

**Untersuchungen zur Position der
MALDI-TOF Massenspektrometrie in der
Analytik von synthetischen Polymeren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Kai Martin
geboren in Hamburg

Mainz 2005

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1995 bis 1998 und 2002 bis 2005 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz ausgeführt.

Meinen Eltern gewidmet

1	EINLEITUNG.....	9
1.1	MALDI-TOF Massenspektrometrie.....	10
1.1.1	Das Prinzip der MALDI-TOF Massenspektrometrie	10
1.1.1.1	Die Ionenquelle	11
1.1.1.2	Der Analysator	13
1.1.1.3	Die Detektoren	15
1.1.2	Variable Parameter in der MALDI-TOF Massenspektrometrie	17
1.1.3	Möglichkeiten und Limitierungen der MALDI-TOF Massenspektrometrie	19
1.2	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	21
2	HERAUSSTELLUNG DER MALDI-TOF MASSENSPEKTROMETRIE ALS WERTVOLLES WERKZEUG IN DER POLYMERANALYTIK.....	23
2.1	Polyphenylendendrimere.....	23
2.1.1	Synthese und Problemstellung.....	24
2.1.2	Bewertung der eingesetzten Analysemethoden	26
2.2	Polybutadien-Sternpolymere.....	36
2.2.1	Synthese und Problemstellung.....	37
2.2.2	Analytik der Sternpolymere.....	38
2.2.2.1	Chlorsilan-Dendrimere als Kerne von Sternpolymeren	38
2.2.2.2	Untersuchungen der Polybutadien-Sternpolymere.....	42
2.3	Poly(N-Propionylethylenimin) (PPEI).....	46
2.3.1	Synthese und Problemstellung.....	46
2.3.2	Charakterisierung und Endgruppenanalytik der PPEIs.....	48
2.4	Polyethylmethylsiloxan	55
2.4.1	Synthese und Problemstellung.....	55
2.4.2	Erstellung einer PEMS-Kalibrierung für die GPC und die Viskosimetrie	56
2.5	Resümee	62
3	MALDI-TOF MASSENSPEKTROMETRIE AN BREIT VERTEILTEN SYSTEMEN	64
3.1	Simulation breiter Verteilungen zur Ursachenforschung der Diskriminierung hoher Molekulargewichte	65
3.1.1	Einfluss der Matrix auf den Diskriminierungseffekt	69
3.1.2	Einfluss der Substanzklasse auf den Diskriminierungseffekt	70
3.1.3	Resümee	71
3.2	GPC – MALDI-TOF – Kopplung: Wie genau ist diese „absolute“ Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung?	74
3.2.1	Aus den Herstellerangaben resultierende Massenverteilung und Absolutmassenbestimmung.....	75
3.2.2	Anwendung der Methode auf eine simulierte breite Verteilung.....	78
3.2.2.1	Abhängigkeit von der GPC-Beladungskonzentration	84
3.2.2.2	Auswirkung der gewählten Kalibrierungsfunktion	88
3.2.2.3	Einfluss der Basislinienkorrektur	90
3.2.2.4	Reproduzierbarkeit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung	92
3.2.3	Anwendung der GPC – MALDI-TOF – Kopplung auf reale breite Systeme.....	93
3.2.3.1	Optimierung der GPC-Beladungskonzentration	94

3.2.3.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit der Massenverteilung von der Reglerkonzentration	99
3.2.3.3	Untersuchungen zur Abhängigkeit der Massenverteilung von der Monomierzusammensetzung	100
3.2.4	Resümee	101
4	QUANTITATIVE ANALYSE VON POLY(PARA-PHENYLEN) (PPP)	103
4.1	Allgemeine Eigenschaften von PPPs	104
4.2	Synthese von Oligo(para-phenylenen) (OPP)	105
4.3	Optische Eigenschaften der OPP-Oligomere	107
4.4	Quantitative Analyse der OPP-Verteilung mit der analytischen HPLC und der MALDI-TOF Massenspektrometrie	111
4.4.1	Analytische HPLC	111
4.4.2	MALDI-TOF Massenspektrometrie	113
4.4.3	Auswertung der HPLC- und der MALDI-TOF Verteilung	116
4.5	Resümee	117
5	UNTERSUCHUNGEN DER CYCLODEHYDRIERUNGSPRODUKTE VON GROßEN POLYPHENYLENDENDRIMERN MIT DER MALDI-TOF MASSENSPEKTROMETRIE	119
5.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)	119
5.1.1	Charakterisierung von PAHs	120
5.2	Qualitative Analyse der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers C474 (34) mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie	123
5.3	Nachweis einer vierflügligen Propellerstruktur nach der Cyclodehydrierung des Dendrimers C385 (48)	136
5.4	Versuch einer quantitativen Analyse der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers C474 (34) mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie	142
5.5	Der Einfluss von Seitenketten an kleinen PAHs auf die Quantifizierbarkeit	150
5.6	Resümee	154
6	SELEKTIVE DARSTELLUNG VON FULLERENEN	156
6.1	Selektive Synthese von Fullerenen aus geeigneten Vorläufern: ein Literaturüberblick	157
6.2	PAHs als Vorläufer für die Fullersynthese	159
6.2.1	Laserdesorptions-Experimente zur Fullerenbildung aus dem PAH 31	160
6.2.1.1	Laserdesorptions-Experimente nach der Isolation des PAHs in einer Inertmatrix	162
6.2.2	Überlegungen zur Übertragung der Erfahrungen aus den Laserdesorptions-Experimenten auf den präparativen Maßstab	168
6.3	Resümee	169
7	ZUSAMMENFASSUNG	171
8	EXPERIMENTELLER TEIL	179
8.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	179
8.2	Kalibrierung des MALDI-TOF Massenspektrometers	181

8.3	Polymeranalytische Auswertung der MALDI-TOF Massenspektren	183
8.4	Probenpräparation und Durchführung der MALDI-TOF Messungen.....	184
8.4.1	Polyphenylendendrimere	184
8.4.2	Polybutadien-Sternpolymere	185
8.4.3	Poly(N-Propionylethylenimin)	186
8.4.4	Polyethylmethyloxan	186
8.4.5	Breit verteilte Systeme	187
8.4.6	Oligo(para-phenylen)	189
8.4.7	Cyclodehydrierungsprodukte von großen Polyphenylendrimern.....	190
8.5	Umwandlung von PAHs zu Fulleren	191
8.5.1	Laserpyrolyse	191
8.5.2	Präparativer Ansatz	192

Abkürzungsverzeichnis

A	Signalfläche
a.i.	Absolute Intensität
Δ	Intervallbreite
δ	chemische Verschiebung [ppm]
Da	Dalton
DE	(engl.) Delayed Extraction
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DP	(engl.) Degree Of Polymerisation
η	intrinsische Viskosität
ESI	Elektrospray-Ionisation
f	Funktionalität
FD	(engl.) Field Desorption
FTIR	Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBC	Hexabenzocoronen
HIMAS TM	Hochmassendetektor
HPB	Hexaphenylbenzol
HPLC	(engl.) High Pressure Liquid Chromatography
HSAB	(engl.) Hard And Soft Acids And Bases
IAA	3- β -Indolacrylsäure
λ	Wellenlänge
LD	Laser Desorption
LS	Lichtstreuung
M_{η}	Viskositätsmittel
M_n	Zahlenmittelwert
M_p	Molekulargewicht im Signalmaximum
M_w	Gewichtsmittelwert
MALDI	(engl.) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
MCP	(engl.) Microchannel Plate
MMA	Methylmethacrylat
MO	Membranosmometrie

m/z	Masse-Ladungsverhältnis
NMR	(engl.) Nuclear Magnetic Resonance
OPP	Oligo(para-phenylen)
PAH	(engl.) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PB	Polybutadien
Pd	Polydispersität
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglykol
PEMS	Polyethylmethylsiloxan
PETTG	Pentaerythritetetrathioglycolat
Ph ₂ O	Diphenylether
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMPS	Polymethylphenylsiloxan
PPEI	Poly(N-Propionylethylenimin)
PPP	Poly(para-phenylen)
PS	Polystyrol
PSD	(engl.) Post Source Decay
PTHP	Polytetrahydropyren
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RM	Restmasse
s	Wegstrecke
t	Flugzeit
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TiPS	Triisopropylsilyl
TOF	Time-Of-Flight
U	Beschleunigungsspannung
UV	Ultraviolett
V ₁ , V ₂	Potenziale
VPO	(engl.) Vapor Pressure Osmometry
x ₁ , x ₂	Intervallgrenzen

1 Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten ist die Anzahl synthetischer Polymere unterschiedlichster Zusammensetzung, Struktur und Größe sowie deren Anwendungen stark angestiegen. Polymereigenschaften wie Verarbeitungsfähigkeit, Elastizität, Festigkeit, Leitfähigkeit usw. stehen im engen Zusammenhang mit der chemischen Struktur und dem Molekulargewicht des Polymers. Die Ermittlung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen von synthetischen Polymeren ist daher von großem Interesse. Dazu stehen der Polymeranalytik inzwischen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Am häufigsten wird die Gelpermeationschromatographie (GPC) eingesetzt. Bei dieser Technik handelt es sich allerdings um eine Relativmethode. Die verwendete Apparatur muss vor der Analyse eines Polymers mit einer Reihe engverteilter strukturgleicher Polymerstandards kalibriert werden, was vor allem bei neuen Verbindungsklassen oftmals nicht möglich ist. Außerdem können die Aggregation des Analyten in der Lösung und Adsorptionseffekte auf den Trennsäulen die Analyse erschweren¹. Ebenfalls gängige Relativmethoden sind die Viskosimetrie und die dynamische Lichtstreuung. Diese werfen ähnliche Probleme auf und liefern außerdem nur Mittelwerte, nicht aber die Molekulargewichtsverteilung.

Absolutmethoden wie die Ebullioskopie, die Kryoskopie, die Dampfdruckosmometrie, die statische Lichtstreuung, die Röntgenkleinwinkelstreuung, das Sedimentationsgleichgewicht und das Sedimentationsgleichgewicht im Dichtegradienten sind entweder nur in engen Molekulargewichtsbereichen anwendbar oder liefern nur einzelne Molekulargewichtsmittelwerte².

Diese Probleme und Einschränkungen können mit Hilfe der Massenspektrometrie als strukturunabhängige Absolute Methode umgangen werden. Mit der Entwicklung von weichen Ionisierungsmechanismen wie der Elektrospray Ionisation (ESI)³ und der matrixunterstützten Laser Desorption/Ionisation (matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI)⁴ konnte ein Meilenstein in der Polymeranalytik gesetzt werden, da es nun möglich war, unfragmentierte Molekülonen bis zu einigen Hunderttausend Dalton (Da) zu produzieren. Die Elektrospray Ionisation findet breite Anwendung in der Analytik von meist monodispersen Biopolymeren. Im Bereich der synthetischen Polymere konnte ESI sich nicht etablieren, da jedes Molekül in mehreren

Ladungszuständen detektiert wird. Dies führt bei den polydispersen synthetischen Polymeren zu Überlagerungen der Verteilungen und damit zu schwer oder nicht interpretierbaren Spektren. In der MALDI Massenspektrometrie dagegen werden fast ausschließlich einfach geladene Ionen detektiert, so dass die Spektren übersichtlich bleiben und leicht interpretierbar sind. MALDI Ionenquellen werden meist mit Flugzeit (time-of-flight, TOF) Analysatoren gekoppelt, so dass man von der MALDI-TOF Massenspektrometrie spricht. Die Schwierigkeit der Methode liegt in der Probenpräparation und der Auswahl der optimalen Messparameter. Sind die Messbedingungen für eine Substanzklasse bekannt, erlaubt die MALDI-TOF Massenspektrometrie mit geringem Zeitaufwand und wenig Probenmaterial die Ermittlung der Molekulargewichtsmittelwerte und der Molekulargewichtsverteilung. Im Bereich aufgelöster Signale ist außerdem eine oftmals sehr hilfreiche Strukturinterpretation sowie die Endgruppenanalytik möglich^{5,6,7}.

Im Folgenden soll neben einer Vorstellung der MALDI-TOF Massenspektrometrie vor allem die Komplexität der Methode beschrieben werden.

1.1 MALDI-TOF Massenspektrometrie

1.1.1 Das Prinzip der MALDI-TOF Massenspektrometrie

Wie andere Massenspektrometer auch besteht das MALDI-TOF Massenspektrometer (Abbildung 1) im Wesentlichen aus drei Komponenten: der Ionenquelle, dem Analysator und dem Detektorsystem. In der Ionenquelle wird die Probe mittels eines Lasers ionisiert und die entstehenden Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt. In dem Analysator werden sie nach ihrer Flugzeit aufgetrennt und anschließend von einem Detektorsystem registriert.

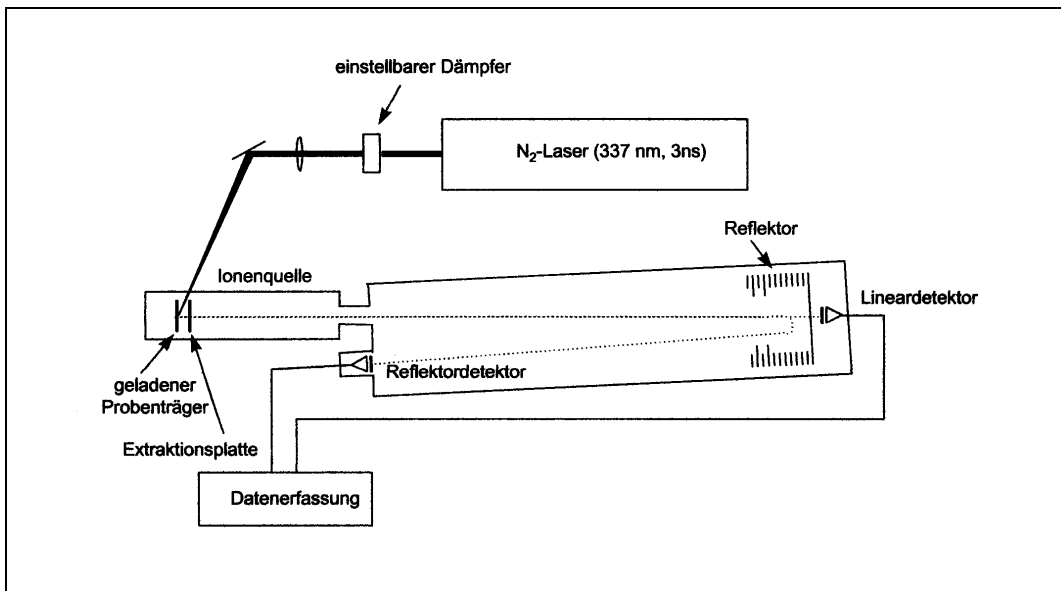


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF Massenspektrometers.

1.1.1.1 Die Ionenquelle

Die Ionenquelle besteht aus einer geladenen Metallelektrode (gleichzeitig der Proben-träger) und einer geerdeten Beschleunigungselektrode. Die sorgfältig vorbereitete Probe bestehend aus Analyt, Matrix und gegebenenfalls Kationisierungsagens wird in die unter Vakuum stehende Probenkammer der Ionenquelle gebracht und mit gepulstem Laserlicht (Pulsbreite 3 ns) bestrahlt. Es sind zwar auch Infrarotlaser im Einsatz, meist werden aber Stickstofflaser (Wellenlänge $\lambda = 337\text{ nm}$) verwendet. Das Prinzip der Ionenerzeugung ist ähnlich wie bei der Laserdesorption (LD) Massenspektrometrie⁸, bei der allerdings wegen der direkten Energieübertragung auf den Analyten unfragmentierte Molekülionen nur bis zu etwa 1.500 Da entstehen. In der MALDI-TOF Massenspektrometrie dagegen wird das ultraviolette (UV) Licht des Stickstofflasers zunächst zur Anregung einer UV-absorbierenden Matrix genutzt. Diese überträgt im Folgeschritt die aufgenommene Energie auf den in der Matrix homogen verteilten Analyten, der so ohne thermische Belastung in die Gasphase übergeht und in einem elektrischen Feld beschleunigt wird. Der exakte Prozess der Ionenentstehung ist bisher ungeklärt und Gegenstand zahlreicher meist spekulativer Veröffentlichungen^{9,10,11,12,13,14,15,16,17}.

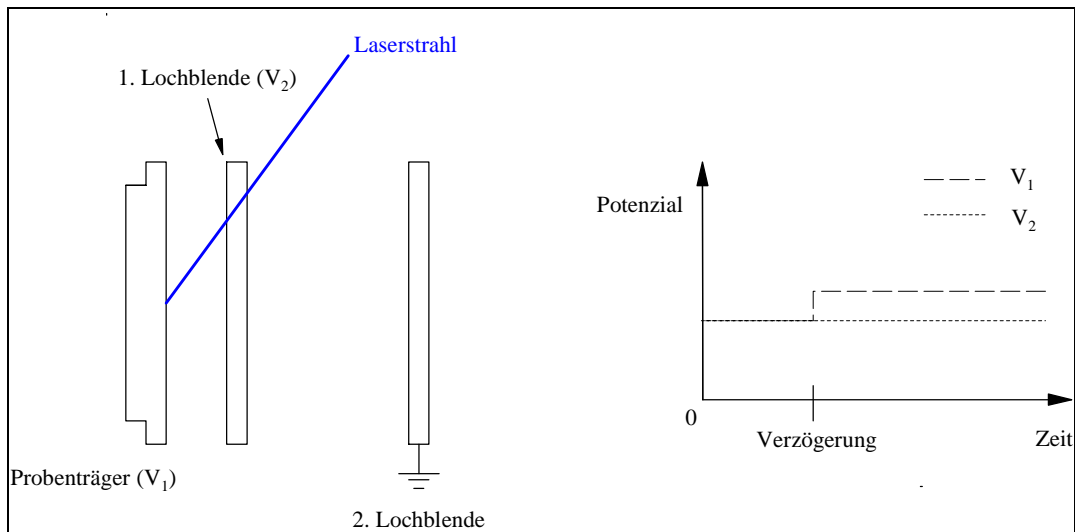


Abbildung 2: Aufbau einer Ionenquelle mit „delayed extraction“ Technik.

Der unterschiedliche Zeitpunkt der Entstehung der Ionen und deren unterschiedliche Energieverteilung führen zu einer Signalverbreiterung und damit zu einer reduzierten Massenauflösung. Zur (zumindest weitestgehenden) Kompensation dieses Problems sind die heutigen MALDI-TOF Massenspektrometer mit einer Technik namens „delayed extraction“ (DE) - auch „time-lag-focussing“ genannt - ausgestattet^{18,19}. Dazu wird die Ionenquelle zu einer zweistufigen Beschleunigungszone ausgebaut (Abbildung 2). Dem geladenen Probensträger mit dem Potenzial V_1 folgt eine erste Lochblende mit dem Potenzial V_2 und anschließend eine weitere geerdete Lochblende. Durch die Aktivierung der DE werden die beim Laserbeschuss entstehenden Ionen erst nach einer Verzögerung (delay) aus der Ionenquelle herausbeschleunigt. Die Verzögerung wird dadurch erreicht, dass zunächst kein elektrisches Feld zwischen dem Probensträger und der ersten Extraktionsblende angelegt wird. Ionen mit größerer Geschwindigkeit - bei gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) - wandern während dieser Zeit näher an die erste Blende als Ionen mit geringerer Anfangsgeschwindigkeit. Wird nun das gepulste Potenzial zwischen der Probe und der ersten Blende angelegt, entsteht ein elektrostatisches Gradientenfeld. Dadurch erfahren die langsamer fliegenden Ionen ein stärkeres elektrostatisches Extraktionsfeld als die schnelleren, so dass sie ihre ursprüngliche Verspätung aufholen. Die Ionen werden aus dem ersten Bereich extrahiert und treten in den zweiten Bereich ein, wo sie von einem konstanten Potenzial auf ihre Endgeschwindigkeit beschleunigt werden. Um eine möglichst hohe Auflösung des Massenspektrometers mit Hilfe der DE zu erreichen (eine Verbesserung der

ursprünglichen Auflösung etwa um den Faktor 10), müssen die Verzögerungszeit und die Potenziale V_1 und V_2 für jede Substanzklasse und für jeden untersuchten Massenbereich neu optimiert werden.

Nach der Beschleunigung mit einem Potenzial von bis zu 35kV (bei Einsatz der DE maximal 30kV) werden die Ionen im Analysator in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit aufgetrennt.

1.1.1.2 Der Analysator

In der MALDI Massenspektrometrie werden fast ausschließlich Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Diese Form der Ionenseparation ist optimal, da sowohl die MALDI-Quelle als auch der TOF-Analysator diskontinuierlich arbeiten. Der Laserpuls kann ideal als Startzeitpunkt für die Messung genutzt werden. Außerdem weist der TOF-Analysator eine hohe Empfindlichkeit auf und kann theoretisch bis zu unendlich hohen Massen eingesetzt werden.

Nach der Beschleunigung im elektrischen Feld haben die Ionen in Abhängigkeit von ihrem m/z -Verhältnis unterschiedliche Geschwindigkeiten. Sie benötigen daher mit zunehmender Masse – gleiche Ladung vorausgesetzt – längere Zeit zum Erreichen des Detektors am Ende des Flugrohrs. Die Flugzeit der einzelnen Ionen kann durch Messung der Differenz zwischen dem Startsignal des Laserpulses und dem Auftreffen am Detektor ermittelt werden. Es gilt folgende Beziehung:

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot U}{s^2} \cdot t^2$$

Gleichung 1

m	Masse des Ions
z	Anzahl der Ladungen
U	Beschleunigungsspannung
t	Flugzeit
s	Wegstrecke

Bei festgelegter Beschleunigungsspannung, bekannter Wegstrecke und ermittelter Flugzeit kann so das m/z -Verhältnis berechnet werden.

Da der exakte Startpunkt jedoch nicht der Laserimpuls ist (die Bildung der Ionen erfolgt mit Verzögerung), werden die Flugzeiten von mindestens zwei Ionen bekannter Massen herangezogen, um das Massenspektrometer zu kalibrieren. Auf diese Weise werden die Konstanten a und b in *Gleichung 2* ermittelt, so dass m/z -Verhältnisse unbekannter Molekülonen berechnet werden können²⁰.

$$\frac{m}{z} = a \cdot t^2 + b$$

Gleichung 2

a, b Konstanten

Die von uns verwendeten MALDI-TOF Massenspektrometer können im Linear- und im Reflektorbetrieb eingesetzt werden (Abbildung 1)²¹.

Im linearen Verfahren passieren die beschleunigten Ionen das Flugrohr und treffen an dessen Ende auf den Detektor. Dabei reicht es aus, wenn die Ionen während der Beschleunigungsphase ($\sim 1\mu\text{s}$) stabil bleiben. Ein Zerfall während der Driftphase führt zu keiner wesentlichen Änderung der Geschwindigkeit, so dass Ionenfragmente nach der gleichen Flugzeit ein Signal am Detektor auslösen wie ihre unfragmentierten Mutterionen. Dies ist besonders bei großen Ionen von Bedeutung, da diese eine höhere Desorptionsenergie benötigen und daher zur Fragmentierung neigen können²². Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der hohen Ionenausbeute von etwa 50%. Nachteil des Linearbetriebs ist das geringe Auflösungsvermögen durch die leicht variierenden Zeitpunkte der Ionenerzeugung und die anfängliche Energieverteilung der Ionen.

Durch Einsatz eines Ionenreflektors wird die Auflösung im Reflektorverfahren deutlich verbessert. Der Reflektor ist leicht gewinkelt kurz vor dem Lineardetektor installiert und bildet ein entgegen gesetztes Potenzialfeld, das etwas höher eingestellt ist, als das Beschleunigungsfeld. Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis aber unterschiedlicher kinetischer Energie werden hier fokussiert: Schnelle Ionen treten tiefer in das Feld ein bevor sie reflektiert werden als langsame, so dass sie als Ausgleich für ihre höherer Geschwindigkeit eine längere Wegstrecke zurücklegen müssen²³. Durch die Erhöhung der Messgenauigkeit und der Auflösung wird das Reflektorverfahren vor allem in der Endgruppenanalytik eingesetzt. Der Vorteil der hohen Empfindlichkeit der Flugzeitmassenspektrometrie geht hier allerdings etwas verloren, da vor dem Reflektor fragmentierte Ionen nicht mehr detektiert werden können.

1.1.1.3 Die Detektoren

Als Detektoren werden im Linear- und im Reflektormodus microchannel plates (MCP)²⁴ verwendet. Eine MCP besteht aus einer hohen Anzahl von Mikrokanälen, die in einer flachen Scheibe parallel zur Scheibenachse angeordnet sind. Die Innenwände der Kanäle sind mit einem Halbleitermaterial beschichtet, so dass auftreffende Ionen Sekundärelektronen emittieren, die in der Platte beschleunigt und vervielfacht werden. Jeder Kanal stellt so einen unabhängigen Elektronenvervielfacher dar; es wird ein Verstärkungsgrad von ca. 10^4 erreicht (Abbildung 3).

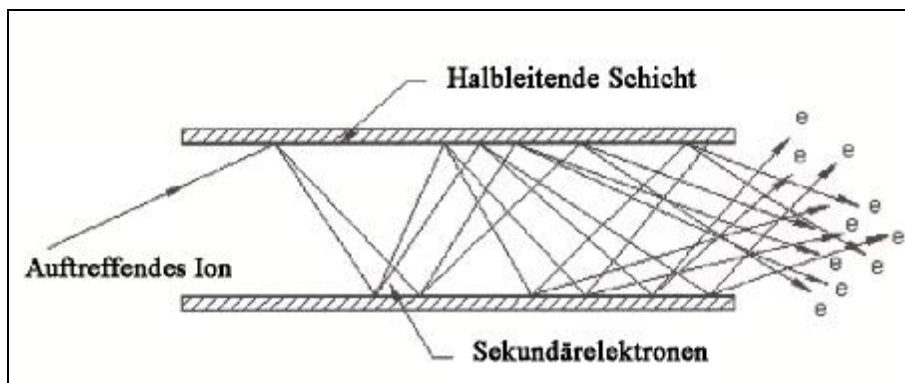


Abbildung 3: Auslösen einer Elektronenlawine in einem Mikrokanal.

Um höhere Verstärkungsgrade (ca. 10^6) zu erreichen, werden zwei solcher Platten durch Stapelung kombiniert (dual-MCP).

Dual-MCP-Detektoren neigen allerdings zu einer schnellen Sättigung. Die Mikrokanäle benötigen nach dem Auftreffen eines Ionenpakets eine Erholungszeit, um wieder messbereit zu sein. Wenn diese Erholungszeit länger dauert als zwei aufeinander folgende Ionenwolken, wird die zweite Wolke unterbewertet. Das kann vor allem bei der Messung von Polymerverteilungen nachteilig sein, da hier in einem kurzen Zeitraum viele Ionenpakete nacheinander an dem Detektor ankommen. Außerdem benötigen MCP-Detektoren eine Mindestgeschwindigkeit der auftreffenden Ionen, um ein auswertbares Signal zu produzieren. Gerade für die schweren und damit langsamen Ionen eines hochmolekularen Polymers kann dies zu einem Problem führen. Aus diesen Gründen ist eines unserer MALDI-TOF Massenspektrometer mit einem weniger übersättigungsempfindlichen HIMASTM-Detektor ausgestattet.

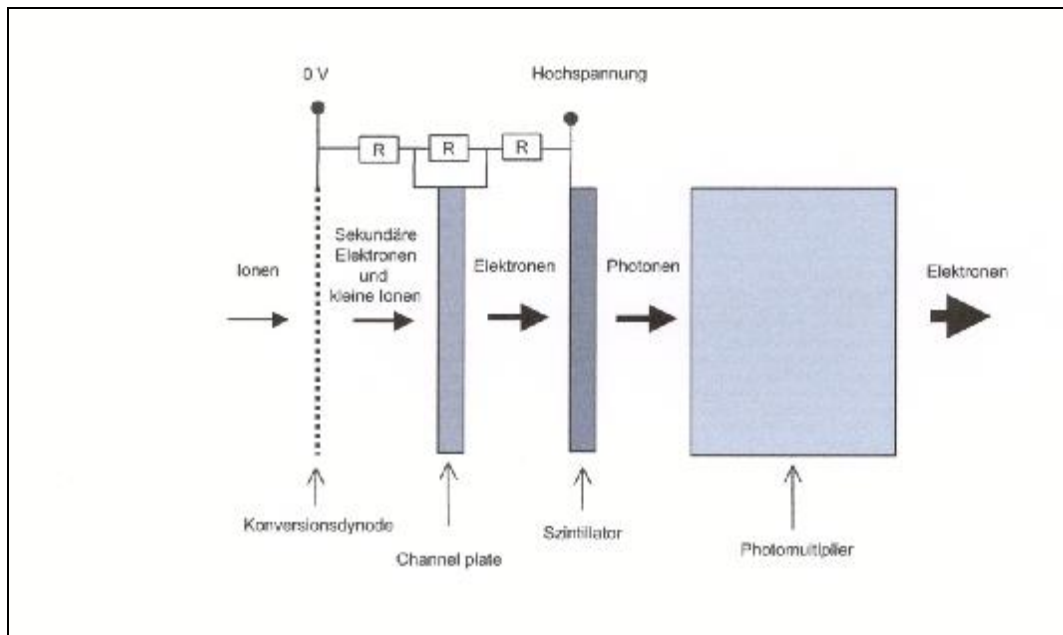


Abbildung 4: Funktion des HIMASTM-Detektors.

Der HIMASTM-Detektor besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten: einer Konversionsdynode, einer MCP, einem Szintillator²⁵ und einem Photomultiplier²⁶ (Abbildung 4). Durch das Auftreffen der Ionen erzeugt die Konversionsdynode Fragmentationen, sekundäre Ionen und Elektronen. Diese werden ausreichend beschleunigt, um eine Elektronenlawine in der MCP zu bewirken. Anstatt einer zweiten MCP, die bei der Messung von hochmolekularen Proben zu einer Übersättigung führen würde, werden im HIMASTM-Detektor ein Szintillator und ein Photomultiplier verwendet. Nach der Beschleunigung in einem elektrischen Feld werden die von der MCP emittierten Elektronen im Szintillator effektiv in Photonen umgewandelt. Diese wiederum lösen eine Elektronenlawine am Photomultiplier aus. Bedingt durch die Zeitunschärfe bei der Umwandlung an der Konversionsdynode wird allerdings das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers durch die Verwendung des HIMASTM-Detektors vermindert.

Je nach Problemstellung muss also der passende Detektor ausgewählt werden, aber es gibt noch wesentlich mehr Parameter, die über den Erfolg oder Misserfolg einer Messung entscheiden.

1.1.2 Variable Parameter in der MALDI-TOF Massenspektrometrie

Zur Messung einer Probe sind am MALDI-TOF Massenspektrometer eine Fülle von Parametern zu beachten. Je nach Anforderungen an die zu messende Probe kann zwischen dem Linear- und dem Reflektorbetrieb gewählt. Wird eine hohe Auflösung benötigt (z. B. in der Endgruppenanalytik), wird man sicher den Reflektormodus wählen. Handelt es sich um eine Probe, die leicht zur Fragmentierung neigt, ist eine lineare Messung zu bevorzugen.

Für hochmolekulare Analyten sollte unbedingt der HIMASTM-Detektor eingesetzt werden, während in Fragestellungen, die einer hoher Auflösung bedürfen eher ein MCP-Detektor gewählt wird. Die Detektoren können jeweils in ihren Spannungen variiert werden, oder sogar für niedermolekulare Bereiche ganz ausgeschaltet bleiben, um sie vor einer Übersättigung zu schützen.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Messung ist die Wahl der Laserleistung. Diese kann über einen Abschwächer (Abbildung 1) eingestellt werden. Sie sollte prinzipiell so gewählt werden, dass es nicht zur Fragmentierung des Analyten kommt, und dass ein möglichst hoch aufgelöstes Spektrum resultiert, das ohne eine Verschiebung der Signale alle Komponenten einer Probe zeigt²⁷; man spricht von dem Schwellenwert der Laserleistung.

Des Weiteren bestehen die Optionen, negative oder positive Ionen zu detektieren, die Verzögerungsdauer für die Beschleunigung fest zu setzen, die Beschleunigungs- und die Reflektorspannung zu variieren.

Den wesentlichen Schlüsselschritt in der MALDI-TOF Massenspektrometrie von synthetischen Polymeren stellt allerdings die Präparation der Probe dar. Die Komponenten Analyt, Matrix und eventuell ein Kationisierungsagens werden zunächst getrennt voneinander gelöst, und anschließend in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammen gegeben. Etwa 1µL dieser Mischung wird auf dem Probenträger verdampft und in die Probenkammer überführt.

Matrices müssen eine hohe elektronische Absorptionsfähigkeit im Bereich des verwendeten Lasers (hier 337nm) und eine gute Vakuumstabilität aufweisen. Um eine homogene Verteilung der Probe zu gewährleisten, soll die Matrix in organischen Lösungsmitteln löslich sein (am besten in dem gleichen wie der Analyt) und sich durch eine gute Mischbarkeit mit dem Analyten in der festen Phase auszeichnen. Die

Homogenität der Probe ist eine der wichtigsten Grundvoraussetzungen für eine optimale Energieübertragung von der Matrix auf den Analyten²⁸. Erfahrungsgemäß variieren die optimalen Mischungsverhältnisse von Matrix und Analyt stark. Sie liegen zwischen 500:1 und 10⁶:1^{29,30}. Häufig verwendete Matrices sind Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen), 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), 3- β -Indolacrylsäure (IAA), Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxymizinsäure), 5-Chlorsalicylsäure und VitaminA-Säure. Die Matrix und deren Mischungsverhältnis mit dem Analyten muss für jedes Polymer empirisch ermittelt werden.

Das eingesetzte Lösungsmittel sollte Analyt, Matrix und Kationisierungsagens möglichst gleich gut lösen, so dass nach der Mischung eine optimale homogene Verteilung aller Komponenten sichergestellt ist. Unter der Voraussetzung, dass sich die Verteilung in der festen Phase auf die in der Gasphase überträgt, ermöglicht erst eine dünne Schicht fein verteilter Mikrokristalle optimale Spektren und verlässliche Werte. Die Homogenität der Probe wird durch die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels bedingt durch eine große Oberfläche erreicht. Ist die Homogenität nicht gegeben, kann es bei den meist polydispersen synthetischen Polymeren zu Diskriminierungseffekten kommen – und damit zu verfälschten Verteilungen und Mittelwerten^{31,32}.

Wie in unserem Arbeitskreis gefunden wurde, ist es in vielen Fällen möglich oder sogar von Vorteil, auf Lösungsmittel zu verzichten³³. Analyt und Matrix werden in einer Kugelmühle gemischt. Das Pulver wird dann direkt auf den Probeträger gegeben und gemessen.

Im Gegensatz zur Ionisation von Biopolymeren (hier erfolgt die Bildung von Ionen grundsätzlich durch einen Protonentransfer^{34,35}), ist bei synthetischen Polymeren zur Erzeugung von stabilen Ionen oftmals der Zusatz eines Kationisierungsmetalls in Form dessen organischer oder anorganischer Salze notwendig^{36,37,38,39}. Auch hier gibt es weder für das auszuwählende Kation noch für dessen Konzentration ein allgemeingültiges Rezept. Die Erfahrung lehrt allerdings, dass das Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (hard and soft acids and bases, HSAB) in Übereinstimmung mit der Praxis steht. So lassen sich weiche Basen wie Polystyrol mit seinen π -Elektronen gut mit Silberionen kationisieren, das aufgrund seiner Größe und seiner ungepaarten Elektronen in den äußeren Orbitalen als weiche Säure gilt. Polymere wie Polyethylenglykol (PEG), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit harten basischen Stellen im Molekül (Stickstoff,

Sauerstoff) sind besser mit Kalium- oder Natriumionen kompatibel, weil diese keine ungepaarten Elektronen aufweisen und daher als harte Säuren gelten⁴⁰.

1.1.3 Möglichkeiten und Limitierungen der MALDI-TOF

Massenspektrometrie

Ähnlich wie ESI wurde auch die MALDI-TOF Massenspektrometrie zunächst nur für die Analyse von hochmolekularen Biomolekülen eingesetzt^{41,42}. Zur Anwendung der Methode auf synthetische Polymere kam es erst später; erste Veröffentlichungen erschienen im Jahre 1992^{43,44,45}. Diese Verzögerung ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die wässrige Probenpräparation der Biopolymere sich nicht einfach auf die synthetischen Polymere übertragen ließ.

Inzwischen aber sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die die Analyse einer breiten Palette von synthetischen Polymeren^{46,47,48,49,50,51}, Copolymeren^{52,53,54} und Makromolekülen^{55,56,57,58,59,60} dokumentieren. Im Mittelpunkt steht oftmals die Ermittlung der Endgruppen von Polymeren^{61,62,63,64,65,66}, die häufig nur mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie schnell und zuverlässig möglich ist. In vielen Fällen kann nach der Endgruppenanalytik die Reaktionsführung verbessert werden^{67,68,69,70}. Die Erfolge der MALDI-TOF Massenspektrometrie sind auf eine ständige Verbesserung der verwendeten Geräte^{71,72,73,74,75} und auf zahlreiche Variationen in der Probenpräparation^{76,77,78,79,80,81,82,83} zurückzuführen. Aber die Ermittlung der optimalen Vorbereitung der Probe (Matrix, Lösungsmittel, Salzzusätze, Mischungsverhältnisse usw.) erfolgt weitestgehend nach dem „trial-and-error“-Prinzip, denn obwohl viele Arbeiten sich auch mit der Frage der Ionenbildung beschäftigen^{84,85,86,87,88,89,90,91}, sind der Prozess der Desorption und der Mechanismus der Ionisierung in der MALDI-TOF Massenspektrometrie nicht geklärt. Nicht zuletzt aufgrund dieser Tatsache ist es nur in wenigen Ausnahmefällen möglich, an Hand eines MALDI-TOF Massenspektrums quantitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe zu wagen^{7,27}. In den meisten Fällen lassen die unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Verbindungen in einer Polymerprobe - hervorgerufen durch verschiedene Substanzklassen, Unterschiede in den Kettenlängen, variierende Endgruppen usw. - eine Quantifizierung nicht oder nur bedingt zu^{92,93,94,95,96}.

Zunehmenden Einzug in die MALDI-TOF Massenspektrometrie erhält die Fragmentionenanalyse, denn trotz der weichen Desorption und Ionisation können Ionen zur Fragmentierung gezwungen werden; man spricht von der so genannten „post-source-decay (PSD)-Technik“. Sie wird vor allem in der Biochemie eingesetzt^{97,98,99} (speziell zur Sequenzanalyse von Peptiden^{100,101}), findet aber auch Anwendung in der Analyse von synthetischen Makromolekülen¹⁰² und Polymeren^{103,104,105}, zum Beispiel um den genauen Aufbau von Copolymeren zu ermitteln¹⁰⁶.

Die Einführung der MALDI-TOF Massenspektrometrie weckte aber vor allem die Hoffnung, mit wenig Probenmaterial und ohne den Aufwand einer Kalibrierung mit strukturäquivalenten Standards eine rasch durchführbare Absolutmethode zur Verfügung zu haben, mit der die Molekulargewichtsmittelwerte und die Molekulargewichtsverteilung von synthetischen Polymeren bestimmt werden können. Wie in vielen Artikeln zu lesen ist, erfüllte sich diese Hoffnung nur teilweise: MALDI-TOF Untersuchungen von Substanzproben, die eine enge Verteilung aufweisen, liefern Ergebnisse, die in guter Übereinstimmung mit denen etablierter Methoden der Polymeranalyse stehen^{107,108,109,110,111,112}. Weisen die Proben aber breite Verteilungen auf, so entpuppen sich die Massenspektren als stark fehlerhaft; meist werden nur die niedermolekularen Anteile detektiert oder es werden gar keine Signale registriert^{113,114,115}. Ein Ausweg aus dieser Misere kann die Auftrennung von breit verteilten Proben mit Hilfe der Flüssigchromatographie (z.B. GPC) sein. Die resultierenden engen Fraktionen können per MALDI-TOF Massenspektrometrie zuverlässig gemessen werden. Die so erhaltenen Mittelwerte der einzelnen Fraktionen werden zur Kalibrierung der GPC-Kurve verwendet^{116,117,118,119,120}. Die Durchführung der MALDI-TOF – GPC – Kopplung wird in vielen Labors inzwischen auch automatisiert betrieben^{121,122,123,124,125}.

Der Stand der Entwicklung, die Möglichkeiten und die Einschränkungen der MALDI-TOF Massenspektrometrie sind in Review-Artikeln und Büchern^{126,127,128,129,130} zusammengetragen.

1.2 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Für annähernd monodisperse Verbindungen wie Phenylendendrimere und Sternpolymere sowie eng verteilte Systeme von funktionalisiertem Poly(N-propionylethylenimin) und Poly(ethylmethylsiloxan) sollen Aussagen über die Molekülmasse, die Verteilung, die Endgruppen und die Vollständigkeit der Reaktion getroffen werden. Die Ergebnisse aus der MALDI-TOF Massenspektrometrie werden mit Messergebnissen komplementärer Methoden verglichen und validiert.

Die Messung breit verteilter Polymere stellt durch die Diskriminierung des hochmolekularen Anteils eine Schwierigkeit in der MALDI-TOF Massenspektrometrie dar. Um die Gründe für diesen Effekt zu ermitteln und Wege zu finden, derartige Systeme dennoch direkt und fehlerfrei analysieren zu können, werden breite Verteilungen simuliert. Dazu werden Mischungen aus Polymerstandards mit zunehmender Differenz in den Molekulargewichten im Massenbereich 5.000 bis 100.000 Da hergestellt. Der Einsatz unterschiedlicher Substanzklassen und Matrices sowie die Variation der Laserleistung werden eingehend untersucht.

Die Problematik der Absolutmassenbestimmung von industriellen breit verteilten Copolymeren soll durch die Kombination aus der GPC-Fraktionierung und der Untersuchung der resultierenden Fraktionen mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie gelöst werden. Die massenspektrometrischen Ergebnisse werden zur Kalibrierung des GPC-Elugramms und damit zur Bestimmung der polymercharakteristischen Daten des Copolymers herangezogen. Zuvor werden die Zuverlässigkeit und die Genauigkeit dieser Methodik anhand einer mit PMMA-Standards simulierten breiten Verteilung überprüft. Dabei wird der Einfluss von Trennparametern, wie der Flussrate, der Menge an aufgegebenen Substanz sowie der Fraktionsbreite und der verwendeten Kalibrierungsfunktion betrachtet. Die ermittelten optimalen Bedingungen werden auf die Analyse der realen Copolymere übertragen.

Die quantitative Auswertung von Massenspektren stellt ein generelles Problem in der Massenspektrometrie dar. In dieser Arbeit werden Poly(p-phenylene), die mittels GPC-Analyse nur sehr unzuverlässig charakterisierbar sind, da zur Kalibrierung keine

Standards zur Verfügung stehen, mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht. Zusätzlich wird eine Quantifizierung mit der HPLC vorgenommen. Um die Ergebnisse miteinander vergleichen können, müssen das Absorptions- und das Extinktionsverhalten der verschiedenen Polymerisationsgrade einbezogen werden. Dazu wird ein spezieller Syntheseweg eingeschlagen, der eine anschließende Separation der Oligomere erlaubt, um deren optische Eigenschaften zu untersuchen. Außerdem ist bei dem Vergleich der beiden Methoden HPLC und MALDI-TOF Massenspektrometrie auf die unterschiedlichen Arten der Detektion zu achten.

Außerdem wird die Cyclodehydrierung eines C_{474} -Polyphenylendrimers zum polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) betrachtet. Es soll versucht werden, trotz der offensichtlich unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten von Edukt und Produkt, quantitative Aussagen über den Umsatz zu machen.

Werden bei den Untersuchungen von PAHs mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu hohe Laserleistungen gewählt, so erscheinen in dem Spektrum Signale, die weder den PAHs noch deren Fragmente nahe liegender Strukturen zugeordnet werden können. Stattdessen korrelieren die molekularen Massen mit denen von Fullerenen. Herausgefordert durch diese Beobachtung und entsprechende Hinweise aus der Literatur, wird in dieser Arbeit der Versuch angegangen, Fullerene gezielt selektiv zu produzieren. Dazu werden Untersuchungen mit unterschiedlichen PAH-Vorläufern und Matrices, sowie ein Versuch der Übertragung der Ergebnisse in den präparativen Maßstab beschrieben.

2 Innovationspotenzial der MALDI-TOF Massenspektrometrie im Vergleich zur konventionellen Polymeranalytik

Die MALDI-TOF Massenspektrometrie hat sich in der Analyse vieler gängiger synthetischer Polymere wie Polystyrol⁶⁵, Polymethylmethacrylat⁷⁵ oder Polyethylenglykol¹³¹ bewährt. Der Stellenwert der Methode in der Polymeranalytik wird jedoch durch deren Anwendung auf weniger verbreitete Substanzklassen verdeutlicht. Anhand von Polyphenylendrimern, Sternpolymeren, Poly(N-Propionylethylenimin) und Polyethylmethylsiloxan wird die Aussagekraft der MALDI-TOF Massenspektrometrie im Vergleich mit anderen Techniken herausgestellt.

2.1 Polyphenylendrimere

Während lineare Polymere aus bifunktionellen AB-Monomeren hergestellt werden, erfolgt die Synthese von Dendrimeren aus AB_n -Monomeren, was zu einer hohen Anzahl von Verzweigungen führt. Durch das nichtlineare, schrittweise Wachstum der Dendrimere kommt es zu einer Ver-n-fachung der eingebauten Monomereinheiten bei jedem Wiederholungsschritt¹³².

Mit Dendrimeren hoher Molekulargewichte ist die Trägerung einer großen Zahl von aktiven Gruppen an der Oberfläche und die Ortsisolation aktiver Gruppen durch eine kovalente oder nicht-kovalente Umgebung mit den Armen möglich, so dass sie als Nanopartikel in der medizinischen Chemie, der Wirt-Gast Chemie und als Katalysator eingesetzt werden^{133,134,135,136,137}. Voraussetzungen für diese Anwendungen sind neben der Monodispersität und dem regelmäßigen Verzweigungsmuster auch die definierte globuläre Form der Dendrimere. Diese ist nicht ohne weiteres gegeben, denn die flexiblen Dendrimerarme neigen zur Zurückfaltung. Aber nur eine globuläre Form, in der die Arme des Dendrimers eine ausgestreckte Konformation ausbilden, führt zu einer Ausrichtung der Endgruppen an der Oberfläche und damit zu einer effektiven Zugänglichkeit einer hohen Anzahl von funktionellen Gruppen. Um diese definierte Form zu erreichen, muss das Gerüst der Dendrimere versteift werden¹³⁸. Dazu werden

in unserem Arbeitskreis Polyphenylendrimere synthetisiert, die ein 1, 3, 4-Verzweigungsmuster am Benzol aufweisen und in der jede zweite Phenylengruppe innerhalb des Dendrimers von weiteren vier Phenylengruppen umgeben ist. Die Struktur des Dendrimers ist durch vom Kern aus wachsende lineare Polyphenylene charakterisiert, die an jedem zweiten Phenylring in *meta*-Position mit einem weiteren verzweigten Polyphenyl substituiert sind^{139,140,141}. Die hohe Anzahl und Dichte an Benzolringen unterstützt die Behinderung einer Konformationsänderung und damit die Steifigkeit des Systems¹³⁸.

2.1.1 Synthese und Problemstellung

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Polyphenylendrimersynthese, muss die eingesetzte Analytik auch kleinste Defektstrukturen aufdecken. Um die Leistungsfähigkeit der MALDI-TOF Massenspektrometrie in der Analytik von Polyphenylendrimern gegenüber konventionellen Methoden zu zeigen, wird die schrittweise Addition von Tetraphenylcyclopentadienon an einen Methan-Kern bis zur vierten Generation verfolgt. Die Synthese wurde in unserem Arbeitskreis von Dr. Uwe Wiesler durchgeführt (Abbildung 5)¹³⁸.

Durch die Diels-Alder-Cycloaddition des Tetraphenylcyclopentadienons **2**, dessen Ethinyl-Funktionen durch Tri-*iso*-propylsilylgruppen (TiPS) geschützt sind, mit Tetra-(4-ethinylphenyl)-methan **1** entsteht unter Kohlenmonoxidabspaltung die erste Generation des Phenylendrimers **3**. Nach Abspaltung der TiPS-Gruppen mit Fluorid-Ionen (z. B. in Form von Tetrabutylammoniumfluorid) entsteht das Dendrimer **4**, das wegen seiner freien Ethinylgruppen eine weitere Addition des AB₂-Monomers **2** erlaubt. Durch fortlaufende Wiederholung dieses Reaktionskonzeptes lassen sich immer höhere Generationen der Polyphenylendrimere darstellen. Dies funktioniert aber nur, wenn sowohl der Additions- als auch der Aktivierungsschritt vollständig verlaufen. Die Synthese von monodispersen Produkten ist unbedingte Voraussetzung für den Aufbau höherer Generationen, zumal eine Abtrennung von unvollständig reagierten Nebenprodukten wegen der zu geringen Differenzen in Molekülmasse, Größe und Polarität meist nicht möglich ist.

Die eingesetzte Analysemethode muss daher die Monodispersität eines Reaktionsproduktes nachweisen, bzw. auch Nebenprodukte sichtbar machen, damit die Reaktionsbedingungen in Richtung des gewünschten Produktes optimiert werden können. Im Folgenden werden die Polyphenylendrimere mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie analysiert, und die erhaltenen Ergebnisse denen der GPC und der NMR gegenübergestellt.

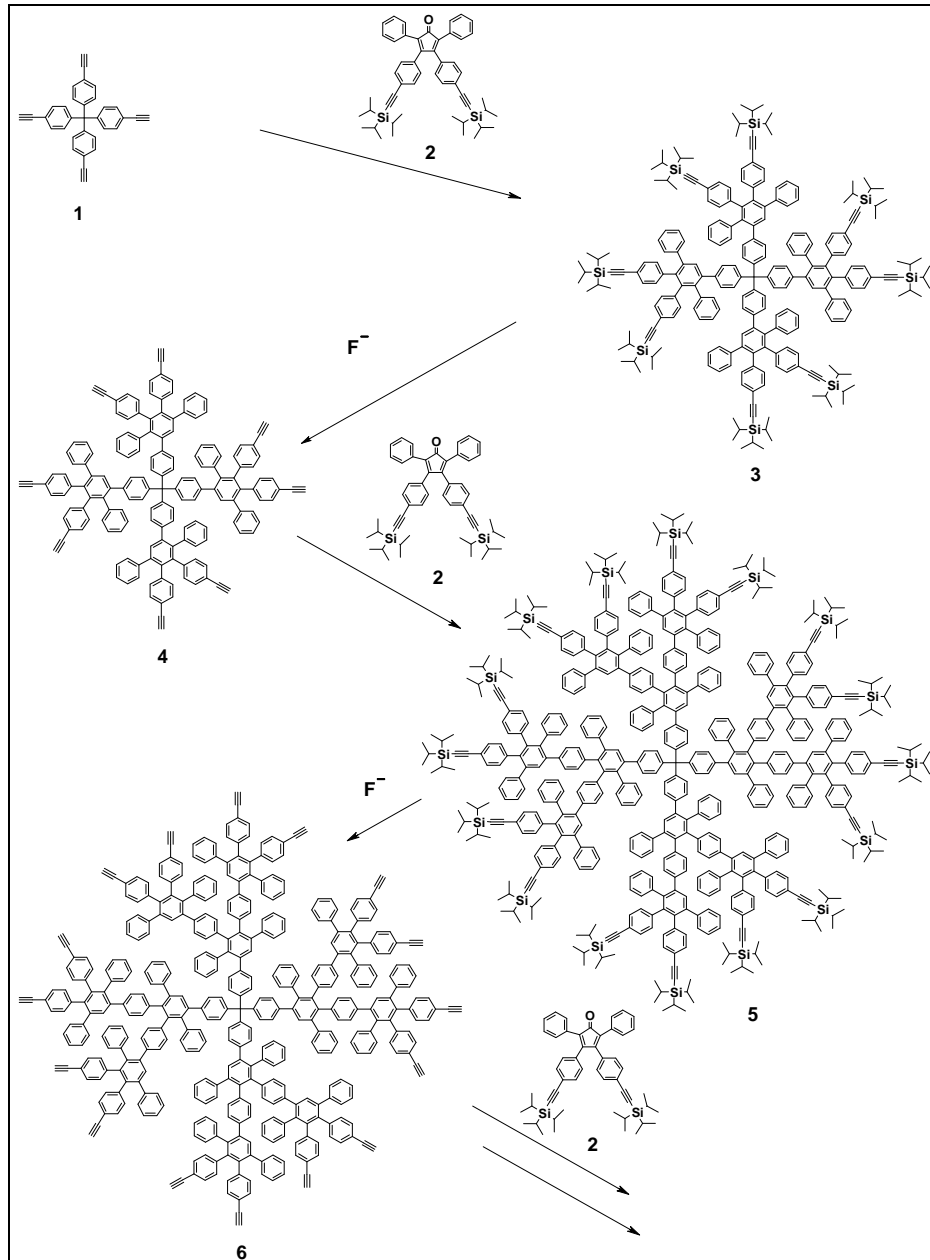


Abbildung 5: Synthese der tetraedrischen ethynyl- und TiPSethynyl-substituierten Polyphenylendrimere.

2.1.2 Bewertung der eingesetzten Analysemethoden

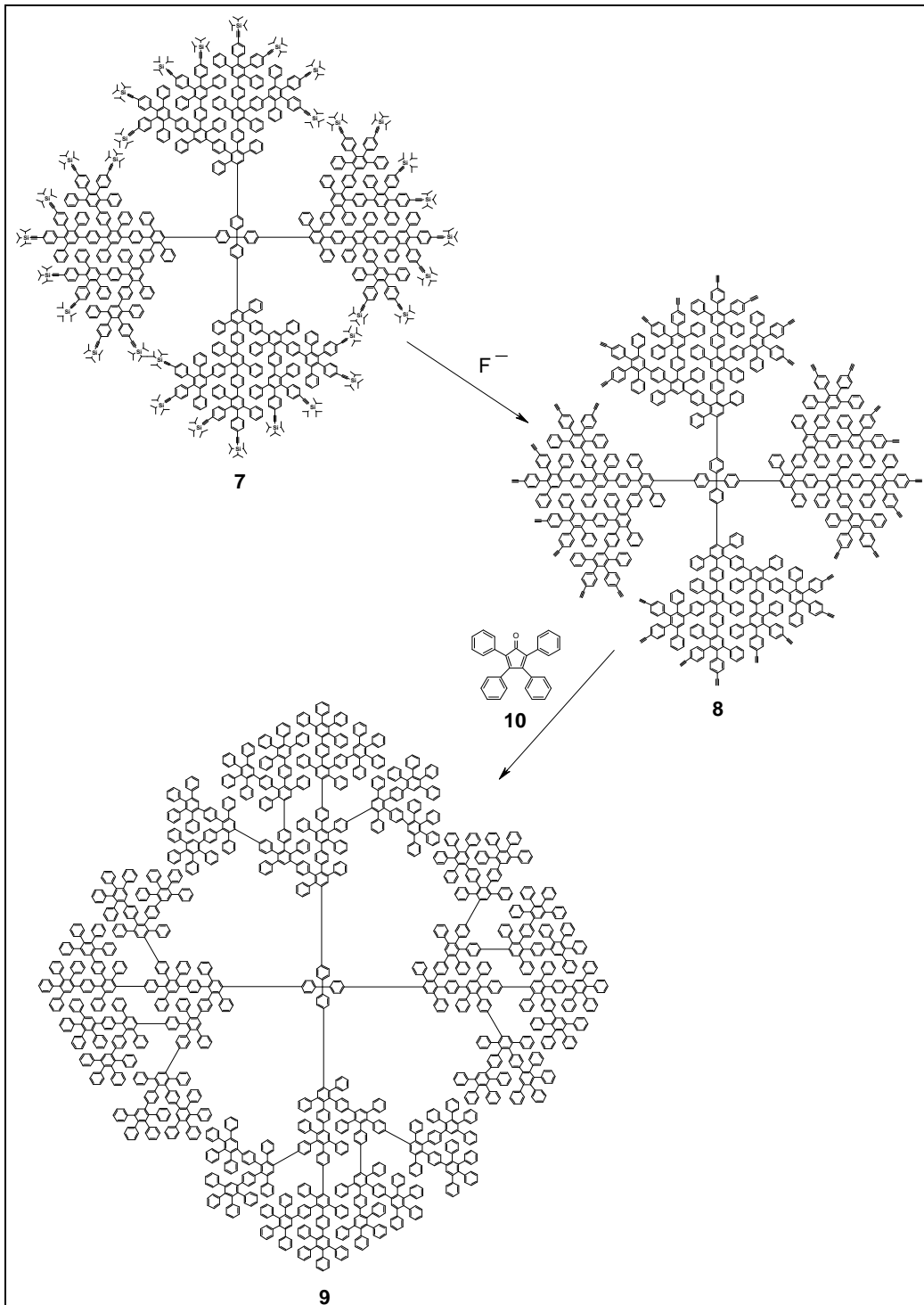


Abbildung 6: Zweidimensionale Strukturformeln der TiPSethinyl-substituierten dritten Generation (7), der ethinyl-substituierten dritten Generation (8) und der unsubstituierten vierten Generation (9).

Repräsentativ für die Analytik der Dendrimere werden hier die Untersuchungen der TiPSethinyl-substituierten und der ethinyl-substituierten dritten Generation sowie der unsubstituierten vierten Generation vorgestellt (Abbildung 6).

Abbildung 7 zeigt die unkalibrierten GPC-Eluogramme der Dendrimere **7** (7a), **8** (7b) und **9** (7c). Eine Kalibrierung ist nicht möglich, da – wie immer bei neuen Substanzklassen – für Polyphenylendendrimere keine geeigneten Kalibrierungsstandards zur Verfügung stehen. Die Abnahme der Retentionszeit um 0,73 min zwischen den Kurven 7b und 7c ist ein Hinweis auf ein erfolgreiches Wachstum von der dritten Generation **8** zur vierten **9**, kann aber nicht als Beweis für die Vollständigkeit der Reaktion gelten. Die Elimination der TiPS-Gruppen in der Reaktion

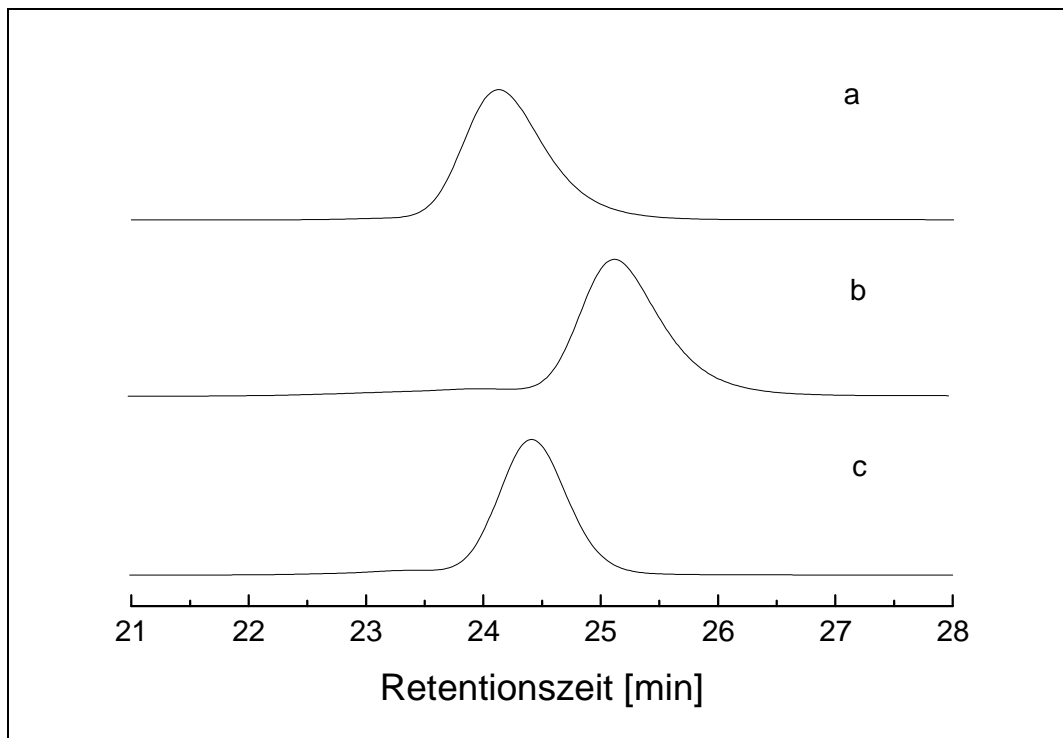


Abbildung 7: GPC-Eluogramme der Dendrimere der dritten und vierten Generation: (a) **7**, (b) **8**, (c) **9**.

von **7** zu **8** wird durch die Kurven in Abbildung 7a und 7b repräsentiert. Wie zu erwarten nimmt wegen der geringeren molaren Masse des Produkts **8** die Retentionszeit zu (1,03 min), was auch hier nur ein Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Reaktion gewertet werden kann. Ein Vergleich der Kurven 7a und 7c macht das Problem der Kalibrierung der GPC-Methode offensichtlich: Obwohl die molare Masse von **7**

(16.784,9 Da) deutlich kleiner ist als die von **9** (23.188,9 Da), wird das Molekül mit dem höheren Molekulargewicht **9** später eluiert, was zu dem Trugschluss einer Abnahme des Molekulargewichtes von **7** nach **9** führen würde. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die GPC-Methode für die Analytik der Polyphenylendendrimere nur unzulänglich verlässlich ist. Außerdem geben die GPC-Kurven wegen der unzureichenden Auflösung keine Hinweise auf Defektstrukturen der untersuchten Dendrimere.

Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen die zugehörigen MALDI-TOF Massenspektren. Durch Vorversuche mit verschiedenen Kationen wurde ermittelt, dass die Proben für eine optimale Signalintensität mit Kaliumionen versetzt werden müssen. Das dominierende Hauptsignal bei 16.786,8 Da im Spektrum der TiPSethinyl-substituierten dritten Generation **7** (Abbildung 8) repräsentiert das gewünschte kaliumkationisierte Produkt. Die Abweichung von dem berechneten Wert (16.784,9 Da) ist minimal und spiegelt die Genauigkeit der Methode wider. Die hohe Intensität und die geringe Signalbreite dokumentieren den erfolgreichen Verlauf der Reaktion. Dennoch können auch weitere Signale geringerer Intensität bei 19029,1 Da, 17.908,6 Da, 17.347,7 Da, 16.812,7 und 12.563,2 Da beobachtet werden, die auf Nebenreaktionen bei der Dendrimersynthese hinweisen: Durch teilweise thermische Entschützung während der Cycloaddition kann zusätzliches Cyclopentadienon **2** addiert werden, so dass zum Beispiel einige Dendrimere der ersten Generation neun anstatt acht TiPS-Gruppen aufweisen. Dies resultiert in der dritten Generation in insgesamt vier zusätzlichen Cyclopentadienonen **2** (19.029,1 Da). Findet die thermische Entschützung während der Cycloaddition von der ersten zur zweiten Generation statt, enthalten Dendrimere der dritten Generation zwei zusätzliche Cyclopentadienone **2** (17.908,6 Da). Und läuft diese Nebenreaktion erst im Verlauf der zweiten zur dritten Generation ab, führt dies zu einem zusätzlich addiertem Cyclopentadienon **2** (17.347,7 Da).

Etwa 26 Da höher als das Hauptsignal wird ein weiteres Signal detektiert (16.812,7). Eine nahe liegende Erklärung für dieses Signal konnte nicht gefunden werden. Es kann spekuliert werden, dass einige Dendrimermoleküle Kohlenmonoxid CO enthalten. Normalerweise wird das CO bei der Reaktion von **2** mit einer Ethinylgruppe eliminiert, aber das Signal bei 16.812,7 Da weist darauf hin, dass auch Dendrimere mit chemisch gebundenem CO vorkommen könnten. Das Signal bei 12.563,2 Da entspricht einem Dendrimeron, von dem ein Arm abgespalten wurde. Grund dafür ist die UV-

Absorption der Dendrimere; eine Erscheinung, auf die später noch detaillierter eingegangen wird.

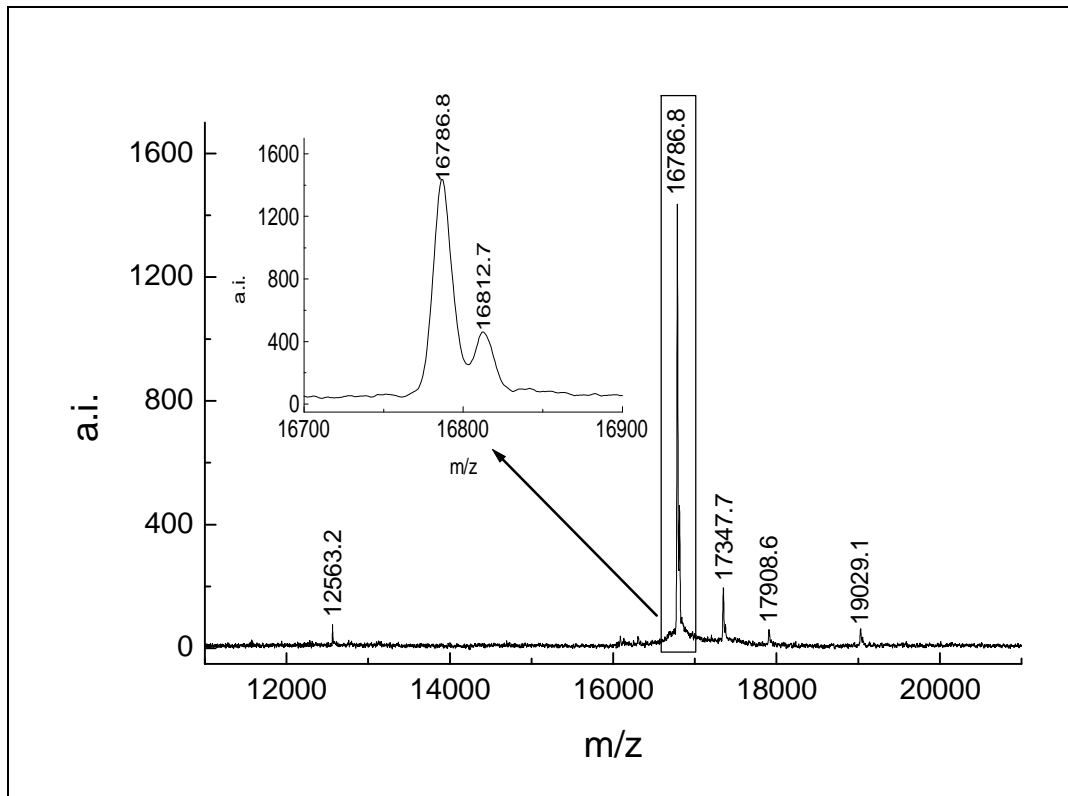


Abbildung 8: MALDI-TOF Spektrum der TiPSethinyl-substituierten dritten Generation 7.

Abbildung 9 zeigt das Massenspektrum der dritten Generation **8** nach der Entschützung der Ethinylgruppen. Das dominierende Signal bei 11.782,0 Da (berechnet: 11.781,9 Da) entspricht auch hier dem erwarteten kaliumkationisierten Dendrimer. Die kleinen Signale bei 12.186,6 Da, 12.590,6 Da und 13.399,8 Da resultieren – wie bereits oben beschrieben – aus zusätzlich angelagerten Cyclopentadienonen **2**. Das ebenfalls schon im vorigen Spektrum diskutierte Signal mit einer Massendifferenz von 26 Da zum Hauptsignal (11.808,6 Da) erscheint auch in diesem Spektrum. Das Signal bei 11.742,2 Da repräsentiert nicht ein weiteres Nebenprodukt, sondern entspricht der molaren Masse des Dendrimers als Radikalkation. Da das Radikalkation im Massenspektrum der geschützten dritten Generation **7** nicht detektiert wird, kann spekuliert werden, dass die Kationisierung durch das Kaliumion dort bevorzugt an den TiPSethinylgruppen stattfindet, und eine Bildung des Radikalkations unterdrückt wird. Außerdem wird auch

bei dieser Messung ein Dendrimer erzeugt, dem ein Arm abgespalten wurde (8.810,5 Da).

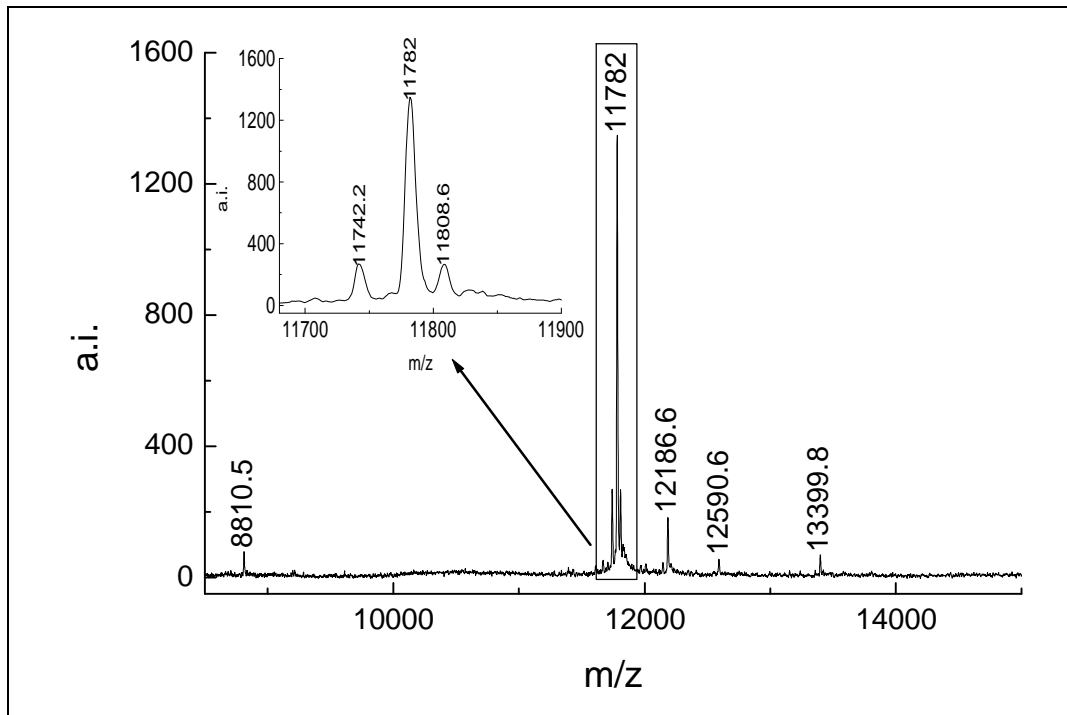


Abbildung 9: MALDI-TOF Spektrum der ethynyl-substituierten dritten Generation **8**.

Auch das MALDI-TOF Spektrum der vierten Generation **9** beweist eine erfolgreiche Reaktion (Abbildung 10). Das Hauptsignal (23.183,1 Da; berechnet: 23.188,9 Da) spiegelt das kaliumkationisierte Dendrimer wider. Analog zu den Wachstumsfehlern in der dritten Generation entstehen in der vierten Generation Nebenprodukte mit zusätzlichen Cyclopentadienonen, die den Signalen bei 23.942,9 Da, 24.698,5 Da und 25.245,6 Da entsprechen. Im Falle des Dendrimers **9** erscheint nicht nur ein Signal, das 26 Da höher als das Hauptsignal liegt, sondern ein weiteres mit einer Differenz von 52 Da. Auch hier können die Signale – wie oben – nur unzufriedenstellend erklärt werden. Es erscheint aber möglich, dass aufgrund der Größe der vierten Generation auch zwei CO-Moleküle gebunden werden. Das Signal bei 23.144,2 Da entspricht dem Radikalkation des Dendrimers. Die Signale bei 11615,0 Da und 18.121,1 Da werden, wie nachfolgend erklärt, durch Fragmentierung des Dendrimers während der massenspektrometrischen Untersuchung hervorgerufen. Ersteres repräsentiert ein kaliumkationisiertes Dendrimer, das zwei Arme verloren hat; das Signal bei 18.121,1

Da kann einem Dendrimer zugeordnet werden, dem ein Arm abgespalten wurde, das aber einen Arm mit zusätzlich addiertem Cyclopentadienon **2** enthält.

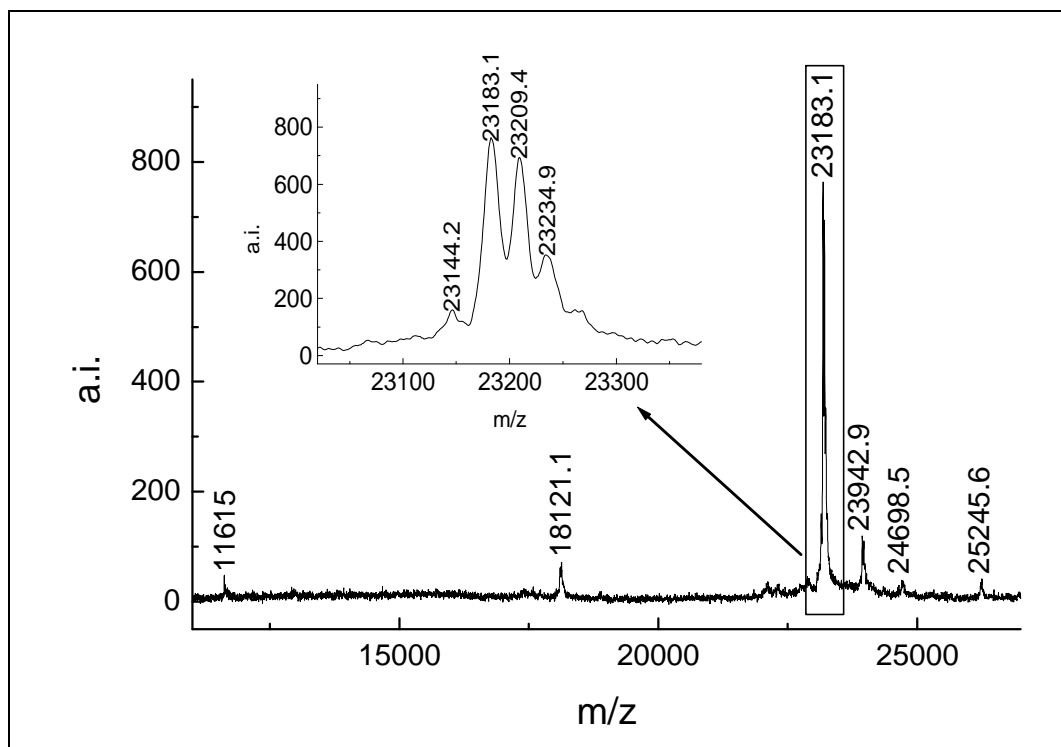


Abbildung 10: MALDI-TOF Spektrum der unsubstituierten vierten Generation **9**.

