapitel 3.1), die Affinitäten von 2000-2800 Hz·ppm⁻¹ besitzen.

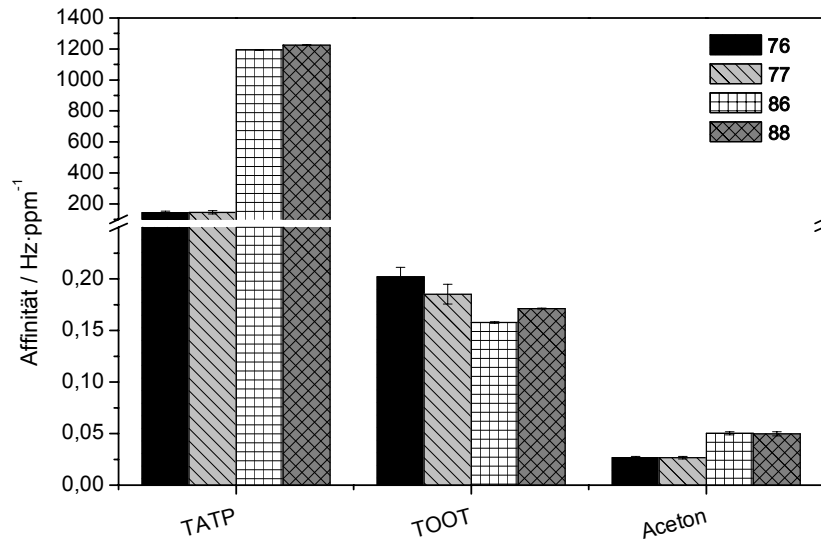


Abbildung 67: Affinitäten zu TATP und chemisch verwandten Verbindungen.

Da aber die Affinitäten der Derivate **76** und **77** zu Bis-*tert*-butylperoxid (TOOT) deutlich geringer sind, könnten sie dennoch interessant für den Einsatz in der TATP-Detektion sein.

Fazit

Im Allgemeinen waren die Ergebnisse der *Rebek*-Kapseln durchschnittlich mit Ausnahme von vier Verbindungen. Die Verbindungen **86** und **88** zeigen eine erhöhte Affinität zu TNT, die jedoch nicht ganz an die von bestimmten Triphenylen-Ketalen heranreicht.^[93] Die Kapseln **76** und **77** weisen zwar nur knapp 50% so hohe Affinitäten zu TATP auf wie die beiden Dendrimere **7** und **9**, jedoch sind die Affinitäten zu TOOT sehr gering. Dadurch sind sie für einen Einsatz der Materialien in der TATP-Diskriminierung gegenüber TOOT interessant.

5.3 Makrozyklen

Hintergrund

Als makrozyklische Verbindungen werden Atomabfolgen genannt, die einen Ring bilden.

“A cyclic macromolecule or a macromolecular cyclic portion of a macromolecule.”[§]

Wie man schon an der IUPAC-Definition des Begriffs „Makrozyklus“ erkennt, existiert keine genauere Definition, ab wann ein Zyklus als Makrozyklus benannt wird. In der Regel wird in der Literatur jedoch ab einer Ringgröße von neun Atomen von einem Makrozyklus gesprochen. Das Gebiet der Makrozyklen besitzt viele prominente Vertreter der Makro- und supra-molekularen Chemie. Als Beispiel sind Kronenether zu nennen, deren Entdeckung mit dem Nobelpreis für Chemie 1987 für seinen Entdecker *C. Pedersen* gewürdigt wurde. Auch gehören Cyclodextrine, Calixarene, Rotaxane und viele weitere bekannte Substanzklassen zu der Klasse der Makrozyklen.

Die in diesem Abschnitt untersuchten Makrozyklen aus der Gruppe um *Prof. Höger* von der Universität Bonn sind formstabile, konjugierte Makrozyklen mit unterschiedlichen aromatischen und heteroaromatischen Brückengliedern die über Acetylen-Einheiten verbunden sind.^[102]

Des Weiteren wurden Alleno-Acetylen-Makrozyklen von *Prof. Diederich* (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) untersucht.^[103] Bedingt durch die im Ring vorkommenden Allen-Einheiten ist die Struktur nicht planar, sondern liegt abhängig von den Stereozentren in einer Boot-, Stuhl-, Twist- oder Kronen-Konfiguration vor. Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen weisen an jedem Allen die gleiche Stereo-Konfiguration auf und bilden somit Kronen-förmige Makrozyklen.

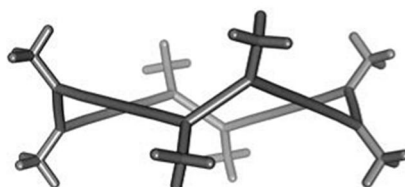
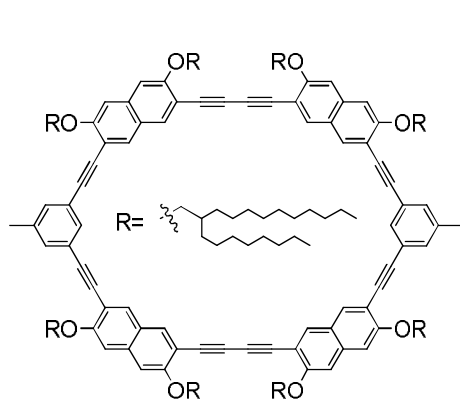
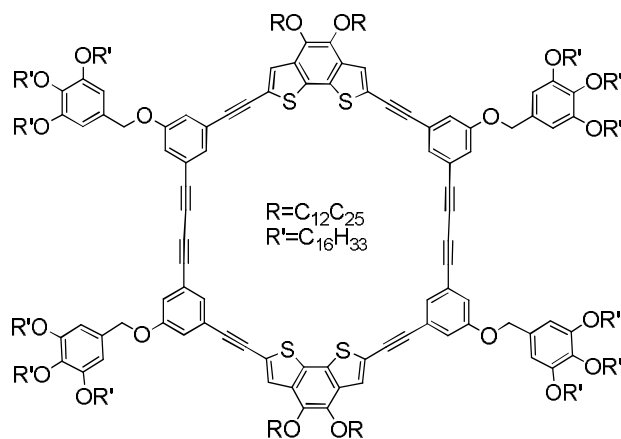


Abbildung 68: Kronenförmige Struktur der *Diederichs*chen Makrozyklen.^[103]

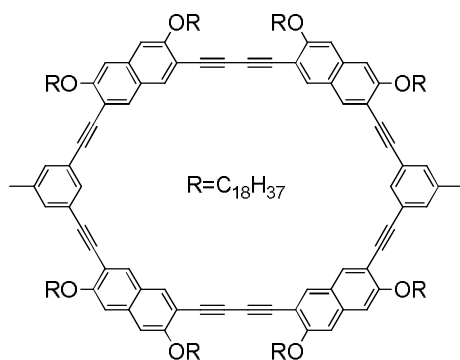
[§] Definition von Makrozyklen nach IUPAC.^[101]



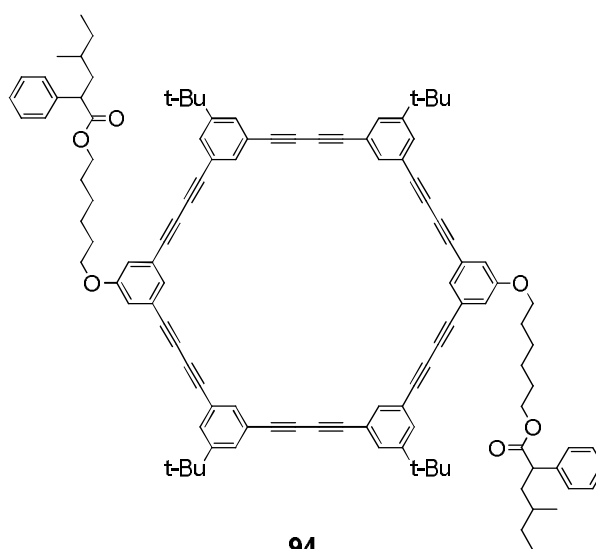
91



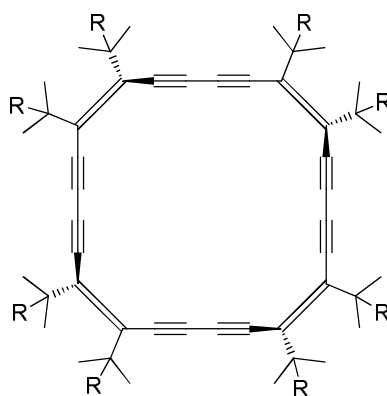
92



93



94



95 (R=Me)

96 (R=pC₆H₄OH)97 (R=pC₆H₄OC₁₂H₁₅)

Abbildung 69: Högersche (91-94) und Diederichsche (95-97) Makrozyklen.

Ergebnisse

Die Ringdurchmesser der Makrozyklen sind bei den Substanzen sehr ähnlich. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Makrozyklen sich im Allgemeinen alle sehr ähnlich verhalten.

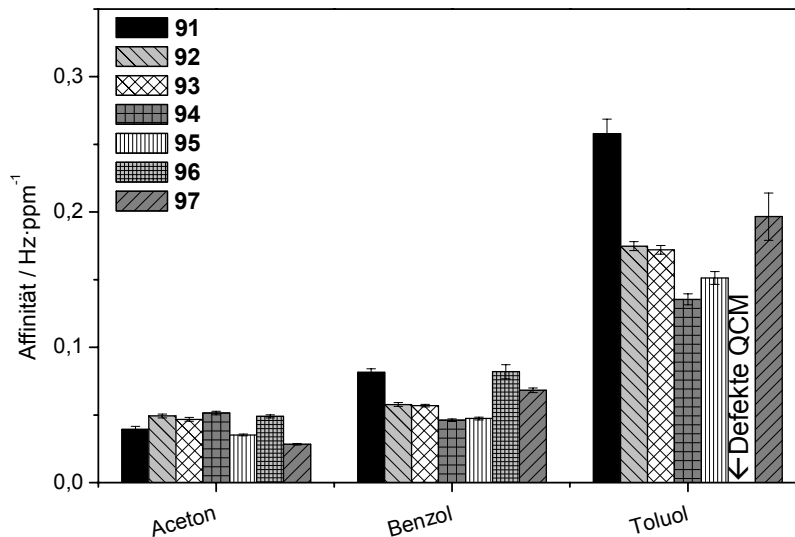


Abbildung 70: Affinitäten der Makrozyklen zu Analyten mit hohem Dampfdruck (geordnet nach fallendem Dampfdruck).

Die Ähnlichkeit lässt darauf schließen, dass hier die Peripherie der Moleküle und der intermolekularen Räume durch die sehr langen Alkylketten ausgefüllt sind und daher die Bindung der Analyten hauptsächlich im Ring vonstatten geht.

Die einzigen Unterschiede zeigen sich bei den sterisch sehr anspruchsvollen Analyten Pseudocumol und 1,3,5-Triethylbenzol bei den Högerschen Makrozyklen (Abbildung 71).

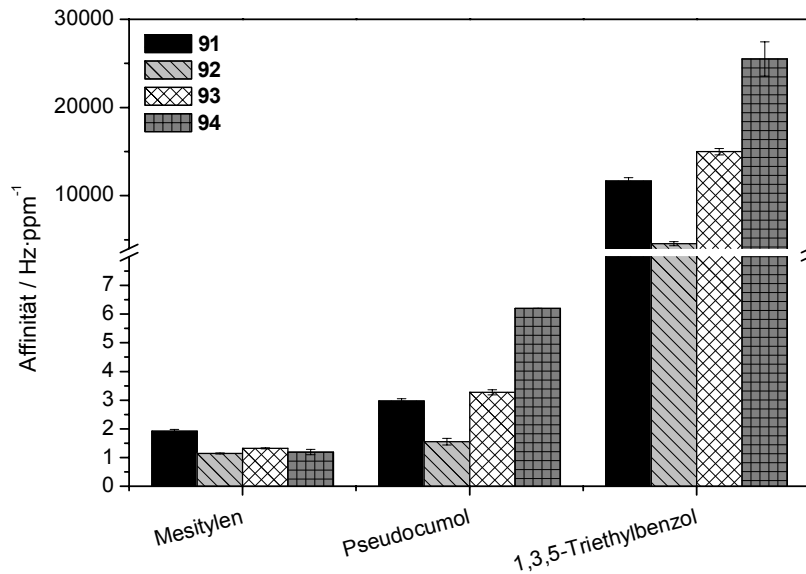


Abbildung 71: Einfluss des Substitutionsmusters auf die Affinitäten.

Aber auch hier liegen die Affinitäten nur im mittleren Bereich der untersuchten Substanzen dieser Arbeit.

Fazit

Die untersuchten Makrozyklen ließen sich gut auf die Quarzmikrowaagen aufbringen, allerdings waren die strukturellen Unterschiede zwischen den Anffinitätsmaterialien zu gering, um echte Einflüsse auf die Affinitäten zu erkennen. Der Grad der Verzweigung und die Länge der peripheren Alkylketten spielt nur eine untergeordnete Rolle, wodurch man darauf schließen kann, dass die Bindung der Analyten im inneren Bereich des Rings erfolgt. Alles in allem sind Makrozyklen zwar gut zu verarbeiten aber keine besonders potenten Materialien für den Einsatz in der Sensorik.

5.4 Niedermolekulare Systeme

Neben dem Screening makromolekularer und supramolekularer Systeme wurde eine ganze Reihe niedermolekularer Systeme untersucht. Sie zeichnen sich allesamt dadurch aus, dass sie im Kristall definierte Strukturen bilden oder bedingt durch ihre Struktur eine wannenförmige Molekularstruktur aufweisen.

5.4.1 Tribenzotriquinacene

Hintergrund

Tribenzotriquinacen (TBTQ) ist eine C_3 -symmetrische Struktur, die wannenförmig vorliegt. Im Einkristall bilden das TBTQ **98** gestapelte Strukturen, bei denen die konkaven Seite des Moleküls direkt über der konvexen Seite eines zweiten Moleküls mit nur leichter Verdrillung um 6° zur Stapelachse liegt.^[104]

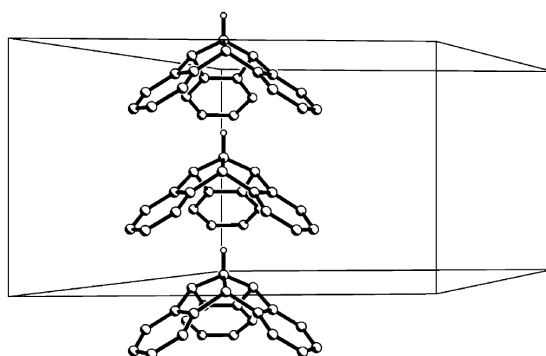


Abbildung 72: Gestapelte Struktur des TBTQs **98**.^[104]

Diese Neigung zur Stapelung bleibt, abgesehen von den Molekülabständen entlang der Stapelachse, auch bei dem TBTQ-Derivat **99** erhalten.^[105] Die untersuchten Derivate wurden von *Prof. Kuck* von der Universität Bielefeld (**98-100**) und *Prof. Hopf* von der Universität Braunschweig (**101** und **102**) zur Verfügung gestellt.

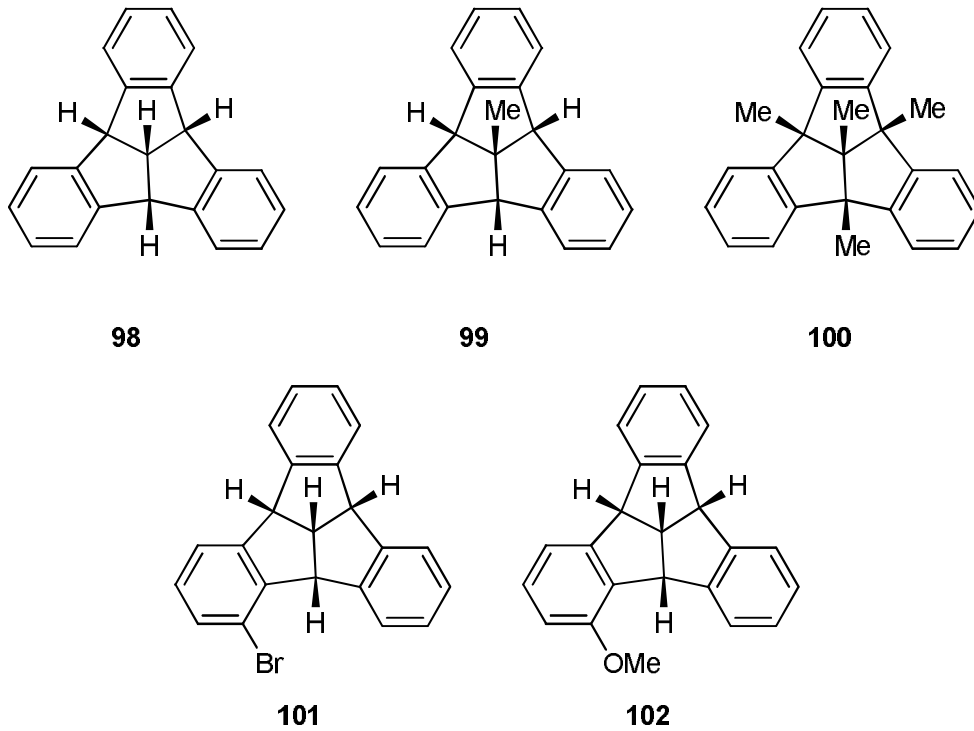


Abbildung 73: TBTQ-Derivate, die im Screening untersucht wurden.

Ergebnisse

Die Substanzen **99** und **102** konnten nicht erfolgreich auf Quarzmikrowaagen aufgebracht werden. Auch die Substanz **101** verursachte nur eine instabile Schwingung, die innerhalb weniger Tagen alterte. Die benzyliischen Positionen der Verbindungen sind hoch reaktiv gegenüber Radikal-Reaktionen. Wirken organische Peroxide auf die Substanz, bricht die Schwingung binnen kürzester Zeit zusammen, eine Bestimmung der Affinitäten zu diesen Analyten war aus diesem Grund nicht möglich. Die Substanzen wiesen keine Auffälligkeiten auf, sie verhielten sich alle sehr ähnlich zueinander.

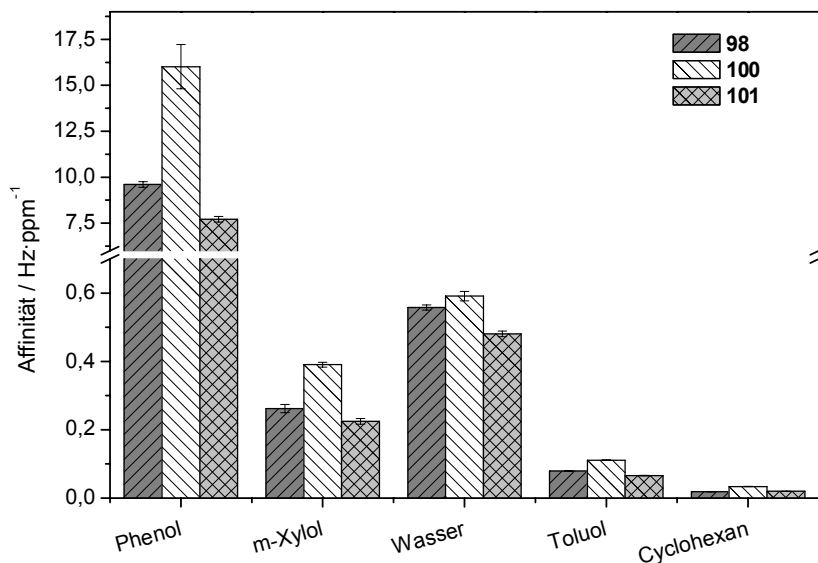


Abbildung 74: Ermittelte Affinitäten der Verbindungen zu unterschiedlichen Analyten.

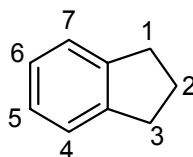
Die leichte Erhöhung der Affinitäten zu aromatischen Analyten der Verbindung **100** kann dadurch erklärt werden, dass durch die Methylgruppe am Brückenkopf die Stapelung der Moleküle behindert wird und die äußeren Methyl-Gruppen die Schalenform noch weiter betonen.

Fazit

Die gemessenen TBQT-Derivate wiesen nur durchschnittliche Affinitäten auf. Vermutlich ist die molekulare Schale nicht betont genug, um sich auswirken zu können. Weiterhin werden die Stapeleffekte, die im Einkristall beobachtet werden, die Bildung supramolekularer Kavitäten behindern oder sogar verhindern.

5.4.2 Centropolyindane

Hintergrund



103

Abbildung 75: Indan.

Der Name Polyindane umfasst Substanzen, die formal aus zwei oder mehr Indan Einheiten (Abbildung 75) aufgebaut sind und über den Indan-Fünfring miteinander verbunden sind. Bei Centropolyindanen ist hierbei das C_2 -Atom jedes Indans gleichzeitig das C_2 -Atom eines jeden anderen Indan-Fünfrings.

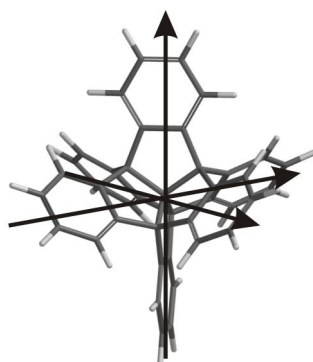


Abbildung 76: Kartesische Achsen des Centrohexasindans 104.

Die höchste Form dieser Verbindungsklasse ist das Centrohexasindan **104**, bei dem sechs Indane über die Fünfringe jeweils mit demselben C_2 -Kohlenstoff miteinander verknüpft sind. Centrohexasindan wird auch als „kartesisches Hexabenzol“ bezeichnet (Abbildung 76).^[106] Jeweils zwei der Phenylringe liegen um 90° verdreht zueinander auf der Achse eines kartesischen Koordinatensystems. Jeweils drei Indane bilden eine Schale, die gleich dem Tribenzotriquinacen ist. Man kann daher auch sagen, dass das Centrohexasindan aus vier TBTQ Schalen besteht.^[107]

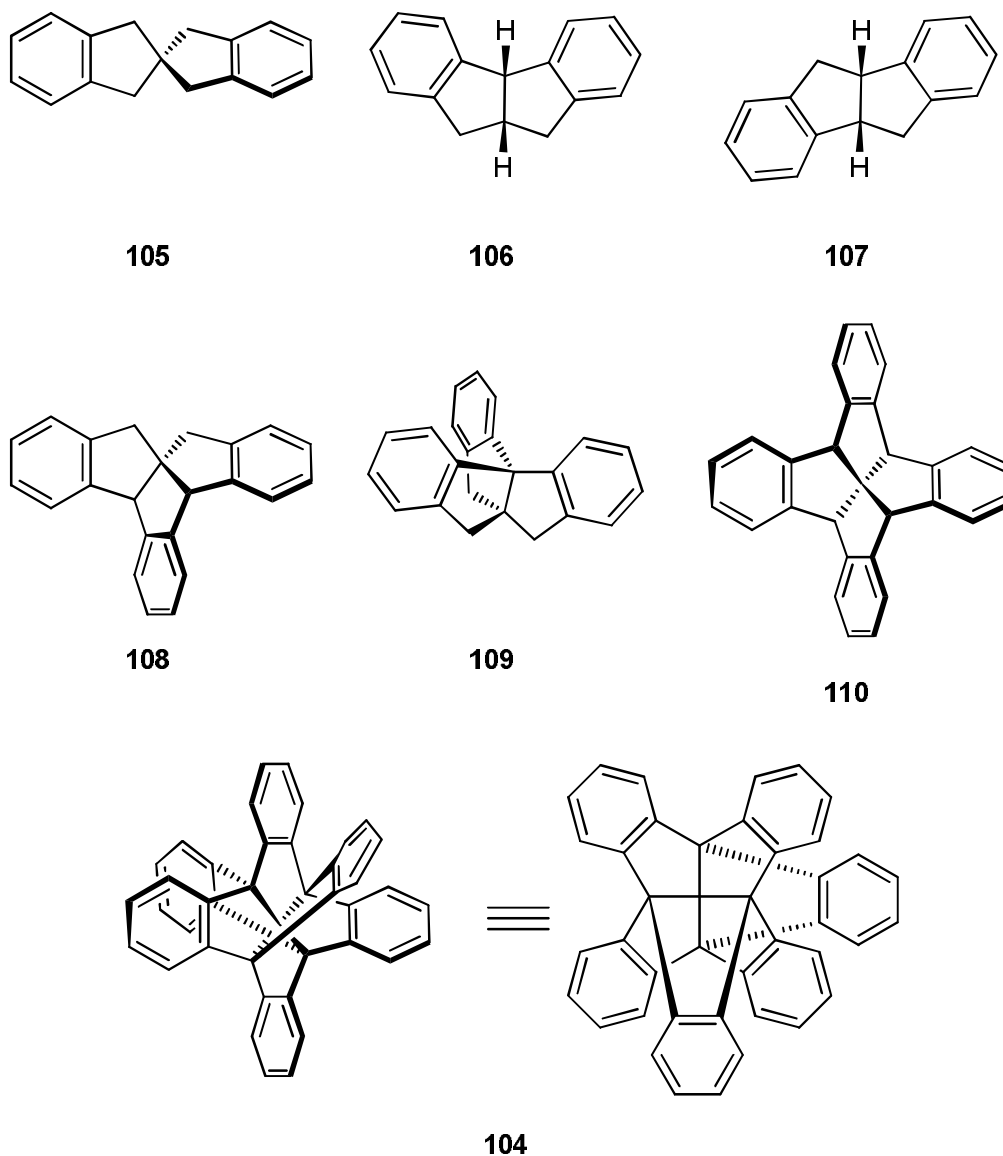


Abbildung 77: Die Reihe der Centropolyindane (mit Ausnahme von 107).

Untersucht wurde die komplette Reihe der Centropolyindane, mit Ausnahme des TBTQ, **98**, welches im Abschnitt 5.4.1 untersucht wurde, und ein Diindan **107**, welches kein Centropolyindan, sondern ein Polyindan ist. Die Substanzen wurden von *Prof. Kuck* von der *Universität Bielefeld* zur Verfügung gestellt.

Ergebnisse

Bei dieser Substanzklasse traten nur bei der Verbindung **110** Probleme beim Beschichten auf. Jedoch brachen die Schwingungen der Substanzen ebenfalls beim Exponieren gegenüber organischen Peroxiden zusammen. Auch hier sind die benzylicischen Positionen

der Verbindungen sind hoch reaktiv gegenüber Radikal-Reaktionen. Die Ergebnisse der Affinitätsbestimmung waren nicht weiter auffällig.

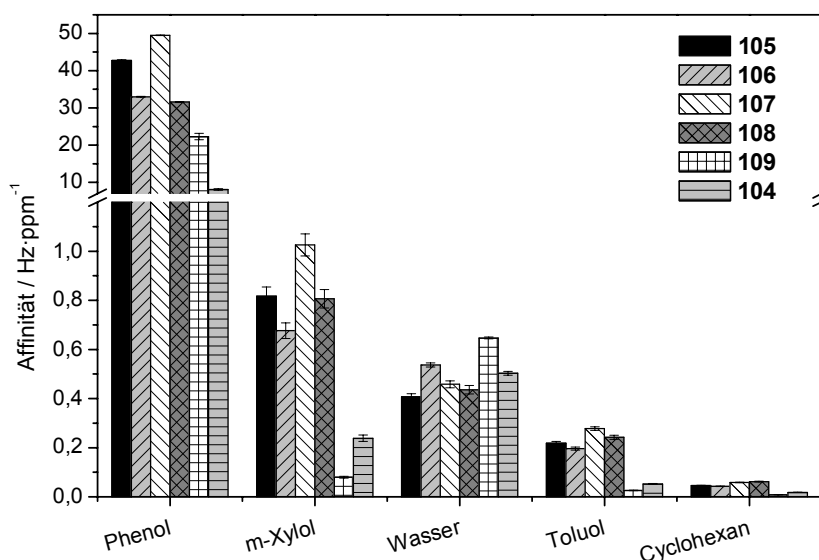


Abbildung 78: Affinitäten der Centropolyindane.

An den Ergebnissen erkennt man, dass das Centrohexasindan **104** deutlich mehr Gemeinsamkeiten mit den TBTQ-Derivaten aus dem vorhergehenden Abschnitt aufweist, als mit den anderen Centropolyindanen aus dieser Messreihe. Dies ist dadurch zu erklären, dass **104** formal aus vier TBTQ-Schalen aufgebaut ist und sich daher entsprechend verhält (Abbildung 79).

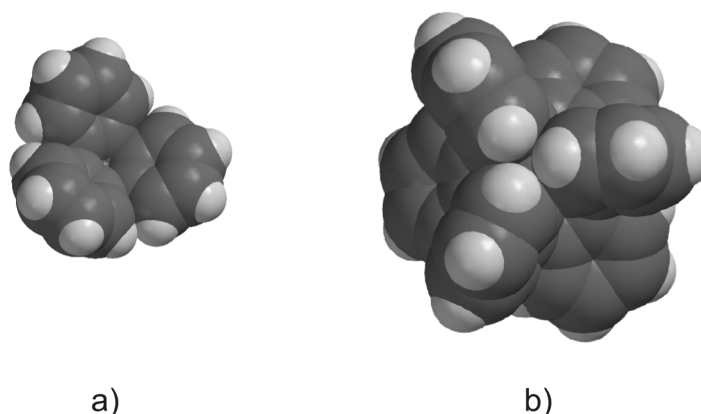


Abbildung 79: Kalottenmodell von a) TBTQ und b) Centrohexasindan.^h

Fazit

^h Mittels Spartan 08 V.1.0.0 erstellte und semiempirisch (AM1) geometrieoptimierte Modelle.

Auch hier zeigte sich, dass zu kleine Molekularstrukturen sich nicht für die selektive Einlagerung von Analyten eignen. Durch die statistische Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche scheinen sich die im Einkristall beobachteten Strukturen nur bedingt auf die Schicht des Affinitätsmaterials zu übertragen. Mit dem Material **104** konnte die Brücke zum TBTQ geschlagen werden. Man erkennt ein vergleichbares Affinitätsverhalten und damit den strukturellen Aufbau der Centrohexasindan-Einheit.

5.4.3 Corannulene

Hintergrund

Corannulene sind zyklische pentaaromatische Verbindungen und können als Fragmente von Fullerenen aufgefasst werden.^[108] Entsprechend der Oberfläche einer Fulleren-Kugel sind Corannulene schalenförmige Moleküle (Abbildung 80).

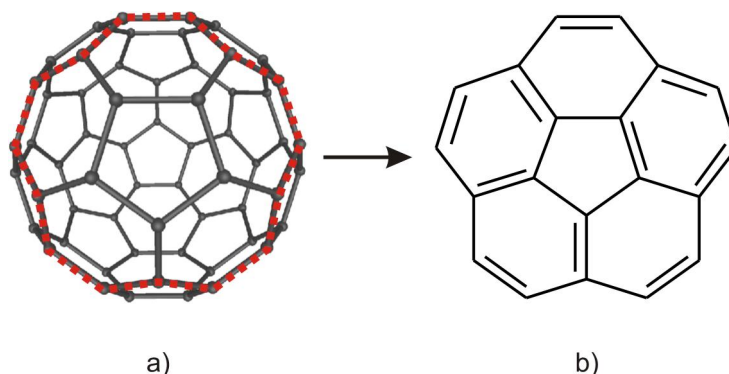


Abbildung 80: a) C₆₀-Fulleren^[109] mit gestrichelter Schnittkante eines Corannulens b) Corannulen.

Durch Funktionalisierung des Schalenrandes können die Größe, das Kristallisationsverhalten und die Wechselwirkungen untereinander beeinflusst werden.^[110]

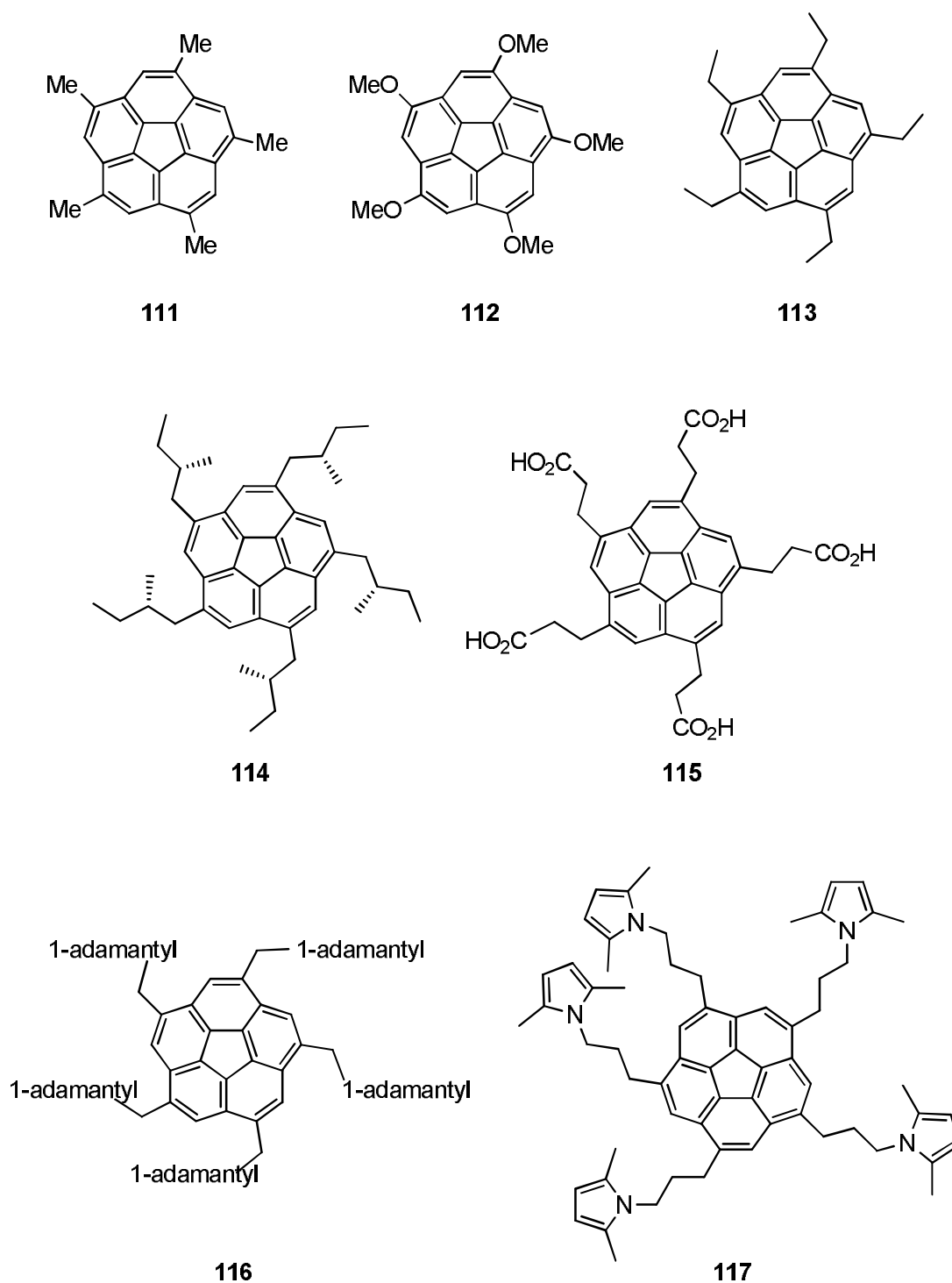


Abbildung 81: Untersuchte Corannulene.

Untersucht wurden sieben unterschiedlich funktionalisierte Corannulene von Prof. Siegel (Universität Zürich).

Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Substanzklassen aus den letzten beiden Abschnitten ließen sich die Corannulene von Prof. Siegel ohne Probleme auf die Quarzmikrowaagen per Elektrospray aufbringen.

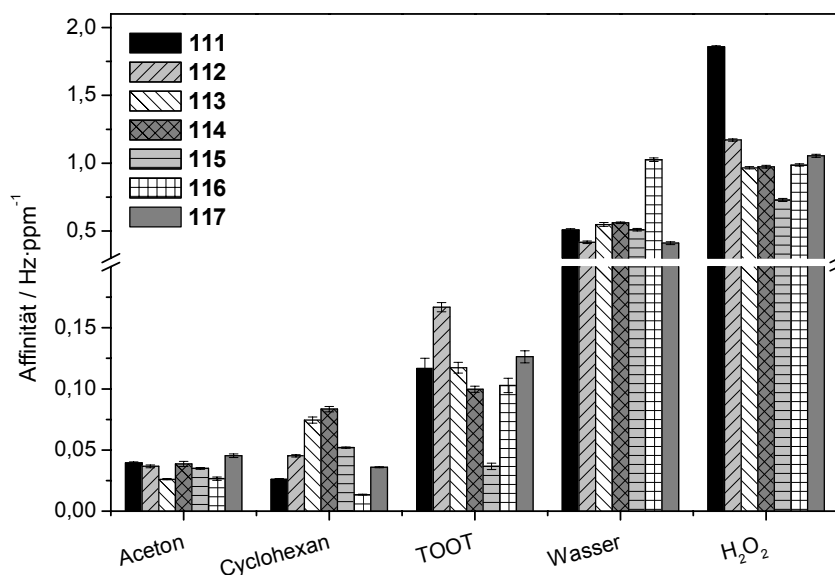


Abbildung 82: Affinitäten der Corannulene 111-117.

Die Peripherie der Moleküle hat auch hier nur einen geringen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Einzig das Pentacarbonsäure-Corannulen **115** weicht deutlich im Trend der Affinitäten ab. Bei sehr kleinen Analyten wie Aceton, Wasser und Wasserstoffperoxid verhält es sich sehr ähnlich zu den anderen Corannulenen (Abbildung 82). Mit steigender Größe des Analyten fällt die Affinität von **115** im Vergleich zu den anderen Substanzen immer weiter zurück. Besonders deutlich wird das beim Vergleich der aromatischen Analyten (Abbildung 83).

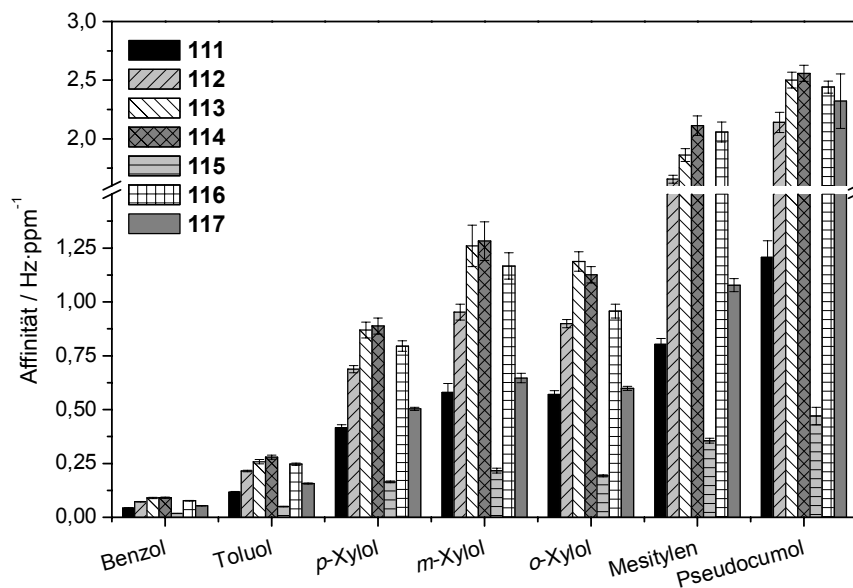


Abbildung 83: Affinitäten der Affinitätsmaterialien zu den aromatischen Analyten.

Betrachtet man die funktionellen Gruppen im Molekül **115**, so wäre eigentlich zu erwarten, dass die Affinitäten zu Wasserstoffbrücken-Akzeptoren gegenüber den anderen Substanzen deutlich erhöht wäre. Dies ist aber nicht der Fall (Abbildung 84).

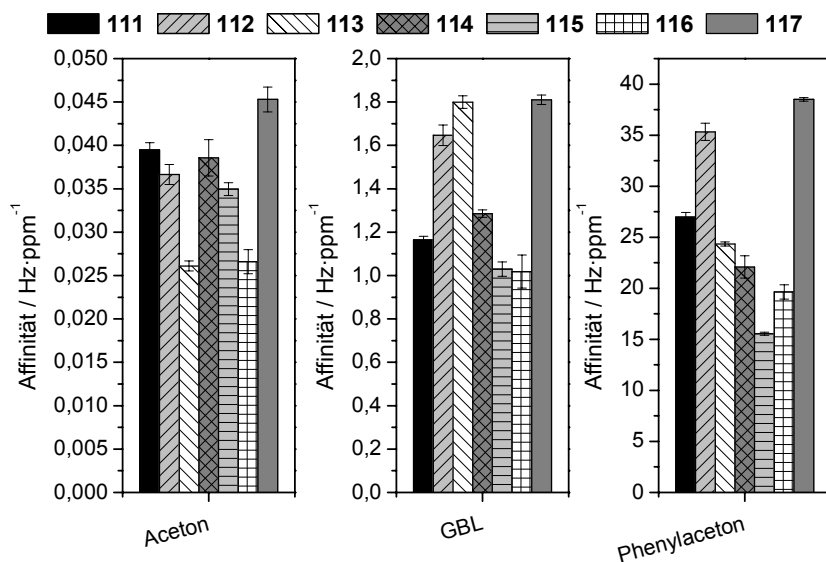


Abbildung 84: Affinitäten zu Wasserstoffbrücken-Akzeptoren.

Da hier offenbar nur eine Abhängigkeit von der Größe des Analyten vorhanden ist, kann darauf geschlossen werden, dass die Carboxyl-Funktionen für eine Wechselwirkung nicht zur Verfügung stehen.

Carbonsäuren besitzen zwei Organisationsmotive in Form von Dimeren und Kettenaggregaten (Catemere) im Festkörper.^[111] Da Kettenaggregate durch die sterisch sehr anspruchsvollen Corannulen-Einheiten eher unwahrscheinlich sind, ist die Dimerisierung zweier Corannuleneinheiten am wahrscheinlichsten.

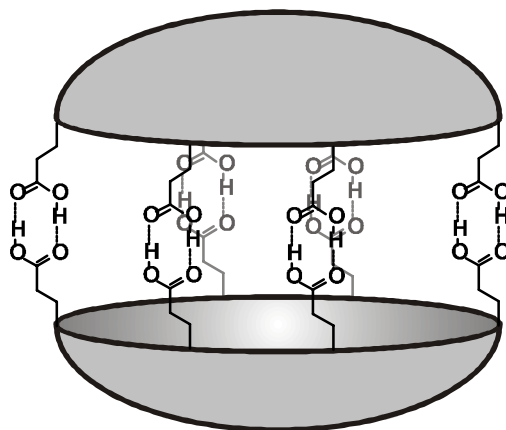


Abbildung 85: Mögliches Corannulen-Dimer 115.

Fazit

Corannulene eignen sich prinzipiell gut als Affinitätsmaterial für die gravimetrische Sensorik mit Quarzmikrowaagen, da sie sich gut per Elektrospray beschichten lassen und die Schwingung der Schichten stabil sind. Die untersuchten Derivate weisen jedoch keine besonders auffälligen Affinitäten auf. Allerdings lässt die starke Abweichung der Affinitäten zu größeren Analyten des Corannulens **115** darauf schließen, dass hier ein Dimer oder Polymer vorliegt, welches die Adsorption der Analyten stark behindert.

5.4.4 Triptycene

Hintergrund

Eine allgemeine Einführung über Triptycene wurde bereits im Kapitel 3.2.3 gegeben. In diesem Abschnitt wurden zwei Triptycen-Derivate^[112] von Prof. King von der *University of Nevada* untersucht.

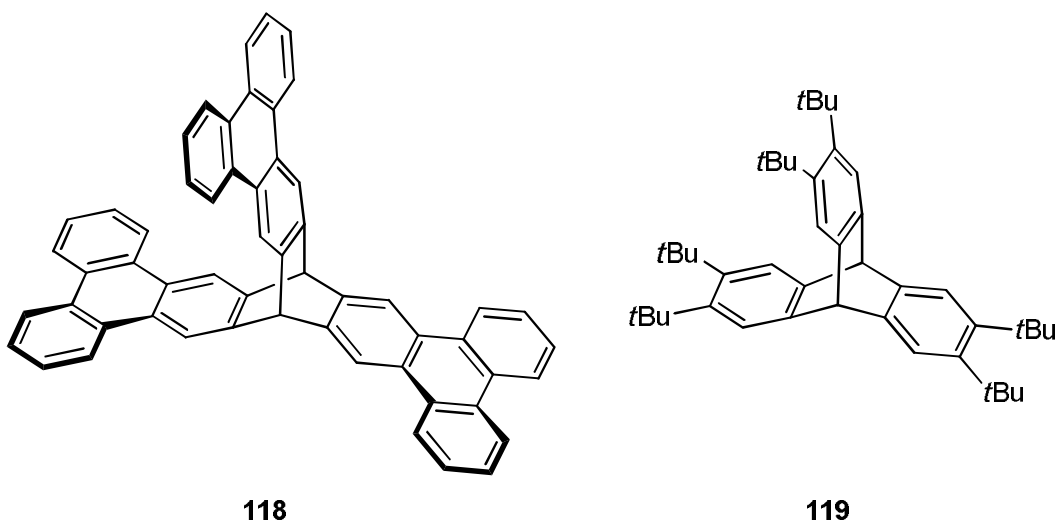


Abbildung 86: Triptycene von Prof. King.

Das erste Triptycen **118** weist zwei relativ große π -Flächen auf, die in einem Winkel von 120° zueinander stehen. Die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Reste am Triptycen **119** bilden jeweils eine Kavität mit dem benachbarten Arm, diese ist jedoch relativ klein.

Ergebnisse

Auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse nicht maßgeblich. Einzig bei sterisch anspruchsvolleren Aromaten dominiert die Affinität des Triptycens **118**.

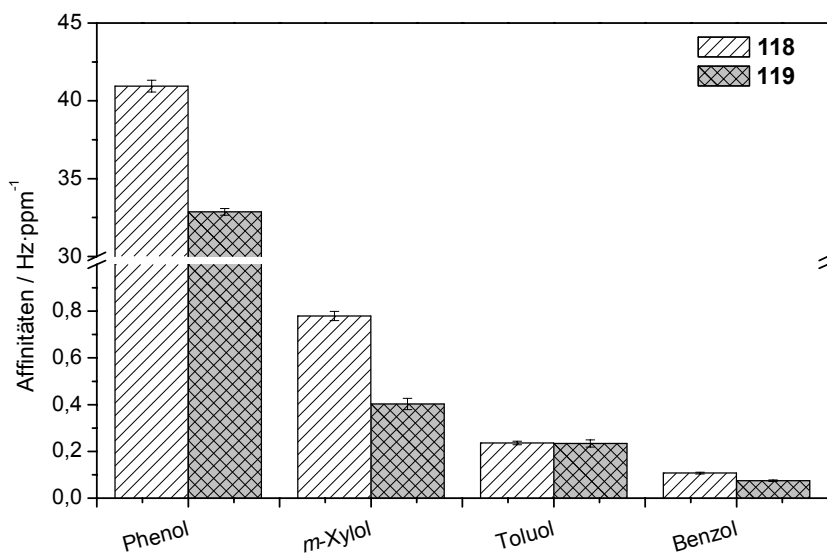


Abbildung 87: Affinitäten der Triptycene zu aromatischen Analyten.