Zum Beweis, dass die Dendrimere mit den fehlenden Armen nicht auf eine unvollständige Reaktion während der Synthese zurückzuführen, sondern ein massenspektrometrisches Phänomen sind, werden repräsentativ von Dendrimer **4** Spektren mit zunehmender Laserleistung aufgenommen (Abbildung 11). Das Signal bei 2.071,7 Da zeigt das erwartete kaliumkationisierte Dendrimerion, während das Signal bei 1.527,7 Da das durch Fragmentierung um einen Arm reduzierte Dendrimer repräsentiert. Es ist offensichtlich, dass die Signalintensität des intakten Dendrimers mit steigender Laserleistung abnimmt, während die des fragmentierten Dendrimers zunimmt. Die in allen Massenspektren auftretenden Dendrimerfragmente sind somit nicht auf unvollständige Wachstumsprozesse zurückzuführen. Der Grund für die Fragmentierung ist vielmehr eine teilweise direkte Anregung des Analyten, bedingt durch die Absorption der Laserstrahlung durch die UV-absorbierenden Polyphenylendendrimere. Die Fragmentierung wird durch die Überschussenergie der

direkt angeregten und ionisierten Moleküle verursacht und nimmt mit wachsender Laserleistung zu¹⁴².

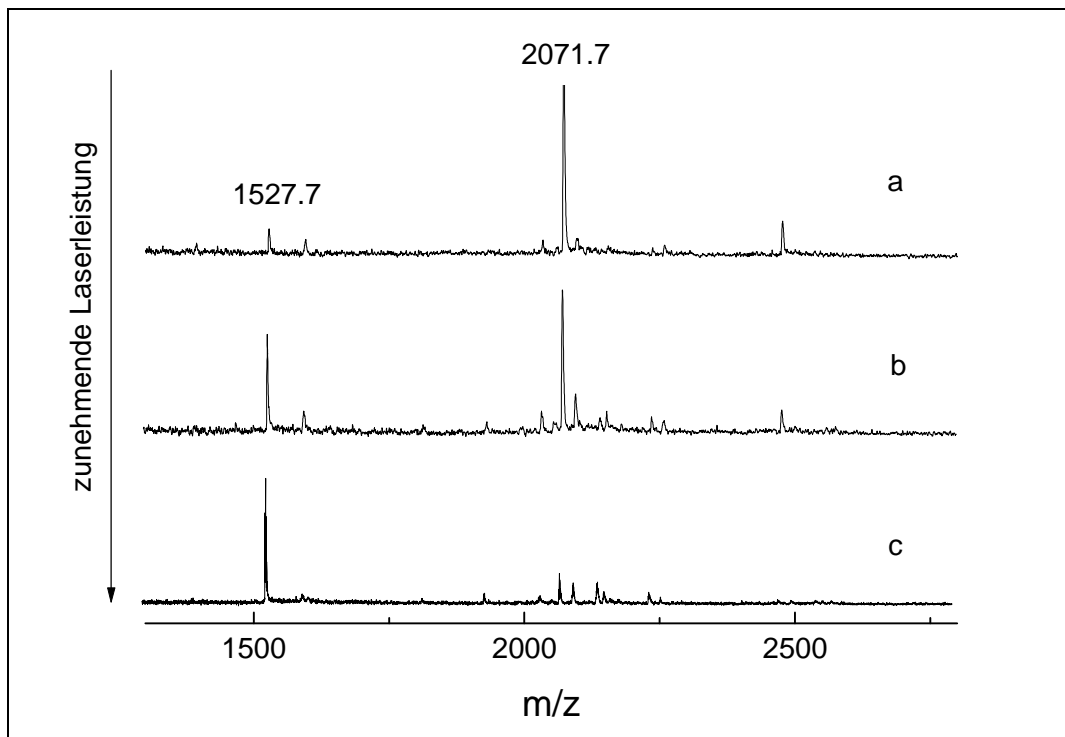


Abbildung 11: MALDI-TOF Massenspektren von Dendrimer **4** mit zunehmender Laserleistung von a nach c.

Die Untersuchungen der Polyphenylendrimere mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie weisen auf kleine Anteile von Nebenprodukten hin, die in den GPC-Elugrammen nicht nachgewiesen werden können. Aber nur das Wissen um Verunreinigungen macht es möglich, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Parameter wie die Reaktionsdauer oder die Reaktionszeit können durch die Untersuchung von Zwischenprodukten optimal eingestellt werden. Daher wird im Folgenden das Fortschreiten der Dendrimerentstehung mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie kontrolliert und mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie verglichen. Dazu wird repräsentativ die Reaktion eines Überschusses von Tetraphenylcyclopentadienon **10** mit dem Dendrimer erster Generation **4** in deuteriertem 1,4-Dichlorbenzol zu dem Dendrimer zweiter Generation **11** gewählt (Abbildung 12).

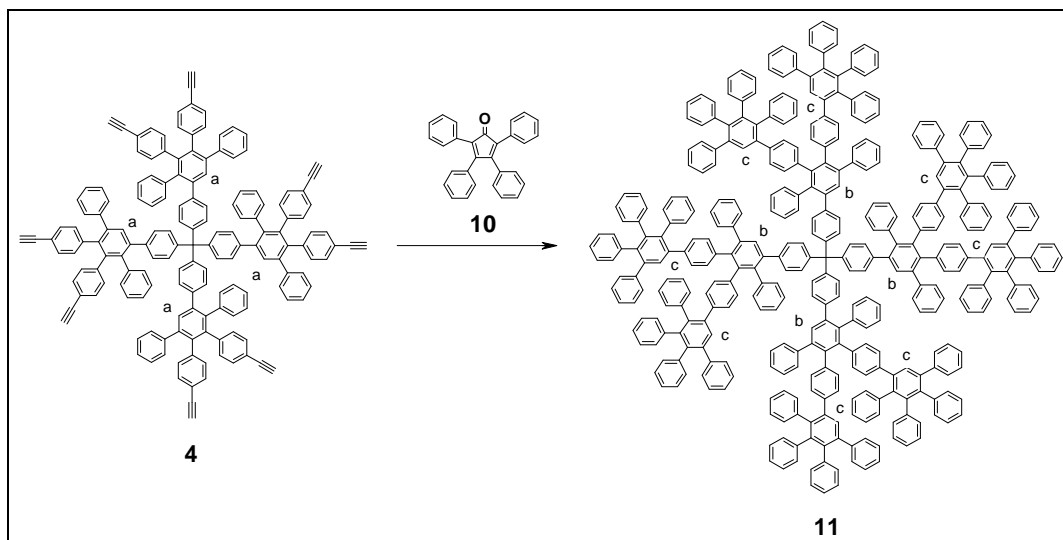


Abbildung 12: Reaktionsschema von Tetraphenylcyclopentadienon **10** mit der ersten Generation des Polyphenylendrimers **4** zur zweiten Generation **11**.

Um die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie und der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu vergleichen, werden Edukt und Proben während der Reaktion nach 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 90 min, 3 h und 24 h mit beiden Methoden untersucht. Die NMR-Spektren sind in Abbildung 13 dargestellt. Für die hier beschriebene Auswertung sind die Singulettssignale der aromatischen Protonen a, b und c, sowie die Singulettssignale bei 2,99 und 3,03 ppm von Bedeutung. Von diesen Signalen erscheint vor Beginn der Reaktion im aromatischen Bereich nur das Singulettssignal des Wasserstoffs a der Pentaphenylgruppe des Dendrimers **4** (Abbildung 12) bei 7,62 ppm. Die anderen Signale sind Multipletts und entstehen durch Überlappung der Protonensignale des ethynyl-substituierten Dendrimers **4**, dem Tetraphenylcyclopentadienon **10** und dem Lösungsmittel. Das Quadruplett im aliphatischen Bereich bei 3,65 ppm muss nach der Trocknung verbliebenem Ethanol zugeordnet werden. Die beiden Singulettssignale bei 3,02 und 2,99 ppm entsprechen den acht ethynylischen Protonen von **4**. Am Ende der Reaktion weist das Spektrum drei neue aromatische Singulettssignale bei 7,42, 7,47 und 7,53 ppm auf. Sie repräsentieren die Protonen b (ein Singulett) und c (zwei Singulettssignale) des zentralen Phenylrings der Pentaphenyleinheiten (Abbildung 12). Die Signale für die ethynylischen Protonen sind verschwunden.

Mit der NMR-Spektroskopie kann also das Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden; Informationen über die Struktur und die Perfektion des Dendrimermoleküls

liefert die Methode wegen der vielen Überlappungssignale im Falle der Polyphenylendendrimere aber nicht.

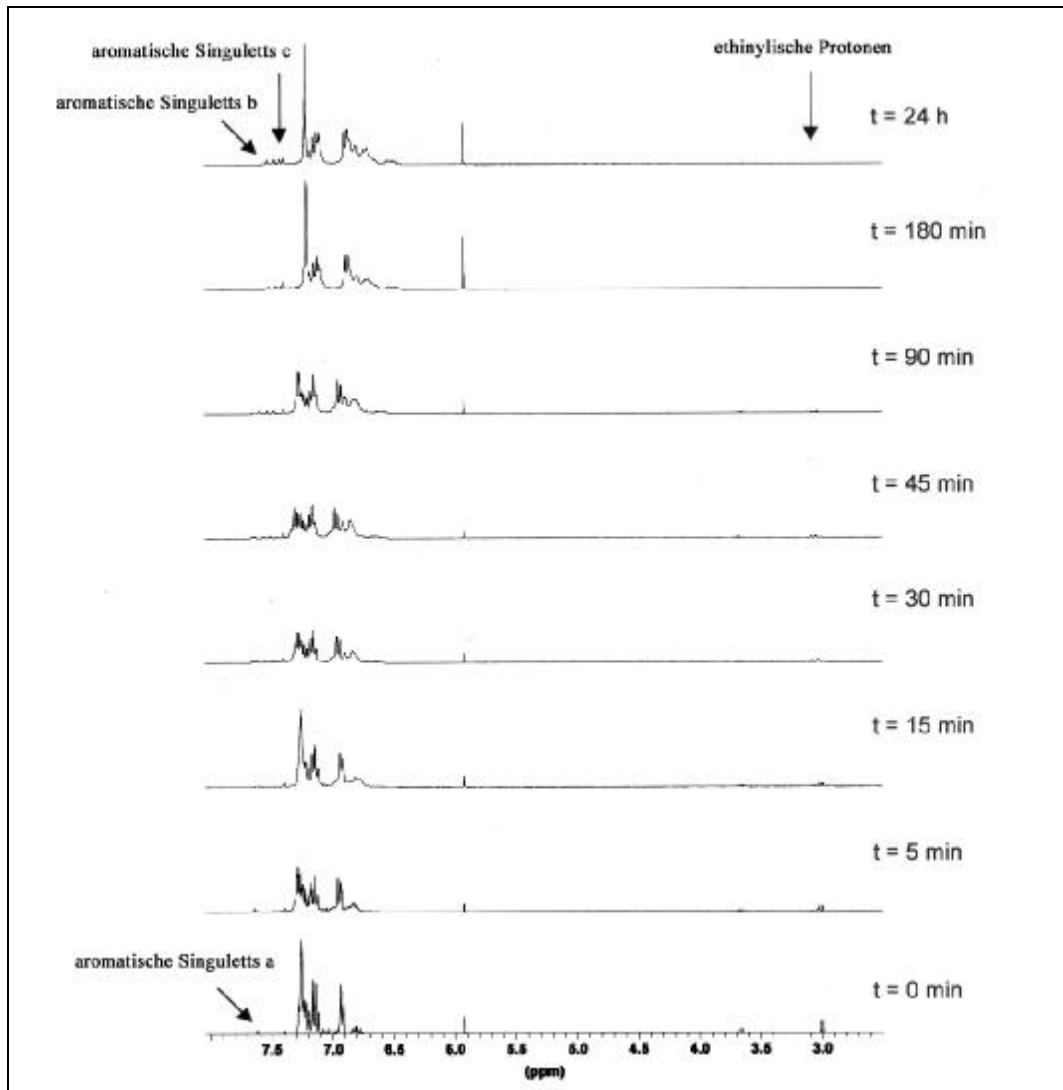


Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_2Cl_4) der Reaktion von der ersten (**4**) zur zweiten Generation (**II**) nach 0 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 90 min, 3 h und 24 h.

Die entsprechenden MALDI-TOF Massenspektren sind in Abbildung 14 dargestellt. Vor den Start der Reaktion (0 min) zeigt das Spektrum das erwartete Hauptsignal bei $2073,7$ Da. Wie in den Massenspektren der Dendrimere **7**, **8** und **9** erscheinen auch hier das Signal des Nebenproduktes des Dendrimers mit zusätzlich addiertem Cyclopentadienon **10** ($2479,9$ Da) und die Signale eines Moleküls ohne Kalium

(2033,8 Da), eines fragmentierten Dendrimers (1527,6 Da), sowie ein Signal 26 Da (gebundenes CO) über dem Hauptsignal (2098,7 Da).

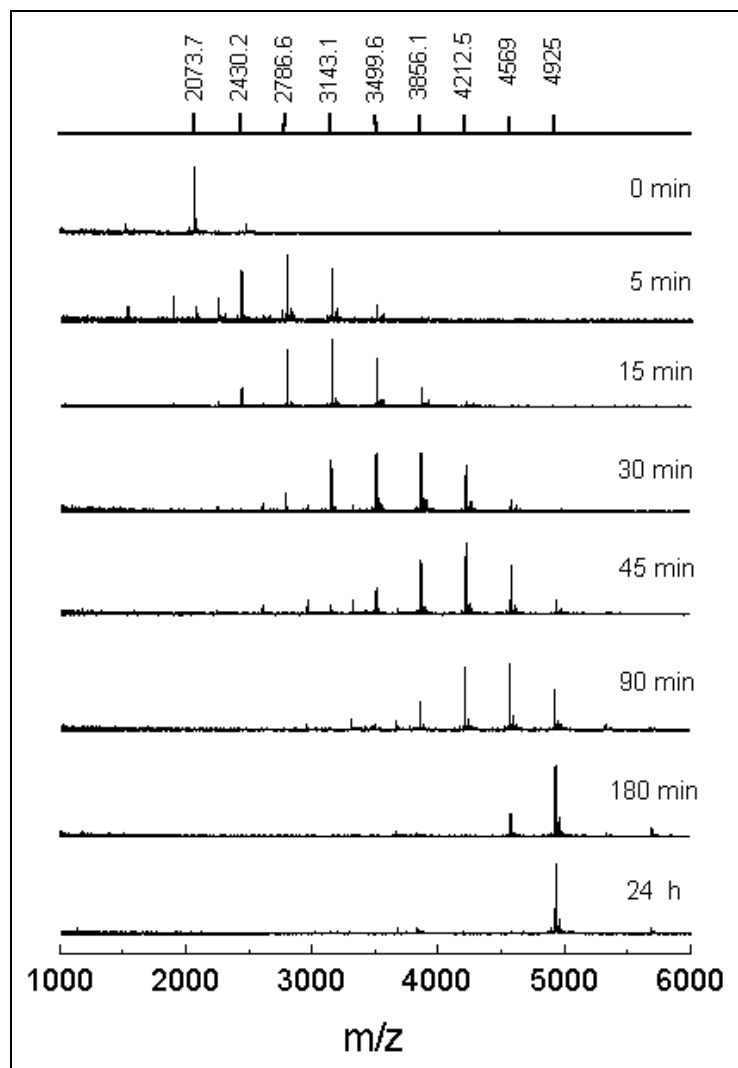


Abbildung 14: MALDI-TOF Spektren der Reaktion von der ersten (**4**) zur zweiten Generation (**11**) nach 0 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 90 min, 3 h, 24 h.

Nach dem Start der Reaktion kann die Umsetzung durch den Anstieg des Molekulargewichtes und die Anzahl der Signale in den MALDI-TOF Spektren verfolgt werden. Während des Wachstumsprozesses von **4** zu **11** werden acht Tetraphenylcyclopentadienon-Einheiten addiert. Die Anlagerung eines Moleküls führt jeweils zu einem Anstieg der molaren Masse um 365,5 Da. Die in Abbildung 14 aufgeführten Molekulargewichte repräsentieren die erwarteten Positionen der Signale

während des Wachstumsprozesses. Die Hauptsignale in den Spektren stehen also für jeweils eine erfolgreiche Diels-Alder Reaktion zwischen **10** und dem wachsenden Dendrimer.

Wie in der Abbildung leicht zu sehen ist, startet die Reaktion unverzüglich: Nach fünf Minuten ist die Intensität des Eduktsignals bei 2073,7 Da deutlich zurückgegangen, während bereits eine Verteilung von Zwischenprodukten mit bis zu vier addierten Cyclopentadienonen **10** sichtbar wird (3499,6 Da). Nach 30 Minuten ist das Eduktsignal komplett verschwunden und das Spektrum zeigt eine Verteilung mit bis zu sieben angelagerten Cyclopentadienon-Einheiten **10**. Obwohl die Reaktion am Anfang sehr schnell zu verlaufen scheint, ist auch nach drei Stunden ein hoher Anteil des unvollständig reagierten Dendrimers zweiter Generation **11** noch deutlich sichtbar. Um ein perfektes Dendrimer zu erhalten, ist es eine Reaktionsdauer von 24 Stunden notwendig.

Die massenspektrometrische Analyse erlaubt die präzise Messung des vollständigen Umsatzes und liefert ein klares Bild über den Reaktionsverlauf und die Nebenprodukte. Die MALDI-TOF Massenspektrometrie ist damit ein unverzichtbares Werkzeug, um die Reaktionsbedingungen für den Erhalt eines hochreinen Produktes zu ermitteln.

2.2 Polybutadien-Sternpolymere

Polymere, bei denen von einem Zentrum drei oder mehr Ketten ausgehen, werden als Sternpolymere bezeichnet. Das Zentrum kann ein einzelnes Atom oder eine Atomgruppe sein. Wie die Dendrimere, gehören auch die Sternpolymere zu den verzweigten Polymeren. Im Gegensatz zu Dendrimeren weisen Sternpolymere aber keine Seitenarme auf, die selbst verzweigen¹⁴³. Verzweigte Polymere zeigen deutlich geringere Lösungs- und Schmelzviskositäten als lineare Polymere gleichen Molekulargewichtes, wodurch Beschichtungen, Extrusion oder andere Bearbeitungsverfahren erleichtert werden¹⁴⁴. Schon die Zugabe einer geringen Menge eines verzweigten Polymers zu dem reinen linearen Polymer kann zu signifikanten Veränderungen der Kristallisation, des Schmelzpunktes, der Glasübergangstemperatur und der intrinsischen Viskosität führen¹⁴⁵.

2.2.1 Synthese und Problemstellung

Um die beschriebenen Eigenschaften zu untersuchen und mit theoretischen Modellen zu vergleichen, werden genau definierte Verbindungen benötigt. Um dies zu erreichen, wird die Kupplungsreaktion eines Polymers mit lebender anionischer Endgruppe mit Chlorsilan-Dendrimerkernen gewählt. Die Synthese des Kerns wird nach einer Vorschrift von Zhou und Roovers vorgenommen (Abbildung 15)¹⁴⁶. Im ersten Schritt wird Tetravinylsilan mit Dichlormethylsilan ($\text{HSiCl}_2(\text{CH}_3)$) hydrosilyliert, um die erste Generation des acht Funktionalitäten aufweisenden Kerns **1G-Cl** zu erhalten. Anschließend werden die Chloratome in der Reaktion mit Vinylmagnesium durch Vinylgruppen ersetzt. Es entsteht **1G-Vi**. Die Wiederholung des Reaktionsschemas führt zu höheren Generationen des Kerns **2G-Cl**, **3G-Cl** und **4G-Cl**, die für die Darstellung der Sternpolymere mit 16, 32 und 64 Armen mit einem Überschuss von lebendem Polybutadien (PBLi) umgesetzt werden. Zum Vergleich wird ein Sternpolymer mit vier Armen durch die Reaktion von SiCl_4 mit PBLi hergestellt. Die Synthesen wurden von Dr. J. Allgaier am Institut für Festkörperforschung im Kernforschungszentrum Jülich durchgeführt¹⁴⁷

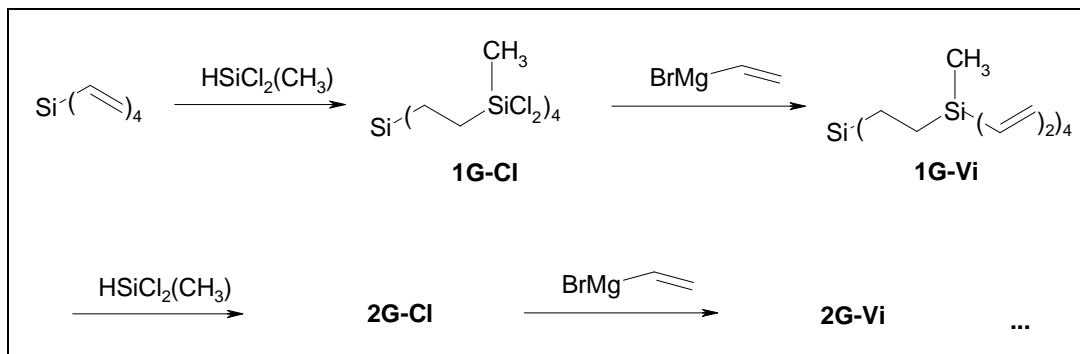


Abbildung 15: Synthese der Chlorsilan-Dendrimerkerne.

Die Vollständigkeit der Reaktionen muss durch eine geeignete Analytik bestätigt werden, denn bei der Synthese des Dendrimerkerns mit bis zu 64 Funktionalitäten kann eine unvollständige Reaktion dazu führen, dass die effektive Funktionalität kleiner als die theoretische ist. Ebenso kann es natürlich zu einer unvollständigen Reaktion der lebenden Ketten mit dem Kern kommen. Die hier häufig eingesetzte GPC-Methode

liefert nur wenig Information über die Polydispersität P_d des Produkts, da sich das hydrodynamische Volumen kaum mit der Anzahl wachsender Arme am Sternpolymer ändert. Die GPC-Kurven von Sternpolymeren mit vielen Armen haben eine perfekte Form und täuschen eine enge Molekulargewichtsverteilung vor, obwohl die Polydispersität in der Realität oftmals hoch ist. Auch die Methoden Lichtstreuung und Osmometrie lassen eine präzise Berechnung der Verteilung wegen des relativen experimentellen Fehlers von 5% nicht zu.

Als viel versprechende Alternative wird daher die MALDI-TOF Massenspektrometrie eingesetzt. Damit die Molekulargewichte für die massenspektrometrischen Untersuchungen nicht zu groß werden, fiel die Wahl auf Polybutadien-Sternpolymere mit theoretischen Funktionalitäten $f_{(\text{theo})}$ von 4, 16, 32 und 64 und Molekulargewichten der Arme von $M_{n(\text{Arm})} = 1.000 \text{ Da}$ ($P_d=1,07$).

2.2.2 Analytik der Sternpolymere

Die Polydispersität der Sternpolymere wird durch drei Faktoren festgelegt: Die Polydispersität des Kupplungsreagenzes bezüglich seiner Funktionalität, die Polydispersität des Polymerarms und die Vollständigkeit der Kupplungsreaktion zwischen dem Kern und dem lebenden Polymer.

2.2.2.1 Chlorsilan-Dendrimere als Kerne von Sternpolymeren

Um die vollständige Hydrosilylierung zu überprüfen, werden die Dendrimerkerne zunächst NMR-spektroskopisch untersucht. Für **1G-Cl** und **2G-Cl** können keine Signale für die Vinylgruppe im Bereich 5,7 bis 6,2 ppm gefunden werden. Für **3G-Cl** und **4G-Cl** zeigen die NMR-Spektren kleine Vinylsignale, die auf einen Anteil unreaktiver Vinylgruppen von 0,1 bis 0,3% hinweisen.

Die NMR-Analyse des Reagenzes $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_3)$ offenbart Verunreinigungen durch HSiCl_3 , $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ von etwa 1%.

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Si-Cl-Gruppen in den Chlorsilandendrimeren, werden statt ihrer die entsprechenden Vinylendrimere **1G-Vi**, **2G-Vi** und **3G-Vi** mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 16a-c). Das Signal bei 535,6 Da in Abbildung 16a entspricht dem lithiumkationisierten Molekülion **1G-Vi** (berechnet: 536,1 Da). Das Hauptsignal bei 1320,6 Da (berechnet: 1321,9 Da; ohne Lithium: 1314,9 Da) im Spektrum von **2G-Vi** (Abbildung 16b) repräsentiert das lithiumkationisierte 16fach funktionalisierte Vinylendramer. Die molare Masse des zweiten Signals (1223,7 Da) kann einer lithiumkationisierten Struktur mit 14 Vinyleinheiten zugeordnet werden (Abbildung 17). Dieses Nebenprodukt wird durch die Kontamination des Vinylbromids mit Ethylbromid verursacht. Schon bei der Synthese von **1G-Vi** entsteht neben dem gewünschten Produkt auch eine Fraktion mit sieben Vinyl- und einer Ethyl-Endgruppe. Diese Defektstruktur ist im MALDI-TOF Massenspektrum allerdings nicht zu sehen, da die Massendifferenz zum Hauptsignal nur zwei Da beträgt und das Auflösungsvermögen des eingesetzten linearen Detektors für diesen Fall nicht ausreicht. Im Spektrum von **2G-Vi** ist das Dendrimer, das aus der Defektstruktur von **1G-Vi** resultiert (ohne Lithium berechnet: 1218,7 Da) wegen der höheren Massendifferenz und des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses sichtbar.

Eine auch zu vermutende unvollständige Hydrosilylierung von **1G-Cl** kann als Grund für die Defektstruktur in **2G-Vi** ausgeschlossen werden, da das NMR-Spektrum von **2G-Cl** keine Spur von verbleibenden Vinylgruppen aufweist.

Die Integration der Signalintensitäten im MALDI-TOF Spektrum von **2G-Vi** ergibt einen Anteil von 91%igen 16fach und 9% 14fach funktionalisiertem Dendrimer. Diese Werte sind in gutem Einklang mit den theoretischen Berechnungen, wenn man von einer 1%igen Verunreinigung des Vinylbromids mit Ethylbromid und einer binomialen Verteilung der Vinyl- und Ethylgruppen in dem Dendrimermolekül ausgeht. In diesem Fall würde **1G-Vi** 92% des Dendrimers mit acht Vinylgruppen und 8% der Struktur mit sieben Vinyl- und einer Ethylgruppe enthalten. Strukturen mit mehr als einer Ethylgruppe kommen in vernachlässigbarer Menge vor.

Mit diesem Wissen kann man davon ausgehen, dass in **2G-Vi** ebenfalls 1% Ethylgruppen vorhanden sind, die wegen der zunehmenden Massendifferenz allerdings erst im Spektrum von **3G-Vi** sichtbar werden (Abbildung 16c). Und tatsächlich: das Hauptsignal bei 2993,9 Da repräsentiert das 32fach funktionalisierte mit Silber kationisierte Dendrimer mit der Summenformel $C_{148}H_{292}Si_{29}$. Abzüglich der molaren Masse für Silber (107,9 Da) ergeben sich 2886,0 Da; die berechnete Masse beträgt

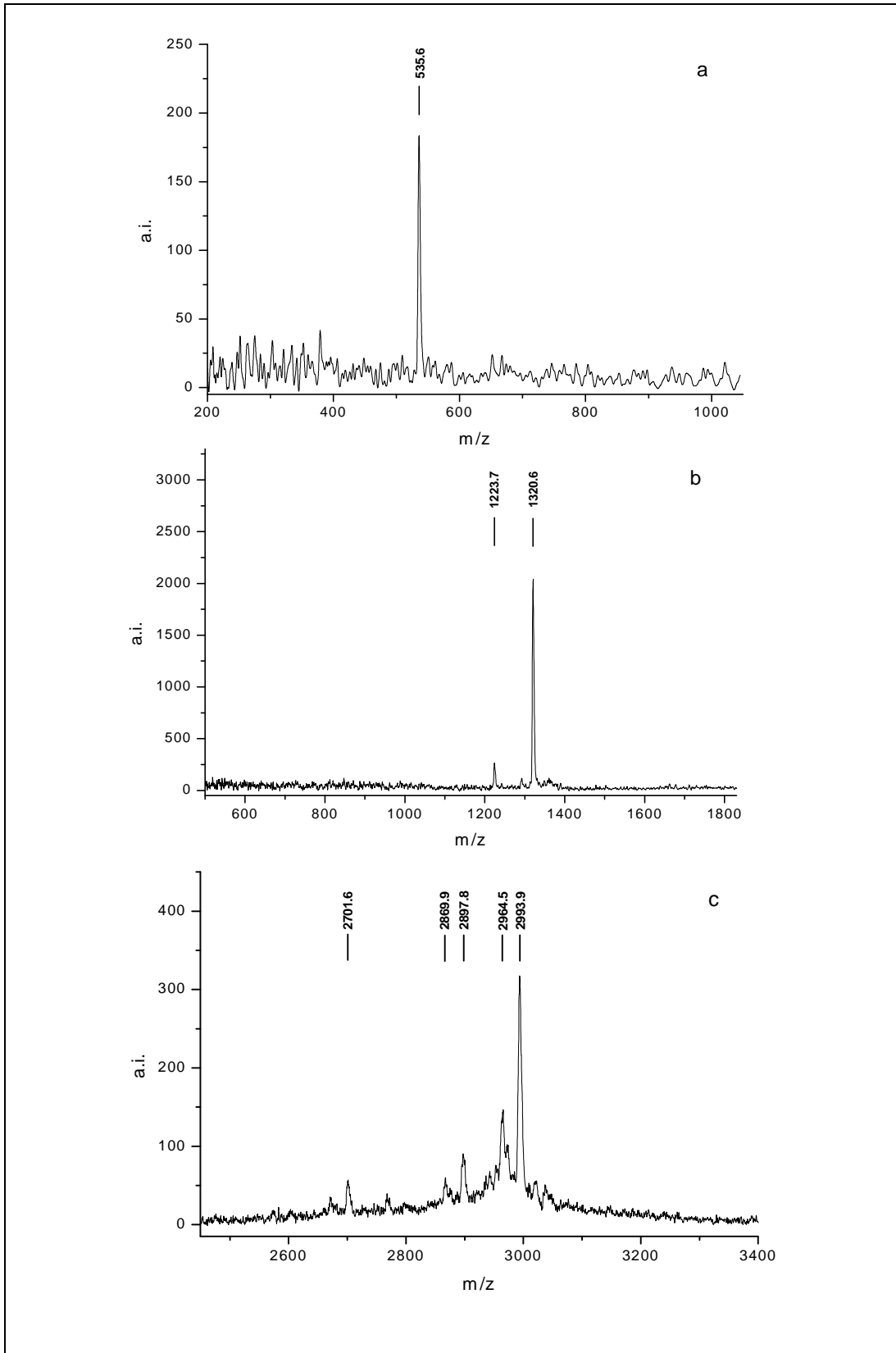


Abbildung 16: MALDI-TOF Massenspektren von 1G-Vi (a), 2G-Vi (b) und 3G-Vi (c).

2886,4 Da. Daneben tauchen in dem Spektrum aber weitere Signale auf, die mit ähnlicher Exaktheit zugeordnet werden können. Das Signal bei 2897,8 Da entspricht dem 30fach funktionalisierten Nebenprodukt $C_{143}H_{284}Si_{28}$ (ebenfalls silberkationisiert). Diese Struktur ergibt sich aus der Anlagerung einer Ethyl- anstelle einer Vinylgruppe in **2G-Vi**. Das Signal bei 2701,6 Da resultiert aus dem 14fach funktionalisierten Nebenprodukt in **2G-Vi** und repräsentiert das silberkationisierte 28fach funktionalisierte Dendrimer ($C_{133}H_{264}Si_{26}$).

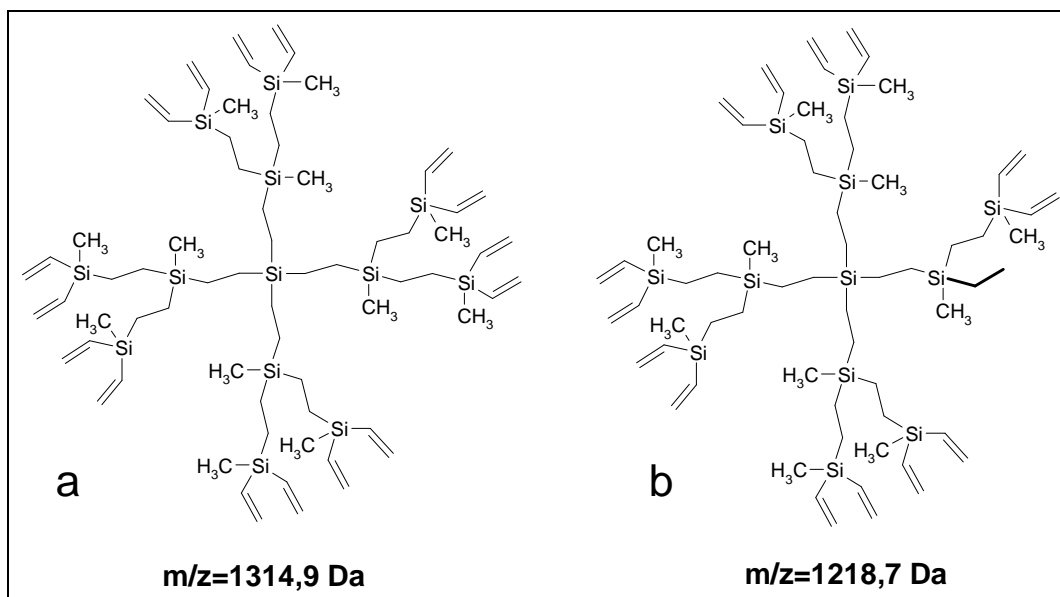


Abbildung 17: Intaktes Vinylendramer **2G-Vi** (a) und Defektstruktur (b).

Die Signalintensitäten sind auch hier in guter Übereinstimmung mit der 1%igen Verunreinigung des Vinylbromids mit Ethylbromid, das der Grund für die Strukturen mit geringeren Funktionalitäten ist. Mit Hilfe der NMR-Analyse der Chlorsilan-Dendrimere kann eine unvollständige Hydrosilylierung als Ursache ausgeschlossen werden.

Bei einer molaren Masse von jeweils etwa 30 Da unterhalb der oben diskutierten drei Signale im Spektrum von **3G-Vi** erscheinen weitere kleine Signale. Diese müssen Molekülen zugeordnet werden, in denen anstelle von ein oder zwei Vinylgruppen in **3G-Vi** Methylgruppen angelagert wurden. Diese stammen von $HSiCl_2(CH_3)_2$ und/oder $HSi(CH_3)_3$, die als Verunreinigungen in $HSiCl_2(CH_3)$ vorkommen. Die Intensitäten der Signale im MALDI-TOF Spektrum lassen auf einen CH_3 -Überschuss von 1% in $HSiCl_2(CH_3)$ schließen. Dass vergleichbare Strukturen für **2G-Vi** nicht gefunden

wurden, ist darauf zurückzuführen, dass hier eine $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_3)$ -Charge höherer Reinheit für die Reaktion verwendet wurde.

Nach der oben beschriebenen Ermittlung des Umsetzungsgrades und der Reinheit der Edukte kann die Anzahl der Funktionalitäten der Vinyl- und der Chlorsilan-Dendrimere berechnet werden ($f_{(\text{Dendrimer})}$). Sie sind zusammen mit den theoretischen Werten ($f_{(\text{theo})}$) in Tabelle 1 aufgeführt. Außerdem wurden aus den MALDI-TOF Spektren die Polydispersitäten (Pd) der Vinyl-Dendrimere ermittelt. Es ist zwar offensichtlich, dass die Reinheit der Dendrimere sich mit steigender Funktionalisierung verschlechtert, aber dennoch ist sogar die Polydispersität von **3G-Vi** immer noch sehr klein, und $f_{(\text{Dendrimer})}$ von **4G-Cl** ist nahe dem theoretischen Wert.

Im folgenden Kapitel wird auf die Analytik der Sternpolymere eingegangen, die durch Umsetzung von PBLi mit den Chlorsilan-Dendrimern **2G-Cl**, **3G-Cl** und **4G-Cl** sowie SiCl_4 hergestellt wurden.

Dendrimer	Summenformel	Mol. Masse (ber.) [Da]	$f_{(\text{theo})}$	$f_{(\text{Dendrimer})}$ MALDI/NMR	Pd
	SiCl_4	169,9	4		
1G-Vi	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Si}_5$	529,1	8	7,92	1,001
2G-Cl	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Cl}_{16}\text{Si}_{13}$	1.449,4	16	15,7	
2G-Vi	$\text{C}_{68}\text{H}_{132}\text{Si}_{13}$	1.314,9	16	15,6	1,002
3G-Cl	$\text{C}_{84}\text{H}_{196}\text{Cl}_{32}\text{Si}_{29}$	3.155,5	32	31	
3G-Vi	$\text{C}_{148}\text{H}_{292}\text{Si}_{29}$	2.886,4	32	31	1,003
4G-Cl	$\text{C}_{180}\text{H}_{420}\text{Cl}_{64}\text{Si}_{61}$	6.567,5	64	60	

Tabelle 1: Charakterisierung der Chlorsilan- und Vinyl-Dendrimere.

2.2.2.2 Untersuchungen der Polybutadien-Sternpolymere

Abbildung 18a zeigt das MALDI-TOF Spektrum des vierarmigen Sternpolymers **PB4**. Die Differenz zwischen den Signalen von jeweils 54,1 Da entspricht der molaren Masse einer Butadien-Einheit. In Tabelle 2 ist der aus dem Spektrum ermittelte Zahlenmittelwert M_n aufgeführt. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Dampfdruckosmose (vapor pressure osmometry VPO) resultierenden Wert.

Außerdem ist der Wert für die Funktionalität des Sterns $f_{(\text{Stem})}$ – berechnet aus dem Zahlenmittel des Sterns $M_{n(\text{Stem})}$ (MALDI) und dem Zahlenmittel des Arms $M_{n(\text{Arm})}$ (NMR) – nahe dem theoretischen Wert. Die aus dem MALDI-TOF Spektrum erhaltene Polydispersität des Sterns stimmt mit der aus der Polydispersität des Arms und $f_{(\text{theo})}$ berechneten Polydispersität überein. Diese Resultate zusammen mit der symmetrischen Form des MALDI-TOF Spektrums zeigen, dass ein reines vierarmiges Sternpolymer hergestellt wurde.

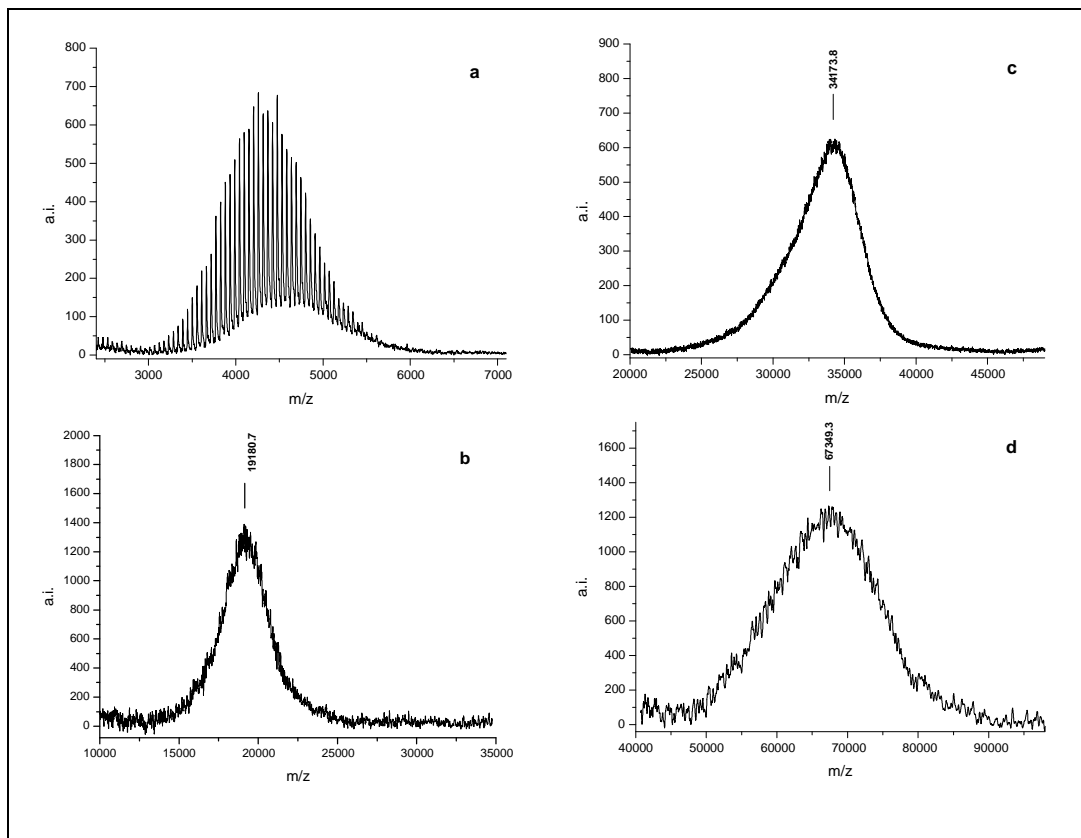


Abbildung 18: MALDI-TOF Massenspektren von **PB4** (a), **PB16** (b), **PB32** (c) und **PB64** (d).

Das MALDI-TOF Massenspektrum des 16armigen Sternpolymers **PB16** zeigt ebenfalls die symmetrische Form eines engverteilten Produkts (Abbildung 18b). Die in Tabelle 2 aufgeführte Polymercharakterisierung untersteicht dieses Ergebnis. Die Werte für M_n und P_d sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Resultaten. Der ideale Wert für $f_{(\text{Stem})}$ bekräftigt die vollständige Umsetzung der Si-Cl-Gruppen des Dendrimers.

Betrachtet man allerdings das Spektrum für das 32armige Sternpolymer in Abbildung 18c, fällt sofort die asymmetrische Form der Kurve auf. Das flache Auslaufen auf der niedermolekularen Seite macht einen deutlichen Anteil von Defektstrukturen in der Probe offensichtlich, obwohl die Polydispersität immer noch klein ist. Da die Funktionalität $f_{(\text{Dendrimer})}$ von **3G-Cl** sehr gut ist, muss von einer unvollständigen Kupplungsreaktion ausgegangen werden. So liefert die Berechnung der Funktionalität des Sterns $f_{(\text{Stem})}$ auch nur einen Wert von 29,3, obwohl die des Dendrimers $f_{(\text{Dendrimer})}$ bei 31 lag.

Sternpolymer	$M_{n(\text{Stem})}$ ^a MALDI	$M_{n(\text{Stem})}$ ^a MO ^b	$Pd_{(\text{Stem})}$ MALDI	$Pd_{(\text{Stem})}$ berechnet ^c	$M_{n(\text{Arm})}$ ^a NMR	$M_{(\text{Kern})}$ ^{a,d} berechnet	$f_{(\text{Stem})}$ ^e MALDI/NMR
PB4	4.350	4.680 ^f	1,02	1,02	1.060	28	4,08
PB16	19.100	20.700	1,01	<1,01	1.140	879	16,00
PB32	33.100	34.600	1,01	<1,01	1.060	2.014	29,30
PB64	66.300	68.600	1,02	<1,01	1.140	4.285	54,40

^a in [Da]. ^b Membranosmometrie. ^c Basierend auf $Pd_{(\text{Arm})}$, $f_{(\text{Stem})}$ und $f_w/f_{n(\text{Dendrimer})}$. ^d $M_{(\text{Kern})} = M_{(\text{Dendrimer})} - nM_{(\text{Cl})}$ ($n = 4, 16, 32, 64$). ^e $f_{(\text{Stem})} = (M_{n(\text{Stem})}(\text{MALDI}) - M_{(\text{Kern})})/M_{n(\text{Arm})}(\text{NMR})$. ^f VPO

Tabelle 2: Charakterisierung der Sternpolymere.

Die Auswertung des MALDI-TOF Massenspektrums des 64armigen Sternpolymers PB64 (Abbildung 18d) liefert zwar eine immer noch enge Polydispersität von 1,02, aber dennoch weist die Breite des Signals (ca. 30.000 Da) eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Nebenprodukten auf. Das flache Auslaufen der Kurve zu höheren Massen zeigt, dass die Probe auch Anteile höherer Funktionalitäten enthalten muss. Diese können auf die Kupplung von zwei Chlorsilan-Dendrimern über eine Si-O-Si-Brücke – ausgelöst durch Wasserspuren – zurückgeführt werden. Für das 16- und das 32-armige Sternpolymer konnten allerdings keine Verunreinigungen bei höheren Molekulargewichten detektiert werden. Darüber hinaus war die Konzentration der Si-Cl-Gruppen in allen Synthesen zu den Sternpolymeren ähnlich, so dass man auch von einem konstanten Verhältnis von Si-Cl-Gruppen zu Wasser ausgehen kann. Da sich aber die Anzahl der Si-Cl-Gruppen mit jeder Dendrimergeneration verdoppelt, verdoppelt sich auch jeweils das Verhältnis des Wassers pro Chlorsilan-Dendrimermolekülen, so dass der Anteil höher funktionalisierter Moleküle offensichtlich erst in PB64 hoch genug ist, um massenspektrometrisch detektiert zu werden. Die Theorie, dass die Dendrimere bei der MALDI-TOF Analyse

Matrixmoleküle einlagern, und so höhermolekulare Anteile in der Probe vortäuschen, kann weitestgehend ausgeschlossen werden, denn auch das GPC-Eluogramm von **PB64** weist in Gegensatz zu denen aller anderen Sternpolymere eine – wenn auch schwache – Signalintensität im Bereich höherer Molekulargewichte auf.

Des Weiteren zeigt die Molekulargewichtscharakterisierung (Tabelle 2) eine deutlich geringere Funktionalität des Sterns $f_{(\text{Stem})}$ (54,4) als das entsprechende Chlorsilan-Dendrimer $f_{(\text{Dendrimer})}$ (60). Eine Gegenüberstellung der aus dem Spektrum ermittelten mit der berechneten Polydispersität, sowie den Polydispersitäten von **PB16** und **PB32** untersteicht die vergleichsweise mangelnde Reinheit des perfekten Sternpolymers **PB64**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt – innerhalb des experimentellen Fehlers – zu identischen Spektren.

Bleibt die Frage, ob die Ergebnisse der untersuchten kurzarmigen Modell-Sternpolymere übertragbar sind auf Sterne mit längeren Armen (z.B. mit doppelter oder dreifacher Länge). Es scheint zunächst einmal logisch, dass die Effektivität der Kupplung mit zunehmendem Molekulargewicht der Arme abnimmt. Folgt man aber dem Modell von Daoud und Cotton, besteht das Dichteprofil von vielarmigen Sternpolymeren aus drei Regionen: einer inneren schmelzeähnlichen ausgedehnten Kernregion, einer Zwischenregion ähnlich einer konzentrierten Lösung und einer äußeren halblöslichen Region¹⁴⁸. Für die Kupplungsreaktion der lebenden Kette ist die wesentliche Barriere der kleine innere Bereich, und der ist unabhängig von der Armlänge. Die maximale Umsetzung sollte also nicht von dem Molekulargewicht der Arme abhängen, sofern die Reaktionszeit nur lang genug ist. Von unserem Kooperationspartner J. Allgaier et al. im Kernforschungszentrum Jülich durchgeführte detaillierte Untersuchungen an einem 18armigen Polyisopren-Sternpolymer mit $M_{n(\text{Arm})} = 7 \times 10^3$ und $2,5 \times 10^4$ Da und einem 64armigen Sternpolymer mit $M_{n(\text{Arm})} = 1 \times 10^4$ Da mit der Membranosmometrie und der Laserlicht-Kleinwinkelsteuung stützen dieses Modell und bestätigen die Ergebnisse der kurzarmigen Sterne. Für den 18armigen Stern wurde eine vollständige Umsetzung ermittelt, und die gemessenen Funktionalitäten des 64armigen Sterns $f_{(\text{Stem})}$ war etwa 55¹⁴⁷. Offensichtlich lassen sich also die Ergebnisse der in diesem Kapitel untersuchten Modellverbindungen auf größere Polymere übertragen.

2.3 Poly(*N*-Propionylethylenimin) (PPEI)

Die Modifikation von festen Substraten durch Pfropfung mit linearen Polymerketten ist wegen der einzigartigen Eigenschaften der resultierenden bürstenartigen Anordnung der Polymere¹⁴⁹ und ihrer potenziellen Anwendung in der Halbleiterindustrie, der Sensorenentwicklung und der Adhäsionskontrolle ein fesselndes Forschungsgebiet. Wegen ihrer „Biokompatibilität“^{150,151,152} und ihrer amorphen Natur^{153,154} sind Bürstensysteme aus hydrophilen Poly(2-Ethyl-2-oxazolin)-Derivaten von besonderem Interesse. Ähnlich wie bei Polyethylenoxid werden Oberflächenmodifikationen mit homopolymerem oder amphiphilem Poly(2-Ethyl-2-oxazolin) Lipopolymer-Bürsten entwickelt, um funktionalisierte Oberflächen für medizinische und biologische Anwendungen herzustellen^{150,151,153,155}. Durch ringöffnende Polymerisation von Poly(2-Ethyl-2-oxazolin) entstehen Poly(*N*-Propionylethylenimine) (PPEI).

In diesem Kapitel wird die massenspektrometrische Untersuchung der Si-funktionalisierten PPEI-Lipopolymere, wie sie in Abbildung 19 schematisch dargestellt sind, beschrieben.

2.3.1 Synthese und Problemstellung

Es wurden sechs PPEIs **17** hergestellt, die sich in der Kettenlänge (gesteuert über die Menge an zugegebenem Initiator) und ihren Endgruppen unterscheiden (vergleiche Abbildung 20):

CH₃-PPEI₁₀-OH **17a**

CH₃-PPEI₁₀-Si **17b**

C₁₆-PPEI₁₀-Si **17c**

C₁₆-PPEI₂₀-Si **17d**

2C₁₈-PPEI₁₀-Si **17e**

2C₁₈-PPEI₂₀-Si **17f**

Für die Startreaktion wurden Methyl-*p*-toluolsulfonat **12a** (für **17a,b**), *n*-Hexadecyltrifluormethansulfonat **12b** (für **17c,d**) bzw. 1,2-O-Dioctadecyl-*sn*-glycero-3-

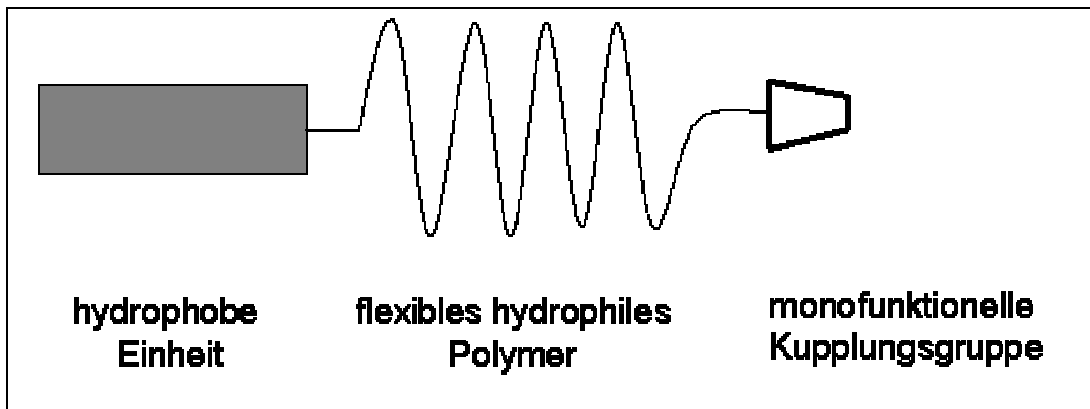


Abbildung 19: Schema eines funktionalisierten Lipopolymers zur Oberflächenmodifikation.

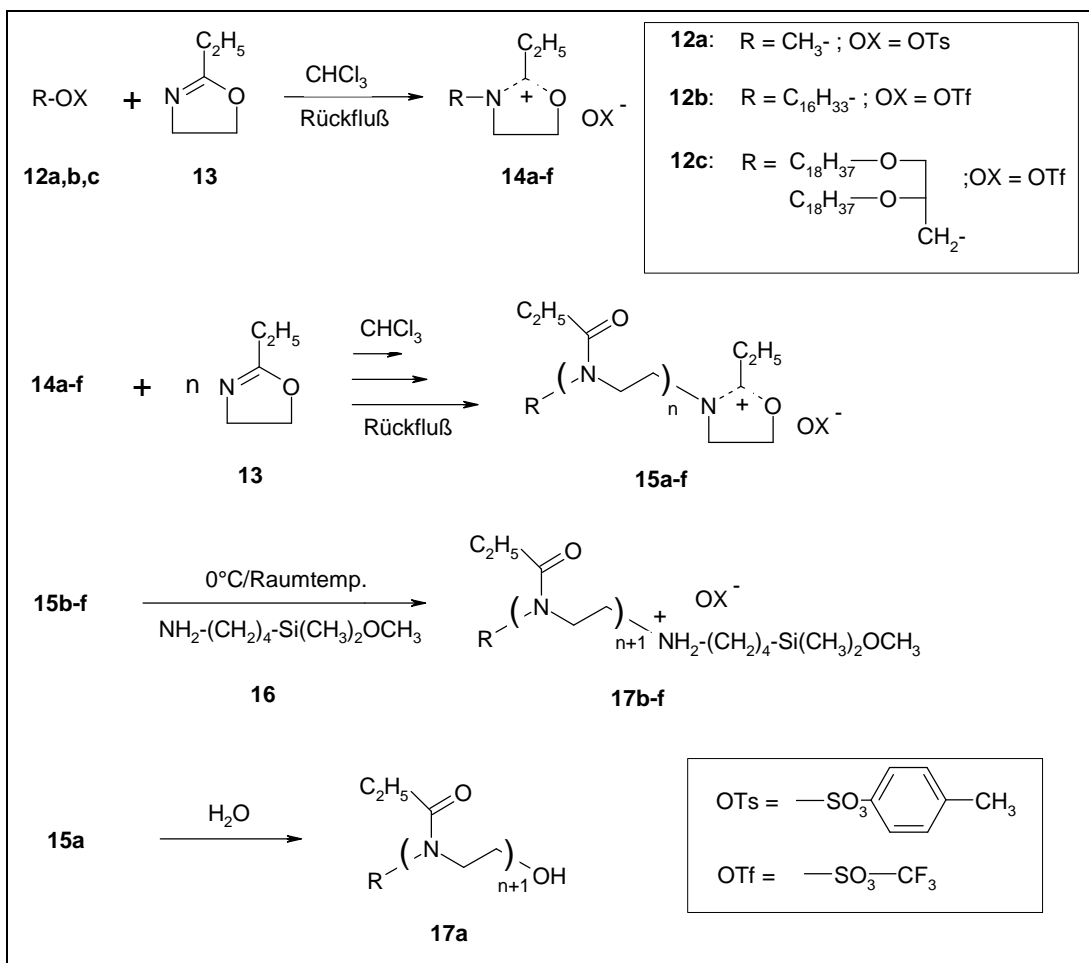


Abbildung 20: Reaktionsschema zur Darstellung der PPEIs 17 mit unterschiedlichen Endgruppen.

trifluormethansulfonat **12c** (für **17e,f**) als Initiator eingesetzt. Dieser wird zusammen mit 2-Ethyl-2-oxazolin **13** in der Polymerisationsreaktion unter Rückfluß gekocht. Zum Abbruch der Reaktion und zur Funktionalisierung des Polymers wurde 4-Aminobutyldimethylmethoxysilan **16** zugegeben (für **17b – f**; im Falle von **17a** wurde die Reaktion mit Wasser abgebrochen). Die Synthesen wurden von Dr. Rainer Jordan an der Universität Mainz durchgeführt^{156,157}.

In einem weiteren Schritt – der hier nicht näher beschrieben werden soll – werden die fertigen PPEIs auf entsprechende Oberflächen gebracht. Man spricht von der so genannten „grafting-onto“-Methode. Eine andere Möglichkeit, bürstenartige Systeme herzustellen ist die „grafting-from“-Methode. Bei dieser Technik findet das Wachstum der Polymerketten von der Oberfläche aus statt. Das macht es allerdings schwierig zuverlässige Aussagen über den Zusammenhang zwischen den charakteristischen Daten des Polymers der resultierenden Struktur (Zusammensetzung, Polymerisationsgrad, Polydispersität) und dem physikalischen Verhalten der „Polymerbürste“ zu machen. Die Zugänglichkeit der Polymere für die Analytik, war der wesentliche Aspekt, hier die „grafting-onto“-Methode anzuwenden¹⁵⁶.

Neben der Ermittlung der polymercharakteristischen Daten der PPEIs wird im folgenden Kapitel vor allem die massenspektrometrische Endgruppenanalytik im Mittelpunkt stehen.

2.3.2 Charakterisierung und Endgruppenanalytik der PPEIs

Nachdem erste – hier nicht näher beschriebene – Ergebnisse aus der Analytik mit der FTIR, NMR und GPC auf eine erfolgreiche Polymerisation und Funktionalisierung hinwiesen¹⁵⁶, werden die PPEIs mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht. Die Spektren sind zusammen mit detaillierten Ausschnitten in Abbildung 21 zu sehen.

In jedem Spektrum zeigt sich eine dominante Hauptpopulation (α). Der Abstand zwischen den Signalen liegt im Bereich von 99,15 und 99,38 Da, was mit der erwarteten molaren Masse der Monomereinheit (99,13 Da) gut übereinstimmt. Dies bestätigt, dass alle PPEIs aus einer homologen Serie funktionalisierter Polymere bestehen. Auf Basis der NMR- und FTIR-Resultate kann man davon ausgehen, dass alle Produkte die

gewünschten Endgruppen tragen, was durch eine detaillierte Analyse der Massenspektren überprüft werden kann.

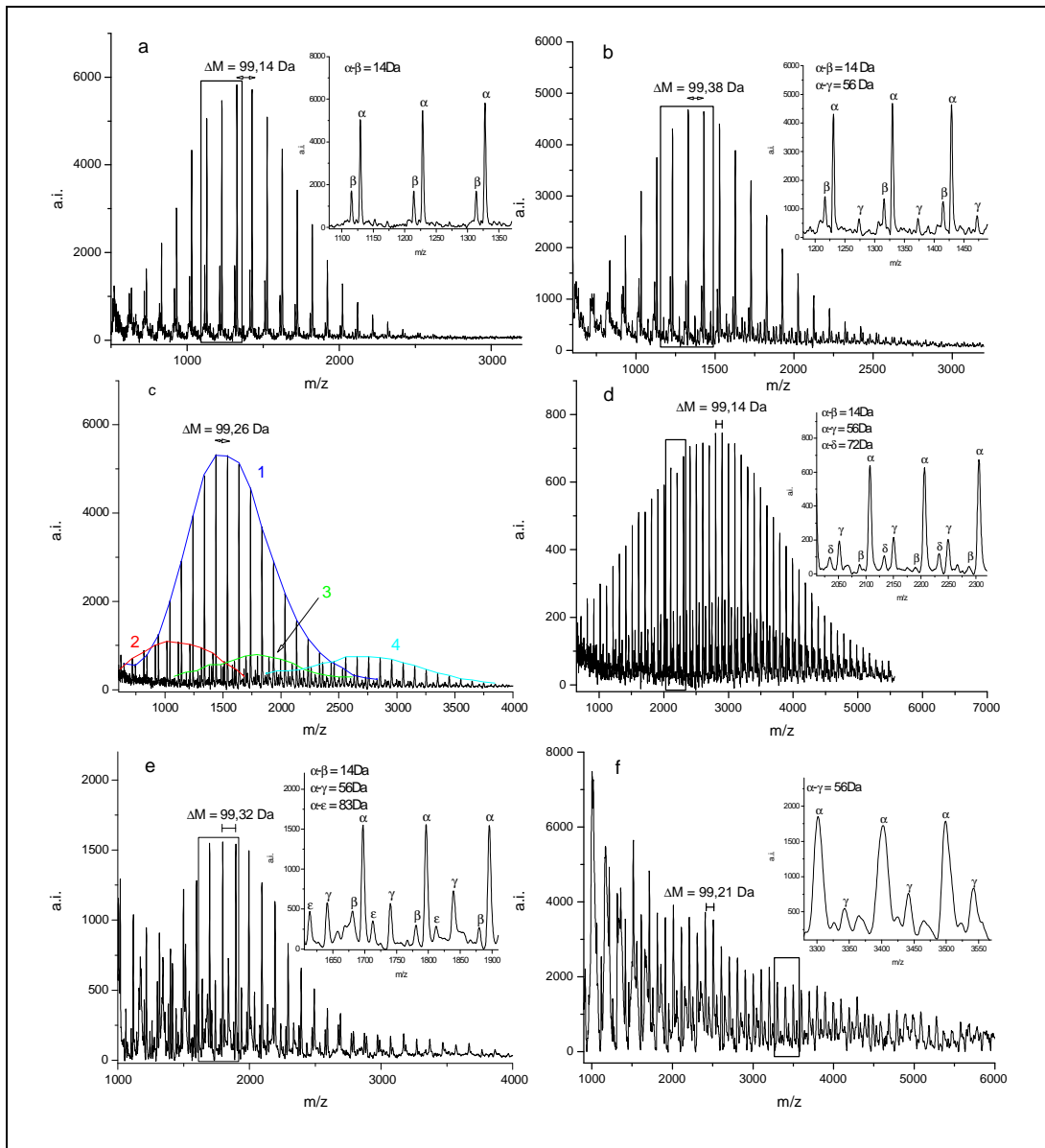


Abbildung 21: MALDI-TOF Massenspektren der bifunktionellen PPEIs: (a) $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-OH}$, (b) $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$, (c) $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$, (d) $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$, (e) $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$, (f) $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$.

Die Masse jeder detektierten Spezies setzt sich aus der Anzahl der Monomereinheiten und ihrer Restmasse RM (Masse der Endgruppen und der angelagerten Kationen) zusammen. Dies ermöglicht die Zuordnung jedes Signals zu seiner korrespondierenden

Spezies mit dem Polymerisationsgrad n und der terminalen Funktionalität der Masse RM . In Abbildung 24 ist die Bestimmung der Restmasse RM (y-Achsenabschnitt) durch lineare Regression für die Hauptpopulation zu sehen.

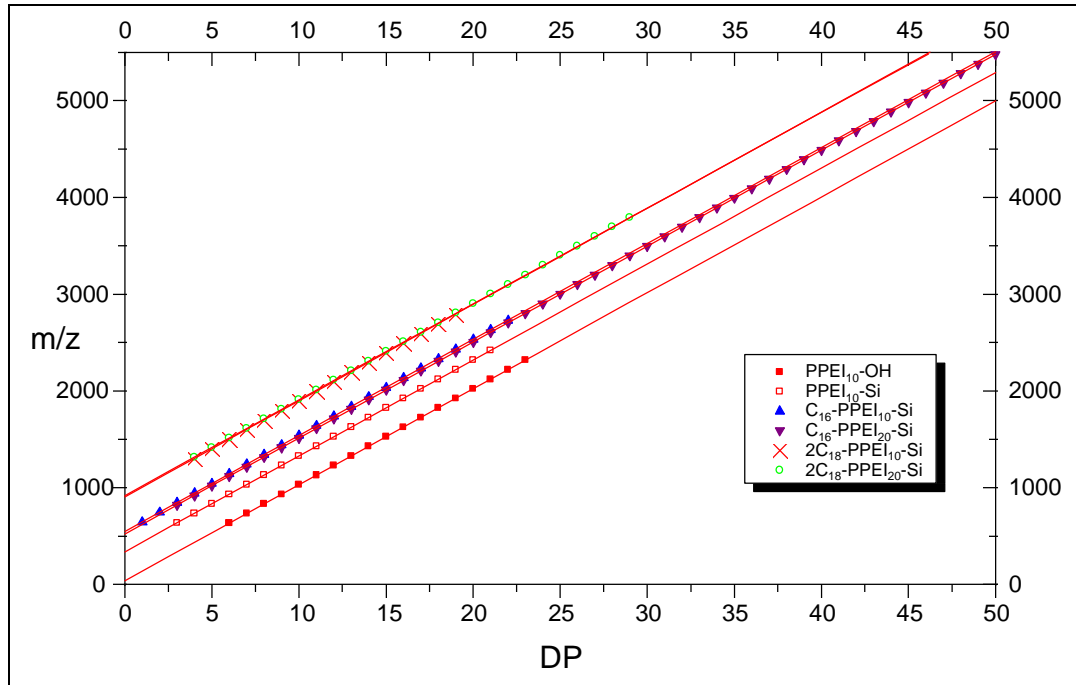


Abbildung 22: Ermittlung der Restmasse RM durch lineare Regression nach: $y = \Delta M_{theor} \cdot n + RM_{theor}$; $DP = \text{Polymerisationsgrad}$.

Tabelle 3 zeigt zum Vergleich die theoretische und die experimentelle Masse der Monomereinheit ΔM_{theor} und ΔM_{exp} , die experimentell bestimmte Restmasse RM_{exp} , den Polymerisationsgrad beim größten Signal DP_{MALDI} und die zugehörige molare Masse M_{exp} .

Die aus der linearen Regression ermittelte Restmasse von $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-OH}$ **17a** beträgt 38,81 Da. Sie setzt sich zusammen aus der CH_3 -Endgruppe (aus der Initiierung), der OH-Gruppe (Abbruchsreaktion mit Wasser) und dem zur Kationisierung zugesetzten Lithium. Die summierte theoretische molare Masse dieser drei Anteile beträgt 39,24 Da, und ist damit dem experimentell ermittelten Wert sehr nah.

Die Restmasse RM_{exp} von $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17b** ist deutlich größer. Sie setzt sich aus der CH_3 -Gruppe an der einen Seite der Kette und der durch die Terminierungsreaktion eingeführte Si-Gruppe zusammen (massenspektrometrisch kann **17b** allerdings nur mit einer Silanolgruppe anstelle der erwarteten Methoxysilangruppe gefunden werden).

Obwohl auf diese Weise ein geladenes Molekül vorliegt, kann es so nicht detektiert werden, denn auch das Gegenion – die Tosylat-Gruppe – verbleibt bei dem massenspektrometrischen Experiment am Molekül (vergleiche Abbildung 20). Das so neutralisierte Molekül muss mit Lithium kationisiert werden, um es im Massenspektrometer zu detektieren. Die Restmasse setzt sich damit in diesem Fall aus vier Komponenten zusammen, die theoretisch eine Masse von 340,46 Da ergeben.

Probe	$\Delta M_{\text{theor}}^a$ [Da]	ΔM_{exp}^b [Da]	RM_{exp}^c [Da]	DP_{MALDI}^d	M_{exp}^e [Da]
CH ₃ -PPEI ₁₀ -OH 17a	99,13	99,15	38,81	13	1327,65
CH ₃ -PPEI ₁₀ -Si 17b	99,13	99,38	336,43	11	1427,59
C ₁₆ -PPEI ₁₀ -Si 17c	99,13	99,26	546,42	10	1538,91
C ₁₆ -PPEI ₂₀ -Si 17d	99,13	99,14	521,03	21	2603,34
2C ₁₈ -PPEI ₁₀ -Si 17e	99,13	99,33	902,56	10	1895,95
2C ₁₈ -PPEI ₂₀ -Si 17f	99,13	99,21	920,09	19	2806,97

^atheoretisch berechnete Masse der Monomereinheit; ^baus der Steigung ermittelte Masse der Monomereinheit; ^caus dem Achsenabschnitt ermittelte Restmasse; ^dPolymerisationsgrad am maximalen Signal; ^edazugehörige Masse

Tabelle 3: *Daten zur Endgruppenanalytik von PPEI-Polymeren.*

Die Signale im Spektrum von C₁₆-PPEI₁₀-Si **17c** können Spezies zugeordnet werden, die neben der C₁₆-, der Si- und der Triflat-Gruppe zwei Lithiumionen tragen. Dazu muss entweder das N-Atom der Si-Gruppe durch Abspaltung eines Protons neutralisiert worden sein, um anschließend mit Lithium kationisiert zu werden, oder das Lithium wurde während des MALDI-Prozesses spontan gegen das Proton ausgetauscht. Das zweite Lithiumion gleicht die Ladung der Triflat-Gruppe aus, um insgesamt ein einfach geladenes Molekül zu erzeugen (RM_{theor} : 549,12 Da).

Die Restmasse der Hauptserie im Spektrum von C₁₆-PPEI₂₀-Si **17d** (RM_{theor} : 521,48 Da) kann analog der von CH₃-PPEI₁₀-Si **17b** zugeordnet werden. Die Zuordnung von C₁₆-PPEI₁₀-Si **17c** lässt sich direkt auf diejenige von 2C₁₈-PPEI₁₀-Si **17e** (RM_{theor} : 903,38 Da) übertragen. Bei dem Versuch, die gleiche Zusammensetzung der Restmasse auch auf 2C₁₈-PPEI₂₀-Si **17d** (RM_{theor} : 918,15 Da) zu übertragen, entsteht eine Differenz von etwa 16 Da. Es wird daher davon ausgegangen, dass hier nicht zwei Lithiumionen, sondern ein Lithium- und ein Natriumion angelagert werden. Zwar wurde kein Natrium

aktiv zugesetzt, aber sowohl Probenträger und Ionenquelle, als auch die Probe können mit Natrium verunreinigt sein. Wenn die untersuchten Moleküle besonders leicht Natrium anlagern, reichen schon kleinste Verunreinigungen aus, um stabile Produkte zu bilden, die dann als bevorzugte Spezies detektiert werden. Die Ursache für diese favorisierte Anlagerung ist allerdings weitestgehend ungeklärt.

Wie man gesehen hat, ist die Zuordnung der massenspektrometrischen Signale oft nicht einfach. Auch wenn es sich wie in diesem Fall immer um ein und dieselbe Substanzklasse handelt, erfolgt die Desorption/Ionisation dennoch auf unterschiedlichen Wegen. Zusammenfassend können die Signale der PPEI-Hauptserien aber mit hinreichender Genauigkeit zugeordnet werden:

- a) **17a** $[\text{CH}_3\text{-(M)}_n\text{-OH}]\text{Li}^+$
- b) **17b** $[\text{CH}_3\text{-(M)}_n\text{-NH}_2^+\text{-(CH}_2)_4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OH / OTs}^-]\text{Li}^+$
- c) **17c** $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(M)}_n\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OCH}_3\text{ / OTf}^- \text{Li}^+]\text{Li}^+$
- d) **17d** $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(M)}_n\text{-NH}_2^+\text{-(CH}_2)_4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OH / OTf}^-]\text{Li}^+$
- e) **17e** $[\text{C}_{39}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{-(M)}_n\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OCH}_3\text{ / OTf}^- \text{Li}^+]\text{Li}^+$
- f) **17f** $[\text{C}_{39}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{-(M)}_n\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OCH}_3\text{ / OTf}^- \text{Li}^+]\text{Na}^+$

Neben der Hauptpopulation α erscheinen in den Massenspektren in Abbildung 21 Nebenpopulationen. Aus den Intensitätsverhältnissen berechnet sich für alle Spektren deren Anteil zu etwa 3-5% an der Gesamtprobe. Die Signale der β -Population in den Spektren (a)-(e) liegen 14 Da unter der α -Population. Im Falle von $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-OH}$ **17a** könnte diese Differenz durch eine Verunreinigung der Startersubstanz $\text{CH}_3\text{-OTs}$ mit H-OTs ausgelöst werden (vergleiche Abbildung 20), so dass eine andere Kopfgruppe am PPEI vorliegt (H-PPEI- statt $\text{CH}_3\text{-PPEI-}$). Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch, dass die β -Population in allen Spektren auftritt, also auch bei Polymeren, die mit langkettigen Alkylen anstelle der CH_3 -Gruppe funktionalisiert sind, Populationen mit entsprechender Massendifferenz aber nicht gefunden werden können (Ausnahme: $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17c** (21c), s.u.). Es wird daher davon ausgegangen, dass die β -Population durch Abspaltung der CH_3 -Gruppe während der MALDI-TOF Messung produziert wird. In den anderen Spektren kann die β -Population entweder durch eine Verunreinigung des Terminierungsreagenzes **16** ($\text{-HSi(CH}_3\text{)-}$ statt $\text{-Si(CH}_3)_2\text{-}$), eine Hydrolyse der Methoxysilan-Endgruppe zu einer Silanol-Funktion, oder durch die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe während der Messung erklärt werden.

Die γ -Population mit einer Masse von 56 Da unter der α -Population erscheint in den Spektren von $\text{CH}_3\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17b** (21b), $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$ **17d** (21d), $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17e** (21e) und $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$ **17f** (21f). Der Intensitätsverlauf folgt in etwa der Hauptpopulation, das Intensitätsverhältnis zu den α -Signalen ist jedoch von Probe zu Probe unterschiedlich. Versuche die Signale der γ -Population zuzuordnen schlugen fehl. Sie korrespondieren auch nicht zu Spezies, die durch Nebenreaktionen in der Synthese (z. B. durch nukleophilen Angriff in der 2-Position) entstehen könnten. Gleiches gilt für die δ -Population im Spektrum von $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$ **17d** (21d).

Die ε -Population in dem Spektrum von $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17e** (21e) liegt 83 Da unter bzw. 16 Da über der α -Population. Es liegt nahe, sie durch eine partielle Kationisierung mit Natrium anstelle von Lithium zu erklären, denn im Spektrum von $2\text{C}_{18}\text{-PPEI}_{20}\text{-Si}$ **17f** (21f) wird die Natriumkationisierung – wie oben besprochen – sogar zur Hauptpopulation.

Das Spektrum von $\text{C}_{16}\text{-PPEI}_{10}\text{-Si}$ **17c** (21c) zeigt als einziges eine deutliche multimodale Verteilung. Die rechnerische Analyse ergab eine Polymorphie des Produktes. Die Population 1 entspricht dem erwarteten Produkt mit einer Alkylkette und einer Kopplungsgruppe an der Polymerkette. Bei Population 2 fehlt die Alkylkette und ist durch ein Proton ersetzt. Bei Population 3 sind zwei Polymerketten mit dieser Kopfgruppe und einer Alkylkette an einer Silankopplungsgruppe gebunden, und bei den Spezies der Population 4 tragen beide Polymere die terminale Alkylkette. Allen vier Verteilungen können die jeweiligen Unterpopulationen β , γ und ε zugeordnet werden.

Es bleibt festzuhalten, dass trotz der beschriebenen Nebenpopulationen 95% des isolierten Produktes die erwarteten Funktionalisierungen aufweisen.

Abschließend sollen nun die Verteilungen der PPEIs und ihre charakteristischen Daten betrachtet werden. Wie aus Tabelle 3 abzulesen ist, kann der erwünschte Anstieg der molaren Masse durch die Variation des Monomer-Initiator-Verhältnisses für **17d** und **17f** erreicht werden. Außerdem weisen alle Produkte eine enge Verteilung auf, die durch eine Poisson-Verteilung beschrieben werden kann. Dies ist typisch für Polymere, die durch lebende Polymerisation hergestellt werden¹⁵⁸ und bestätigt den angenommenen Mechanismus der Reaktion: Nach schneller quantitativer Startreaktion läuft eine lebende kationische Polymerisation ab, bei der die wachsende Spezies als Ionenpaar vorliegt.