Vermutlich liegt dies jedoch vor allem an der besseren Zugänglichkeit der π -Flächen als an elektronischen Effekten.

Wie stark die Ergebnisse der beiden Substanzen sich gleichen, wird in Abbildung 88 ersichtlich.

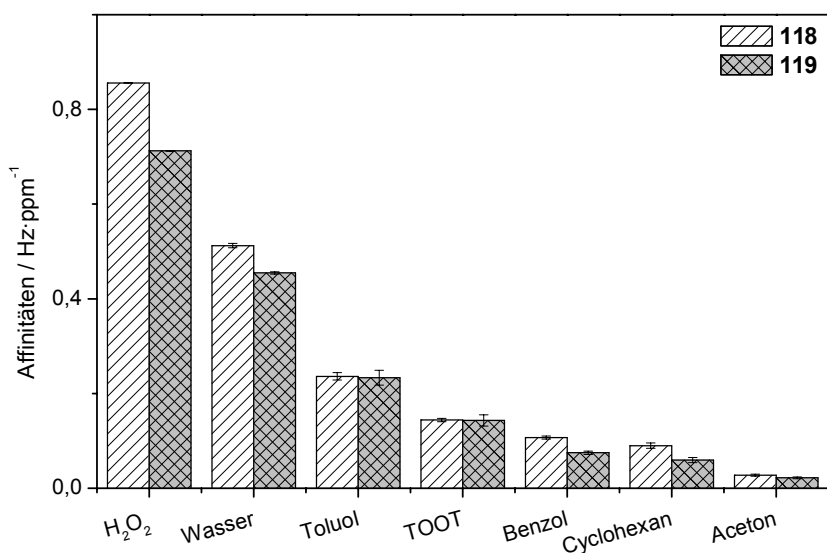


Abbildung 88: Ergebnisse der Affinitätsbestimmung für leichtflüchtige Analyten.

Fazit

Es zeigt sich, dass eine definierte Struktur des Hohlraums von Nöten ist. Gerade im direkten Vergleich mit den Affinitätsmaterialien auf Basis von (-)-Isosteviol modifizierten Triptycenen aus dem Kapitel 3.2.3 wird dies deutlich. Die (-)-Isosteviol modifizierten Triptycene bilden eine deutlich ausgeprägte Kavität und können daher selektiver Analyten einlagern. Bis auf leichte Unterschiede bei größeren aromatischen Analyten verhielten sich die beiden Verbindungen sehr ähnlich.

5.4.5 Tetraphenylene

Hintergrund

Das Grundgerüst der Tetraphenylene besitzt einen wannenförmigen Cyclooctenring bei dem die Phenylringe alternierend nach oben und nach unten zeigen (Abbildung 89).^[75,113]

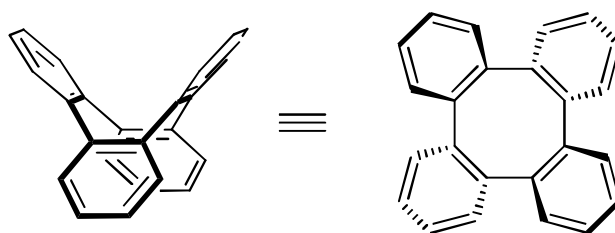


Abbildung 89: Tetraphenylene 120.

Durch Funktionalisierung der Phenylringe lässt sich diese Wannenform noch stärker hervorheben und die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Tetraphenylens steuern.^[114–119]

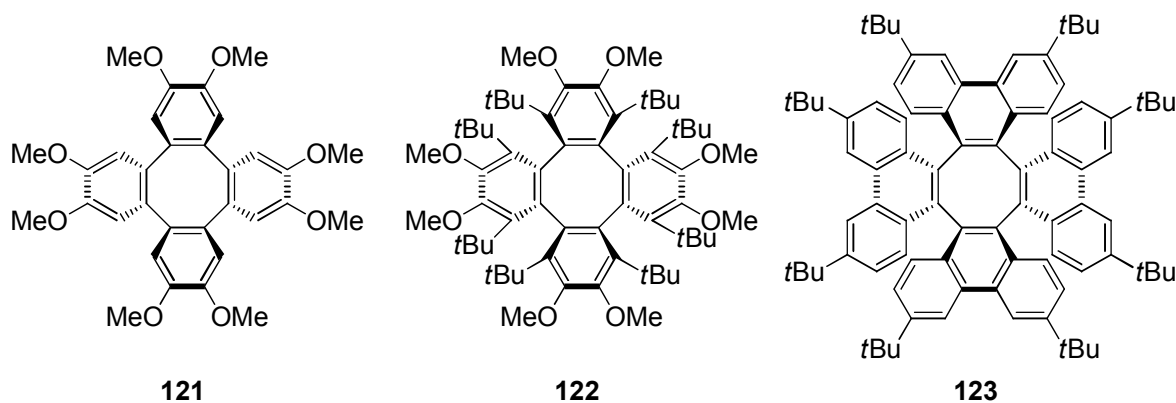


Abbildung 90: King-Tetraphenylene.

Die hier vorgestellten Tetraphenylen-Derivate wurden von Prof. King von der University of Nevada bereitgestellt und sind bis auf das Tetraphenylen **121**^[120] nicht veröffentlicht.

Ergebnisse

Das sehr elektronenreiche Tetraphenylen **121** weist deutlich erhöhte Affinitäten zu den elektronenarmen Analyten TNT und 2,4-DNT auf. **122** ist zwar ebenfalls sehr elektronenreich, jedoch ist die Wanne des Tetraphenylens deutlich stärker abgeschirmt als bei **122**.

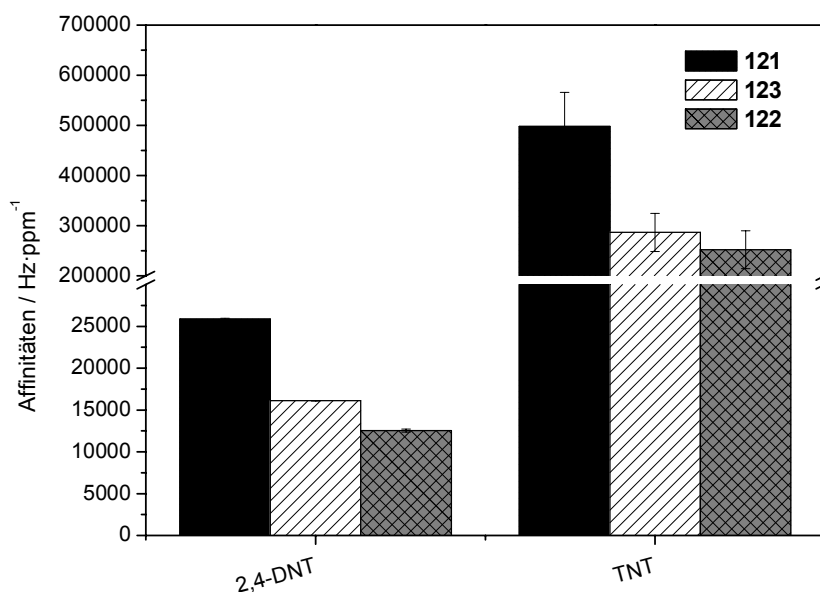


Abbildung 91: Affinitäten zu den elektronenarmen Analyten 2,4-DNT und TNT (geordnet nach fallender Affinität).

Die Abschirmung wird besonders deutlich, wenn man die simulierte Struktur der Verbindungen **121** und **122** miteinander vergleicht:

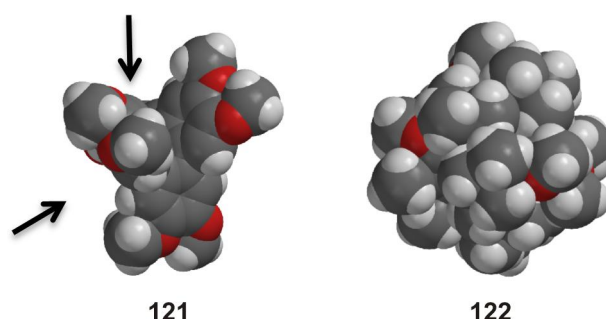


Abbildung 92: Kalottenmodell der elektronenreichen Tetraphenylene.ⁱ

ⁱ Mittels Spartan 08 V.1.0.0 erstellte und semiempirisch (AM1) geometrieoptimierte Modelle.

Während bei **121** noch deutlich die Kavitäten des Tetraphenylens erkennbar sind (Abbildung 92, schwarze Pfeile), ist bei dem Derivat **122** keine signifikante Kavität mehr erkennbar.

Fazit

Die Experimente haben gezeigt, dass eine sterisch Überfrachtung äußerst kontraproduktiv ist. Mit dem Tetraphenylen **121** konnte eine potentielle Substanz für den Einsatz in einem Sensor zur TNT-Detektion identifiziert werden. Die Affinität, die dieses Material zu TNT aufweist, ist vergleichbar mit der bestimmter Triphenylen-Ketalen die durch *Dr. D. Lubczyk* als potente Affinitätsmaterialien bei der TNT-Detektion beschrieben worden sind.^[93]

6 Unveröffentlichte Ergebnisse Teil II

Studien zur Synthese von Tetraphenylene-Derivaten

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen Phenyl-substituiertes Tetraphenylene-Derivate vorgestellt. Zielsubstanzen waren die zwei Tetraphenylene **1** und **2**. In vorausgegangenen Arbeiten wurde berechnet, dass das Derivat **1** eine definierte Kavität besitzt, die interessant für die Einlagerung von Analyten in der supramolekularen Wirt-Gast-Chemie sein sollte (Kapitel 6.2).

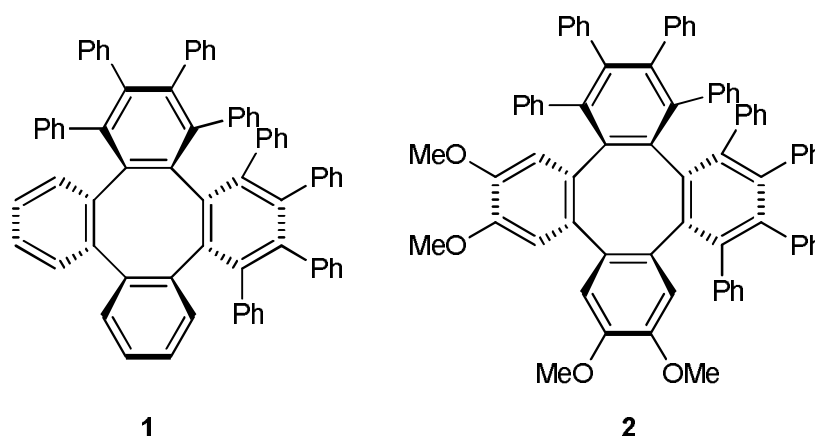


Abbildung 93: Zielverbindungen der Synthese-Studie.

Darüber hinaus sollte noch eine elektronenreichere Spezies synthetisiert werden, um gezielt elektronenarme Analyten in die gebildete Kavität einzulagern.

6.1 Tetraphenylene allgemein

Tetraphenylene (**120**, IUPAC: Tetrabenzo[*a,c,e,g*]cycloocten) wurde erstmals 1942 erfolgreich von *Rapson* und *Shuttleworth* über eine *Krizewski-Turner*-Reaktion (Chrom(II)-vermittelte *Grignard*-Reaktion) in Spuren dargestellt.^[113,121] Dabei konnte festgestellt werden, dass Tetraphenylene die Fähigkeit besitzt, bis zu 16.7 Gewichtsprozent Lösungsmittel in die Kristallstruktur einzubauen. Es stellte sich heraus, dass dies auf die Wannenförmigkeit des Cyclooctenrings zurückzuführen ist (Abbildung 89).

Durch die verdrehte Anordnung der Biaryleinheiten mit einem Aryl-Aryl-Torsionswinkel von 60-70° ergeben sich vier Chiralitätsachsen, die jeweils entlang einer der vier Aryl-Aryl-Bindungen liegen.^[113]

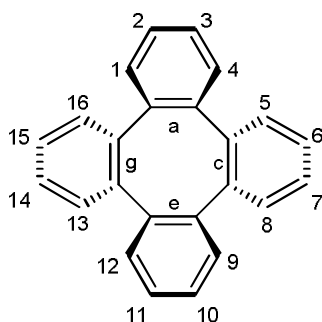


Abbildung 94: Tetraphenylengrundgerüst 120 mit Nummerierung nach IUPAC.

Wird die D_{2d} -Symmetrie der Stammverbindung gebrochen, entstehen chirale, π -konjugierte Systeme. Wie anhand ihrer chiroptischen Eigenschaften gezeigt werden konnte, weisen chirale Tetraphenylene trotz des großen Aryl-Aryl-Torsionswinkels eine ausgeprägte π -Konjugation auf. Darüber hinaus besitzen sie ausgesprochen hohe Racemisierungsbarrieren von 250-290 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[122]

Die Synthese enantiomerenreiner Tetraphenylene erfolgt entweder durch Racematspaltung oder direkt durch eine asymmetrische Synthese.^[116]

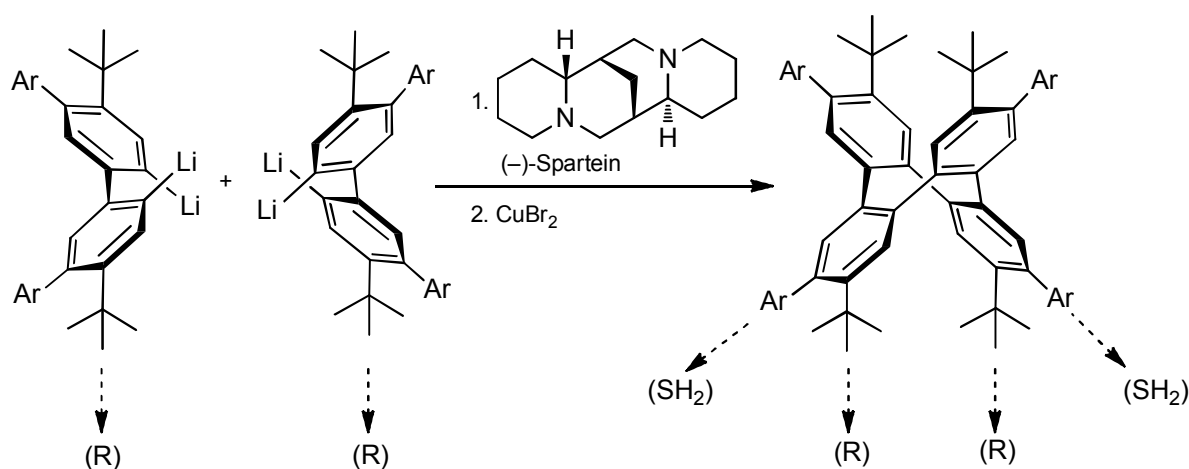


Abbildung 95: Kupfer katalysierte Synthese chiraler Tetraphenylene.^[115]

Aufgrund exzellenter Fluoreszenzquantenausbeuten und der guten elektrischen Leitfähigkeit der Radikalkation-Salze, sind Tetraphenylene vielversprechende Materialien für OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) und elektrische Leiter.

Die einzigartige Struktur und die Chiralität der Tetraphenylene hatte bislang eine ganze Reihe von Anwendungen zur Folge. So konnten *Wong et al.* einen neuen Tetraphenylenebasierten Hydrierungskatalysator entwickeln, der bei der asymmetrischen Hydrierung von

sterisch gehinderten Acetamidozimtsäure-Derivaten zu quantitativen Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten (95-99% *ee*) führte.^[117]

Shibata et al. veröffentlichten 2009 eine neue, sehr effektive Methode Tetraphenylenderivate über eine Rhodium katalysierte intramolekulare [2+2+2]-Cycloaddition in sehr guten Ausbeuten und hervorragenden Enantiomerenüberschüssen von bis zu 99% *ee* darzustellen.^[118]

Ein weiteres Anwendungsfeld für Tetraphenylenderivate wurde durch *Laschat et al.* erschlossen. Sie zeigten, dass Gallussäureester-substituierte Tetraphenylene columnare flüssigkristalline Phasen bilden, die neue Anwendungen im Bereich der organischen Feldeffekttransistoren, organischer Photovoltaik und der LED-Technik eröffnen können.^[119]

Bei der Darstellung [*a,c*]-substituierter Derivate muss das Dehydrocycloocten **124** *in situ* erzeugt und in einer *Diels-Alder*-Reaktion direkt weiter umgesetzt werden, da das Intermediat **124** hochreaktiv ist und nicht isoliert werden kann.

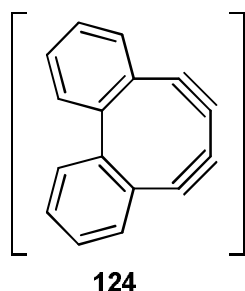


Abbildung 96: Hochreaktives Dehydrocycloocten-Intermediat.

Wong et al. veröffentlichten 2005 eine Synthese über das Dibromcycloocten-Derivat **125**, das vorher aufwändig synthetisiert werden musste (Abbildung 97).

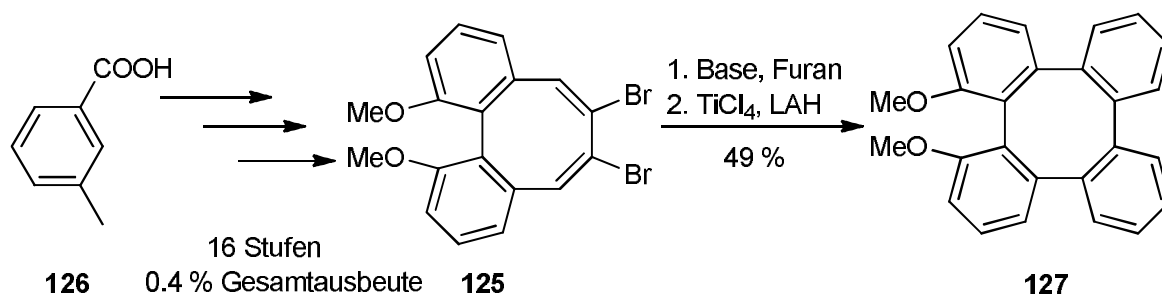


Abbildung 97: Synthese von benzanellierten Dibromcycloocten.

Die Synthese geht von *m*-Tolylsäure **126** aus und erfolgt über 16 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 0.4 %. Schlüsselschritt der Synthese ist die Umsetzung des Biphenyls **128**, das mit 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäureethylester und elementarem Kalium zum benzanellierten Dihydrocycloocten **129** umgesetzt wird (Abbildung 98).^[123]

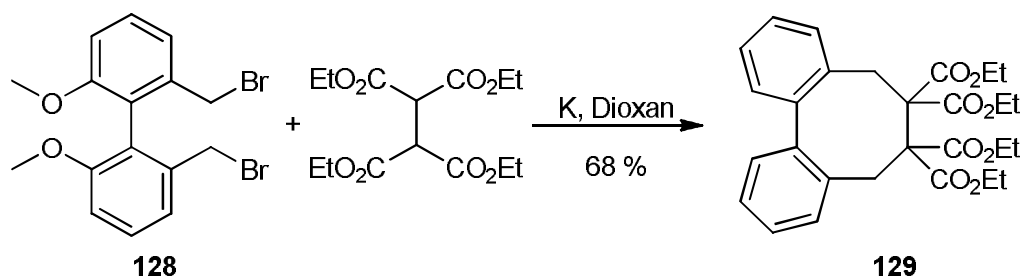


Abbildung 98: Schlüsselschritt der Synthese von Wong et al.

6.2 Vorangegangene Arbeiten

In vorherigen Arbeiten wurde die Synthese des 1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyltetraphenylen **1** untersucht.^[124]

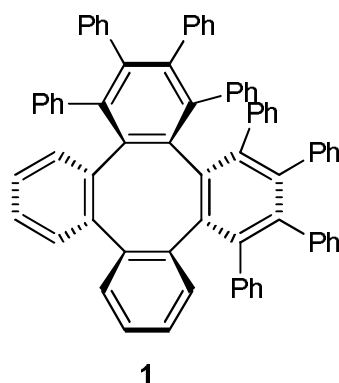


Abbildung 99: Ziel der Synthese in vorangegangenen Arbeiten.

Die Grundzustandsgeometrie wurde durch die Minimierung der Grundzustandsenergie mittels *Orca*[†] für das Zielmolekül **1** berechnet.

[†] Programmpaket *Orca 2.7* des Arbeitskreises Prof. Neese, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

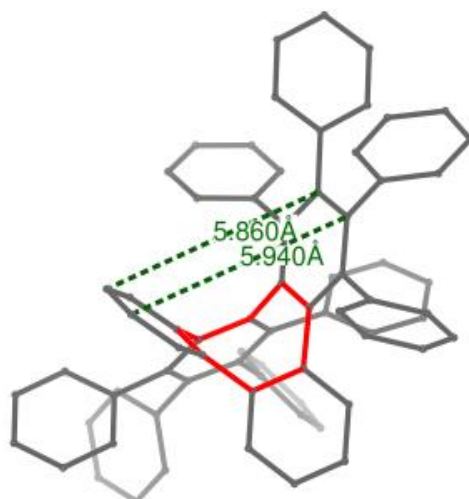


Abbildung 100: Berechnete Grundzustandsenergie von **1** (B3LYP/SVP optimiert).

Durch die Phenylringe des Tetraphenylens wird eine Kavität von ca. 6 Å aufgespannt, welche durch die peripheren Phenylringen überdacht ist.

Es wurde eine Synthese ausgearbeitet, mittels der ausgehend vom Amionacetophenon **130** in sechs Stufen ein *Diels-Alder*-Edukt **131** dargestellt werden konnte.^[124] Eine Umsetzung von **132** in einer *Diels-Alder*-Reaktion führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.

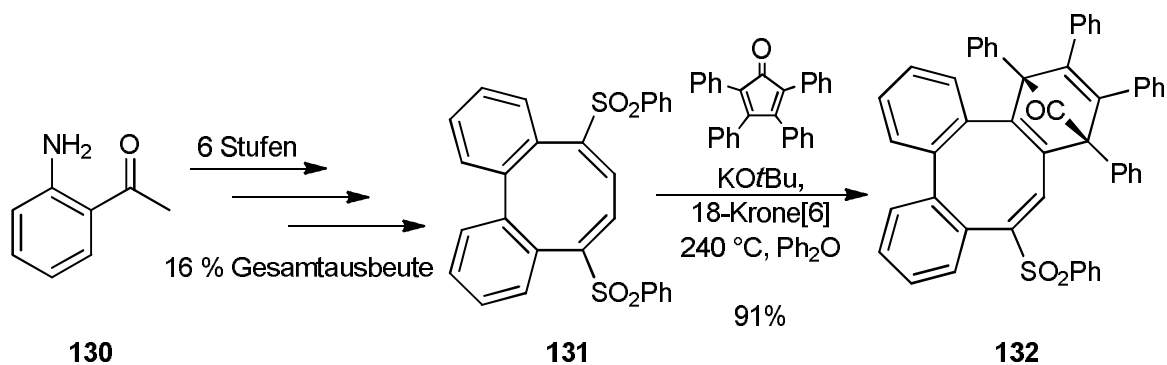


Abbildung 101: Vorangegangene Synthese zum *Diels-Alder*-Edukt.

Die *Diels-Alder*-Reaktion lief nur unvollständig ab. Es wurde nur ein Äquivalent des Enophils addiert und die Kohlenmonoxid-Eliminierung durch Cycloreversion fand nicht statt. Vermutlich war die Reaktivität des eingesetzten Sulfoxids zu gering, um die zweite Eliminierung im Cyclooctenring zu gewährleisten. Durch den nur geringen Elektro-negativitätsunterschied ist die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung nicht so stark polarisiert und damit die Reaktivität herabgesetzt. Auch die geringere Stabilität des entstehenden PhSO_2^- im Vergleich zu PhSO_3^- hat einen Einfluss auf die Eliminierungsreaktion.^[125]

6.3 Retrosynthetische Überlegungen

Bei der Darstellung $[a,c]$ -substituierter Derivate existieren zwei denkbare Möglichkeiten um Tetraphenylene darzustellen. Abbildung 102 zeigt die Retrosynthese der zwei möglichen Wege, um ein Tetraphenylene **133** aufzubauen, das an den $[a,c]$ - und den $[e,g]$ -Ringen jeweils gleich substituiert ist.

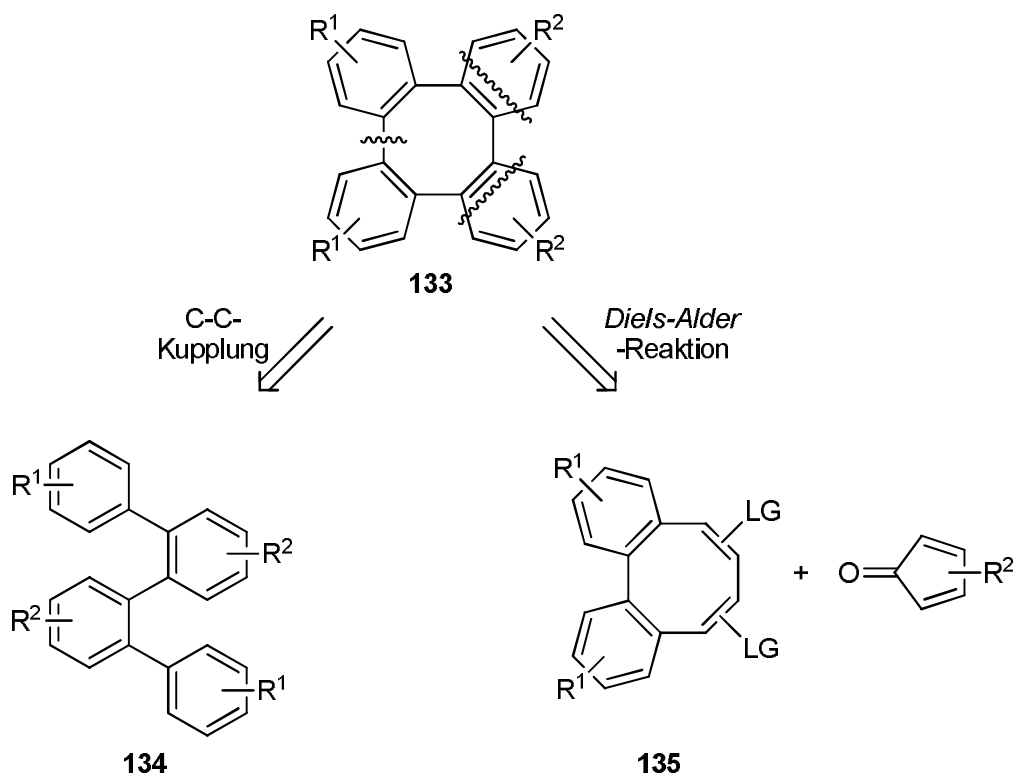


Abbildung 102: Retrosynthetische Betrachtung $[a,c]$ -substituierter Tetraphenylene-Derivate.

Zum einen könnte eine Quaterphenyl-Spezies **134** zum Tetraphenylene **133** gekuppelt werden. Eine zweite Möglichkeit ist erst der Aufbau des Achtrings **135** mit anschließender *in situ* Erzeugung der Dreifachbindungen und direktem Abfangen des reaktiven Zwischenprodukts in einer *Diels-Alder*-Reaktion.

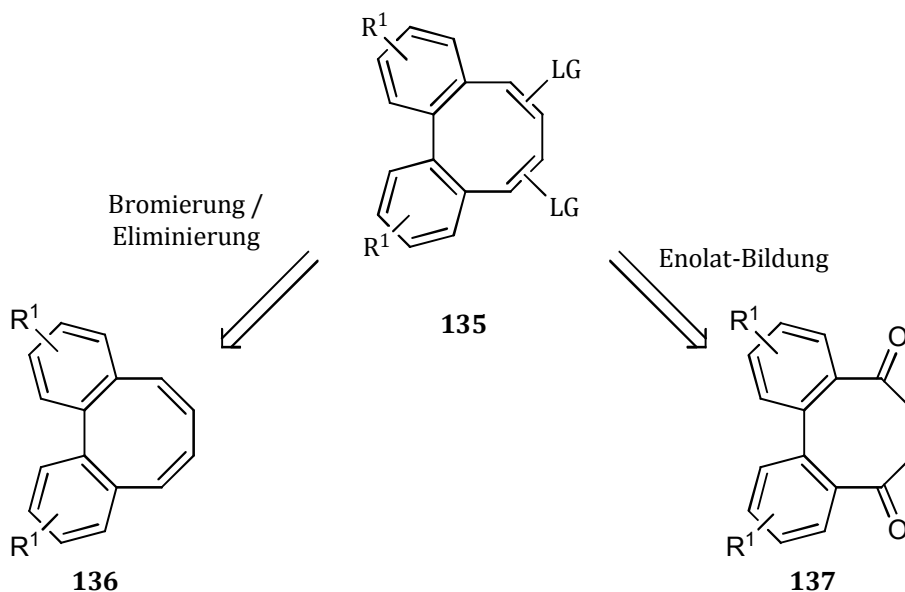


Abbildung 103: Retrosynthese des Dibenzocyclooctens **135**.

Das Dibenzocycloocten **135** kann aus zwei Grundgerüsten synthetisiert werden. Zum einem gelangt man durch Bromierung und Eliminierung aus dem Dibenzocycloocten **136** zur Vorstufe **135**. Die Abgangsgruppen (LG) wären dann Brom-Gruppen, die *in situ* eliminiert werden. Dieser Grundkörper würde dem von *Wong et al.* **125** entsprechen. Neben dieser Möglichkeit kann man ausgehend von dem Dihydrocyclooctenderivat **137** die Abgangsgruppe durch Einführen eines Enoltriflats oder durch Oxidation eines Thioenolethers erzeugen.

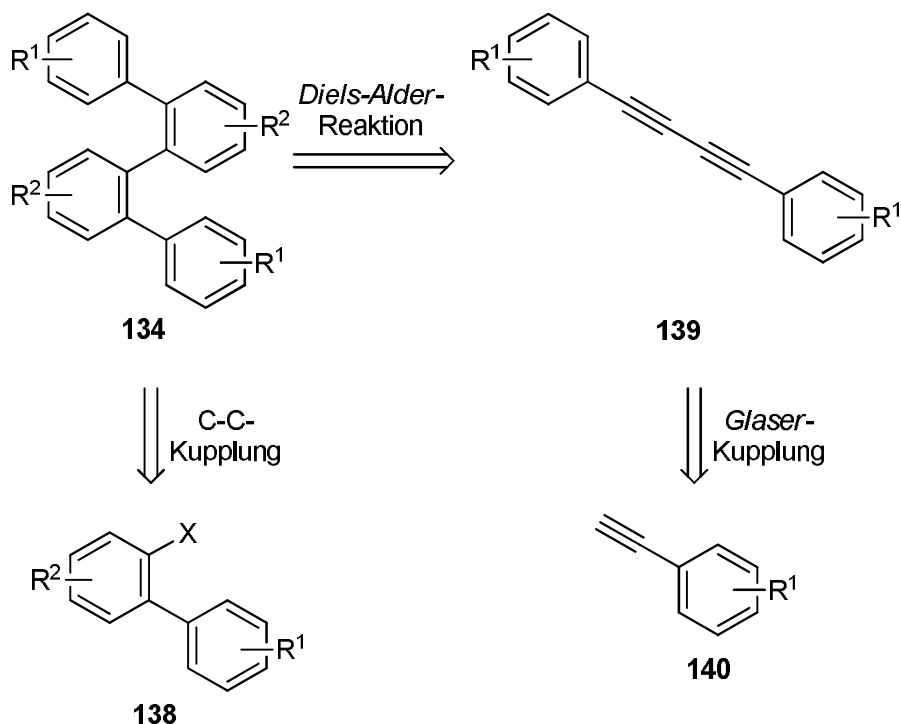


Abbildung 104: Mögliche Wege zur Darstellung des Quaterphenylens **134**.

Der alternative Weg ist das Aufbauen des Systems **134**. Es könnte entweder durch eine Homo-Kupplung eines Biaryls **138** oder durch eine *Diels-Alder*-Reaktion eines Diacetylens **139** hergestellt werden (Abbildung 104). Für die Homo-Kupplung ist in der Regel eine aufwändige Synthese des Edukts nötig, da hier ein asymmetrisches Biphenol verfügbar sein muss. Das Diacetylen-Derivat **139** sollte im Gegensatz dazu relativ einfach über eine *Glaser*-Kupplung aus einem Aryl-Acetylen **140** herstellbar sein.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Synthese des elektronenreichen Tetraphenylens

Es wurde zunächst der Weg über ein Dihydrocycloocten-Derivat **137** untersucht und darüber hinaus ob es möglich ist die Zielverbindung über das Quaterphenyl-Derivat **134** darzustellen. Es ist bekannt, dass sich elektronenreiche Aromaten mit *para*-ständigen Methoxygruppe zur Kupplungsstelle besonders gut mit Molybdän(V)chlorid umsetzen lassen.^[126,127]

Es bieten sich zwei Wege an, den Kupplungsvorläufer zu synthetisieren.

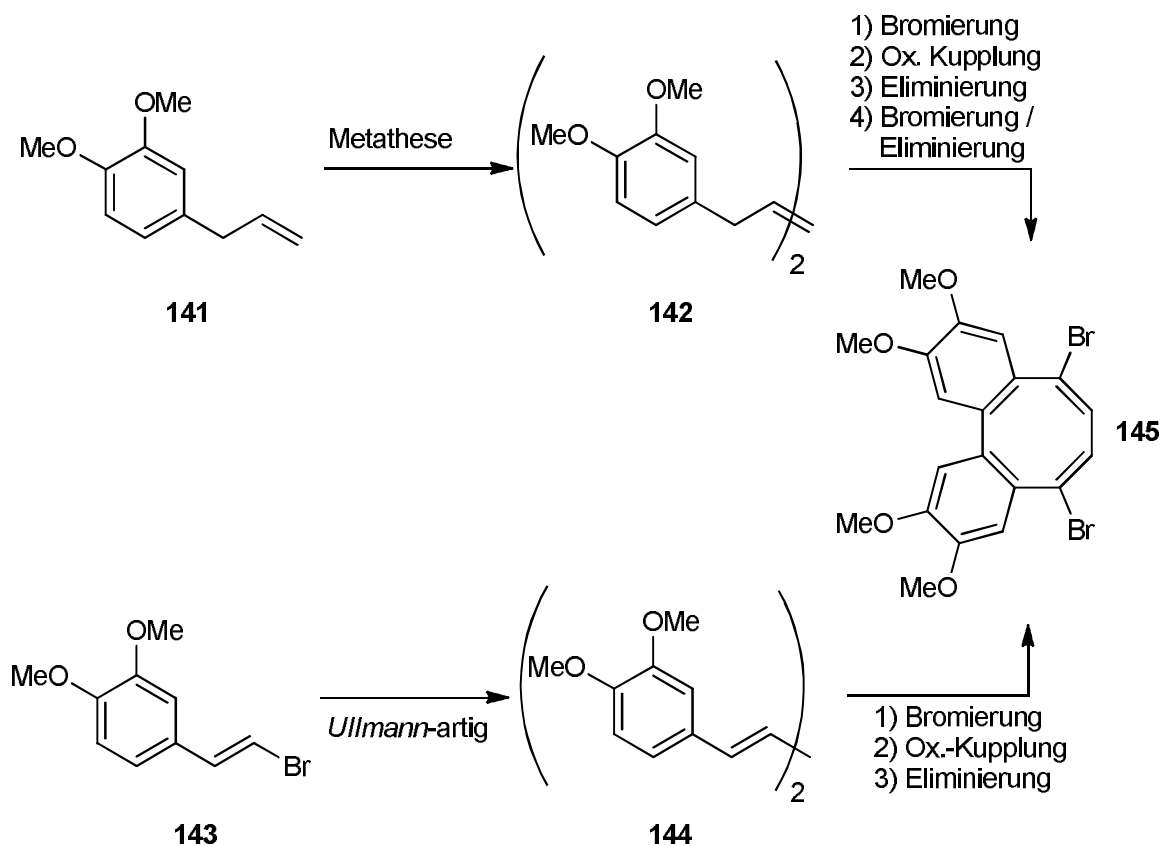


Abbildung 105: Mögliche Zugänge zum Cycloocten 145.

Die erste Möglichkeit, die untersucht wurde, ist die *Grubbs-Olefin-Metathese* von Eugenolmethylether **141**.

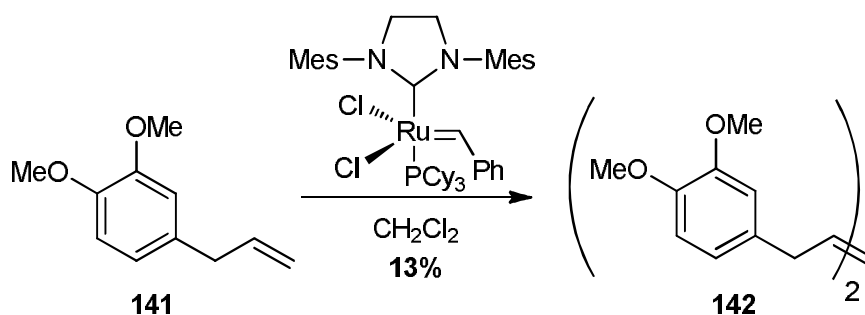


Abbildung 106: Olefinmetathese des Eugenolmethylethers.

Das Problem an diesem Syntheseschritt war, dass das Substrat schnell isomerisiert wurde. In der Literatur wurde die Vermutung geäußert, dass dies durch den zersetzten Katalysator entsteht.^[128] Bei der Reaktion entstanden entsprechend Produkte, die um ein- bzw. zwei C-Atome verkürzt sind.

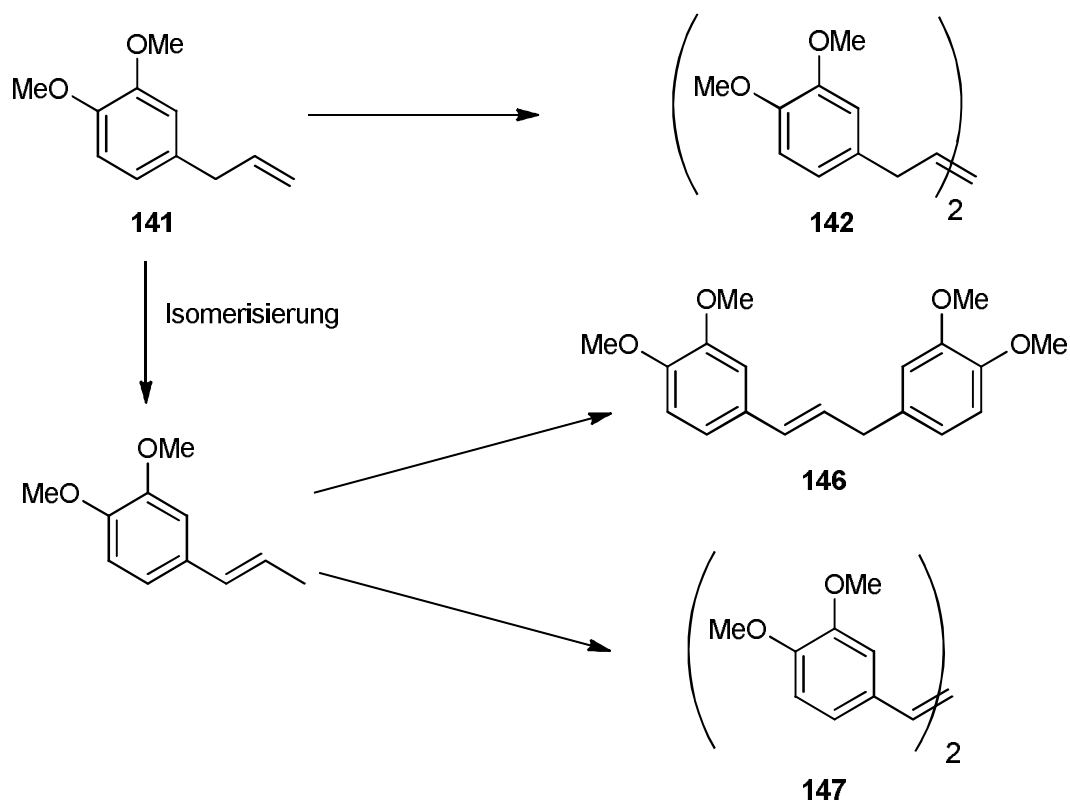


Abbildung 107: Nebenreaktionen während der Olefinmetathese.

In den Versuchen wurde ein *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation eingesetzt. Er weist im Vergleich zum Katalysator der ersten Generation eine höhere Selektivität bei Metathese-Reaktionen auf und ist darüber hinaus nicht luftempfindlich.

Tabelle 5: Versuche zur *Grubbs*-Metathese.

Lösungs- mittel	Reaktions- zeit	142 [%]	146 [%]	147 [%]	Additiv
CH ₂ Cl ₂	19h	13	25	13	
CH ₂ Cl ₂	3h	11*	45*	10*	
CH ₂ Cl ₂	5h	8*	28*	20*	
keines	3h	-	-	100*	
CH ₂ Cl ₂	72h	keine Reaktion			1,4-Benzochinon
CH ₂ Cl ₂	5h	4*	31*	10*	alle Flüssigkeiten entgast

Katalysator: Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyli-2-dichloro(tri-cyclohexylphosphin)ruthenium, 1 mol%.

* Produktverhältnisse aus gaschromatischen Untersuchungen.

Aufgrund des sehr hohen Anteils an Isomerisierungsprodukten war auf diesem Weg keine Ausbeute zu erwarten, die sich für eine nachfolgende, mehrstufige Synthese lohnt. Es wurde daher der alternative Weg untersucht um an das Grundgerüst zu gelangen, der über eine *Ullmann*-artige C-C-Knüpfung führt. Dazu wurde die Zimtsäure **148** mit einer

katalytischen Menge Triethylamin in Gegenwart von *N*-Bromsuccinimid decarboxyliert und bromiert.^[129]

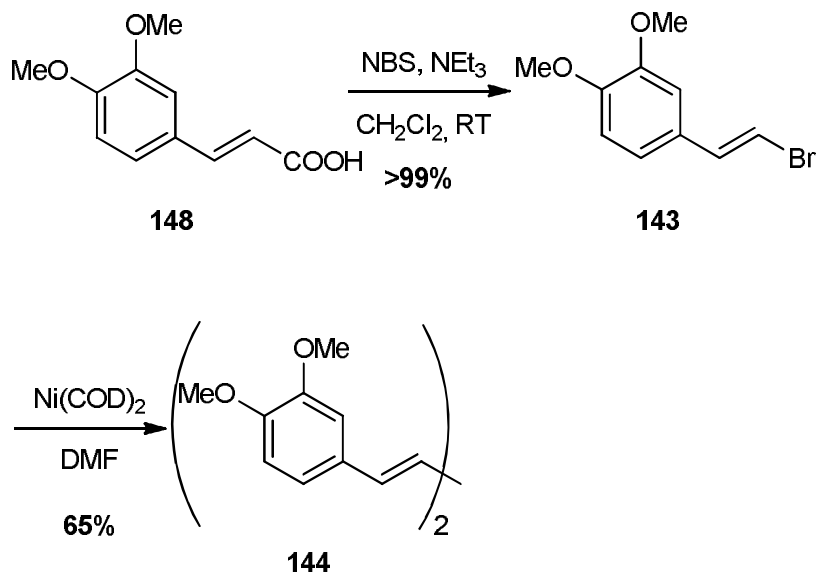


Abbildung 108: Synthese des Butadiens 144.

Das Bromid kann nun – Nickel(0) vermittelt – in einer *Yamamoto*-Kupplung umgesetzt werden und es wird **144** in guten Ausbeuten erhalten.^[130] Bevor man die Phenylreste jedoch unter Molybdän(V)-Vermittlung koppeln kann, müssen die Doppelbindungen halogeniert werden, da bekannt ist, dass bei der nachfolgenden Reaktion benzyliche Doppelbindungen unselektiv chloriert werden.^[126]

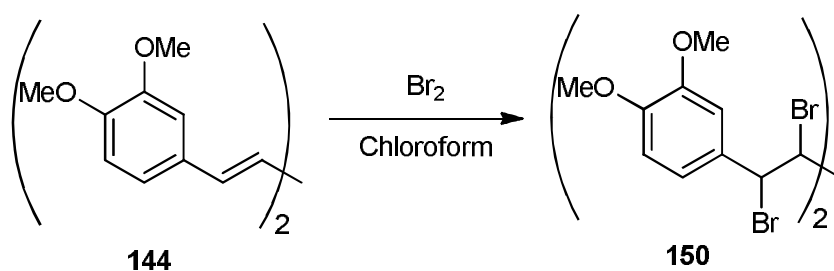


Abbildung 109: Bromierung der Doppelbindungen.

Die klassische Methode zur Bromierung von Doppelbindungen ist die elektrophile Bromierung mit elementarem Brom. Auf diesen Weg konnte jedoch kein vollständig bromiertes Produkt erhalten werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Berichten von *Wong et al.* Die Gruppe hat Versuche angestellt ein ähnliches Molekül **151** zu bromieren.^[116] Auch hier konnten nur Produktgemische erhalten werden. *Wong et al.* vermuten, dass eine

konkurrierende elektrophile, aromatische Substitution die Reaktion zum Tetrabromid **152** behindert.

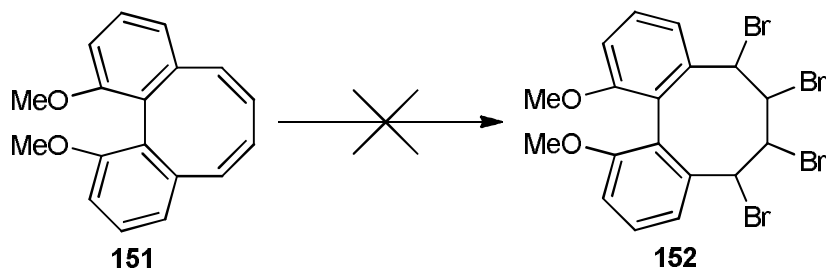


Abbildung 110: Untersuchte Bromierung von *Wong et al.* [116]

Der Versuch einer möglichst sanften Methode der elektrophilen Bromierung von elektronenreichen Doppelbindungen scheiterte an der Löslichkeit des Edukts **151**. Bei dieser Bromierungsmethode wird ein Gemisch aus einem Äquivalent *N*-Bromsuccinimid und zwei Äquivalenten Lithiumbromid in Tetrahydrofuran eingesetzt.^[126] Da das Edukt **151** auch nicht in Alkoholen oder DMSO löslich ist, konnte auch kein alternatives Lösungsmittel ausprobiert werden.

Es wurde daher in einem nächsten Schritt eine Methode entwickelt, der die *Diels-Alder*-Reaktion vor der Knüpfung des Achrings beinhaltet und dabei komplett auf Halogenierungen der Doppelbindungen verzichtet.