Für höhere Polymerisationsgrade (C_{16} -PPEI₂₀-Si **17d**, $2C_{18}$ -PPEI₂₀-Si **17f**) zeigen die Massenspektren eine Verteilungsverbreiterung und folglich eine größere Dispersität. Die relativ hohe Polydispersität für C_{16} -PPEI₁₀-Si **17c** ist durch die multimodale Verteilung zu erklären. Sie wird durch die Reaktion von je zwei lebenden Polymerketten mit der primären Aminogruppe des Abbruchsreagenzes hervorgerufen. Die aus der NMR-Endgruppenanalyse ermittelten Polymerisationsgrade sind geringer als die Werte aus der Massenspektrometrie. Da die Endgruppensignale der Dimethylsilangruppe bzw. der Methoxysilangruppe im Vergleich zu den genutzten Signalen der Monomereinheit nur sehr schwach sind, wird davon ausgegangen, dass die Werte aus der Massenspektrometrie verlässlicher sind. Unterstützt wird diese These dadurch, dass die Ergebnisse aus der Elementaranalyse besser mit denen aus der Massenspektrometrie übereinstimmen¹⁵⁶.

Polymer	MALDI			DP ^a	
	M _n ^b	M _w ^b	Pd	MALDI ^c	NMR ^d
CH ₃ -PPEI ₁₀ -OH 17a	1274	1454	1,14	13	10
CH ₃ -PPEI ₁₀ -Si 17b	1434	1554	1,08	11	9
C_{16} -PPEI ₁₀ -Si 17c	1780	2167	1,22	10	10
C_{16} -PPEI ₂₀ -Si 17d	2536	3144	1,24	21	17
$2C_{18}$ -PPEI ₁₀ -Si 17e	2085	2289	1,10	10	6,5
$2C_{18}$ -PPEI ₂₀ -Si 17f	2862	3411	1,19	19	17

^aPolymerisationsgrad; ^bin [Da]; ^cberechnet am größten Signal; ^dBerechnung: Verhältnis der Endgruppensignale bei δ 0,0 (CH_2 -Si(CH_3)₂, 6H) und der isolierten Signale der Monomereinheiten bei δ 3,3 (CH_2 -N- CH_2 , 4H/Monomereinheit)

Tabelle 4: Charakteristische Daten der PPEIs.

Ob die massenspektrometrischen Daten die realen Verhältnisse der Proben tatsächlich 100%ig widerspiegeln, darf allerdings zumindest angezweifelt werden. Denn einerseits kann es zu Diskriminierung von kleinen Massen kommen, nämlich durch deren Verdampfung im Vakuum des Massenspektrometers oder bei der Bearbeitung der Spektren (durch das Ausblenden des Matrixbereichs können kleine Oligomere der Auswertung entzogen werden). Andererseits wird oft schon bei Polydispersitäten von 1,2 eine Diskriminierung höherer Massen wegen deren geringerer Desorptions/Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit beobachtet (vergleiche Kapitel 3).

2.4 Polyethylmethyloxan

Das bekannteste und wohl am häufigsten eingesetzte Siloxan ist das Polydimethylsiloxan (PDMS). Es wird zu Emulsionen (z.B. als so genannte Silicontenside in Haarpflege- und Waschmitteln), Schaumverhütungsmitteln, Pasten und dergleichen verarbeitet¹⁴³.

Durch die Herstellung einer Mischung aus PDMS und Polyethylmethyloxan (PEMS) sollen Materialien generiert werden, die neue, von den Einzelkomponenten abweichende, Produkteigenschaften aufweisen. In diesem Zusammenhang führen insbesondere Phasentrennungen aufgrund eines Keimbildungs- und Wachstumsprozesses bzw. aufgrund von spinodalen Entmischungphänomenen zur Entstehung unterschiedlicher Strukturen und damit korrelierenden Eigenschaften¹⁵⁹. Deshalb sind Polymermischungen nicht nur von akademischem, sondern auch von technischem Interesse¹⁶⁰. Die Darstellung des PEMS und die Herstellung der Mischung wurden von Th. Wagner und Dr. H. Götz am hiesigen Institut vorgenommen.

2.4.1 Synthese und Problemstellung

Um die ermittelten Eigenschaften der Mischungen zu verstehen und zu diskutieren, ist die Kenntnis der exakten eingesetzten Molekulargewichte und deren Molekulargewichtsverteilung notwendig. Dies gilt für die vorliegenden semikompatiblen Polymermischungen im Besonderen, da die thermodynamischen Parameter stark von dem Polymersationsgrad der Komponenten abhängen^{161,162,163,164}. Für PDMS existieren eng verteilte Standards, mit denen GPC-Anlagen kalibriert werden können, wodurch problemlos die Molekulargewichte und die Verteilung der PDMS-Komponenten ermittelt werden können. Für PEMS dagegen gibt es keine definierten Standards. In solchen Fällen wird oftmals eine gängige Kalibrierung – z.B. Polystyrol (PS) – angewendet. Ein derartiges Vorgehen liefert aber natürlich nur relative Werte. Da sich die Struktur der Wiederholungseinheit von PDMS und PEMS nur in einer CH₂-Gruppe an einem Si-Substituenten unterscheidet, liegt der Gedanke nahe, die PDMS-Kalibrierung auf das PEMS anzuwenden. Auf diese Weise ergeben sich bei Auswertung der GPC-Elugramme aber Molekulargewichte für PEMS Proben, die 15-40% höher

liegen, als die Absolutwerte aus der Lichtstreuung (LS) und der MALDI-TOF Massenspektrometrie erwarten lassen¹⁶⁵. Daher haben Dr. H. Götz und Th. Wagner durch anionische ringöffnende Polymerisation eng verteilte PEMS-Proben im Molekulargewichtsbereich von 4.000 Da bis 110.000 Da hergestellt¹⁶⁴. Im Folgenden wird die Untersuchung dieser Proben mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie und anderen Analysemethoden sowie die Übertragung der Ergebnisse auf die GPC und die Viskosimetrie beschrieben.

2.4.2 Erstellung einer PEMS-Kalibrierung für die GPC und die Viskosimetrie

Die eng verteilten PEMS-Proben werden zunächst mit der GPC (mit PDMS-Kalibrierung), der MALDI-TOF Massenspektrometrie, der Membranosmometrie, der Dampfdruckosmometrie, der Lichtstreuung und der Viskosimetrie untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Probe	GPC ^a			MALDI-TOF ^b			MO ^c	VPO ^d	LS ^e	[η] ^g
	M _n ^f	M _w ^f	Pd	M _n ^f	M _w ^f	Pd	M _n ^f	M _n ^f	M _w ^f	[mL/g]
PEMS1	6,4	7,1	1,11	3,9	4,2	1,08	-	3,9	-	4,25
PEMS2	8,4	9,7	1,15	5,4	6,0	1,11	-	4,3	-	4,24
PEMS3	11,7	13,1	1,12	-	-	-	21,0	6,5	-	13,50
PEMS4	13,7	15,8	1,15	11,0	11,3	1,03	11,6	7,6	-	8,31
PEMS5	16,4	17,4	1,06	11,7	12,2	1,04	13,7	9,4	-	8,65
PEMS6	23,0	25,0	1,09	20,0	21,0	1,05	20,0	-	-	13,60
PEMS7	36,0	39,0	1,08	-	-	-	28,0	-	-	16,30
PEMS8	37,0	39,0	1,05	28,0	28,2	1,01	27,0	-	-	14,50
PEMS9	38,0	41,0	1,08	29,0	30,0	1,03	30,0	-	29,0	16,30
PEMS10	56,0	69,0	1,23	64,0	64,0	1,00	48,0	-	52,0	23,0
PEMS11	120,0	180,0	1,50	-	-	-	110,0	-	140,0	52,8

^ain Toluol, PDMS-Kalibrierung. ^bMatrix: Dithranol. ^cMembranosmometrie (Toluol, 20°C). ^dDampfdruckosmometrie (THF, 30°C). ^eLichtstreuung. ^fin Tsd [g/mol]. ^gintrinsische Viskosität.

Tabelle 5: *Ermittelte Molekulargewichte und Polydispersitäten der PEMS-Proben.*

Mit der statischen LS wird das Gewichtsmittel M_w einer Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Da die Streuintensität und damit die Genauigkeit der Methode mit dem Molekulargewicht zunimmt, wurden nur die drei Proben mit dem höchsten Molekulargewicht mit der LS untersucht.

Die Osmometrie-Methoden liefern den Zahlenmittelwert M_n einer Molekulargewichtsverteilung. In Tabelle 3 sind nur die Ergebnisse aus dem optimalen Anwendungsbereich der jeweiligen Methode aufgeführt (MO: >15.000 g/mol, VPO: <15.000 g/mol).

GPC-Messungen erlauben die Ermittlung des M_n - und des M_w - Wertes sowie der daraus berechneten Polydispersität. Die in Tabelle 5 dargestellten Werte beziehen sich auf eine PDMS-Kalibrierung. Sie werden später mit denen einer PEMS-Kalibrierung verglichen. Auch mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie wurden die Werte M_n , M_w und Pd ermittelt. Abbildung 23 zeigt repräsentativ die Spektren der PEMS-Proben 1, 5, 8 und 10.

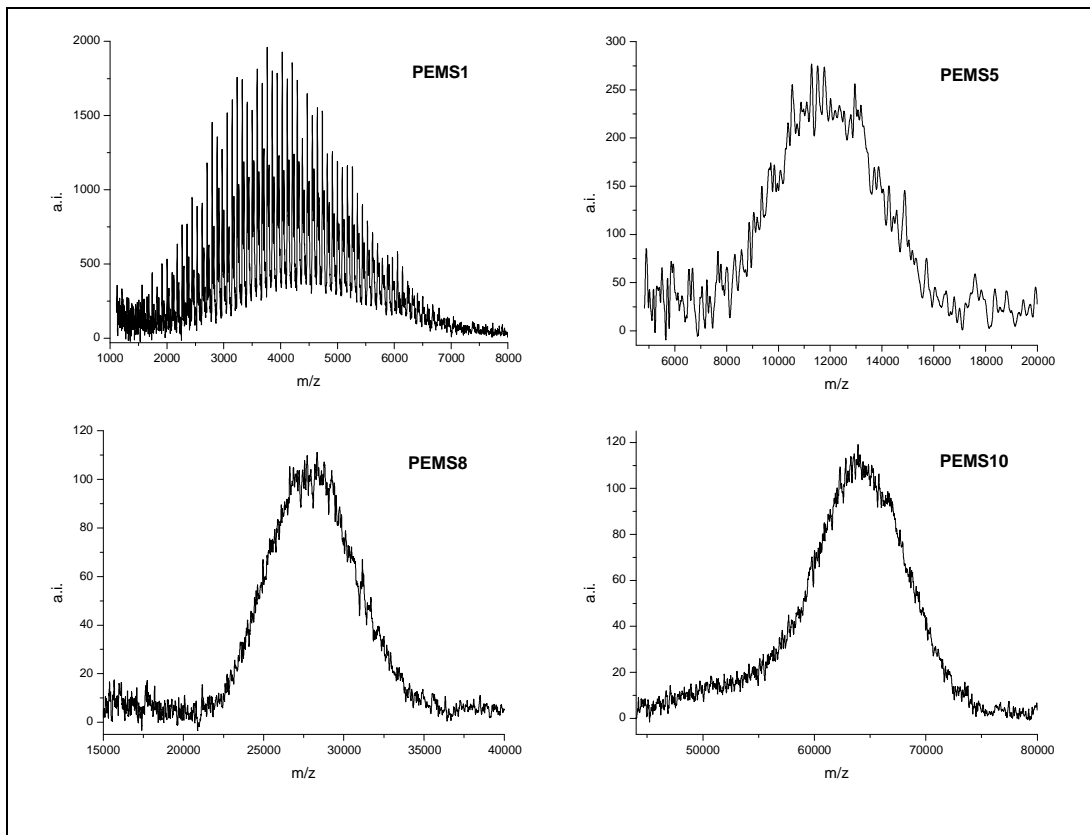


Abbildung 23: MALDI-TOF Massenspektren der PEMS-Proben 1, 5, 8, 10.

In Abbildung 24 sind die aus den verschiedenen Analysemethoden ermittelten M_n -Werte gegen die M_n -Werte aus der MALDI-TOF Massenspektrometrie aufgetragen. Wie bereits einleitend erwähnt, liegen die Ergebnisse der GPC 15-40% höher als die aus den Massenspektren berechneten Werte. Offensichtlich bewirkt die Ethylgruppe in der Wiederholungseinheit des PEMS (anstelle einer Methylgruppe im PDMS) eine deutliche Erhöhung der Steifheit der Polymerkette, und damit ein größeres hydrodynamisches Volumen. Es zeigt sich also, dass eine PDMS-Kalibrierung der GPC nicht auf PEMS-Proben angewandt werden kann.

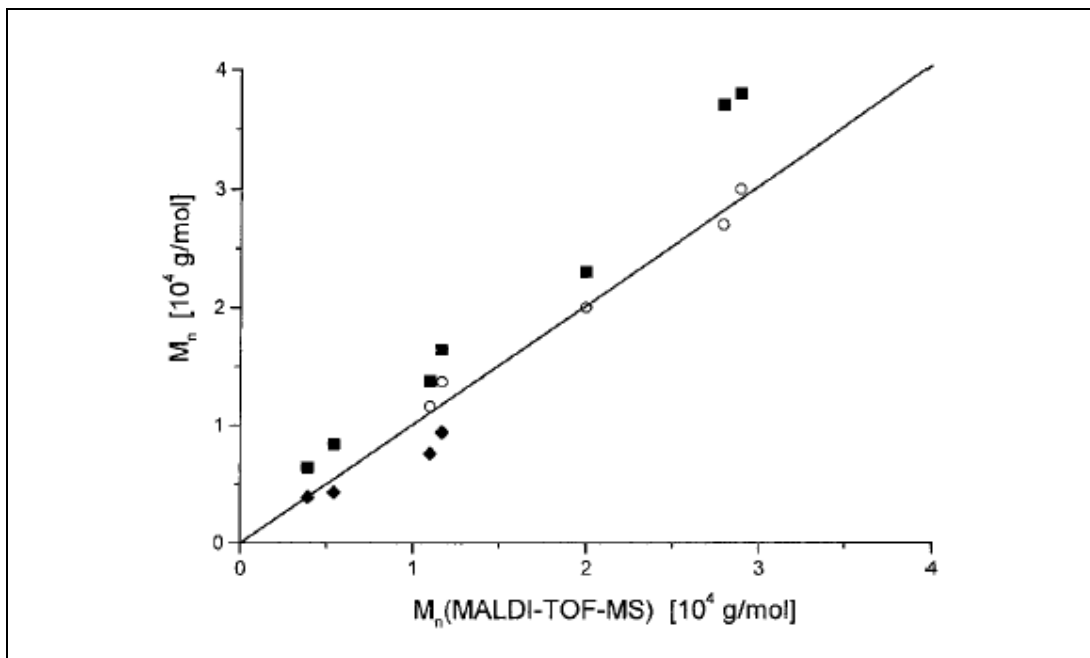


Abbildung 24: PEMS: Vergleich der Zahlenmittel M_n , die durch PDMS-kalibrierte GPC (gefüllte Quadrate), Membranosmometrie (offene Kreise), Dampfdruckosmometrie (gefüllte Rauten) und MALDI-TOF (durchgezogene Linie) ermittelt wurden.

Die Zahlenmittel aus den Absolutmethoden, wie MO und MALDI-TOF Massenspektrometrie stimmen in einen breiten Massenbereich (PEMS1 bis PEMS9) gut überein. Für PEMS10 hingegen weichen die Ergebnisse stark voneinander ab (in Abbildung 24 nicht zu sehen; vergleiche Tabelle 5). Wegen des hohen Molekulargewichtes und der relativ hohen Pd von 1,5 kann für die Probe PEMS11 kein Massenspektrum erhalten werden.

Die M_w -Werte aus den LS-Messungen sind für die eng verteilten Proben PEMS9 und PEMS10 in guter Übereinstimmung mit den M_n -Werten aus der MO. Für PEMS11 führt die Pd von 1,5 zu einer deutlichen Abweichung der Ergebnisse aus den beiden Methoden.

Im Allgemeinen sind die aus den MALDI-TOF Spektren berechneten Polydispersitäten geringer als die aus den GPC-Messungen ermittelten Werte (Tabelle 5). Das liegt einerseits an der natürlichen Signalverbreiterung in GPC-Messungen auf Grund von Diffusionseffekten^{7,166}, andererseits wird immer wieder beobachtet, dass höhermolekulare Anteile wegen ihrer geringeren Desorptions/Ionisations-Wahrscheinlichkeit in MALDI-TOF Spektren unterrepräsentiert sind. In Kapitel 3 dieser Arbeit wird diese Erscheinung näher betrachtet.

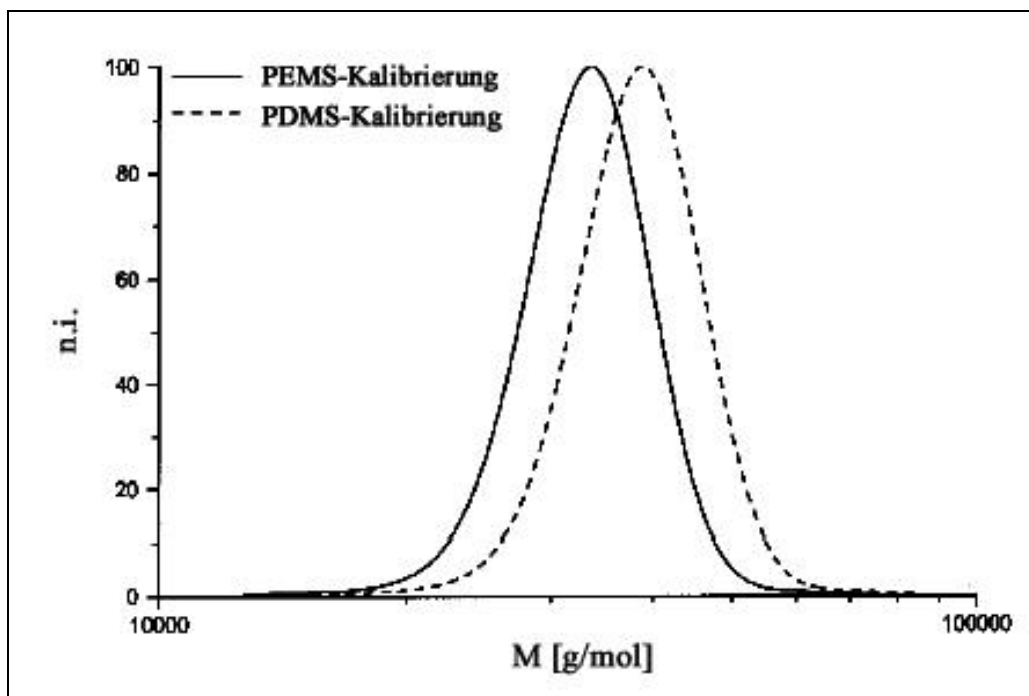


Abbildung 25: PEMS 6: Vergleich der Verteilung nach Kalibrierung der GPC-Eluogramme mit PEMS- und PDMS-Standards.

Zur PEMS-Kalibrierung der GPC werden weitestgehend die absoluten Zahlenmittel M_n aus den Ergebnissen der MALDI-TOF Massenspektrometrie eingesetzt (PEMS1-PEMS9). Im hohen Massenbereich wurde für Probe PEMS10 der M_n -Wert aus der MO herangezogen (48.000 g/mol), der auch gut mit dem Ergebnis aus der LS übereinstimmt

($M_w = 52.000$ g/mol). Die Probe PEMS11 zeigt eine breite Verteilung. Zur Kalibrierung wird der M_w -Wert aus der Lichtstreuung genommen, da diese Methode in diesem Bereich zuverlässige Werte liefert.

Abbildung 25 zeigt die Molekulargewichtsverteilung der Probe PEMS6 aus der GPC-Analyse. Mit der PDMS-Kalibrierung ergibt sich ein M_n -Wert von 37.000 g/mol, mit der PEMS-Kalibrierung einer von 32.000 g/mol. Obwohl die strukturellen Unterschiede zwischen den Polymeren PEMS und PDMS nicht groß sind, macht allein dieses Beispiel die Notwendigkeit einer individuellen Kalibrierung deutlich, wenn die GPC zur Ermittlung von absoluten Molekulargewichten eingesetzt werden soll.

Zur Bewertung der GPC-Resultate wird noch eine weitere, völlig unterschiedliche Methode zum Einsatz gebracht. An einer Mischung aus 50% protoniertem und 50% deuteriertem PEMS mit etwa gleichem Molekulargewicht und enger Verteilung werden Untersuchungen mit der Kleinwinkelneutronenstreuung (small angle neutron scattering, SANS) im Temperaturbereich von 48 bis 199°C durchgeführt. Das gefundene Zahlenmittel $M_n = 21.400$ g/mol steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Zahlenmittel aus der PEMS-kalibrierten GPC ($M_n = 21.300$ g/mol)¹⁶⁵.

Abschließend soll gezeigt werden, dass die mittleren Molekulargewichte aus der MALDI-TOF Massenspektrometrie auch für die Kalibrierung anderer Methoden eingesetzt werden können. Zusammen mit den schon für die Kalibrierung der GPC herangezogenen absoluten molaren Massen und den in Tabelle 5 äußerst rechts aufgeführten experimentell ermittelten intrinsischen Viskositäten $[\eta]$ eine $\log[\eta] - \log M$ -Kalibrierungskurve für das System PEMS/Toluol bei 20°C entwickelt werden (Abbildung 26).

$[\eta]$ steht mit dem Viskositätsmittel M_η nach der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung in folgendem Zusammenhang:

$$\boxed{[\eta] = K_{[\eta]} \cdot M_h^\alpha}$$

Gleichung 3

$[\eta]$ intrinsische Viskosität

$K_{[\eta]}, \alpha$ Konstanten

M_η Viskositätsmittel

$K_{[\eta]}$ repräsentiert eine für das untersuchte System spezifische Konstante, während α charakteristisch für die jeweilige Topologie des Polymers ist². Für eng verteilte Polymere kann $M_w \approx M_n \equiv M$ angenommen werden.

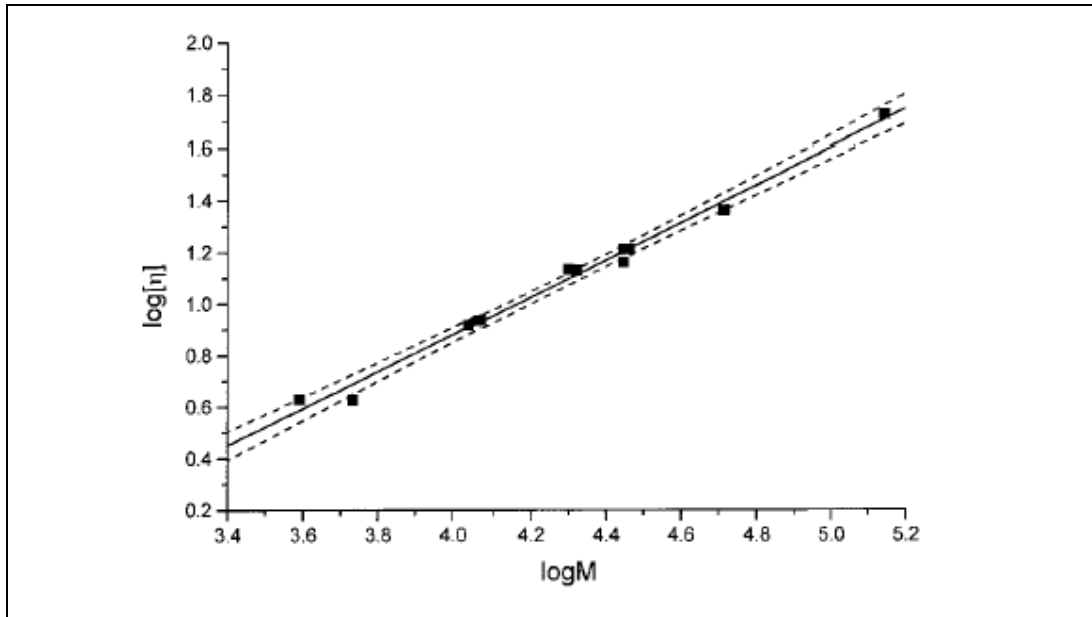


Abbildung 26: $\log[\eta]$ – $\log M$ -Kalibrierungskurve für das System PEMS/Toluol bei 20°C ($[\eta]$ in $[mL/g]$, M in $[g\{mol}]$). Die durchgezogene Linie entspricht der linearen Anpassung der experimentellen Daten, während die gestrichelten Linien eine obere und untere Abweichung von 5% darstellen.

Aus der Geraden für die lineare Anpassung der experimentellen Daten in Abbildung 26 erhält man folgende Werte für die Konstanten in Gleichung 3: $\alpha = 0,715 \pm 0,004$ und $K_{[\eta]} = 11,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$. Für das entsprechende System PDMS/Toluol bei 25°C gilt: $\alpha = 0,72$ und $K_{[\eta]} = 8,28 \cdot 10^{-3}$ ¹⁶⁷. Unter den gleichen Bedingungen ergibt sich für Polymethylphenylsiloxan (PMPS): $\alpha = 0,684$ und $K_{[\eta]} = 12,3 \cdot 10^{-3}$ ¹⁶⁸. Die Werte für $K_{[\eta]}$ nehmen also in der Reihenfolge PDMS → PEMS → PMPS zu. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die wachsende Steifheit der Polymerkette, ausgelöst durch die zunehmende Größe des Si-Substituenten. Die Werte für PEMS wurden bei etwas geringerer Temperatur ermittelt (20°C anstelle von 25°C bei PDMS und PMPS). Es kann aber vorausgesetzt werden, dass die Werte $K_{[\eta]}$ und α für PEMS bei 25°C nur unwesentlich niedriger liegen, so dass sich an der oben angegebenen Reihenfolge nichts ändert. Die α -Werte nehmen in der Reihenfolge PDMS → PEMS → PMPS ab, was vor

allem daran liegt, dass Toluol bei der vorgegebenen Temperatur für PDMS ein besseres Lösungsmittel ist als für PEMS und PMPS¹⁶⁵.

2.5 Resümee

Die Analyse der Polyphenylendrimere mit der GPC und der NMR liefert nur ungenügende Aussagen bezüglich der Reinheit der Produkte und der Vollständigkeit der Reaktionen. Die Auswertung der MALDI-TOF Massenspektren dagegen zeigt, dass aus der Synthese weitestgehend saubere Dendrimere erhalten wurden, offenbart aber auch geringe Anteile von Nebenprodukten. Die detaillierte Interpretation der Spektren macht deutlich, dass nicht alle Signale zwangsläufig einer Spezies in der jeweiligen Probe zuzuordnen sind. Vielmehr kann es trotz der weichen Ionisation/Desorption in der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu Fragmentierungen kommen, vor allem wenn die untersuchten Moleküle UV-Licht absorbieren.

In der Analyse der Polybutadien-Sternpolymere dagegen fungiert die NMR als ideale Unterstützung für die MALDI-TOF Massenspektrometrie. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Edukte können Verunreinigungen aufgedeckt werden, die die Interpretation der Massenspektren der Produkte deutlich erleichtern.

Für die eng verteilten, fast monodispersen Systeme der Polyphenylendrimere und der Polybutadien-Sternpolymere, ist die MALDI-TOF Massenspektrometrie inzwischen ein unverzichtbares Werkzeug in der Polymeranalytik.

Die Endgruppenanalyse der PPEIs mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie zeigt, dass die erwünschte Funktionalisierung der Polymerkette erfolgreich verlaufen ist. Auch hier können zusätzlich geringe Anteile von Nebenprodukten nachgewiesen werden. Bei der Ermittlung der polymercharakteristischen Daten stellt sich allerdings die Frage nach der Zuverlässigkeit der Methode, denn die massenspektrometrisch berechneten Polydispersitäten der längeren PPEI-Ketten liegen unter den erwarteten Werten. Außerdem zeigen Untersuchungen mit einer – wenn auch nur mit Polystyrol kalibrierten – GPC höhere Dispersitäten.

Mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie wurden die polymercharakteristischen Daten von PEMS-Standards ermittelt, so dass die Kalibrierung einer GPC und die Bestimmung von Mark-Houwink-Konstanten möglich waren. Aber auch hier fällt auf,

dass die massenspektrometrisch ermittelten Polydispersitäten der Standards immer deutlich unter denen aus der GPC liegen. Je höher die Masse des Standards, desto höher auch die Abweichung; für den höchstmolekularen Standard konnte nicht einmal mehr ein Massenspektrum erhalten werden.

Im folgenden Kapitel wird daher der Frage nach der Diskriminierung von Molekülen mit hohen molaren Massen in breit verteilten Polymeren nachgegangen.

3 MALDI-TOF Massenspektrometrie an breit verteilten Systemen

Aufgrund der weichen und weitgehend fragmentierungsfreien Überführung von Molekülen in die Gasphase, werden durch die MALDI-Technik auch Polymere massenspektrometrisch zugänglich. Der Absolutcharakter der Methode, die schnelle Durchführbarkeit der Messung und der geringe Substanzbedarf sind die großen Vorteile der MALDI-TOF Massenspektrometrie. Doch die reizvolle Aufgabe, die GPC und andere Relativmethoden für die Polymeranalyse durch die Massenspektrometrie zu verdrängen, stieß rasch an ihre Grenzen. Es wurde schnell deutlich, dass die charakteristischen Daten – wie die mittleren Molmassen und die Polydispersität (Pd) – nur für enge Verteilungen mit den Ergebnissen der GPC und anderen etablierten Methoden korrelieren^{107,108,169,170,171}. Bei der Analyse von breit verteilten Proben dagegen unterscheiden sich die Resultate stark. Massenspektrometrisch kann meist nur der niedermolekulare Anteil detektiert werden, teilweise sind die Substanzen gar nicht zu erfassen. Die Substanz- und Systemabhängigkeit erschweren – wie auch in der Literatur erwähnt – eine exakte Festlegung, ab welchem Pd-Wert die Abweichungen auftreten. Montaudo et al. z. B. kamen bei ihren Untersuchungen von PMMA, PS und PEG zu dem Ergebnis, dass es bereits bei Pd = 1,1 zu Abweichungen von bis zu 20% zwischen MALDI-TOF Untersuchungen und GPC-Analysen kommt¹¹⁴. Die Erfahrung zeigt allerdings, dass für eine zuverlässige polymeranalytische Untersuchung mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie der Anspruch an eine möglichst enge Verteilung mit zunehmendem Molekulargewicht steigt. So kann eine PS-Probe mit einer Pd = 1,2 im Bereich von 1.000 Da zweifelsfrei charakterisiert werden, im Bereich von 10.000 Da werden bei gleicher Pd nur niedermolekulare Anteile sichtbar, und im Bereich von 200.000 Da ist nur ein verrauschtes Spektrum das Ergebnis.

Der Grund für die Unzugänglichkeit von breiten Verteilungen sind Diskriminierungseffekte in der MALDI-TOF Massenspektrometrie. Zwar wird in der Literatur vereinzelt auch von der Diskriminierung der kleinen Molekulargewichtsanteile einer Probe berichtet^{172,173}, viel eklatanter ist aber die Diskriminierung der hohen Molekulargewichtsanteile^{113,114,115,174,175,176,177} – eine Beobachtung die auch in unserem Labor häufig gemacht wird, z. B. bei den Untersuchungen von PPEI (Kap. 2.3)¹⁵⁶,

PEMS (Kap. 2.4)¹⁶⁵, Poly-2-Catenanen¹⁷⁸ und Poly-p-phenylvinylen¹. Eine Ursache für die differenten Ergebnisse der MALDI-TOF Massenspektrometrie und denen der konventionellen Methoden (speziell der GPC) bei der Messung von breiten Molekulargewichtsverteilungen liegt in den unterschiedlichen Detektionstechniken. In der Massenspektrometrie wird jedes Molekül, unabhängig von seiner Größe, mit annähernd der gleichen Effizienz detektiert („Häufigkeitsdetektor“). In der GPC dagegen nimmt die Signalintensität pro Molekül mit wachsendem Molekulargewicht zu („Massendetektor“). Der hochmolekulare Anteil polydispenser Proben, repräsentiert durch das auslaufende Ende der GPC-Kurve, verschwindet daher bei den MALDI-TOF Spektren im Rauschen^{37,179}.

Im Folgenden wird beschrieben, wie durch die Herstellung von Mischungen aus eng verteilten Polymerstandards breite Verteilungen simuliert und massenspektrometrisch untersucht werden, um weitere experimentelle Parameter zu ermitteln, die zu den Schwierigkeiten in der Analyse von polydispersen Proben mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie führen.

3.1 Simulation breiter Verteilungen zur Ursachenforschung der Diskriminierung hoher Molekulargewichte

Um die breiten Verteilungen zu simulieren, werden zunächst äquimolare Mischungen aus jeweils zwei exakt definierten, eng verteilten Polystyrol(PS)-Standards hergestellt. Da in der MALDI-TOF Massenspektrometrie ein „Häufigkeitsdetektor“ eingesetzt wird, müssten die Signalfächen der einzelnen Komponenten in den Spektren der äquimolaren Mischungen theoretisch jeweils gleich groß sein. Die niedrigere Molekulargewichtskomponente mit einem Signalmaximum (M_p) von etwa 6.000 Da wird dabei konstant gehalten, während die höhere Komponente von 20.000 bis 100.000 Da variiert wird. Auf diese Weise wird eine wachsende Polydispersität simuliert.

Ein wesentlicher Parameter in der MALDI-TOF Massenspektrometrie ist die zur Desorption/Ionisation benötigte Laserleistung. Um ein optimales Spektrum zu erhalten, wird sie in der Praxis so gewählt, dass sie minimal über dem Schwellenwert liegt (vergleiche Kapitel 1.1.2). Dies ist allerdings nur für monodisperse Proben möglich. Bei

der Messung von Mischungen kann kein definierter Wert für die Schwellenlaserleistung ermittelt werden.

Wie in Abbildung 27 am Beispiel einer PS-Mischung mit Dithranol als Matrix zu sehen ist, sind die relativen Signalflächen abhängig von der Höhe der Laserleistung. Bei geringer Laserleistung erscheint ausschließlich die niedrige Molekulargewichtsverteilung im Spektrum (Abbildung 27a). Erst durch eine Erhöhung der Laserleistung wird auch die hochmolekulare Komponente sichtbar (Abbildung 27b). Mit weiter zunehmender Laserleistung wird die Signalfläche der hochmolekularen Verteilung größer (Abbildungen 27c und d), bis ein optimaler Punkt erreicht ist, an dem das Verhältnis der Signalflächen konstant bleibt.

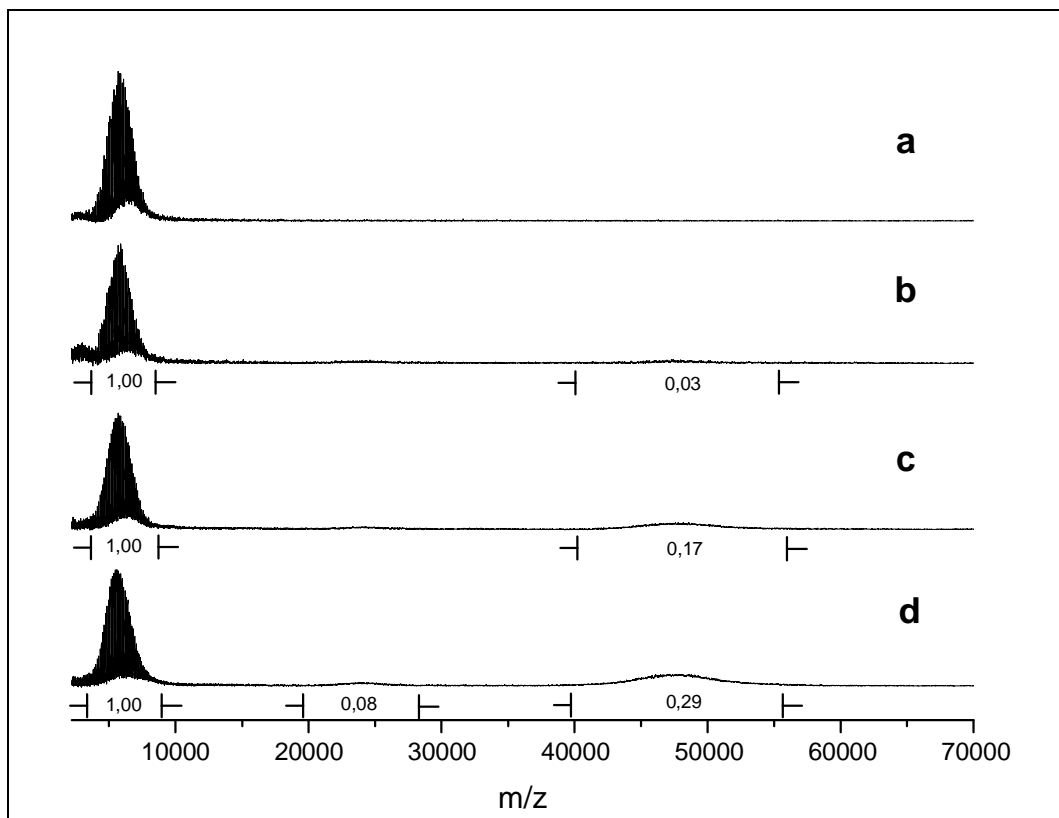


Abbildung 27: Massenspektren äquimolarer Mischungen von PS-Standards mit $M_p=5.500$ Da und $M_p=46.000$ Da in Dithranol bei zunehmender Laserleistung von a nach d.

Wird die Höhe der Laserleistung deutlich über dem optimalen Punkt gewählt, so verbreitert sich die niedrige Verteilung und wird zu kleineren Massen verschoben

(Abbildung 28). Offensichtlich führt der Beschuss mit hoher Laserleistung zur Fragmentierung der Moleküle der niedrigen Molekulargewichtsverteilung.

In Abbildung 27 ist des Weiteren zu sehen, dass mit zunehmender Signalfläche der hochmolekularen Komponente auch die Intensität der doppelt geladenen Ionen bei 23.000 Da steigt. Im Falle der eng verteilten Polymerstandards ist das nicht störend. Für reale breite Verteilungen dagegen erscheinen die Signale für doppelt geladene Ionen innerhalb der Verteilung der einfach geladenen Ionen, und verändern damit die „wahre“ Signalintensität an diesem Punkt.

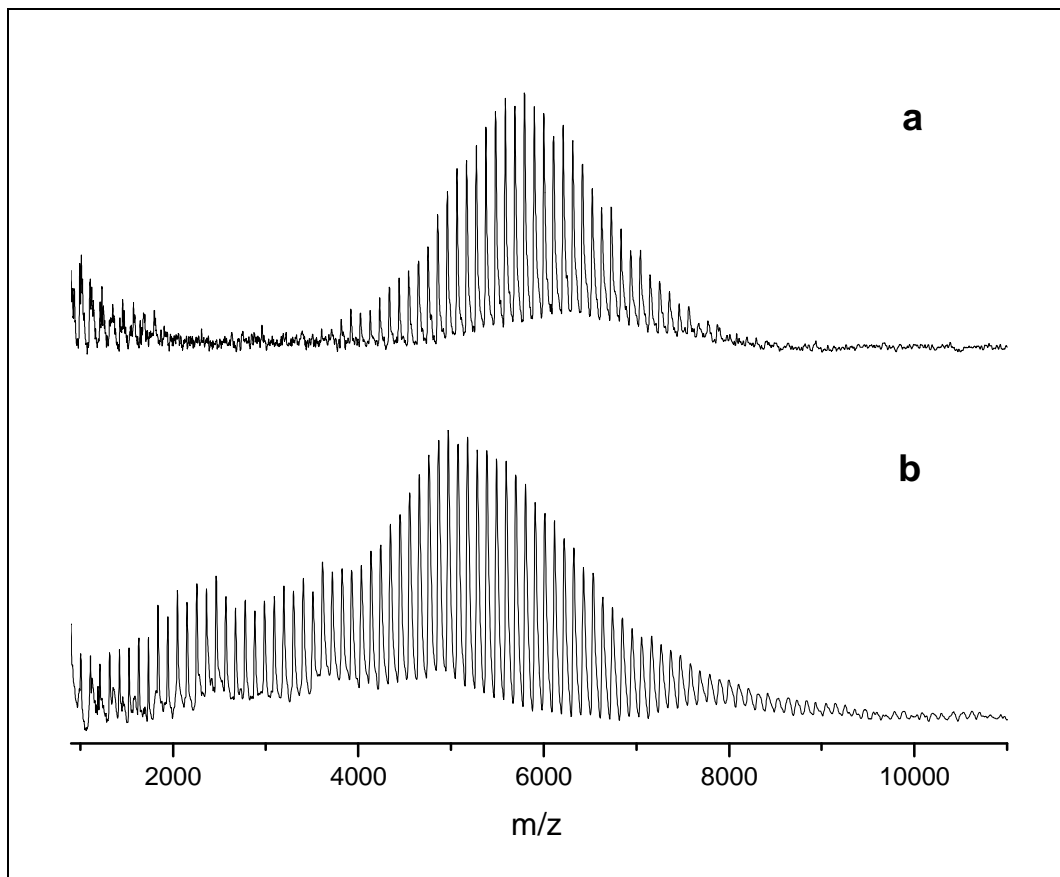


Abbildung 28: Einfluss der Laserleistung auf die niedrige Molekulargewichtsverteilung: (a) geringe Laserleistung, (b) hohe Laserleistung.

Abbildung 29 zeigt die Massenspektren der äquimolaren PS-Mischungen mit zunehmendem Molekulargewicht der höheren Komponente. Es wird jeweils versucht, die Laserleistung für das Signal der hochmolekularen Verteilung zu optimieren, ohne dass es dabei zur Fragmentierung der Moleküle der niedermolekularen Verteilung

kommt. Bei der Mischung mit dem höchsten Molekulargewicht kann die Fragmentierung nicht vermieden werden, da eine zu hohe Laserleistung benötigt wird, um ein Signal für die hochmolekulare Komponente zu erhalten (Abbildung 29c). Das Signal für die niedermolekulare Komponente ist daher zu kleineren Massen verschoben (vergleiche auch Abbildung 28).

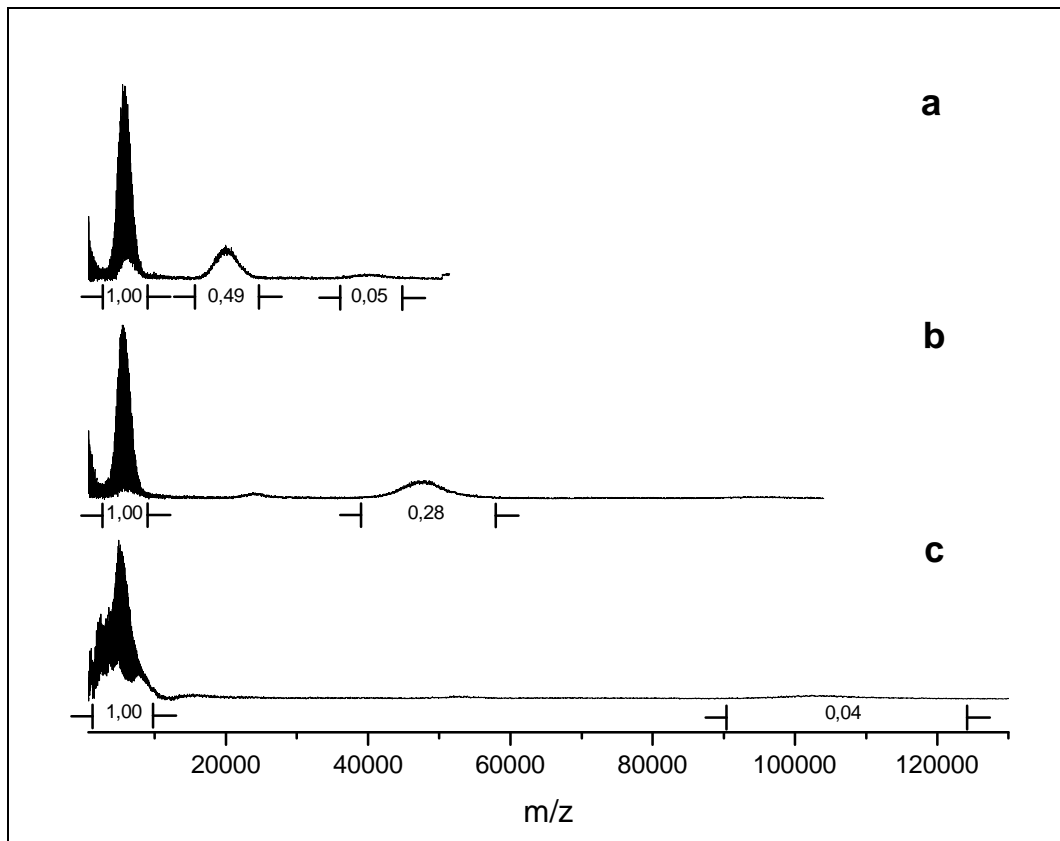


Abbildung 29: MALDI-TOF Massenspektren von PS-Mischungen in Dithranol: (a) 5.500 Da + 20.800 Da, (b) 5.500 Da + 46.000 Da, (c) 5.500 Da + 98.000 Da.

Ein Vergleich der Signalflächen der niedrigen und der hohen Molekulargewichtsverteilungen in den Spektren zeigt, dass das Signal der jeweils höheren Komponente unterdrückt ist, und dass diese Unterdrückung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. In Abbildung 29a ist bei dem doppelten Molekulargewicht der hohen Molekulargewichtsverteilung ein zusätzliches Signal zu beobachten. Es repräsentiert eine Spezies von einfach geladenen dimeren Clustern, die im Falle einer breiten realen Verteilung genauso zu einer Veränderung des erwarteten Signals führen, wie die oben erwähnten doppelt geladenen Moleküle. Schriemer et al. fanden, dass auch

durch eine Erhöhung des Matrix-Analyt-Verhältnisses die Bildung von Clustern nicht vermieden werden kann¹⁸⁰.

Durch die Variation der Matrix soll im Folgenden deren Einfluss auf die bisher gemachten Beobachtungen untersucht werden.

3.1.1 Einfluss der Matrix auf den Diskriminierungseffekt

Abbildung 30 zeigt die Massenspektren der PS-Mischungen in 9-Nitroanthracen. Die Messungen wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie die Untersuchungen in Dithranol.

Auch hier konnte die Fragmentierung der niedrigen Molekulargewichtsverteilung in der Mischung mit dem höchstens PS-Standard (98.000 Da) nicht vermieden werden. Wie in den Dithranol-Spektren sind die Signalflächen der höhermolekularen Verteilung kleiner als die der niedermolekularen Verteilung, und auch hier nimmt der Effekt mit wachsendem Molekulargewicht zu. Aber in den 9-Nitroanthracen-Spektren sind die Signalflächen der hochmolekularen Komponente jeweils deutlich größer als in den Dithranol-Spektren. Während der Messung der 9-Nitroanthracen-Spektren fiel auf, dass für die Desorption und die Ionisation eine höhere Laserleistung benötigt wurde als bei der Aufnahme der Dithranol-Spektren. Im Gegensatz zu dem Verhalten beim Einsatz von Dithranol als Matrix erscheinen die Signale der niedrigen und der hohen Molekulargewichtsverteilung der PS-Mischungen 5.500Da + 20.800 Da und 5.500Da + 46.000Da allerdings simultan bei der gleichen Laserleistung (Abbildungen 30a und b). Offensichtlich ist der Schwellenwert der Desorption von 9-Nitroanthracen höher, und daher weniger „selektiv“ gegenüber hohen und niedrigen Molekulargewichten als Dithranol.

Bei Untersuchungen von PS-Mischungen mit Vitamin-A-Säure als Matrix fanden Schriemer et al. eine Unabhängigkeit der charakteristischen Daten von der Laserleistung¹⁸⁰.

Es soll nun überprüft werden, ob die oben beschriebenen Ergebnisse auf andere Polymere übertragen werden können. Dazu werden Mischungen aus PMMA-Standards hergestellt und mit Dithranol als Matrix untersucht.

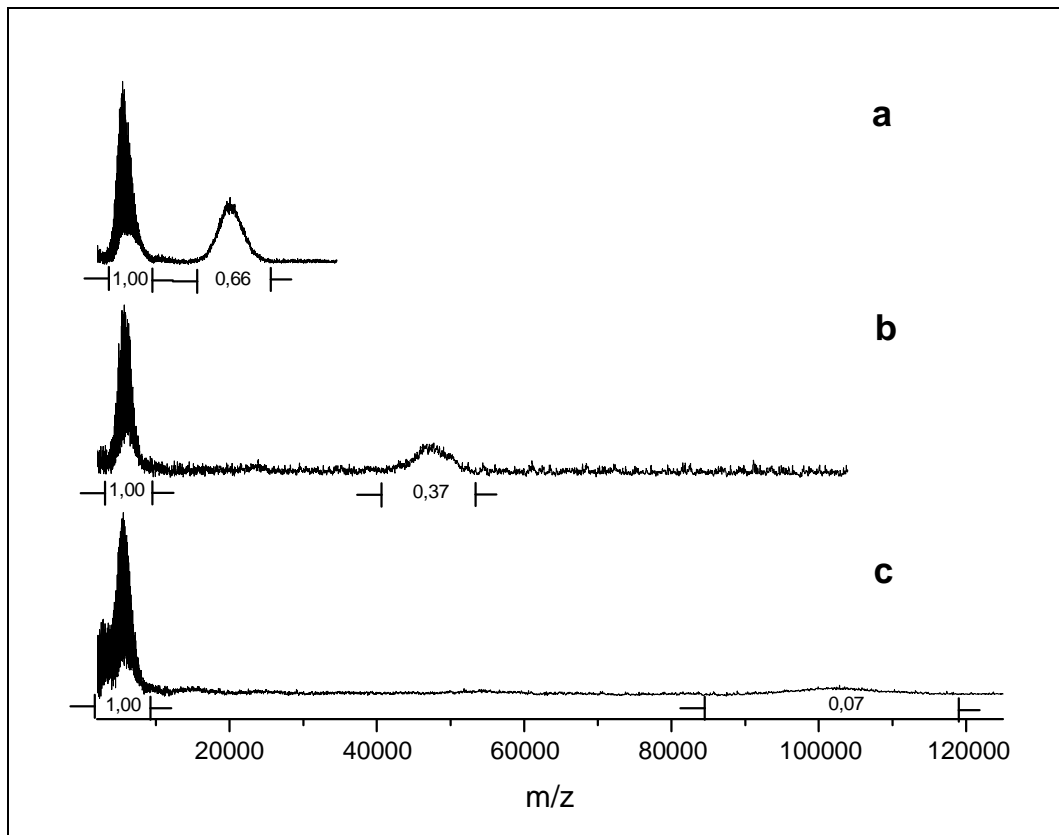


Abbildung 30: Massenspektren von PS-Mischungen in 9-Nitroanthracen: (a) 5.500 Da + 20.800 Da, (b) 5.500 Da + 46.000 Da, (c) 5.500 Da + 98.000 Da.

3.1.2 Einfluss der Substanzklasse auf den Diskriminierungseffekt

Abbildung 31 zeigt die Spektren der PMMA-Mischungen, die unter den gleichen oben beschriebenen Bedingungen erhalten wurden, wie die PS-Spektren. Die Signale vor der niedrigen Verteilung repräsentieren eine Fraktion mit zyklischen Strukturen als Endgruppen, die aus einer Gruppen-Transfer-Polymerisation resultieren¹³¹; auf sie soll hier nicht näher eingegangen werden. In dem Spektrum der PMMA-Mischung 6.500Da + 89.000Da (Abbildung 31c) ist die niedrige Molekulargewichtsverteilung zu kleineren Massen verschoben. Wie in der PS-Mischung (5.500 Da + 98.000Da) ist das auch hier darauf zurückzuführen, dass die benötigte Laserleistung, um die höher molekulare Komponente sichtbar zu machen größer ist, als für die Spektren der Mischungen in den Abbildungen 31a und b. Der Grund für die Verschiebung ist auch hier die Fragmentierung der Moleküle der niedrigen Verteilung.

Wie in den Spektren der PS-Mischungen ist die hochmolekulare Komponente jeweils unterrepräsentiert, allerdings bleibt ihr Anteil in allen drei Mischungen konstant. Massenspektrometrisch zeigen die PMMA-Mischungen damit ein abweichendes Verhalten von den PS-Mischungen.

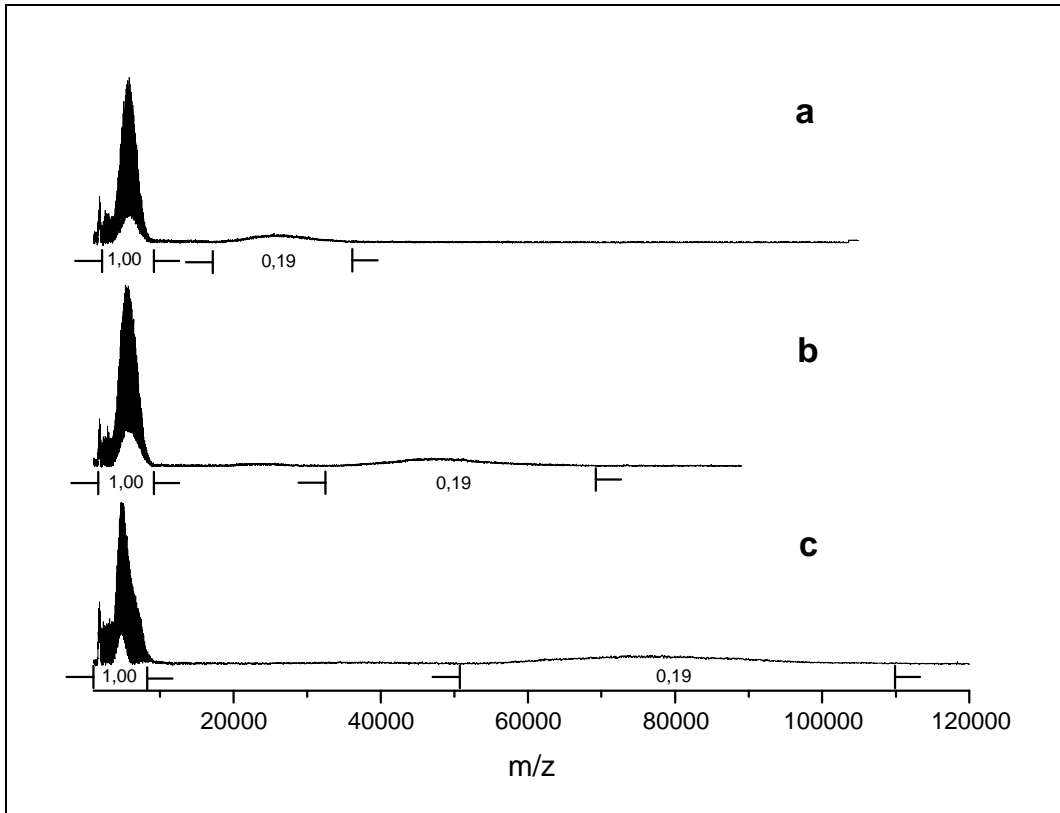


Abbildung 31: Massenspektren der PMMA-Mischungen in Dithranol: (a) 6.500 Da + 28.000 Da, (b) 6.500 Da + 52.000 Da, (c) 6.500 Da + 89.000 Da.

3.1.3 Resümee

Die Untersuchungen der Polymermischungen zeigen, dass der hochmolekulare Anteil in einer breiten Verteilung immer unterrepräsentiert ist.

Ein wesentliches Problem ist, dass die benötigte Laserleistung für den nieder- und den hochmolekularen Anteil – auch bei gleicher Substanzklasse – unterschiedlich ist. Bei der Messung von Polymeren mit breiter Verteilung führt dies zu unterschiedlichen

Spektren, so dass sich die mittleren Molekulargewichtswerte M_n und M_w in Abhängigkeit der eingesetzten Laserleistung ändern. Diese Abhängigkeit führt zu der schlechten Reproduzierbarkeit der MALDI-TOF Spektren von Polymeren mit breiter Verteilung und zu der Unzuverlässigkeit der so ermittelten charakteristischen Daten.

Wie die oben beschriebenen Messungen zeigen, rufen die Fragmente der niedermolekularen Anteile, die durch die hohe, für die Desorption/Ionisation der hohen Molekulargewichte um 100.000 Da benötigte Laserleistung entstehen, ein weiteres Problem hervor. Die Bruchstücke führen zu zusätzlichen Signalen, die die Polymerverteilung zu niedrigen molaren Massen verschieben und damit die tatsächliche Polydispersität erhöhen.

Außerdem erscheinen Signale von doppelt geladenen Molekülen und von Clustern in den Spektren. Bei realen breiten Verteilungen überlappen diese Signale mit den Signalen für die einfach geladenen Moleküle, was ebenfalls zu falschen mittleren Molekulargewichtswerten führt.

Auch andere Arbeitsgruppen haben mit Mischungen aus eng verteilten Polymerstandards breite Verteilungen simuliert und unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht, um Gründe für den Diskriminierungseffekt in der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu finden. Es sind vor allem instrumentelle Faktoren, die für die Diskriminierung hoher Massen verantwortlich gemacht werden. Häufig genannt wird die Sättigung des Detektors mit Matrixmolekülen und den niedermolekularen Anteilen einer breiten Verteilung^{113,181}. Auch der Einsatz unterschiedlicher Detektorsysteme führt zu verschiedenen Ergebnissen bei der Bestimmung der charakteristischen Daten¹⁸². Schriemer et al. haben festgestellt, dass auch die Einstellung der Ionenfokussierung Unterschiede in den Messergebnissen hervorrufen¹¹³, und Vitalini et al. haben bei ihren Untersuchungen ermittelt, dass beim Einsatz der DE-Technik (vergleiche Kap. 1.1.1.1) sowohl die Verzögerungsdauer als auch die Gitterspannungen die gemessene Verteilung beeinflussen¹⁸³. In Übereinstimmung mit unseren Untersuchungen fanden Sakurada et al.¹⁸⁴ und McEwen et al.¹⁸¹, dass ein wesentlicher Grund für die abweichenden Ergebnisse bei der Ermittlung von charakteristischen Daten einer breiten Verteilung die unterschiedlich zu wählende Laserleistung ist. Letztere fanden weiter, dass auch die Präparation der Probe eine entscheidende Rolle für die ermittelten M_n - und M_w -Werte aus der Verteilung spielen kann. So führt eine Erhöhung der Konzentration von PMMA-Standards in der Matrix zu

einem Anstieg des Anteils der höhermolekularen Komponente in den gemessenen Spektren. Im Gegensatz zu den anderen Arbeitsgruppen stellten Jackson et al. nicht nur äquimolare Mischungen her, sondern machten auch Untersuchungen von Mischungen, bei denen sie von jedem Standard die gleiche Menge eingesetzt haben. Die gemessenen Verteilungen stimmten erstaunlicherweise sehr gut mit den erwarteten Werten überein. Für die äquimolaren Mischungen dagegen machten sie ähnliche Beobachtungen wie die anderen Arbeitsgruppen¹⁸⁵.

Einige Arbeitsgruppen verzichteten auf die Simulation von breiten Verteilungen und untersuchten reine Standards und reale breit verteilte Proben, um dem Grund für die Diskriminierung auf die Spur zu kommen. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die unterschiedlichen Resultate bei der Analyse von breiten Verteilungen im Wesentlichen auf den Einfluss der Probenpräparation zurückzuführen sind. So beobachten Rashidzadeh et al., dass neben der Detektorsättigung auch die gewählte Matrix eine große Rolle spielt: Beispielsweise ist die Diskriminierung bei der Verwendung von HABA als Matrix deutlich ausgeprägter als bei dem Einsatz von IAA¹⁸⁶. Guo et al. beobachteten unterschiedliche Ergebnisse schon, wenn sie nur verschiedene Position einer Probe auf dem Probenträger untersuchten. Sie machen dafür die uneinheitliche Verdampfung des Lösungsmittels während des Kristallisationsprozesses der Probe verantwortlich¹⁸⁷. Chen et al. behaupten, dass bei PMMA-Proben die Verunreinigung mit Wasser zur Diskriminierung und schlechten Reproduzierbarkeit führen¹⁸⁸, während Puglisi et al. als weiteren Grund die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der Ionisation/Desorption von den Endgruppen der untersuchten Polymere aufzeigen⁹⁰. Außerdem hat Dr. J. Spickermann in unseren Arbeitskreis festgestellt, dass auch das ausgewählte Kationisierungsagens einen starken Einfluss auf die gemessene Verteilung hat³⁸.

Es muss zusammengefasst werden, dass die MALDI-TOF Massenspektrometrie im Falle der Polymere mit breiter Verteilung nicht als Absolutmethode akzeptiert werden kann. Für Polymere mit enger Verteilung dagegen kann sie weiter als solche herangezogen werden.

Wie bereits einleitend erwähnt (Kap. 1.1.3), werden breit verteilte Polymere oftmals per GPC in enge Fraktionen aufgetrennt, um diese dann mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie zuverlässig zu analysieren. Die ermittelten Werte werden zur Kalibrierung der GPC für die untersuchte Substanzklasse eingesetzt, um so die Massenverteilung und die charakteristischen Daten aus der GPC-Kurve zu berechnen.

Bevor wir diese Vorgehensweise auf einige reale Copolymere anwenden (Kap. 3.2.3), werden im Folgenden systematische Untersuchungen beschrieben, die die Genauigkeit dieser Methodik überprüfen.

3.2 GPC – MALDI-TOF – Kopplung: Wie genau ist diese „absolute“ Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung?

Um die Exaktheit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung abschätzen zu können, wird ein breit verteiltes Polymer benötigt, von dem zuvor die Verteilung und die charakteristischen Daten (M_n , M_w , Pd) mit einer Absolutmethode – und damit unabhängig von Polymerstandards – bestimmt werden können. Die bekannten Absolutmethoden sind für die vorliegende Problemstellung in ihrer Anwendung aber beschränkt, da sie jeweils nur einen methodenabhängigen Mittelwert liefern und/oder da die Polymerverteilung unzugänglich ist. Manche dieser Mittelwerte sind zudem komplex und ihr numerischer Wert ist abhängig von der Gestalt des Polymers und seiner Wechselwirkung mit dem eingesetzten Lösungsmittel (z.B. Kombination von Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten). Außerdem sind viele der Absolutmethoden nur in einem begrenzten Massenbereich aussagekräftig². Diese Einschränkungen lassen den Einsatz einer realen breit verteilten Probe zur Abschätzung der Genauigkeit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung nicht zu. Wir haben uns daher entschlossen, durch die Mischung von eng verteilten Polymerstandards eine breite Verteilung zu simulieren (dazu werden vier PMMA-Standards im Bereich von ca. 1.500 bis 100.000 Da herangezogen). Die Polymerstandards werden so gewählt, dass eine weitestgehende Basislinienseparation im GPC-Eluogramm möglich ist, um die Signale der Standards auch einzeln auswerten zu können. Da die MALDI-TOF Massenspektrometrie für eng verteilte Proben als Absolutmethode gilt, kann mit den Ergebnissen der Messungen der einzelnen eingesetzten Standards aus der MALDI-TOF Massenspektrometrie vor dem Mischvorgang für das aus der GPC resultierende Eluogramm der Mischung (Abbildung 32) eine Eichkurve erstellt werden. Auf diese Weise können die Massenverteilung und die charakteristischen Daten der Verteilung absolut bestimmt werden. Es liegt damit eine Referenz vor, mit der die Ergebnisse aus der Methodik der GPC – MALDI-TOF – Kopplung verglichen werden können.

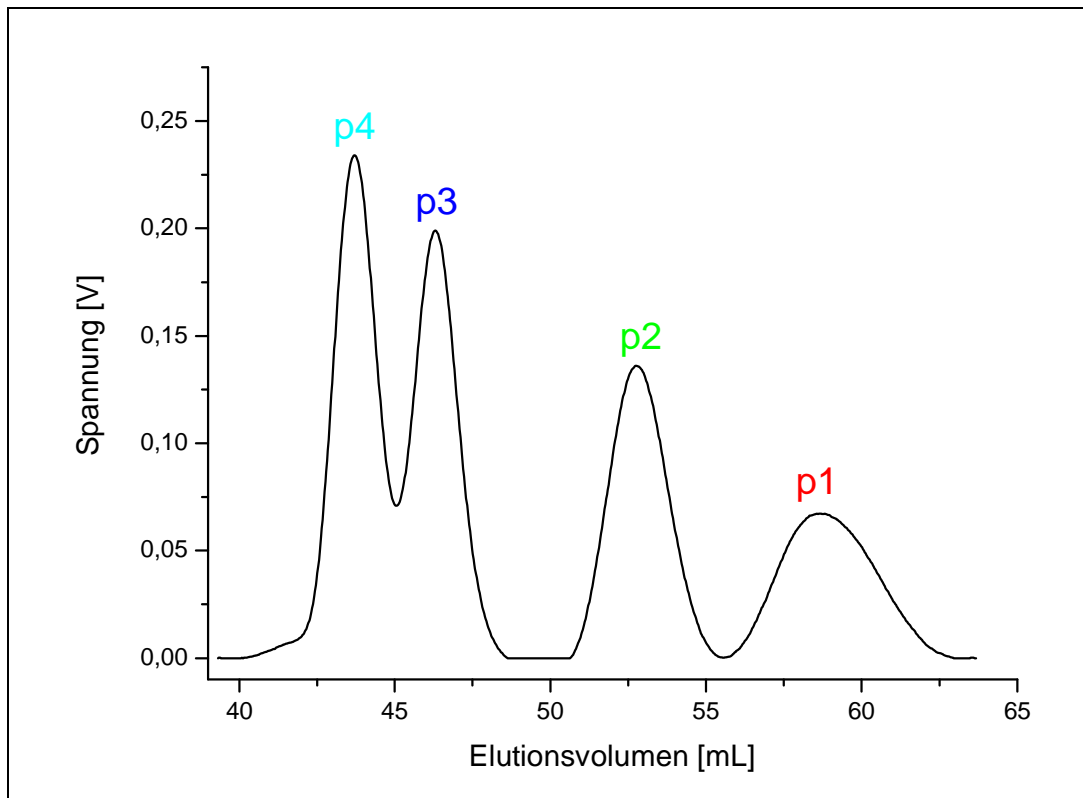


Abbildung 32: Basislinienkorrigiertes GPC-Eluogramm der Mischung aus den Polymerstandards **p1-p4**.

Im folgenden Kapitel wird zunächst aus den vom Hersteller angegebenen charakteristischen Daten der Polymerstandards eine Eichkurve erstellt und die entsprechende Verteilung berechnet. Anschließend wird die Absolutmassenbestimmung beschrieben.

3.2.1 Aus den Herstellerangaben resultierende Massenverteilung und Absolutmassenbestimmung

Um einen weiten Massenbereich von etwa 1.500 Da bis 100.000 Da abzudecken, werden die PMMA-Standards **p1-p4** zur Erstellung der Mischung an Hand der in Tabelle 6 aufgeführten Herstellerangaben ausgewählt. Außerdem werden diese Standards mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht. Die Spektren weisen die erwartete enge Verteilung auf (Abbildung 33); die zugehörigen charakteristischen

Daten sind ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführt. Es ist leicht ersichtlich, dass die MALDI-TOF-Werte teilweise gut mit den Herstellerangaben übereinstimmen (**p3**), teilweise aber auch stark voneinander abweichen (bis zu 22%). Diese Diskrepanzen sind darauf zurückzuführen, dass der Hersteller zur Bestimmung der Molekulargewichte die Lichtstreuung als Absolutmethode eingesetzt hat. In den folgenden Experimenten sollen die massenspektrometrisch ermittelten Werte genauer untersucht werden, um die Diskrepanzen aufzuklären.

PMMA-Standard	Herstellerangaben			MALDI-TOF Resultate		
	M_n [Da]	M_w [Da]	Pd	M_n [Da]	M_w [Da]	Pd
p1	1.920	2.100	1,09	2.470	2.660	1,08
p2	7.400	7.900	1,07	7.700	8.060	1,05
p3	35.000	37.000	1,06	34.350	35.350	1,03
p4	82.000	86.000	1,05	73.050	75.100	1,03

Tabelle 6: Charakteristische Daten der für die Mischung der ausgewählten PMMA-Standards.

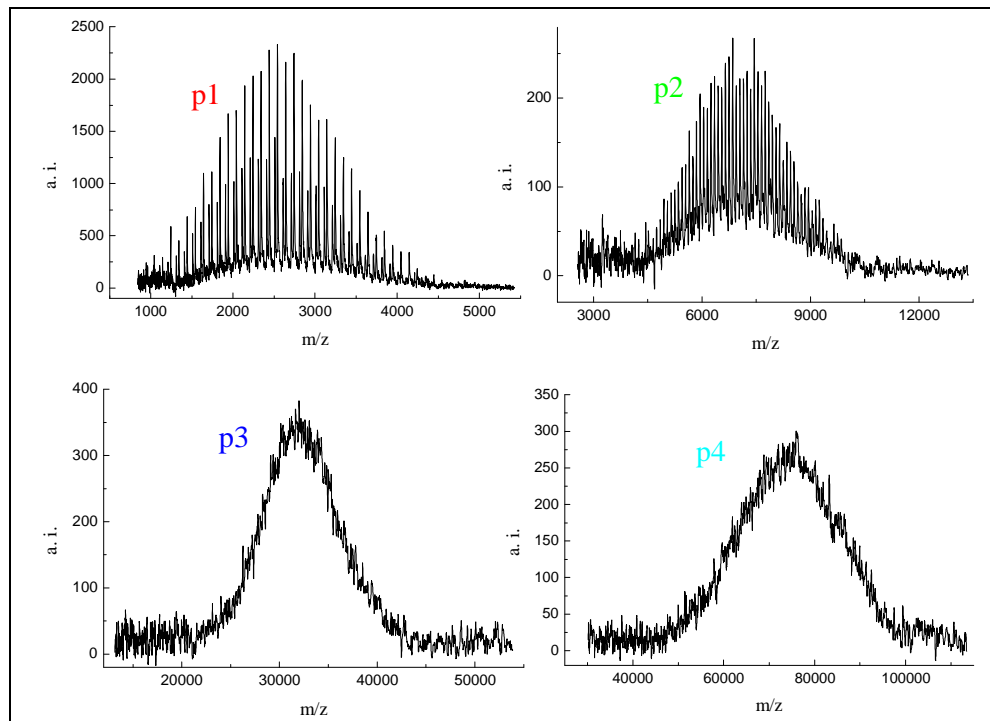


Abbildung 33: MALDI-TOF Massenspektren der für die Mischung eingesetzten PMMA-Standards **p1-p4**.

Die Abweichungen zwischen den charakteristischen Daten des Herstellers und den von uns per MALDI-TOF Massenspektrometrie ermittelten Werte schlagen sich auch in den entsprechenden Eichkurven und den Massenverteilungen nieder.

Zur Kalibrierung des GPC-Elugramms (Abbildung 32) werden die M_n -Werte herangezogen. Die Eichkurven sind in Abbildung 34 dargestellt. Als Funktion zur Anpassung der Kalibrierungspunkte wird ein Polynom dritten Grades gewählt. Im mittleren Massenbereich haben die Kurven einen annähernd identischen Verlauf. Im niedrigen und hohen Massenbereich dagegen weichen die Eichfunktionen voneinander ab. Die Unterschiede in den Eichfunktionen wirken sich maßgeblich auf die ermittelten

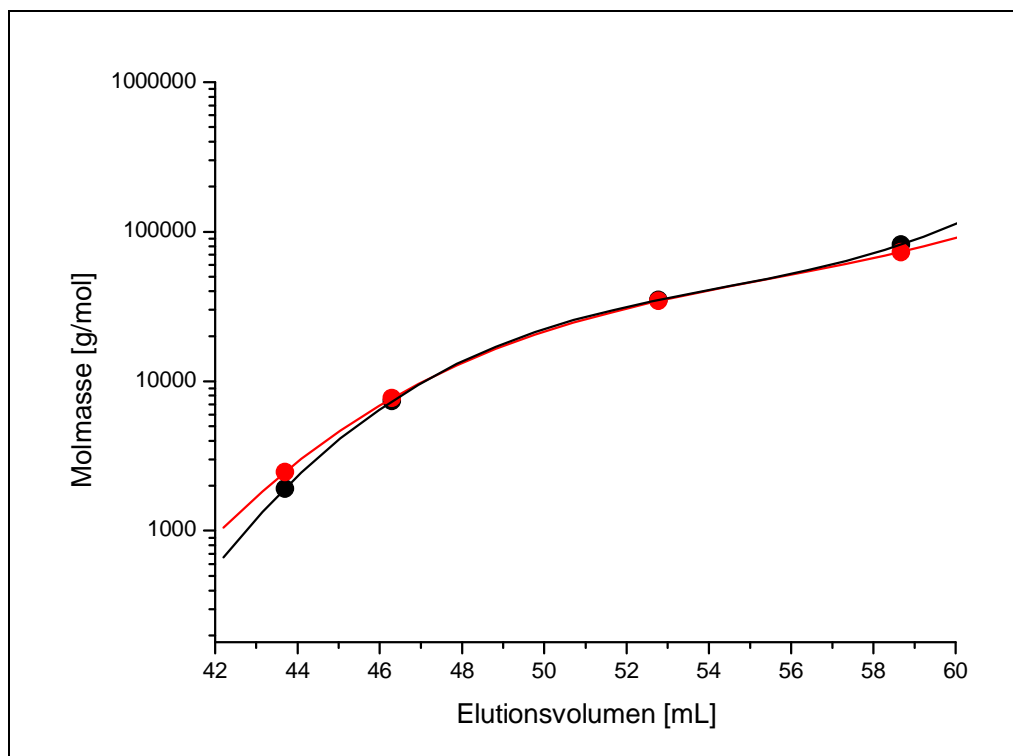


Abbildung 34: Eichfunktionen aus den Herstellerangaben (schwarz) und den MALDI-TOF Resultaten (rot).

Massenverteilungen aus (Abbildung 35). Die eingetragenen M_p -Werte entsprechen den einzelnen Signalmaxima. Die Verschiebungen im niedrigen und hohen Massenbereich sind offensichtlich. Das wirkt sich auch auf die ermittelten Werte für die Gesamtverteilung aus: Während sich für die Absolutmassenbestimmung ein M_n -Wert von 8.500 Da ergibt, liefert die Verwendung der Herstellerangaben einen Wert von 7.300 Da; das entspricht einer Abweichung von 14%. Für den M_w -Wert beträgt die

Abweichung 8%, für die Polydispersität 3%. Diese Unterschiede machen deutlich, dass selbst die Absolutmassenbestimmung der Polymerstandards mit verschiedenen Methoden zu Abweichungen führt, deren Ursache wahrscheinlich auf methodenspezifische Eigenarten zurückzuführen ist.