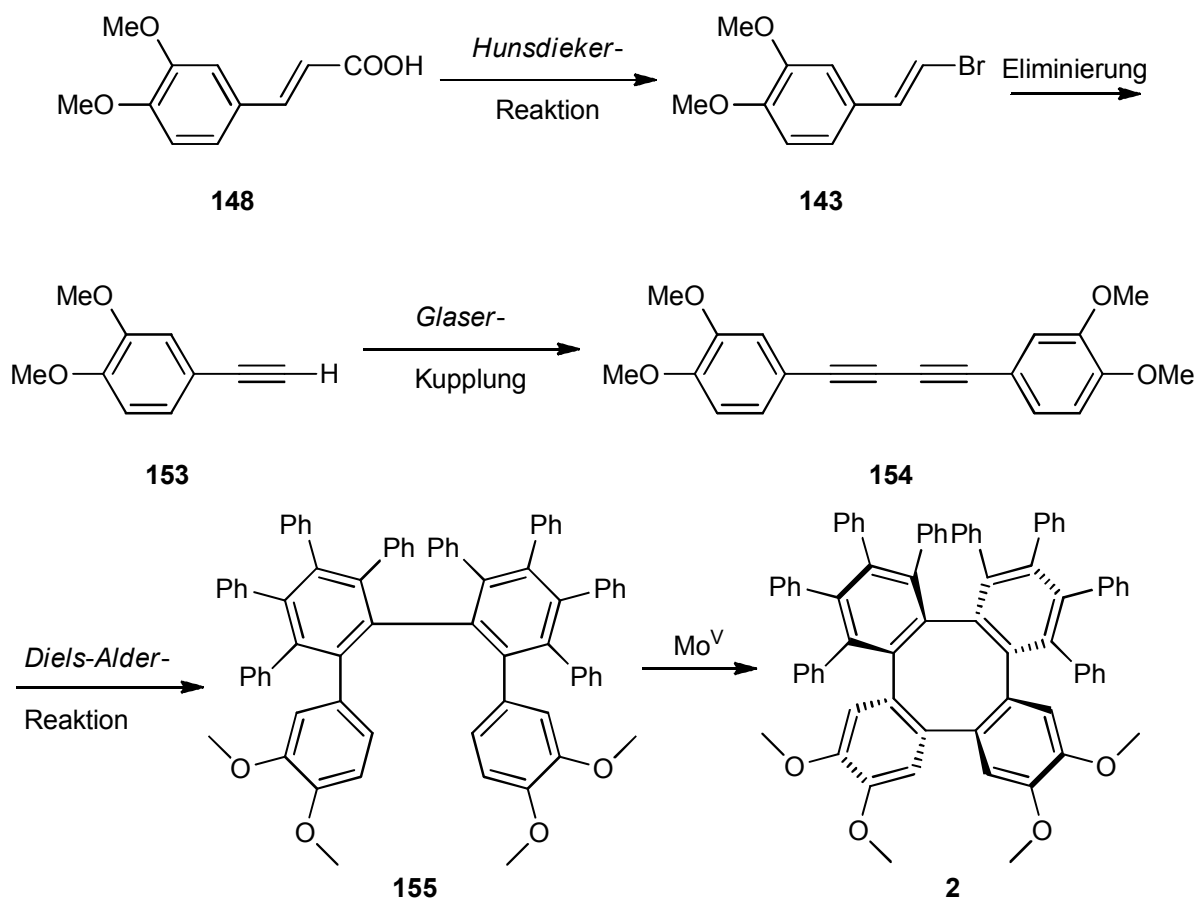


Abbildung 111: Geplanter Syntheseweg zum Tetraphenylen 2.

Ausgehend vom β -Bromstyrol **143** soll das Phenylacetylen **153** durch Eliminierung erhalten werden. Über eine *Glaser*-Kupplung kann nun das Edukt für die *Diels-Alder*-Reaktion **154** dargestellt werden. Mit dem Produkt der *Diels-Alder*-Reaktion **155** kann dann die Kupplung mittels Molybdänpentachlorid zum Tetraphenylen erfolgen.

Zunächst wurde die Eliminierung des Bromids **143** untersucht. Hier bieten sich unterschiedliche Reaktionsparameter (Base/Lösungsmittel/Temperatur) an (Tabelle 6).

Tabelle 6: Untersuchte Basen bei der Eliminierung von **143**.

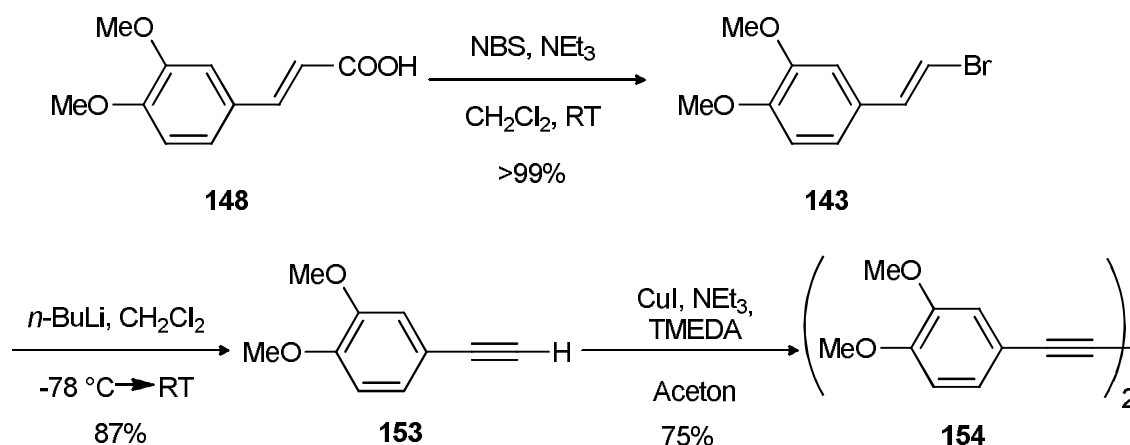
Base	Lösungs- mittel	Temperatur	Zeit	Umsatz
Kalium- <i>tert</i> -butylat	THF	Rückfluss	2 h	5%
TBAF·3H ₂ O ^[131]	DMF	70 °C	2 h	4%*
<i>n</i> -Butyllithium ^[132]	DCM	-78 °C → RT	24 h	87%

* Produktverhältnisse aus gaschromatischen Untersuchungen.

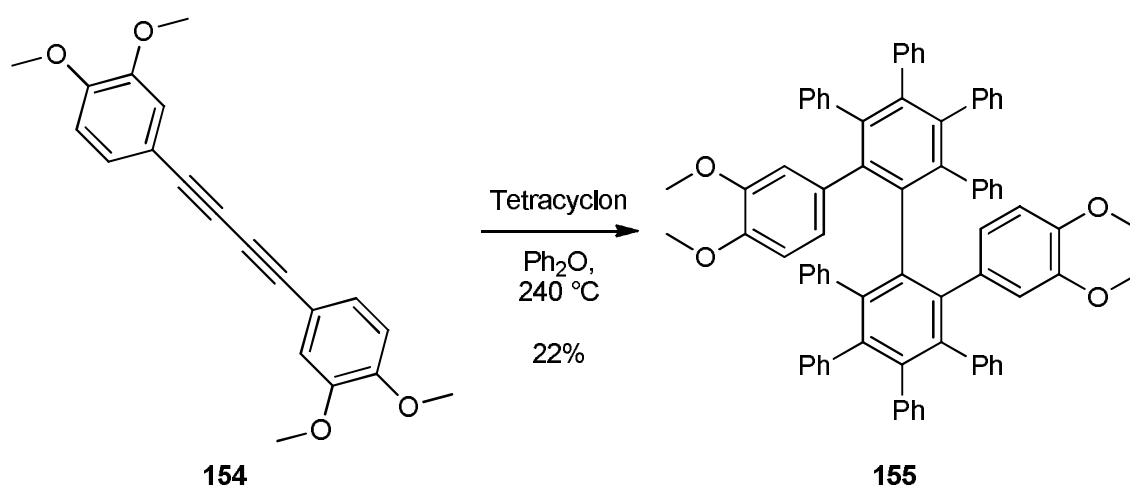
Es ergab sich, dass *n*-Butyllithium nötig ist, um eine gute Ausbeute zu erzielen. Mit dem Acetylen **153** wurde als nächstes die *Glaser*-Reaktion studiert. Die *Eglinton*-Variante der *Glaser*-Reaktion erbrachte die besten Ausbeuten (Tabelle 7, letzter Eintrag).

Tabelle 7: Optimierung der *Glaser*-Reaktion.

Kupfer-Salz	Ligand	Base	Lösemittel	Temperatur	Ausbeute
Cu(OAc) ₂ ^[133]	-	Pyridin	Methanol	RT	50%
Cu(OAc) ₂ ^[133]	-	Pyridin	Methanol	Rückfluss	65%
CuCl ₂ ^[134]	-	NEt ₃	Lösemittel frei	60 °C	Keine Reaktion
CuCl ^[135]	TMEDA	DBU	Acetonitril	RT	< 1%
CuI ^[136]	TMEDA	NEt ₃	Aceton	RT	75%

Abbildung 112: Optimierte Synthese des Diacetylens **154**.

Das Diacetylen **154** konnte in einer sehr guten Gesamtausbeute von 65% über 4 Stufen hergestellt werden. Als nächstes wurde die *Diels-Alder*-Reaktion an dem Dienophil **154** mit Tetracyclon als Dien-Komponente durchgeführt. Hierbei wurden die von *Müllen et al.* an ähnlichen Systeme etablierten Reaktionsbedingungen mit Diphenylether als Lösungsmittel und hohen Reaktionstemperaturen von 240 °C gewählt.^[137]

Abbildung 113: *Diels-Alder*-Reaktion zum Edukt der Kupplung mittels MoCl₅.

Das Produkt konnte in 22% Ausbeute isoliert werden. Reaktionen in *m*-Xylol als Lösungsmittel ergaben nur das monosubstituierte Produkt der *Diels-Alder*-Reaktion in 40% Ausbeute. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit ergab kein disubstituiertes Produkt.

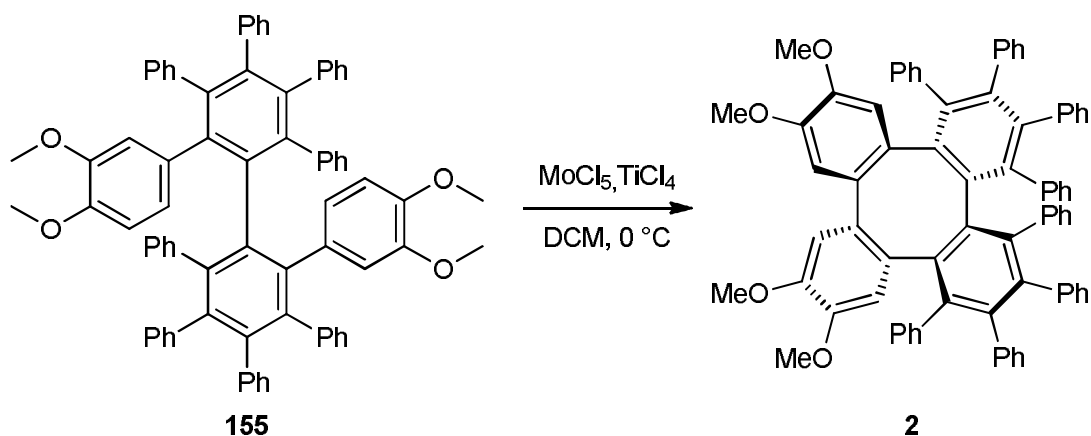


Abbildung 114: Kupplung mit MoCl_5 zum Tetraphenylen **2**.

Erste Untersuchungen der Kupplung zum Tetraphenylen **2** wurden unternommen. Die Bildung des gewünschten Produktes konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch war es bisher nicht möglich, dieses aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren da sich ein komplexes Produktgemisch gebildet hat.

Fazit

In diesem Teil der Synthese konnte erfolgreich ein Diacteylen-Derivat **154** als Edukt für eine *Diels-Alder*-Reaktion in sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Die nachfolgende *Diels-Alder*-Reaktion erwies sich als Herausforderung. Die Reaktion zweier sterisch äußerst anspruchsvollen Diene in direkter Nachbarschaft zueinander erfordern hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten. Es wurden erste Versuche unternommen, das resultierende Quaterphenylen-Derivat **155** anschließend mittels Molybdänpentachlorid zu kuppeln. Das gewünschte Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch konnte bisher keine geeignete Aufarbeitungsstrategie gefunden werden, um das Produkt ab zu trennen. Vermutlich verliefen neben der intramolekularen Kupplung auch intermolekulare Kupplungen ab wodurch sich Oligomere-Verbindungen gebildet haben. Durch eine langsame Zugabe des Eduktes könnte dies vermieden werden.

6.4.2 Synthese des Octaphenyltetraphenylens **1**

Ausgehend von den vorhergegangenen Arbeiten wurde hier die Synthese des Octaphenyltetraphenylens **1** untersucht. Da die Bildung eines Thioenoethers mit nachfolgender Oxidation zur Sulfoxid-Abgangsgruppe und anschließender *Diels-Alder*-Reaktion keinen Erfolg brachte, wurde nun der Weg über die Bildung eines Enoltriflats **156** getestet.

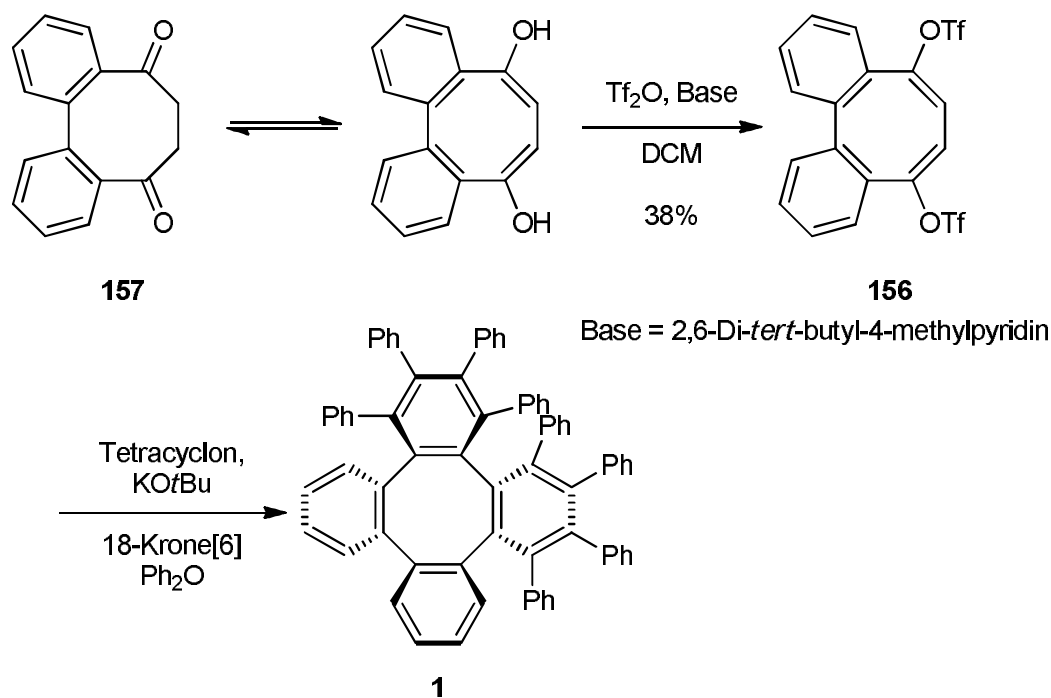


Abbildung 115: Synthese des Octaphenyltetraphenylens **1**.

Aus dem [a,c]-Dibenzodihydrocyclooctendion **157**, der Vorstufe zur Darstellung des Thioenoethers, kann das Triflat **156** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrit hergestellt werden. Nach der anschließenden *Diels-Alder*-Reaktion konnte das Produkt massenspektrometrisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

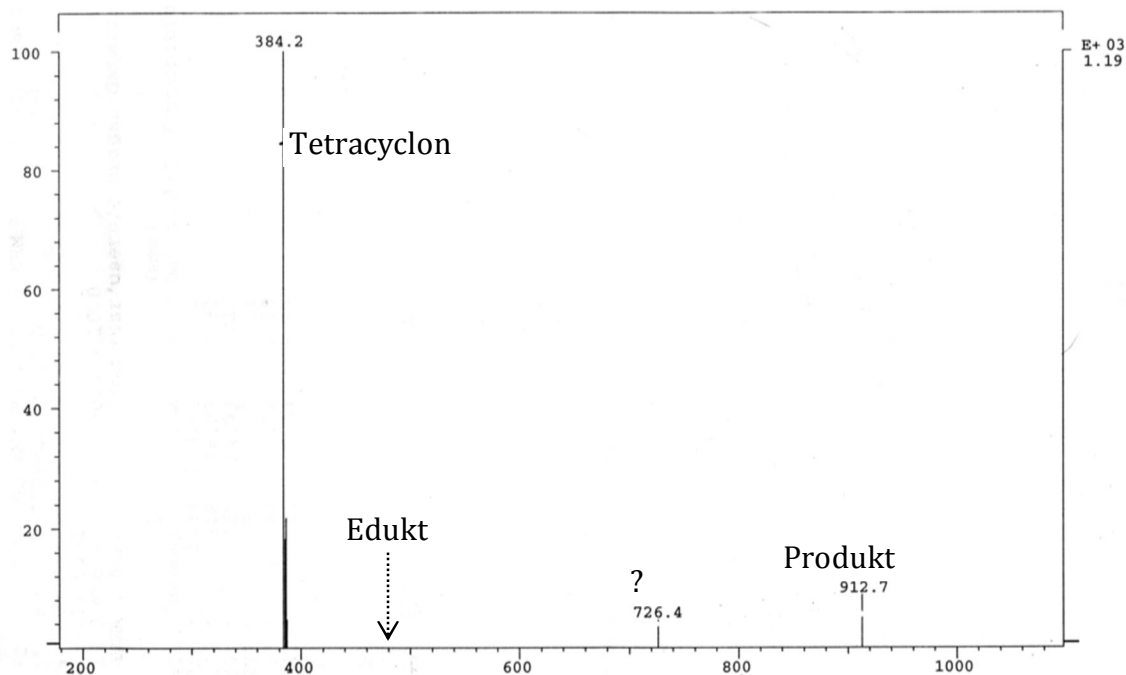


Abbildung 116: Massenspektrum der Reaktionslösung.

Während der Reaktion fiel ein farbloser Feststoff aus, von dem ausgegangen wird, dass es sich dabei um das Octaphenyltetraphenylen **1** handelt. Der Feststoff ist jedoch schwerlöslich und bisher konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden um weitergehende Analytik durchzuführen. In folgenden Lösungsmitteln wurde versucht den Feststoff zu lösen: Methanol, Hexafluorisopropanol, Essigsäureethylester, Acetonitril, Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan, Tetrachlorethan, Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Pyridin, Trifluortoluol.

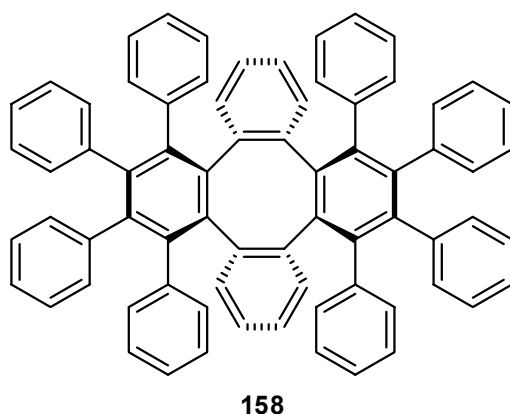


Abbildung 117: Literaturbekanntes Isomer des gewünschten Tetraphylens.^[137]

Auch bei dem in der Literatur bekannten Isomer **158** wurde eine solche Schwerlöslichkeit beobachtet.^[137] Die NMR-Experimente zu dieser Verbindung wurden in 1,1,2,2-

Tetrachlorethan und bei 130 °C durchgeführt. Dies stützt die Vermutung, dass es sich hierbei um das gewünschte Produkt handelt. Durch das andere Substitutionsmuster der Verbindung könnte die Aggregation noch stärker sein und damit die Löslichkeit weiter herabgesetzt werden.

Fazit

Durch Änderung der Abgangsgruppe in der Synthesestrategie von dem Sulfoxid **131** zum Trifluormethansulfonsäureester **156** konnte vermutlich das gewünschte Produkt hergestellt werden. Allerdings ist durch die Schwerlöslichkeit des Produktes **1** der *Diels-Alder*-Reaktion keine sichere Analytik der Verbindung möglich. Das Produkt konnte lediglich massenspektrometrisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Eine ähnliche Schwerlöslichkeit wurde auch beim Isomer **158** des Produkts in der Literatur beschrieben.

6.5 Experimenteller Teil der Synthesen

6.5.1 Allgemeine Methoden

Generelle Arbeitsweise

Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in zuvor ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien, Lösungen und Lösungsmittel wurden mit Hilfe von Einwegspritzen oder einer Transferkanüle, die zuvor mit Argon gespült wurden, zugegeben. Synthesen, die bei verminderten Temperaturen abliefen, wurden in entsprechenden Kühlbädern (Eis/Kochsalz-Bad, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder Wasser/Eis-Bad, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel, die zur Extraktion oder Säulenchromatographie verwendet wurden (Dichlormethan, Essigsäureethylester, Cyclohexan), wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destillativ gereinigt. Dichlormethan und Tetrahydrofuran wurden als *pro analysi* Ware über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS-800 der Firma *M. Braun* entnommen. An dieser Stelle nicht erwähnte Lösungsmittel wurden als *pro analysi* Ware direkt eingesetzt.

Trocknung *in vacuo*

Umkristallisierte oder ausgefällte Produkte wurden bei entsprechender Schwerflüchtigkeit im Ölpumpenvakuum ($p = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Teilweise wurden die Substanzen dabei mit einem Ölbad ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) erwärmt.

Chromatographie

Für die chromatographische Trennungen wurde unter Druck mit einem Chromatographie-System der Fa. *Büchi Labortechnik AG*, Schweiz, gearbeitet. Dabei wurde Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm) der Fa. *Machery-Nagel GmbH & Co. KG*, Düren, verwendet. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F254 der Fa. *Merck KGaA*, Darmstadt, verwendet. Die R_f -Werte sind in Abhängigkeit von verwendeten Laufmittelgemischen angegeben. Das Anfärben der DC-Platten erfolgte mittels Cer-Molybdätophosphorsäure-Lösung (25.0 g Molybdätophosphorsäure, 10.0 g Cer(IV)-sulfat-

Tetrahydrat und 60.0 g konzentrierte Schwefelsäure in 900 mL Wasser). Die Anfärbung erfolgte durch kurzes Eintauchen und anschließendem Erhitzen mit Hilfe eines Heißluftföns.

Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen (GC) von Substanzgemischen und Reinstoffen erfolgten mit Hilfe des Gaschromatographen GC-2010 der Fa. *Shimadzu*, Japan. Die Analysen wurden unter Verwendung einer Quarzkapillarsäule des Typs HP 5 (Länge: 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase 0.25 μm) der Fa. *Agilent Technologies*, USA, und eines Flammenionisationsdetektors durchgeführt. Bei einer Injektortemperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$, einer Detektortemperatur von 300 $^{\circ}\text{C}$, einer linearen Trägergasgeschwindigkeit von 45.5 cm s^{-1} und unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas erfolgten die Untersuchungen mit verschiedenen Temperaturprogrammen: *hart* (Starttemperatur 50 $^{\circ}\text{C}$, Heizrate 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis 290 $^{\circ}\text{C}$, Endtemperatur 290 $^{\circ}\text{C}$ für 8 min), *methode 1* (Starttemperatur 50 $^{\circ}\text{C}$, Heizrate 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis 290 $^{\circ}\text{C}$, Endtemperatur 290 $^{\circ}\text{C}$ für 15 min). Die experimentellen Retentionszeiten beziehen sich auf GC-Messungen, wobei die verwendete Methode in den einzelnen Versuchen angegeben ist. GC/MS-Untersuchungen wurden mit einem GC/MS-QP2010 der Fa. *Shimadzu*, Japan, unter Verwendung einer Quarzkapillarsäule des Typs HP 1 (Länge: 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase 0.25 μm) der Fa. *Agilent Technologies*, USA, durchgeführt. Bei einer Injektortemperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$, einer Detektortemperatur von 300 $^{\circ}\text{C}$, einer linearen Trägergasgeschwindigkeit von 36.3 cm s^{-1} und unter Verwendung von Helium als Trägergas erfolgten die Untersuchungen mit den bereits beschriebenen Temperaturprogrammen.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mittels eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes B-545 der Fa. *Büchi Labortechnik AG*, Schweiz, gemessen und sind nicht korrigiert.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in der analytischen Abteilung der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* an Multikernresonanzspektrometern des Typs Bruker AC 300 und AV II 400 der Fa. *Bruker, Analytische Messtechnik*, Karlsruhe, durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 und d^6 -DMSO verwendet. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden gemäß dem Restgehalt an nicht deuteriertem Lösungsmittel nach der

NMR Solvent Data Chart der Fa. *Cambridge Isotopes Laboratories*, USA, kalibriert. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Für die Multiplizitäten der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), Sextett (sext), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett). Alle Kopplungskonstanten J wurden mit der Anzahl der eingeschlossenen Bindungen in Hertz (Hz) angegeben. Die bei der Signalzuordnung angegebene Nummerierung entspricht der in den Formelschemata angegebenen Bezifferung, die nicht mit der IUPAC-Nomenklatur übereinstimmen muss.

Massenspektrometrie

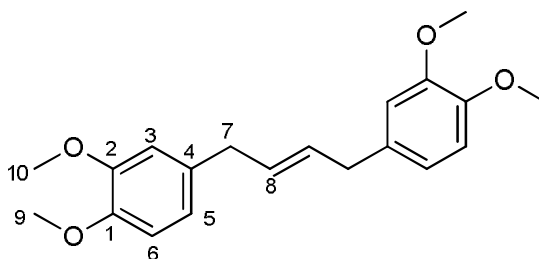
Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der analytischen Abteilung der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* durchgeführt. ESI-Spektren sowie hochaufgelöste ESI-Spektren wurden an einem Gerät des Typs QToF Ultima 3 (Waters, Milford, Massachusetts) gemessen; FD-Spektren wurden auf einem Gerät des Typs MAT 95 (*Thermo Finnigan*, Bremen) gemessen.

Laborjournalreferenz

Zur besseren Nachvollziehbarkeit der experimentellen Ergebnisse wurde jeder Versuch zusätzlich durch eine zugehörige Referenznummer im Laborjournal gekennzeichnet. Diese steht hinter dem Mitarbeiterkürzel (MBR-S sowie MBR-DR) und wurde während der praktischen Arbeiten zur Dissertation fortlaufend vergeben.

Textverarbeitung

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm Word 2010 der Fa. *Microsoft* erstellt. Die Formelschemata wurden mit CS ChemDraw Ultra 12.0 der Fa. *Cambridge Soft* angefertigt. Grafiken wurden unter Verwendung des Vektorgrafikprogramms Corel Draw X4 der Fa. *Corel* dargestellt. Die Literaturverwaltung erfolgte mit Citavi Pro 3 der Fa. *Swiss Academic Software*.

6.5.2 (E)-1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-but-2-en (142)

In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wird Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium (240 mg, 0.28 mmol, 1 mol%) in Dichlormethan (trockenen, 30 mL) gelöst. Eugenolmethylether (5.0 g, 28 mmol) wird in Dichlormethan (trocken, 20 mL) gelöst und im Argon-Gegenstrom zur Katalysator-Lösung gegeben. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Gaschromatographie verfolgt. Nach 23 h wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan:Essigsäureethylester 2:1). Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₀H₂₄O₄

Molekulargewicht: 328.40 g/mol

Ausbeute: 583 mg (1.77 mmol; 13%).

Schmelzpunkt: 92.5 °C.

t_R = 16.42 min.

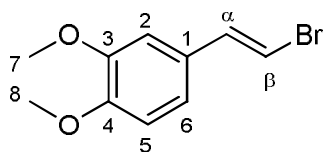
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 6.78 (m, 1H, 3-H), 6.71 (m, 2H, 5-H, 6-), 5.64 (m, 1H, 8-H), 3.84, 3.83 (2s, 6H, 9-H, 10-H), 3.30 (m, 2H, 7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 149.04, 147.50 (C1, C2), 133.57 (C4), 130.71(C8), 120.44 (C5), 112.02 (C3), 111.40 (C6), 56.12, 55.97 (C9, C10), 38.70 (C7).

MS (ESI+): m/z (%) = 329.21 (13) [M+H]⁺, 351.18 (100) [M+Na]⁺.

Referenz im Laborjournal: MBR-S-39 bis MBR-S-44.

6.5.3 (E)- β -Brom-3,4-dimethoxystyrol (143)



In einem Rundkolben wird 3,4-Dimethoxyzimtsäure (10 g, 48 mmol) in Dichlormethan (300 mL) gegeben. Es entsteht eine milchige Suspension, die nach Zugabe von Triethylamin (0.4 mL) etwas aufklart. Anschließend werden *N*-Bromsuccinimid (10 g, 58 mmol) in einer Gabe zu der Lösung hinzugegeben und für 4 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen. Nach abgeschlossener Gasentwicklung wird die Lösung mit Ammoniumchlorid-Lösung (2x 20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und das gelbe viskose Öl über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Man erhält einen wachsartigen gelb-braunen Feststoff.

Summenformel: C₁₀H₁₁BrO₂

Molekulargewicht: 243.10 g/mol

Ausbeute: 11.7 g (48 mmol; quantitativ).

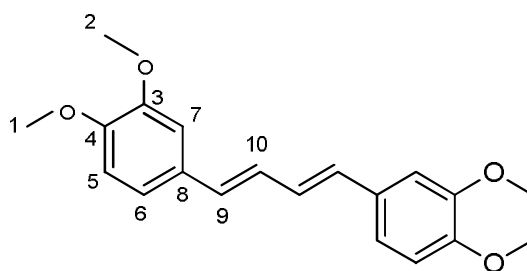
t_R = 10.42 min (HP-5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.00 (d, 1H, β -H), 6.77-6.85 (m, 3H, 2-H, 5-H, 6-H), 6.60 (d, 1H, α -H), 3.85 (s, 6H, 7-H, 8-H).

Kopplungen: $^3J_{7,8}$ = 13.9 Hz.

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[138]

Referenz im Laborjournal: MBR-DR-6.

6.5.4 (E,E)-1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)buta-1,3-dien (144)

In einem ausgeheizten Zweihalskolben bestückt mit Rückflusskühler wird Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) (1.87 g, 6.8 mmol) vorgelegt und im Argon-Gegenstrom trockenes Dimethylformamid (35 mL) zugegeben. Es bildet sich eine gelbe Suspension, welche bei Zugabe von 1-Brom-2-(3,4-dimethoxy)ethen (3.00 g, 12.3 mmol), gelöst in trockenem Dimethylformamid (10 mL), aufklart. Eine rot-braune Lösung entsteht, die für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Mit der Zeit fällt ein bräunlicher Feststoff aus, welcher nach erfolgter Reaktion durch Verdünnen mit Dichlormethan (50 mL) gelöst wird. Die Lösung wird mit Wasser (100 mL) gerührt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert und das Produkt als hellbraune Kristalle erhalten.

Summenformel: C₂₀H₂₂O₄

Molekulargewicht: 326.39 g/mol

Ausbeute: 1.30 g (8.0 mmol; 65%).

Schmelzpunkt: 205 °C.

R_f = 0.36 (Cy:EE 4:1).t_R = 19.18 min.¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 6.98 - 6.94 (m, 4H, 10-H, 7-H), 6.85 - 6.74 (m, 4H, 5-H, 6-H), 6.63 - 6.51 (m, 2H, 9-H), 3.91, 3.87 (2s, 12H, 1-H, 2-H).

^{13}C -NMR (75 MHz, d_6 - CDCl_3): δ [ppm] = 149.32, 149.02 (C3, C4), 131.92 (C10), 130.90 (C8), 127.84 (C9), 119.90, 111.46, 108.72 (C5 bis C7), 56.15, 56.04 (C1, C2).

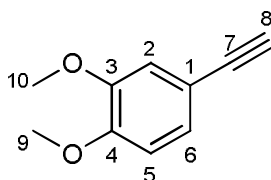
MS (ESI+): m/z (%) = 327.18 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{+\bullet}$, 349.18 (13) $[\text{M}+\text{Na}]^{+\bullet}$.

HR-MS (ESI+): $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ berechnet: 326.1518

gefunden: 326.1505.

Referenz im Laborjournal: MBR-S-50, MBR-S-52.

6.5.5 1-Ethynyl-3,4-dimethoxybenzol (153)



In einer sekurierten Apparatur wird (*E*)- β -Brom-3,4-dimethoxystyrol (520 mg, 2.13 mmol) in THF (10 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird *n*-Buthyllithium-Lösung (2 mL, 2.5 M in THF) über ein Septum langsam hinzugegeben und für weitere zwei Stunden gerührt. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Wasser (20 mL) versetzt und mit Dichlormethan (5x 20 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Zurück bleibt ein orangenes Öl. Das Produkt wird durch Sublimation ($80\text{ }^\circ\text{C}/0.7\text{ mbar}$) in Form farbloser Kristalle erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$

Molekulargewicht: 162.19 g/mol

Ausbeute: 298 mg (1.84 mmol; 86%).

Schmelzpunkt: $58\text{ }^\circ\text{C}$ (nach Sublimation).

$t_{\text{R}} = 7.57\text{ min.}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.09 (dd, 1H, 6-H), 6.97 (d, 1H, 2-H), 6.78 (d, 1H, 5-H), 3.87 (s, 3H, 9-H), 3.86 (s, 3H, 10-H), 2.98 (s, 1H, 8-H).

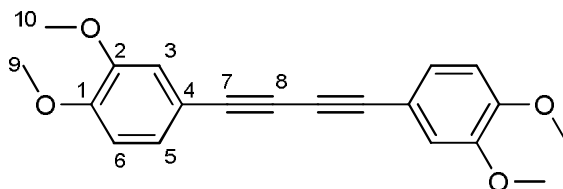
Kopplungen: $^3J_{5,6} = 1.3$ Hz; $^4J_{3,5} = 8.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.85 (C4), 148.56 (C3), 125.48 (C2), 114.69 (C6), 114.18 (C1), 110.90 (C5), 83.76 (C7), 75.64 (C8), 55.88 (C9, C10).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[139]

Referenz im Laborjournal: MBR-DR-9.

6.5.6 1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)buta-1,3-diin (154)



1-Ethynyl-3,4-dimethoxybenzol (1.6 g, 10 mmol), Tetramethylethylendiamin (0.15 mL, 10 mol%), Triethylamin (3 g, 4.2 mL, 30 mmol) und Cupfer(I)-iodid (95 mg, 5 mol%) werden in Aceton (50 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird über 30 Stunden gerührt, wobei ein Teil des Produktes bereits ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand auf Kieselgel adsorbiert. Durch Flashchromatographie (Cyclo-hexan:Essigsäureethylester 2:1) wird das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$

Molekulargewicht: 322.35 g/mol

Ausbeute: 1.2 g (7.5 mmol; 75%).

$R_f = 0.27$ (Cy:EE 2:1).

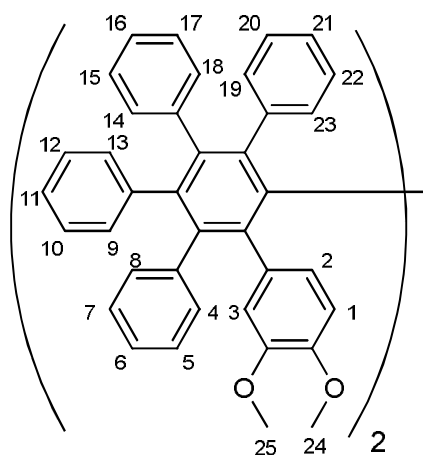
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.12 (dd, 1H, 6-H), 6.99 (d, 1H, 3-H), 6.80 (d, 1H, 5-H), 3.88 (s, 3H, 9-H), 3.86 (s, 3H, 10-H).

Kopplungen: $^5J_{3,6} = 1.9$ Hz, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.48 (C6), 148.84 (C7), 126.35 (C4), 114.97 (C7), 114.11 (C3), 111.22 (C8), 81.69 (C2), 72.97 (C1), 56.12 (C9, C10).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[140]

6.5.7 2,2'-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3,3',4,4',5,5',6,6'- octaphenylbiphenyl (155)



1,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)buta-1,3-dien (47 mg, 0.15 mmol), Tetraphenylcyclopentadienon (233 mg, 0.6 mmol, 4 Äq.) und Diphenylether (15 mL) werden in einem Druckrohr für 14 Tage auf 240 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Kurzwegdestillation entfernt und der Rückstand mittels Flashchromatographie (Dichlormethan:Petrolether = 4:1) gereinigt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{76}\text{H}_{58}\text{O}_4$

Molekulargewicht: 1035.27 g/mol

Ausbeute: 35 mg (0.034 mmol; 23%).

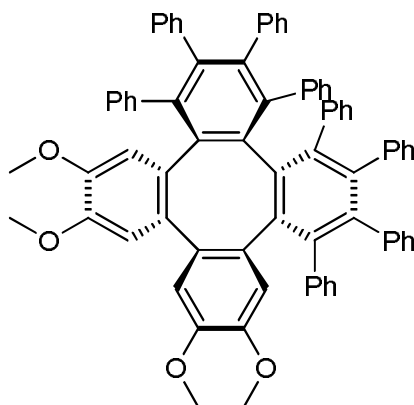
R_f (DCM:PE = 4:1): 0.36.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.50-7.00 (m, 23H, 1-H bis 23-H), 3.73 (2s, 6H, 24-H, 25-H).

MS (FD, 70 eV): m/z (%): 1034.98 (100) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 1062.9 (27) $[\text{M}+\text{CO}]^{+\bullet}$.

Referenz im Laborjournal: MBR-DR-16.

6.5.8 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10,11,12,13,14,15,16-octaphenyltetraphenylen (2)



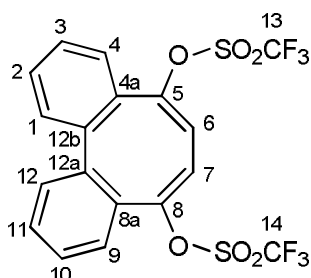
In einem ausgeheizten Stickstoff-Koben wird 2,2'-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3,3',4,4',-5,5',6,6'-octaphenylbiphenyl (50 mg, 0.048 mmol) vorgelegt und drei Mal jeweils evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend wird das Edukt in Dichlormethan (trocken, 5 mL) gelöst, die Lösung auf 0 °C gekühlt und TiCl₄-Lösung (10% in CH₂Cl₂, 0.11 mmol, 126 µL, 2.2 Äq.) zugegeben. Es wird eine Minute gerührt und dann MoCl₅ (30 mg, 0.11 mmol, 2.2 Äq) auf einmal in die Lösung gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich von hellbraun nach tief rot. Nach fünf Minuten wird die Reaktion mit NaHCO₃-Lösung (gesättigt, 5 mL) unterbrochen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wird als brauner Feststoff erhalten. Eine Aufreinigung des Rohproduktes war bisher aufgrund der Bildung eines komplexen Produktgemisches nicht möglich.

Summenformel: C₇₆H₅₆O₄

Molekulargewicht: 1032.42 g/mol

MS (ESI⁺): m/z(%): 1033.45 (11) [M+H]^{•+}, 1061.41 (100) [M+CO+H]^{•+}, 1071.44 (2) [M+K]^{•+}.

Referenz im Laborjournal: MBR-S-67, MBR-S-68.

6.5.9 5,8-Bis(trifluormethylsulfonyl)-dibenzo[*a,c*]cycloocten (156)

In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wird 6,7-Dihydro-dibenzo[*a,c*]cycloocten-5,8-dion (50 mg, 0.212 mmol) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (188 mg, 0.916 mmol, 4.3 Äq.) vorgelegt und dreimal sekuriert. Dichlormethan (2.5 mL, trocken) wird zugegeben und die klare Lösung auf 0 °C gekühlt. Das Trifluormethansulfonsäureanhydrid (145 µL, 0.848 mmol, 4 Äq.) wird langsam zugetropft und die Reaktionslösung über drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und 48 Stunden weiter gerührt. Am Ende der Reaktionszeit wird Ethylacetat (5 mL) zugegeben und die ausfallenden Salze abfiltriert. Das Lösungsmittelgemisch des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand flashchromatographisch an einem Büchi-System (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₈H₁₀F₆O₆S₂

Molekulargewicht: 500.39 g/mol

Ausbeute: 40 mg (0.08 mmol; 38%).

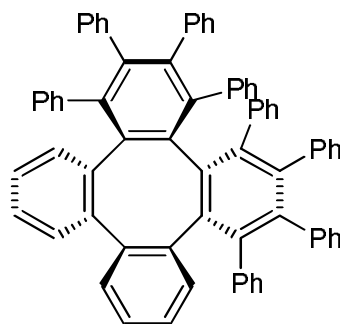
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.54 (m, 2H, 4-H, 9-H), 7.48 (td, 2H, 2-H, 11-H), 7.42 (m, 2H, 1-H, 12-H), 7.20 (dd, 2H, 3-H, 10-H) 6.17 (s, 2H, 6-H, 7-H).

¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 148.86 (C5, C8), 137.48 (C4a, C8a), 137.38 (C12a, C12b), 130.10 (C2, C11), 128.73 (C9, C4), 127.73 (C3, C10), 125.59 (C1, C12), 124.47 (C6, C7), 114.48 (C13, C14).

Kopplungen: ¹J_{C13/14,F}=321,3 Hz.

MS (FD, 70 eV): m/z(%): 500.2 (100) [M]⁺⁺.

Referenz im Laborjournal: MBR-S-72.

6.5.10 1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyltetraphenylen (1)

5,8-Bis(trifluormethansulfonyl)-dibenzo[*a,c*]cycloocten (40 mg, 0.08 mmol), Tetraphenylcyclopentadienon (346 mg, 0.64 mmol, 8 Äq.), Kalium-*tert*-butylat (90 mg, 0.8 mmol, 10 Äq.) sowie eine Spatelspitze Kronenether (18-Krone-6) werden in Diphenylether (15 mL) in einem Druckrohr gelöst und für 14 Tage auf 240 °C erhitzt. Während der Reaktion fällt ein farbloser Feststoff aus. In der Reaktionslösung ist massenspektrometrisch kein Edukt mehr detektierbar.

Summenformel: C₇₂H₄₈

Molekulargewicht: 912.38 g/mol

MS (FD, 70 eV): *m/z*(%): 384.2 (100) [Tetracyclon]^{•+}, 726.4 (3.5)[?], 912.7 (5) [M]^{•+}.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produktes konnte bisher keine weitere Analytik durchgeführt werden.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte das Feld der supramolekularen Sensorik in vier Teilbereichen erweitert werden. Die Ergebnisse fanden im Laufe der Arbeit in insgesamt acht Publikationen, und einem Manuskript in Revision, in international anerkannten Zeitschriften (peer-reviewed) Eingang.

In einem ersten Schritt wurde die Desensibilisierung der Quarzmikrowaagen gegenüber Störeinflüssen untersucht. Ausgehend von vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine fluoride Modifikation der Quarzmikrowaagen-Elektroden die Affinität zu omnipräsenten Substanzen wie Wasser oder Alkanen stark herabsetzt. Neben der Desensibilisierung bewirkt die Schicht darüber hinaus vermutlich eine veränderte Ausrichtung der Affinitätsmaterialien auf der Oberfläche. Dies zeigt sich in einer Steigerung der Affinitäten zu Analyten wie zum Beispiel Triacetontriperoxid.

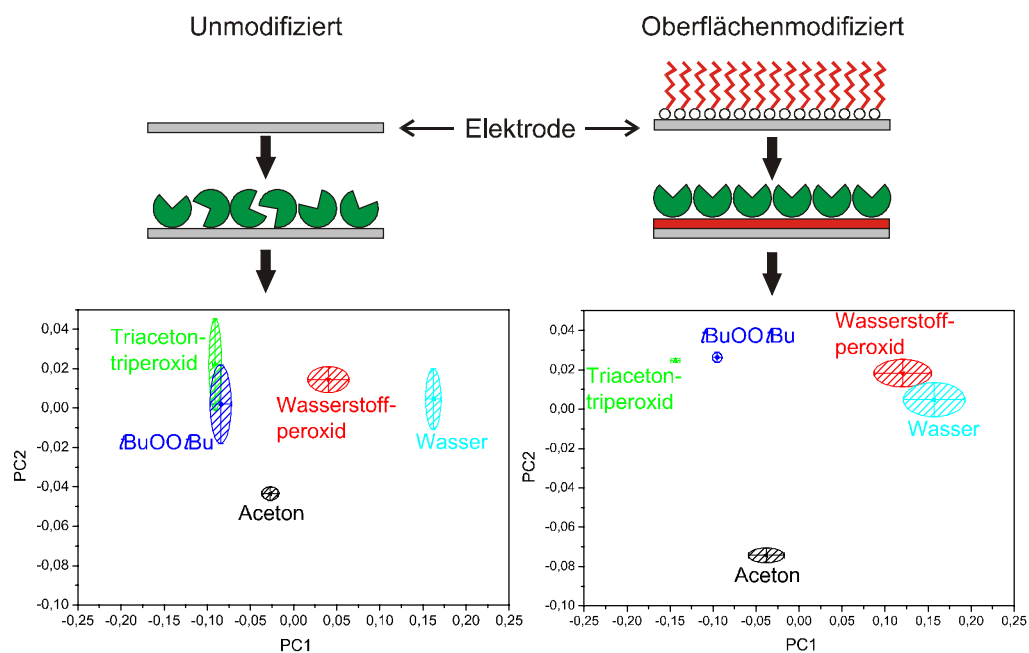


Abbildung 118: Effekt der Oberflächenmodifikation von Quarzmikrowaagen-Elektroden auf die Ausrichtung der Affinitätsmaterialien und die Hauptkomponentenanalyse der Sensorantworten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die vorherrschenden Arten supramolekularer Wechselwirkungen in Wirt-Gast-Systemen anhand gravimetrischer Messungen identifiziert. In Kooperation mit unterschiedlichen Forschergruppen konnte darüber

hinaus nachgewiesen werden, dass es möglich ist, diese Wechselwirkungen in einem gewissen Rahmen zu beeinflussen und damit die Sensorantworten zu steuern.

So konnte die Größenselektion organischer Käfigverbindungen dadurch beeinflusst werden, dass die Grundstruktur der Käfigverbindung durch Verwendung unterschiedlicher Verbrückungseinheiten entlang einer Achse gestreckt wurde. Die Größe und Form des Hohlraumes waren hier für die Güte der Adsorption ausschlaggebend.