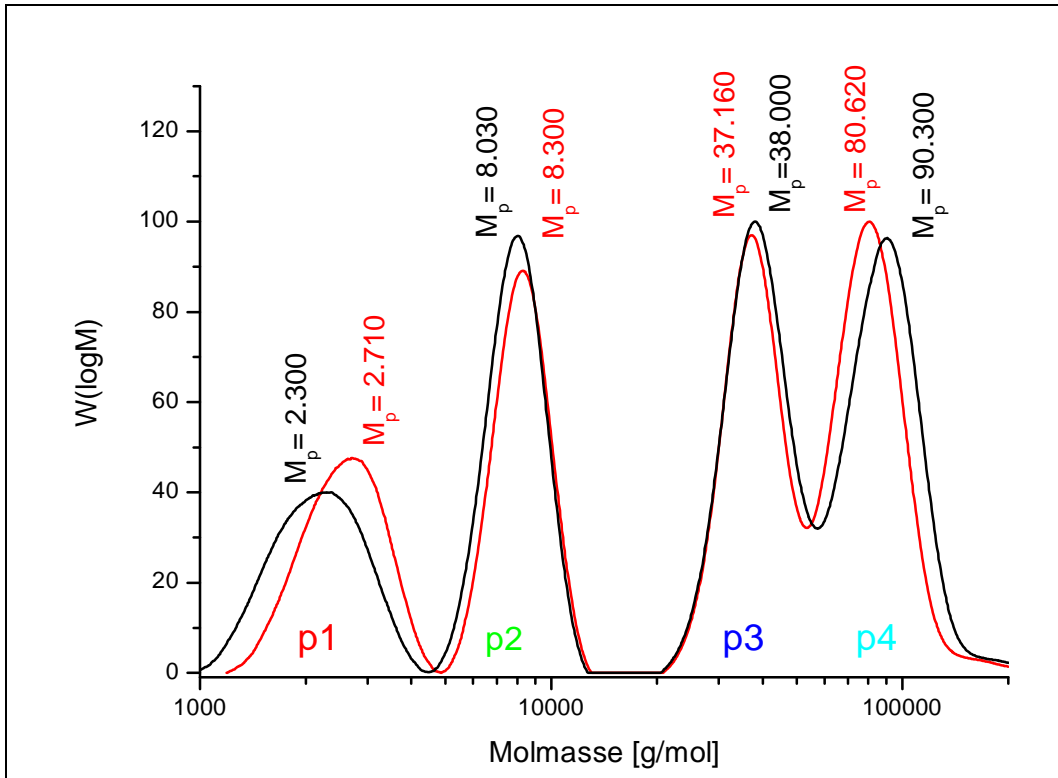


Abbildung 35: Massenverteilungen: kalibriert nach Herstellerangaben (schwarz) und nach MALDI-TOF Massenbestimmung (Referenz, rot).

Im Folgenden soll nun die Molmassenbestimmung mit Hilfe der Fraktionierung am Beispiel dieser künstlich hergestellten breiten Verteilung beschrieben werden, wobei die mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie ermittelten Werte als Referenz gelten sollen.

3.2.2 Anwendung der Methode auf eine simulierte breite Verteilung

Die aus den PMMA-Standards **p1-p4** hergestellte Mischung wird mit Hilfe einer halbpräparativen GPC fraktioniert. Zur Erzielung einer möglichst weitgehenden

Basislinienseparation, werden zunächst die Säulenkombination, die Beladungskonzentration, die Flussgeschwindigkeit usw. optimiert. Um reproduzierbare und zuverlässig auswertbare MALDI-TOF Spektren zu erhalten, darf die Substanzmenge in den Fraktionen nicht zu gering sein. Andererseits dürfen die Fraktionen aber auch nicht zu breit sein, da sonst die massenspektrometrischen Werte ungenauer werden. Bedingt durch die jeweiligen Massenanteile variiert außerdem die Substanzmenge bei gleich bleibender Fraktionsgröße von Fraktion zu Fraktion. Mit einer Fraktionsbreite von 30 Sekunden wurde ein Kompromiss gefunden, der allen Anforderungen gerecht wird (Abbildung 36).

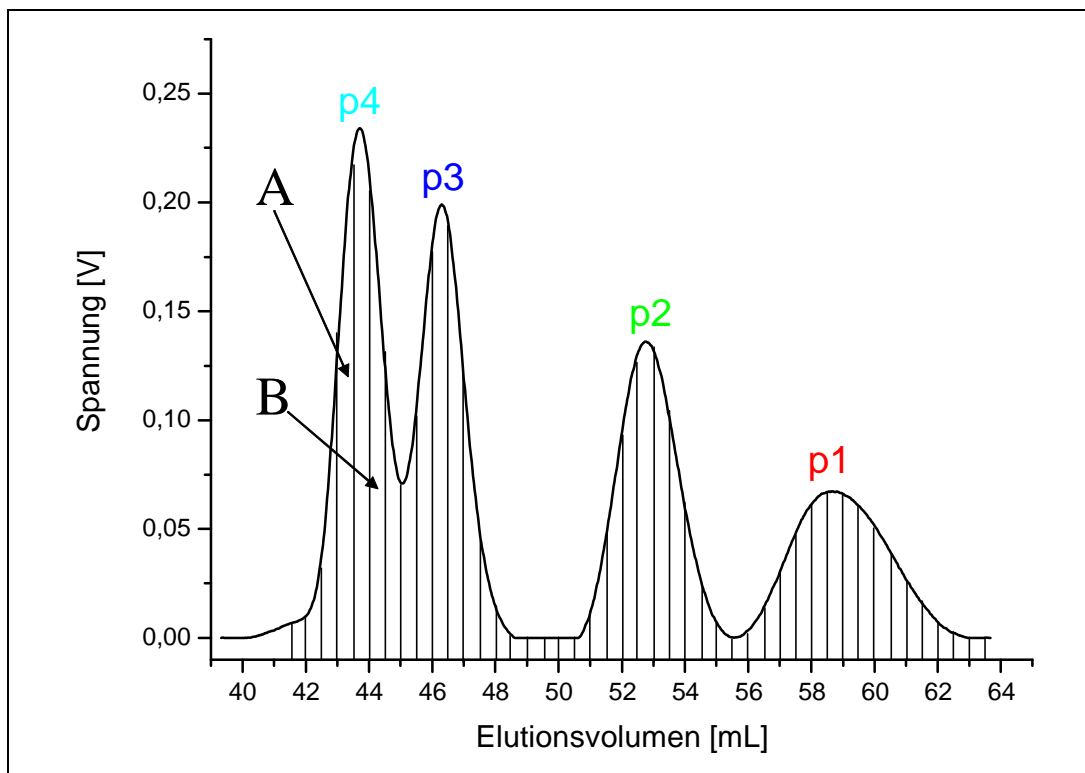


Abbildung 36: *Fraktionierung der simulierten breiten Verteilung in 30-Sekunden-Fraktionen (entsprechend 0,5 mL Elutionsvolumen).*

Die gesammelten Fraktionen werden anschließend mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht, um aus den Spektren die charakteristischen Daten zu berechnen. Allerdings kann wegen der zu geringen Substanzmenge in den Ausläufern der einzelnen Standards nicht von allen Fraktionen ein auswertbares Spektrum erhalten werden. Die M_n -Werte werden logarithmisch gegen das Elutionsvolumen aufgetragen;

die resultierende Eichfunktion (ein Polynom dritten Grades) ist in Abbildung 37 dargestellt. Durch Kalibrierung des in Abbildung 36 gezeigten Elugramms erhält man die in Abbildung 38 dargestellte Massenverteilung (grün). Zum Vergleich ist zusätzlich die in Kapitel 3.2.1 durch Massenbestimmung der Mischungskomponenten ermittelte Referenz abgebildet (rot). Entgegen den Erwartungen weicht die durch Fraktionierung erzielte Verteilung deutlich von der Referenz ab. Die Verschiebung in Richtung eines kleineren Massenbereichs wird in der Abbildung durch die Markierung der Signalmaxima betont. Die Abweichung der M_p -Werte beträgt bis zu 20%. Ermittelt man die charakteristischen Werte über die gesamte Verteilung, so ergibt sich für die Referenzverteilung ein M_w -Wert von 38.130 Da; für die durch Fraktionierung erhaltene Verteilung dagegen beträgt der M_w -Wert 31.400 Da (entspricht einer Abweichung von 17%). Die Abweichung für den M_n -Wert beträgt 5%. Außerdem ist die Massenverteilung deutlich enger als die der Referenz: Der Wert für die Polydispersität ist um 13% geringer.

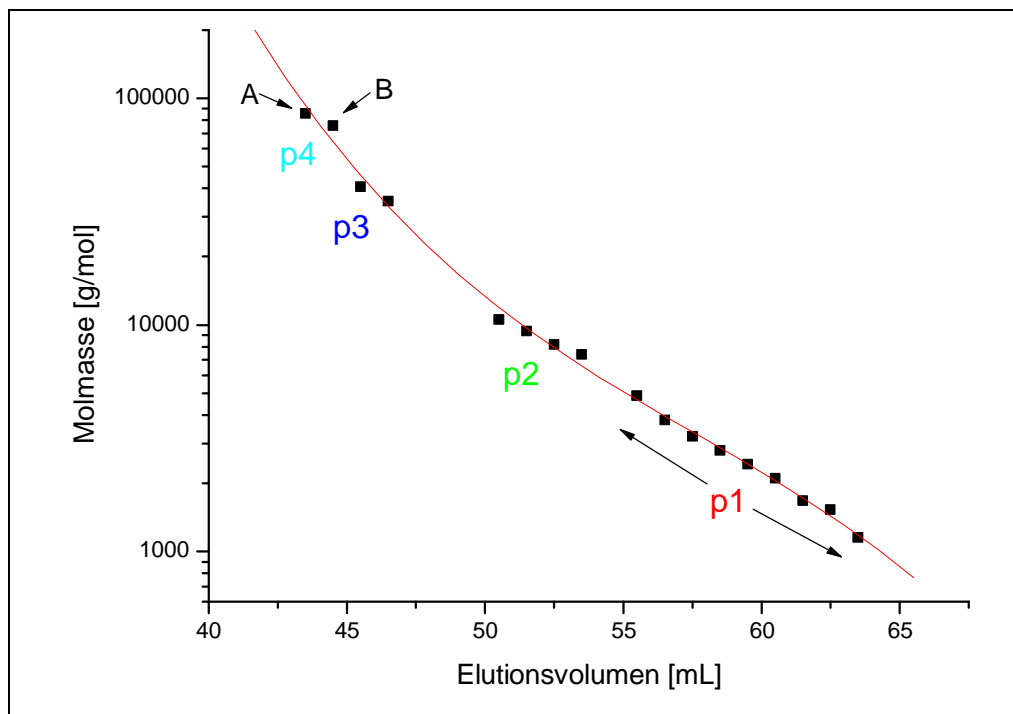


Abbildung 37: Eichkurve nach der GPC – MALDI-TOF – Kopplung.

Bei Betrachtung der Eichfunktion für die fraktionierte Probe (Abbildung 37) fällt auf, dass trotz einer Angleichung der Kalibrierungspunkte mit einem Polynom dritten

Grades ein Großteil der Punkte nicht auf der Funktion liegt. Die Punkte bilden stattdessen einen stufenförmigen Verlauf. Im Bereich der von den PMMA-Standards **p2**, **p3** und **p4** resultierenden Punkte befinden sich die Fraktionen mit kleinem Elutionsvolumen (also hohen Molmassen) unterhalb der Funktion, Fraktionen mit höherem Elutionsvolumen dagegen oberhalb der Funktion.

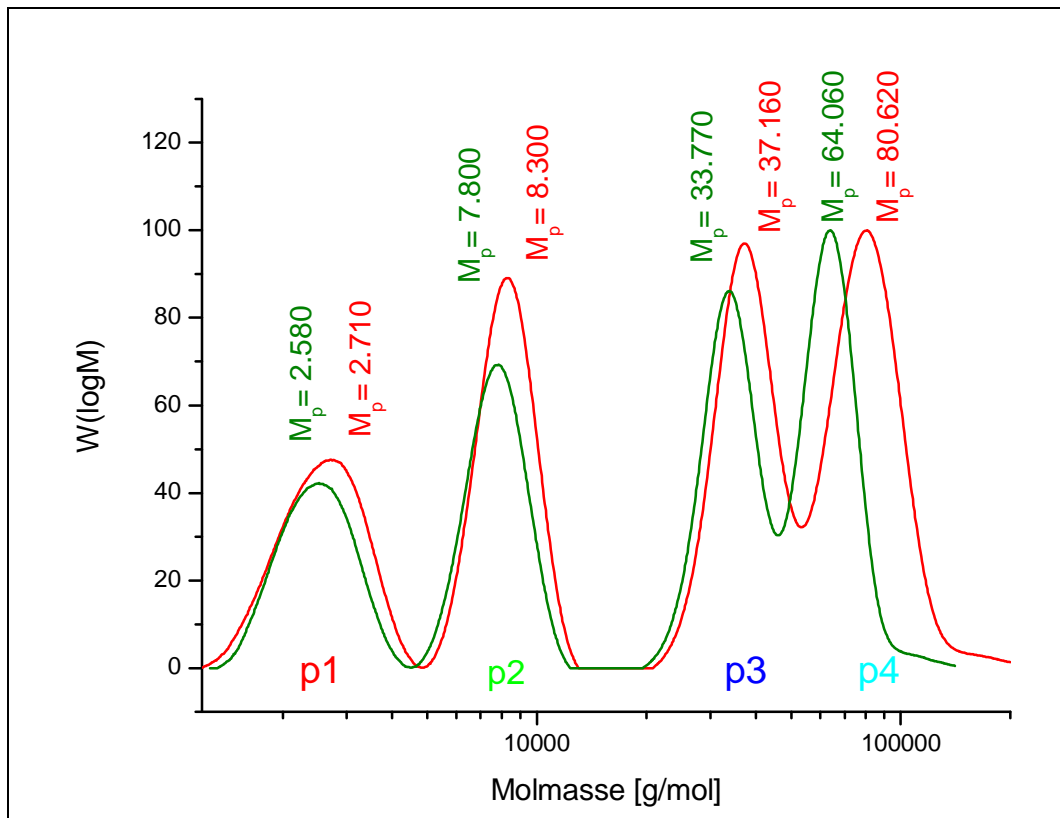


Abbildung 38: Resultierende Massenverteilungen nach der GPC – MALDI-TOF – Kopplung (grün) und der Absolutbestimmung (Referenz, rot).

Um den Grund für dieses Verhalten zu ermitteln, muss die Effektivität der Fraktionierung näher betrachtet werden. Zunächst sei erwähnt, dass die Grenzen der Molekulargewichte aller Fraktionen nicht so scharf sind, wie Abbildung 36 vermuten lassen könnte. Stattdessen zeigen die MALDI-TOF Spektren von nebeneinander liegenden Fraktionen eine starke Überlappung. Die einzelnen Fraktionen weisen eine glockenförmige Verteilung auf, da wegen der natürlichen Diffusion während des GPC-Trennprozesses zu etwa gleichen Teilen kleinere und größere Moleküle – deren Molekulargewichte außerhalb der Fraktionsgrenzen liegen – in den Fraktionen vertreten sind.

Betrachtet man beispielsweise die zur Kalibrierung im Bereich des PMMA-Standards **p4** herangezogenen Fraktionen A und B (Abbildung 36), so fällt auf, dass diese sich in den Flanken links bzw. rechts des Maximums. Da sich das **p4**-Signal im Elugramm – ausgehend von Fraktion A – zur rechten Seite noch relativ weit ausdehnt, enthält die glockenförmige Kurve dieser Fraktion die erwartete Anzahl kleinerer Moleküle. Aber da sich die theoretische Glockenform nach links auch über einen Bereich erstreckt, in dem im vorliegenden Fall bei der GPC-Analyse gar keine Moleküle detektiert werden, fehlen hier – zumindest partiell – die größeren Moleküle (vergleiche blau schraffierte Fläche in Abbildung 39). Es kommt dadurch zu einer Verschiebung der Molekulargewichtsmittelwerte zu kleineren Werten. In der Konsequenz liegt der Punkt der Fraktion A unter der Eichfunktion (Abbildung 37).

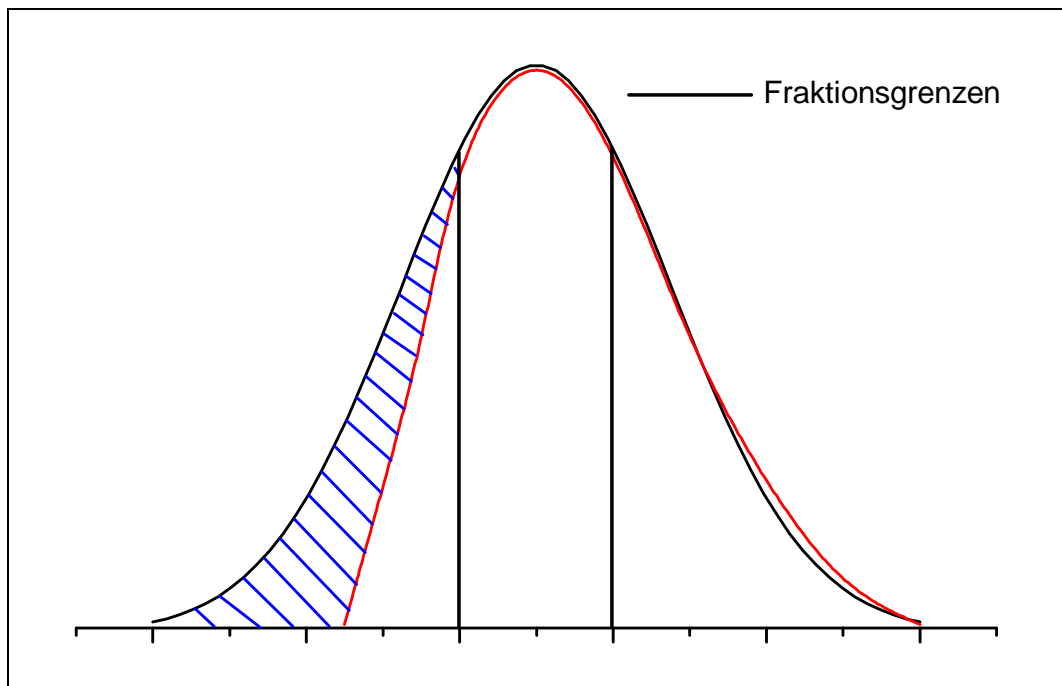


Abbildung 39: Fraktion A aus Abbildung 36: Theoretische Glockenkurve durch Diffusion (schwarz), Einfluss der Flankenlage (rot).

Fraktion B dagegen enthält auf der linken Seite des Elugramms die erwartete Anzahl großer Moleküle. Auf der rechten Seite dagegen fehlt für eine symmetrische Glockenform ein Teil der kleineren Moleküle, so dass die Molekulargewichtsmittelwerte zu höheren Werten verschoben sind und der Eichpunkt B über der Eichfunktion liegt.

Da sich diese Erscheinungen nicht einfach gegenseitig aufheben, muss festgehalten werden, dass diese Form der Fraktionierung zu inkorrekten Ergebnissen führt – allerdings nur wegen des Auftretens mehrerer Maxima in den simulierten breiten Verteilungen. Im Falle der realen breiten Verteilungen mit kontinuierlichem Verlauf spielt dieses Phänomen kaum eine Rolle.

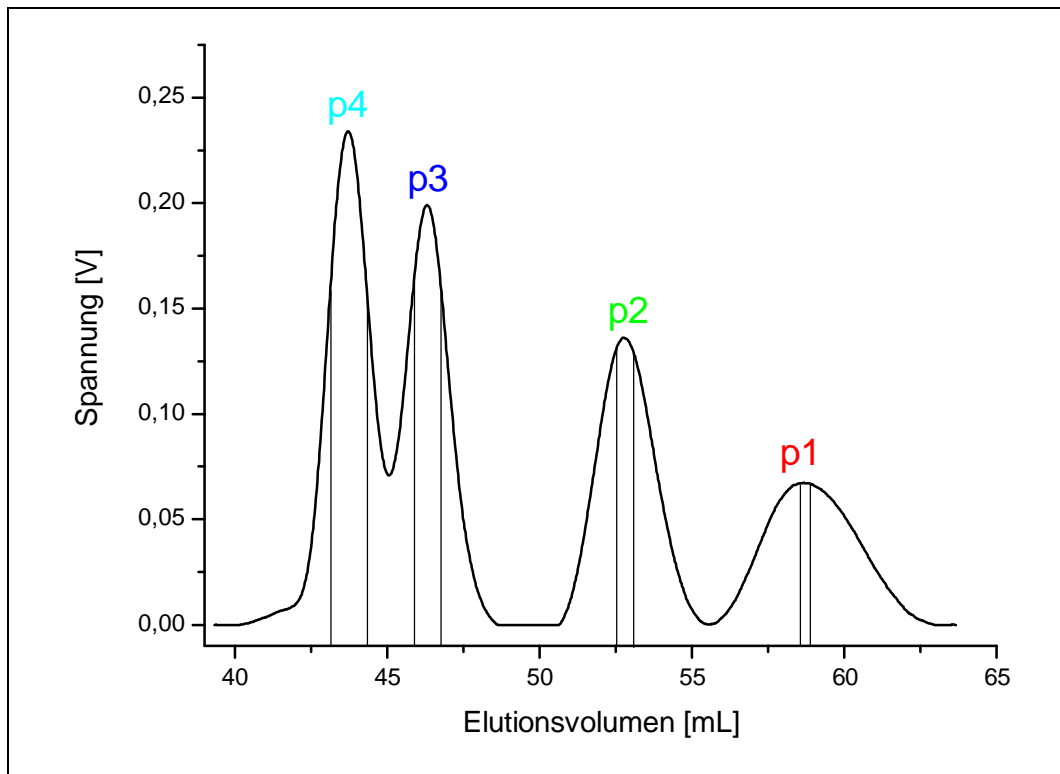


Abbildung 40: *Fraktionsbreite bei der Separation der Signalmaxima des GPC-Eluogramms.*

Zur Vermeidung des oben beschriebenen Effektes, werden in den folgenden Untersuchungen zur Kalibrierung nur Fraktionen aus den Signalmaxima aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert. Um eine ausreichende Substanzmenge für die MALDI-TOF Untersuchungen zu gewährleisten, wird die Fraktionsbreite mit wachsendem Molekulargewicht vergrößert (Abbildung 40). Durch die Auswahl von Dithranol als Matrix kann sonst nicht sichergestellt werden, dass aus den Messungen auswertbare Spektren resultieren, da bei Verwendung von Dithranol das Verhältnis von Matrix zu Analyt mit steigendem Molekulargewicht geringer werden muss, um optimale Spektren zu erhalten.

Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Ergebnisse der Fraktionierung untersucht.

3.2.2.1 Abhängigkeit von der GPC-Beladungskonzentration

Bereits bei der Optimierung der GPC-Trennung wurde eine Abhängigkeit des Elugramms von der Beladungskonzentration offensichtlich. Um eine ausreichende Substanzmenge für die MALDI-TOF Untersuchungen zu erhalten und gleichzeitig eine Basislinientrennung des Elugramms zu erreichen, wurde eine mögliche GPC-Beladungskonzentration von 5 bis 50 g/L ermittelt – entsprechend 1,25 bis 12,5 g/L von jedem der vier eingesetzten PMMA-Standards der Mischung. Es soll nun der Einfluss unterschiedlicher GPC-Beladungen innerhalb dieses Fensters auf die resultierende Massenverteilung bestimmt werden. Dazu werden der M_n -Wert, der M_w -Wert und die Polydispersität der gesamten Probe und die M_n - und M_w -Werte der PMMA-Standards **p1** und **p2** betrachtet. Für die Standards **p3** und **p4** wird auf die Einzelauswertung verzichtet, da für diese – auch bei geringster Beladung – keine Basislinienseparation erzielt werden konnte (Abbildung 32), und damit eine Festlegung von Grenzen für die Ermittlung der charakteristischen Daten nicht möglich ist.

Wie in Abbildung 41 dargestellt, liegen alle per GPC – MALDI-TOF – Kopplung ermittelten M_n - und M_w -Werte des PMMA-Standards **p1** unterhalb der als Referenz geltenden Werte aus der direkten Bestimmung mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie. Die Abweichungen liegen zwischen 2% und 15%. Die M_n - und M_w -Werte verlaufen in Abhängigkeit der Beladungskonzentration zwar parallel zueinander, es lässt sich aber kein durchgehend stetiger Verlauf der Abweichungen von der Referenz feststellen: Beginnend bei einer Konzentration von 50 g/L bis zu 10 g/L nähern sich die Werte für die mittleren Molekulargewichte der Referenz zwar an, für die niedrigste Beladung (5 g/L) steigt die Abweichung jedoch wieder stark an.

Bei Betrachtung der korrespondierenden Graphen für den PMMA-Standard **p2** (Abbildung 42) fällt auf, dass auch hier alle ermittelten mittleren Molmassen unterhalb der zugehörigen Referenzen aus der Absolutbestimmung liegen – die Abweichungen liegen zwischen 1% und 8%. Zwar verlaufen auch in diesem Fall die M_n - und M_w -Werte parallel zueinander, aber die Abweichungen wachsen im Bereich von 5 g/L bis

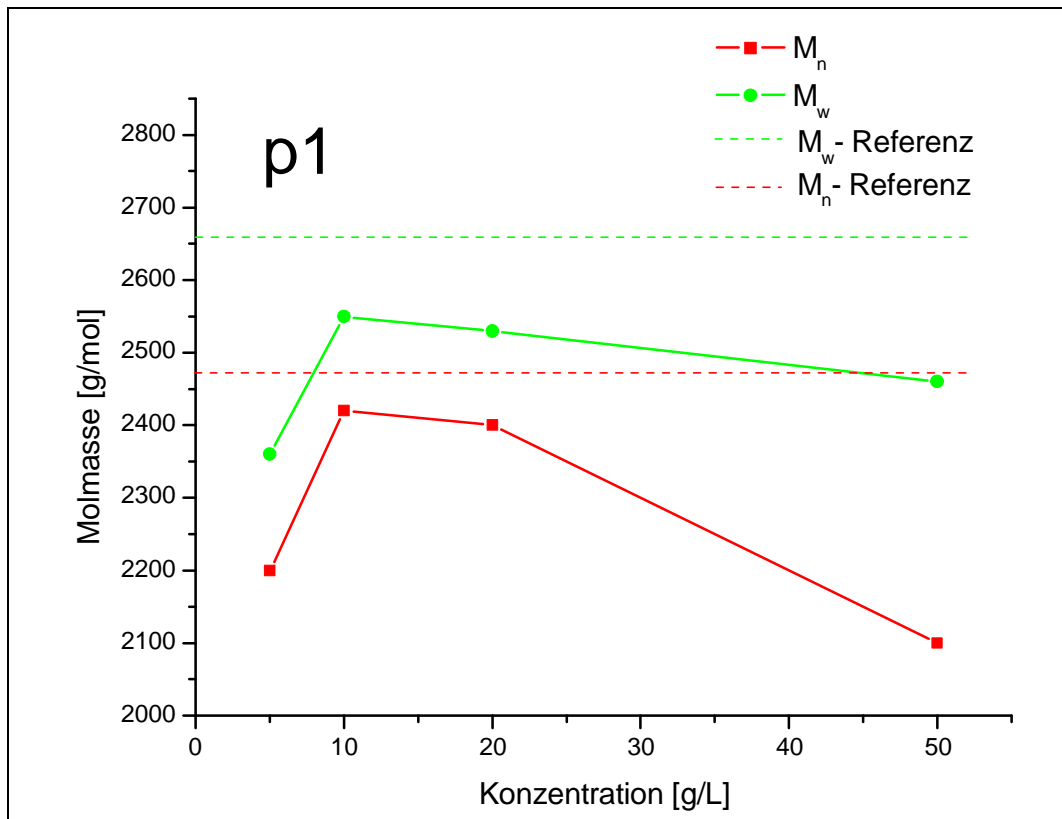


Abbildung 41: PMMA-Standard **p1**: Abhängigkeit des M_n - und M_w -Wertes von der Beladungskonzentration.

20 g/L an, um für 50 g/L wieder geringer zu werden. Der Kurvenverlauf für den PMMA-Standard **p2** verhält sich damit spiegelbildlich zu dem von **p1**. So kommen im Falle von **p1** die M_n - und M_w -Werte für mittlere Beladungskonzentrationen (10 g/L und 20 g/L) der Referenz am nächsten, während diese Konzentrationen für **p2** zu den größten Abweichungen führen.

Abschließend werden die M_n - und M_w -Werte der gesamten Mischung ermittelt (Abbildung 43). Zur Berechnung der Referenzen wurde aus den mittleren Molmassen eine Eichkurve erstellt, mit der das GPC-Elugramm kalibriert wurde. Abgesehen von dem M_n -Wert für die niedrigste Konzentration liegen für die gesamte Probe alle mittleren Molmassen bei den unterschiedlichen Beladungskonzentrationen unterhalb der Referenzen. Die Abweichungen betragen zwischen 4% und 28%. Die M_n - und die M_w -Kurve laufen mit steigender Beladungskonzentration scherenförmig auseinander; entsprechend steigt die Polydispersität P_d an (Abbildung 44).

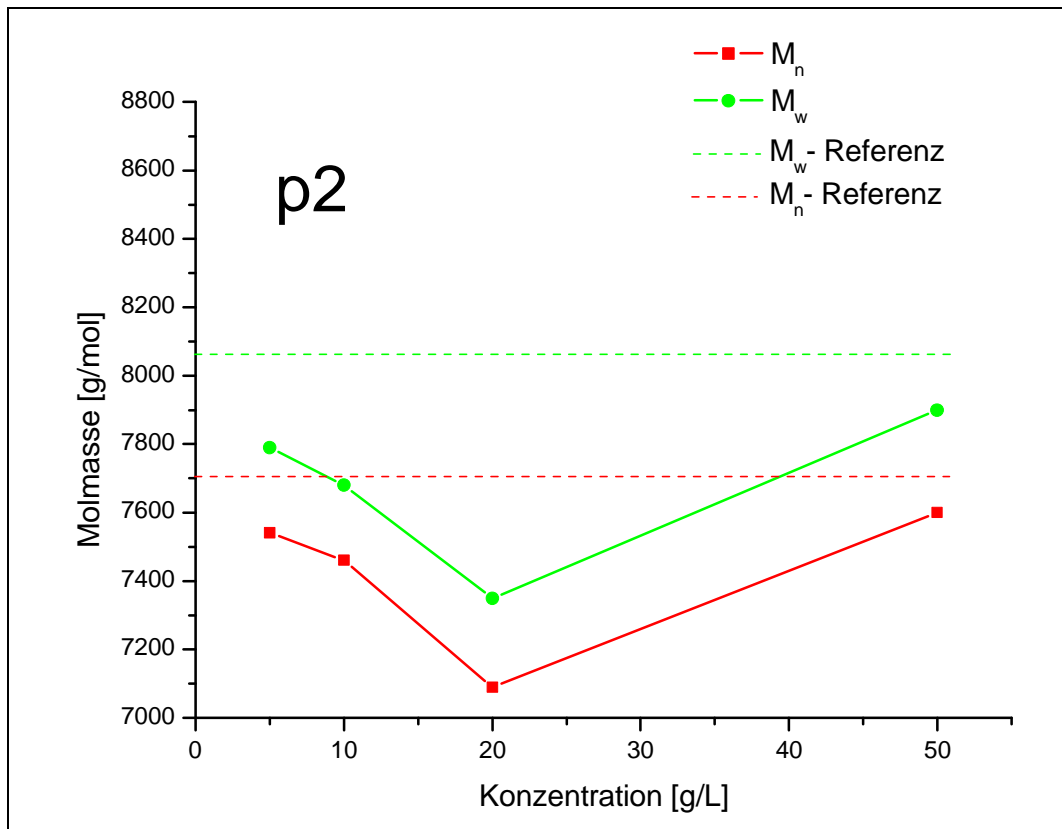


Abbildung 42: PMMA-Standard **p2**: Abhängigkeit des M_n - und M_w -Wertes von der Beladungskonzentration.

Dass die per GPC – MALDI-TOF – Kopplung ermittelten mittleren Molmassen fast ausschließlich niedriger ausfallen als die zuvor ermittelten Referenzwerte, muss auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis der Massenspektren der Fraktionen zurückgeführt werden. Offensichtlich ist die Analytmenge in den einzelnen Fraktionen so gering, dass die höheren Molekulargewichtsanteile der Fraktionen im Rauschen untergehen – ein Effekt, der durch die Art der massenspektrometrischen Detektion noch zusätzlich verstärkt wird („Häufigkeitsdetektor“, vergleiche Einleitung zu diesem Kapitel). Die Kalibrierung der Elugramme mit den aus diesen Werten erstellten Eichfunktionen liefert entsprechend zu kleine mittlere Molmassen. Unterstützt wird diese These durch den Anstieg der Polydispersität der Gesamtprobe mit steigender Beladungskonzentration (Abbildung 44): Befinden sich mehr Analytmoleküle in einer Fraktion, so werden auch die höheren Anteile mit größerer Wahrscheinlichkeit detektiert.

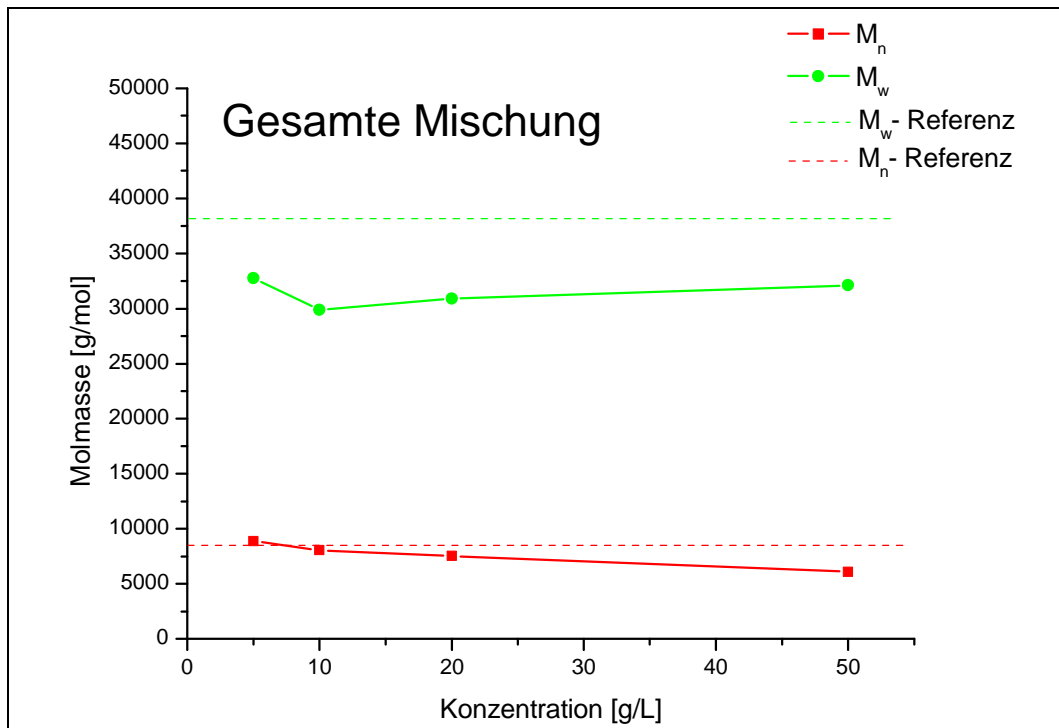


Abbildung 43: *Gesamte Mischung: Abhängigkeit des M_n - und M_w -Wertes von der Beladungskonzentration.*

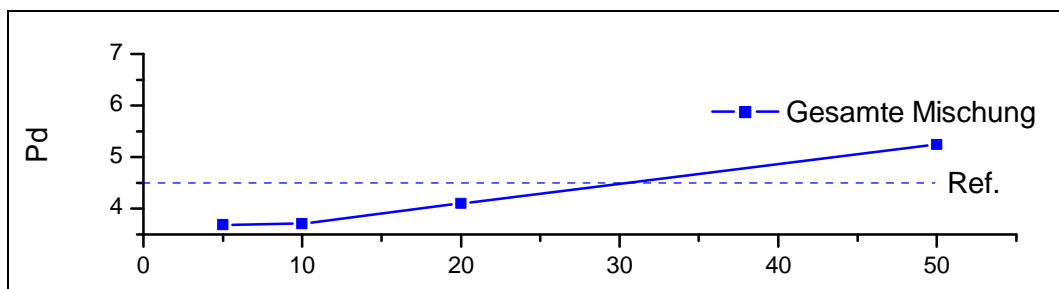


Abbildung 44: *Gesamte Mischung: Abhängigkeit der Polydispersität von der Beladungskonzentration.*

Auf diese Weise wird das Massenspektrum breiter, was sich schließlich auch auf das mit diesen Werten kalibrierte Elugramm auswirkt. Eine Erhöhung der Beladungskonzentration – und damit ein Anstieg der Analytmenge in den Fraktionen – ist nicht möglich, da dies zu einer Aufhebung der Basislinientrennung führen würde.

Die Uneinheitlichkeit der M_n - und M_w -Werte – speziell in den Einzelauswertungen von **p1** und **p2** – beruht auf statistischen Schwankungen.

Wie im Folgenden beschrieben wird, führen aber nicht nur experimentelle Parameter zu unterschiedlichen Ergebnissen, vielmehr beeinflusst auch die Vorgehensweise bei der Auswertung der Spektren und Elugramme die Resultate.

3.2.2.2 Auswirkung der gewählten Kalibrierungsfunktion

Nach der Analyse der vier Fraktionen mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie werden die resultierenden mittleren Molmassen logarithmisch gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Um das entsprechende GPC-Elugramm zu kalibrieren, müssen die ermittelten Koordinaten einer mathematischen Funktion angepasst werden.

Da hier nur vier Punkte vorliegen kommen nur eine lineare Anpassung oder ein Polynom dritten Grades in Frage. Wie in Abbildung 45 zu sehen, liegen bei der Anpassung mit einem Polynom dritten Grades alle Punkte auf der Funktion. Da nur Fraktionen aus den Signalmaxima der Elugramme massenspektrometrisch analysiert werden, müssen aber auch die für die Auswertung wichtigen extrapolierten Bereiche beachtet werden. Durch die polynomische Anpassung steigen die mittleren Molmassen sowohl im oberen als auch im unteren extrapolierten Bereich überproportional an. Bei der linearen Anpassung dagegen verläuft die Gerade zwar nicht exakt durch die vorgegebenen Koordinaten, dafür ändern sich die mittleren Molmassen für kleine und große Elutionsvolumina im extrapolierten Bereich aber weiter linear. Die Anpassung mit einer Geraden könnte daher bei der verwendeten Säulenkombination und in dem betrachteten Molekularbereich eher der Realität entsprechen, als die auf den ersten Blick genauere Anpassung mit einem Polynom dritten Grades.

In Abbildung 46 ist beispielhaft gezeigt, wie stark sich die Auswahl der Kalibrierungsfunktion auf die berechnete Verteilung auswirkt.

Wie der Verlauf der Ausgleichsgerade in Abbildung 45 vermuten ließ, liegen die Signalmaxima der Standards **p2** und **p3** bei Anwendung dieser Funktion höher als beim Einsatz des Polynoms. Entsprechend liegen die Maxima von **p1** und **p4** unter Anwendung der aus der linearen Regression resultierenden Funktion bei etwas niedrigeren Werten. Die Abweichungen betragen bis zu 11%.

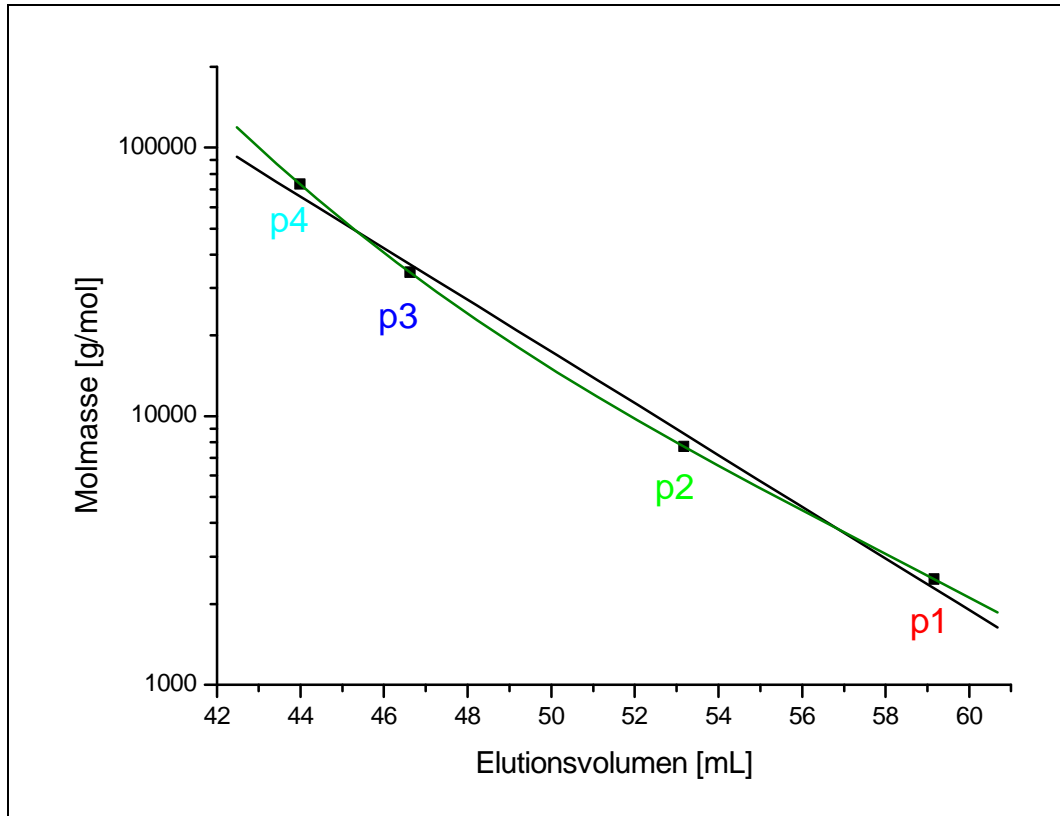


Abbildung 45: Wahl der Kalibrierungsfunktion: Linear (schwarz), Polynom dritten Grades (grün).

Funktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Pd
Gerade	7.650	30.200	3,95
Polynom	8.060	29.900	3,71

Tabelle 7: Gesamte Probe: Mittlere Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Kalibrierungsfunktion.

Bei der Ermittlung der mittleren Molmassen über die gesamte Probe heben sich die Abweichungen teilweise auf (vergleiche Tabelle 7). Dennoch bleiben Diskrepanzen von bis zu 5% (M_n -Wert).

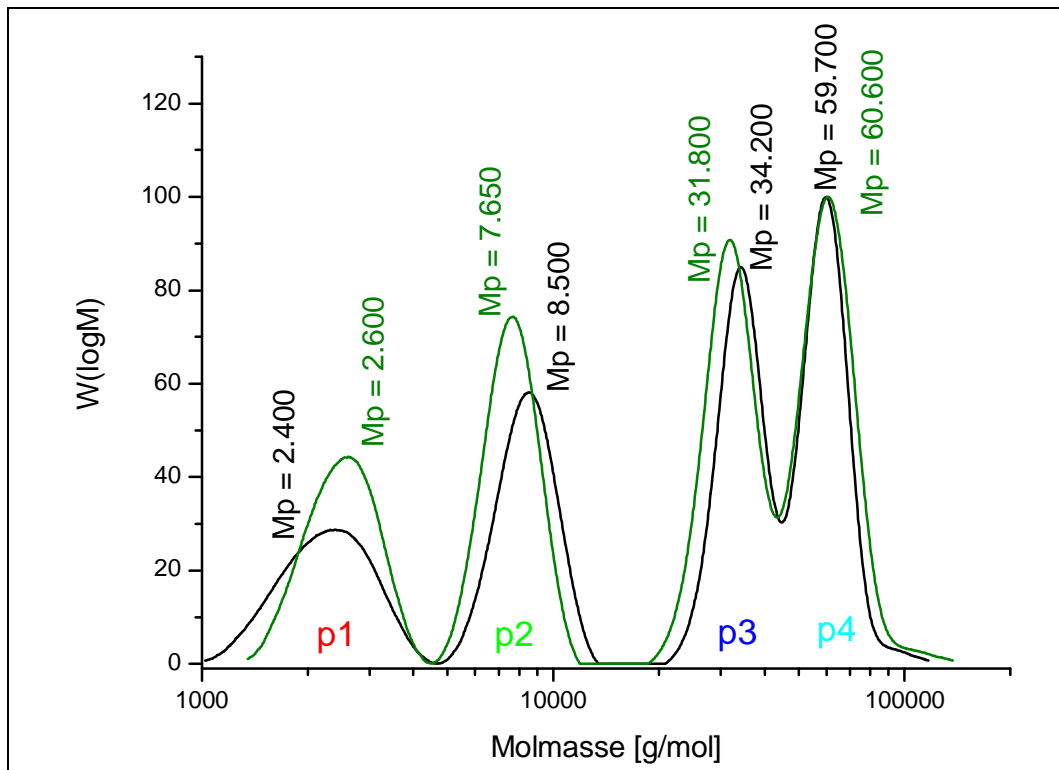


Abbildung 46: Massenverteilungen unter Anwendung der linearen (schwarz) und der polynomischen (grün) Kalibrierung.

3.2.2.3 Einfluss der Basislinienkorrektur

Um die MALDI-TOF-Massenspektren polymeranalytisch auszuwerten, müssen die Rohspektren einer Basislinie angepasst werden. Wie in Abbildung 47 gezeigt, bieten sich für Spektren, die eine angedeutete, aber dennoch unvollständige Auflösung zeigen, zwei Möglichkeiten, um eine Basislinie zu konstruieren. Entweder die Basislinie wird so gelegt, als wäre die Auflösung des Spektrums vollkommen (grün), oder sie wird direkt unter die einzelnen partiell aufgelösten Signale gesetzt (rot). Die Abweichung in den resultierenden mittleren Molmassen beträgt für den ausgewählten Fall etwa 3% - entsprechend ändern sich die Koordinaten zur Ermittlung der Eichkurve. Welche Methode zu den realistischeren Werten führt, ist auch in Fachkreisen umstritten¹⁸⁹. Wir haben uns durchgehend für die Methode der imaginären vollständigen Auflösung (grün) entschieden.

Weitere Faktoren, die das Ergebnis von MALDI-TOF Messungen – auch im Falle von eng verteilten Proben – beeinflussen sind die verwendete Matrix, das eingesetzte Kationisierungssalz und die diversen Geräteparameter (z. B. „delayed extraction“, vergleiche Kapitel 1.1.1.1.). Außerdem ist die endgruppenabhängige Desorptions- und Ionisierungswahrscheinlichkeit zu erwähnen.

Des Weiteren ist in der Praxis eine Abhängigkeit der Resultate von dem Operator zu beobachten, und zwar sowohl bei der Probenpräparation, als auch bei der Auswertung der Spektren (z. B. bei der oftmals nicht eindeutigen Wahl der unteren und oberen Grenze bei der polymeranalytischen Analyse der Massenspektren).

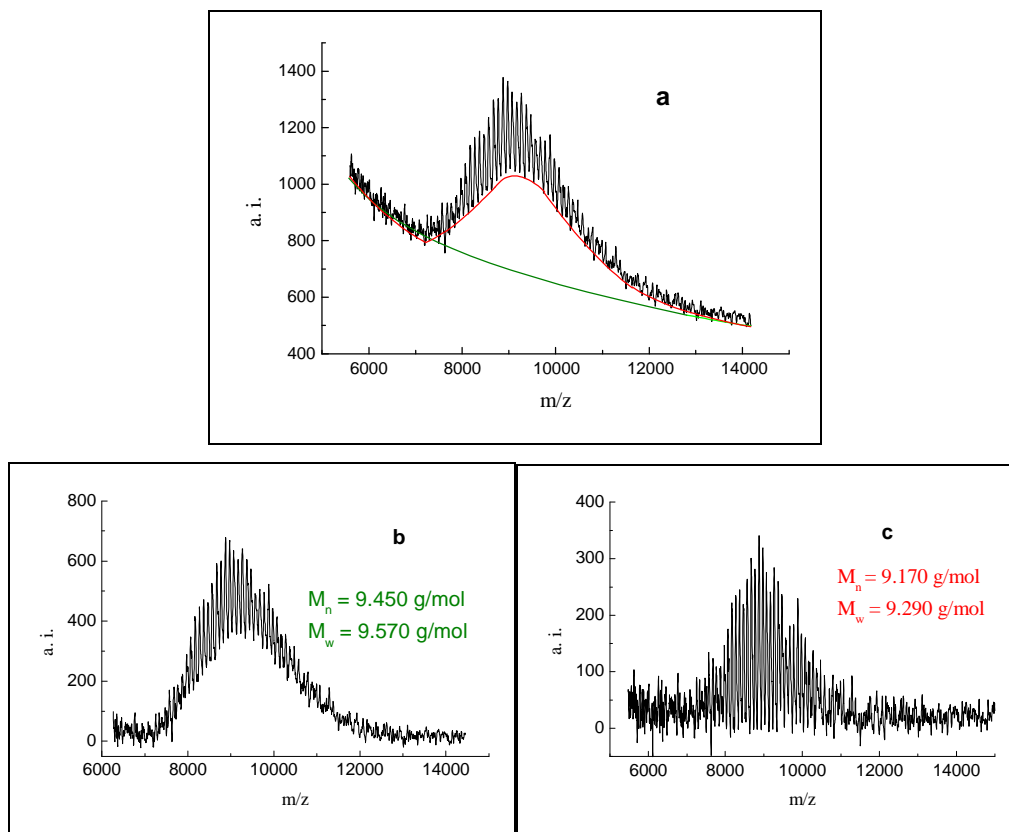


Abbildung 47: a) Rohspektrum; b), c) Basislinienkorrigierte Spektren.

Im Folgenden soll die Reproduzierbarkeit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung überprüft werden. Dazu werden fünf Messungen unter absolut identischen Bedingungen durchgeführt.

3.2.2.4 Reproduzierbarkeit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, sind die per GPC – MALDI-TOF – Kopplung ermittelten mittleren Molmassen einerseits stark von den verschiedenen Analyse- und Geräteparametern und andererseits von der Wahl der Optionen in der Auswertung abhängig. Um abschätzen zu können, inwieweit die festgestellten Abweichungen auf die untersuchten Parameter zurückzuführen sind, oder ob es sich lediglich um statistische Schwankungen handelt, werden die mittleren Molmassen einer Mischung fünfmal unter identischen Bedingungen mit der GPC-MALDI-TOF Kopplung ermittelt.

In Abbildung 48 sind die mittleren Molmassen M_n und M_w aufgetragen. Die Werte schwanken jeweils um den gebildeten Mittelwert aus den fünf Messungen. Die mittleren und die maximalen Abweichungen betragen bis zu 5% (vergleiche Tabelle 8). Lediglich die maximale Abweichung des M_w -Wertes der gesamten Mischung liegt mit 11% deutlich höher. Es handelt sich hierbei um einen Ausreißer, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Fehler während der Analyse schließen lässt.

Da Abweichungen in einem Bereich bis zu 5% schon auf die Statistik der GPC-Trennung zurückzuführen sind¹⁸⁹, kann die Reproduzierbarkeit der Ermittlung der mittleren Molekulargewichte mit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung als gut angesehen werden.

	Mittlere Abweichung		Maximale Abweichung	
	M_n	M_w	M_n	M_w
p1	3%	3%	4%	5%
p2	1%	1%	1,3%	1,3%
Gesamte. Mischung	2%	5%	5%	11%

Tabelle 8: *Mittlere und maximale prozentuale Abweichung der mittleren Molmassen M_n und M_w vom Mittelwert der fünf Messungen.*

Im folgenden Kapitel werden die Erfahrungen, die aus der Fraktionierung und massenspektrometrischen Analyse einer bekannten Mischung gemacht wurden, auf reale Systeme übertragen.

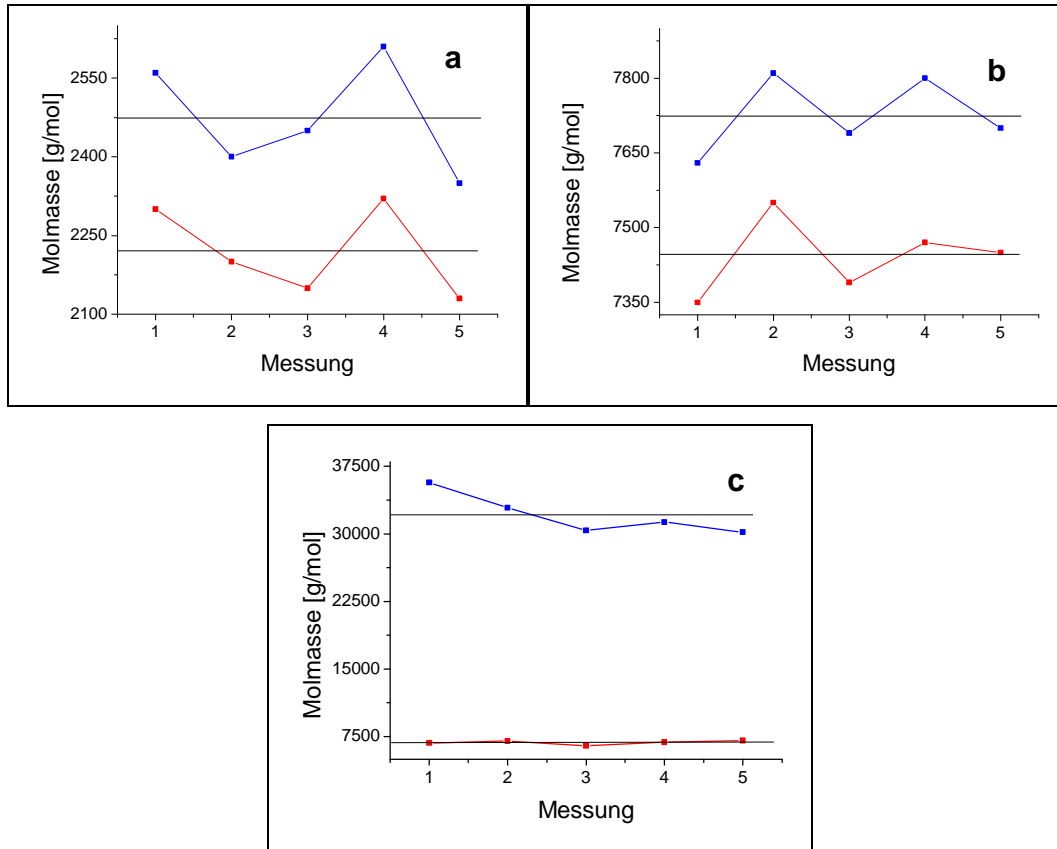


Abbildung 48: Prüfung der Reproduzierbarkeit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung : a) **p1**, b) **p2**, c) gesamte Mischung. M_n (rot), M_w (blau), die schwarzen Linien repräsentieren den jeweiligen berechneten Mittelwert aus den fünf Messungen.

3.2.3 Anwendung der GPC – MALDI-TOF – Kopplung auf reale breit verteilte Copolymere

Die untersuchten Copolymere bestehen aus den Monomeren Methylmethacrylat (MMA), n-Butylmethacrylat (nBMA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Methylacrylat (MA) unter Zugabe des Reglers Pentaerythrittrathiolglycolat (PETTG) polymerisiert wurden (vergleiche Tabelle 9). Laut Hersteller liegt die mittlere Molmasse im Bereich von 10.000 bis 20.000 g/mol. Die exakte Ermittlung der charakteristischen Daten allein mit Hilfe der GPC ist nicht möglich, da für derartige statistische Copolymere keine Kalibriersubstanzen verfügbar sind. Der Versuch, die Proben direkt

mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu analysieren, verlief erfolglos: Außer Matrixsignalen sind keine weiteren auswertbaren Signale detektierbar. Im Gegensatz zu eng verteilten Polymeren bewirkt die Uneinheitlichkeit der statistisch verteilten Copolymere – hervorgerufen durch die unterschiedlichen Molmassen und Isotopenmuster der eingesetzten Monomere – eine Flut von Signalen im erwähnten Massenbereich. Der Detektor kann daher die einzelnen Signale nicht auflösen, und einhergehend mit der Breite der Verteilung wird in der Konsequenz nur ein verrauschtes Spektrum produziert. Daher soll auf diese Copolymersysteme die GPC – MALDI-TOF – Kopplung angewendet werden. Zur Fraktionierung der Proben wird die gleiche GPC-Apparatur – einschließlich der optimierten Parameter – verwendet, wie zur Trennung des Mustersystems (Kapitel 3.2.2).

Vor der Analyse der Copolymersysteme unter speziellen Gesichtspunkten, wird zunächst im Zuge der Optimierung der GPC-Beladungskonzentration die Durchführung der Methode an dem realen Copolymer A beschrieben.

Copolymer	Monomerzusammensetzung in %				Regler in %
	MMA	nBMA	MA	HEMA	
A	41,5	45	1	9	3,5
B	41,25	45	1	9	3,75
C	41	45	1	9	4,0
D	42	44	1	9	4,0
E	47	39	1	9	4,0

Tabelle 9: *Monomerzusammensetzung der Copolymere A-E.*

3.2.3.1 Optimierung der GPC-Beladungskonzentration

Während es in dem Fall der simulierten breiten Verteilung für unsere Untersuchungen von Bedeutung war, eine möglichst geringe Beladungskonzentration zu wählen, um eine Separation der einzelnen Polymerstandards im Elugramm zu erreichen, spielt dieser Aspekt bei dem kontinuierlich verlaufenden Elugramm einer realen Verteilung mit nur einem Maximum kaum eine Rolle. An dieser Stelle sollen die charakteristischen

Daten der Probe in Abhängigkeit der Beladungskonzentration betrachtet werden, um eine optimale Substanzmenge zu ermitteln, die einerseits genügend Material in den Fraktionen zur Analyse per MALDI-TOF Massenspektrometrie aufweist, andererseits aber nicht zu einer Verbreiterung des GPC-Elugramms führt.

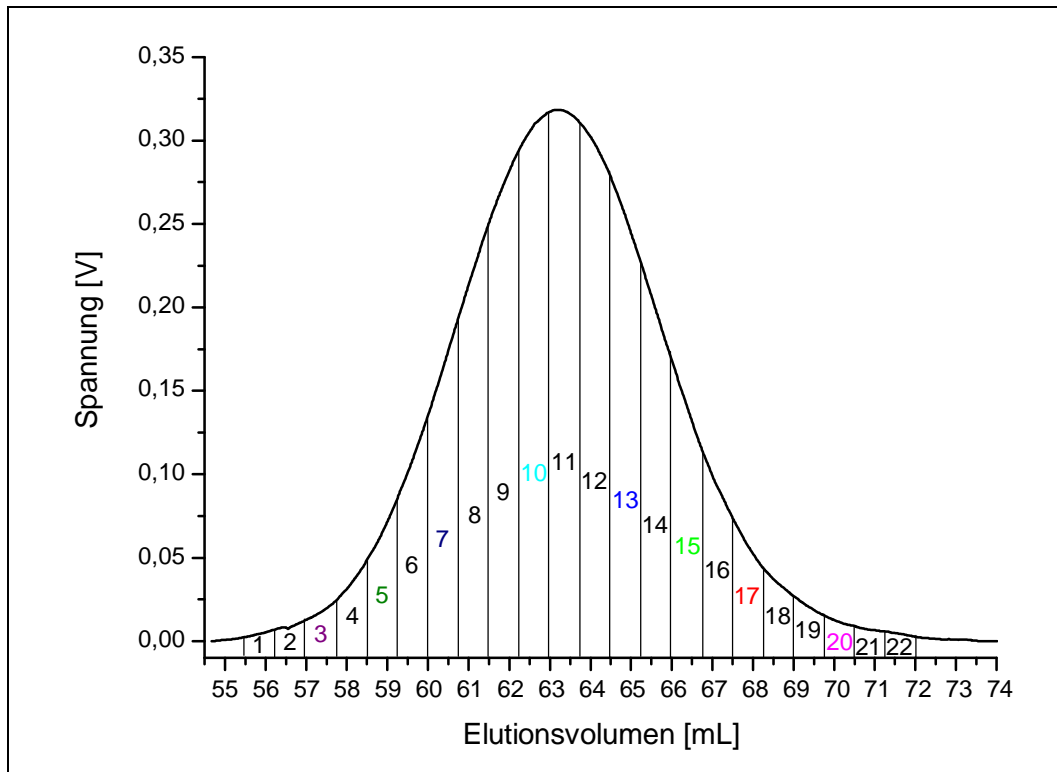


Abbildung 49: GPC-Eluogramm von Copolymer A.

Abbildung 49 zeigt das Eluogramm des Copolymers A. Das Eluat wird in 0,75mL-Fraktionen, die anschließend massenspektrometrisch untersucht werden, aufgetrennt. Die zur Kalibrierung des Elugramms ausgewählten Fraktionen sind farblich markiert. In Abbildung 50 sind die entsprechenden Massenspektren dargestellt. Auf den ersten Blick scheint die Verteilungsbreite der Massenspektren mit steigendem Molekulargewicht stark anzusteigen, so dass man folgern könnte, dass eine einheitliche Trennleistung der GPC-Anlage über den gesamten Molekulargewichtsbereich nicht gegeben ist. Tatsächlich aber liegt die Polydispersität aller Fraktionen zwischen 1,01 und 1,02.

Eine Betrachtung der Flächeninhalte der Kurven als Maß für die Intensität lässt in erster Näherung nur eine Abhängigkeit von der Substanzmenge erkennen, nicht aber eine unterschiedliche Desorptions/Ionisations-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des

Molekulargewichtes. Im niedermolekularen Bereich ist Fraktion 20 die letzte messbare Fraktion; im hochmolekularen Bereich ist Fraktion 3 die erste Fraktion, bei der ein auswertbares Massenspektrum erhalten werden konnte. In den Fraktionen darüber bzw. darunter ist die Substanzmenge für eine MALDI-TOF Analyse offensichtlich zu gering.

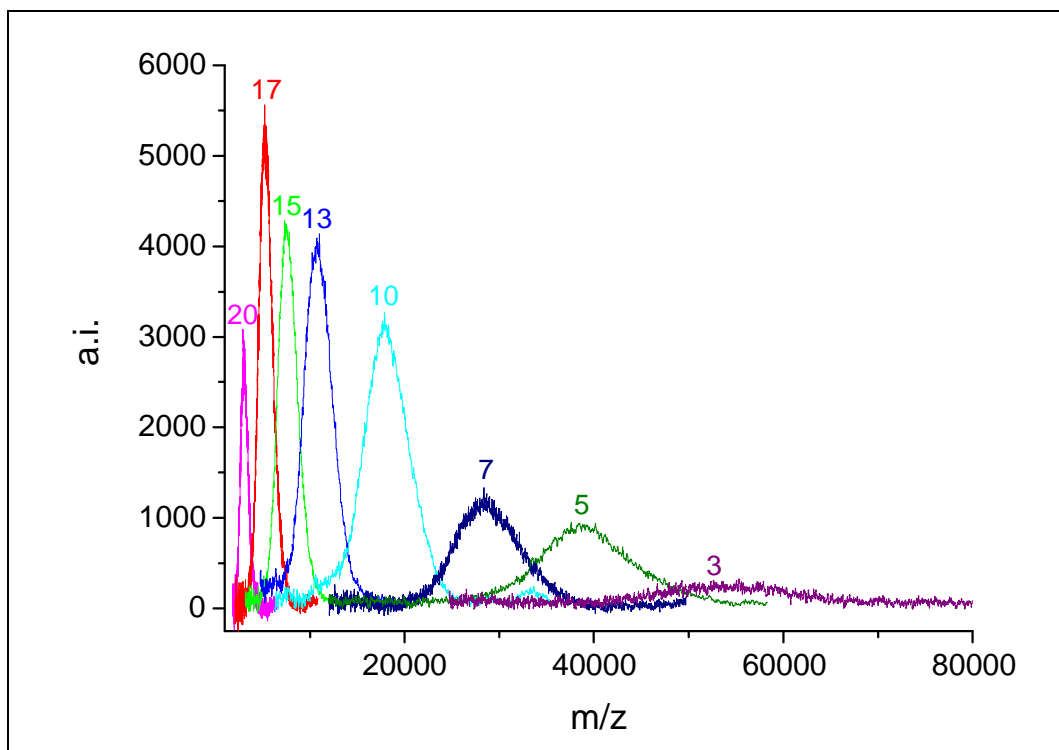


Abbildung 50: Copolymer A: MALDI-TOF Massenspektren ausgewählter Fraktionen.

Analog zur Vorgehensweise bei der künstlich hergestellten breiten Verteilung werden die mittleren Molmassen der Fraktionen gegen das Elutionsvolumen aufgetragen (Abbildung 51). Durch die Anpassung der ermittelten Koordinaten mit einem Polynom dritten Grades liegen diese mit ausreichender Genauigkeit auf der Funktion. Man erkennt allerdings ein leichtes Abfallen des Graphen bei höheren und niedrigeren Molmassen außerhalb der Messpunkte, so wie es auch bei der künstlich erzeugten breiten Verteilung beobachtet wird. In diesem Fall ist es aber nicht nötig auf eine Anpassung der Koordinaten mit einer Gerade zurückzugreifen, denn bei der Auswertung des Elugramms spielt der Bereich außerhalb der Messpunkte nur eine untergeordnete Rolle, da die auswertbaren Fraktionen sich fast über das gesamte GPC-Signal erstrecken (bei der simulierten breiten Verteilung wurden wegen der

Stufenbildung der Kalibrierungsdaten nur Fraktionen aus den vier Maxima herangezogen).

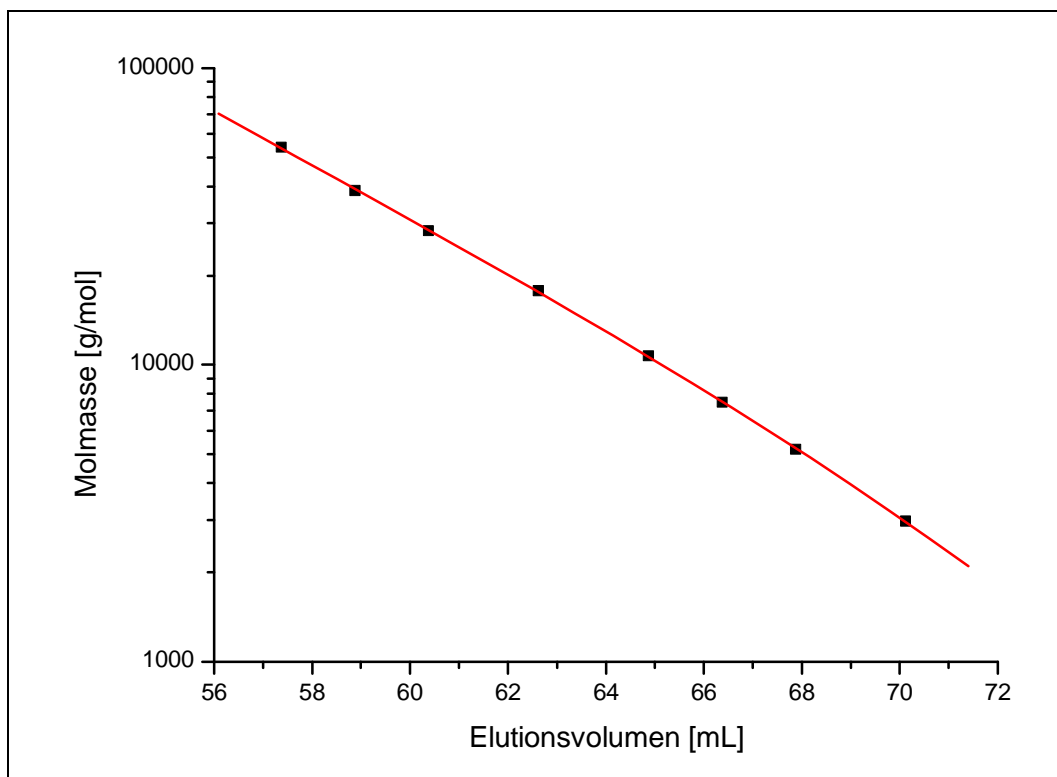


Abbildung 51: Anpassung der Kalibrierungskordinaten durch ein Polynom dritten Grades.

Die bisher in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden mit einer GPC-Beladungskonzentration von 20 mg/mL erzielt. Um die optimale Konzentration für die GPC – MALDI-TOF – Kopplung zu ermitteln, wurde die oben beschriebene Prozedur zusätzlich mit Beladungskonzentrationen von 5, 10 und 100 mg/mL durchgeführt.

In Abbildung 52 sind die resultierenden Massenverteilungen dargestellt. Die aus den drei niedrigen Konzentrationen ermittelten Verteilungen sind annähernd identisch. Dies zeigen auch die aus den Verteilungen berechneten charakteristischen Daten (Tabelle 10). Die geringen Differenzen liegen im Bereich der statistischen Abweichungen.

Die Beladung der GPC mit 100 mg/mL dagegen führt zu abweichenden Ergebnissen. Die Verteilung hat eine weniger symmetrische Form, die mittleren Molmassen sind niedriger und die Polydispersität ist deutlich höher. All dies sind Hinweise darauf, dass die GPC-Säulenkombination überladen ist¹⁶⁶.

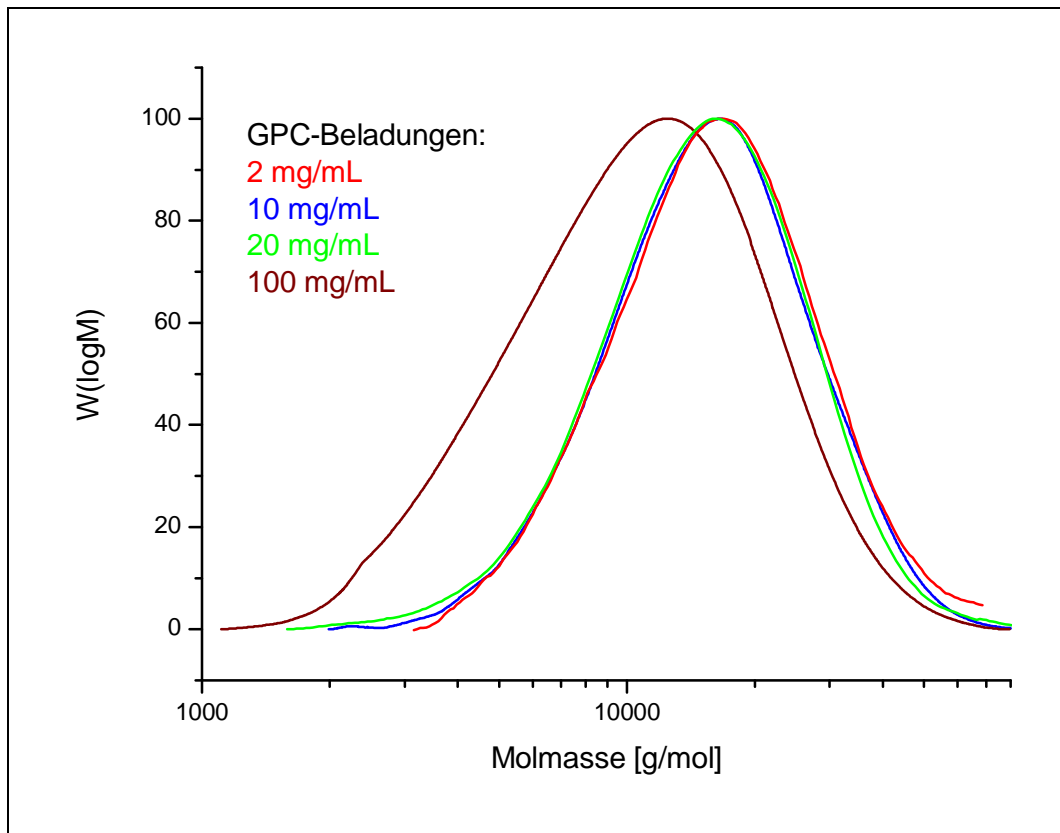


Abbildung 52: Abhängigkeit der Massenverteilung von Copolymer A von der GPC-Beladungskonzentration.

GPC-Beladungskonz. [mg/mL]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Pd
2	13.200	17.600	1,33
10	13.100	17.800	1,36
20	12.600	17.400	1,39
100	9.100	13.100	1,56

Tabelle 10: Charakteristische Daten von Copolymer A bei Variation der GPC-Beladungskonzentration.

Für die folgenden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Massenverteilung der Copolymere von der Monomerzusammensetzung und der Reglerkonzentration wird eine GPC-Beladungskonzentration von 10 mg/mL gewählt.

3.2.3.2 Untersuchungen zur Abhängigkeit der Massenverteilung von der Reglerkonzentration

Regler werden bei der radikalischen Polymerisation eingesetzt, um durch ihre hohen Übertragungskonstanten den Polymerisationsgrad der entstehenden Makromoleküle zu begrenzen. Sie übernehmen die Radikalfunktion der wachsenden Kette, um selbst das Wachstum einer neuen Kette zu beginnen. Damit entsteht aus einem gebildeten Radikal nicht eine lange, sondern zwei oder mehrere kurze Ketten¹⁴³. Für die Synthese und die spätere Anwendung sind die Auswirkung unterschiedlicher Reglerkonzentrationen im System und die resultierenden Massenverteilungen von großer Bedeutung.

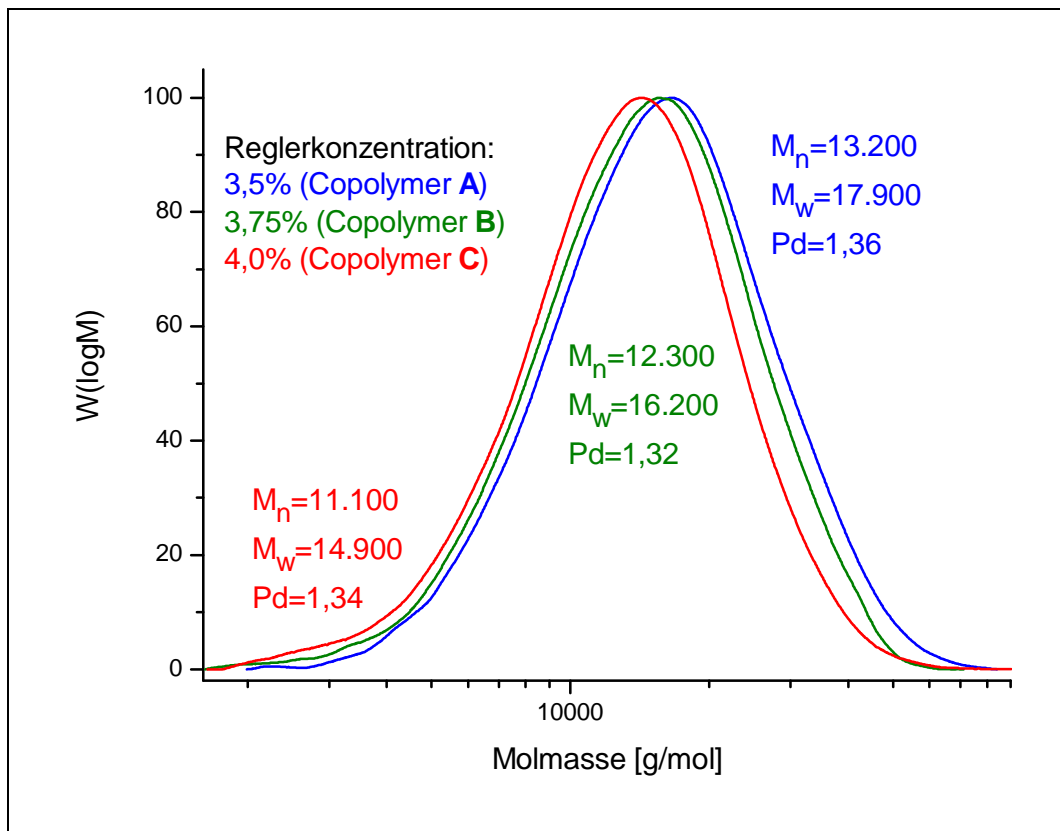


Abbildung 53: Abhängigkeit der Massenverteilung von der Reglerkonzentration (M_n , M_w in g/mol).

Die Reglerkonzentration wurde in der Reihe Copolymer A, B, C in 0,25%-Schritten erhöht – die MMA-Konzentration entsprechend reduziert (vergleiche Tabelle 9). Die

Copolymere wurden mit der GPC – MALDI-TOF – Kopplung, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, untersucht. Abbildung 53 zeigt, wie sich die Massenverteilung mit steigender Anzahl von Reglermolekülen im System zu niedrigeren Werten verschiebt. Die berechneten Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w nehmen mit jeder Erhöhungsstufe der Reglerkonzentration von 0,25% um 1.000 bis 1.500 g/mol ab, was etwa 8 bis 11% entspricht.

3.2.3.3 Untersuchungen zur Abhängigkeit der Massenverteilung von der Monomerzusammensetzung

Die Copolymere **D** und **E** unterscheiden sich in Ihrer Monomerzusammensetzung. Für Copolymer **E** wurde die nBMA-Konzentration um 5% reduziert – entsprechend wurde die MMA-Konzentration um 5% erhöht. Die Viskositätsmessungen der Proben ergaben eine deutlich niedrigere Fließgeschwindigkeit von Copolymer **E** (die Viskosität liegt im Vergleich mit Copolymer **D** um den Faktor 1,5 höher). Mit Hilfe der GPC – MALDI-TOF – Kopplung soll geklärt werden, ob die Viskositätssteigerung mit einem Anstieg der Molmasse einhergeht oder auf eine unterschiedliche Zusammensetzung des Copolymers zurückzuführen ist.

Abbildung 54 zeigt die resultierenden Massenverteilungen und die daraus berechneten mittleren Molmassen M_n und M_w der Copolymere **D** und **E**. Die Maxima der Verteilungen liegen bei etwa dem gleichen Wert. Die Massenverteilung von Copolymer **E** beginnt aber erst bei deutlich höheren Molmassen, steigt steil an und fällt nach dem Maximum etwas weniger stark ab als die Verteilung von Copolymer **D**. Daher ergeben sich für die mittleren Molmassen von Copolymer **E** um 2.500 g/mol höhere Werte.

Der Anstieg der Viskosität durch die Erhöhung der MMA-Konzentration in der Monomerzusammensetzung steht im Einklang mit den per GPC – MALDI-TOF – Kopplung ermittelten mittleren Molmassen. Eine Aussage über die alleinige Abhängigkeit der geringeren Fließgeschwindigkeit von dem Anstieg des Polymerisationsgrades kann allerdings nicht gemacht werden.

Im folgenden Resümee soll die GPC – MALDI-TOF – Kopplung zur Ermittlung absoluter Molekulargewichte und ihre Anwendung auf spezielle Fragestellungen an realen Systemen bewertet werden.

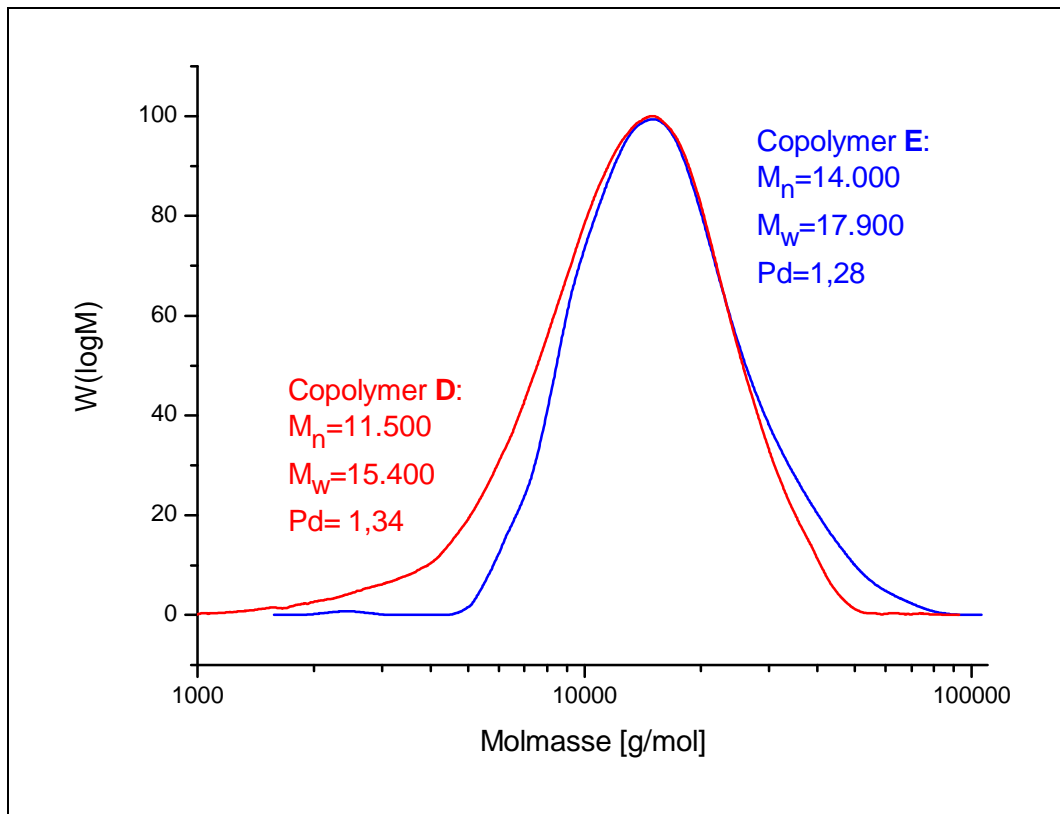


Abbildung 54: Abhängigkeit der Massenverteilung von der Monomierzusammensetzung (M_n , M_w in g/mol).

3.2.4 Resümee

Vergleicht man die Ergebnisse der MALDI-TOF Untersuchungen der Standards mit den Herstellerangaben, so zeigt sich wie wertvoll die Methode für enge Verteilungen ist.

Die Simulation einer breiten Verteilung mit PMMA-Standards ist sehr hilfreich zur Optimierung der GPC- und MALDI-TOF- Parameter. Schwierigkeiten, die durch die Herstellung einer künstlichen Verteilung auftreten, können vermieden werden, oder sind für reale Systeme von zumindest nicht ausschlaggebender Bedeutung. So kann z. B. die Stufenbildung der Eichkoordinaten umgangen werden, indem nur Fraktionen aus den Maxima der Verteilung zur Kalibrierung herangezogen werden. Das Problem der Diskriminierung der höheren Anteile in den Fraktionen außerhalb der Maxima, das zu einer Abweichung der ermittelten Molmassen von denen der Referenzmethode führt, tritt bei realen Systemen nicht in dem Maße auf, da die diskriminierten Moleküle in den

benachbarten Fraktionen detektiert werden. Da bei realen Systemen außerdem Eichkoordinaten über annähernd den gesamten Massenbereich der Probe vorliegen, ist hier die Wahl der Eichfunktion eindeutig, denn der extrapolierte Bereich spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Prüfung der Reproduzierbarkeit der GPC – MALDI-TOF - Kopplung zeigt, dass trotz identischer Parameter Abweichungen auftreten, die allerdings hauptsächlich im Bereich der Statistik der GPC-Trennung liegen.

Trotz der relativ geringen Polydispersität der realen Copolymersysteme ($\sim 1,3-1,4$), ist die direkte MALDI-TOF Messung nicht möglich. Die GPC – MALDI-TOF – Kopplung ist der einzige Weg, die Massenverteilung und die mittleren Molmassen mit höchstmöglicher Genauigkeit zu ermitteln. Die Messung der Copolymere konnte durch die vorherige Untersuchung des Modellsystems erfolgreich und ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Die ermittelten Verteilungen und Molmassen stehen im Einklang mit den Erwartungen aus den Syntheseansätzen bzw. anderen Analysemethoden (Viskosimetrie).

Um die GPC – MALDI-TOF – Kopplung als Absolutmethode bezeichnen zu können, muss für die Durchführung der Messung und deren Auswertung eine Standardisierung geschaffen werden. Es muss dabei sichergestellt sein, dass die verwendete GPC-Anlage und die eingestellten Parameter (Beladung, Flussgeschwindigkeit usw.) zur Fraktionierung der Probe geeignet sind. Und auch für die Auswertung der Massenspektren und der Elugramme durch den Operator müssen Vorgaben etabliert werden, die zu einer Vereinheitlichung der Methode führen.

Im folgenden Kapitel wird untersucht, inwieweit die MALDI-TOF Massenspektrometrie zur quantitativen Analyse eingesetzt werden kann.

4 Quantitative Analyse von Poly(*para*-phenylen) (PPP)

Die Möglichkeit der massenspektrometrischen Quantifizierung einer Polymerprobe ist gegeben, wenn die Signalflächen eines Spektrums die reale Massenverteilung des Analyten widerspiegeln. In einer Kooperation unseres Arbeitskreises mit dem Arbeitskreis Schmidt am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Mainz konnte nachgewiesen werden, dass die MALDI-TOF Massenspektrometrie unter bestimmten Voraussetzungen zur quantitativen Analyse eingesetzt werden kann. So ergab die Untersuchung von eng verteilten PS-Makromonomeren mit einer Größe von einigen Tausend Da per HPLC und MALDI-TOF Massenspektrometrie eine exzellente Übereinstimmung der resultierenden Signalflächenverhältnisse. Die massenspektrometrische Quantifizierung ist aber nur zulässig, solange sich die untersuchten Moleküle in einem engen Massenbereich bewegen und sich einzig in der Anzahl der Wiederholungseinheit unterscheiden. Schon die Variation einer Endgruppe kann wegen der damit verbundenen Änderung der Desorptions-/Ionisationswahrscheinlichkeit zu Intensitätsunterschieden der Signale in den MALDI-TOF Spektren führen⁷.

Die Quantitative Analyse von Molekülen des PPP-Typs (vergleiche Abbildung 55) mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie erfordert besondere Umsicht bei der Auswertung der Spektren. Wie in unserem Arbeitskreis an Poly(tetrahydropyren) (PTHP) als Beispiel für den PPP-Typ gezeigt wurde, findet die Ionenbildung der PPPs nicht durch Kationenanlagerung statt, sondern es entstehen Radikalkationen durch direkte Photoionisation. Der Grund dafür ist die Absorptionsfähigkeit der PPP-Moleküle im Bereich des zur Desorption/Ionisation verwendeten Stickstoff-Lasers (337 nm). Nach der Separation einer PPP-Verteilung durch die GPC werden von den kleinen Oligomeren am Desorptions/Ionisations-Schwellenwert der Laserleistung Spektren erhalten, die einzig ein Signal für das Molekülion aufweisen – dabei kann sogar auf die Matrix verzichtet werden. Um dagegen Molekülionen von höheren Oligomeren zu produzieren, wird die Matrixunterstützung benötigt. Ohne sie ist die Desorption der Moleküle nicht möglich, die Ionisation erfolgt aber auch hier matrixunabhängig durch Photoionisation. Da die matrixunterstützte Desorption eine höhere Laserleistung erfordert, kommt es zu Fragmentierungen und Disproportionierungen der größeren PPP-Moleküle während der Messung.

Weil die Fragmentierung und die Disproportionierung in diesem Fall aber unabhängig vom Polymerisationsgrad sind, kann die gesamte unfraktionierte Verteilung mit ausreichender Genauigkeit der Molekulargewichtsmittelwerte gemessen werden¹⁴².

Durch die bisherigen Untersuchungen konnte somit nachgewiesen werden, dass die MALDI-TOF Massenspektrometrie prinzipiell auch für die quantitative Analyse von PPP-Molekülen geeignet ist. Da die Ionisierung der PPPs aufgrund deren optischer Eigenschaften vom üblichen MALDI-Mechanismus abweicht, werden hier eingehende Untersuchungen an speziell synthetisierten PPPs beschrieben. Nach einer kurzen Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften der PPPs und der Vorstellung der hier betrachteten PPP-Moleküle soll ermittelt werden, mit welcher Genauigkeit und unter welchen Voraussetzungen die Methode für die quantitative Analyse von PPP-Strukturen einsetzbar ist.

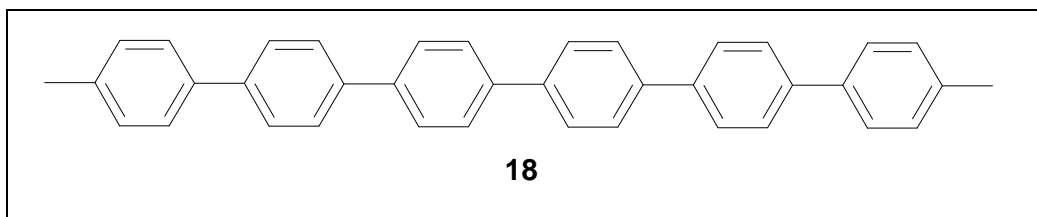


Abbildung 55: Grundstruktur von *Poly(para-phenylen)* (PPP).

4.1 Allgemeine Eigenschaften von PPPs

PPPs sind wegen ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften für viele Gebiete der Materialwissenschaften von Interesse. Die Steifheit des Polymergerüsts gepaart mit der Anordnung von planaren π -Systemen verspricht eine Anwendung als elektrisch leitendes Material in molekularen Verbundmaterialien, in der nichtlinearen Optik oder in der Elektrolumineszenz^{190,191,192,193}. Wegen der geringen Löslichkeit von unsubstituierten PPPs und den Schwierigkeiten bei der Synthese konnten systematische Untersuchungen zunächst nur in geringem Umfang durchgeführt werden. Erst durch das Anknüpfen von flexiblen Seitenketten an das starre Polymergerüst konnte die Löslichkeit enorm gesteigert werden^{194,195}. Außerdem ebneten metallkatalysierte

Kupplungsreaktionen für aromatische Monomere den Weg zu PPPs mit hohen Molekulargewichten^{196,197,198}.

Um die strukturelle Abhängigkeit der Eigenschaften von konjugierten Polymeren zu bestimmen, werden oftmals monodisperse Oligomere als Modellverbindungen herangezogen^{199,200}, so auch für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen. Ab einer kritischen Länge werden bestimmte Eigenschaften der Oligomere mit denen der hochmolekularen Polymere identisch. Dies ist vor allem mit Blick auf die optischen und elektronischen Eigenschaften von Interesse. Die kritische Kettenlänge, von der an die Absorptions- und Emissionsspektren mit denen der Polymere identisch sind, wird als „effektive Konjugationslänge“ („effective conjugation length“) bezeichnet^{199,200,201}.

Im Gegensatz zu para-Phenylen Polymeren können para-Phenylen Oligomere – im Folgenden OPPs genannt – mit Standardmethoden wie der NMR oder der Massenspektrometrie charakterisiert werden. Allerdings nehmen die relativen Unterschiede der Oligomereigenschaften mit zunehmender Kettenlänge ab, so dass eine Differenzierung, speziell eine chromatographische Separation eines Oligomeren mit n Wiederholungseinheiten von einem Oligomer mit $n+1$ Wiederholungseinheiten in monodisperse Fraktionen, nicht einfach ist.

Der aus diesem Grund von uns eingeschlagene spezielle Syntheseweg soll daher kurz erläutert werden.

4.2 Synthese von Oligo(para-phenylenen) (OPP)

Von den klassischen organischen Reaktionen ermöglichen nur wenige eine Bindungsknüpfung zwischen Aromaten, daher wird zu diesem Zweck meist eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion durchgeführt^{202,203}. Für die Kupplung von aromatischen Bromiden mit aromatischen Boronsäuren oder -estern wird die palladiumkatalysierte Suzuki-Reaktion eingesetzt. Sie erlaubt eine Reihe von Substituenten an den aromatischen Monomeren und verläuft annähernd quantitativ, so dass Polymerisationen nach der Suzuki-Methode zu hochmolekularen Polymeren führen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Oligomere wurden durch die Reaktion des Diboronsäureesterphenylen Monomers (**19**) mit einem zweifachen Überschuss des

Dibromphenylen Monomers (**20**) dargestellt (vergleiche Abbildung 56). Die Reaktion wurde von Dr. M. Remmers vom Arbeitskreis Wegner an unserem Institut durchgeführt. Wegen des hohen Dibromid-Überschusses ist zu erwarten, dass sich nur niedermolekulare Spezies mit einer ungeraden Anzahl an Phyleneinheiten bilden, die zwei Brommoleküle als Endgruppen aufweisen²⁰⁴.

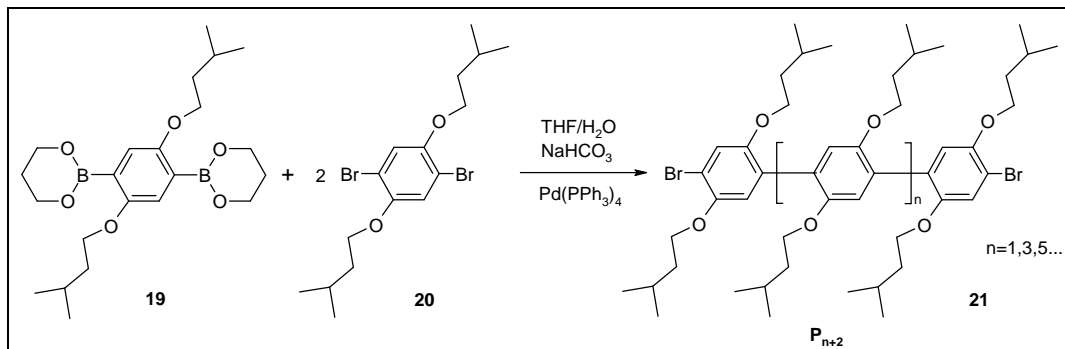


Abbildung 56: Struktur und Synthese der OPPs.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \overline{DP}_n einer Überschusspolykondensation nach vollständiger Reaktion ist durch *Gleichung 4* gegeben²:

$$\overline{DP}_n = \frac{1 + r_0}{1 - r_0}$$

Gleichung 4

Dabei stellt r_0 das Verhältnis der molaren Anteile der Monomere dar ($r_0 = [\text{AXA}]/[\text{BXB}]$). Da BXB für die Überschusskomponente steht, ergibt sich: $r_0 < 1$. Nach der abgeschlossenen Reaktion können daher nur Oligomere mit einer ungeraden Anzahl an Wiederholungseinheiten in der Reaktionsmischung vorliegen. Bei der hier von Dr. M. Remmers durchgeführten Reaktion wurde 1 mol AXA mit 2 mol BXB zusammengegeben, so dass sich für r_0 ein Wert von 0,5 ergibt, und $\overline{DP}_n = 3$ ist. Die Molfraktionen x_i der einzelnen Oligomere in der Reaktionsmischung sind gegeben durch²:

$$x_i = \overline{DP}_n \cdot r_0^{i-1/2} \cdot \frac{(1 - r_0)^2}{1 + r_0}$$

$$i = 1, 3, 5, \dots$$

Gleichung 5

Diese Gleichung zeigt, dass trotz des für die Trimerbildung optimalen 2:1-Verhältnisses der Monomere dessen Anteil nach der abgeschlossenen Reaktion nur $x_3 = 0,250$ beträgt. Für den Anteil des Pentamers ergibt sich $x_5 = 0,125$. Und auch höhere Oligomere wie das Heptamer ($x_7 = 0,062$), das Nonamer ($x_9 = 0,031$) usw. werden gebildet. Quantitativ kann man also einen exponentiellen Abfall der Fraktionsgrößen der Oligomere mit wachsender Kettenlänge erwarten.

Da sich die Größe von einem Oligomer zum nächsten relativ stark unterscheidet, ist eine analytische oder präparative Trennung des Reaktionsgemisches in monodisperse Oligomere mit Hilfe von chromatographischen Methoden möglich. Oligomere mit bis zu neun Phenyleneinheiten können somit durch eine Säulenchromatographie separiert werden. Die höheren Oligomere werden von der Säule gewaschen und mit einer präparativen HPLC voneinander separiert. Auf diese Weise können zusätzlich Oligomere mit einer Länge von bis zu 17 Phenyleneinheiten isoliert werden.

Vor der quantitativen Auswertung der HPLC- und der MALDI-TOF Spektren sollen zunächst die optischen Eigenschaften der einzelnen Oligomere betrachtet werden, da diese, wie im Folgenden gezeigt, von fundamentaler Bedeutung für die quantitative massenspektrometrische Analyse sind.

4.3 Optische Eigenschaften der OPP-Oligomere

In Tabelle 11 sind die Absorptionsmaxima und die maximalen Extinktionen der separierten Oligomere aufgeführt.

Das Absorptionsmaximum – gemessen in einer Dichlormethanolösung – beträgt für das Monomer 302 nm und verschiebt sich mit zunehmender Kettenlänge bis zu 336 nm für die höheren Oligomere. Ab einer Länge von 11 Phenyleneinheiten bleibt dieser Wert konstant. Die Extinktionskoeffizienten der Oligomere steigen mit wachsender Moleküllänge superlinear an. Der Grund dafür ist die Überlagerung von zwei Effekten: Die Anzahl der als Chromophor dienenden Phenyleneinheiten pro Molekül nimmt zu, und außerdem steigt auch die Extinktion pro Phenyleneinheit. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima und die zunehmende Extinktion sind in Abbildung 57 dargestellt.

Oligomer	Absorptionsmaximum [nm]	Maximale Extinktion [L/cm mol]
P1	302,1	5.200
P3	323,9	18.600
P5	327,7	29.700
P7	333,1	50.400
P9	335,0	68.400
P11	335,6	80.300
P13	336,0	
P15	336,4	
P17	336,2	89.000

Tabelle 11: Absorptionsmaxima und Extinktion der OPPs in CH_2Cl_2 .

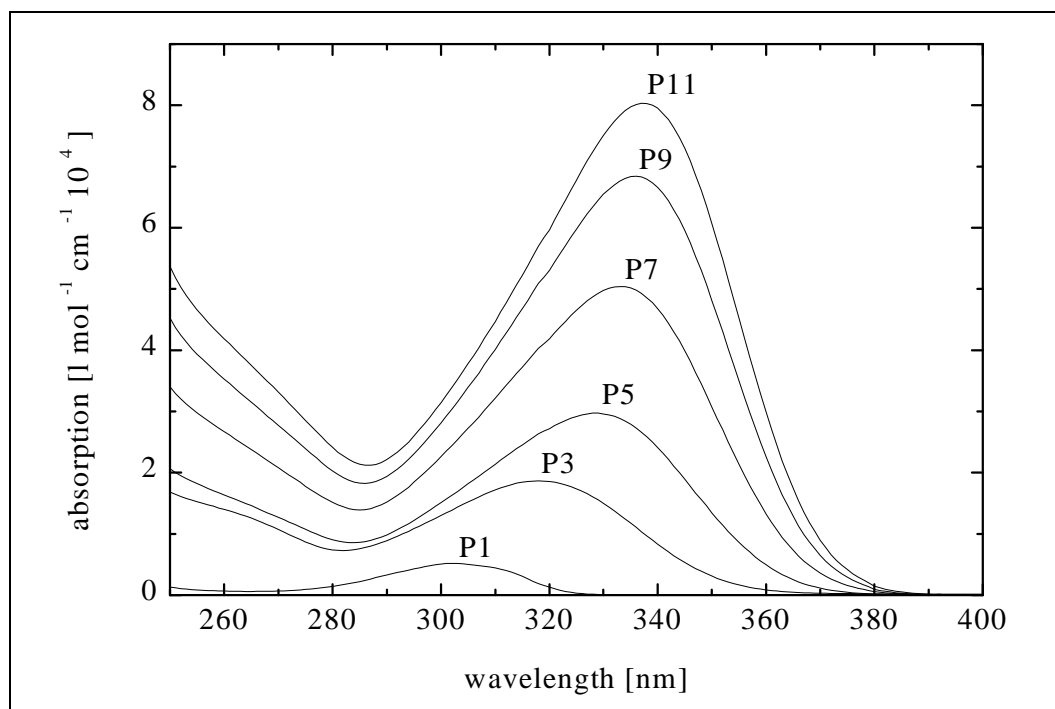


Abbildung 57: Absorptionsspektren der OPPs in CH_2Cl_2 ²⁰⁴.

Trägt man in einem Kuhn-Diagramm die Energie des Absorptionsmaximums gegen $1/\text{DP}_n$ (DP_n = Anzahl der Phyleneinheiten) auf, so zeigt sich für die kleinen Oligomere ein lineares Verhalten (vergleiche Abbildung 58). Ab einer Kettenlänge von

11 Phenyleneinheiten ist das Absorptionsspektrum der Oligomere identisch mit dem des Polymers. Es kann daher abgeschätzt werden, dass die effektive Konjugationslänge etwa 11 Phenyleneinheiten beträgt.

Für andere para-Phenylen Oligomere, die ebenfalls in unserem Arbeitskreis untersucht wurden, lieferte die Extrapolation der Energien des Absorptionsmaximums eine effektive Konjugationslänge von etwa 20 Phenyleneinheiten²⁰⁵. Bei diesen Systemen handelt es allerdings um Leitersysteme, bei denen die Phenyleneinheiten durch chemische Brücken in eine planare Konformation gezwungen werden, und zwar ebenso im elektronischen Grundzustand wie auch im angeregten Zustand. Diese Systeme können nicht mit den hier analysierten OPPs verglichen werden, da die Anregungsenergie eines großen konjugierten Systems nicht nur von der elektronischen Struktur des Systems abhängt, sondern auch von den geometrischen Veränderungen des konjugierten Gerüsts beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand.

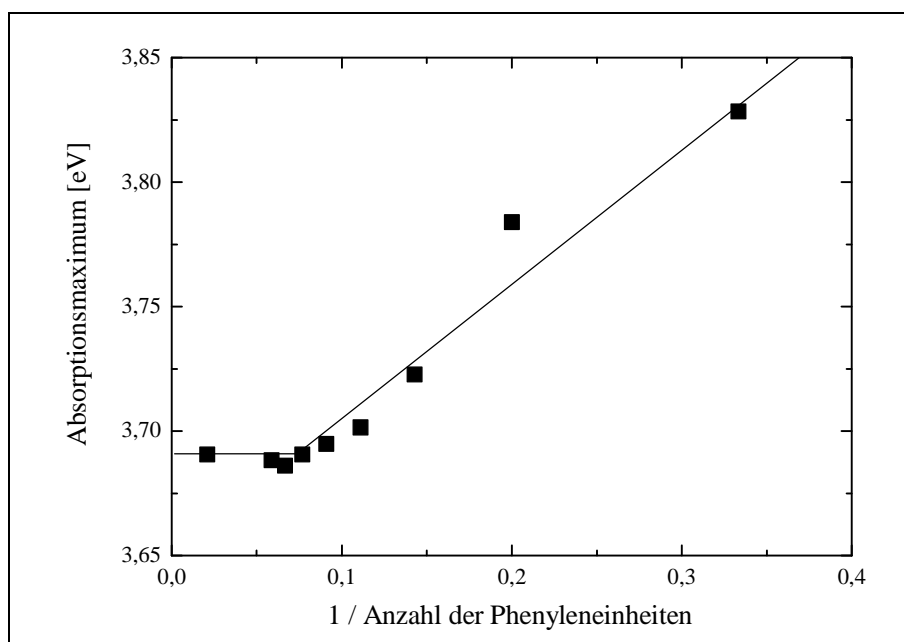


Abbildung 58: Kuhn Diagramm der Absorptionsmaxima der OPPs.

In Abbildung 59 ist die Extinktion der OPPs logarithmisch gegen die Anzahl der Phenyleneinheiten (ebenfalls logarithmisch) aufgetragen. Die Extinktion pro Phenyleneinheit nimmt mit zunehmender Länge des konjugierten Systems zu und nähert sich asymptotisch dem Wert des Polymers. Die lineare Regression der in Abbildung 59 dargestellten Gerade ergibt eine Steigung von 1,16:

$$e \approx n^{\alpha}$$

mit $\alpha = 1,16$

Gleichung 6

Dabei ist e der Extinktionskoeffizient eines Oligomers mit n Phenyleneinheiten. Ähnliche Potenzgesetze sind auch in der Literatur beschrieben. Die α -Werte liegen dort bei etwa 1,3^{206,207}.

Auf weitere Eigenschaften der hier vorgestellten OPPs/PPPs, wie die Fluoreszenz, die Stokes-Verschiebung, Kristallstrukturen und das Phasenverhalten soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Sie sind in der weiterführenden Literatur nachzulesen^{204,208,209}.

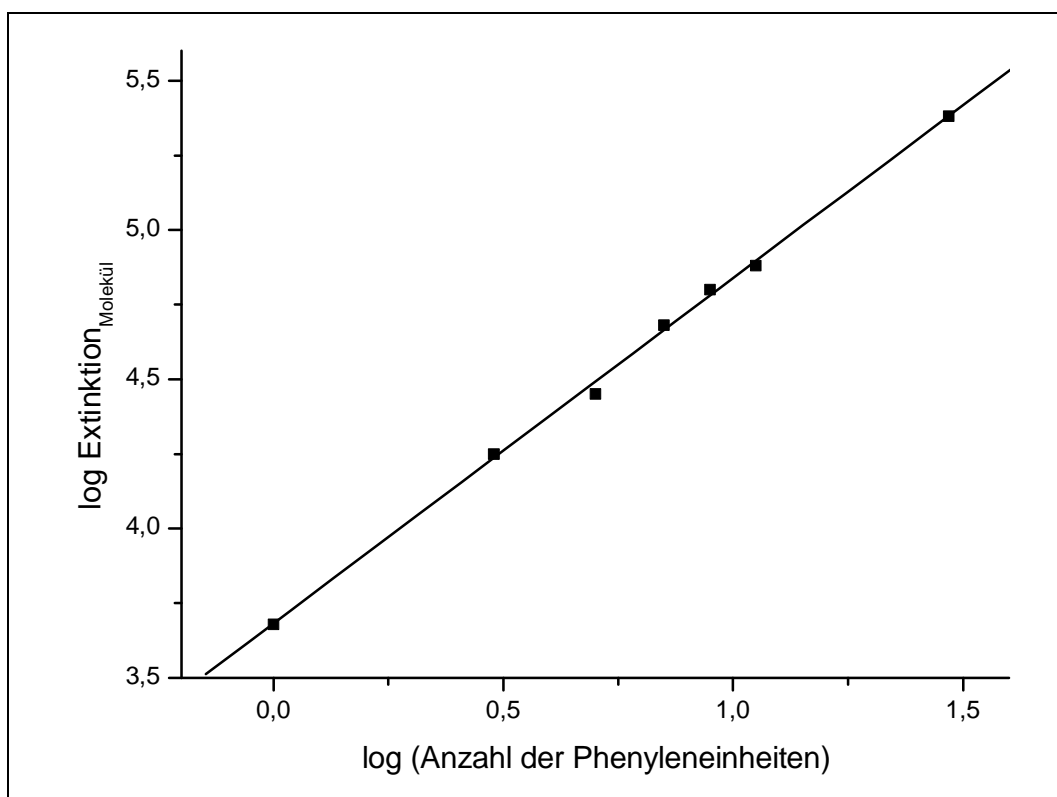


Abbildung 59: Extinktionskoeffizienten der OPPs.

Im folgenden Abschnitt werden die quantitativen Untersuchungen mit der analytischen HPLC und der MALDI-TOF Massenspektrometrie beschrieben, um abschließend die Aussagekraft der Massenspektrometrie zur quantitativen Analyse von PPPs zu bewerten.

4.4 Quantitative Analyse der OPP-Verteilung mit der analytischen HPLC und der MALDI-TOF Massenspektrometrie

4.4.1 Analytische HPLC

Abbildung 60 zeigt das zweidimensionale Chromatogramm einer Oligomerverteilung – aufgenommen mit einem Diodenarray-Detektor im Spektralbereich der Absorption der Oligomere (260 – 400 nm).

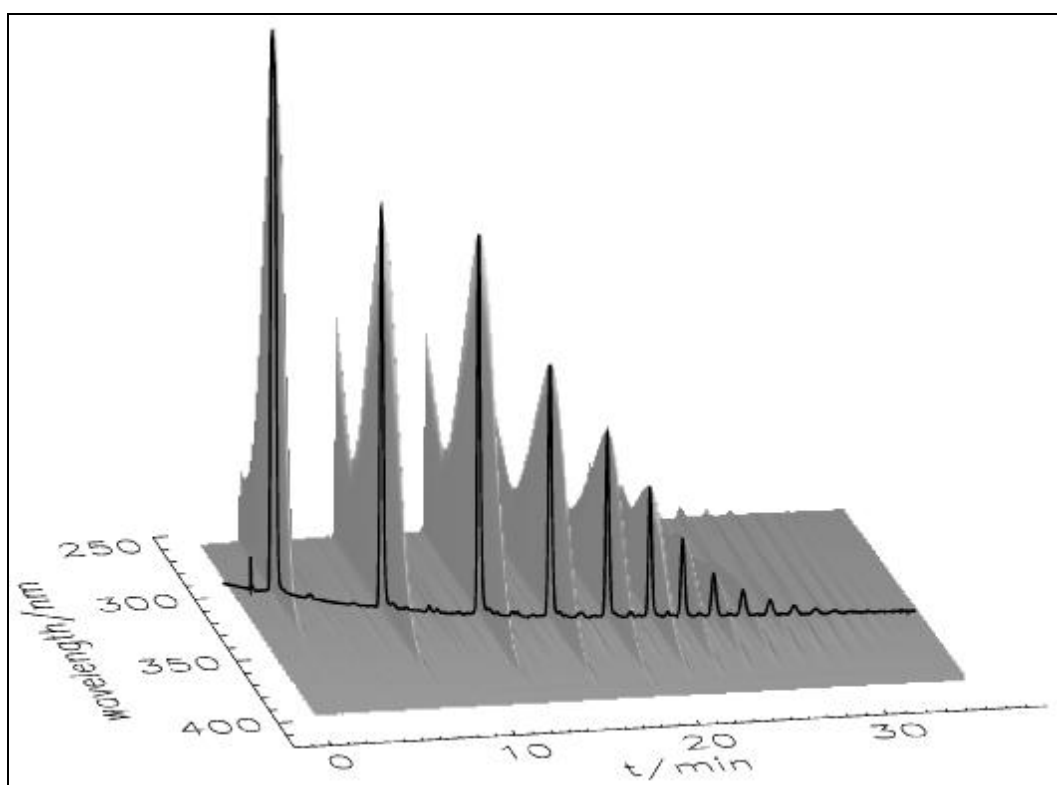


Abbildung 60: *HPLC-Chromatogramm der OPP-Verteilung, aufgenommen mit einem Diodenarray-Detektor. Die durch die Absorptionsmaxima gezeichnete Linie charakterisiert das eindimensionale Chromatogramm (vergleiche Abbildung 61)²⁰⁴.*

Die Signale der einzelnen Oligomere sind basisliniengetrennt, und die Verschiebung der Absorptionsmaxima mit wachsender Kettenlänge ist in dem Spektrum deutlich zu beobachten. Für die weitere Auswertung wird ein eindimensionales Spektrum

konstruiert, das die Verschiebung der Wellenlänge durch Verbinden der Absorptionsmaxima (vergleiche Tabelle 11) in der Zeit-Wellenlänge-Ebene durch die eingezeichnete Kurve kompensiert. Abbildung 61 zeigt das daraus resultierende Chromatogramm, $I_{max}(t)$. Die einzelnen Oligomersignale sind mit der entsprechenden Anzahl von Phenyleneinheiten gekennzeichnet. Wenn das Chromatogramm bei den höheren Retentionszeiten genauer betrachtet wird, können sogar basislinienseparierte Oligomere mit bis zu 31 Phenyleneinheiten beobachtet werden. Bei der Konstruktion der eindimensionalen Kurve in der Zeit-Wellenlänge-Ebene wird bei genauer Betrachtung ein kleiner Fehler gemacht, da sich die Absorption innerhalb eines Signals geringfügig ändert. Da die Signale aber sehr schmal sind, kann dieser Fehler vernachlässigt werden.

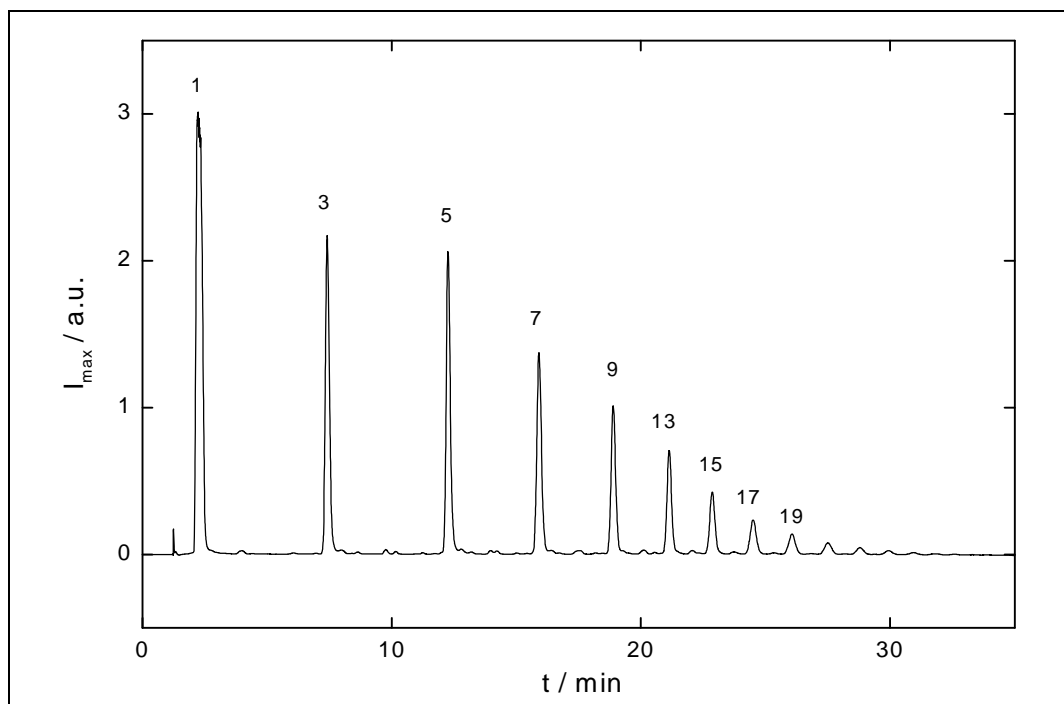


Abbildung 61: Eindimensionales HPLC-Chromatogramm²⁰⁴.

Um das HPLC-Chromatogramm in Abbildung 61 später direkt mit dem MALDI-TOF Spektrum vergleichen zu können, ist eine Umrechnung in eine Häufigkeitsverteilung als Funktion des Molekulargewichtes $x(M)$ in zwei Schritten notwendig: Die Einbeziehung einer Kalibrierungskurve $M(t)$ und die Umwandlung der Absorptionsintensitäten in ein Signal, das proportional zu der Anzahl an OPP Molekülen ist. Durch die Auftragung des Molekulargewichtes der Oligomere als Funktion der Elutionszeit und der Angleichung

der Daten mit einer Glättungsfunktion (z. B. mit einem Polynom) ist der erste Schritt bereits durchgeführt. Die Daten werden dann gemäß *Gleichung 7* umgewandelt:

$$I(M) \propto I_{\max}(t) \left| \frac{dM}{dt} \right|^{-1}$$

Gleichung 7

Die Molekulargewichtsabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten bei der Umwandlung von $I(M)$ in eine Häufigkeitsverteilung $x(M)$ wird durch *Gleichung 6* berücksichtigt. Die Fehler, die durch die Anpassung des diskreten Ursprungs der Problematik mit einer kontinuierlichen Umwandlungsfunktion gemacht werden, sind auch hier vernachlässigbar.

Die so erhaltene Häufigkeitsverteilung ist im oberen Teil von Abbildung 62 dargestellt. Das Monomersignal für die nicht zur Reaktion gebrachten Dibromphenylen Moleküle ist ausgespart. Der rasche Abfall von $x(M)$ mit wachsender Kettenlänge ist, wie gemäß *Gleichung 5* erwartet, offensichtlich.

Zur quantitativen Auswertung sind in Abbildung 63 die Signalflächen logarithmisch gegen den Polymerisationsgrad aufgetragen. Über mehr als drei Zehnerpotenzen zeigen die Signalflächen einen gleichmäßigen exponentiellen Abfall. Die lineare Regression der angepassten Gerade ergibt eine Steigung von -0,133, was einem Intensitätsverhältnis von 1,86 für zwei aufeinander folgende Signale entspricht. In der Darstellung ist das Monomersignal nicht berücksichtigt. Da noch deutlich mehr unreaktiertes Monomer in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist, als gemäß *Gleichung 5* erwartet, beträgt das Flächenverhältnis von Monomer- zu Trimersignal 4,7.

4.4.2 MALDI-TOF Massenspektrometrie

Die mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie erhaltene Häufigkeitsverteilung ist im unteren Teil von Abbildung 62 dargestellt. Im Allgemeinen ist die Verteilung mit dem HPLC-Chromatogramm vergleichbar: Die Oligomersignale sind basisliniensepariert und liegen bei den erwarteten Molekulargewichten. Die zusätzlichen Signale im unteren Massenbereich (bis 600 Da) sind Matrixmolekülen

zuzuordnen. Weitere Signale ähnlicher Intensität erscheinen nicht in dem Spektrum. Bei genauerer Betrachtung entdeckt man sowohl im HPLC-Chromatogramm, als auch im MALDI-TOF Spektrum unterhalb der Hauptsignale jeweils ein kleines Signal, das allerdings fast im Rauschen der Basislinie untergeht. Mit Hilfe des Massenspektrums

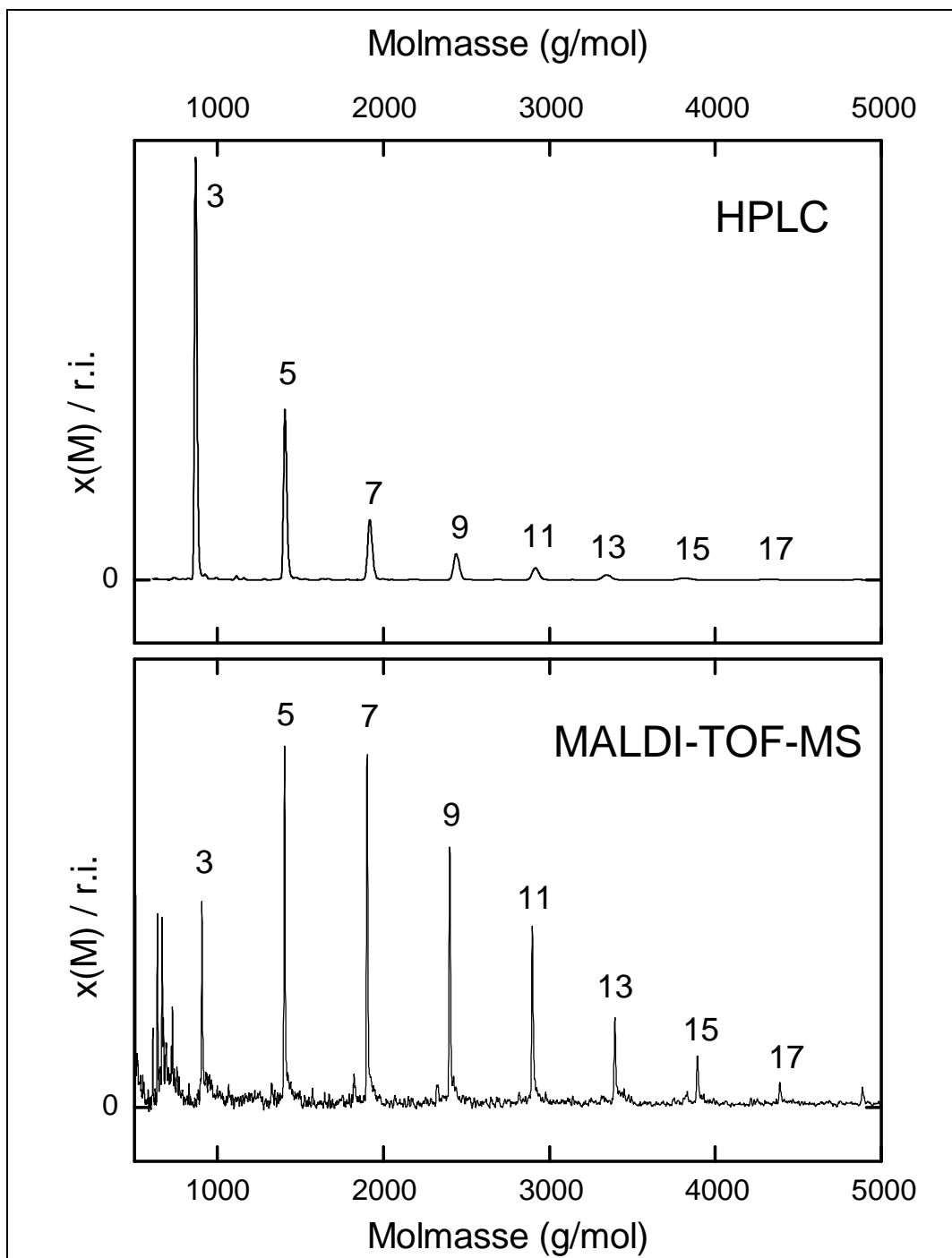


Abbildung 62: Vergleich der resultierenden Oligomerverteilungen aus der analytischen HPLC und der MALDI-TOF Massenspektrometrie.

können diese Signale Molekülen zugeordnet werden, die nur ein Bromatom als Endgruppe tragen. Diese Oligomere sind die Produkte einer Nebenreaktion während der Suzuki-Kupplung, bei der ein Brom- durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das Reaktionsgemisch per HPLC gereinigt wurde, bevor die MALDI-TOF Messung durchgeführt wurde. Substanzen mit Elutionszeiten über 35 Minuten wurden dabei verworfen und sind damit in dem hier abgebildeten MALDI-TOF Spektrum nicht berücksichtigt. Das MALDI-TOF Spektrum des Rohproduktes zeigt eine kleine Signalserie von Oligomeren, bei denen eine Bromendgruppe gegen ein Terphenylphosphoniumkation ausgetauscht ist. Auch diese Spezies ist ein Nebenprodukt der Suzuki-Reaktion, ihr prozentualer Anteil ist aber sehr gering.

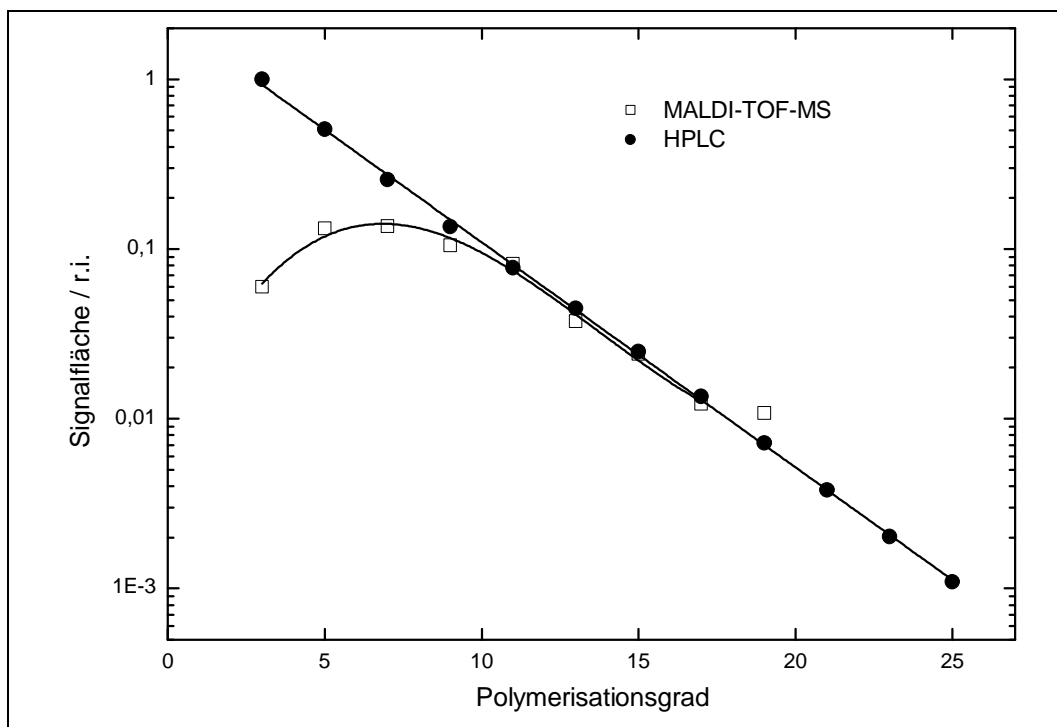


Abbildung 63: Vergleich der relativen Signalflächen der Verteilungen aus Abbildung 62; die HPLC-Werte sind mit einer Ausgleichsgeraden dargestellt.

4.4.3 Auswertung der HPLC- und der MALDI-TOF Verteilung

Ein Vergleich der Verteilungen in Abbildung 62 macht deutlich, dass die beiden Methoden unterschiedliche Verhältnisse der Signalflächen liefern. Im Gegensatz zum HPLC-Chromatogramm nehmen die Signalflächen im MALDI-TOF Spektrum nicht monoton ab; außerdem ergibt sich die höchste Intensität für das Oligomer mit sieben Phenyleneinheiten (siehe Abbildung 63). Für beide Techniken stimmen die Steigungen in dem semilogarithmischen Diagramm ab einer Kettenlänge von circa 11 Phenyleneinheiten interessanterweise überein. Dies ist auch in etwa die Kettenlänge, bei der das Absorptionsspektrum mit dem des Polymers identisch wird (vergleiche Abbildung 58), und die daher auch als effektive Konjugationslänge bezeichnet wurde. Leider können aus dem Massenspektrum nur die Signalflächen der Oligomere bis zu 19 Phenyleneinheiten mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, da die Signale der höheren Oligomere im Rauschen der Basislinie verschwinden. Aus den vorliegenden Daten ist die Frage, ob die Abhängigkeit der Signalfläche von der Kettenlänge in der HPLC und der MALDI-TOF Massenspektrometrie ab einer Größenordnung von 11 Phenyleneinheiten wirklich identisch wird, oder ob es sich lediglich um einen Zufall in einem beschränkten Massenbereich handelt, nicht zu beantworten.

Ein wesentlicher Grund für die Abweichung des Massenspektrums von dem HPLC-Chromatogramm für Oligomere mit bis zu neun Phenyleneinheiten muss sicher der Tatsache zugeschrieben werden, dass die untersuchten PPPs eine starke Absorption (vergleiche Abbildung 57) bei der Wellenlänge des in der MALDI-TOF Massenspektrometrie eingesetzten Lasers (337 nm) aufweisen. Im Gegensatz zu dem üblichen weichen Ionisationsmechanismus in der MALDI-TOF Massenspektrometrie, bei dem keine Absorption des Analyten bei 337 nm festzustellen ist und die Ionisation in der Regel über eine Kationenanlagerung stattfindet, zeigen die PPPs eine resonante Absorption und speichern die überschüssige Laserenergie. Auf diese Weise kommt es zur Bildung von Radikationen durch Photoionisation und, bei Überschreitung des Schwellenwertes der zur Entstehung von Ionen notwendigen Laserleistung, zur Fragmentierung¹⁴². Da die Effektivität der Photoionisation mit dem Extinktionskoeffizienten bei der eingestrahnten Wellenlänge korreliert^{210,211}, ist die Signalintensität nicht proportional zu der Anzahl der Moleküle in der Oligomermischung. Daher zeigt das MALDI-TOF Spektrum nicht die erwartete

Häufigkeitsverteilung und unterbewertet die kleinen Homologen bis zu **P9**. Wie bei den optischen Eigenschaften beschrieben, ist diese Beobachtung im Einklang mit dem superlinearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten bis zu dem Homologen **P9**. Für den Bereich der höheren Oligomere **P11** bis **P19**, in dem das Absorptionsmaximum den Wert des entsprechenden Polymers erreicht hat, bleibt festzuhalten, dass die massenspektrometrisch ermittelten Signalflächen gut mit den gemessenen HPLC-Werten übereinstimmen, und damit die erwartete Häufigkeitsverteilung in diesem Bereich zeigen. Ein exaktes und beweiskräftiges Modell für die Unterbewertung der kurzen Ketten in der MALDI-TOF Massenspektrometrie kann hier nicht aufgestellt werden. Da die Signalintensitäten sowohl von der Ionisations- als auch von der Desorptionswahrscheinlichkeit sowie von der Detektorspannung abhängen, würde das erforderliche Modell komplexe Ausmaße annehmen.

4.5 Resümee

Die Überschuss-Polykondensation mit Monomeren des Typs AXA/BXB durch die Suzuki-Reaktion liefert einen einfachen Zugang zu Mischungen von definierten OPPs, die in monodisperse Fraktionen der einzelnen Oligomere mit bis zu 17 Phenyleneinheiten separiert werden können. Durch die Analyse der Absorptionsspektren kann eine effektive Konjugationslänge von etwa 11 Phenyleneinheiten abgeschätzt werden.

Durch die Anwendung der grundlegenden Gleichungen für die Polykondensation kann die Fraktionsgröße der unterschiedlich langen OPPs in der Reaktionsmischung berechnet werden. Wie die Untersuchungen mit der analytischen HPLC zeigen, weist die Reaktionsmischung den erwarteten exponentiellen Abfall der Fraktionsgrößen mit wachsender Länge der Oligomere auf.

Die mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie ermittelte Oligomerverteilung weicht im unteren Massenbereich (bis zu 9 Phenyleneinheiten) deutlich von der tatsächlichen Verteilung ab. Das kann daran liegen, dass die Anzahl der desorbierten und ionisierten Moleküle im Bereich der niedrigen Oligomere wegen des superlinearen Anstiegs der Extinktionskoeffizienten ebenfalls superlinear ansteigt. Die massenspektrometrischen Daten der Oligomere mit 11 und mehr Phenyleneinheiten haben die aus den

Absorptionsspektren ermittelte effektive Konjugationslänge erreicht, und stimmen gut mit der Häufigkeitsverteilung der HPLC-Chromatogramms überein. Es ist zu erwarten, dass die Desorptions- und die Ionisationswahrscheinlichkeit in diesem Massenbereich unabhängig von der Kettenlänge sind. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die deutlichen Abweichungen des Massenspektrums im Vergleich mit der aus dem HPLC-Chromatogramm berechneten Häufigkeitsverteilung nicht charakteristisch sind für die Analyse von Oligomeren mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie. Dies konnte z. B. bei MALDI-TOF Messungen an PS-Makromonomeren gezeigt werden. Die hier erzielten Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen aus den HPLC-Messungen überein⁷. Außerdem sind die beobachteten Abweichungen im Bereich der niedrigen OPPs nicht auf die üblichen bekannten Probleme der MALDI-TOF Massenspektrometrie, die z. B. bei der Messung von breiten Molekulargewichtsverteilungen auftreten, zurückzuführen^{38,114,212}. Diese sind, wie auch in dieser Arbeit beschrieben, verantwortlich für die Diskriminierung der hochmolekularen Anteile in einer polydispersen Probe. Wir vermuten, dass die Fehler bei der massenspektrometrischen Messung der niedermolekularen Anteile der PPPs hauptsächlich auf den Desorptions- und Ionisationsmechanismus, der wegen des Absorptionsverhaltens der konjugierten Struktur bei 337 nm unüblich ist, zurückgeführt werden muss.

Abschließend muss zusammengefasst werden, dass die Anwendung der MALDI-TOF Massenspektrometrie zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung von OPPs nur eingeschränkt möglich ist – besonders im niedermolekularen Bereich. Diese Beobachtung scheint auf alle Moleküle übertragbar zu sein, die eine Absorption im eingestrahlten Wellenlängenbereich des verwendeten Lasers zeigen. Dennoch bleibt die MALDI-TOF Massenspektrometrie eine unverzichtbare Methode zur Ermittlung der Struktur, der Endgruppen und der Nebenreaktionen von OPPs.

In dem folgenden Kapitel wird die Charakterisierung der Produkte aus der Cyclodehydrierung von großen Polyphenylendrimern beschrieben. Um den Anteil der gewünschten Produkte im Reaktionsgemisch zu bestimmen, wird auch hier der Versuch einer massenspektrometrischen quantitativen Analyse vorgestellt.

5 Untersuchungen der Cyclodehydrierungsprodukte von großen Polyphenylendendrimeren mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie

5.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)

Die scheibenförmigen PAHs und ihre supramolekulare Anordnung sind bereits seit einigen Jahren von großem Interesse für die Forschung²¹³. Eine systematische Variation von Größe und Form dieser ausgedehnten aromatischen Kohlenstoffsysteme erlaubt die

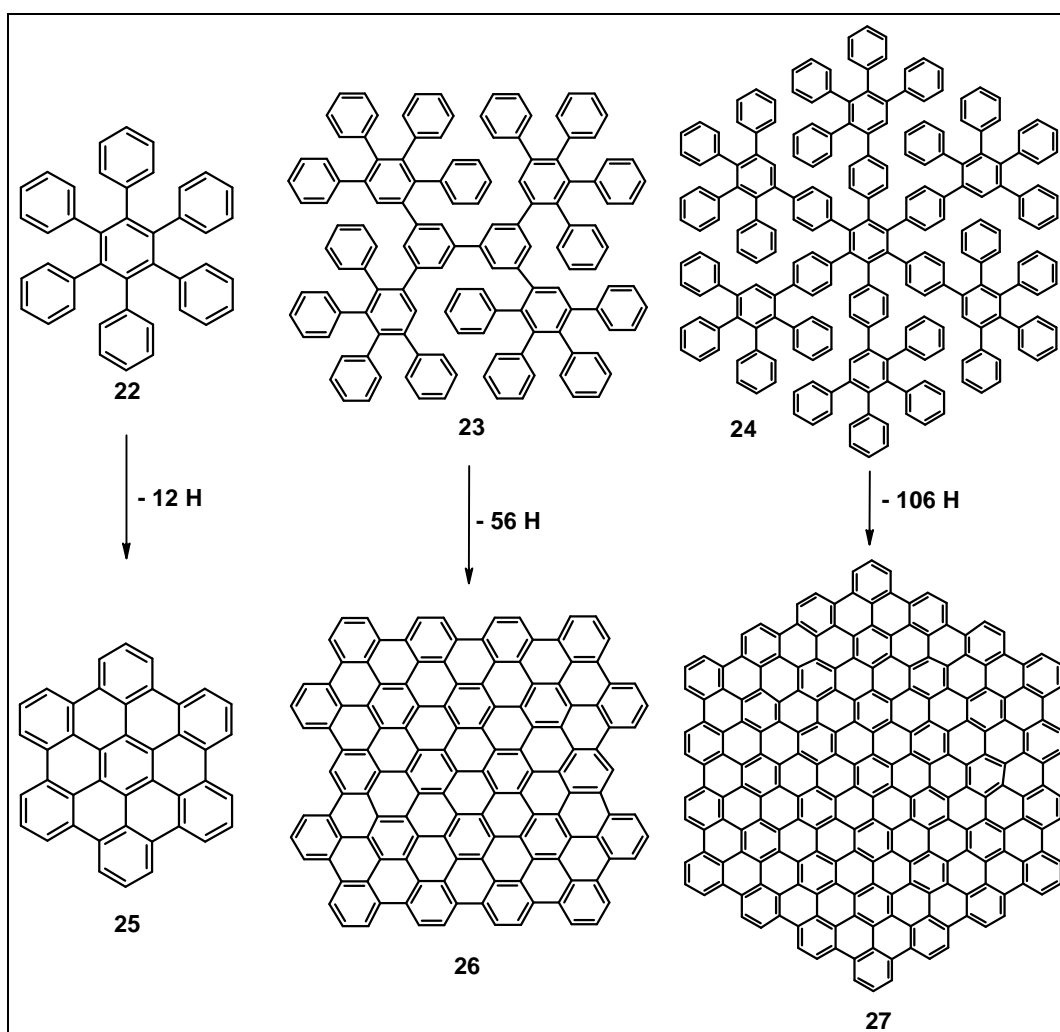


Abbildung 64: Strukturen der PAHs C₄₂ (HBC) 25, C₁₃₂ 26 und C₂₂₂ 27, sowie ihrer entsprechenden Vorläufer-Moleküle 22, 23 und 24.

Untersuchung ihrer supramolekularen Anordnung und deren Korrelation mit ihren elektronischen Eigenschaften. Eines der hochgesteckten Ziele der PAH-Chemie ist die Synthese von definierten ausgedehnten Molekülen als Modell zur Aufklärung des molekular unbestimmten Graphits^{214,215}.

Im Gegensatz zu der herkömmlichen Darstellung von großen PAHs mit thermischen Verfahren^{216,217,218}, die meist zu einem breiten Produktspektrum führen, können durch eine in unserem Arbeitskreis entwickelte Syntheseroute definierte ausgedehnte PAHs dargestellt werden^{219,220}. Dabei werden durch oxidative Cyclodehydrierung dreidimensionale dendritische Oligophenylene zu zweidimensionalen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), deren Phenylringe sich nicht überlagern, planarisiert. Auf diese Weise können das Hexa-peri-hexabenzocoronon (HBC) **25**, aber auch größere PAHs mit bis zu 222 Kohlenstoffatomen (**27**) dargestellt werden (Abbildung 64)²²¹.

Für ein weiter verbessertes Graphit-Modell werden noch größere PAH-Moleküle benötigt. Als Vorläufer soll daher das Polyphenylendendrimer mit 474 Kohlenstoffatomen **34** (Abbildung 67) dienen. Bevor auf die massenspektrometrische Charakterisierung der Cyclodehydrierungsprodukte dieses großen Dendrimers eingegangen wird, soll zunächst ein Einblick in die Untersuchungen von PAHs mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie gegeben werden.

5.1.1 Charakterisierung von PAHs

Die dendritischen Vorläufermoleküle der PAHs sind lösliche Substanzen, und lassen sich problemlos mit ¹H-, der ¹³C-NMR und der Massenspektrometrie (FD, MALDI-TOF) untersuchen. Die PAHs dagegen sind weitestgehend unlöslich und daher nur eingeschränkt charakterisierbar. Schon der kleine Graphitausschnitt HBC **25** zeigt nur eine geringe Löslichkeit²²². Um die Löslichkeit der PAHs zu erhöhen, werden diese mit Alkylgruppen versehen. Auf diese Weise kann PAH **25a** in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, und auch die ohne Alkylketten unlöslichen PAHs **28** und **29** sind als **28a** und **29a** in vielen Lösungsmitteln zumindest partiell löslich. Aber bereits im Falle des PAHs **30a** verhilft auch die Einführung von Alkylgruppen nicht zu einer Verbesserung der Löslichkeit (Abbildung 65)²²³. Mit zunehmender Ausdehnung der PAHs wird die

Zahl der für Alkylgruppen zugänglichen Kohlenstoffatome im Verhältnis zu der Molekülfläche immer geringer, so dass die Alkylsubstitution nicht mehr zu einer Erhöhung der Löslichkeit führen kann.

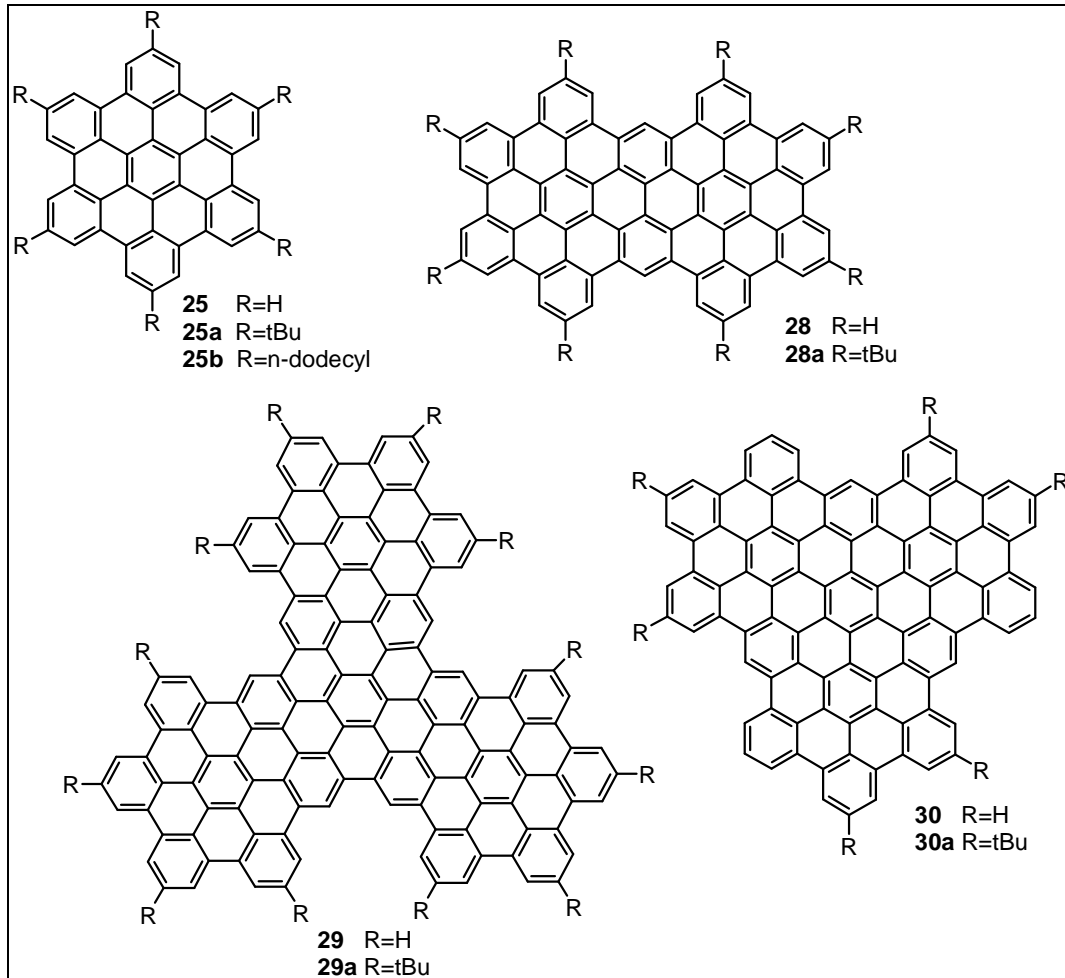


Abbildung 65: Erhöhung der Löslichkeit durch Alkylketten (ausgewählte PAHs).

Aufgrund ihrer UV-Absorption bietet sich zur Charakterisierung der PAHs die massenspektrometrische Untersuchung mit der Laserdesorption (LD)²²⁴ unter Einsatz eines Stickstofflasers an. Dabei kann der unlösliche Analyt ohne Umweg über die Matrix direkt desorbiert und ionisiert werden. Während der Messung ist darauf zu achten, dass die Desorptions-/Ionisationsschwelle nicht überschritten wird, da es sonst zur Fragmentierung und Koaleszenz des Analyten kommt. Auf diese Weise konnte Dr. Laurence Przybilla in ihrer Dissertation z.B. die PAHs **31** und **32**^{225,226} charakterisieren (Abbildung 66)²²⁷. Mit zunehmender Größe der PAHs wird es immer schwieriger, die Moleküle fragmentierungsfrei in die Gasphase zu überführen. Hervorgerufen durch den

mit dem Molekulargewicht wachsenden Anteil der C-C-Wechselwirkungen gegenüber den C-H-Wechselwirkungen kommt es mehr und mehr zu einer molekularen Stapelung der Moleküle. Es ist anzunehmen, dass damit auch die Kohäsionsenergie in den Kristalliten steigt, und die zur Desorption der Moleküle benötigte Laserleistung die Fragmentierungsschwelle übersteigt. Näheres zu den Kristallstrukturen kleiner PAHs ist in der Literatur nachzulesen^{228,229}. Durch eine Verbesserung der Probenvorbereitung (Ultraschallbehandlung des Analyten in einem Lösungsmittel) und eine damit vermutete teilweise Verminderung der störenden Wechselwirkungen konnten die PAHs **33**²³⁰ (Abbildung 66) und **26**²³¹ (Abbildung 64) noch charakterisiert werden.

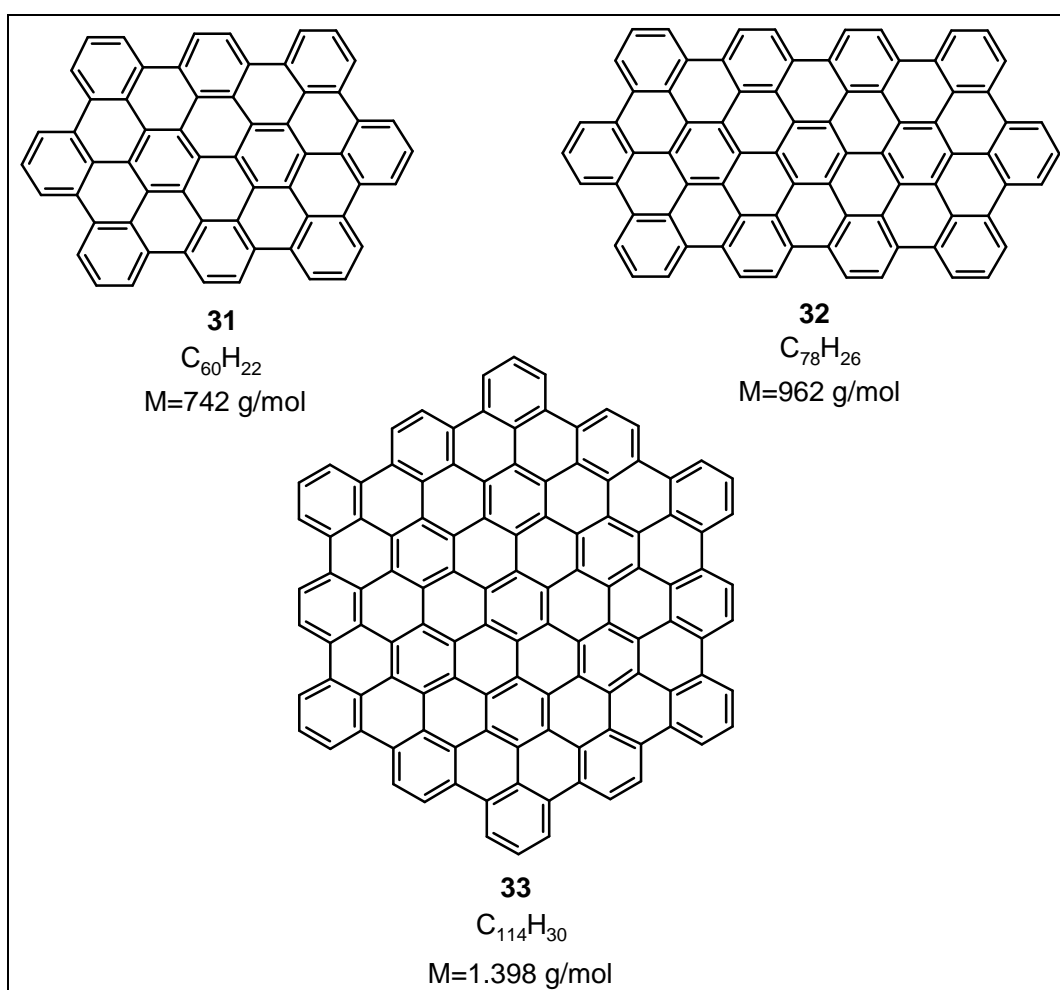


Abbildung 66: Ausgewählte PAHs zur Charakterisierung mit der Laserdesorption.

Bei dem PAH **27** ($C_{222}H_{42}$)²²³ mit einer molaren Masse von 2.706 g/mol (Abbildung 64) aber stößt die Laserdesorption endgültig an ihre Grenzen. Für unlösliche PAHs mit einer derartig weiten Ausdehnung zeigt das LD-Spektrum sehr starke Fragmentierungen

(ohne eine erhöhte Intensität des gesuchten Signals), so dass eine andere Lösung für die Charakterisierung gefunden werden muss²²⁷.

Mit der lösungsmittelfreien Probenvorbereitung hat Dr. L. Przybilla eine Methode gefunden, die eine Charakterisierung der unlöslichen PAHs mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie möglich macht. Voraussetzung für eine erfolgreiche Charakterisierung eines Analyten ist seine homogene Verteilung in der Matrix. Die Annahme, dass dazu zunächst Matrix und Analyt gelöst werden müssen, um anschließend nach Verdampfen des Lösungsmittels eine homogene Mischung zu erhalten, konnte widerlegt werden. Allein die mechanische Homogenisierung des Matrix- und des Analytpulvers in einer Kugelmühle ermöglichen die Charakterisierung der PAHs – alles vollkommen ohne Lösungsmittel.

Dabei unterstützt die Matrix die Überführung von intakten Molekülen in die Gasphase, die Ionisation findet aber wegen der UV-Absorption durch direkte Photoionisation unter Bildung von Radikalkationen statt (vergleiche Kapitel 4). Die eingesetzte Matrix muss eine niedrige Desorptionsschwelle aufweisen, da eine zu hohe Laserleistung zur Fragmentierung des PAHs während der Ionisation führen würde. Dr. L. Przybilla fand während ihrer Doktorarbeit, dass 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) diese Voraussetzung erfüllt, und die am besten geeignete Matrix für eine fragmentierungsfreie Charakterisierung von PAHs darstellt. Außerdem begünstigt TCNQ als Elektronenakzeptor die Bildung von Analyt-Radikalkationen, was in einer hohen Ionenausbeute resultiert²²⁷.

Die lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix führt zu einer einwandfreien Charakterisierung des PAHs **27**²²⁷, und soll auch für die hier untersuchten Cyclodehydrierungsprodukte von C₄₇₄H₃₁₈ **34** eingesetzt werden.