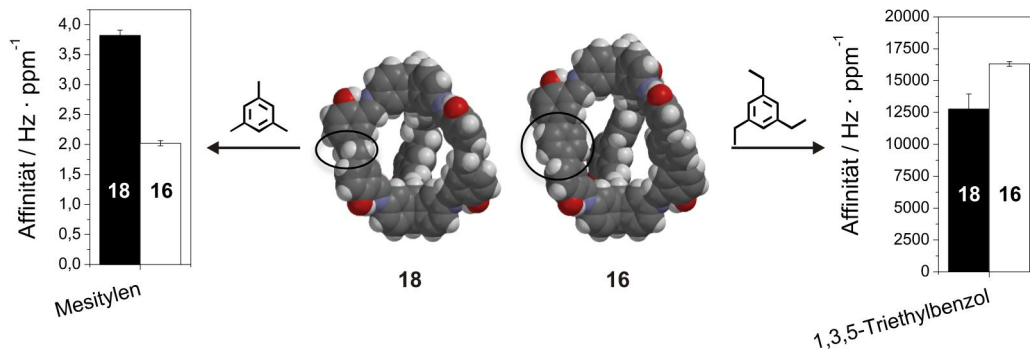


Abbildung 119: Beeinflussung der Affinitäten durch Vergrößerung des Hohlraums. Die unterschiedlichen Verbrückungseinheiten sind schwarz markiert. Gezeigt sind semiempirisch simulierte Strukturen.

Neben der Änderung der Hohlraumgröße kann ebenfalls das chemische Milieu des Hohlraums durch Modifizierung der funktionellen Gruppen, die in den Hohlraum zeigen, beeinflusst werden. Dieser Weg wurde durch die Methylierung unterschiedlicher Gruppen in einem organischen Käfig untersucht, dessen Imin-Gruppen ausgehend von dem Grundmolekül reduziert worden sind. Durch die Methylierung an unterschiedlichen Stellen konnte die Azidität bestimmter Gruppen gesteuert und somit die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen beeinflusst oder verhindert werden.

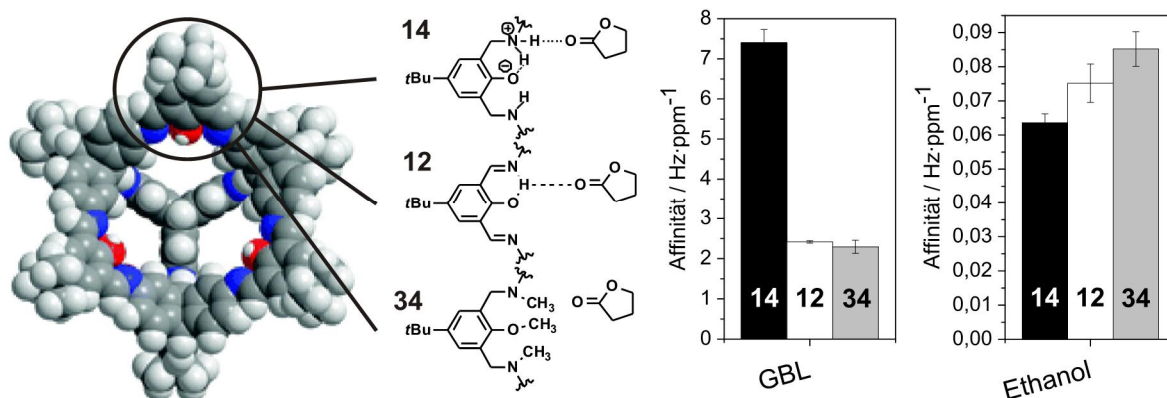


Abbildung 120: Modell des Käfigs 12 mit markierter Verbrückungseinheit.^[141] Einfluss der Innenfunktionalisierung der Käfigverbindungen auf die Affinitäten zu GBL und Ethanol.

Weitere Studien wurden an funktionalisierten Triptycen-Derivaten durchgeführt, die mit Gruppen funktionalisiert worden sind, die auf (-)-Isosteviol basieren. Hier konnte gezeigt werden, dass die *all-syn*-funktionalisierten Verbindungen den *anti,anti,syn*-Isomeren bezogen auf die Affinitäten zu protischen und aromatischen Analyten unterlegen waren. Durch die konkave Struktur bildet sich bei den *all-syn*-Derivaten ein C_3 -symmetrischer Hohlraum aus. Dieser ist jedoch sehr stark abgeschirmt und steht damit gerade für sterisch anspruchsvollere Analyt-Moleküle nicht für eine Wechselwirkung zur Verfügung. Ein *anti,anti,syn*-Derivat zeigt außergewöhnlich hohe Sensorantworten im Bereich aromatischer Analyten geringer Konzentrationen. Daraus kann geschlossen werden, dass hier der durch zwei der (-)-Isosteviol-artigen Seitenarme gebildete Hohlraum besonders gut zugänglich ist und die Wechselwirkung besonders stark ist. Dies ermöglicht eine besonders hohe Affinität der Substanz zur Einlagerung dieser Analytklasse.

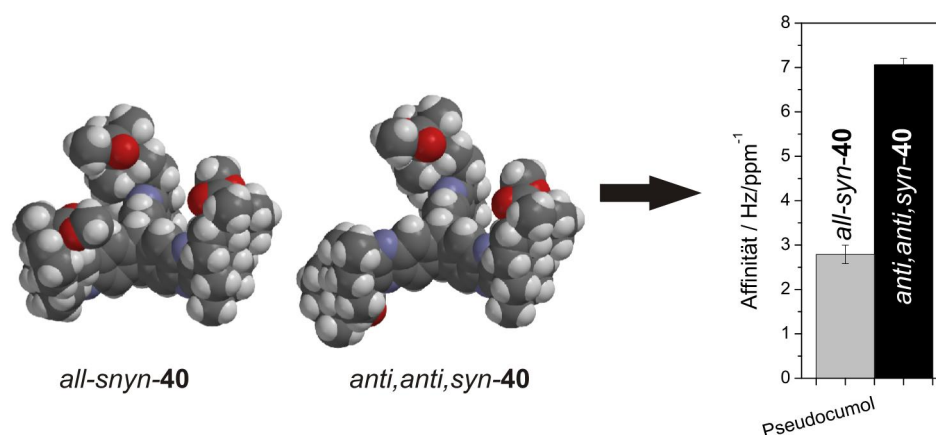


Abbildung 121: Semiempirisch simulierte Strukturen und der Effekt der Hohlraumzugänglichkeit auf die Einlagerung von Pseudocumul.

In dieser Arbeit wurden insgesamt 111 unterschiedliche Verbindungen auf ihre Eignung für den Einsatz als Affinitätsmaterial untersucht. Hierbei wurden in Kooperation mit unterschiedlichen internationalen Forschergruppen neben den bereits erwähnten Substanzklassen elf weitere Verbindungsklassen untersucht. Mittels dieser Untersuchungen konnten mehrere Anforderungen abgeleitet werden, die für potenzielle Affinitätsmaterialien nötig sind:

- 1) Die Affinitätsmaterialien müssen definierte Kavitäten aufweisen. Es zeigte sich, dass niedermolekulare Verbindungsklassen in der Regel kaum definierte Wechselwirkungen ausbilden. Sie weisen somit in der Regel nur mittelmäßige bis schlechte Affinitäten zu den unterschiedlichen Analyten auf.

- 2) Die Zugänge zu den Kavitäten dürfen nicht sterisch überfrachtet sein, da sonst eine Einlagerung der Analyten beeinträchtigt wird.
- 3) Das chemische Milieu der Kavität bestimmt maßgeblich das Adsorptionsverhalten. Die intermolekularen Zwischenräume spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Neben dem Screening auf neue Affinitätsmaterialien und der Untersuchung supra-molekularer Wechselwirkungen konnten erste Erfolge bei der Übertragung der Erkenntnisse der letzten Jahre auf ein neues Sensorsystem erzielt werden. Zum Einsatz kam hierbei ein optisches Sensor-System basierend auf planaren *Bragg*-Gittern. Planare *Bragg*-Gitter-Sensoren zeichnen sich durch den Verzicht auf jegliche Elektronik am Einsatzort und ihre Robustheit gegen mechanische Belastung aus. Neben der Entwicklung einer geeigneten Messzelle konnten mittels Beschichtung der Sensoren mit verschiedenen Cyclodextrin-Derivaten Nachweisgrenzen von 60 ± 4 ppm Benzol, 18 ± 3 ppm Toluol und 3.8 ± 0.5 ppm *m*-Xylol ermittelt werden.

Im vierten Teil der Arbeit wurden Studien zur Synthese zweier Tetraphenylenderivate durchgeführt.

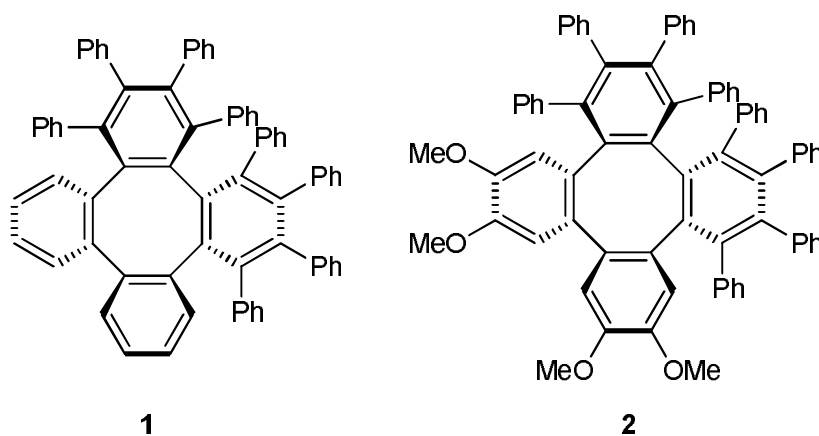


Abbildung 122: Zielverbindungen der Synthese-Studie.

Das elektronenärmere Derivat **1** konnte über die Bildung eines Cyclooctenringes mit Triflat-Abgangsgruppe dargestellt werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnte jedoch keine sichere Analytik durchgeführt werden. Das Produkt konnte in der Reaktionslösung massenspektrometrisch beobachtet werden. Ein Edukt-Signal war nicht mehr zu beobachten. Auch das elektronenreiche Tetraphenylen **2** konnte dargestellt werden. Die finale Kupplung zum Tetraphenylen erwies sich als schwierig. Das gewünschte Produkt konnte zwar massenspektrometrisch beobachtet werden, jedoch

konnte es aufgrund der Bildung komplexer Produktgemische bisher nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden.

8 Ausblick

Ausgehend von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergeben sich weitere Fragestellungen, die in Zukunft genauer untersucht werden können.

Mit den bei der Untersuchung der Affinitätsmaterialien gewonnenen Erkenntnisse ist es erforderlich, als nächstes die Möglichkeit der GBL-Diskriminierung von Wasser und Ethanol in „spiked drinks“ an einem realen System zu untersuchen. Laut forensischen Berichten liegt die sedativ wirksame Dosis von GBL, die bei entsprechenden Straftaten zum Einsatz kommt, bei ca. 2-3 g pro Opfer und wird in der Regel diesen in einer Gabe zugeführt.^[142] Unter der Annahme einer durchschnittlichen Ausschankmenge von 200-300 mL pro Getränk erhält man so eine ungefähre GBL-Konzentration von 6-12 g GBL pro Liter Getränk. Neben unterschiedlichen GBL-Konzentrationen müssten ebenfalls unterschiedliche Ethanol-Konzentrationen berücksichtigt werden. Da hochprozentige Spirituosen in der Regel nur in kleinen Mengen (20-40 mL) ausgeschenkt werden, ist hier ein Versetzen der Spirituose mit GBL aufgrund dessen leicht salzigen Geschmacks recht unwahrscheinlich. Somit liegt hier der zu untersuchende Bereich zwischen null und 122 g (entspricht 15 Vol%) Ethanol pro Liter. Bei erfolgreicher Diskriminierung von GBL in dem beschriebenen System sollte anschließend der Transfer auf exemplarisch ausgewählte Getränke (Cola, Bier, Wein) erfolgen, um Querempfindlichkeiten auf andere Stoffe in den Getränken auszuschließen.

Zusammen mit den Ergebnissen vorangegangenen Arbeiten^[93] kann der von *Dr. D. Lubczyk* entwickelte Sensor für Benzol, Toluol und Xylol weiterentwickelt werden. Hier sollte geprüft werden, ob neben einem Sensor auf Basis von Quarzmikrowaagen für die Spurenanalytik aromatischer Verbindungen auch einer auf Basis der planaren *Bragg*-Gittern konzipiert werden kann. Bei diesem Sensor-Typ ist vor allem der Einsatz in entzündlichen Umgebungen interessant. Jedoch müssten dazu Affinitätsmaterialien identifiziert werden, die in ausreichender Menge verfügbar sind. Es könnten beispielsweise Polymere zum Einsatz kommen.^[47,143] Polymere eignen sich nicht als Affinitätsmaterial für hochfrequente Quarzmikrowaagen, da sie in der Regel aufgrund der starken Quervernetzung die Schwingung zu stark dämpfen. Jedoch spricht nichts gegen einen Einsatz im Bereich der PBG-Sensoren, da hier keine Schwingungen erzeugt werden.

Ausgehend von den sehr guten Ergebnissen der auf (-)-Isosteviol basierenden Materialien von Dr. T. Lohölter bieten sich einige mögliche Affinitätsmaterialien an, die synthetisiert und untersucht werden können:

(-)-Isosteviol basierte Dendrimere

Hier könnte das Dendrimer als „Plattform“ für eine Funktionalisierung dienen. Für den Einsatz von (-)-Isosteviol-Derivaten hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass die Arme nicht zu stark sterisch abgeschirmt werden dürfen, es sich jedoch positiv auswirkt, wenn zwei (-)-Isosteviol-Arme eng beieinander stehen. So kann beispielsweise ein Dendrimer der ersten Generation postuliert werden, welches statt einer zweiten Generation (-)-Isosteviol-artige Gruppen aufweist.

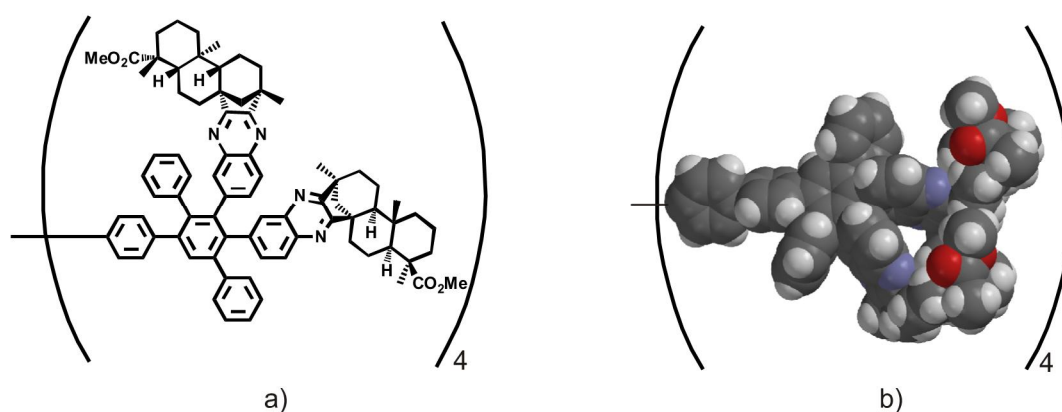


Abbildung 123: a) Struktur eines möglichen (-)-Isosteviol funktionalisierten G1-Dendrimers und b) semiempirisch simulierter Arm des G1-Dendrimers.

Eine Synthese könnte über 3,3',4,4'-Tetraaminobenzil mit anschließender Kondensation zu einem entsprechen Tetracyclon-Derivat erfolgen. Vorteil dieses Ansatzpunktes ist, dass sich die bildenden Diastereomere früh in der Synthese trennen lassen.

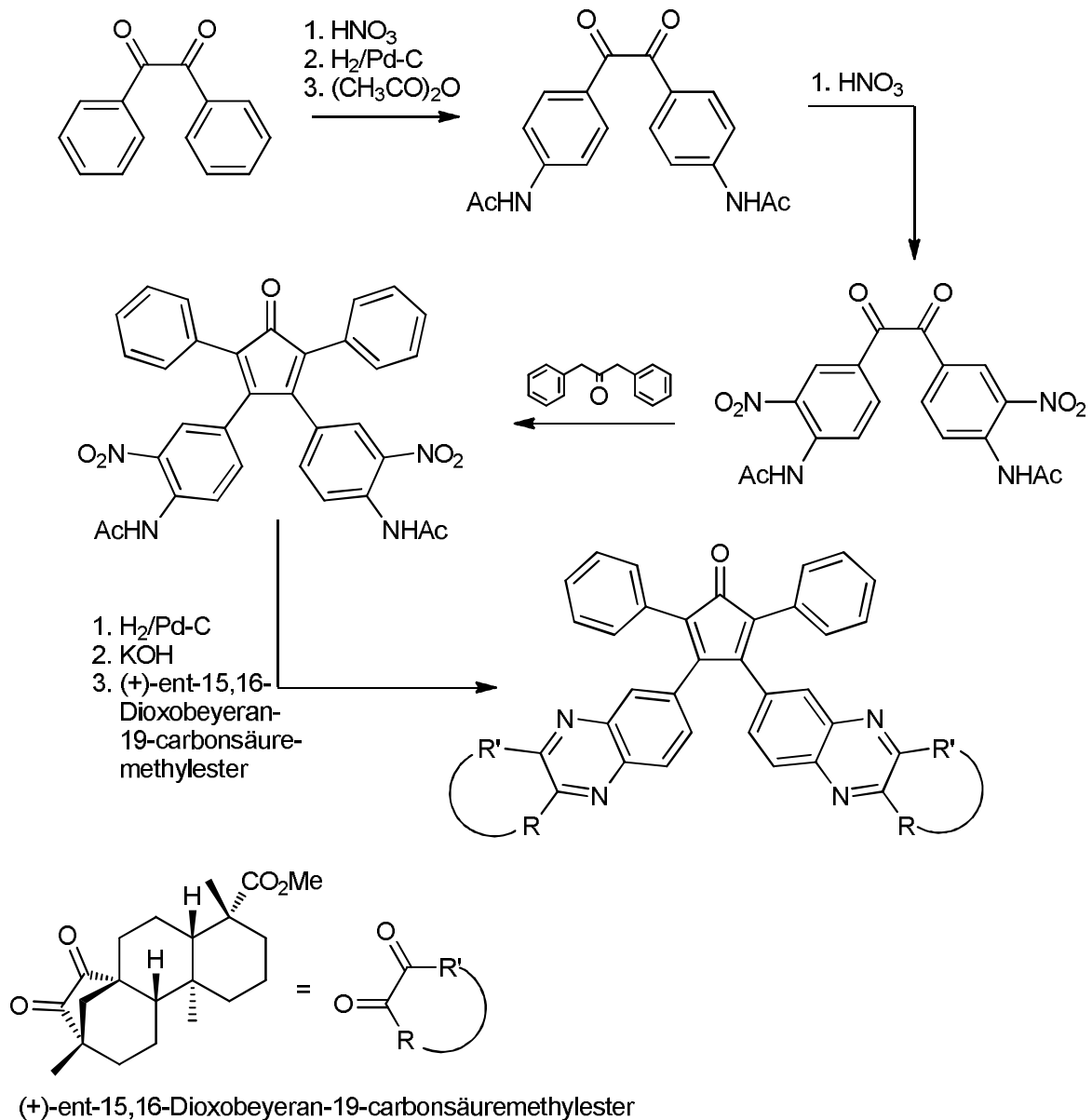


Abbildung 124: Möglicher Syntheseweg des Tetracyclons.

Anschließend kann dann die *Diels-Alder*-Reaktion zum entsprechenden Dendrimer erfolgen. Da dieser Baustein universell eingesetzt werden kann, sollten auch höhere Generationen der Dendrimer leicht aufgebaut werden können. Diese weisen dann die Hohlraumstruktur eines G₂-Dendrimers auf und besitzen gleichzeitig auf der Oberflächen weite Adsorptionszentren durch die (-)-Iosteviol-Einheiten. Wie in Abbildung 123 b) zu sehen ist, stehen die beiden (-)-Iosteviol-Reste sehr eng beieinander und werden voraussichtlich sehr stark rotationsgehindert sein. Dadurch wird ein Verschluss der Hohlraumzugänge, wie sie bei der Modifikation mit flexiblen Alkyl-Gruppen auf der Dendrimeroberfläche beobachtet worden sind, unwahrscheinlich.

(-)-Isosteviol basierte Spirobifluorene

Ausgehend von existierenden Vorschriften zur Synthese von 2,2',7,7'-Tetraamino-3,3',6,6'-tetranitro-9,9'-spirobi[9*H*-fluoren]^[144] kann ein vierfach (-)-Isosteviol modifiziertes Spirobifluoren durch Reduktion und anschließender Kondensation aufgebaut werden.

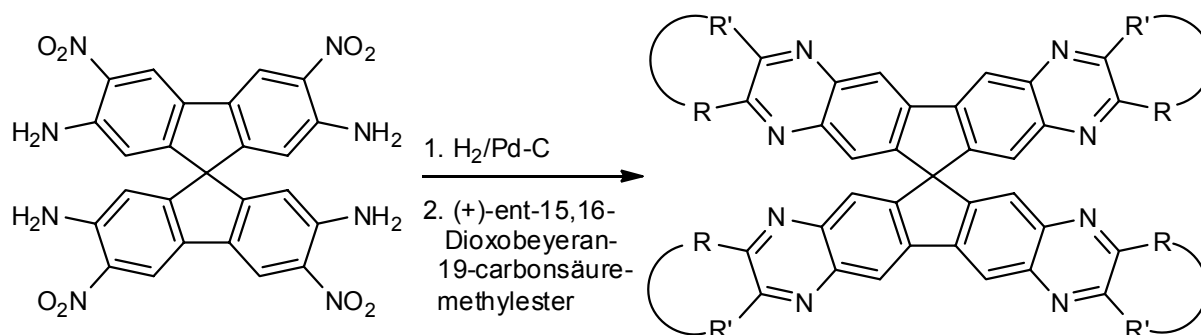


Abbildung 125: Vorgeschlagene Synthese zum (-)-Isosteviol modifizierten Spirobifluoren.

Die größte Herausforderung wird sicher die Trennung der zwei möglichen Diastereomere sein.

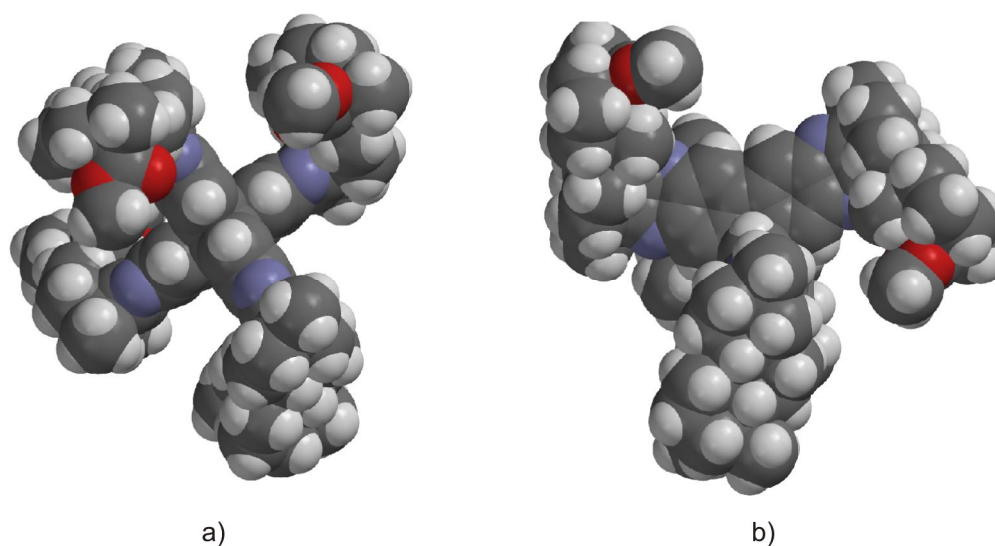


Abbildung 126: a) Aufsicht und b) Seitenansicht eines der möglichen Spirobifluoren-Diastereomere.