5.2 Qualitative Analyse der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers C474 (34) mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie

Um ein weiter verbessertes Modell für Graphit zu erhalten wird zunächst das Dendrimer **34** als Vorläufermolekül dargestellt²³². Die Einebnung dieses dreidimensionalen Phenylendendrimers zu dem zweidimensionalen PAH **35** erfordert die Entfernung von

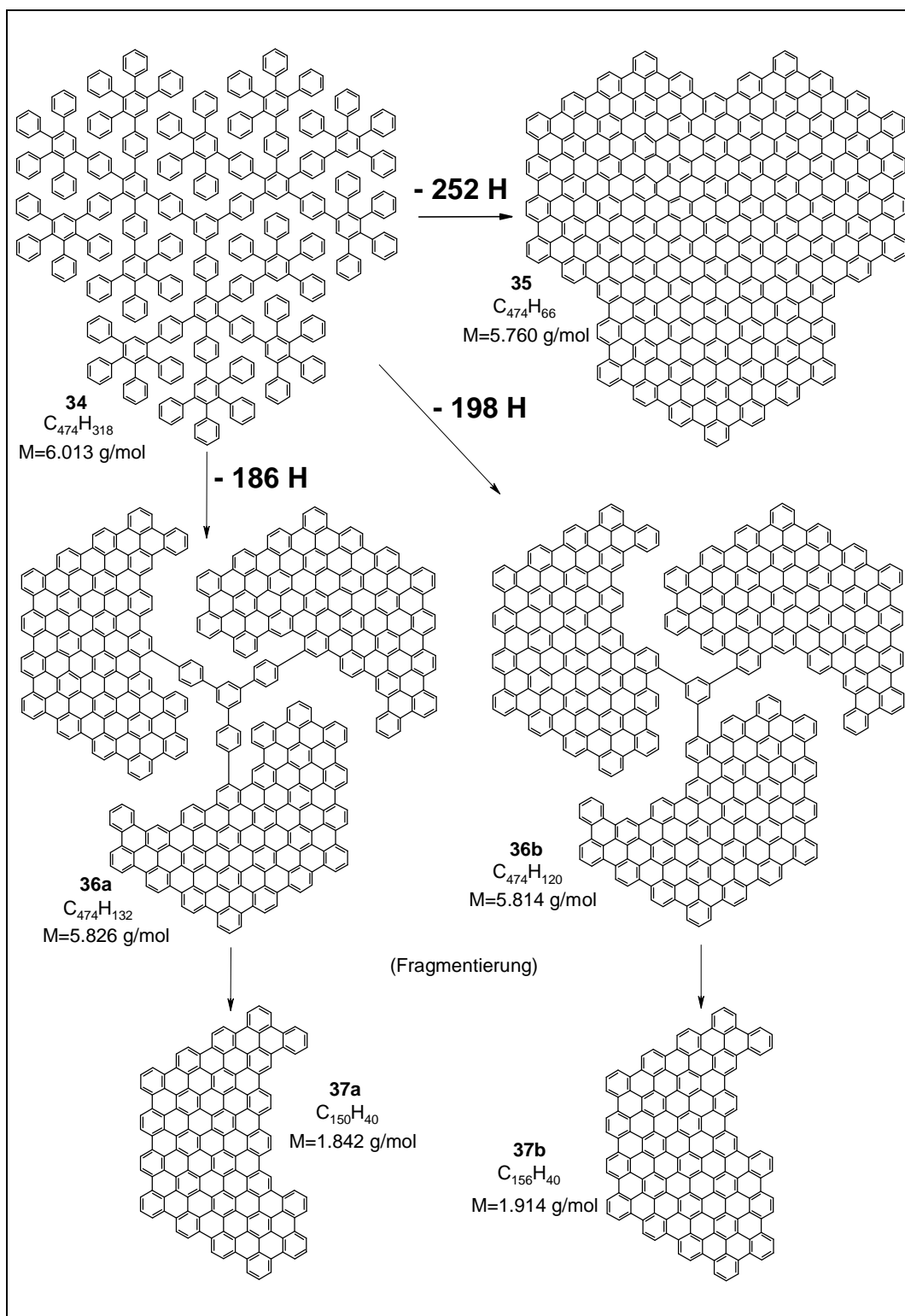


Abbildung 67: Chemische Strukturen des Polyphenylendrimers **34**, der Produkte der Cyclodehydrierung **35**, **36a** und **36b** sowie der entsprechenden „Propellerarme“ **37a** und **37b**.

252 Wasserstoffatomen in nur einer Reaktion (Abbildung 67). Es handelt sich daher bei dieser Reaktion nicht um eine einfache organische Synthese, sondern vielmehr um eine polymeranaloge Reaktion. Im Vergleich mit den bisher dargestellten PAHs sind hier deutlich mehr Bindungen zu schließen, was zu einer Verringerung der Gesamtausbeute führen könnte. Wenn z. B. für jede einzelne der 126 neu zu bildenden C-C-Bindungen eine Ausbeute von 99% erzielt wird, so würde die Gesamtausbeute des gewünschten Produkts lediglich 28% betragen. Um eine Gesamtausbeute von 90% zu erreichen, muss die Ausbildung jeder einzelnen neuen Bindung 99,9% betragen. Dies ist eine Herausforderung für jede erdenkliche einfache organische Reaktion, erst recht aber für eine Synthese mit zahlreichen einzelnen Schritten, die zusätzlich die Schwierigkeit aufweist, dass bereits nach der Ausbildung einiger Bindungen die Löslichkeit der Moleküle deutlich abnimmt.

Die im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurden in unserem Arbeitskreis von Dr. Christopher Simpson durchgeführt. Das Dendrimer **35** wurde zunächst den für die Synthese von großen unsubstituierten PAHs entwickelten typischen Cyclodehydrierungsbedingungen²²¹ unterworfen. Die Reaktion wurde mit unterschiedlichen Äquivalenten von Aluminium(III)chlorid und Kupfer(II)trifluormethansulfonat in Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Die massenspektrometrische Analyse ergab eine breite Produktpalette, die einerseits auf unterschiedliche Chlorierungsgrade und andererseits auf unvollständige Cyclodehydrierung hinweist. Die Signalintensität für das gewünschte PAH bei $M=5.760$ Da war völlig unzureichend²³³. Mit Eisen(III)chlorid (FeCl_3) dagegen, mit dem bei der Cyclodehydrierung von alkylsubstituierten HBCs die besten Ergebnisse erzielt werden, führt auch bei der Einebnung des großen PAHs **34** zu deutlich besseren Resultaten (Abbildung 68).

Ein wesentlicher ausschlaggebender Faktor bei der Planarisierungsreaktion ist die Stöchiometrie des eingesetzten Cyclodehydrierungsreagenzes. Werden 0,75 Äquivalente FeCl_3 für jedes zu entfernende Wasserstoffatom eingesetzt, so erhält man nur ein Teilcyclisat mit einem Signalmaximum bei 5.890 Da im MALDI-TOF Massenspektrum (Abbildung 68a).

Nach einer Vielzahl von Experimenten ergaben sich 1,5 Äquivalente FeCl_3 als optimale Menge für die Cyclodehydrierung des PAHs **34**, wobei als Lösungsmittel eine 1:1-Mischung aus Methylenchlorid und Schwefelkohlenstoff dient (Experiment 2,

Abbildung 68b). Unter diesen Bedingungen zeigt das MALDI-TOF Spektrum ein vergleichbar scharfes Hauptsignal bei 5.380 Da, was einer Elimination von etwa 200 Wasserstoffatomen entspricht. Das Signal zeigt aber auch Ausläufer, die Teilcyclisate und/oder partieller Chlorierung zugeordnet werden müssen. Ein weiteres kleines Signal bei 5.760 Da weist auf die vollständig planarisierte C474-Scheibe **35** hin. Aufgrund des unterschiedlichen Desorptions- und Ionisationsverhaltens der planarisierten Scheibe und der Teilcyclisate ist eine exakte Quantifizierung der Produktverteilung aus dem Massenspektrum nicht ohne weiteres möglich. Auf diese Problematik wird in Kapitel 5.4 näher eingegangen.

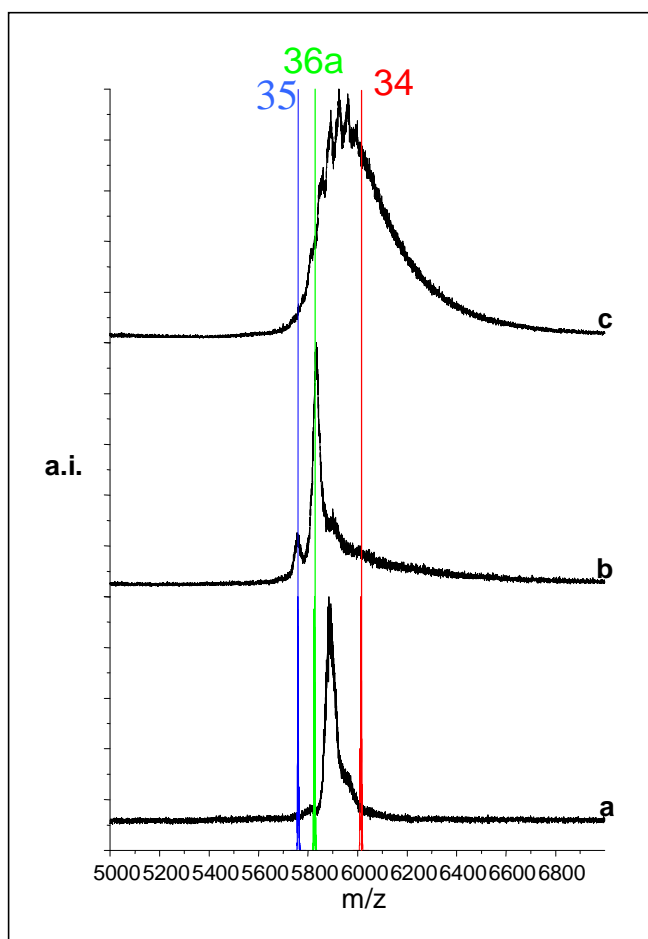


Abbildung 68: MALDI-TOF Spektren nach unterschiedlichen Ansätzen der Cyclodehydrierung des Dendrimers **34**: (a) Experiment 1, 0,75 Äquivalente FeCl_3/H , 0,5 h; (b) Experiment 2, 1,5 Äquivalente FeCl_3 , 20 h; (c) Experiment 3, 3,0 Äquivalente FeCl_3 , 20 h. Die vertikalen Linien entsprechen den berechneten Massen der Moleküle **34**, **35** und **36a** (Abbildung 67).

Versuche, den Anteil der vollständig planarisierten Scheibe durch den Einsatz von 3-6 Äquivalenten FeCl_3 zu erhöhen, führen zu Produkten im höheren Molekulargewichtsbereich und zu einer breiteren Verteilung, was auf eine stärker ausgeprägte Chlorierung zurückgeführt werden muss (Abbildung 68c).

Außerdem konnte durch die MALDI-TOF Massenspektrometrie gezeigt werden, dass verschieden lange Reaktionszeiten (1 bis 20 Stunden) zu vernachlässigbaren Unterschieden in der Produktverteilung führen.

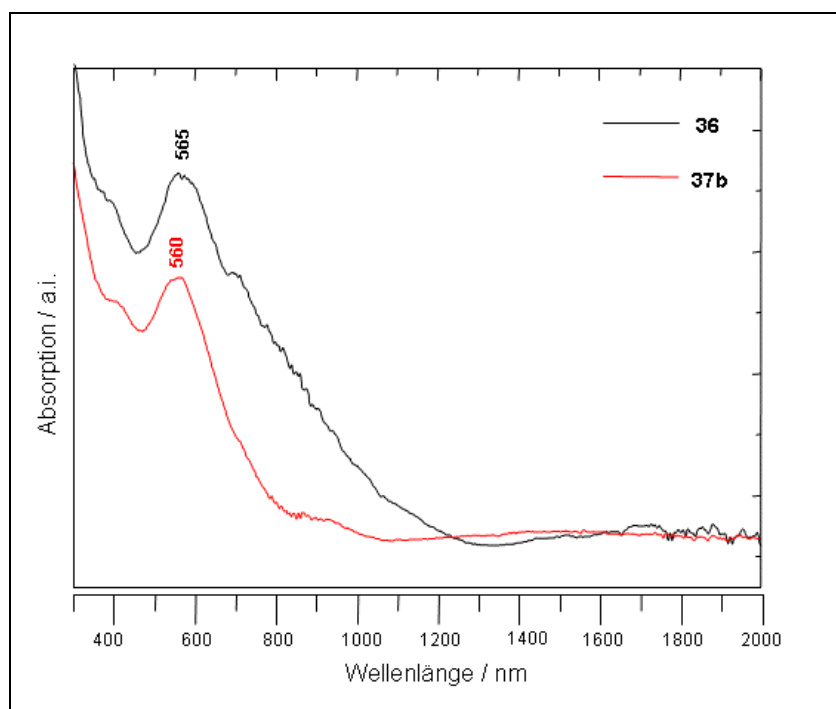


Abbildung 69: UV/Vis-Spektrum des Produktes aus Experiment 2 (schwarz) und der Modellverbindung **37b** (rot)²³².

Durch die Unlöslichkeit der großen PAHs ist der Weg der klassischen Charakterisierung in Lösung stark eingeschränkt. Man muss daher auf Festkörper-Methoden zurückgreifen. Das UV/Vis-Spektrum eines dünnen Films des Produktes aus Experiment 2 zeigt eine erstaunlich wohldefinierte Bande bei 565 nm (Abbildung 69). Diese ist deutlich schärfer, als die sehr breite Bande des C222-PAHs bei etwa 770 nm²²¹. Das Spektrum entspricht eher einem definierten PAH mit etwa 150 Kohlenstoffatomen, nicht aber einem C474-Molekül, aus dem wahllos 200 Wasserstoffatome eliminiert wurden. Hier hätte man eine deutlich breitere Bande

erwartet, die zudem eine stärkere bathochrome Verschiebung aufweisen sollte. Dies folgt zumindest aus einem Vergleich mit UV/Vis-Spektren von anderen PAHs mit 42 bis zu 222 Kohlenstoffatomen^{219,221}.

Durch die Hinweise aus der MALDI-TOF Massenspektrometrie und dem UV/Vis-Spektrum, gehen wir davon aus, dass die Cyclodehydrierungsreaktion in den einzelnen drei Dendrimerarmen, die durch die Konformation des Vorläufermoleküls **34** vorgegeben sind (Abbildung 70a), bevorzugt unabhängig voneinander abläuft. Diese Abschottung der Arme voneinander führt zur Entstehung von drei großen PAH-Untereinheiten, die im Zentrum mit einem Triphenylbenzol- (**36a**) oder einem Benzolkern (**36b**) verbunden sind. Auf diese Weise entsteht ein propellerartiges Molekül, dessen Flügel sich gegenseitig sterisch behindern. Dies erklärt auch, warum die Reaktion nur zu einem geringen Anteil bis zur vollständig planarisierten Scheibe **35** läuft: die verbleibenden Wasserstoffatome sind zu weit voneinander entfernt, um die Bildung einer neuen C-C-Bindung zu unterstützen (Abbildung 70b,c). Daraus lässt sich außerdem folgern, dass die Cyclodehydrierung von der äußeren Peripherie in Richtung des Inneren des Dendrimers verläuft. Die Anzahl von 150 bzw. 156 Kohlenstoffatomen in jedem der Propellerflügel erklärt das beobachtete UV/Vis- und das Massenspektrum.

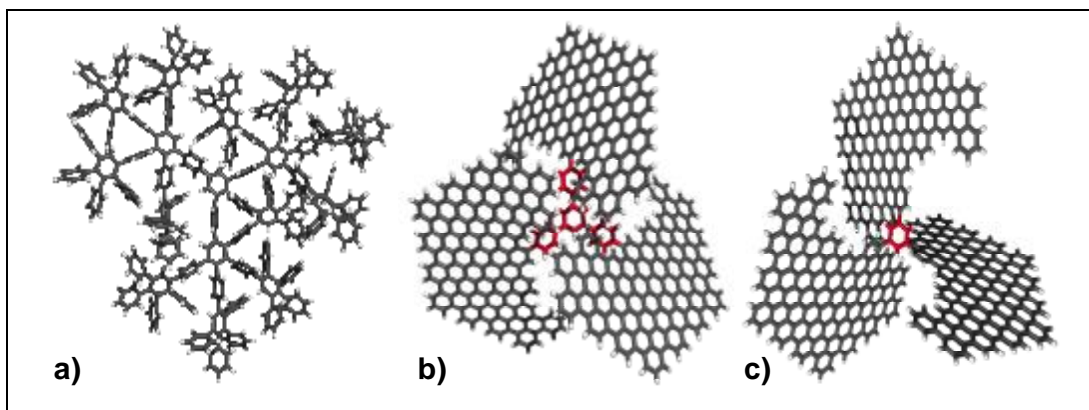


Abbildung 70: Dreidimensionale Strukturen (a) des Dendrimers **34**, (b) des Propellers mit Triphenylbenzolkern **36a** und (c) des Propellers mit Benzolkern (computersimuliert)²³².

Ein wesentliches Problem zur genauen Bestimmung der Zusammensetzung und der Struktur der großen und unlöslichen Cyclodehydrierungsprodukte stellt die nicht ausreichende Auflösung der Massenspektren dar. Eine Auflösung der einzelnen Isotope

würde hier natürlich weiterhelfen, und ist im Prinzip auch in dem untersuchten Massenbereich möglich, wie man zum z. B. an dem MALDI-TOF Massenspektrum des Dendrimervorläufers **34** sieht (Abbildung 71). Aber wegen der eingestrahlten Laserwellenlänge von 337 nm und der UV-Absorption der untersuchten Cyclodehydrierungsprodukte findet Ionisation nicht über den konventionellen MALDI Mechanismus statt, sondern – zumindest teilweise – durch Photoionisation, so dass Radikalkationen entstehen. Wir gehen davon aus, dass die höhere innere Energie dieser Moleküle und die höhere benötigte Desorptionsenergie (im Vergleich zum Dendrimervorläufer **34**) eine Verbreiterung der Signale bewirken und somit eine Auflösung der Isotope zunichte machen.

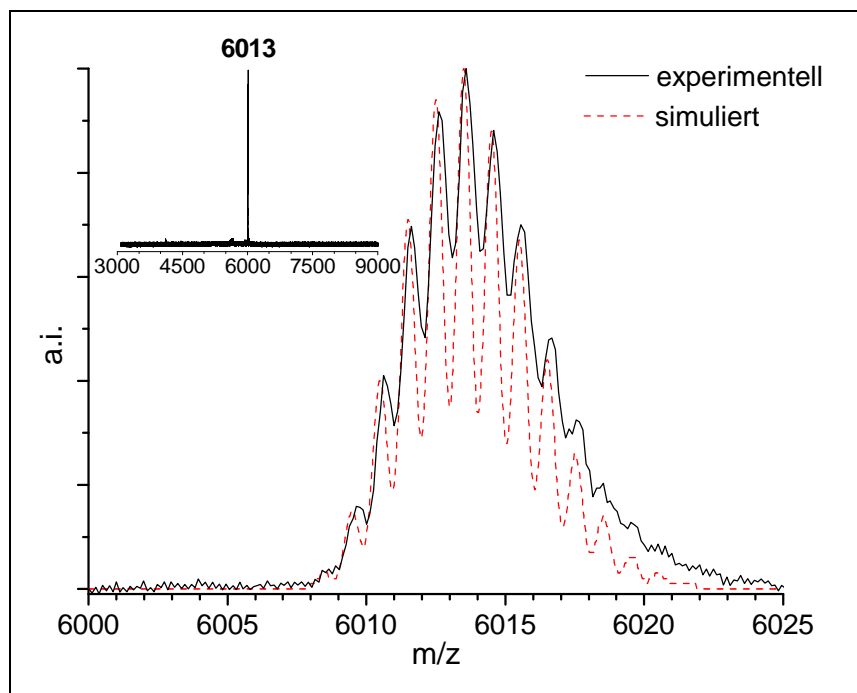


Abbildung 71: MALDI-TOF Massenspektrum des C474-Dendrimers **34**.

Um dieses Problem zu umgehen, hat Dr. Simpson das Propellermolekül chemisch fragmentiert, um anschließend die Bruchstücke, die etwa ein Drittel des Molekulargewichts des Ursprungsmoleküls betragen – sofern die oben vermutete Struktur korrekt ist – zu analysieren. Dazu wurde das Cyclodehydrierungsprodukt aus Experiment 2 für 30 Minuten in einer Aluminium(III)chlorid/Natriumchlorid-Schmelze bei 450°C erhitzt. Unter diesen Bedingungen werden die aryl-aryl-Einfachbindungen

gespalten, während die PAH-Segmente unzerstört bleiben sollten. Wie in Abbildung 72 zu sehen ist, zeigt das resultierende MALDI-TOF Massenspektrum tatsächlich zwei Signale (isotopenaufgelöst), die den Strukturen **37a** und **37b** zugeordnet werden können. Zusätzlich zeigt das Spektrum zwei weitere Signale, die jeweils sechs Masseneinheiten höher liegen. Sie entsprechen nicht vollständig abreagierten Propellerflügeln, bei denen drei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen nicht geschlossen sind. Dieses Ergebnis ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass in dem ursprünglichen Molekül vor der chemischen Fragmentierung bereits PAH-Untereinheiten mit 150 bzw. 156 Kohlenstoffatomen vorliegen.

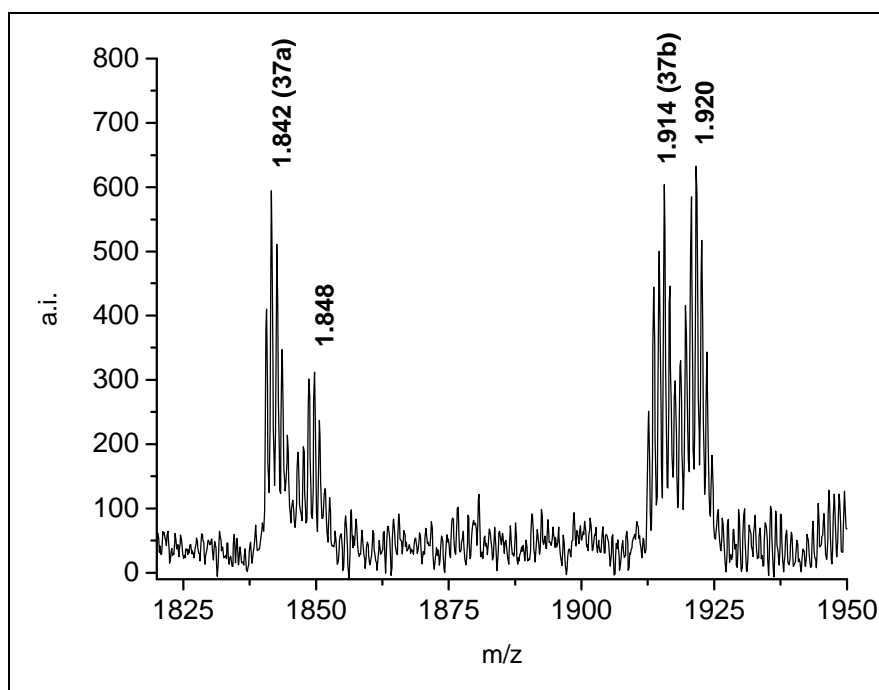


Abbildung 72: Massenspektrum des Propellermoleküls **36a,b** nach der chemischen Fragmentierung (Ausschnitt).

Zum weiteren Beweis der Existenz des Propellermoleküls hat Dr. Simpson in einem separaten Ansatz eine Modellverbindung des Moleküls **37b** hergestellt (Abbildung 73), um deren elektronische Eigenschaften mit denen des Propellers zu vergleichen. Dabei verlief die Planarisierung des Vorläufermoleküls **41** nicht so problemlos wie erwartet. Die besten Ergebnisse wurden mit 6 Äquivalenten Aluminium(III)chlorid in Verbindung mit Kupferriflat erzielt²³⁴. Das zugehörige MALDI-TOF Massenspektrum in Abbildung 74 zeigt zwar neben dem erwarteten Signal bei 1914 Da noch eine

Defektstruktur (1920 Da), diese kann aber im Vergleich mit anderen Experimenten stark unterdrückt werden. Außerdem kann eine Mehrfachchlorierung nicht vermieden werden. Da die Chlorierung der Peripherie des Moleküls die elektronischen Eigenschaften des Kerns aber nicht stark beeinflusst, wird das C156-PAH aus diesem Experiment für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

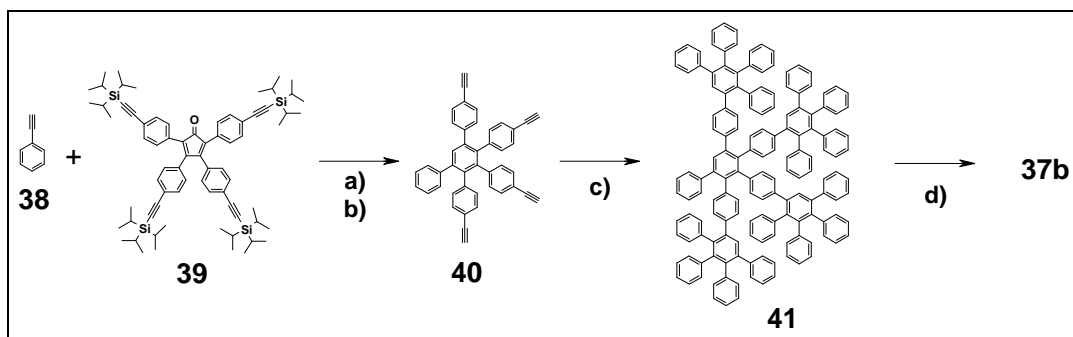


Abbildung 73: Synthese der Modellverbindung **37b**. Reagenzien und Bedingungen: a) *o*-Xylol, 175°C, 2h; b) $\text{NH}_4\text{F}/\text{Bu}_4\text{NF}$, THF, 10min; c) *o*-Xylol, 175°C, 14h; d) 3.0 Äquivalente $\text{AlCl}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{H}$, CS_2 , 24h²³².

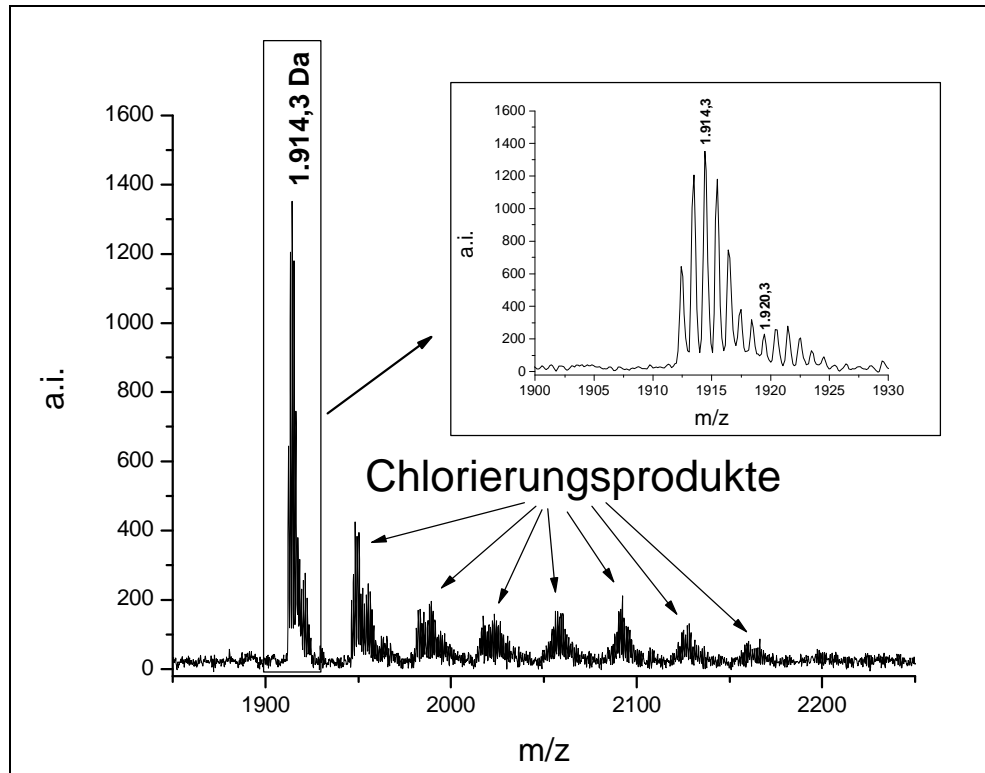


Abbildung 74: MALDI-TOF Spektrum der Modellverbindung **37b**.

Die UV/Vis-Spektren des vermuteten Cyclodehydrierungsprodukts **36** und der Modellverbindung **37b** zeigen einen ähnlichen Verlauf und haben beide ein Maximum bei etwa 560nm (Abbildung 69). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die beiden Verbindungen die gleiche – oder zumindest eine ähnliche Anzahl – an planarisierten Benzolringen in ihrem konjugierten System aufweisen. Das Spektrum des Cyclodehydrierungsprodukts **36** zeigt allerdings einen etwas breiteren Verlauf und eine zusätzliche Schulter, was wahrscheinlich auf einen geringen Anteil von Nebenprodukten (vergleiche Massenspektrum in Abbildung 68b) zurückzuführen ist.

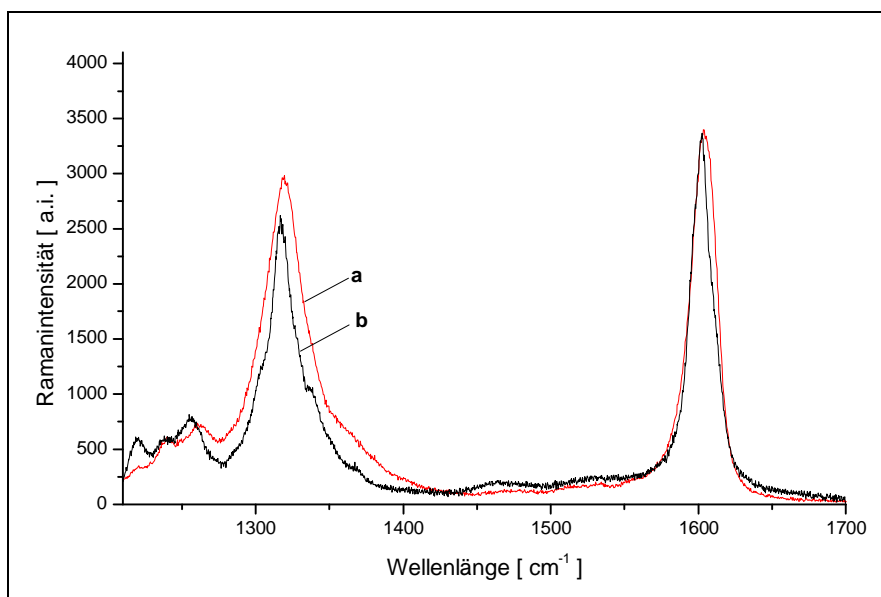


Abbildung 75: Ramanspektren des Propellers **36** (a, rot) und der Modellverbindung **37b** (b, schwarz)²³².

Ergänzend zur UV/Vis-Spektroskopie ist die Festkörper-Raman-Spektroskopie eine Möglichkeit zur Charakterisierung von unlöslichen PAHs²³⁵. Das Raman-Spektrum von **36** weist zwei deutliche Banden bei 1603 und 1320 cm^{-1} auf, und ist dem Spektrum von **37b** sehr ähnlich (Abbildung 75). Diese als G- und D-Bande bezeichneten Signale sind typisch für PAHs, kohlenstoffhaltige Materialien und ungeordneten Graphit²³⁶. Kleine Unterschiede in den Spektren bezüglich der relativen Intensitäten und der Position der Banden sind vor allem in dem Bereich bei etwa 1300 cm^{-1} sichtbar. Der Grund dafür ist die höhere Empfindlichkeit des D-Signals gegenüber der Molekülgröße und der Geometrie im Vergleich mit der des G-Signals. D-Banden von PAHs zeichnen sich durch eine sehr starke Bande und einige kleine schwache Signale aus. In den

Positionen dieser kleinen Signale unterscheiden sich die Spektren der beiden hier untersuchten Verbindungen leicht. Das UV/Vis-Spektrum von **36** zeigt neben dem großen Signal bei 1319 cm^{-1} drei kleine Banden bei 1261 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} und 1220 cm^{-1} . Für die Modellverbindung **37b** liegen diese Banden bei 1256 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} und 1220 cm^{-1} . Ein direkter Vergleich der beiden Spektren zeigt außerdem eine zunehmende Intensität und eine Verbreiterung des D-Signals von **36** relativ zu dem D-Signal der Modellverbindung **37b**. Es gilt für PAHs im Allgemeinen, dass die Intensität der D-Bande im Verhältnis zur G-Bande von dem Ausmaß der Delokalisierung der π -Elektronen abhängt. Die Verbreiterung dieser Bande ist auf eine Überlagerung der Raman-Übergänge von aromatischen „Domänen“ mit unterschiedlichen Größen und Strukturen zurückzuführen.

Die Raman-Messungen haben ergeben, dass die Untereinheiten des C474-Propellers und die C156-Modellverbindung **37b** sich generell sehr ähnlich sind, aber dass die Propellerflügel dennoch einige Defektstrukturen aufweisen.

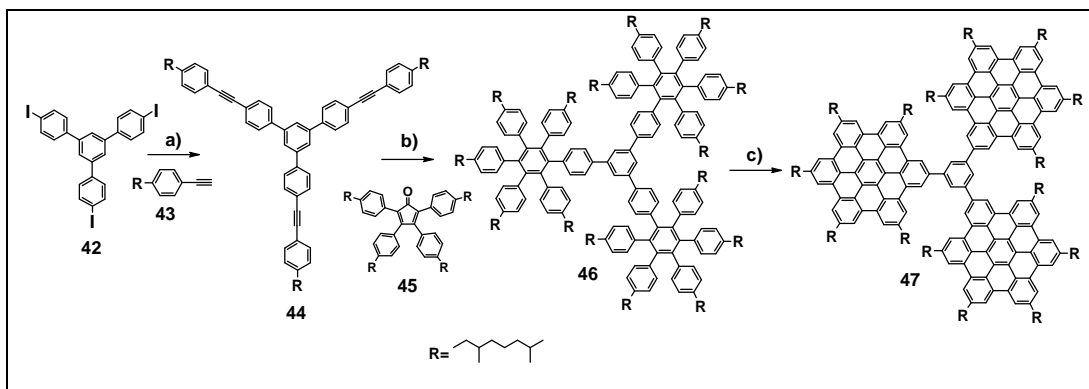


Abbildung 76: Synthese des HBC-Trimers **47**. Reagenzien und Bedingungen: a) CuI , $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , NEt_3/THF (1:1); b) Ph_2O , 260°C , 3 d; c) 3.0 Äquivalente FeCl_3/H , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 ²³².

Zum besseren Verständnis der analytischen Daten des Propellers **36** ist es hilfreich, eine propellerförmige Modellverbindung, in der die aromatischen „Domänen“ eindeutig vorgegeben sind, zu untersuchen. Dazu wurde das Molekül **47**, dessen Darstellung in Abbildung 76 gezeigt ist, ausgewählt. Auch diese Reaktion wurde von Dr. Simpson durchgeführt. Das Oligophenylene **46**, das als Vorläufer der Cyclodehydrierung dient, trägt separierte Hexaphenylbenzol-Einheiten, die nicht direkt miteinander verbunden sind. Diese werden durch die Cyclodehydrierung einzeln planarisiert, so dass ein Trimer

mit HBC-Einheiten entsteht. Um die Charakterisierung mit lösungsmittelbasierenden Methoden zu ermöglichen, ist **47** durch den Einsatz von entsprechenden Bausteinen alkylsubstituiert. Wie in dem isotopenaufgelöste MALDI-TOF Spektrum in Abbildung 77 zu sehen ist, verlief die Cyclodehydrierung unter Abspaltung von 36 Wasserstoffatomen erfolgreich. Es zeigt eine monodisperse Verbindung **47**, die weder durch Chlorierungsprodukte noch durch Nebenprodukte mit Cyclisierungsdefekten verunreinigt ist. Sie ist unter leichter Erwärmung in Chloroform, THF und Toluol löslich. NMR-Untersuchungen führen dennoch auch unter Erhitzen nur zu breiten unaufgelösten Spektren.

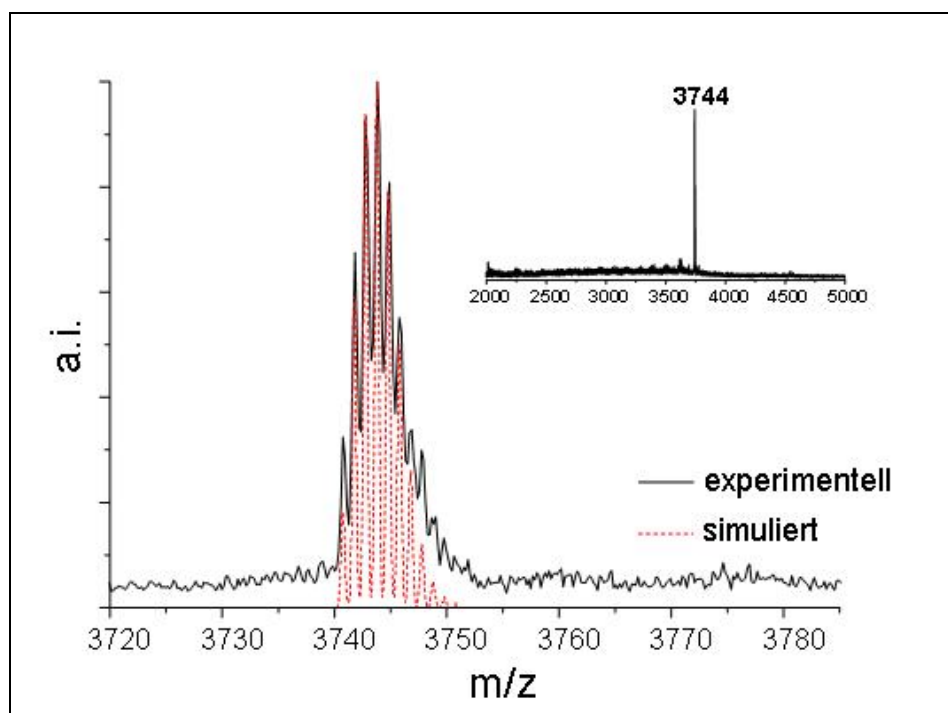


Abbildung 77: MALDI-TOF Massenspektrum des HBC-Trimers **47**.

Wegen der sterischen Hinderung der Alkylketten, ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Trimer **47** eine planare Konformation einnimmt. Vielmehr führt die Verdrehung der HBC-Einheiten aus der Ebene heraus zu einem propellerförmigen Objekt, wie es in Abbildung 78 in einer berechneten 3D-Visualisierung gezeigt ist. Es ist anzunehmen, dass die drei Flügel eine gewisse Freiheit zur Rotation um die Bindung zu dem Kern besitzen, was auch die gute Löslichkeit der Substanz erklärt. Die Größe eines solchen Rotors beträgt ohne die Alkylketten etwa 3 nm.

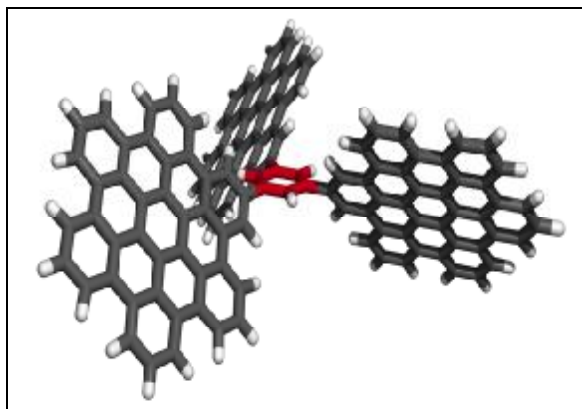


Abbildung 78: Dreidimensionale Struktur des HBC-Trimers **47** (computersimuliert, zur Anschaulichkeit wurden die Alkylketten hier nicht berücksichtigt)²³².

Die Drehung der HBC-Einheiten aus der Ebene heraus wird durch das Absorptionsspektrum des Propellers **47** bestätigt. Wie in Abbildung 79 zu sehen ist, sind die Positionen der Hauptbanden verglichen mit denen des Hexaalkyl-HBCs **25b** (Abbildung 65) annähernd unverändert. Dies bestätigt, dass die aromatischen Chromophore in **47** HCB-Einheiten sind, die nicht miteinander in Konjugation stehen. Der Grund dafür ist der Drehwinkel um den Benzolkern, denn dadurch ist ein effizienter elektronischer Austausch durch die Überlappung der p_z -Orbitale nicht möglich. Die Banden in dem Spektrum von **47** sind allerdings breiter als die des HBCs. Der Vergleich der Absorptionsspektren des HBC-Monomers **25b** mit dem propellerförmigen Trimer **47** erinnert stark an das Ergebnis der Modellverbindung C156 (**37b**) und des C474-Propellers (**36**) in Abbildung 69. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass in dem C474-Propeller ein aromatisches Chromophor vorliegt, das der Modellverbindung C156 entspricht, oder dieser zumindest sehr ähnlich ist.

Nachdem die Synthese so weit wie möglich optimiert wurde und alle spektroskopischen Charakterisierungsmöglichkeiten erschöpfend genutzt wurden, wäre es wünschenswert, den C474-Propeller auch durch eine Visualisierung zu charakterisieren, z. B. mit der TEM (Transmissionselektronen-Mikroskopie). Die Versuche schlugen allerdings fehl, da es nicht möglich war, ein einzelnes Molekül aus dem unlöslichen Material auf den TEM-Träger aufzubringen. Es konnten nur große Partikel mit ungeordneter Struktur und einer Ausdehnung von etwa 100 nm beobachtet werden, die großen Clustern des Moleküls entsprechen. Auf den Versuch aussagekräftige AFM-Aufnahmen von dem

Propeller zu erhalten wurde verzichtet, da hier sicher die gleichen Probleme wie bei TEM bestehen.

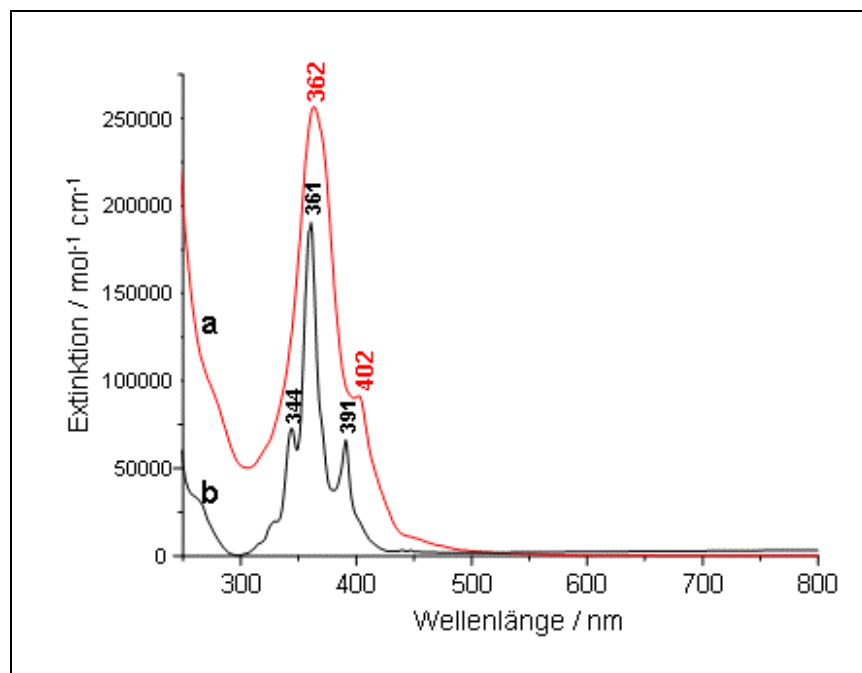


Abbildung 79: UV/Vis-Spektren von (a, rot) dem HBC-Trimer **47** und (b, schwarz) dem „Monomer“: HBC-(*n*-dodecyl)₆ **25b** (in einer Chloroformlösung).

Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Ergebnisse der MALDI-TOF Analyse zusammen mit denen der UV/Vis- und der Raman-Spektroskopie ausreichen, um sicher zu sein, dass die Cyclodehydrierung von **34** zu der dreidimensionalen Propellerstruktur **36** führt. Daher sollen die Cyclodehydrierungsbedingungen im Folgenden auf ein Dendrimer mit variierender Geometrie angewendet werden.

5.3 Nachweis einer vierflügeligen Propellerstruktur nach der Cyclodehydrierung des Dendrimers C385 (**48**)

Das Zentrum des Dendrimers **48** besteht aus einem Tetraphenylmethankern, der die Oligophenylarme zwingt, eine vierflächige Geometrie einzunehmen (Abbildungen 80 und 81), so dass eine vollständige Planarisierung nicht zu erwarten ist. Im Idealfall

würde die Eliminierung von 136 Wasserstoffatomen zu vier planarisierten Flügeln führen, die aus starren PAHs bestehen, deren Ursprung jeweils im zentralen Kern liegt und in Richtung der vier Ecken eines Tetraeders zeigt. Das Molekül gleicht so einem vierflügligem Propeller (Abbildung 81c).

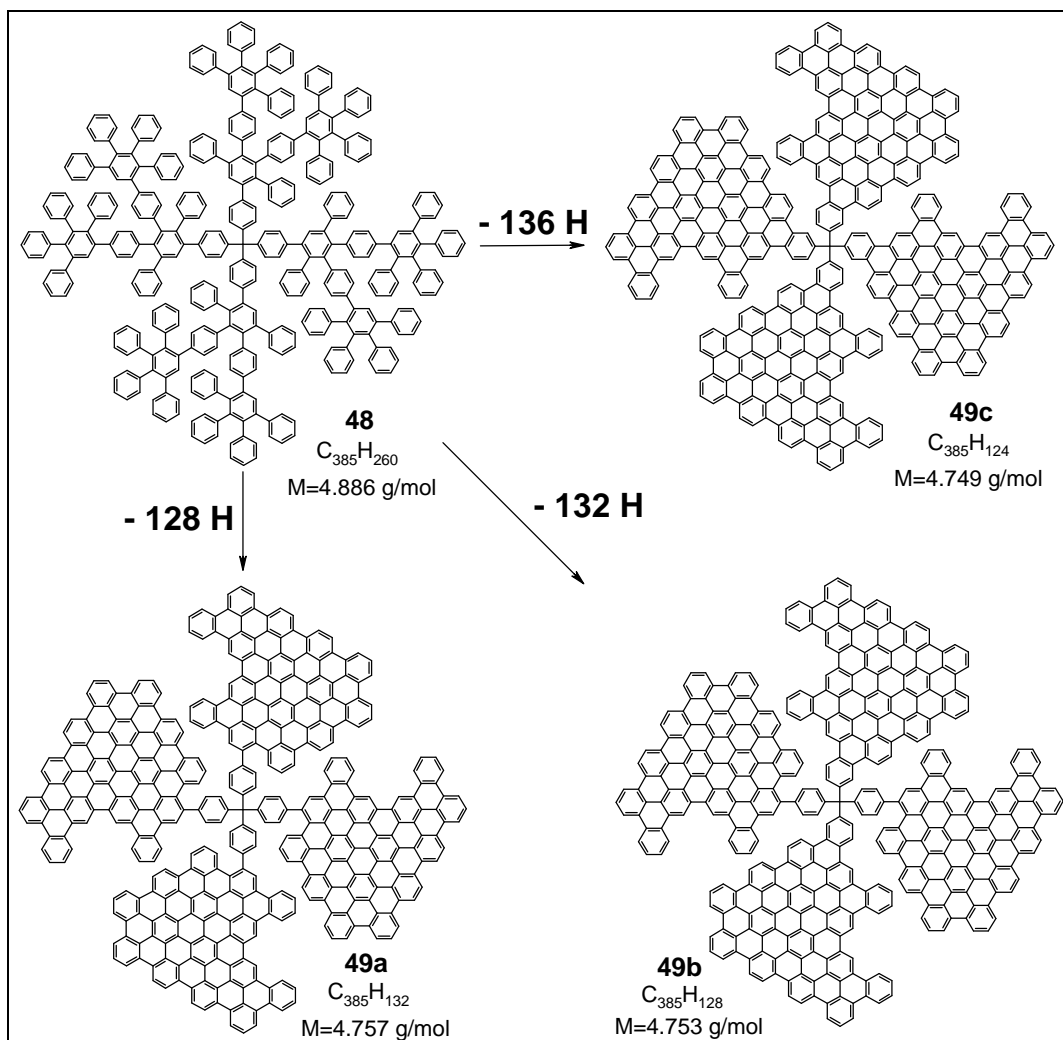


Abbildung 80: Chemische Strukturen des Polyphenylendrimers **48** und der Cyclodehydrierungsprodukte **49a**, **49b**, **49c**.

Die Reaktionsbedingungen zur Cyclodehydrierung des Dendrimers **48** wurden von Dr. Gunter Mattersteig ähnlich gewählt wie die des Dendrimers **34**. Da die Reaktionsprodukte sich hier nun aber in einem niedrigeren Massenbereich bewegen, wird mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie eine Auflösung der Isotope erreicht, so dass eine detaillierte Analyse möglich ist.

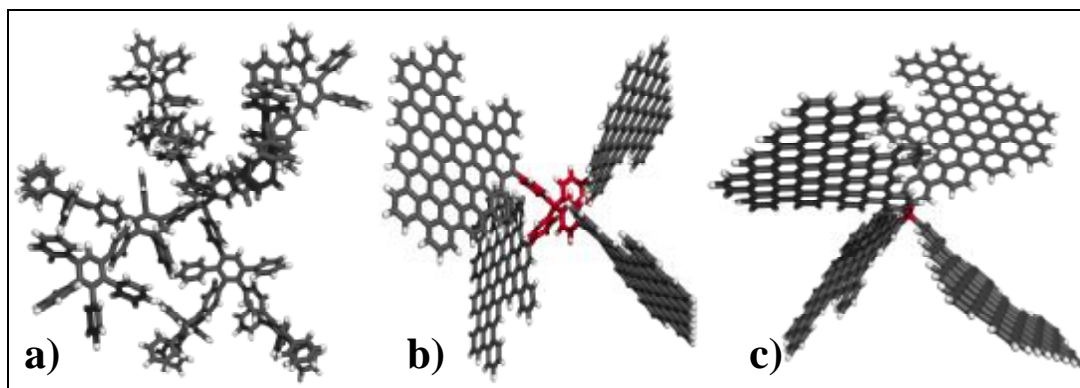


Abbildung 81: Dreidimensionale Strukturen (a) des Dendrimers **48**, (b) des Propellers mit Tetraphenylmethankern **49a** und (c) des vollständig cyclisierten Propellers **49c**.

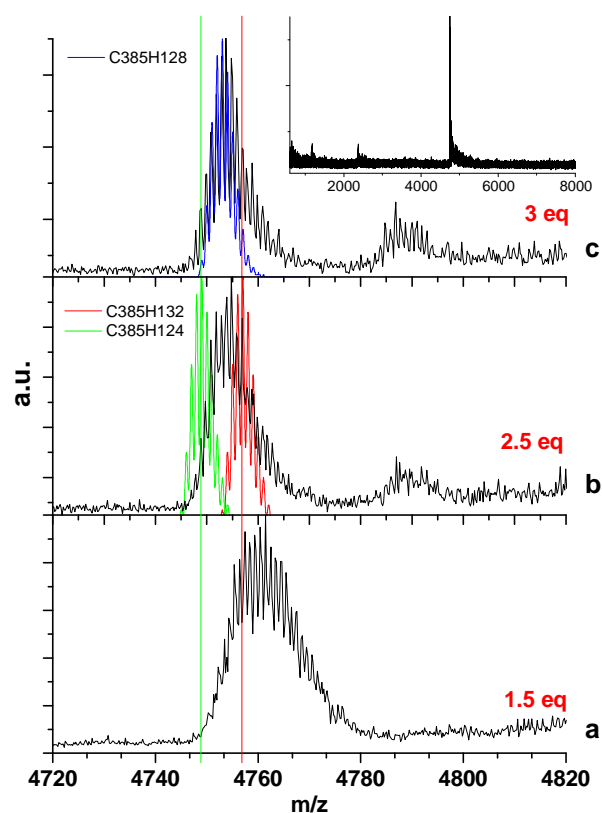


Abbildung 82: MALDI-TOF Massenspektren der Cyclodehydrationsprodukte des Dendrimers **48**: (a) 1,5 Äquivalente FeCl_3/H , 20h; (b) 2,5 Äquivalente FeCl_3/H , 20h, (c) 3,0 Äquivalente FeCl_3/H , 20h. Die vertikalen Linien entsprechen den berechneten molaren Massen der Moleküle **49a** und **49c**. Die farbigen Kurven stellen die simulierten Massenspektren von **49a**, **49b** und **49c** dar. Oben eingefügt ist der gesamte Bereich des Massenspektrums c^{232} .

Der Einsatz von 0,75 Äquivalenten Eisen(III)chlorid pro zu entfernendem Wasserstoffatom führt zu partiell cyclodehydrierten Produkten mit einem Maximum der Verteilung bei 4.800 Da. Eine Erhöhung auf 1,5 Äquivalente liefert ein Produkt mit einem Hauptsignal bei 4.760 Da, und liegt damit deutlich näher an der gewünschten molekularen Masse 4.749 Da der Verbindung **49c** (Abbildung 82). Mit 2-3 Äquivalenten werden noch bessere Ergebnisse erzielt. Werden 2,5 Äquivalente eingesetzt, so erscheint in dem Massenspektrum zwar ein kleines Chlorierungssignal bei 4.787 Da, aber die Produktverteilung ist enger als zuvor, auch wenn noch mehrere Cyclodehydrierungsstufen vorliegen. Optimale Bedingungen werden bei einem Einsatz von 3,0 Äquivalenten erreicht: Das Massenspektrum zeigt ein noch mal deutlich schmaleres Hauptsignal bei 4.753 Da. Dieses Signal entspricht einer Eliminierung von 132 Wasserstoffatomen aus dem Vorläufermolekül und belegt gewünschte Struktur, allerdings fehlen noch zwei C-C-Bindungen zur vollständigen Cyclodehydrierung. Außerdem sei erwähnt, dass das kleine Signal bei 4.787 Da auf eine Einfachchlorierung dieses Produktes hinweist.

Wenn man davon ausgeht, dass alle Cyclodehydrierungsprodukte die gleiche Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeit zeigen (was allerdings eine eher gewagte Hypothese ist), kann aus der Molekulargewichtsverteilung ein mittlerer Cyclodehydrierungsgrad von 96% bestimmt werden. Die gesamte Hauptsignalverteilung erstreckt sich über einen Bereich von 90 bis 100% Cyclodehydrierung, so dass aus dem MALDI-TOF Massenspektrum entnommen werden kann, dass ein Gemisch von Cyclodehydrierungsprodukten mit den Summenformeln $C_{385}H_{124}$ bis $C_{385}H_{134}$ vorliegt. Die größte Signalintensität kann der Verbindung $C_{385}H_{128}$ (**49b**) zugeordnet werden. Der Einsatz von drastischeren Bedingungen, um die Wasserstoffatome vollständig zu entfernen, führt wegen einer Zunahme der Chlorierung zu Produkten mit höheren Molekulargewichten. So zeigt das Spektrum eines Experiments mit 6 Äquivalenten Eisen(III)chlorid neben dem Hauptsignal bei 4.753 Da zusätzliche Signale, die Produkten mit einer Einfachchlorierung bis zu einer Sechsfachchlorierung zugeordnet werden können.

Um die unlöslichen Cyclodehydrierungsprodukte **49** weiter zu charakterisieren, werden auch hier Methoden der Festkörperspektroskopie angewandt. Die UV/Vis-Spektren der Proben zeigen in Abhängigkeit der eingesetzten Eisen(III)chloridmenge eine sukzessive Verschiebung des Absorptionsmaximums von 466 zu 482 nm (Abbildung 83). Die Verschiebung geht einher mit der wachsenden Größe des aromatischen Systems. Beim

Einsatz von 2-3 Äquivalenten sind die optischen Absorptionen der Cyclodehydrierungsprodukte sehr ähnlich. Die klar definierte Bande bei 482 nm erinnert stark an das beobachtete Signal für ein PAH mit 96 Kohlenstoffatomen ($C_{96}H_{30}$)²¹⁹. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass die untersuchten Moleküle aus vier einzelnen Flügeln bestehen, die jeweils aus einem konjugierten System mit 96 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind.

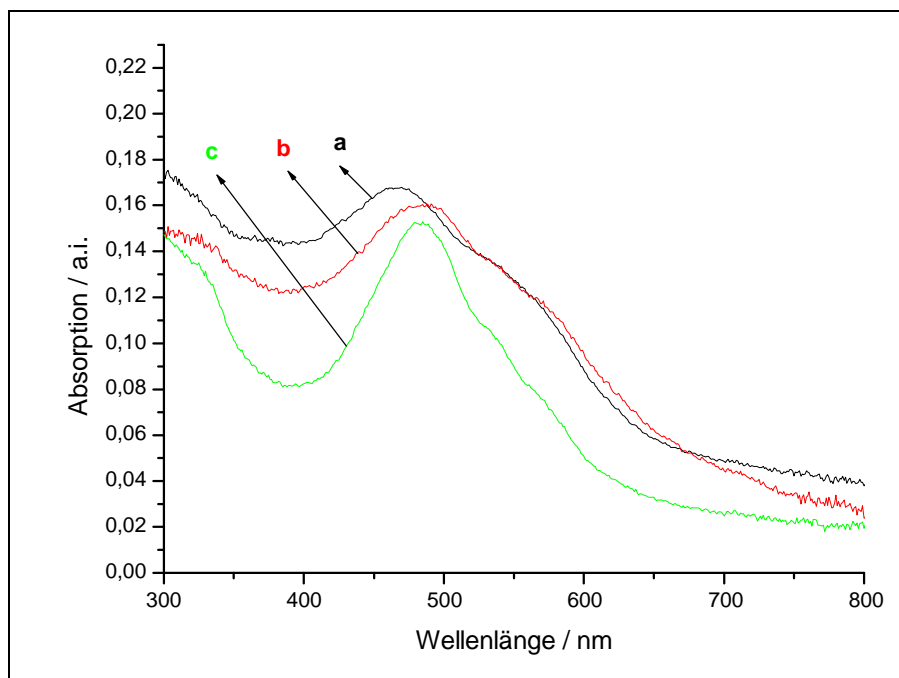


Abbildung 83: UV/Vis-Spektrum der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers **48** mit (a, schwarz) 0,75 Äquivalenten $FeCl_3/H$; (b, rot) 1,5 Äquivalenten $FeCl_3/H$; (c, grün) 2,5 Äquivalenten $FeCl_3/H$.

Durch die Anwendung der Raman-Spektroskopie können wichtige Informationen über den Cyclodehydrierungsgrad in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Eisen(III)chlorids abgeleitet werden. Alle Festkörper-Raman-Spektren zeigen – mit geringfügigen Unterschieden – eine erste starke Bande bei 1324 cm^{-1} , eine schwache Bande bei 1234 cm^{-1} und eine zweite starke Bande bei 1602 cm^{-1} (Abbildung 84). Der maßgebliche Unterschied zwischen den Spektren ist die abnehmende Untergrundintensität mit zunehmender Menge an eingesetztem Eisen(III)chlorid. Diese Beobachtung muss dem Fluoreszenz-Effekt zugeschrieben werden. Die Fluoreszenz

erscheint als eine breite Spektralemission, die sich zu dem Untergrund addiert und auf den Anteil von partiell cyclisierten Strukturen in dem Produktgemisch hinweist.

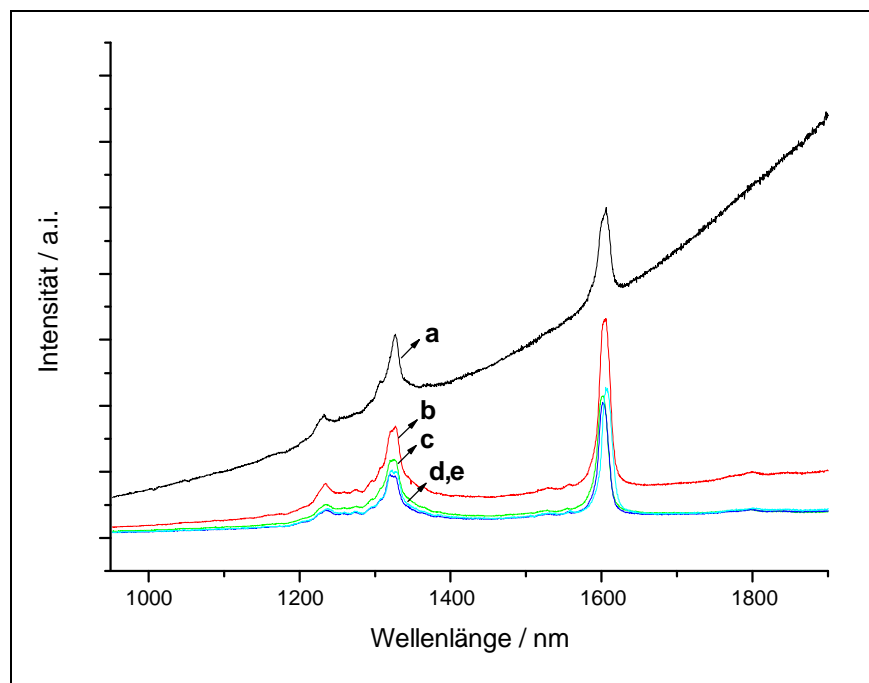


Abbildung 84: Raman-Spektren der Cyclodehydrationsprodukte des Dendrimers **48** mit (a, schwarz) 0,75 Äquivalenten FeCl_3/H ; (b, rot) 1,5 Äquivalenten FeCl_3/H ; (c, grün) 2,0 Äquivalenten FeCl_3/H ; (d, türkis) 2,5 Äquivalente FeCl_3/H ; (e, blau) 3,0 Äquivalente FeCl_3/H ($\lambda_{\text{ex}}=514,5 \text{ nm}$).

Zur Unterstützung dieser Erkenntnis werden Festkörper-Emissionsspektren der cyclodehydrierten Propellerstrukturen aufgenommen. Bei der Durchführung der Reaktion mit 0,75 Äquivalenten Eisen(III)chlorid zeigen die Produkte eine sehr starke Fluoreszenz (Abbildung 85). Je höher die Menge des eingesetzten Eisen(III)chlorids, desto mehr nimmt die Intensität der Fluoreszenz der Reaktionsprodukte ab. Außerdem ist eine Verschiebung der Emissionsspektren zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Ähnlich wie bei den Raman-Spektren muss diese Intensitätsabnahme als eine Zunahme des Cyclisierungsgrades der Propellermoleküle interpretiert werden.

Die Ergebnisse der Festkörperspektroskopie sind eine ergänzende Bestätigung der Resultate der MALDI-TOF Massenspektrometrie.

Die bis hierher beschriebenen Rückschlüsse aus der Massenspektrometrie sind aber nur qualitativer Natur. Um mit dieser Methode zusätzlich den Reinheitsgrad einer Probe zu bestimmen, ist eine quantitative Aussage aus den Massenspektren wünschenswert.

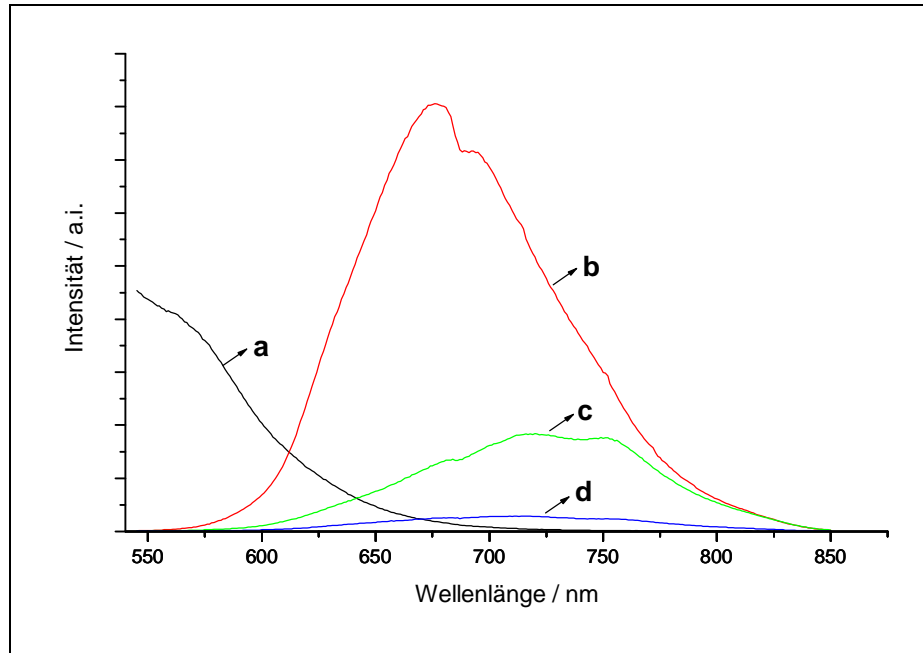


Abbildung 85: Festkörper-Fluoreszenzspektren des Dendrimers **48** (a) und dessen Cyclodehydrierungsprodukten unter Einsatz von (b) 0,75 Äquivalenten FeCl_3/H ; (c) 1,5 Äquivalenten FeCl_3/H ; (d) 2,5 Äquivalenten FeCl_3/H ($\lambda_{\text{ex}}=514,5 \text{ nm}$).

5.4 Versuch einer quantitativen Analyse der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers C474 (34) mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie

Als Maß für die Quantifizierung von Massenspektren gelten die Signalflächen der verschiedenen zugeordneten Moleküle. Das Verhältnis der Flächen zueinander entspricht den tatsächlichen Verhältnissen in der Probe. Das gilt allerdings nur, wenn jedes der Moleküle in der Mischung die gleiche Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeit aufweist, und dies ist meist nicht Fall. Eine direkte

quantitative Analyse mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie ist daher – wie bei allen anderen massenspektrometrischen Methoden auch – nur selten möglich.

In Abbildung 86a ist nochmals das MALDI-TOF Spektrum der Cyclodehydrierungsprodukte aus Experiment 2 gezeigt, das im Signalmaximum, wie in Kapitel 5.2 nachgewiesen, Moleküle mit der Propellerstruktur **36** aufweist. In Abbildung 86b ist das monodisperse Massenspektrum des Dendrimervorläufers zu sehen (beide Spektren normiert). Wie an der Signalbreite deutlich wird, liegen nach der Cyclodehydrierung neben der Propellerstruktur noch weitere Moleküle in der Probe vor. Dies sind vor allem Chlorierungsprodukte und Teilcyclisate, aber auch das komplett cyclisierte PAH **35**. Da die verschiedenen Verbindungen alle unter einem breiten Signal liegen (außer PAH **35**), wäre es selbst unter der Voraussetzung, dass alle die gleiche Desorptions-/Ionisationswahrscheinlichkeit aufweisen, kaum möglich den Anteil der Propellerstruktur in der Probe zu quantifizieren. Um die Quantifizierung dennoch durchzuführen, müsste aus den getrennten Ziel- und Nebenprodukten eine künstliche Mischung mit exakt abgewogenen Anteilen hergestellt werden, die dann mit den relativen Intensitäten im MALDI-TOF Spektrum verglichen werden kann. Eine Separierung der Moleküle ist aber nicht möglich, so dass die Anteile der Propellerstruktur und auch des komplett cyclisierten PAHs aus Experiment 2 nicht aus den Massenspektren bestimmt werden können. Mit den folgenden Mischungsversuchen können aber Hinweise zu den Desorptions-/Ionisationswahrscheinlichkeiten gefunden werden, um damit auf eine Quantifizierung rück zu schließen.

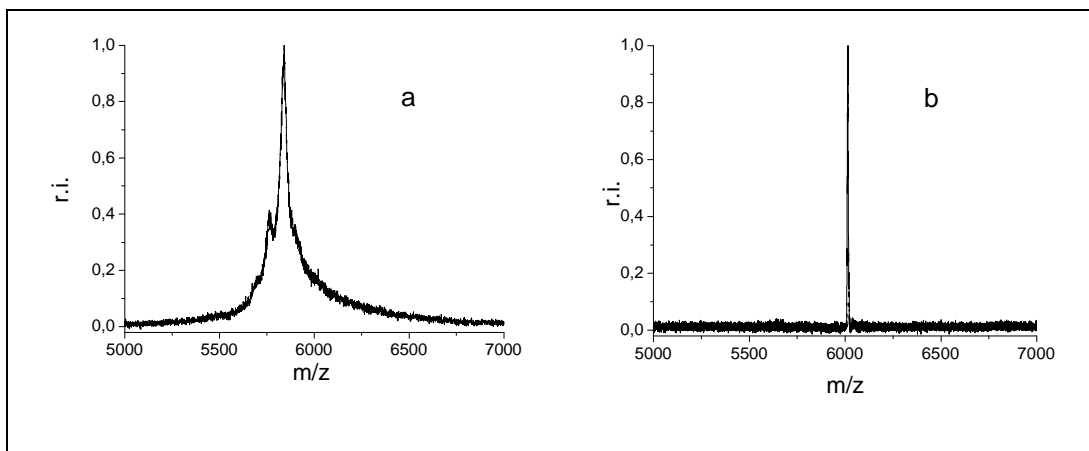


Abbildung 86: Normierte MALDI-TOF Massenspektren (a) nach der Cyclodehydrierung des Dendrimers **34** (Experiment 2: 1,5 Äquivalente FeCl_3/H , 20h; Propellerstruktur **36**) (b) des Dendrimers **34**.

Zunächst sollen Mischungen der Cyclodehydrierungsprodukte aus Experiment 2 und dem Vorläufer-Dendrimer **34** betrachtet werden (Abbildung 87).

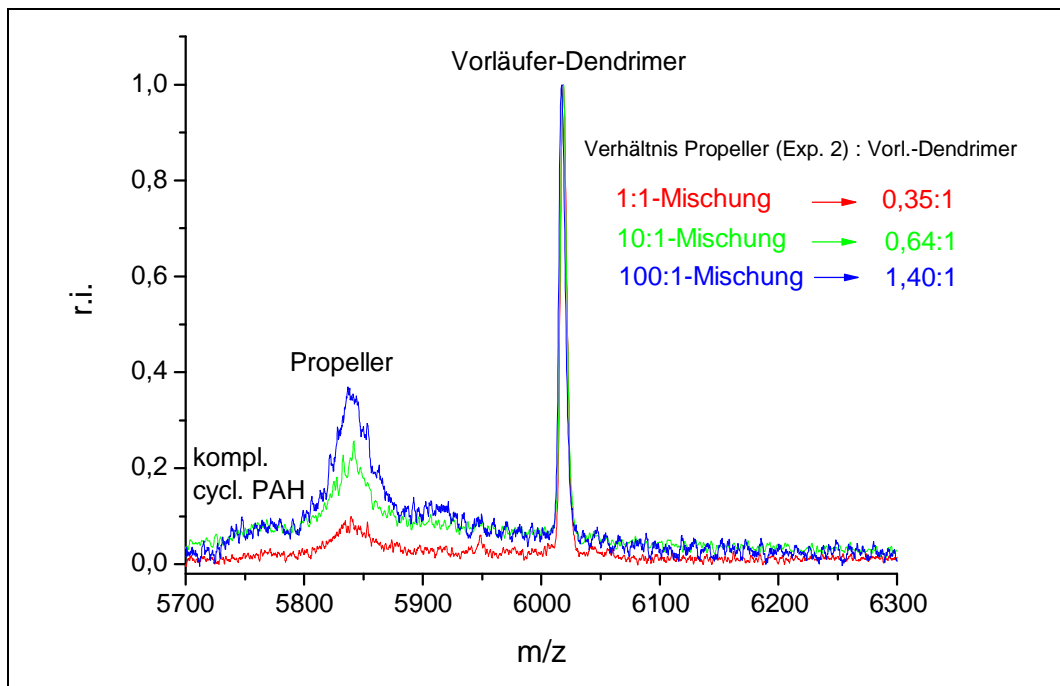


Abbildung 87: MALDI-TOF Massenspektren der 1:1-, 10:1- und 100:1-Mischungen aus den Cyclodehydrierungsprodukten des Dendrimers **34** (Experiment 2) und dem Dendrimer **34**.

Eine 1:1-Mischung (molar) der beiden Proben zeigt nach dem Versetzen mit TCNQ als Matrix das in Abbildung 87 in roter Farbe dargestellte Massenspektrum. Es wird deutlich, dass der Bereich des Propellermoleküls im Massenspektrum unterrepräsentiert ist (etwa 1:3). Eine Anhebung des Mischungsverhältnisses zugunsten der Propellerstruktur auf 10:1 (grün) führt zwar auch zu einer Erhöhung des Anteils im Massenspektrum, aber dieser verzehnfacht sich nicht, sondern verdoppelt sich nur zu einem Verhältnis von etwa 2:3. Auch eine Erhöhung des Verhältnisses um eine weitere Zehnerpotenz auf 100:1 (blau) zeigt im Massenspektrum lediglich eine Verdopplung der Fläche unter dem Signal für den Propeller und seine benachbarten Nebenprodukte. Es resultiert ein Verhältnis von etwa 4:3. Die Anhebung des Mischungsverhältnisses um eine Dekade führt damit jeweils nur zu einer Verdopplung der Signalfläche der Produkte aus Experiment 2. Die zusätzliche Überprüfung dieses Verhaltens mit einer

1000:1-Mischung konnte nicht durchgeführt werden, da nicht genügend Probenmaterial vorlag.

Das Signal für das komplett cyclisierte PAH **35** bei 5.760 Da ist in den Spektren nur sehr schwach ausgeprägt, so dass hier auf eine Integration der Fläche verzichtet wird.

Die in Abbildung 87 dargestellten Spektren wurden jeweils bei der Schwellenlaserleistung des Signals um das Propellermolekül aufgenommen. Das Signal für das Dendrimer erscheint bereits bei geringerer Laserleistung. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie sehr sich die Verhältnisse in den Spektren verändern, wenn die Laserleistung erhöht wird.

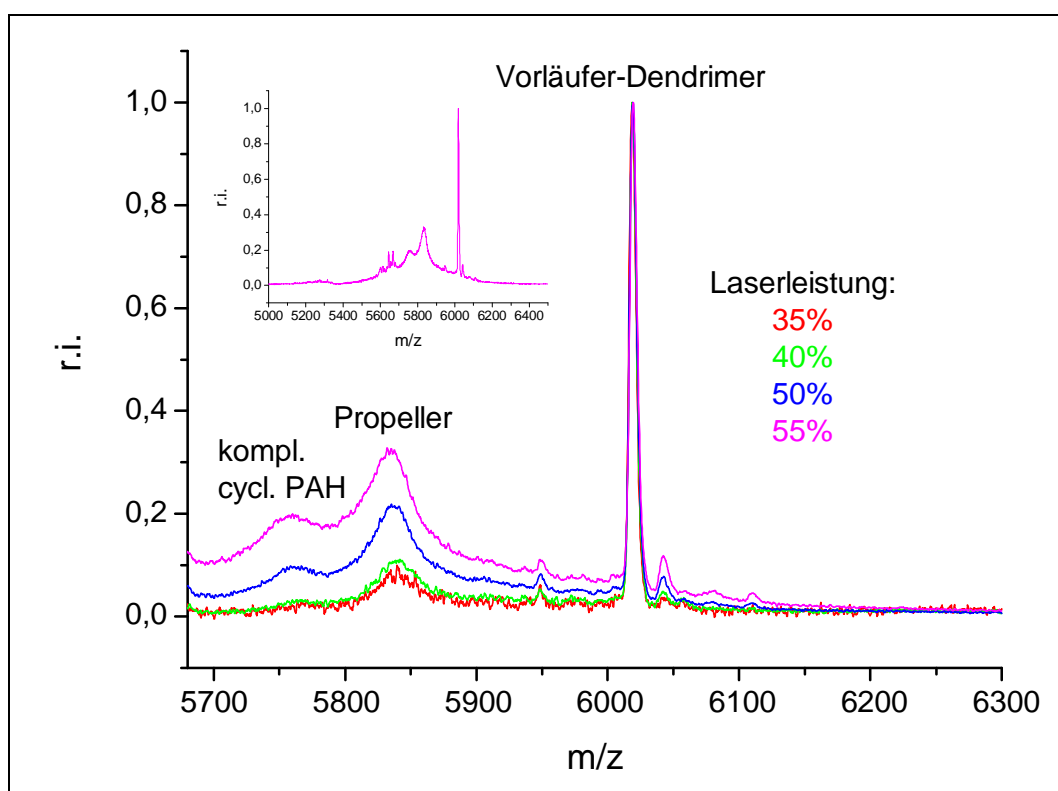


Abbildung 88: 1:1-Mischung aus den Cyclodehydrierungsprodukten des Dendrimers **34** (Experiment 2) und dem Dendrimer **34**: Abhängigkeit von der Laserleistung.

Die 1:1-Mischung aus den Cyclodehydrierungsprodukten aus Experiment 2 und dem Vorläufer-Dendrimer wird unterschiedlich starken Laserleistungen ausgesetzt (35-55%). Wie in Abbildung 88 zusehen ist, steigt der Anteil der Cyclodehydrierungsprodukte aus Experiment 2 im Massenspektrum gegenüber dem Anteil des Dendrimers mit steigender

Laserleistung. Außerdem wird bei höherer Laserleistung das vorher kaum sichtbare Signal für das komplett cyclodehydrierte PAH deutlich größer, und auch das Signal für das natriumkationisierte Dendrimer bei 6.038 Da wächst mit höherer Laserleistung an. Des Weiteren fällt auf, dass das Signalmaximum des breiten Signals um das Propellermolekül sich mit steigender Laserleistung leicht zu kleineren Molmassen verschiebt. Wie in dem größeren Ausschnitt des Spektrums bei hoher Laserleistung (55%) zu sehen ist, tauchen im Bereich bis zu 5.500 Da zusätzliche Signale auf, die Fragmentationen zugeordnet werden müssen. Die Verschiebung des Maximums und die Bildung von Fragmentationen signalisieren, dass Laserleistungen von 50-55% für diese Untersuchung zu hoch gewählt sind. Laserleistungen von 35-40% erscheinen dagegen als angemessen. Welche Leistung nun exakt gewählt werden soll, um eine quantitative Aussage zu machen, bleibt dem jeweiligen Operator überlassen. Die Abweichungen sind nicht unwesentlich. Bei 35% Laserleistung ist das Verhältnis Propeller zu Dendrimer 0,3:1, und bei 40% Laserleistung 0,4:1 – eine Differenz von immerhin 25%. Die Wahl der eingestrahlten Laserleistung ist rein subjektiv, vor allem wenn man bedenkt, dass das Signal für das komplett cyclodehydrierte PAH erst bei Laserleistungen erscheint, bei dem andererseits bereits Fragmentierungen und Signalverschiebungen auftreten.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Laserleistung verdeutlichen die Schwierigkeit der Quantifizierung wegen des unterschiedlichen Desorptions-/Ionisationsverhaltens der Moleküle in der Probe.

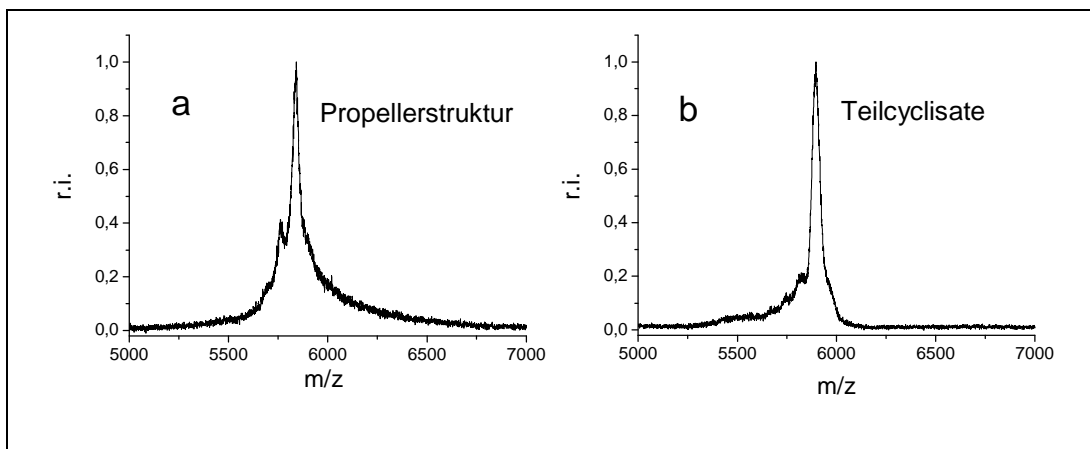


Abbildung 89: Normierte MALDI-TOF Massenspektren nach der Cyclodehydrierung des Dendrimers **34** (a) Experiment 2: 1,5 Äquivalente FeCl_3/H , 20h; Propellerstruktur **36** (b) Experiment 1: 0,75 Äquivalente FeCl_3/H , 0,5h; Teilcyclisate.

Im Folgenden werden die Produkte aus Experiment 2 mit den Teilcyclisaten aus Experiment 1 gemischt. Dazu sind in Abbildung 89 zunächst nochmals die MALDI-TOF Massenspektren der Proben vor der Mischung gezeigt. Das Massenspektrum aus Experiment 2 ist bereits ausreichend beschrieben. Das Hauptsignal der Teilcyclisate aus Experiment 1 erstreckt sich über einen Massenbereich von 5.850 bis 5.950 Da. Die Teilcyclisate tragen damit etwa 30 bis 130 Wasserstoffatome mehr als die Propellerstruktur **36**, was 15 bis 65 mehr offenen Bindungen entspricht. Aus den Cyclodehydrierungsprodukten aus den Experimenten 2 und 1 werden eine 1:1- und eine 10:1-Mischung (zugunsten der Produkte aus Experiment 2) hergestellt. Nach der Zugabe von TCNQ und der Vermischung in der Kugelmühle werden die in Abbildung 90 dargestellten MALDI-TOF Massenspektren gemessen.

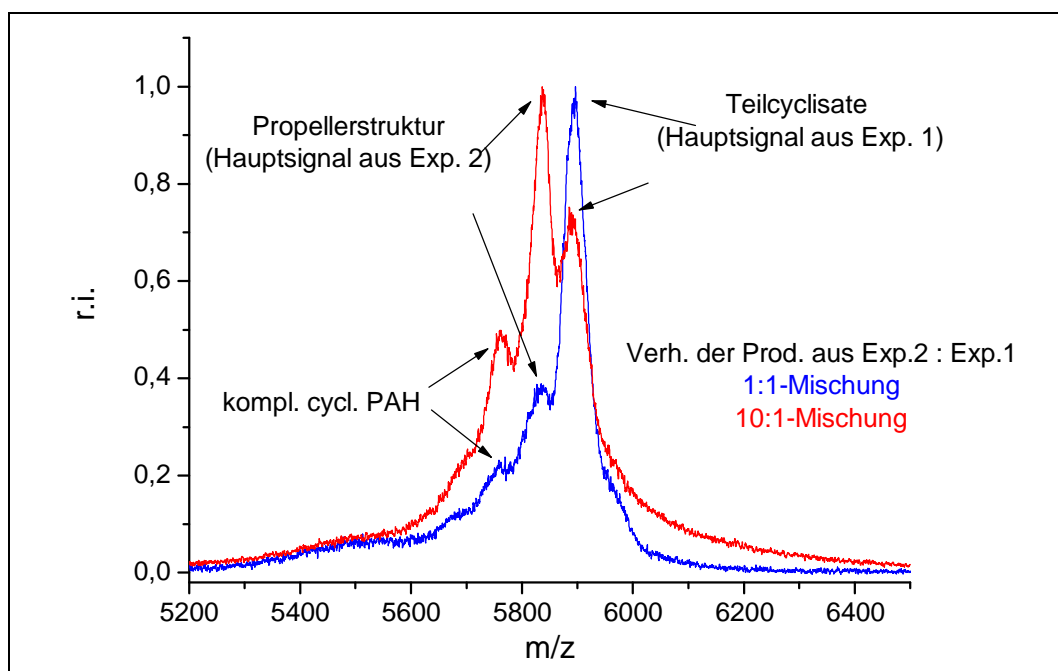


Abbildung 90: MALDI-TOF Massenspektren der 1:1- und der 10:1-Mischung aus den Cyclodehydrierungsprodukten des Dendrimers **34** aus Experiment 2 und Experiment 1.

Eine exakte Quantifizierung der beiden Mischungskomponenten ist auch hier kaum möglich. Da die Signale für die Produkte aus den Experimenten ineinander übergehen, liegt keine Basislinientrennung vor, so dass Integrationsgrenzen nur spekulativ gesetzt werden könnten. Aus den Spektren geht aber dennoch deutlich hervor, dass das Hauptsignal um das Propellermolekül aus Experiment 2 gegenüber den Teilcyclisaten

aus Experiment 1 bei einer 1:1-Mischung deutlich unterrepräsentiert ist. Eine Erhöhung des Propelleranteils auf ein Mischungsverhältnis von 10:1 macht dessen Signal zwar zum Hauptsignal in dem Massenspektrum, lässt es aber erwartungsgemäß nicht auf die zehnfache Signalfläche des Signals für die Teilcyclisate aus Experiment 1 anwachsen.

Zur Verdeutlichung der Unterrepräsentation ist das gemessene MALDI-TOF Spektrum der 1:1-Mischung in Abbildung 91 mit dem mathematisch berechneten theoretischen Spektrum verglichen. Das Propellersignal erscheint hier etwa mit der gleichen Intensität wie das der Teilcyclisate. Unter Einbeziehung des Spektrums der 10:1 Mischung aus Abbildung 90 ergibt sich eine Unterrepräsentation der Propellerstruktur etwa um den Faktor 8. Offensichtlich nimmt die Ionisations-/Desorptionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Cyclodehydrierung ab. Die Ergebnisse der Mischungsversuche lassen somit die Aussage zu, dass das Propellermolekül und auch das komplett cyclisierte PAH in den Proben einen deutlich höheren Anteil darstellen, als es die MALDI-TOF Massenspektren vermuten lassen.

Da die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung mit der Ausweitung des π -Systems durch die Cyclodehydrierung zunimmt, sollten eigentlich eher das PAH und die weitgehend cyclisierte Propellerstruktur im MALDI-TOF Massenspektrum überrepräsentiert sein. Es stellt sich die Frage, warum es genau umgekehrt ist. Da die Moleküle mit zunehmendem Verlust von Wasserstoffatomen mehr und mehr in eine planare Struktur übergehen, kommt es damit einhergehend wahrscheinlich bevorzugt zu Stapelungen der Verbindungen. Auf diese Weise steigt die Kohäsionsenergie in der Festphase, und die Desorption wird erschwert. Durch die Versetzung mit der Matrix und dem Mahlen in der Kugelmühle könnten die Stapel zwar teilweise zerstört werden, die Desorption dieser Moleküle ist aber dennoch gegenüber einzelnen homogen verteilten Molekülen benachteiligt. So wird z.B. der Anteil des komplett cyclisierten PAH **35** wahrscheinlich deutlich höher sein, als es das Massenspektrum widerspiegelt (vergleiche z.B. Abbildung 89a).

Dr. L. Przybilla weißt in ihrer Dissertation darauf hin, dass nicht nur unterschiedliche Desorptions-, sondern auch unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Grund für die Schwierigkeit einer Quantifizierung sein könnten. Bei Raumtemperatur zeigen die UV-Spektren der Vorläufer, Teilcyclisate und PAHs alle eine relativ breite Bande, die eine Absorption der eingestrahlten MALDI-Laserenergie bei 337 nm aufweist. Wie in einigen Arbeiten berichtet wird, erfahren die Moleküle aber während des MALDI-Prozesses eine deutliche Abkühlung^{237,238,239}. Bei kalten Temperaturen

ändert sich die UV-Absorption: Aus einer breiten kontinuierlichen Bande entstehen Spektren mit scharfer diskreter Struktur, da nur niedrige energetische Rotations- und Vibrationszustände im Grundzustand der Moleküle besetzt werden können. Da bei unserer Analyse mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie nur Laserlicht mit einer Wellenlänge von 337 nm eingestrahlt wird, würden die Moleküle mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit ionisiert, und es käme zu einer optischen Selektivität. Dr. L. Przybilla belegt in ihrer Arbeit diese Theorie mit der isotopenselektiven Ionisierung von Benzol und der selektiven Ionisierung eines Gemisches aus Indolderivaten²²⁷.

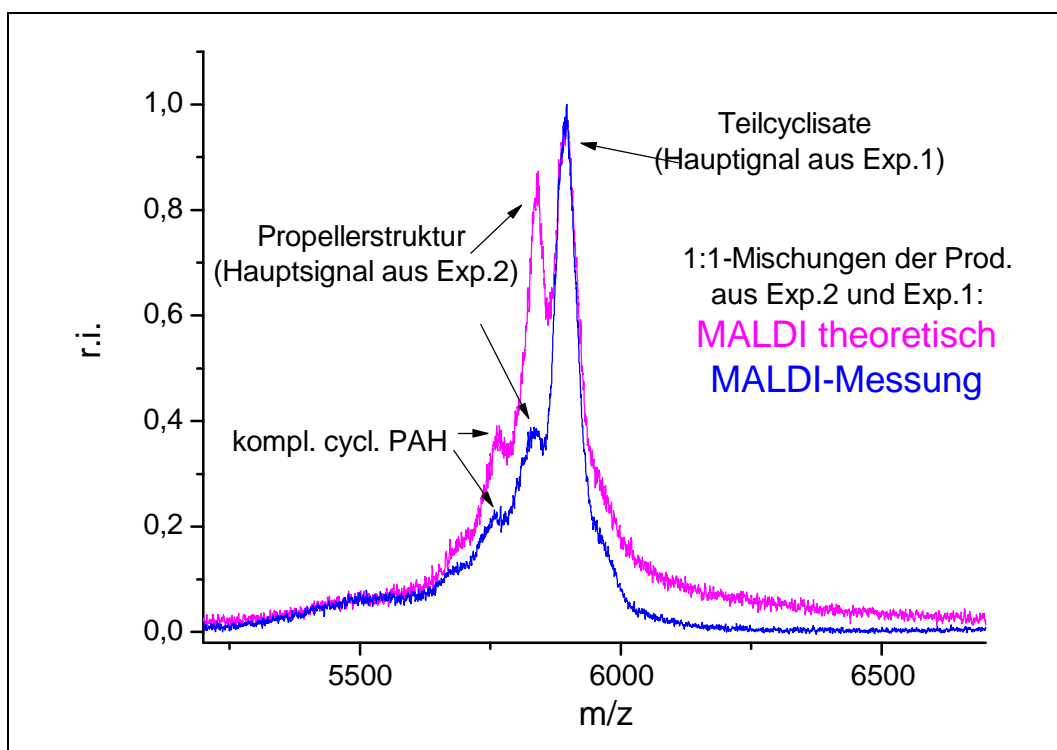


Abbildung 91: Vergleich des *tatsächlichen* und des *theoretischen* MALDI-TOF Spektrums einer 1:1-Mischung der Produkte aus Experiment 1 und Experiment 2.

Im Folgenden wird die Auswirkung von Seitenketten an PAHs und deren Vorläufer auf die Quantifizierung untersucht.

5.5 Der Einfluss von Seitenketten an kleinen PAHs auf die Quantifizierbarkeit

Zur Verbesserung der Löslichkeit von HBC werden in unserem Arbeitskreis HBC-Derivate mit Seitenketten hergestellt. Oft sind diese auch mit funktionellen Gruppen versehen, um in weiteren Reaktionsschritten die unterschiedlichsten Substituenten einzuführen. Um die Unwägbarkeit der Quantifizierung mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu verdeutlichen, sollen hier das NMR- und das MALDI-TOF-Produktspektren der Cyclodehydrierungsreaktion eines Hexaphenylbenzols mit sechs Seitenketten in der Peripherie (HPB-C₈-OAc **50**) betrachtet werden. Die Reaktion wurde von Marcel Kastler durchgeführt (Abbildung 92).

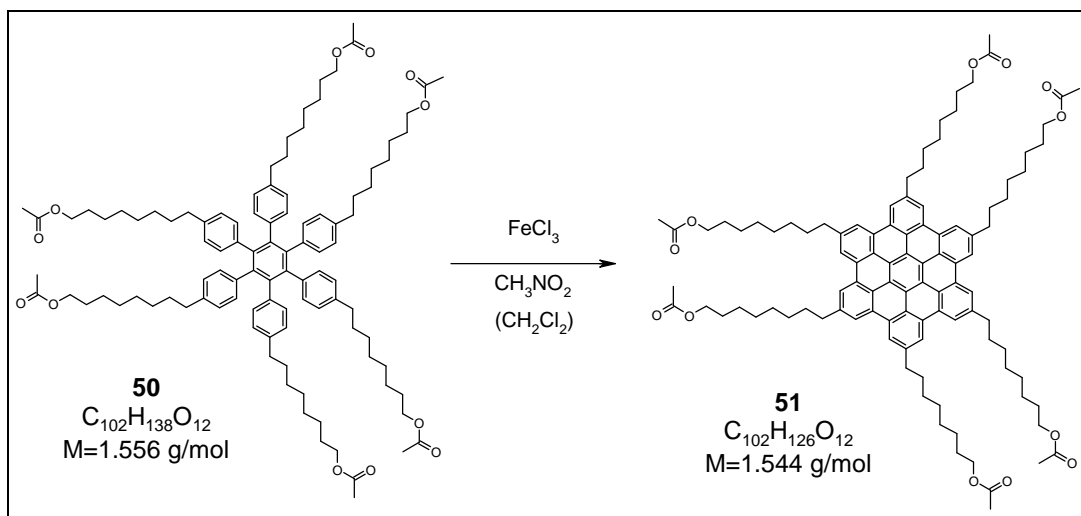


Abbildung 92: Cyclodehydrierung eines HPBs mit Seitenketten.

In Abbildung 93 ist das NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten gezeigt. Als Maß für das Fortschreiten der Cyclodehydrierung eignen sich die Signale der aromatischen H-Atome. Die aromatischen Dublettsignale des Vorläufers HPB-C₈-OAc **50** erscheinen im Bereich 6,6 bis 6,75 ppm, das entsprechende Signal des Produkts HBC-C₈-OAc **51** liegt bei 8,2 ppm. Die Integration der Signalfächen liefert ein Verhältnis von 10:1; unter Berücksichtigung der doppelten Anzahl von aromatischen Protonen des Vorläufers ergibt sich ein Verhältnis von Produkt zu Edukt von 1:5. Die Cyclodehydrierung ist damit nur zu 20% erfolgreich verlaufen.

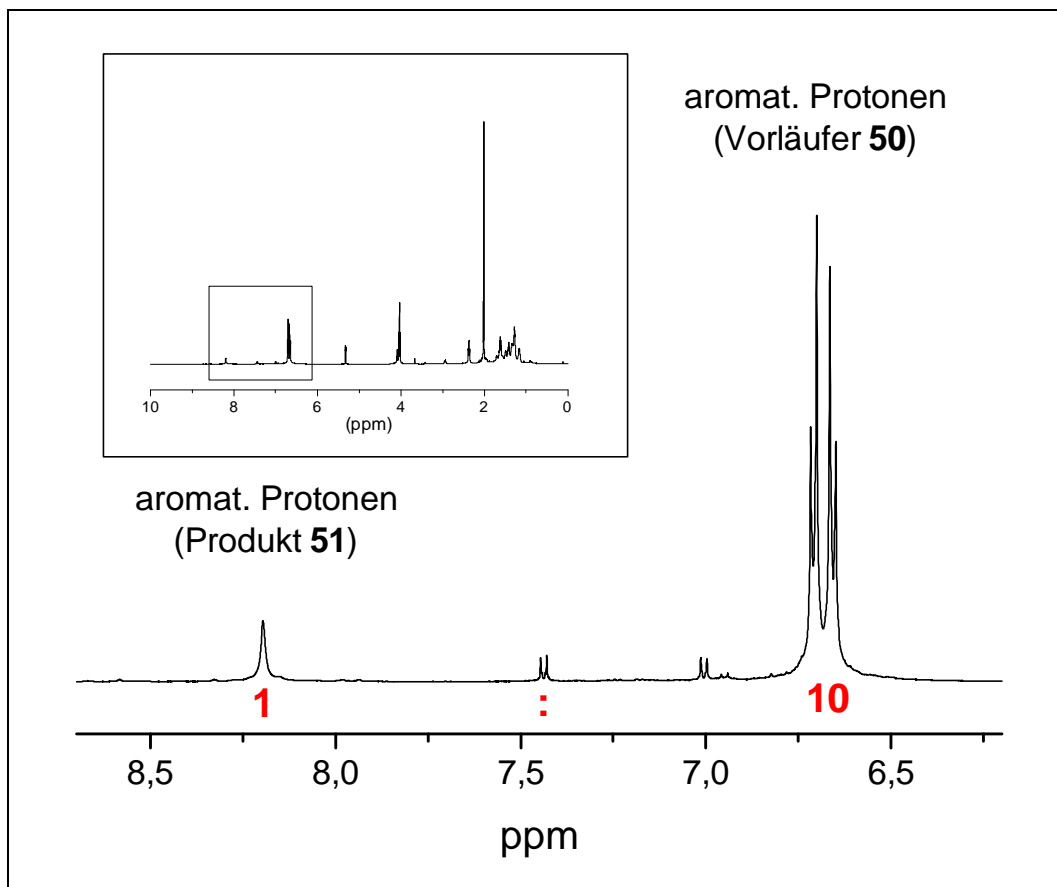


Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Dichlormethan) der Reaktionsprodukte der Cyclodehydrierung von HPB- $\text{C}_8\text{-OAc}$ **50**.

Das in Abbildung 94 gezeigte entsprechende MALDI-TOF Massenspektrum dagegen zeigt neben zwei kleinen Signalen von Chlorierungsprodukten nur das Produktsignal von HBC- $\text{C}_8\text{-OAc}$ **51**. Für den in der Reaktionsmischung zu 80% enthaltenen Vorläufer **50** ist kein Signal detektierbar.

Während die Reaktionsprodukte des Dendrimers C474 mit fortschreitender Cyclodehydrierung im MALDI-TOF Massenspektrum immer stärker unterrepräsentiert sind, ist das cyclodehydrierte Produkt des HPBs mit Seitenketten so sehr überrepräsentiert, dass das Signal des in der Reaktionsmischung zu 80% vorliegenden Vorläufers gar nicht mehr zusehen ist. Für das Reaktionsgemisch aus **50** und **51** scheint daher einzig die höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit des Produktmoleküls aufgrund seines ausgedehnteren π -Systems ausschlaggebend zu sein, während die geringere Desorptionswahrscheinlichkeit aufgrund der Stapelung keine Rolle spielt. Ein Grund dafür ist wohl die Abhängigkeit des Stapelungsverhaltens von der Größe der in diesem

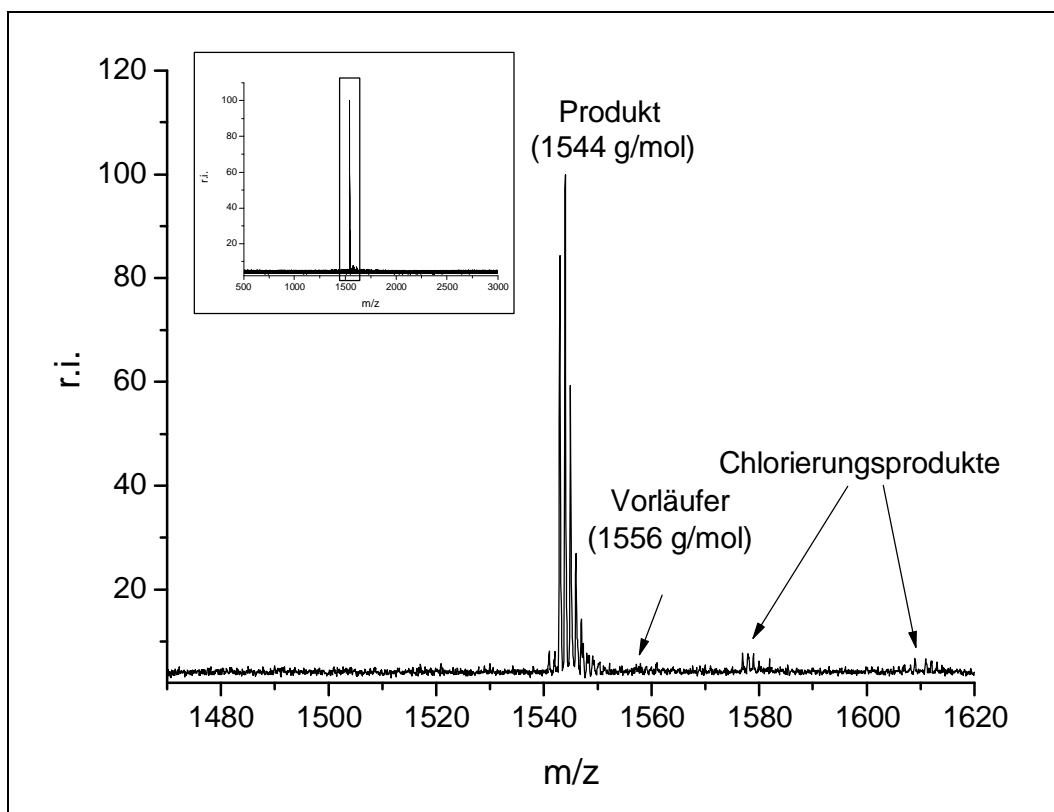


Abbildung 94: *MALDI-TOF Massenspektrum der Reaktionsprodukte der Cyclodehydrierung von HPB-C₈-OAc 50.*

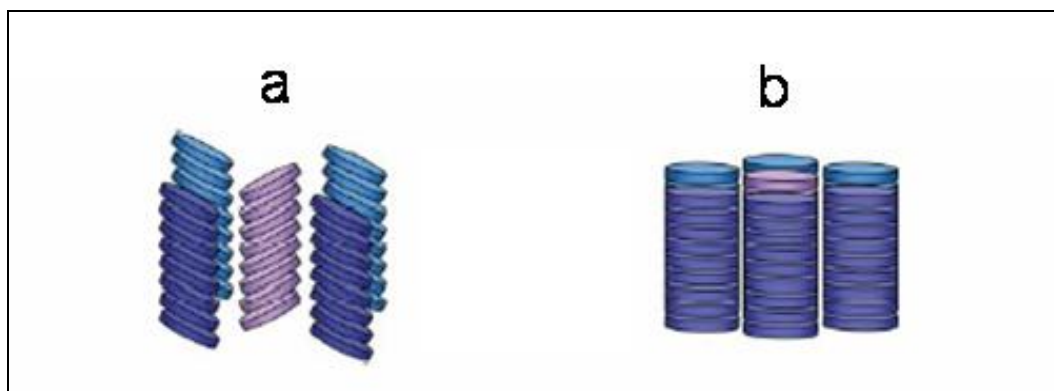


Abbildung 95: *Stapelverhalten von PAHs bei Raumtemperatur: (a) schräge Anordnung (b) vertikale Anordnung.*

Kapitel beschriebenen Moleküle. Die starken Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen großen Cyclodehydrierungsprodukten des Dendrimers C474 sind nur schwer aufzuheben, so dass die gebildeten Stapel kaum zerstört werden können, weder durch

den Mahlprozess während der Probenvorbereitung, noch durch den Beschuss mit dem Laser. Die Stapel, die durch die Kräfte zwischen den π -Systemen der relativ kleinen HBC-Derivate entstehen, sind wegen ihrer geringeren Ausdehnung dagegen einfacher zu zerstören. Außerdem liegen die HBC-Moleküle und ihre Derivate bei Raumtemperatur oftmals als schiefe Stapel vor (vergleiche Abbildung 95a)^{240,241}, was deren mechanische Auflösung z. B. bei dem Mahlprozess eher erleichtert. Große PAHs dagegen bilden meist Säulenformationen aus, in denen die Scheiben senkrecht zur Säulenachse übereinander angeordnet sind (Abbildung 95b)^{241,242}.

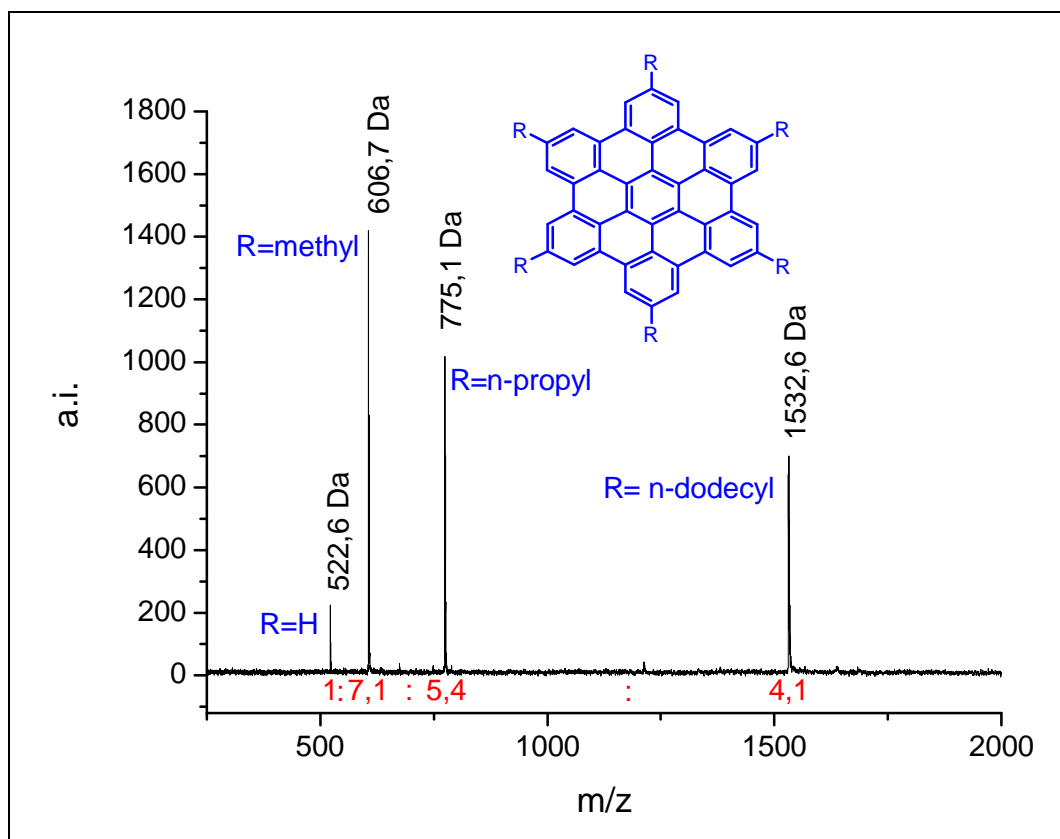


Abbildung 96: MALDI-TOF Spektrum einer äquimolaren Mischung aus HBC und Derivaten mit unterschiedlich langen Seitenketten.

Neben der geringeren Ausdehnung des HBCs – im Vergleich mit denen der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers C474 – könnten die Seitenketten des hier vorgestellten HBC-C₈-OAc zu den weniger starken Kohäsionskräften zwischen den einzelnen PAH-Molekülen führen. Um den Einfluss der Seitenketten einschätzen zu können, wurde aus dem HBC und drei HBC-Derivaten mit unterschiedlich langen

Seitenketten eine äquimolare Mischung hergestellt. Wie in dem resultierenden MALDI-TOF Spektrum in Abbildung 96 zu sehen ist, zeigt das HBC ohne Seitenketten das kleinste Signal. Die Signale für die HBC-Derivate mit jeweils sechs Seitenketten sind deutlich intensiver. Da alle vier Verbindungen etwa das gleiche durch den HBC-Kern festgelegte Ionisierungspotenzial aufweisen, können die Unterschiede nur durch die unterschiedliche Desorptionswahrscheinlichkeit hervorgerufen werden. Offensichtlich bewirken die Seitenketten eine Erniedrigung der Desorptionsschwelle. Es lässt sich vermuten, dass die flexiblen Seitenketten dafür sorgen, dass die Packung der HBC-Scheiben weniger starr ist. Außerdem haben die einzelnen Stapel einen größeren Abstand voneinander als im nackten HBC, so dass sie beim Mahlprozess während der Probenvorbereitung leichter separiert werden können.

Um die erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit auszulösen, genügt schon die kleine Methyl-Seitenkette. Längere Seitenketten führen nicht zu einer weiteren Erhöhung der Signalintensitäten. Stattdessen werden die Intensitäten geringer, was aber aufgrund des wachsenden Molekulargewichtes zu erwarten war.

5.6 Resümee

Die als Vorläufer dienenden löslichen Dendrimere können mit unterschiedlichen analytischen Methoden problemlos charakterisiert werden. Die Unlöslichkeit der aus der Cyclodehydrierung resultierenden PAHs dagegen wirft Schwierigkeiten bei deren Charakterisierung auf.

Die Untersuchung der Cyclodehydrierungsprodukte des C474-Dendrimers **34** mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie und der UV/Vis-Spektroskopie liefert Hinweise auf die Entstehung eines propellerartigen Moleküls **36**. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Analyse der Produkte nach der chemischen Fragmentierung der Cyclodehydrierungsprodukte und durch die Ähnlichkeit der UV/Vis- und Ramanspektren der Cyclodehydrierungsprodukte und der Modellverbindung **37b**. Weitere Unterstützung findet die These der Entstehung des Propellers durch die Untersuchung einer Modellverbindung mit drei HBC-Domänen **47**, denn das Verhalten der Absorptionsspektren des HBC-Monomers und des Trimers **47** zueinander erinnert

stark an das Ergebnis der Modellverbindung **37b** und das der Cyclodehydrierungsprodukte aus Experiment 2.

Mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie und die Unterstützung durch die UV/Vis- und die Raman-Spektroskopie konnte auch die Existenz der 4-flügligen Propellers **49** nachgewiesen werden.

Eine Quantifizierung der Komponenten der Cyclodehydrierungsprodukte mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie ist nur schwer möglich, da sich die einzelnen Verbindungen nicht separieren lassen. Bei der Untersuchung der beschriebenen Mischungen wird deutlich, dass die Propellerstruktur gegenüber dem Dendrimer und den Teilcyclisaten im Massenspektrum unterrepräsentiert ist. Außerdem ist das Verhältnis zueinander abhängig von der Stärke der eingestrahnten Laserenergie. Da die Ionisierungswahrscheinlichkeit mit zunehmender Cyclodehydrierung zunimmt, können die Gründe für die Unterrepräsentation nur in dem unterschiedlichen Desorptionsverhalten, und damit in der Stapelung der Moleküle, liegen. Da die starken Kohäsionskräfte der π -Systeme mit wachsendem Cyclodehydrierungsgrad zunehmen, wird die Desorption von Molekülen offensichtlich immer schwieriger und unwahrscheinlicher.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionsprodukte der Cyclodehydrierung eines HPBs **50** mit Seitenketten dagegen ist das HBC-Produkt **51** stark überrepräsentiert. In diesem Fall scheint die Ionisierungswahrscheinlichkeit die ausschlaggebende Rolle zu spielen, während die Desorptionswahrscheinlichkeit aufgrund unterschiedlich starker Kräfte in den Stapeln zu vernachlässigen ist. Die Gründe dafür sind wohl einerseits die schwächeren Kohäsionskräfte zwischen den relativ kleinen HBC-Scheiben sowie die Ausbildung von schrägen Stapeln, die leichter zu zerstören sind als die vertikalen Stapel großer PAHs, und andererseits die Auflockerung der Stapel durch die Seitenketten.

Die bis hierher dargestellten Ergebnisse zeigen die MALDI-TOF Massenspektrometrie als reine Analytikmethode, bei der Moleküle durch den Beschuss mit Laserstrahlen ionisiert werden. Im folgenden Kapitel wird der Versuch beschrieben, die Laserenergie zur Umwandlung von PAH-Vorläufern zu Fullerenen zu nutzen.

6 Selektive Darstellung von Fullerenen

Fullerene sind eine spezielle Gruppe von ausschließlich aus Kohlenstoff bestehenden Makromolekülen der Zusammensetzung C_n , die neben Diamant und Graphit die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs darstellen. Das bekannteste und am besten erforschte Fulleren ist das C_{60} , es existieren aber daneben unter anderem Fullerene mit den Summenformeln C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} , C_{94} usw.²⁴³ Ihre dreidimensionale Struktur setzt sich aus Fünf- und Sechsringen zusammen (Abbildung 97).

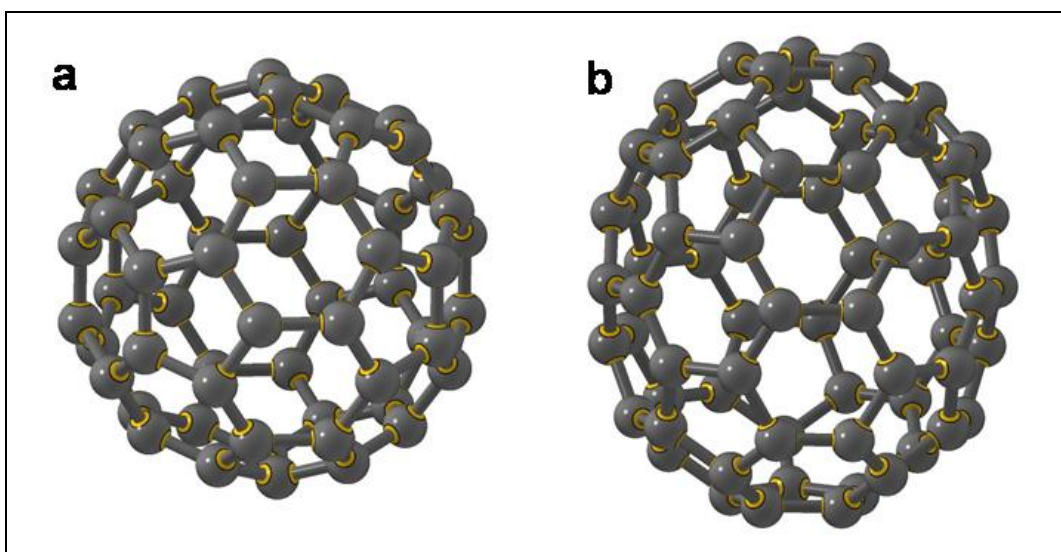


Abbildung 97: Dreidimensionale Strukturen der Fullerene (a) C_{60} und (b) C_{70} .

Die Herstellung der Fullerene erfolgt nach W. Krätschmer und Mitarbeitern durch die Verdampfung von Graphit durch eine Bogenentladung in einer Inertgasatmosphäre²⁴⁴. Der dabei anfallende Ruß enthält etwa 5% Fullerene, hauptsächlich C_{60} (80%) und C_{70} (15%). Daneben entstehen zu jeweils kleinen Mengen höhere Fullerene und weitere Kohlenstoffstrukturen: die so genannten Zwiebeln (ineinander verschachtelte Fulleren) sowie ein- und mehrwandige Nanoröhren.

Die Isolierung der einzelnen Fullerene ist sehr aufwendig bzw. oftmals gar nicht möglich. Während die gut erforschten Fullerene C_{60} und C_{70} – nach der Extraktion aus dem Russ – durch einfache Säulenchromatographie separiert werden können, ist die Isolation höherer Fullerene nur mit der HPLC unter Einsatz von Säulenmaterialien

hoher Selektivität möglich. Aufgrund der geringen Menge und der oftmals nicht möglichen Trennung der Isomere (von C_{84} beispielsweise existieren 24 Isomere) voneinander, konnten höhere Fullerene bisher nicht ausführlich untersucht werden²⁴⁵.

Fullerene können auch durch die Pyrolyse von Acetylen, 1,3-Butadien, Benzol und Naphthalin erzeugt werden. Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass die Fullerenproduktion aus Kohlenwasserstoffen anders verläuft als die aus Graphit, nämlich über als Vorläufer dienende große PAHs. Das Ergebnis ist aber auch hier ein Produktgemisch²⁴⁶.

Um den aufwendigen Isolations- und Reinigungsprozess zu umgehen und auch die selteneren Fullerene zugänglich zu machen, wird in einigen Arbeitskreisen versucht, Fullerene selektiv aus geeigneten Vorläufern zu erhalten. Die wichtigsten Arbeiten zu dieser Thematik werden im folgenden Kapitel zusammengefasst.

6.1 Selektive Synthese von Fullerenen aus geeigneten Vorläufern: ein Literaturüberblick

Zur Aufklärung des Mechanismus der Entstehung von Fullerenen beschossen McElvany und seine Mitarbeiter stark ungesättigte ringförmige Kohlenstoffoxide ($C_n(CO)_{n/3}$, mit $n=18, 24, 30$) mit Laserstrahlen eines LD-Massenspektrometers. In den resultierenden Massenspektren erschienen vor allem die Fullerene C_{60} und C_{70} – allerdings in unterschiedlichen Verhältnissen, je nach eingesetztem Vorläufer²⁴⁷. Diese und andere thematisch verwandte Arbeiten^{248,249,250,251} waren Motivation genug, um nach Vorläufern zu forschen, aus denen selektiv nur einzelne reine Fullerene durch den Beschuss mit einem Laser entstehen.

So setzen Prof. Rubin und seine Mitarbeiter den acetylenischen Makrozyklus **53** (Abbildung 98) ein, und beschossen diesen sowohl mit einem Kohlendioxid- als auch mit einem Stickstofflaser. Die Negativspektren zeigen Signale hoher Intensität für die Radikalanionen des Fulleren C_{60} (C_{60}^-) und für dessen wahrscheinliches Vorläufermolekül mit der Summenformel $C_{60}H_6$ ($C_{60}H_6^-$) als Zwischenprodukt (**52**). Daneben erscheinen auch Signale für die Fullerene C_{62} bis C_{70} , allerdings nur in sehr geringer Intensität. Von dem Eduktmolekül **53** zeigt das Spektrum geringe Signale der Fragmente $C_{60}H_6(CO)_4$, $C_{60}H_6(CO)_3$, $C_{60}H_6(CO)_2$, $C_{60}H_6(CO)$. Im Positivspektrum sind

die Intensitäten der Fullerene C_{62} bis C_{70} höher, außerdem tauchen Cluster auf (C_{120} , C_{180}). Dennoch bleibt festzuhalten, dass der Laserbeschuss des Makrozyklus **53** offensichtlich bevorzugt zur Bildung des Fulleren C_{60} führt²⁵².

Ein ähnliches Molekül (**54**) wählten Prof. Tobe und seine Mitarbeiter, um über das Zwischenprodukt **52** das Fulleren C_{60} nachzuweisen²⁵³. Das Positivspektrum zeigt das C_{60}^+ -Signal als Hauptsignal. Wegen der hohen thermischen Anregung der Kationen sind daneben durch den Verlust von C_2 -Einheiten kleine Signale von Verbindungen hinunter bis C_{50}^+ zu beobachten^{254,255}. Signale für höhere Fullerene – wie z. B. C_{70} – erscheinen nicht im Positivspektrum. Im Negativspektrum dagegen liefert das Zwischenprodukt **52** das Hauptsignal. Die geringere interne Energie der Anionen führt dazu, dass sich das vermeintliche Zwischenprodukt nur zu geringen Anteilen bis zum Fulleren C_{60} umwandelt²⁵⁶, so dass im Negativspektrum nur ein kleines C_{60}^- -Signal erscheint. Prinzipiell aber stellt auch das Edukt **54** einen geeigneten Vorläufer zur selektiven Synthese des Fulleren C_{60} dar²⁵³.

Die Einführung von Chlor- anstelle der 6 eingezeichneten Wasserstoffatome in den Vorläufer **54** (Abbildung 98) führt zu einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis und damit zu einer qualitativen Aufwertung der Spektren. Der Grund dafür ist die vereinfachte Bildung von C_{60}^+ wegen des Einfangs der Elektronen durch die Chloratome. Ein höherer Anteil des C_{60} -Fulleren kann in den Spektren aber nicht beobachtet werden²⁵⁷.

Prof. Scott und seine Mitarbeiter synthetisierten als Vorläufer einen polyzyklischen Kohlenwasserstoff (PAH) **55**, der aus 60 Kohlenstoffatomen besteht, und in dem bereits 75 der 90 Bindungen des C_{60} -Fulleren ausgebildet sind. Auch der Laserbeschuss dieses Vorläufers führt im Positivspektrum zu einer Fullerenverteilung, in der das C_{60} das dominante Signal darstellt. Aufgrund des Verteilungsmusters gehen die Autoren davon aus, dass die höheren und niedrigeren Fullerene erst durch Aufnahme bzw. Abspaltung von C_2 -Einheiten des C_{60} -Fulleren resultieren²⁵⁸.

Da durch den Laser-Beschuss der Vorläufer die resultierenden Fullerene zwar nachgewiesen, aber nicht isoliert werden können, setzten Scott und de Meijere die Blitzvakuumpyrolyse (flash vacuum pyrolysis, FVP) zur Synthese von C_{60} -Fulleren ein. Als Vorläufer diente die Verbindung **56**. Das Elektrospray-Massenspektrum des Produktes weist als einziges Fulleren das C_{60} bei 720 Da auf. Allerdings zeigt das HPLC-Spektrum, dass die Umsetzung nur zu etwa 0,1 bis 1 % erfolgreich verläuft.

Außerdem ist bereits die Gesamtausbeute der 12-stufigen Synthese des Vorläufers **56** nur gering²⁵⁹.

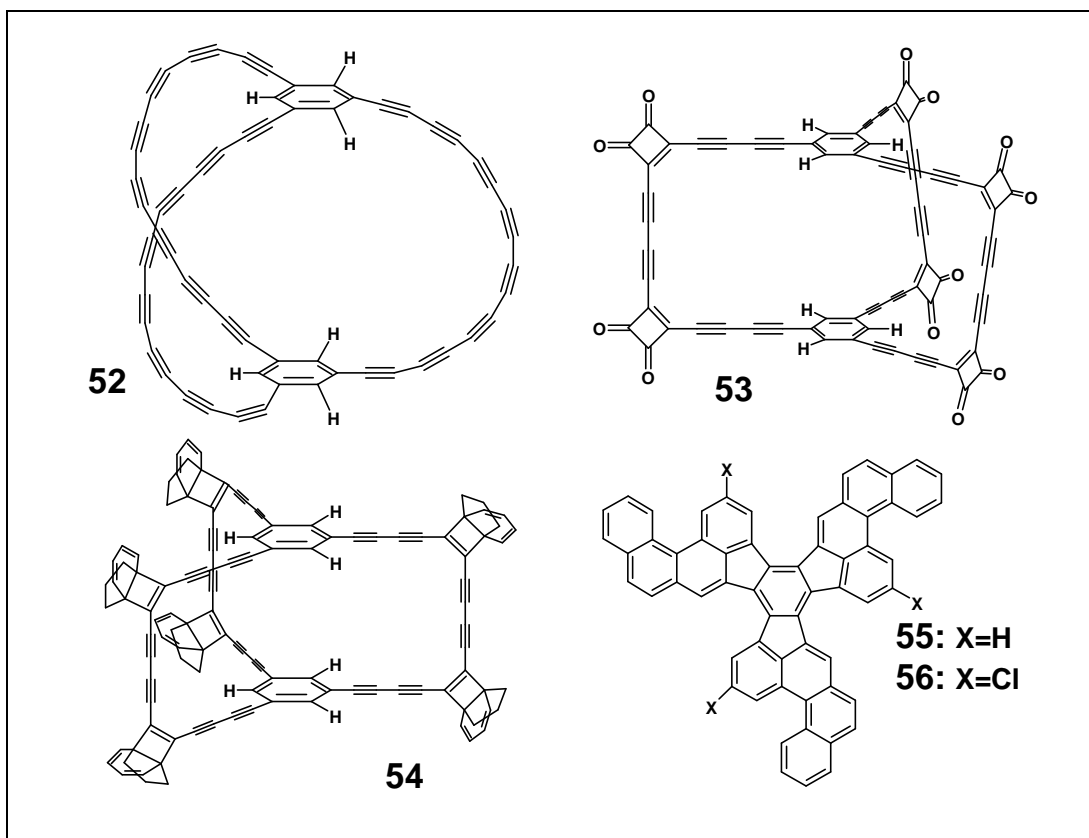


Abbildung 98: Fullerensynthese: Vorläufer-Moleküle.

Die aufwendige Darstellung der Vorläufer-Moleküle ist in allen vorgestellten Fällen offensichtlich. Im Folgenden soll daher beschrieben werden, wie das bereits erwähnte PAH $C_{60}H_{22}$ (**31**, Kapitel 5) und andere PAHs als Vorläufer für Fullerene dienen könnten.

6.2 PAHs als Vorläufer für die Fullerensynthese

Die vorgegebenen 60 Kohlenstoffatome in der Zusammensetzung der Verbindungen **55** und **56** begünstigen offensichtlich die Bildung des C_{60} -Fullerens. Ein ebenfalls aus 60 Kohlenstoffatomen bestehendes Molekül ist das in unserem Arbeitskreis synthetisierte

PAH $C_{60}H_{22}$ **31** (Abbildung 99). Ein Vorteil dieses möglichen Fullerenvorläufers im Vergleich mit den Verbindungen **55** und **56** ist die rasche Darstellbarkeit mit einer hohen Ausbeute²⁶⁰. Ein weiterer Vorteil bei der Umwandlung zum Fulleren könnte die geringere Anzahl von zu eliminierenden Wasserstoffatomen sein; andererseits sind in **31** noch keine der im Fulleren vorkommenden Fünfringe vorgegeben. Außerdem stellt sich die Frage, ob es möglich ist, das energiearme PAH in ein Fulleren umzuwandeln, oder ob diese Option nur mit den aus der Literatur bekannten energiereichen Molekülen besteht. Es soll zunächst versucht werden, das PAH **31** durch den Beschuss mit Laserstrahlen (Laser-Pyrolyse) zum C_{60} -Fulleren umzuwandeln.

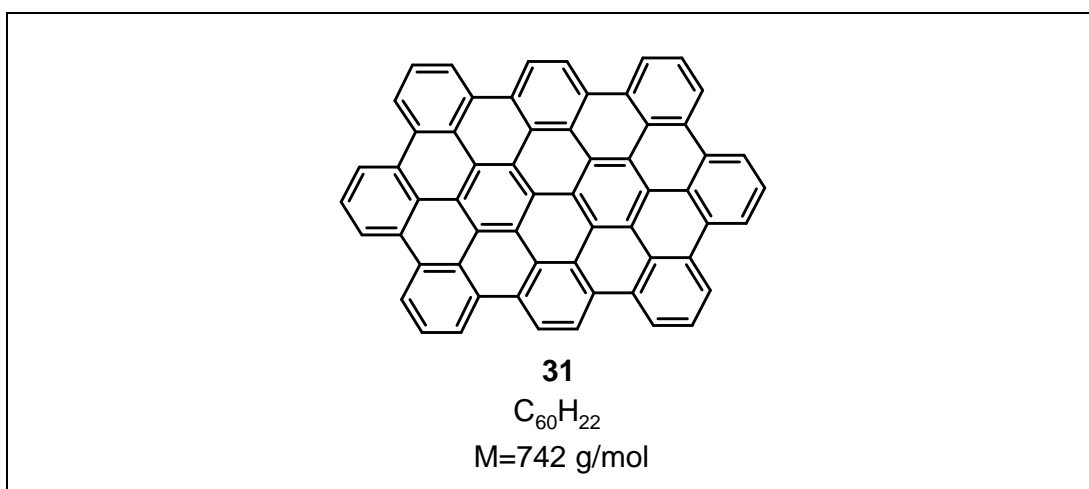


Abbildung 99: PAH $C_{60}H_{22}$ als potenzieller Vorläufer des C_{60} -Fullerens.

6.2.1 Laserdesorptions-Experimente zur Fullerenbildung aus dem PAH **31**

Um C_{60} -Fulleren zu produzieren, wird eine Probe des PAH **31** auf einen Probenträger gebracht und mit den Stickstoff-Laserstrahlen unseres MALDI-TOF Massenspektrometers mit unterschiedlichen Laserleistungen beschossen. Die resultierenden Spektren dieser Laserdesorptions-Experimente sind in Abbildung 100 dargestellt. Wird die Probe mit der zum Nachweis von Molekülen üblichen Schwellenlaserleistung beschossen, so erhält man das für diese Größenordnung des Moleküls erwartete isotopenaufgelöste Spektrum mit einem vernachlässigbarem Anteil an Fragmentierungsprodukten (Abbildung 100a). Bereits bei einer geringfügigen

Erhöhung der Laserleistung erscheinen im Massenspektrum zusätzliche Signale, die auf Fragmentierungen zurückgeführt werden müssen (Abbildung 100b). Das Spektrum in Abbildung 100c wurde durch den Beschuss mit einer deutlich stärkeren Laserintensität erhalten. Dabei entstehen neben Fragmentierungsprodukten im unteren Massenbereich (bis etwa 200 Da) und unterhalb des Hauptsignals bei 742 Da auch Anlagerungs- und Koaleszenzprodukte oberhalb des Hauptsignals. Ein Signal bei 720 Da, das auf eine Umwandlung des PAHs **31** zum C₆₀-Fulleren hindeuten würde, ist dagegen nicht zu beobachten. Die Fragmentierung und die Koaleszenz nehmen bei Einstrahlung der maximalen Laserenergie weiter zu (Abbildung 100d). Wie aber in dem vergrößerten Ausschnitt klar zu sehen ist, erscheint auch hier nicht das erhoffte Signal bei 720 Da für das C₆₀-Fulleren. Die Umwandlung des PAHs **31** zu C₆₀-Fulleren durch den Beschuss mit Laserstrahlen ist demnach in diesen einfachen Laserdesorptions-Experimenten nicht möglich.

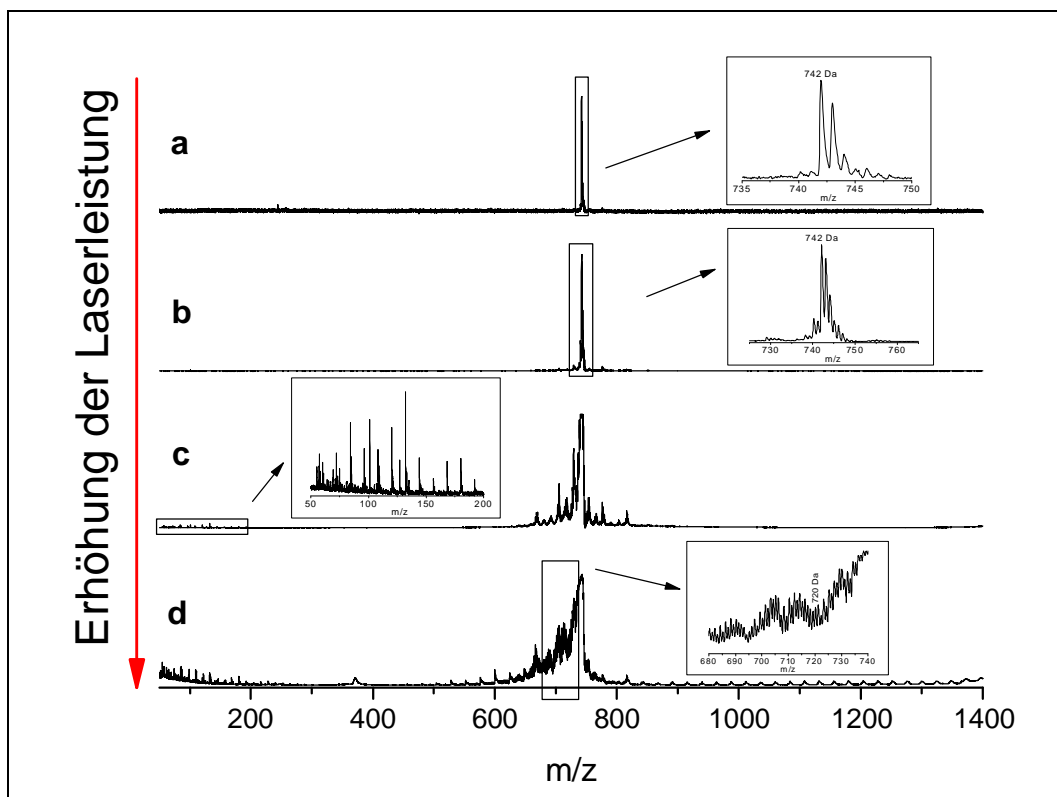


Abbildung 100: Laserdesorptionsspektren des PAHs **31** zur Bildung von C₆₀-Fulleren bei steigenden Laserleistungen von a nach d.

In Konkurrenz zu der erwünschten Umwandlung stehen die Koaleszenz und die Fragmentierung des PAHs. Es ist vorstellbar, dass diese durch eine Isolation der einzelnen PAH-Moleküle unterdrückt werden können, so dass die Bildung des stabilen C₆₀-Fullerens favorisiert ist.

6.2.1.1 Laserdesorptions-Experimente nach der Isolation des PAHs in einer Inertmatrix

Da das PAH **31** wie fast alle PAHs unlöslich ist, kommen flüssige Lösungsmittel zur Isolation der Moleküle nicht in Betracht. Wir haben daher nach einer festen Substanz gesucht, in der die PAH-Moleküle nach dem Durchmischen in einer Kugelmühle so fein verteilt vorliegen, dass sie möglichst keinen Kontakt zu anderen PAH-Molekülen haben. Auf diese Weise läge jedes PAH-Molekül in einer eigenen Reaktionskammer – umgeben von einer Matrix – vor, und könnte unbeeinflusst von anderen PAH-Molekülen zu C₆₀-Fulleren reagieren. Dies würde vor allem die Koaleszenz stark unterdrücken. Die eingesetzten Matrices und die Resultate bezüglich der Umwandlung sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefasst.

Um eine möglichst gute Verteilung der PAH-Moleküle zu erzielen, werden in einer ersten Überlegung strukturnahe Verbindungen des PAH **31** – wie Naphthalin oder Triphenylbenzol – als Matrix eingesetzt. Dies führt bei der für die Umwandlung notwendige hohe Laserenergie lediglich zu einer Sättigung des Detektors mit der Matrix, da diese die Wellenlänge des Stickstofflasers absorbieren. Da die ausgewählte Matrix die eingestrahlte Laserenergie im Gegensatz zu den in der MALDI-TOF Massenspektrometrie eingesetzten Matrices offensichtlich nicht absorbieren darf, soll im Folgenden von einer Inertmatrix gesprochen werden.

Auch der Einsatz von anderen kohlenstoffhaltigen Verbindungen als Inertmatrix – wie Polyethylen, Glycerin oder Inden – führt nicht oder nur in geringer Ausbeute zum gewünschten Produkt. Selbst wenn die Isolation der PAH-Moleküle voneinander beim Einsatz dieser Inertmatrices gegeben ist, kann es womöglich passieren, dass die Kohlenstoffatome der Matrix mit denen des PAH reagieren, was vor allem wieder zu Koaleszenz-Nebenprodukten führt. Die gesuchte Inertmatrix sollte daher keine

Kohlenstoffatome enthalten. In den folgenden Experimenten wurden deshalb anionische Salze als Inertmatrix eingesetzt.

„Matrix“	Ergebnisse/Bewertung
Naphthalin	Detektorsättigung durch das UV-Strahlung absorbierende Naphthalin. Daher kein C ₆₀ -Fulleren-Signal.
Triphenylbenzol	Siehe „Naphthalin“.
Inden	Das Spektrum entspricht lediglich dem eines Laserdesorptions-Experiments ohne Matrix.
Glycerin	Es ist kein Signal bei 720 Da detektierbar.
Paraffin	Siehe „Inden“.
Polyethylen	Es ist kein C ₆₀ -Fulleren detektierbar.
Polytetrafluorethylen	Es ist kein C ₆₀ -Fulleren detektierbar
Polypropylen	Es ist kein C ₆₀ -Fulleren detektierbar
Polyethylenoxid	Es ist kein C ₆₀ -Fulleren detektierbar
Polyvinylpyrrolidon	Neben vielen weiteren Signalen ist ein kleines Signal bei 720 Da zu sehen. Die Veränderung des Mischungsverhältnisses führte nicht zu einer Dominanz des Signals.

Tabelle 12: *Eingesetzte kohlenstoffhaltige Matrices bei dem Versuch der Umwandlung des PAH 31 zu C₆₀-Fulleren.*

Wie in Tabelle 13 zu lesen ist, kann durch die Laserpyrolyse des PAH **31** unter Einsatz von CaCl₂, ZnCl₂, LiF, LiCl, CdCl₂ oder der Mischung aus ZnCl₂ und NaCl als Inertmatrices ein C₆₀-Fulleren-Signal geringer Intensität detektiert werden. Aber weder Variationen der Mischungsverhältnisse noch der Laserleistung oder anderer gerätespezifischer Parameter führen zu einer Erhöhung der C₆₀-Signalintensität. Ein intensiveres Signal kann durch den Einsatz von NaF als Inertmatrix erreicht werden. Die besten Ergebnisse für die Umwandlung zu C₆₀-Fulleren werden bei der Verwendung von NaCl als Inertmatrix erzielt. Durch den Beschuss des PAH **31** mit der höchstmöglichen Laserintensität resultiert das in Abbildung 101a gezeigte MALDI-TOF Massenspektrum. Das C₆₀-Fulleren-Signal bei 720 Da ist das intensivste Signal in dem Spektrum. Allerdings ist das Spektrum auch von vielen weiteren Signalen im

Lithiumbromid (LiBr)	Detektorsättigung durch LiBr.
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	Sehr schwaches Signal bei 720 Da. Es kann keine Aussage gemacht werden, ob wirklich Fulleren entstanden ist.
Zinnchlorid (SnCl ₂)	Unaufgelöstes, undefiniertes Spektrum.
Zinkjodid (ZnI ₂)	Siehe „SnCl ₂ “.
Natriumsulfid (Na ₂ S)	Signal bei 720 Da, aber mit einer für Fullerene untypischen Isotopenverteilung.
Calciumchlorid (CaCl ₂)	Nur kleines C ₆₀ -Fulleren-Signal.
Zinkchlorid (ZnCl ₂)	Siehe „CaCl ₂ “.
Lithiumfluorid (LiF)	Es erscheint ein Signal geringer Intensität bei 720 Da.
Lithiumchlorid (LiCl)	Siehe „LiF“.
Cadmiumchlorid (CdCl ₂)	Nur ein kleines Signal bei 720 Da ist detektierbar; das Eduktsignal bleibt dominant.
ZnCl ₂ /NaCl-Mischung	Nur ein minimales Signal bei 720 Da; das Eduktsignal bleibt dominant.
<i>Natriumfluorid (NaF)</i>	<i>Das Spektrum zeigt ein deutliches C₆₀-Fullerensignal, aber auch sehr starke Koaleszenz.</i>
<i>Natriumchlorid (NaCl)</i>	<i>Mit NaCl als Inertmatrix können die bisher besten Ergebnisse erzielt werden. Ein dominantes Signal bei 720 Da weist auf eine weitgehende Umwandlung hin. Das Eduktsignal wird mit steigender Laserleistung immer weniger intensiv. Es sind allerdings auch noch Fragmentierungen und Koaleszenzen im Spektrum zu beobachten.</i>

Tabelle 13: *Eingesetzte anorganische Matrices bei dem Versuch der Umwandlung des PAH 31 zu C₆₀-Fulleren.*

Abstand von jeweils 24 Da, die durch Koaleszenzen (bis 3.500 Da) entstehen, geprägt. Außerdem weist das Spektrum Signale von Fragmentierungsprodukten auf (unterhalb von 720 Da). Die isotopenaufgelösten Signale zwischen 728 und 744 Da stammen von dem Edukt PAH 31 und dessen durch Wasserstoffabspaltungen resultierenden

Produkten. Um das Entstehen der Fülle von Nebenprodukten zu unterdrücken, wurde in einem weiteren Experiment die Intensität des Lasers um 10 % abgeschwächt.

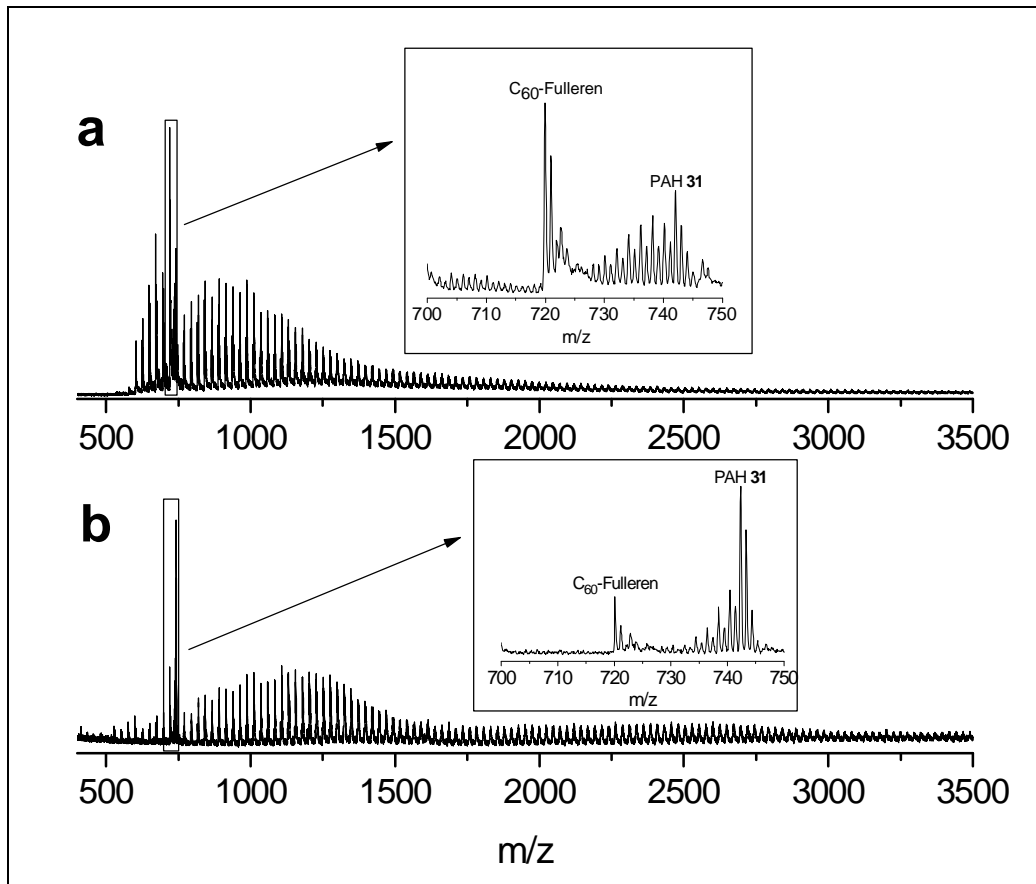


Abbildung 101: MALDI-TOF Massenspektren: Umwandlung von PAH 31 zu C_{60} -Fulleren mit NaCl als Inertmatrix (a) ohne Abschwächung des Lasers (b) bei 10%iger Abschwächung.

Das resultierende Spektrum in Abbildung 101b zeigt, dass die Tendenz zur Fragmentierung dadurch abgenommen hat; die Koaleszenz dagegen ist nur unwesentlich geringer ausgeprägt. Außerdem ist das C_{60} -Fulleren-Signal nur noch knapp das zweitintensivste Signal im Spektrum (und damit in der Größenordnung der Signale einiger Koaleszenzprodukte). Das alles überragende Signal ist das des nicht-umgewandelten PAH 31. Die Reduzierung der Laserleistung führt also nur sehr bedingt zu einer verbesserten Umwandlung ohne Nebenprodukte.

Dennoch bleibt festzustellen, dass der Einsatz der Inertmatrix NaCl zu guten ersten Ergebnissen bei der Umwandlung des PAH 31 zu C_{60} -Fulleren führt. Der Grund, warum

gerade NaCl diese Wirkung hat, ist nicht ganz klar. Möglicherweise begünstigt gerade die Verteilung des PAH **31** in der Kristallstruktur des NaCl die Umwandlung, oder die Transparenz des NaCl lässt auch ein Eindringen der Laserstrahlen in tiefer liegende Schichten zu, so dass ein größerer Anteil von PAH-Molekülen zur Umwandlung angeregt wird. Des Weiteren kann eine katalytische Wirkung des NaCl vermutet werden, denn auch die Umsetzung von Ketonen zu PAHs wird z. B. in einer NaCl-Schmelze (zusammen mit ZnCl_2 und Zinkstaub) durchgeführt²⁶¹.

Der Versuch den dendritischen Vorläufer des PAH **31** als Ausgangsmolekül für die Umwandlung zum C_{60} -Fulleren einzusetzen schlug fehl; es konnten bei allen Experimenten nur Fragmente detektiert werden.

Mit dem n-prop-HBC, einem HBC **25** (Abbildung 65) mit 6 Propylgruppen, das ebenfalls 60 Kohlenstoffatome in seinem Molekülgerüst aufweist, wurde ein weiterer möglicher Fullerenvorläufer eingesetzt. Die Hoffnung, für das n-prop-HBC aufgrund seiner Seitenketten ein geeignetes „Lösungsmittel“ zu finden, und damit eine bessere Separation des Fullerenvorläufers zur ungestörten Umwandlung zu bewirken, konnte nicht erfüllt werden. Die Fullerenausbeute in den MALDI-TOF Massenspektren ist etwas geringer als mit dem PAH **31** als Vorläufer. Die wesentliche Problematik liegt vermutlich in der Anwesenheit der zur Koaleszenz führenden Kohlenstoffatome bei allen in Frage kommenden Lösungsmitteln.

Da es das Ziel der hier beschriebenen Experimente ist, Fullerene mit einer vorgegebenen Anzahl an Kohlenstoffatomen selektiv herzustellen, wurden auch mit den PAHs $\text{C}_{78}\text{H}_{26}$ und $\text{C}_{114}\text{H}_{30}$ (**32** bzw. **33**, Abbildung 66) als mögliche Vorläufer für das C_{78} - bzw. C_{114} -Fulleren Versuche durchgeführt. Die MALDI-TOF Massenspektren zeigen aber nach dem Beschuss der PAHs nicht die entsprechenden Fullerene. Beispielhaft ist in Abbildung 102 das resultierende Spektrum aus dem Experiment mit $\text{C}_{78}\text{H}_{26}$ **32** dargestellt. Die Verteilung bestehend aus Koaleszenz- und Fragmentierungssignalen in dem MALDI-TOF Massenspektrum zeigt eine andere Form als die in den zuvor vorgestellten Spektren, dennoch ist auch hier das C_{60} -Fulleren-Signal das intensivste. Im Bereich des C_{78} -Fullerens (936 Da) und des Edukts PAH $\text{C}_{78}\text{H}_{26}$ **32** (962 Da) erscheinen zwar kleine Signale, sie stechen aber nicht besonders hervor. Man kann daher nicht sicher sein, ob es sich überhaupt um das gewünschte Produkt und das PAH-Edukt handelt.

Es stellt sich nun die Frage, warum die Umwandlung sich nicht wie erhofft vollzieht. Möglicherweise ist es allein die mangelhafte Separation der PAH-Moleküle in einer molekularen Reaktionskammer durch das Fehlen eines adäquaten Lösungsmittels. Auf diese Weise können die PAH-Moleküle untereinander reagieren, und es entsteht immer hauptsächlich das stabilste der Fulleren: C_{60} . Vielleicht ist die Umwandlung mit Hilfe eines UV-Lasers aber auch einfach aus energetischen Gründen unmöglich.

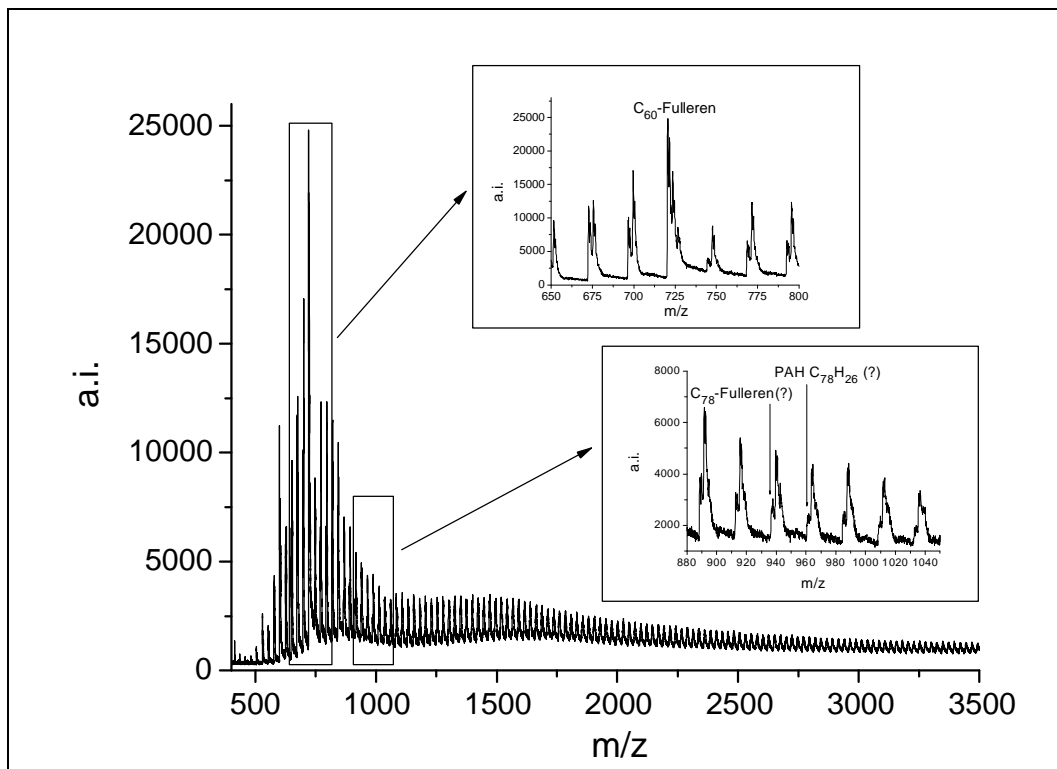


Abbildung 102: MALDI-TOF Massenspektrum: Experiment zur Umwandlung des PAH **32** zum C_{78} -Fulleren mit NaCl als Inertmatrix bei höchstmöglicher Laserleistung.

Auch wenn die letzten Versuche negativ verliefen, scheint es dennoch möglich, aus dem PAH **31** mit Hilfe hoher Energie (hier durch Laserbeschuss) C_{60} -Fulleren zu erhalten. In einem abschließenden Kapitel soll über Gedanken und einen ersten experimentellen Versuch zur Umwandlung im präparativen Maßstab berichtet werden.

6.2.2 Überlegungen zur Übertragung der Erfahrungen aus den Laserdesorptions-Experimenten auf den präparativen Maßstab

Die massenspektrometrischen Versuche können nur einen Hinweis auf die prinzipielle Möglichkeit der Umwandlung von PAHs zu Fullerenen geben. Um dagegen fassbare Mengen an Fullerenen zu gewinnen, muss ein präparativer Weg zur Umwandlung gefunden werden. Die zur präparativen Fullerensynthese benötigte Aktivierungsenergie kann nicht durch den Einsatz von Laserstrahlen erfolgen, sie soll stattdessen durch hohe Temperaturen erzielt werden. Dazu steht ein Ofen zur Verfügung, der bis zu einer Temperatur von 1700 °C hochgeheizt werden kann.

Da die molekulare Reaktionskammer als Modell für die „ungestörte“ Umwandlung dient, wird auch hier die C₆₀-Scheibe (PAH **31**) in eine Inertmatrix eingebettet. Dazu wird NaCl gewählt, da es in den massenspektrometrischen Versuchen die besten Ergebnisse lieferte.

Als Reaktionsbehälter wird ein thermostabiles Material benötigt. Ein speziell konstruiertes Wolframgefäß mit einem Fassungsvermögen von etwa 0,5 mL, das mit einem Schraubgewinde verschließbar ist, dient als daher Reaktionsgefäß.

Nach Einbringen der Reaktionsmischung in den Behälter wird das Gefäß unter Zusammendrücken der Substanz verschlossen und in einen Alsint-Tiegel gestellt (um eventuelle Verschmutzungen des Ofens zu vermeiden). Es wird am Ofen eine Temperaturrampe eingestellt, die innerhalb einer Stunde zu einer Erhitzung von Raumtemperatur zu 1700 °C führt. Ein rascheres Erreichen der Temperatur ist nicht möglich.