Abbildung 126 zeigt eins der möglichen Diastereomere, die bei der Reaktion aus Abbildung 125 entstehen können. Es sind zwei Hohlräume zu erkennen, die sich für eine Analyt-Einlagerung anbieten.

Synthese der Tetraphenylen-Derivate

Bei der Synthese der Tetraphenylen-Derivate aus Kapitel 6 sind noch Änderungen einiger Parameter möglich, um die Synthese weiter führen zu können.

Bei der MoCl_5 -vermittelten Kupplung zum Tetraphenylen **2** kann versucht werden, das Edukt der Kupplung sehr langsam mittels einer Spritzenpumpe in die Reaktionslösung zu geben. Dadurch sollten intermolekulare Kupplungen vermieden werden.

Die Synthese des Tetraphenylens **1** kann vorerst als abgeschlossen betrachtet werden solange kein Lösungsmittel gefunden wird, in dem das Produkt nach erfolgter Reaktion gelöst werden kann. Um diesen Weg weiter zu verfolgen, müssen Tetracyclon-Derivate bei der *Diels-Alder*-Reaktion verwendet werden, die lange Alkylgruppen besitzen, um eine bessere Löslichkeit des Tetraphenylens zu bewirken.^[145,146]

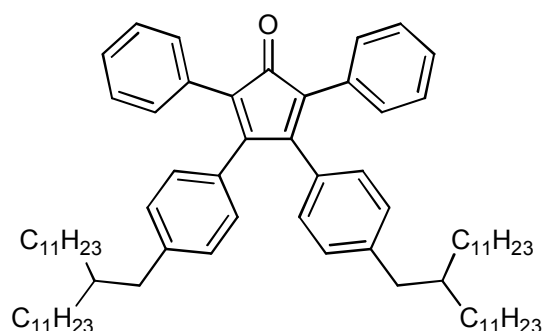


Abbildung 127: Tetracyclon-Derivat^[145] zur Verbesserung der Löslichkeit des resultierenden Tetraphenylens.

9 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	EE	Essigsäureethylester
Abk.	Abkürzung	elektr.	elektrisch
AFM	Rasterkraftmikroskopie	engl.	englisch
AK	Arbeitskreis	Et	Ethyl
Äquiv.	Äquivalente	EU	Europäische Union
BAW	bulk acoustic wave	ESI	Elektrospray Ionisation
Bu	Butyl	F	Frequenz
BTX	Benzol, Toluol, Xylol	Fa.	Firma
°C	Grad Celsius	FBG	Faser <i>Bragg</i> -Gitter
ca.	circa	FD	Felddesorption
CD	Cyclodextrin	FITR	frustrated internal total reflection
CH	Cyclohexan	g	Gramm
COD	Cyclooctadien	G	Generation
CVD	chemische Gasphasenabscheidung	GABA	<i>gamma</i> -Aminobuttersäure
Cy	Cyclohexyl	GBL	<i>gamma</i> -Butyrolacton
d	Tag	GHB	<i>gamma</i> -Hydroxybuttersäure
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec- 7-en	GC	Gaschromatografie
d.h.	das heißt	Gew.	Gewicht
DMSO	Dimethylsulfoxid	GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
DNB	3,5-Dinitrobenzyl	h	Stunden
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol	Hex	Hexyl
Dr.	Doktor	HFF	Hochfrequenz

HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie	OLED	Organische Leutdiode
Hz	Hertz	Ox.	Oxidation
IUPAC	International union of pure and applied chemistry	<i>p</i>	para
J	Joule	PBG	planare <i>Bragg</i> -Gitter
<i>J</i>	Kopplungskonstante	PC	Hauptkomponente
K	Affinität	PCA	Hauptkomponentenanalyse
K.O.	Knockout	Ph	Phenyl
L	Liter	PNB	<i>para</i> -Nitrobenzyl
LED	Lichtemittierende Diode	ppb	parts per billion
LG	Abgangsgruppe	ppm	parts per million
m	Meter	Prof.	Professor
M	Molar	PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
<i>m</i>	meta	Py	Pyridin
mbar	Millibar	QCM	Quarzmikrowaage
Me	Methyl	QMB	Quarzmikrowaage
Mes	Mesyl	quant.	quantitativ
MFC	Mass Flow Controller	R _F	Retardierungsfaktor
min	Minuten	RT	Raumtemperatur
MOF	metallorganisches Gitter	s	Sekunde
MS	Massenspektrometrie	SAM	selbstorganisierende Monolage
n	normal	SAW	akustische Oberflächenwelle
NBS	N-Bromsuccinimid	SPU	soluble porous unit
NMR	Kernspinresonanz	t	Zeit
Nr.	Nummer	<i>t</i>	tertiär
<i>o</i>	ortho	T	Temperatur
		TATP	Triacetontriperoxid

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid	TOOT	Bis- <i>tert</i> -butylperoxid
TBTQ	Tribenzotriquinacen	t_R	Retentionszeit
Td	Tetraphenylmethan-Dendrimer	TSM	thickness shear mode
<i>tert</i>	tertiär	UV	Ultraviolett
Tf	Trifluormethylsulfonyl	V.	Version
THF	Tetrahydrofuran	vgl.	vergleiche
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	z.B.	zum Beispiel
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol		

10 Literatur

- [1] E. Hering, *Sensoren in Wissenschaft und Technik. Funktionsweise und Einsatzgebiete*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2012**.
- [2] G. Milette, A. Stroud, *Professional Android sensor programming*, John Wiley & Sons, Indianapolis, **2012**.
- [3] T. Pearce, S. Schiffman, H. Nagle, J. Gardner, T. C. Pearce, *Handbook of Machine Olfaction. Electronic nose technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247–1250.
- [5] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, W. T. O'Hare, *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 1–17.
- [6] G. S. Korotchenkov, *Chemical sensors. Comprehensive sensors technologies*, Momentum Press, New York, NY, **2011**.
- [7] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222.
- [8] B. Neubig, W. Briese, *Das große Quarkochbuch*, Franzis, Feldkirchen, **1997**.
- [9] A. Janshoff, H.-J. Galla, C. Steinem, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4164–4195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4004–4032.
- [10] J. Curie, P. Curie, *Compt. Rendus.* **1880**, 294–295.
- [11] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [12] A. Manbachi, R. S. C. Cobbold, *Ultrasound* **2011**, *19*, 187–196.
- [13] E. Fukada, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.* **2000**, *47*, 1277–1290.
- [14] R. Lucklum, F. Eichelbaum in *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Vol. 5* (Ed.: O. S. Wolfbeis), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [15] Z. Lin, C. M. Yip, I. S. Joseph, M. D. Ward, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1546–1551.
- [16] R. Klockenkämper in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 5* (Ed.: H. Kelkner), Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.
- [17] F. M. Mitschke, *Glasfasern. Physik und Technologie*, Elsevier, Heidelberg, **2005**.
- [18] B. Lee, *Opt. Fiber Technol.* **2003**, *9*, 57–79.
- [19] M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. Waldvogel, R. Hellmann, *Anal. Chim. Acta* **2013**, *791*, 51–59.
- [20] I. J. G. Sparrow, P. G. R. Smith, G. D. Emmerson, S. P. Watts, C. Riziotis, *J. Sens.* **2009**, *2009*, 1–12.
- [21] I. T. Jolliffe, *Principal component analysis*, Springer, New York, **2002**.
- [22] H. Lohninger, "Grundlagen der Statistik", http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/index.html, Stand: 03.10.2013.
- [23] K. W. Kolasinski, *Surface science. Foundations of catalysis and nanoscience*, Wiley, Chichester, West Sussex, Hoboken, N.J., **2012**.
- [24] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [25] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1987**.
- [26] C.-H. Chang, E. I. Franses, *Colloids Surf., A* **1995**, *100*, 1–45.
- [27] G. M. Whitesides, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [28] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- [29] I. Felhosi, J. Telegdi, G. Pálinkás, E. Kálmán, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2335–2340.
- [30] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [31] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- [32] J. Schwing, T. Schwing, EP632847B1, **1996**.

- [33] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [34] A. A. Darhuber, S. M. Troian, J. M. Davis, S. M. Miller, S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 5119.
- [35] J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999–4024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871–3894.
- [36] J. M. W. Bush, *MIT Lecture Notes on Surface Tension, lecture 5*, Massachusetts Institute of Technology, **2007**.
- [37] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4763–4768.
- [38] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [39] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564–2571.
- [40] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie. Eine Einführung*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [41] Z. Liu, M. Winters, M. Holodniy, H. Dai, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2069–2073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2023–2027.
- [42] B. Adhikari, G. Palui, A. Banerjee, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3452.
- [43] a) E. V. Anslyn, B. Wang, *Chemosensors. Principles, strategies, and applications*, Wiley, Hoboken, **2011**; b) V. M. Mirsky, *Artificial receptors for chemical sensors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [44] M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051.
- [45] D. Lubczyk, M. Grill, M. Baumgarten, S. R. Waldvogel, K. Müllen, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 102–105.
- [46] B. Graewe, A. Rang, C. A. Schalley, J. Haubrich, J. Bargon, *Sens. Actuators, B* **2006**, *119*, 302–307.
- [47] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864–11873.
- [48] a) R. Nahar, V. Khanna, *Sens. Actuators, B* **1998**, *46*, 35–41; b) B. Cheng, B. Tian, C. Xie, Y. Xiao, S. Lei, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1907; c) S.-H. Park, J.-Y. Ryu, H.-H. Choi, T.-H. Kwon, *Sens. Actuators, B* **1998**, *46*, 75–79; d) H. A. Al-Abadleh, V. H. Grassian, *Langmuir* **2003**, *19*, 341–347; e) Z. Long, K. Hill, M. J. Sepaniak, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4114–4121.
- [49] a) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049–6052; b) X. Zhou, L. Zhong, S. Li, S. Ng, H. Chan, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1997**, *42*, 59–65.
- [50] D. W. Grainger, C. W. Stewart in *ACS Symposium Series, Vol. 787* (Eds.: D. G. Castner, D. W. Grainger), American Chemical Society, Washington, DC, **2001**.
- [51] D. Barriet, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 236–242.
- [52] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 191.
- [53] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081.
- [54] a) A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344; b) J.-X. Jiang, A. I. Cooper in *Topics in current chemistry, Vol. 293* (Eds.: M. Schröder, M. Banerjee), Springer, Berlin, **2010**.
- [55] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163–5176.
- [56] a) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230; b) P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456–459; c) S.-Y. Moon, J.-S. Bae, E. Jeon, J.-W. Park, *Angew. Chem.* **2010**, *122*,

- 9694–9698; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9504–9508; d) M. Kim, M. Byeon, J.-S. Bae, S.-Y. Moon, G. Yu, K. Shin, F. Basarir, T.-H. Yoon, J.-W. Park, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7092–7095.
- [57] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- [58] R. Natarajan, G. Magro, L. N. Bridgland, A. Sirikulajorn, S. Narayanan, L. E. Ryan, M. F. Haddow, A. G. Orpen, J. P. H. Charmant, A. J. Hudson, A. P. Davis, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11588–11592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11386–11390.
- [59] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, "GESTIS-Stoffdatenbank", www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, Stand: 03.10.2013.
- [60] X. Baur in *Workshop 2006: Sicherer Umgang mit Importcontainern*, Zentralinstitut für Arbeitsmedizin, Hamburg, **2006**.
- [61] World Health Organization, *WHO guidelines for indoor air quality*, Copenhagen, **2010**.
- [62] a) S. Zampolli, I. Elmi, J. Stürmann, S. Nicoletti, L. Dori, G. Cardinali, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *105*, 400–406; b) S. Fahrenholtz, H. Hühnerfuss, X. Baur, L. T. Budnik, *J. Chromatogr., A* **2010**, *1217*, 8298–8307.
- [63] Z. Du, J. Mo, Y. Zhang, X. Li, Q. Xu, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 3463.
- [64] Dräger Safety AG & Co. KGaA, *Dräger-Röhrchen & CMS-Handbuch. Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse*, Lübeck, **1994**.
- [65] a) A. Tighe, "Date-rape drugs' are on the rise, UN warns", <http://news.bbc.co.uk/go/pr/fr/-/2/hi/europe/8533736.stm>, Stand: 03.10.2013; b) Advisory Council on the Misuse of Drugs, *ACMD Drug Facilitated Sexual Assault (DFSAs)*, ACMD Secretariat, London, **2007**; c) H. Andresen, T. Stimpfl, N. Sprys, T. Schnitgerhans, A. Müller, *Dtsch. Arztebl. Int.* **2008**, *105*, 599–603; d) D. Whitcomb, *Customs agents seize "date rape" drug at LA airport*, Reuters, **2011**.
- [66] a) Secretary-General of the United Nations, *Convention on Psychotropic Substances*, United Nations, Wien, **1971**; b) INCB, *Psychotropic Substances under International Control*, International Narcotics Control Board, Wien, **2010**.
- [67] P. E. Mason, *Acad. Emerg. Med.* **2002**, *9*, 730–739.
- [68] a) S. R. Dahl, K. M. Olsen, D. H. Strand, *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2012**, *885-886*, 37–42; b) M. J. Bennett, R. R. Steiner, *J. Forensic Sci.* **2009**, *54*, 370–375; c) A. G. Verstraete, *Ther. Drug Monit.* **2004**, *26*, 200–205.
- [69] a) K. Bendinskas, P. Sattelberg, D. Crossett, A. Banyikwa, D. Dempsey, J. A. MacKenzie, *J. Forensic Sci.* **2011**, *56*, 783–787; b) BÜHLMANN Laboratories AG, "GHB", http://www.buhlmannlabs.ch/files/documents/core/ClinicalChemistry/ghb/kk-ghb_tf051ml-003e.pdf, Stand: 03.10.2013.
- [70] a) D. Zhai, B. K. Agrawalla, P. S. F. Eng, S.-C. Lee, W. Xu, Y.-T. Chang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6170; b) W. C. Alston, K. Ng, *Forensic Sci. Int.* **2002**, *126*, 114–117; c) L. A. Baumes, M. Buaki Sogo, P. Montes-Navajas, A. Corma, H. Garcia, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 4489–4495.
- [71] C. Lohölter, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.
- [72] a) M. Bomkamp, *Dissertation*, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2009**; b) C. Lohölter, M. Weckbecker, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5539–5554.
- [73] S. R. Waldvogel, A. R. Wartini, P. H. Rasmussen, J. Rebek, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3515–3518.
- [74] S. R. Waldvogel, R. Fröhlich, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2580–2583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2472–2475.

- [75] N. Welschoff, S. R. Waldvogel in *Aromatic Ring Assemblies, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Conjugated Polyenes, 45b* (Eds.: Jay Siegel, Yoshito Tobe), Stuttgart, **2009**.
- [76] a) M. Bomkamp, A. Artiukhov, O. Kataeva, S. Waldvogel, *Synthesis* **2007**, 1107–1114; b) N. M. Boshta, M. Bomkamp, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *10*, 1985–1992.
- [77] a) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181–1189; b) C. Zhang, Y. Liu, B. Li, B. Tan, C.-F. Chen, H.-B. Xu, X.-L. Yang, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 190–193.
- [78] a) M. E. Tauchert, D. C. M. Warth, S. M. Braun, I. Gruber, A. Ziesak, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 2790–2809; b) Y. Li, J. J. Wilson, L. H. Do, U.-P. Apfel, S. J. Lippard, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9272.
- [79] D. K. Frantz, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1528–1535.
- [80] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301.
- [81] M. Girschikofsky, *Masterarbeit*, Hochschule Aschaffenburg, Aschaffenburg, **2013**.
- [82] D. Lubczyk, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2007**.
- [83] C. J. Easton, S. F. Lincoln, *Modified cyclodextrins*, Imperial College Press, London, River Edge, **1999**.
- [84] C. Oxley, J. Smith, K. Shinde, J. Moran, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, *30*, 127–130.
- [85] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC, Boca Raton, London, **2008**.
- [86] National Institute for Occupational Safety and Health, "International Chemical Safety Cards for 2,4-Dinitrotoluene", <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0727.html>, Stand: 03.10.2013.
- [87] *Chemikalien und Reagenzien*, Merck KGaA, Darmstadt, **2011**.
- [88] Acros Organics, "MSDS gamma-Butyrolactone", <http://www.acros.com/Ecommerce/msds.aspx?PrdNr=10813>, Stand: 03.10.2013.
- [89] *Aldrich Handbook - a Catalog of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*, Aldrich, St. Louis, **2010**.
- [90] W. Schumb, C. Scatterfield, R. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, Reinhold Publishing, New York, **1955**.
- [91] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle. Konzepte, Synthesen, Eigenschaften, Anwendungen*, Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**.
- [92] S. Loi, H.-J. Butt, U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2000**, 1169–1170.
- [93] D. Lubczyk, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2012**.
- [94] R. E. Bauer, V. Enkelmann, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, *Chem.--Eur. J.* **2002**, *8*, 3858–3864.
- [95] C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323–3331.
- [96] T. Nokami, K. Ohata, M. Inoue, H. Tsuyama, A. Shibuya, K. Soga, M. Okajima, S. Suga, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10864–10865.
- [97] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173–206.
- [98] T. Nokami, T. Watanabe, N. Musya, T. Suehiro, T. Morofuji, J.-i. Yoshida, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4664–4671.
- [99] J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2007**, 2777.
- [100] L. Trembleau, *Science* **2003**, *301*, 1219–1220.

- [101] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Eds.: M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, **2009**.
- [102] S. Höger, *Chem.--Eur. J.* **2004**, *10*, 1320–1329.
- [103] P. Rivera-Fuentes, J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, P. Seiler, F. Santoro, N. Harada, N. Berova, H. S. Rzepa, F. Diederich, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 9796–9807.
- [104] J. G. Brandenburg, S. Grimme, P. G. Jones, G. Markopoulos, H. Hopf, M. K. Cyranski, D. Kuck, *Chem.--Eur. J.* **2013**, *19*, 9930–9938.
- [105] D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, J. Tellenbröker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587–3613.
- [106] D. Kuck, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749–775.
- [107] D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 721.
- [108] Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867.
- [109] Michael Ströck, "A 3D model of a C60 molecule, also called a "Buckyball".", <http://en.wikipedia.org/wiki/File:C60a.png>, Stand: 03.10.2013.
- [110] a) M. Mattarella, J. M. Haberl, J. Ruokolainen, E. M. Landau, R. Mezzenga, J. S. Siegel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7204. b) T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804–7813.
- [111] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1976**, *32*, 775–802.
- [112] C. L. Hilton, C. R. Jamison, H. K. Zane, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 405–407.
- [113] W. S. Rapsom, R. G. Shuttleworth, J. N. van Niekerk, *J. Chem. Soc* **1943**, 326–327.
- [114] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, R. Shoemaker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 504–507; *Angew. Chem Int. Ed.* **1997**, *36*, 488–491.
- [115] A. Rajca, H. Wang, P. Bolshov, S. Rajca, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3725–3735.
- [116] X.-L. Hou, H. Huang, H. N. C. Wong, *Synlett* **2005**, 1073–1089.
- [117] H. Huang, C. K. Hau, C. C. M. Law, H. N. C. Wong, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1249–1257.
- [118] T. Shibata, T. Chiba, H. Hirashima, Y. Ueno, K. Endo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8210–8213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8066–8069.
- [119] E. Wuckert, C. Hagele, F. Giesselmann, A. Baro, S. Laschat, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 7.
- [120] R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 818–821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 809–812.
- [121] J. Kizewski, E. Turner, *J. Chem. Soc* **1919**, *115*, 559–561.
- [122] A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, J. Wongsriratanakul, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3351–3357.
- [123] J.-F. Wen, W. Hong, K. Yuan, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8918–8931.
- [124] M. Brutschy, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2010**.
- [125] M. Smith, J. March, *March's Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, Wiley, New York, Chichester, **2001**.
- [126] K. Wehming, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2010**.
- [127] a) S. Trosien, D. Schollmeyer, S. Waldvogel, *Synthesis* **2013**, *45*, 1160–1164; b) S. Trosien, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2976–2979; c) S. R. Waldvogel, S. Trosien, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9109.
- [128] S. Hanessian, S. Giroux, A. Larsson, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5481–5484.
- [129] D. R. Williams, M. W. Fultz, T. E. Christos, J. S. Carter, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 121–124.

- [130] M. F. Semmelhack, P. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. Gorzynski Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460–6471.
- [131] M. Okutani, Y. Mori, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 442–444.
- [132] N. Hebbbar, C. Fiol-Petit, Y. Ramondenc, G. Plé, N. Plé, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2287–2298.
- [133] I. D. Campbell, G. Eglinton, *Org. Synth.* **1965**, *45*, 39.
- [134] D. Wang, J. Li, N. Li, T. Gao, S. Hou, B. Chen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 45–48.
- [135] S. Adimurthy, C. C. Malakar, U. Beifuss, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5648–5651.
- [136] S. Zhang, X. Liu, T. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1463–1466.
- [137] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679–1682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607–1610.
- [138] J. P. Das, S. Roy, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7861–7864.
- [139] J. T. Gupton, N. Telang, E. J. Banner, E. J. Kluball, K. E. Hall, K. L. Finzel, X. Jia, S. R. Bates, R. S. Welden, B. C. Giglio, J. E. Eaton, P. J. Barelli, L. T. Firich, J. A. Stafford, M. B. Coppock, E. F. Worrall, R. P. F. Kanters, K. Keertikar, R. Osterman, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9113–9122.
- [140] B. L. Alford, H. M. Hügel, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2724.
- [141] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756.
- [142] a) J. Hillebrand, D. Olszewski, R. Sedefov in *EMCDDA Thematic Papers*, European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction, Lisbon, **2008**; b) C. T. Lesar, J. Decatur, E. Lukasiewicz, E. Champeil, *Forensic Sci. Int.* **2011**, *212*, e40.
- [143] a) J. W. Grate, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2627–2648; b) F. L. Dickert, P. Lieberzeit, S. G. Miarecka, K. J. Mann, O. Hayden, C. Palfinger, *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 1040–1044; c) F. L. Dickert, H. Stathopoulos, M. Reif, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 525–529.
- [144] J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762–1775.
- [145] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 6117–6128.
- [146] T. Yamamoto, T. Fukushima, A. Kosaka, W. Jin, Y. Yamamoto, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1696–1699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1672–1675.

11 Anhang

Inhaltsverzeichnis der den Kapiteln 3. und 4. vorgestellten Publikationen:

M. Brutschy, D. Lubczyk, K. Müllen, S. R. Waldvogel, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 10526-10530.

<http://dx.doi.org/10.1021/ac4025818>

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S.R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201202786/abstract>

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49*, 8398–8400.

<http://dx.doi.org/10.1039/C3CC43829E>

C. Loholter, M. Brutschy, D. Lubczyk, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2821-2833.

<http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.9.317>

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2012**, *171-172*, 338-342.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512004066>

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Sensors* **2012**, *12*, 2018-2025.

<http://www.mdpi.com/1424-8220/12/2/2018/>

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann in *IMCS 2012. 14th International Meeting on Chemical Sensors*, AMA Service, Wunstorf, **2012**.

<http://dx.doi.org/10.5162/IMCS2012/7.5.1>

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann in *Proceedings of SPIE, Vol. 8439*, SPIE, Bellingham, Wash, **2012**.

<http://dx.doi.org/10.1117/12.921078>

M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S. R. Waldvogel, R. Hellmann, *Anal. Chim. Acta* **2013**, *791*, 51-59.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.042>