Nach 30minütigem Halten der Temperatur und anschließendem Abkühlen wird die Probe aus dem Ofen geholt. Während sich an der Außenwand des unbeschädigten Wolframbehälters und am Tiegelboden ausgetretene Substanz grauer und gelber Erscheinung befindet, ist der Reaktionsbehälter in Innern leer. Offensichtlich ist die Substanz in Folge der hohen Temperatur durch das Gewinde ausgetreten.

Das NaCl wird durch Lösen in Wasser von den Reaktionsprodukten abgetrennt. Diese werden mit der LD- und der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht. Die Spektren weisen eine Fülle nicht-signifikanter Signale unterhalb von 500 Da auf. Alles deutet darauf hin, dass das PAH **31** durch Verbrennung zu kleineren Kohlstoffeinheiten fragmentiert ist.

Die präparative Pyrolyse des PAH **31** durch hohe Temperaturen in einem Ofen führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Ein Grund dafür ist wohl die allmähliche Erhöhung der Temperatur. Ein viel versprechendes Experiment wäre es, wenn man die Probe einer spontanen Hochtemperatur aussetzen könnte, aber dafür fehlt uns die experimentelle Möglichkeit. Des Weiteren muss ein Weg gefunden werden, das Austreten der Substanz aus dem Wolframgefäß zu verhindern. Ein Verschweißen ist wegen des hohen Schmelzpunktes von Wolfram nicht möglich. Außerdem kommt es wahrscheinlich zu einer Entmischung des PAH **31** und des NaCl, spätestens wenn das Salz flüssig wird. Die angestrebte molekulare Reaktionskammer liegt dann sicher nicht mehr vor.

Die Zuführung hoher spontaner Energie, wie sie in den massenspektrometrischen Versuchen mit Laserstrahlen möglich ist, lässt sich auf den präparativen Ansatz nicht übertragen. Es bedarf daher noch vieler Ideen, um fassbare Mengen von Fullerenen durch eine präparative Pyrolyse von PAHs zu erhalten.

6.3 Resümee

Um die zeitintensive Reinigung des Produktgemisches aus der Graphitverdampfung zu umgehen, wird versucht aus geeigneten Vorläufern selektiv einzelne gewünschte Fullerene zu erhalten. Der in der Literatur beschriebene Beschuss von energiereichen Vorläufern – die allerdings einer aufwendigen Darstellung bedürfen – mit Laserstrahlen, zeigt die prinzipielle Möglichkeit der Umwandlung zu Fullerenen.

Durch die Laserpyrolyse des aus 60 Kohlenstoffatomen bestehenden PAH **31** (C_{60} -Scheibe), das in unserem Arbeitskreis synthetisiert wird und deutlich leichter zugänglich ist als die in der Literatur beschriebenen Vorläufer, wird bei Einbettung in eine Inertmatrix eine Umwandlung zum C_{60} -Fulleren erreicht. In den resultierenden Massenspektren sind aber daneben Signale von Fragmentierungs- und Koaleszenzprodukten zu sehen. Ein Hinweis darauf, dass das durch Einführung einer Inertmatrix erstellte Modell einer molekularen Reaktionskammer so wohl nicht realisiert werden kann, gibt auch die Tatsache, dass durch den Beschuss von $C_{78}H_{26}$ (**32**) und $C_{114}H_{30}$ (**33**) nicht C_{78} - bzw. C_{114} -Fulleren entstehen, sondern vorzugsweise auch das C_{60} -Fulleren.

Die Umsetzung der ersten guten Ergebnisse aus den Laserexperimenten auf den präparativen Maßstab gestaltet sich als schwierig. Vor allem die zur Umwandlung wohl nötige spontane Zufuhr einer hohen Aktivierungsenergie stellt ein Problem dar. Die Zugänglichkeit von fassbaren Mengen von selektiv hergestellten Fullerenen bedarf weiterer Anstrengungen und beinhaltet ein hohes Entwicklungspotenzial.

7 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden massenspektrometrische Untersuchungen mit der MALDI-TOF Methode von annähernd monodispersen und eng verteilten Proben polymerer Gestalt beschrieben. Die Analyse von derartigen Produkten ist das hauptsächliche Anwendungsgebiet der MALDI-TOF Massenspektrometrie. Dabei werden hier nicht gängige synthetische Polymere wie PS, PMMA oder PEG untersucht, sondern weniger verbreitete Substanzen, für deren Analyse keine Standardmethodik vorliegt (Polyphenylendrimere, Polybutadien-Sternpolymere, PPEI, PEMS). In dieser Arbeit wird gezeigt, dass andere Analysemethoden (wie z.B. die GPC oder die NMR) der MALDI-TOF Massenspektrometrie in ihrer Aussagekraft oftmals deutlich unterlegen sind – in einigen Fällen werden deren Ergebnisse gar widerlegt. Es wird in einigen Fällen aber auch festgestellt, dass diese Methoden die MALDI-TOF Massenspektrometrie unterstützen und ergänzen können.

Bei der Untersuchung der Polyphenylendrimere muss eine sinnvolle Analysemethode die Monodispersität der neu gebildeten Generation nachweisen, bzw. Nebenprodukte sichtbar machen, um die Reaktionsbedingungen in Richtung eines erfolgreichen Wachstums zu verändern. Aufgrund des schwachen Auflösungsvermögens der GPC lassen sich mit dieser Methode keine Aussagen über Nebenprodukte machen, die durch fehlerhaftes Wachstum entstanden sind. Eklatant wird das Versagen der GPC beim Vergleich der Elugramme der TIPSethinyl-substituierten dritten Generation **7** und der unsubstituierten vierten Generation **9**. Denn obwohl die molare Masse von **7** (16.784,9 Da) deutlich kleiner ist als die von **9** (23.188,9 Da), wird das Molekül mit dem höheren Molekulargewicht später eluiert. Die GPC ist daher für die Analytik der Polyphenylendrimere ungeeignet.

Bei der Verfolgung des Reaktionsverlaufs von der ersten Generation **4** zur zweiten Generation **11** mit der NMR und der MALDI-TOF Massenspektrometrie wird deutlich, dass die NMR zwar ein Fortschreiten der Reaktion zeigt, aber keine Aussagen über die Struktur der Moleküle und die Perfektion des Wachstums zulässt. Die Massenspektren dagegen machen deutlich, dass das Wachstum zur zweiten Generation erst nach 24 Stunden vollständig abgeschlossen ist.

Die MALDI-TOF Spektren der Polyphenylendrimere **7**, **8** und **9** zeigen das jeweils gewünschte Produkt als alles überragendes Hauptsignal, es werden aber auch kleine

Signale von Nebenprodukten sichtbar, die durch zusätzlich addiertes Cyclopentadienon entstehen.

Da die Phenylendendrimere UV-Licht absorbieren, wird ein Teil der Moleküle nicht wie beim MALDI Prozess üblich indirekt über die aktivierte Matrix, sondern direkt durch die Laserstrahlen ionisiert. Die dabei aufgenommene Überschussenergie führt zur partiellen Fragmentierung, woraus weitere kleine Signale in den Spektren resultieren. Die zugehörigen Produkte entstehen also nicht während der Reaktion, sondern erst bei der massenspektrometrischen Analyse. Diese Erscheinung wurde mit Hilfe von Experimenten mit unterschiedlichen Laserleistungen bewiesen.

Bei der Analyse der Polybutadien-Sternpolymere werden zunächst die vinylsubstituierten dendritischen Kerne untersucht. Die jeweiligen Hauptsignale in den Massenspektren repräsentieren die gewünschten Kerne (**1G-Vi** bis **3G-Vi**). Zusätzlich auftretende kleine Signale entstehen durch Reaktion mit Ethylbromid, das als Verunreinigung im Vinylbromid vorliegt. Die Vermutung, dass diese Signale im Vinylendrimerspektrums (z.B. **2G-Vi**) auf eine unvollständige Hydrosilylierung der vorherigen Generation (z.B. **1G-Cl**) kann ausgeschlossen werden, da das NMR-Spektrum des chlorierten Dendrimerkerns (z.B. **2G-Cl**) keine verbleibenden Vinylgruppen aufweist. In dem MALDI-TOF Spektrum der dritten Generation erscheinen weitere kleine Signale. Diese resultieren aus Verunreinigungen des Hydrosilylierungsreagenzes $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)$ mit $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$, wie ebenfalls an Hand von NMR-Spektren gezeigt werden kann. Die NMR-Spektroskopie unterstützt in vorliegendem Fall also die Massenspektrometrie und erleichtert die Interpretation der MALDI Spektren. Die Anzahl der Funktionalitäten der als Kern dienenden Dendrimere kann aus den Umsetzungsgraden und der Reinheit der Edukte aus den MALDI und den NMR-Spektren ermittelt werden. Zwar verschlechtert sich die Reinheit der Dendrimere mit zunehmender Funktionalisierung, aber die Polydispersität bleibt sehr klein (1,003 für **3G-Vi**), und die Anzahl der Funktionalitäten bleibt nahe dem theoretischen Wert.

Die Kupplung des 4fach und des 16fach funktionalisierten Kerns mit dem Polybutadien ($M_n=1.000$, $Pd=1,07$) zum Sternpolymer verläuft vollständig. Die Anzahl der Funktionalitäten des Sterns stimmt in beiden Fällen mit den theoretischen Werten überein. Bei der Kupplung mit dem 32fach funktionalisierten Kern allerdings sinkt die Funktionalität auf 29,3, obwohl der Kern noch 31 Funktionalitäten aufgewiesen hat. Die

Kupplungsreaktion ist also nicht vollständig verlaufen. Das theoretisch 64fach funktionalisierte Dendrimer hat tatsächlich 60 Funktionalitäten aufzuweisen (laut Berechnung aus MALDI und NMR Spektren). Nach der Kupplung reduziert sich die Funktionalität auf 54,4. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit führt nicht zu einer erfolgreicherer Reaktion.

Bei der Untersuchung der mit unterschiedlichen Endgruppen terminierten Poly(N-Propionylethylenimine (PPEI) erscheint in jedem MALDI Spektrum eine eng verteilte Hauptpopulation, in der die Abstände zwischen den Signalen jeweils einer Monomereinheit entsprechen. Die resultierenden Restmassen können den erwarteten Endgruppen zugeordnet werden. Allerdings ist die Zuordnung nicht einfach, denn je nach Endgruppe und Polymerisationsgrad der PPEIs werden die Substanzen offensichtlich unterschiedlich ionisiert und desorbiert.

Neben der Hauptverteilung erscheinen in den Spektren weitere Populationen, die allerdings nur einen Anteil von etwa 5% der Gesamtsignalfäche ausmachen. Die Signale der größten dieser Nebenverteilungen liegen 14 Da unter denen der Hauptserie. Sie entstehen entweder durch eine Verunreinigung des Terminierungsreagenzes, die Hydrolyse der Methoxysilan-Endgruppe zu einer Silanol-Funktion oder durch die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe während der massenspektrometrischen Messung. Zwei weitere Nebenpopulationen von sehr geringer Intensität können nicht zugeordnet werden.

Die Analyse von Polyethylmethylsiloxanen (PEMS) mit einer polydimethylsiloxan-kalibrierten GPC zeigt deutliche Abweichungen (bis zu 40%) von den mit Absolutmethoden (LS, MALDI-TOF Massenspektrometrie) ermittelten Werten. Es werden daher eng verteilte PEMS-Proben hergestellt, die mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht werden. Die resultierenden Molekulargewichtswerte werden zur Kalibrierung der GPC eingesetzt. Die Ergebnisse der PEMS-kalibrierten GPC stimmen sehr gut mit denen der Kleinwinkelneutronenstreuung überein. Außerdem können die massenspektrometrischen Daten ideal zur Bestimmung der Konstanten $K_{[\eta]}$ und α in der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung verwendet werden. Die Anwendung der MALDI-TOF Massenspektrometrie auf die PEMS-Problematik betont die herausragende Position der Methode für die Analyse von synthetischen Polymeren.

Eine wesentliche Limitierung der MALDI-TOF Massenspektrometrie ist allerdings ihr Versagen bei der Analyse von breiten Verteilungen. Dabei gelten bereits Polydispersitäten ab 1,2 als breit. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass viele Untersuchungen sich mit den Gründen für diese Limitierung beschäftigen.

Durch die Simulation breiter Verteilungen mit PS-Standards kann im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Signalintensität der höhermolekularen Komponente einer Mischung im Massenspektrum immer unterrepräsentiert ist. Diese Erscheinung verstärkt sich im Falle der Untersuchungen an PS mit zunehmendem Molekulargewicht der höhermolekularen Komponente. Setzt man dagegen PMMA als Analyten ein, bleibt das Verhältnis der Signalintensitäten immer gleich. Ein weiteres Problem ist die unterschiedliche Schwellenlaserleistung, die zur Desorption/Ionisation der kleinen und großen Moleküle benötigt wird. So kommt es im Bereich einiger tausend Da bereits zur Fragmentierung, während für die hochmolekulare Komponente bei 100.000 gerade erst die Schwellenlaserleistung erreicht ist. Diese Beobachtung ist allerdings auch matrixabhängig. Die Unterschiede in der benötigten Schwellenlaserleistung sind z.B. beim Einsatz von Dithranol deutlich stärker ausgeprägt als beim Einsatz von 9-Nitroanthracen.

Weiter kann gezeigt, dass die entstehenden Fragmentionen, aber auch Cluster und doppelt geladene Ionen, die in den Spektren der simulierten Verteilungen auftauchen, im Falle von realen Verteilungen zu Überlappungen mit einfach geladenen intakten Ionen führen, und damit zu einer erheblichen Verfälschung der eigentlichen Verteilung beitragen.

Um die Probleme bei den Messungen der breiten Verteilungen mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie zu umgehen, werden diese in vielen Analytiklabors mit der GPC fraktioniert. Die eng verteilten Fraktionen werden dann mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert. Mit den erhaltenen Daten wird die GPC-Anlage kalibriert, und das Elugramm der unbekannt breiten Probe in eine Massenverteilung umgerechnet. In dieser Arbeit wird mit einer aus 4 PMMA-Standards simulierten breiten Verteilung überprüft, wie genau und zuverlässig diese Methodik ist.

Für die charakteristischen Daten wird zunächst mit einer Absolutmethode eine Referenz ermittelt. Dazu werden die vier Standards vor der Mischung massenspektrometrisch untersucht, um anschließend die GPC mit diesen Werten zu kalibrieren und das Elugramm der Mischung in eine Massenverteilung umzurechnen.

Probleme, die bei der Anwendung der beschriebenen GPC-MALDI-Methodik auf die simulierte breite Verteilung auftreten, und zu einer deutlichen Abweichung von den Referenzwerten führen, sind für reale Proben oftmals irrelevant. So führt z.B. die Stufenbildung der Kalibrierungspunkte zu einem Fehler in der Analytik der simulierten Verteilung, bei realen Proben tritt diese Problematik – wie in Kapitel 3.2 näher ausgeführt – nicht auf. Auch bei der simulierten Verteilung kann sie umgangen werden, indem nur Fraktionen aus den vier Maxima der Mischung entnommen und zur Kalibrierung herangezogen werden. Man muss dann allerdings Vorsicht walten lassen bei der Wahl der Kalibrierungsfunktion, da über einen weiten Bereich außerhalb der Kalibrierungspunkte extrapoliert wird.

Die unterschiedlichen Beladungskonzentrationen von 5 bis 50 mg/mL haben keinen Einfluss auf die ermittelten charakteristischen Daten. Es fällt aber auf, dass die Mittelwerte der Molmassen immer unter denen der Referenz aus der Absolutmethode liegen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die zu geringe Menge an Probenmaterial in den Fraktionen, so dass die höhermolekularen Anteile in den Fraktionen im Rauschen des Massenspektrums untergehen. Eine höhere Beladung der GPC sollte aber vermieden werden, da sonst die angestrebte Basislinienseparation zwischen den einzelnen Komponenten im GPC-Eluogramm nicht mehr gegeben ist.

Die gute Reproduzierbarkeit der GPC-MALDI-Methode kann nachgewiesen werden. Die Abweichungen der Resultate von fünf Messungen unter den gleichen Bedingungen lagen innerhalb der Statistik der GPC. Um die Methode als Routineanwendung zu etablieren, muss eine Standardisierung des Verfahrens eingeführt werden. Die Verwendung einer zur Fraktionierung geeigneten GPC-Anlage, eine einheitliche Probenpräparation und festgelegte Vorgaben zur einheitlichen Auswertung der Spektren und Eluogramme gehören sicher zu einer solchen Standardisierung.

Die Ermittlung der polymercharakteristischen Daten von fünf realen Copolymeren mit der GPC-MALDI-Methode kann erfolgreich durchgeführt werden. Dabei verhalten sich die jeweiligen Verteilungen und mittleren Molmassen wie es die Variation der eingesetzten Reglerkonzentration und die ermittelten Viskositätswerte erwarten ließen.

Um die Anwendbarkeit der MALDI-TOF Massenspektrometrie auf eine Quantifizierung von Molekülen des Poly(para-phenylen)typs zu überprüfen, werden durch eine Überschusspolykondensation Oligo(para-phenylene) (OPPs) synthetisiert, die nur eine ungerade Anzahl von Wiederholungseinheiten aufweisen. Anschließend

werden das MALDI und das HPLC-Spektrum miteinander verglichen. Als Maß für den Anteil der einzelnen Oligomere an der Gesamtverteilung gilt jeweils die entsprechende Signalfläche.

Die Signalflächen in dem HPLC-Spektrum nehmen, wie durch vorherige Berechnungen erwartet, mit wachsender Anzahl der Wiederholungseinheiten kontinuierlich ab. Im MALDI-TOF Massenspektrum dagegen zeigt sich dieser Verlauf erst ab der aus den optischen Eigenschaften ermittelten Konjugationslänge von 11 Wiederholungseinheiten. Die darunter liegenden Kettenlängen sind unterrepräsentiert, was auf die direkte UV-Absorption der OPPs zurückzuführen ist, denn es kommt zur Photoionisation. Deren Effektivität korreliert mit dem Extinktionskoeffizienten bei der eingestrahlten Wellenlänge. Die Unterrepräsentation der kleinen Homologen ist daher im Einklang mit dem dargestellten superlinearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten der OPPs bis zu 9 Wiederholungseinheiten.

Daher ist die MALDI-TOF Massenspektrometrie für die quantitative Analyse von OPPs, und damit zur Bestimmung Molmassenverteilung nur eingeschränkt einsetzbar. Zur Ermittlung der Struktur, der Endgruppen und der Nebenreaktionen bleibt die Methode dennoch eine unverzichtbare Methode. So können z.B. kleine Signale, die in den HPLC und den MALDI Spektren auftauchen, als Nebenprodukte nachgewiesen werden, die nur ein statt zwei Bromatome als Endgruppe tragen.

Die MALDI-TOF Messung an den Cyclodehydrierungsprodukten des C474-Dendimers **34** zeigt trotz der Optimierung der Reaktionsbedingungen nur ein kleines Signal für die komplett cyclodehydrierte C474-Scheibe **35**. Das Hauptsignal kann einem dreiflügligen Propellermolekül **36** zugeordnet werden. Unterstützt wird diese These durch das UV/Vis-Spektrum, das eine wohldefinierte Bande bei 565 nm zeigt. Diese Bande erscheint auch im Spektrum der Modellverbindung **37b**, die der Struktur eines Flügels des Propellers **36** entspricht. Eine Verbindung, aus der wahllos 200 H-Atome eliminiert wären, würde eine deutlich breitere Bande im UV/Vis-Spektrum aufweisen. Auch die Raman-Spektren der Verbindungen **36** und **37b** zeigen eine auffallende Ähnlichkeit. Außerdem können nach der chemischen Fragmentierung des Propellers im MALDI-TOF Spektrum isotopenaufgelöste Signale gefunden werden, die exakt der Masse der Flügel entsprechen. Ein weiterer Hinweis auf die Propellerstruktur **36** ist, dass auch die Modellverbindung **47**, die drei HBC Propellerflügel trägt, ein sehr ähnliches UV/Vis-

Spektrum liefert wie das HBC-Molekül. Die MALDI-TOF-, die UV/Vis- und die Raman-Untersuchungen beweisen damit die Existenz der Propellerstruktur **36**.

In weiteren Untersuchungen kann gezeigt werden, dass aus dem C385-Dendrimer **48** durch Cyclodehydrierung ein vierflügliger Propeller **49** entsteht. Der Nachweis erfolgt durch die MALDI-TOF Massenspektrometrie, sowie durch UV/Vis-, die Raman- und die Festkörperfluoreszenzspektroskopie.

An Hand der Cyclodehydrierungsprodukte des C474-Dendrimers **34** wird die Schwierigkeit der Quantifizierung beschrieben. Neben dem Propeller **36** und der C474-Scheibe **35** liegen in dem Produktgemisch weitere Moleküle unterschiedlichen Cyclodehydrierungsgrades vor. Die einzelnen Komponenten können nicht separiert werden, so dass eine exakte Quantifizierung nicht möglich ist. Aus 1:1-Mischungen der Cyclodehydrierungsprodukte (aus Experiment 2) und dem Dendrimer **34**, sowie den Cyclodehydrierungsprodukten und Teilcyclisaten (aus Experiment 1) ergibt sich aber, dass die Cyclodehydrierungsprodukte Propeller **36** und Scheibe **35** im MALDI-TOF Spektrum stark unterrepräsentiert sind. Man muss daher davon ausgehen, dass der reale Anteil dieser Produkte in dem Produktgemisch der Cyclodehydrierungsprodukte deutlich höher ist, als es die Massenspektren widerspiegeln. Das ist zunächst erstaunlich, denn mit zunehmender Cyclodehydrierung nimmt die Ausweitung des π -Systems zu, und damit auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Aber offensichtlich wird diese Gegebenheit von einem anderen Effekt überlagert. Wir gehen davon aus, dass der Grund für die Unterrepräsentation die mit fortschreitendem Cyclodehydrierungsgrad zunehmende Stapelung der Moleküle ist. Die starken Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen in der Festphase erschweren die Desorption so sehr, dass die höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit keine Rolle mehr spielt.

Die Problematik der Quantifizierung mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie wird zusätzlich durch die Untersuchung eines HPBs mit Seitenketten **50** zu zum entsprechenden HBC **51** beschrieben. Das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt, dass die Reaktion nur zu etwa 20% erfolgreich verlief. Das MALDI-TOF Spektrum dagegen täuscht einen fast 100%igen Umsatz vor. In diesem Fall ist offensichtlich die höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit durch das ausgedehntere π -System ausschlaggebend für das große Signal des HBCs mit Seitenketten. Die Desorption der auch hier vorliegenden Stapel stellt in diesem Fall offensichtlich keine Schwierigkeit dar. Wahrscheinlich können die Stapel aufgrund ihrer geringeren Stapelfläche und ihrer für HBCs typischen schiefen Anordnung einfacher zerstört

werden, als die großen säulenförmigen Stapel der großen Scheiben. Außerdem ist es vorstellbar, dass die flexiblen Seitenketten die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen reduzieren und die Packungen weniger starr sind. In einer weiteren Untersuchung kann gezeigt werden, dass die Länge der Seitenketten für die Signalintensität im MALDI-TOF Massenspektrum keine Rolle spielt.

In dem abschließenden Kapitel wird der Versuch gewagt, durch den Beschuss mit dem UV-Laser des MALDI-TOF Massenspektrometers das PAH **31** selektiv zu C₆₀-Fulleren umzuwandeln. Erste LD-Experimente schlugen fehl, so dass das PAH in den weiteren Experimenten in eine Inertmatrix gebettet wird, die keine UV-Absorption zeigen und keine Kohlestoffatome enthalten soll. Auf diese Weise soll jedes PAH-Molekül in einer eigenen molekularen Reaktionskammer vorliegen, um sich durch die spontane Energiezufuhr des Lasers ohne störenden Kontakt zu weiteren PAH-Molekülen oder anderen Kohlenstoffverbindungen zu C₆₀-Fulleren umzuwandeln.

Nach vielen Experimenten kristallisierte sich die Inertmatrix NaCl als am besten geeignet heraus. Nach dem Beschuss mit sehr hoher Laserleistung zeigt das resultierende Massenspektrum das C₆₀-Fullerensignal als Hauptsignal. Allerdings sind daneben auch Signale von Fragmentierungs- und Koaleszenzprodukten zu sehen. Der positive Einfluss von NaCl auf die Umwandlung muss wohl auf dessen günstige Kristallstruktur und eine katalytische Wirkung zurückgeführt werden.

Wie Versuche mit den PAHs C₇₈H₂₆ **32** und C₁₁₄H₃₀ **33** zeigen, ist das Modell der molekularen Reaktionskammer noch nicht optimal umgesetzt. Denn in den resultierenden Massenspektren können keine C₇₈- und C₁₁₄-Fullerene nachgewiesen werden, stattdessen wird auch hier vorzugsweise das stabilere C₆₀-Fulleren gefunden.

Die Umsetzung der ersten guten Ergebnisse aus der Laserpyrolyse in den präparativen Maßstab erweist sich als schwierig. Vor allem die spontane Zufuhr der benötigten Aktivierungsenergie und die Isolation der Vorläufermoleküle in einer molekularen Reaktionskammer stellen sich als problematisch dar. Die selektive Umwandlung von PAHs zu fassbaren Fullerenmengen bedarf noch weiterer Anstrengungen und Entwicklungen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Chemikalien und Lösungsmittel:

Die Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Fluka, Lancaster, Merck, Riedel-de Haen, PSS und Sigma-Aldrich bezogen und in der jeweils erhaltenen Reinheit eingesetzt.

MALDI-TOF Massenspektrometrie:

Das Messprinzip und der Aufbau der eingesetzten Massenspektrometer sind in Kapitel 1 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle werden kurz die relevanten Ausstattungsmerkmale der verwendeten Geräte des Herstellers Bruker Daltonik (Bremen, Deutschland) aufgelistet:

- Reflex I: N₂-Laser, Pulsdauer 3 ns
 MALDI-Ionenquelle mit einstufiger Beschleunigungszone; die maximale Beschleunigungsspannung beträgt ± 35 kV
 Deflektionspulser
 Linearer Analysator mit speziellem HIMASTM-Detektor
 Zweistufiger, gitterloser Ionenreflektor
 Reflektordetektor: „dual microchannel plates (MCP)“
 1GHz Transientenrekorder
 Datenauswertung: Bruker XTOF Software
- Reflex II: Unterschiede zu Reflex I:
 MALDI-Ionenquelle: zweistufige, mit „delayed extraction“ ausgerüstete Beschleunigungszone (mögliche Verzögerungen: 50, 150, 600 ns); die maximale Beschleunigungsspannung beträgt +28,5 kV/-25kV
 Elektronisches Gate zur „in-flight“-Selektion von Ionen in einem sehr engen Massenbereich (die Auflösung $m/\Delta m$ beträgt etwa 100)
 Linear- und Reflektordetektor: MCP, ausgestattet mit „detector gating“

GPC:

Für die Untersuchungen der Polyphenylendendrimere sowie der simulierten und realen breiten Verteilungen wurde die Anlage Gilson der Firma Abimed Analystechnik GmbH (Langenfeld) verwendet. Die Anlage ist mit drei Jordi-Gel DBV-Säulen (10mm x 500mm, Porengrößen: 100, 1.000 und 10.000 Å) ausgestattet. Als Detektor dient der Gilson Refraktivindex-Detektor. Als Lösungsmittel wurde THF eingesetzt, die Flussrate betrug 0,5 mL/min. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit einer Software der Firma PSS (Mainz, Deutschland).

Für die Untersuchungen der PEMS wurde das Waters SEC System 840 verwendet. Die Anlage ist mit drei Styragel-Säulen der Porengrößen 100, 10.000, 100.000 Å ausgestattet. Die Detektion erfolgt durch ein Differential-Refraktometer (ERMA). Als Lösungsmittel wurde Toluol eingesetzt.

HPLC:

Die analytische HPLC-Analyse der OPPs wurde mit einer „RP8 supersphere endcapped“ Säule (Merck, 125mm x 4mm) durchgeführt. Es wurde ein dreistufiger Lösungsmittelgradient von Acetonitril zu Dichlormethan gefahren. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarray-Detektor im Bereich von 260 bis 400 nm.

NMR:

Die NMR-Spektren der Polyphenylendendrimere und des Reaktionsgemisches aus dem HPB **50** und dem HBC **51** wurden mit dem Gerät Bruker AC 300 gemessen.

Die NMR-Spektren der Polybutadien-Sternpolymere sowie deren zuvor synthetisierte Kerne wurden mit dem Gerät Bruker AMX 500 aufgenommen.

Die NMR-Spektren der PPEIs wurden mit dem Gerät Bruker ASPECT 3000 gemessen.

Membranosmometrie:

Die M_n -Werte der Polybutadien-Sternpolymere und der PEMS wurden mit einem Knauer Membranosmometer mit Toluol als Lösungsmittel ermittelt.

Dampfdruckosmometrie:

Die Messungen der PEMS wurden mit dem Gerät Corona-Wescan 232A bei 30 °C mit THF als Lösungsmittel durchgeführt.

Viskosimetrie:

Die Messungen der intrinsischen Viskositäten erfolgten mit einem Ubblohde-Kapillar-Viskosimeter der Firma Schott bei 20°C in Toluol.

Lichtstreuung:

Die Lichtstreuungsexperimente der PEMS wurden an dem Gerät Spectra Physics (Modell 2025), ausgestattet mit einem Krypton-Ionen-Laser, durchgeführt. Die Temperatur betrug 20°C, als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

UV/Vis-Spektrometrie:

Die UV/Vis-Spektren der OPPs (Kapitel 4) und der Modellverbindungen (Kapitel 5) sowie der Cyclodehydrierungsprodukte der großen Dendrimere (Kapitel 5) wurden mit den Geräten Perkin-Elmer Lambda 9 und Lambda 5 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan und Chloroform verwendet.

Raman-Spektroskopie:

Die Ramanspektren der Cyclodehydrierungsprodukte der Dendrimere **34** und **48** sowie der Modellverbindung **37b** wurden mit dem Dilor XY 800 Spektrometer aufgenommen. Das Gerät ist mit einem stickstoff-gekühlten CCD Detektor und einem Argon-Laser ausgestattet.

Festkörper-Fluoreszenzspektroskopie:

Die Fluoreszenzspektren der Cyclodehydrierungsprodukte des Dendrimers **48** wurden mit einem SPEX Fluorolog II (212) Spektrometer aufgenommen.

8.2 Kalibrierung des MALDI-TOF Massenspektrometers

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, wird zur Kalibrierung des Massenspektrums Gleichung 2 verwendet.

$$\frac{m}{z} = a \cdot t^2 + b$$

Gleichung 2

Die Kalibrierkonstanten a und b werden aus dem Massenspektrum eines Kalibrierungsstandards berechnet.

In dieser Arbeit sind nur Massenspektren abgebildet, die positiv geladene Ionen zeigen. Entsprechend wird das Massenspektrometer mit einer Kalibriersubstanz, die positive Ionen bildet, kalibriert. Eine sehr zuverlässige Kalibrierung ist die Zweipunktkalibrierung mit Rinderinsulin. Dazu werden 0,6 mg Rinderinsulin in einem Lösungsmittelgemisch von 0,5 mL destilliertem Wasser und 0,5 mL Acetonitril gelöst. Von dieser Lösung werden 50 μL entnommen und unter Zugabe von 2 μL Trifluoressigsäure auf 1 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 10 μL dieser Insulinlösung werden mit 10 μL einer gesättigten Lösung der Matrix trans-3-(4-Hydroxy-3,5-Dimethoxyphenyl)-acrylsäure (Sinapinsäure) in destilliertem Wasser gemischt. Von dieser Mischung wird 1 μL auf den Probenträger gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Luftstrom eines Föhns bleibt eine dünne kristalline Schicht zurück.

Nach Einbringen des Probenträgers in die Ionenquelle des Massenspektrometers wird ein Spektrum aufgenommen, das aus mindestens 20 Einzelspektren besteht. Dabei ist zu beachten, dass alle messungsrelevanten Parameter, wie Linear/Reflektormode, Beschleunigungsspannung, Reflektorspannung, Verzögerungszeit usw. den Einstellungen der folgenden Analytmessung entsprechen. Wie für alle anderen Messungen gilt es auch bei der Kalibrierung die Laserleistung knapp oberhalb des Schwellenwertes zu wählen.

Die erhaltenen Spektren zeigen neben dem Signal des $(M \dots H)^+$ -Ions bei 5734,6 Da noch das Signal des doppelt geladenen Molekülions $(M \dots H)^{2+}$ bei 2867,8 Da. Mit diesen beiden Signalen werden die Flugzeiten der Ionen ihrem Masse-Ladungsverhältnis zugeordnet.

Speziell in der Polymeranalytik wird aber oftmals auch auf eine Mehrpunktkalibrierung mit einem Polymerstandard (z.B. Polystyrol) zurückgegriffen. Die höhere Anzahl von Kalibrierungspunkten macht diese Methode exakter.

Zur Durchführung dieser Kalibrierung werden 0,5 mg eines PS-Standards mit einer Polymerverteilung zwischen 2.000 und 6.000 Da in 1 mL THF gelöst. 10 μL dieser Polymerlösung werden mit 10 μL einer 0,1 molaren Lösung von 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) in THF zusammengegeben. Zur Kationisierung des PS wird 1 μL einer Silbertrifluoracetat-Lösung in THF (3 mg/mL) zugefügt. Von dieser

Mischung wird 1 μL auf den Probenträger gebracht, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle eingeführt.

Das resultierende Spektrum weist eine Serie von Signalen auf, die den silberkationisierten Polystyrolionen entsprechen. Diese zahlreichen Signale können ihrem Masse-Ladungsverhältnis zugeordnet werden.

Für die Analytik der PAHs kommt oftmals eine sehr schnell durchzuführende Zweipunktkalibrierung mit C_{60} - und C_{70} -Fulleren zur Anwendung.

Dazu wird eine gesättigte Lösung der Fullerene in Toluol hergestellt. 1 μL dieser Lösung wird auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Toluols in das Massenspektrometer gebracht.

Das resultierende LD-Spektrum zeigt isotopenaufgelöste Signale bei 720 Da und 840 Da, die zur Kalibrierung herangezogen werden.

8.3 Polymeranalytische Auswertung der MALDI-TOF Massenspektren

Mit dem Auswerteprogramm XMASS der Firma Bruker wurden die in dieser Arbeit abgebildeten MALDI-TOF Massenspektren durch Faltung mit einer Dreiecksfunktion mathematisch geglättet. Nach der anschließenden Korrektur der Basislinie können aus dem Spektrum das Maximum M_p , das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w und die Polydispersität $Pd = M_w/M_n$ von Polymerverteilungen bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Zahlen- und des Gewichtsmittels wird die zwischen der Signalkurve, der Basislinie und den zwei wählbaren Massengrenzen (x_1 , x_2) liegende Fläche in N möglichst kleine, gleich große Teilintervalle zerlegt. Die Berechnungen der Signalfläche A_i und der entsprechenden Masse M_i des i -ten Intervalls erfolgt nach den Gleichungen 8 bzw. 9:

$$A_i = \Delta \cdot I(x_1 + i \cdot \Delta) \quad \text{mit } i = 0 \dots N-1 \quad \text{Gleichung 8}$$

$$M_i = x_1 + (i + 0,5) \cdot \Delta \quad \text{mit } i = 0 \dots N-1 \quad \text{Gleichung 9}$$

$\Delta \equiv$ Breite des Intervalls; $I(x) \equiv$ entsprechende Signalintensität der Abszisse x

Aus den Flächeninhalten A_i und den entsprechenden Masse M_i werden das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w der Polymerverteilung nach den Gleichungen 10 und 11 ermittelt.

$$M_n = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot M_i}{\sum_{i=0}^{N-1} A_i}$$

Gleichung 10

$$M_w = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot M_i}$$

Gleichung 11

8.4 Probenpräparation und Durchführung der MALDI-TOF Messungen

8.4.1 Polyphenylendendrimere

Die Polyphenylendendrimere wurden von Dr. Uwe Wiesler in unserem Arbeitskreis synthetisiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte durch Dr. Manfred Wagner am hiesigen Institut.

Für die MALDI-TOF Messungen wurden die Proben in THF gelöst (je nach Größe des Dendrimers 0,3-3mg/mL). Jeweils 10 μ L dieser Lösungen wurden mit 10 μ L einer 0,1 molaren Lösung von Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 - 1:1.000 vorlag. Als Kationisierungsagens wurde zu diesen Mischungen 1 μ L einer Lösung von 9 mg Kaliumtrifluoracetat in 1 mL THF zugegeben. Jeweils 1 μ L dieser Mischungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die

Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex II aufgenommene Reflektorspektren.

8.4.2 Polybutadien-Sternpolymere

Die Proben wurden von Dr. Jürgen Allgaier (KFA Jülich) synthetisiert. Die Messungen mit der NMR, der Dampfdruckosmose und der Membranosmometrie erfolgten an der KFA Jülich.

Die dendritischen Kerne wurden für die MALDI-TOF Messungen in THF gelöst (je nach Größe des Kerns 0,1-0,6 mg/mL). Jeweils 10 μ L dieser Lösungen wurden mit 10 μ L einer 0,1 molaren Lösung von Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag. Im Falle der Kerne **1G-Vi** und **2G-Vi** wurde als Kationisierungsagens zu diesen Mischungen 1 μ L einer Lösung von 12 mg Lithiumtrifluoracetat in 1 mL THF gegeben. Bei dem größeren Kern **3G-Vi** dagegen wurde 1 μ L einer Silbertrifluoracetat-Lösung in THF (3 mg/mL) zur Kationisierung zugegeben.

Sternpolymer	Konzentration in THF [mg/mL]	Resultierendes Analyt:Matrix-Verhältnis
PB4	0,9	1:500
PB16	5,0	1:400
PB32	17,0	1:200
PB64	33,0	1:200

Tabelle 14: *Experimentelle Daten zur Probenpräparation der Sternpolymere für die MALDI-TOF Massenspektrometrie*

Die Sternpolymere wurden für die MALDI-TOF Messungen ebenfalls in THF gelöst. Die entsprechenden Konzentrationen und die nach der Mischung von 10 μ L dieser Lösungen mit 10 μ L einer 0,1 molaren Dithranol-Lösung in THF resultierenden Analyt:Matrix-Verhältnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt. Als Kationisierungsagens

wurde zu diesen Mischungen jeweils 1 μL einer Lösung von 12 mg Lithiumtrifluoracetat in 1 mL THF zugegeben.

Jeweils 1 μL der jeweiligen Mischung wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex I aufgenommene Linearspektren.

8.4.3 Poly(N-Propionylethylenimin)

Die Proben wurden von Dr. Rainer Jordan (AK Unger, Universität Mainz) synthetisiert. Die im Text erwähnten NMR-Spektren wurden an der Universität Mainz aufgenommen.

Für die MALDI-TOF Messungen wurden die Proben in THF gelöst (ca. 0,4 mg/mL). Jeweils 10 μL dieser Lösungen wurden mit 10 μL einer 0,1 molaren Dithranol-Lösung in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag. Als Kationisierungsagens wurde zu diesen Mischungen 1 μL einer Lösung von 12 mg Lithiumtrifluoracetat in 1 mL THF gegeben. Jeweils 1 μL dieser Mischungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex I aufgenommene Reflektorspektren.

8.4.4 Polyethylmethylosiloxan

Die eng verteilten PEMS-Proben wurden von Dr. Heide Götz und Thomas Wagner an unserem Institut synthetisiert. Hier wurden auch die Untersuchungen mit der Dampfdruckosmose, der Membranosmometrie, der Lichtstreuung, der GPC und der Viskosimetrie durchgeführt.

Die PEMS-Proben wurden für die MALDI-TOF Messungen in THF gelöst. Die entsprechenden Konzentrationen und die nach der Mischung von 10 μL dieser

Lösungen mit 10 μL einer 0,1 molaren Dithranol-Lösung in THF resultierenden Analyt:Matrix-Verhältnisse sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Je 1 μL der Mischungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex I aufgenommene Linearspektren.

Probe	Konzentration in THF [mg/mL]	Resultierendes Analyt:Matrix-Verhältnis
PEMS1	0,8	1:500
PEMS2	1,2	1:500
PEMS4	2,8	1:400
PEMS5	3,0	1:400
PEMS6	5,0	1:400
PEMS8	14,0	1:200
PEMS9	15,0	1:200
PEMS10	32,0	1:200

Tabelle 15: *Experimentelle Daten zur Probenpräparation der PEMS-Proben für die MALDI-TOF Massenspektrometrie*

8.4.5 Breit verteilte Systeme

Für die Simulation der breit verteilten Systeme wurden äquimolare Mischungen von PS- und PMMA-Polymerstandards (PSS, Mainz) eingewogen, wie in Tabelle 16 aufgeführt. Die Mischungen wurden für die MALDI-TOF Messungen in 1 mL THF gelöst. Jeweils 10 μL dieser Lösungen wurden mit 10 μL einer 0,1 molaren Dithranol- bzw. 9-Nitroanthracen-Lösung in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag. Als Kationisierungsagens wurde zu diesen Mischungen 1 μL einer Lösung von 3 mg Silbertrifluoracetat (PS-Mischungen) bzw. 6 mg Rubidiumtrifluoracetat (PMMA-Mischungen) in 1 mL THF zugegeben. Jeweils 1 μL dieser präparierten Lösungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach

Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex I aufgenommene Linearspektren.

PS-Mischungen	PS [mg] (M _n =5.500)	PS [mg] (M _n =20.800)	PS [mg] (M _n =46.000)	PS [mg] (M _n =98.000)
5.500 + 20.800	0,55	2,08	-	-
5.500 + 46.000	0,55	-	4,6	-
5.500 + 98.000	0,55	-	-	9,8
PMMA-Mischungen	PMMA [mg] (M _n =6.500)	PMMA [mg] (M _n =28.000)	PMMA [mg] (M _n =52.000)	PMMA [mg] (M _n =89.000)
6.500 + 28.000	0,65	2,8	-	-
6.500 + 52.000	0,65	-	5,2	-
6.500 + 89.000	0,65	-	-	8,9

Tabelle 16: *Einwaagen der äquimolaren Mischungen zur Simulation von breiten Verteilungen*

Um die Genauigkeit der GPC-MALDI-Kopplung zu überprüfen, wurde eine breite Verteilung aus vier PMMA-Standards (PSS, Mainz) simuliert. Dazu wurde von jedem Standard die gleiche Menge eingewogen, wobei die Einwaage pro Standard für unterschiedliche GPC-Trennungsversuche zwischen 1,25 bis 12,5 mg/mL variierte. Die Fraktionen aus den GPC-Trennungen wurden jeweils eingedampft, und anschließend in soviel THF wieder gelöst, dass nach der Mischung mit der 0,1 molaren Matrixlösung (Dithranol) immer ein Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 bis 1:2.000 vorlag. Da Fraktionen aus dem Maximum des Elugramms eine hohe Substanzmenge enthalten, während Fraktionen aus dem Randbereich des Elugramms nur wenig Substanzmenge aufweisen, war die Einstellung eines gleich bleibenden Analyt:Matrix-Verhältnisses schwierig.

Als Kationisierungsagens wurde zu den Mischungen 1 µL einer Lösung von 9 mg Kaliumtrifluoracetat in 1 mL THF zugegeben. Jeweils 1 µL dieser Mischungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht.

Zur Messung der für die Mischung eingesetzten PMMA-Standards wurden diese in THF (je nach Molekulargewicht zwischen 0,4 und 16 mg/mL) gelöst. Jeweils 10 μ L dieser Lösungen wurden mit 10 μ L einer 0,1 molaren Dithranol-Lösung in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag. Als Kationisierungsagens wurde zu diesen Mischungen 1 μ L einer Lösung von 9 mg Kaliumtrifluoracetat in 1 mL THF zugegeben. Jeweils 1 μ L dieser Mischungen wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich um mit dem Reflex I aufgenommene Linearspektren.

Die realen Copolymere wurden von der Hüls AG in Marl zur Verfügung gestellt, wo auch die viskosimetrischen Messungen durchgeführt wurden.

Die massenspektrometrischen Messungen der GPC-Fractionen wurden exakt wie die der Fractionen aus der simulierten Verteilung vorgenommen.

8.4.6 Oligo(para-phenylen)

Die Proben wurden von Dr. Marcus Remmers vom Arbeitskreis Wegner in unserem Institut synthetisiert. Hier sind auch die Absorptions- und HPLC-Spektren aufgenommen worden.

Für die MALDI-TOF Messung wurde die Probe in THF gelöst (0,5 mg/mL). 10 μ L dieser Lösung wurden mit 10 μ L einer 0,1 molaren Dithranol-Lösung in THF versetzt, so dass ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag. 1 μ L dieser Mischung wurde auf den Probenträger aufgetragen, und nach Verdampfen des Lösungsmittels in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Bei dem abgebildeten Spektrum handelt es sich um ein mit dem Reflex I aufgenommenes Linearspektrum.

8.4.7 Cyclodehydrierungsprodukte von großen Polyphenylendrimern

Die Cyclodehydrierung des Dendrimers **34**, die chemische Fragmentierung des Propellers **36** und die Synthese der Modellverbindungen **37b** (Propellerflügel) und **47** (HBC-Trimer) wurden von Dr. Christopher Simpson in unserem Arbeitskreis durchgeführt. Die Cyclodehydrierung des Dendrimers **48** wurde von Dr. Gunter Mattersteig, die Umsetzung des HPB **50** zum HBC **51** von Marcel Kastler durchgeführt (beide ebenfalls in unserem Arbeitskreis).

Die UV/Vis-, die Raman- und die Festkörperfluoreszenz-Spektren sind in unserem Institut aufgenommen worden.

Für die MALDI-TOF Messungen wurden die in Tabelle 17 angegebenen Analytmengen mit 10 mg der Matrix 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) zusammen gegeben, so dass ein Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 vorlag.

Analyt	Einwaage [mg]
Dendrimer 34	0,6
Cyclodehydr.-Prod. des Dendrimers 34	0,6
Cyclodehydr.-Prod. des Dendrimers 48	0,5
Modellverb. Flügel 37b	0,2
Modellverb. HBC-Trimer 47	0,4
Reaktionsgemisch aus HPB 50 und HBC 51	0,15

Tabelle 17: *Einwaagen der PAH-Analyten für die MALDI-TOF Messungen*

Die so vorbereiteten lösungsmittelfreien Proben wurden in einem Alubecher mit der Kugelmühle MM2000 der Firma F. Kurt Retsch GmbH & Co. KG (Haan, Deutschland) mechanisch zermahlen und gemischt. Anschließend wurde jeweils eine kleine Menge der Mischung mit einem Spatel auf den Probenträger gebracht, und in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt. Bei den abgebildeten Spektren handelt es um mit dem Reflex II aufgenommen Reflektorspektren.

Mit den äquimolaren Mischungen aus dem Propeller (Experiment 2) mit dem Dendrimer **34** bzw. den Teilcyclisaten (Experiment 1) wurde ebenso verfahren.

Für die äquimolare Mischung der HBCs mit unterschiedlich langen Seitenketten wurden 0,1 mg HBC, 0,12 mg HBCx6methyl, 0,16 mg HBCx6propyl und 3,0 mg HBCx6dodecyl eingewogen. Diese Mischung wurde mit 20 mg TCNQ zusammengegeben, so dass für jedes HBC ein Analyt:Matrix-Verhältnis von 1:500 vorlag. Weiter wurde wie im Falle der oben beschriebenen Messungen an den anderen PAHs verfahren.

8.5 Umwandlung von PAHs zu Fulleren

Das für die Umwandlung zum Fulleren eingesetzte PAH **31** wurde von Dr. Christopher Simpson synthetisiert.

8.5.1 Laserpyrolyse

Für die LD-Experimente wurde eine kleine Menge des PAH **31** auf den Probenträger aufgerieben und nach Einbringen in die Ionenquelle des Massenspektrometers mit unterschiedlich hohen Laserleistungen beschossen.

Für die Laserpyrolyse unter Einsatz einer Matrix wurden molare PAH **31**:Matrix-Verhältnisse von 1:200 bis 1:10.000 untersucht. Die besten Ergebnisse konnten mit NaCl als Matrix bei einem Verhältnis von 1:1.000 erzielt werden (vergleiche abgebildete Spektren). Dazu wurden 0,13 mg PAH **31** und 10 mg NaCl zusammengegeben. Die so vorbereitete Proben wurde in einem Alubecher mit der Kugelmühle MM2000 der Firma F. Kurt Retsch GmbH & Co. KG (Haan, Deutschland) mechanisch zermahlen und gemischt. Anschließend wurde eine kleine Menge der Mischung mit einem Spatel auf den Probenträger gebracht, in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt, und unterschiedlich starken Laserleistungen ausgesetzt.

8.5.2 Präparativer Ansatz

Für den präparativen Ansatz wurde ebenfalls ein molares Analyt:Matrix-Verhältnis von 1:1.000 gewählt (1 mg PAH **31** in 80 mg NaCl). Auch diese Probe wurde in der Kugelmühle zermahlen und gemischt. Nachdem die Probe in ein mit einem Schraubverschluss versehenes Wolframgefäß eingeschlossen wurde, wurde die Probe in einen Ofen (Firma Linn, High Therm EVA-1700) gestellt. Es wurde folgende Temperaturrampe gefahren: 5 min Halten der Temperatur bei 35°C, dann innerhalb einer Stunde Erhitzen auf 1.700°C, diese Temperatur 30 min halten, und dann innerhalb von einer Stunde wieder runterkühlen.

Für die LD-Spektren wurden die Rückstände einfach auf den Probenträger aufgerieben. Für die MALDI-TOF Messungen wurden die Proben im molaren Analyt:Matrix-Verhältnis von etwa 1:500 bis 1:1.000 mit TCNQ als Matrix in der Kugelmühle zermahlen und vermischt. Anschließend wurde eine kleine Menge der Mischung mit einem Spatel auf den Probenträger gebracht und in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt.

9 Literaturverzeichnis

- ¹ G. Klärner, C. Former, K. Martin, H.J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3571
- ² H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 1*, 5. Auflage, Hüthig und Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, **1990**
- ³ C.M. Whitehouse, R.N. Dryer, M. Yamashita, J.B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675
- ⁴ M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2301
- ⁵ H. Pasch, R. Unvericht, M. Resch, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *212*, 191
- ⁶ V. Schädler, J. Spickermann, H.J. Räder, U. Wiesner, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4865
- ⁷ J. Spickermann, H.J. Räder, K. Müllen, B. Müller, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 885
- ⁸ F.J. Vastola, A.J. Pirone, *Adv. Mass Spectrom.* **1968**, *4*, 107
- ⁹ M. Gluckmann, A. Pfenninger, R. Krüger, M. Thierolf, M. Karas, V. Horneffer, F. Hillenkamp, K. Strupat, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210*, 121
- ¹⁰ R. Knochenmuss, A. Vertes, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5406
- ¹¹ C.M. Land, G.R. Kinsel, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1060
- ¹² R. Zenobi, R. Knochenmuss, *R. Mass Spectrom Rev.* **1998**, *17*, 337
- ¹³ P.-C. Liao, J. Allison, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 408
- ¹⁴ C.R. Beavis, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 864
- ¹⁵ K. Dreisewerd, M. Schürenberg, M. Karas, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *154*, 171
- ¹⁶ A. Meffert, J. Grotemeyer, *J. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 459
- ¹⁷ J.M. Koomen, D.H. Russell, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1025
- ¹⁸ R.S. Brown, J.J. Lennon, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1998
- ¹⁹ B. Spengler, R.J. Cotter, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 793
- ²⁰ R.C. Beavis, B.T. Chait, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1836
- ²¹ R.J. Cotter, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1027A
- ²² C.J. McNeal, *Mass Spectrometry in the Analysis of Large Molecules*, Wiley, New York **1986**
- ²³ B.A. Mamyrin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 1

-
- ²⁴ H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont **1988**, Seite 487
- ²⁵ H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont **1988**, Seite 355
- ²⁶ H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont **1988**, Seite 144
- ²⁷ A.M. Belu, J.M. DeSimone, R.W. Linton, G.W. Lange, R.M. Friedman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, 7, 11
- ²⁸ R.-P. Krüger, *GIT Fachz. Lab.* **1995**, 3, 189
- ²⁹ D.C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2721
- ³⁰ H. Pasch, M. Resch, *GIT Fachz. Lab.* **1996**, 2, 90
- ³¹ P.O. Danis, D.E. Karr, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 923
- ³² J. Axelson, A.M. Hoberg, C. Watson, P. Myatt, G.C. Shield, J. Varney, D.M. Haddleton, P.J. Derrick, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **1997**, 11, 209
- ³³ S. Trimpin, A. Rouhanipour, R. Az, H.J. Räder, K. Müllen, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **2001**, 15, 1364
- ³⁴ H. Ehring, M. Karas, F. Hillenkamp, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 472
- ³⁵ G. Gregorian, R.I. Carey, I.J. Amster, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, 2, 139
- ³⁶ M.J. Deery, K.R. Jennings, C.B. Jasieczek, D.M. Haddleton, A.T. Jackson, H.T. Yates, J.H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, 11, 57
- ³⁷ U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2866
- ³⁸ J. Spickermann, K. Martin, H.J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A.H.E. Müller, R.-P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, 2, 161
- ³⁹ P.M. Lloyd, E. Scrivener, D.R. Maloney, D.M. Haddleton, P.J. Derrick, *Polym. Prepr.* **1996**, 37, 847
- ⁴⁰ B. Thomson, K. Suddaby, A. Rudin, G. Lajoie, *Eur. Polym. J.* **1996**, 32(2), 239
- ⁴¹ M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, 78, 53
- ⁴² F. Hillenkamp, M. Karas, R.C. Beavis, B.T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1193
- ⁴³ P.O. Danis, D.E. Karr, F. Mayer, A. Holle, C.H. Watson, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 843

-
- ⁴⁴ M. Karas, U. Bahr, A. Deppe, B. Stahl, F. Hillenkamp, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *61*, 397
- ⁴⁵ P.O. Danis, D.E. Karr, D.G. Westmoreland, M.C. Piton, D.I. Christie, P.A. Clay, S. H. Kable, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6684
- ⁴⁶ P.O. Danis, D.E. Karr, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8548
- ⁴⁷ B. S. Larsen, W.J. Simonsick, C.N. McEwen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *7*, 287
- ⁴⁸ R.M. Whittal, D.C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2734
- ⁴⁹ M.A. Dourges, B. Charleux, J.-P. Vairon, J.-C. Blais, G. Bolbach, J.-C. Tabet, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2495
- ⁵⁰ S. Kéki, G. Deák, F. J. Mayer-Posner, M. Zsuga, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 770
- ⁵¹ S. Höhne, S. Spange, W. Schrepp, *Polym. Bull.* **2001**, *47*, 31
- ⁵² D. Vitalini, P. Mineo, S. Di Bella, I. Fragalà, P. Maravigna, E. Scamporrino, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4478
- ⁵³ K.G. Suddaby, K.H. Hunt, D.M. Haddleton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8642
- ⁵⁴ M.A. Hempenius, B.M.W. Langeveld-Voss, J.A.E.H. van Haare, R.A.J. Janssen, S.S. Sheiko, J.P. Spatz, M. Möller, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798
- ⁵⁵ J.W. Leon, M. Kawa, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8847
- ⁵⁶ I.A. Mowat, R.J. Donovan, M. Bruce, W.J. Feast, N.M. Stainton, *Eur. Mass Spectrom.* **1998**, *4*, 451
- ⁵⁷ C. Kim, S. Son, B. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 1
- ⁵⁸ C. Kim, S. Son, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *599*, 123
- ⁵⁹ L. Zhou, D.H. Russell, M. Zhao, R.M. Crooks, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3567
- ⁶⁰ P. Weyermann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 599
- ⁶¹ D. Chionna, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montando, A. Turturro, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 524
- ⁶² T.C. McCarley, C.O. Noble, C.J. DuBois, R.L. McCarley, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7999
- ⁶³ H. Malz, H. Komber, D. Voigt, J. Pionteck, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 583
- ⁶⁴ E. Esselborn, J. Fock, A. Knebelkamp, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 91
- ⁶⁵ A.K. Chaudhery, G. Critchley, A. Diaf, E.J. Beckman, A.J. Russell, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2213

-
- ⁶⁶ D.R. Maloney, K.H. Hunt, P.M. Lloyd, A.V.G. Muir, S.N. Richards, P.J. Derrick, D.M. Haddleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 561
- ⁶⁷ J.K. Gooden, M.L. Gross, A. Müller, A.D. Stefanescu, K.L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10180
- ⁶⁸ S. Weidner, G. Kühn, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 942
- ⁶⁹ K.H. Hunt, M.C. Crossman, D.M. Haddleton, P.M. Lloyd, P.J. Derrick, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 725
- ⁷⁰ T.-Y. Lo, S.K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1621
- ⁷¹ P. Önnarfjord, J. Nilsson, L. Wallmann, T. Laurell, G. Marko-Varga, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4755
- ⁷² A.T. Jackson, K.R. Jennings, J.H. Scrivens, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 76
- ⁷³ J.A. Loo, *Eur. Mass Spectrom.* **1997**, *3*, 93
- ⁷⁴ B.A. Mamyrin, *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes* **1994**, *131*, 1
- ⁷⁵ A.T. Jackson, H.T. Yates, C.I. Lindsay, Y. Didier, J.A. Segal, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 520
- ⁷⁶ O. Vorm, P. Roepstorff, M. Mann, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3281
- ⁷⁷ A.E. Giannakopoulos, S. Bashir, P.J. Derrick, *Eur. Mass Spectrom.* **1998**, *4*, 127
- ⁷⁸ R.R. Hensel, R.C. King, K.G. Owens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1785
- ⁷⁹ T. Yalcin, Y. Dai, L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1303
- ⁸⁰ R. Arakawa, S. Watanabe, T. Fukuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1059
- ⁸¹ R. Skelton, F. Dubois, R. Zenobi, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1707
- ⁸² H. Ji, N. Sato, Y. Nakamura, Y. Wan, A. Howell, Q.A. Thomas, R.F. Storey, W.K. Nonidez, J. W. Mays, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1196
- ⁸³ S. Lin-Gibson, L. Brunner, D.L. Vanderhart, B.J. Bauer, B.M. Fanconi, C.M. Guttman, W.E. Wallace, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7149
- ⁸⁴ C.T.J. Scott, C. Kosmidis, J. Jia, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 829
- ⁸⁵ W. Zhang, B.T. Chait, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *160*, 259
- ⁸⁶ M. Amft, F. Moritz, C. Weickhardt, J. Grotemeyer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *167/168*, 661
- ⁸⁷ E. Lehmann, R. Knochenmuss, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1483

-
- ⁸⁸ A.-M. Hoberg, D.M. Haddleton, P.J. Derrick, *Eur. Mass Spectrom.* **1997**, *3*, 471
- ⁸⁹ C.K.L. Wong, M.P. So, T.W.D. Chan, *Eur. Mass Spectrom.* **1998**, *4*, 223
- ⁹⁰ C. Puglisi, F. Samperi, R. Alicata, G. Montaudo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3000
- ⁹¹ B.J. Bauer, H.C.M. Byrd, C.M. Guttman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 1494
- ⁹² H. Pasch, R. Unvericht, M. Resch, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *212*, 191
- ⁹³ D.C. Schriemer, R.M. Whittal, L. Li, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1955
- ⁹⁴ O. Laine, P. Vainiotalo, H. Österholm, H. Järvinen, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2001**, *7*, 15
- ⁹⁵ S. Koster, B. Mulder, M.C. Duursma, J.J. Boon, H.J.A. Philipsen, J.W. v. Velde, M.W.F. Nielen, C.D. de Koster, R.M.A. Heeren, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4919
- ⁹⁶ M.W.F. Nielen, S. Malucha, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1194
- ⁹⁷ J. Stahl-Zheng, F. Hillenkamp, M. Karas, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, *2*, 23
- ⁹⁸ B. Spengler, D. Kirsch, R. Kaufmann, E. Jaeger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1992**, *6*, 105
- ⁹⁹ B. Spengler, D. Kirsch, R. Kaufmann, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9678
- ¹⁰⁰ R. Kaufmann, D. Kirsch, B. Spengler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 355
- ¹⁰¹ R. Kaufmann, B. Spengler, F. Lützenkirchen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 902
- ¹⁰² D. Seebach, G.F. Herrmann, U.D. Lengweiler, W. Amrein, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 989
- ¹⁰³ S.T. Hsiao, M.C. Tseng, Y.R. Chen, G.R. Her, *J. Chin. Chem. Soc.* **2001**, *48*, 1019
- ¹⁰⁴ A.T. Jackson, H.T. Yates, J.H. Scrivens, M.R. Green, R.H. Bateman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 1206
- ¹⁰⁵ A.T. Jackson, H.T. Yates, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, M.R. Green, R.H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1668
- ¹⁰⁶ L. Przybilla, V. Francke, H.J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4401
- ¹⁰⁷ K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C.B. Jasieczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1535
- ¹⁰⁸ P.O. Danis, D.E. Karr, Y. Xiong, K.G. Owens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 862
- ¹⁰⁹ H. Pasch, I. Zammert, U. Just, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1995**, *1*, 329
- ¹¹⁰ R.M. Whittal, L. Li, S. Lee, M.A. Winnik, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 59

-
- ¹¹¹ M.D. Zammit, T.P. Davis, D.M. Haddleton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 492
- ¹¹² P.M. Lloyd, K.G. Suddaby, J.E. Varney, E. Scrivener, P.J. Derrick, D.M. Haddleton, *Eur. Mass Spectrom.* **1995**, *1*, 293
- ¹¹³ D.C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4176
- ¹¹⁴ G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 453
- ¹¹⁵ R. Lehrle, D.S. Sarson, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *51*, 197
- ¹¹⁶ X. Lou, J.L.J. van Dongen, E.W. Meijer, *J. Chromatogr. A* **2000**, 896, 19
- ¹¹⁷ M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montando, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3839
- ¹¹⁸ M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montando, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 519
- ¹¹⁹ G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1997**, *3*, 177
- ¹²⁰ G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 1158
- ¹²¹ M.W.F. Nielen, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1563
- ¹²² X. Fei, K.K. Murray, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3555
- ¹²³ C.E. Kassis, J. M. DeSimone, R.W. Linton, E.E. Remsen, G.W. Lange, R.M. Friedman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1134
- ¹²⁴ E. Esser, C. Keil, D. Braun, P. Montag, H. Pasch, *Polymer* **2000**, *41*, 4039
- ¹²⁵ S.D. Hanton, X.M. Liu, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4550
- ¹²⁶ K.K. Murray, *Mass Spectrom. Rev.* **1997**, *16*, 283
- ¹²⁷ H.J. Räder, W. Schrepp, *Acta Polymer.* **1998**, *49*, 272
- ¹²⁸ M.W.F. Nielen, *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 309
- ¹²⁹ H. Pasch, R. Ghahary, *Macromol. Symp.* **2000**, *152*, 267
- ¹³⁰ G. Montaudo, R.P. Lattimer, *Mass Spectrometry of Polymers*, CRC Press **2002**
- ¹³¹ G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Saperi, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4562
- ¹³² F. Zeng, S.C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681
- ¹³³ M. Mammen, S.-K. Choi, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2754
- ¹³⁴ D.A. Tomalia, P.R. Dvornic, *Nature*, **1994**, *31*, 1

-
- ¹³⁵ P.J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725
- ¹³⁶ K.W. Pollak, J.W. Leon, J.M.J. Fréchet, M. Maskus, H.D. Habruna, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30
- ¹³⁷ J. Jansen, E.W. Meijer, E.M.M. Debrabandervandenberg, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 27
- ¹³⁸ U.-M. Wiesler, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz **2001**
- ¹³⁹ F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 631
- ¹⁴⁰ F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349
- ¹⁴¹ F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U.-M. Wiesler, A.J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon* **1998**, *36*, 833
- ¹⁴² H.J. Räder, J. Spickermann, M. Kreyenschmidt, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3285
- ¹⁴³ *Römpp Chemie Lexikon*, 10.Aufl., Bd. 5, Thieme, Stuttgart, **1999**
- ¹⁴⁴ D.R. Robello, A. André, T.A. McCovick, A. Kraus, T.H.Mourey, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9334
- ¹⁴⁵ R.O.R Costa, W.L. Vasconcelos, R. Tamaki, R.M. Laine, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5398
- ¹⁴⁶ L.L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963
- ¹⁴⁷ J. Allgaier, K. Martin, H.J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3190
- ¹⁴⁸ M. Daoud, J.P. Cotton, *J. Phys. (Paris)* **1982**, *43*, 531
- ¹⁴⁹ A. Halperin, M. Tirell, T.P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31
- ¹⁵⁰ M.C. Woodle, C.M. Enbers, S. Zalipsky, *Bioconjugate Chem.* **1994**, *5*, 493
- ¹⁵¹ D.D.Lasic, D. Needham, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2601
- ¹⁵² T. Lehmann, J. Rühle, *Macromol. Symp.* **1999**, *142*, 1
- ¹⁵³ T. G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, *J. Polym. Sci., Part B* **1967**, *5*, 871
- ¹⁵⁴ M. Litt, F. Rahl, L.G. Roldan, *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, *7*, 463
- ¹⁵⁵ T. Loontjens, L. Rique-Lurbet, *Des. Monomers Polym.* **1999**, *7*, 217
- ¹⁵⁶ R. Jordan, K. Martin, H.J. Räder, K.K. Unger, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8858
- ¹⁵⁷ R. Jordan, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz **1996**
- ¹⁵⁸ P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561
- ¹⁵⁹ J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 688

-
- ¹⁶⁰ L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology*, Carl Hanser Verlag, München, **1989**hem
- ¹⁶¹ N. Kuwahara, H. Sato, K. Kubota, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1534
- ¹⁶² W. Theobald, G. Meier, *Phys. Rev.* **1995**, 51, 5776
- ¹⁶³ S. Enders, A. Stammer, B.A. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 2961
- ¹⁶⁴ H. Götz, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz **1999**
- ¹⁶⁵ H. Götz, U. Maschke, T. Wagner, C. Rosenauer, K. Martin, B. Ewen, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1311
- ¹⁶⁶ V.R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie*, Diesterweg Verlag, Frankfurt, **1979**
- ¹⁶⁷ A. Haug, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* **1962**, 53, 91
- ¹⁶⁸ B. Momper, T. Wagner, U. Maschke, M. Ballauff, E.W. Fischer, *Polym. Commun.* **1990**, 31, 186
- ¹⁶⁹ H.M.Bürger, H.-M. Müller, D. Seebach, K.O.Börnsen, M. Schär, H.M. Widmer, *Macromolecules* **1993**, 26, 4783
- ¹⁷⁰ F. Ganachaud, M.J. Monteiro, R.G. Gilbert, M.-A. Dourges, S.H. Thang, E. Rizzardo, *Macromolecules* **2000**, 33, 6738
- ¹⁷¹ H.J. Räder, J. Spickermann, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3967
- ¹⁷² U. Just, H.-R. Holzbauer, M. Resch, *J. Chromatogr. A* **1994**, 667, 354
- ¹⁷³ J. Guittard, M. Tessier, J.C. Blais, G. Bolbach, L.Rozes, E. Maréchal, J.C. Tabet, *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 1049
- ¹⁷⁴ R.S. Lehrle, D.S. Sarson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, 9, 91
- ¹⁷⁵ J. Schweer, J. Sarnecki, F. Mayer-Posner, K. Müllen, H. J. Räder, J. Spickermann, *Macromolecules* **1996**, 29, 4536
- ¹⁷⁶ G. Montaudo, D. Garozzo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Macromolecules* **1995**, 28, 7983
- ¹⁷⁷ C. McEwen, C. Jackson, B. Larson, *Polym. Prepr.* **1996**, 37, 314
- ¹⁷⁸ D. Muscat, W. Köhler, H.J. Räder, K. Martin, S. Mullins, B. Müller, K. Müllen, Y. Geerts, *Macromolecules* **1999**, 32, 1737
- ¹⁷⁹ C. Jackson, B. Larsen, C. McEwen, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1303
- ¹⁸⁰ D.C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4169
- ¹⁸¹ C.N. McEwen, C. Jackson, B.S. Larsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 160, 387

-
- ¹⁸² H.C.M. Byrd, C.N. McEwen, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4568
- ¹⁸³ D. Vitalini, P. Mineo, E. Scamporrino, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 2511
- ¹⁸⁴ N. Sakurada, T. Fukuo, R. Arakawa, K. Ute, K. Hatada, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1895
- ¹⁸⁵ A.T. Jackson, H.T. Yates, W.A. MacDonald, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, M.J. Deery, K.R. Jennings, C. Brookes, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 132
- ¹⁸⁶ H. Rashidzadeh, B. Guo, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 131
- ¹⁸⁷ B. Guo, H. Chen, H. Rashidzadeh, X. Liu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 781
- ¹⁸⁸ H. Chen, B. Guo, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4399
- ¹⁸⁹ Diskussion mit Teilnehmern des 7. Kolloquiums „MALDI-TOF Massenspektrometrie zur Untersuchung von Polymeren“, Berlin **2003**
- ¹⁹⁰ J.L. Bredás, R.R. Chance, *Eds. Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*; Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands **1990**
- ¹⁹¹ M. Remmers, D. Neher, J. Grüner, R. Friend, G. Gelinck, J. Warman, C. Quattrocchi, D. dos Santos, J.L. Bredás, *Macromolecules* **1996**, *23*, 7432
- ¹⁹² M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 146
- ¹⁹³ G. Grem, G. Ledetzky, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36
- ¹⁹⁴ G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 1
- ¹⁹⁵ M. Ballauf, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1366
- ¹⁹⁶ N. Miyama, T. Isiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314
- ¹⁹⁷ N. Miyama, T. Yano, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2865
- ¹⁹⁸ T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1933
- ¹⁹⁹ R. Schenk, M. Ehrenfreund, W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1673
- ²⁰⁰ P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *23*, 76
- ²⁰¹ H.-H. Hörold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiss, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126
- ²⁰² J.K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508

-
- ²⁰³ H. Matsumoto, S. Inaba, R.D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 840
- ²⁰⁴ M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.-J. Räder, W. Köhler, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1073
- ²⁰⁵ J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, u. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292
- ²⁰⁶ G.N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1993**, *25*, 273
- ²⁰⁷ C. Bubeck in: G. Wegner, K. Müllen, *Electric Materials – the Oligomer Approach*, VCH: Weinheim, Deutschland, **1996**
- ²⁰⁸ M. Remmers, V. Enkelmann, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, zur Veröffentlichung eingereicht
- ²⁰⁹ M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2551
- ²¹⁰ M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2925
- ²¹¹ F. Hillenkamp, M. Karas, D. Holkamp, P. Klüsener, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1986**, *69*, 265
- ²¹² K. Martin, J. Spickermann, H.J. Räder, K. Müllen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1471
- ²¹³ M. Zander, *Aromatische Kohlenwasserstoffe – Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, B.G. Teubner, Stuttgart (Deutschland), **1995**
- ²¹⁴ E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**
- ²¹⁵ R. Goddard, M.W. Haenel, W.C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30
- ²¹⁶ J.C. Fetzer, J.C. Biggs, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1994**, *4*, 3
- ²¹⁷ M. Zander, W. Friedrichsen, *Chem. Z.* **1991**, *115*, 360
- ²¹⁸ L.T. Scott, M.S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8743
- ²¹⁹ M.D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267
- ²²⁰ V.S. Iyer, M. Wehmeier, J.D. Brand, M.A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604
- ²²¹ C.D. Simpson, J.D. Brand, A.J. Berresheim, L. Przybilla, H.J. Räder, K. Müllen, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 1424
- ²²² A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J.P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768
- ²²³ V.S. Iyer, M. Wehmeier, J.D. Brand, M.A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676

-
- ²²⁴ E. Constantin, A. Schell, *Mass Spectrometry*, Ellis Horwood Limited, Chichester **1991**
- ²²⁵ V.S.Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J.P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696
- ²²⁶ M. Müller, V.S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679
- ²²⁷ L. Przybilla, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz **2000**
- ²²⁸ A. Gavezzoti, *Acta Cryst.* **1988**, *B44*, 427
- ²²⁹ G.R. Desiraju, A. Gavezzoti, *Acta Cryst.* **1989**, *B45*, 473
- ²³⁰ J.D. Brand, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität **1999**
- ²³¹ F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647
- ²³² C.D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R.E. Bauer, H.J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139
- ²³³ L. Przybilla, J.D. Brand, K. Yoshimura, H.J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4591
- ²³⁴ C.D. Simpson, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz **2003**
- ²³⁵ Z.B. Shifrina, M.S. Averina, A.L. Rusanow, M. Wagner, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3525
- ²³⁶ F. Negri, C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3306
- ²³⁷ R.C. Beavis, B.T. Chait, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 479
- ²³⁸ A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams, *Laser Ionization Mass Analysis*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1993**, 134; 154
- ²³⁹ J. Claereboudt, M. Claeys, R. Gijbels, A. Vertes, *Proc. 39th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Top.*, Nashville, Tennessee, **1991**, 322
- ²⁴⁰ R.Goddard, M.W. Haenel, W.C. Herndon, C. Kruger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30
- ²⁴¹ C.D. Simpson, J. Wu, M.D. Watson, K. Müllen, *J. Matter. Chem.* **2004**, *14*, 494
- ²⁴² Z. Tomovic, M.D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755
- ²⁴³ W.E. Billups, M.A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH-Verlag **1993**, Kap. 3
- ²⁴⁴ W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354
- ²⁴⁵ Internet: http://www-ipc.uni-karlsruhe.de/mik/seite_193.html
- ²⁴⁶ J. Osterodt, A. Zett, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4949

-
- ²⁴⁷ S.W. McElvany, M.M. Ross, N.S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, 259, 1594
- ²⁴⁸ Y. Rubin, M. Kahr, C. Knobler, F. Diederich, C.L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 495
- ²⁴⁹ G. von Helden, N.G. Gotts, M.T. Bowers, *Nature* **1993**, 363, 60
- ²⁵⁰ R. Taylor, G.J. Langley, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* **1993**, 366, 738
- ²⁵¹ E.E.B. Campbell, R. Tellgmann, F. Wahl, H. Prinzbach, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 136, 209
- ²⁵² Y. Rubin, T.C. Parker, S.J. Pastor, S. Jalisatgi, C. Bouille, C. L. Wilkens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1226
- ²⁵³ Y. Tobe, N. Nakagawa, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4544
- ²⁵⁴ P. Wurz, K.R. Lykke, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10129
- ²⁵⁵ J.F. Christian, Z. Wan, S.L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3574
- ²⁵⁶ K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki, H. Shirumaru, T. Moriwaki, Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9954
- ²⁵⁷ Y. Tobe, N. Nakagawa, J. Kishi, M. Sonoda, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3629
- ²⁵⁸ M.M. Boorum, Y.V. Vasil'ev, T. Drewello, L.T. Scott, *Science* **2001**, 294, 828
- ²⁵⁹ L.T. Scott, M.M. Boorum, B.J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500
- ²⁶⁰ V.S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J.P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1998**, 37, 2696
- ²⁶¹ M. Zander, *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner-Verlag, Stuttgart **1995**

Publikationsliste

1. J. Spickermann, **K. Martin**, H.J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A.H.E. Müller, R.P. Krüger: *Quantitative analysis of broad molecular weight distributions obtained by matrix-assisted laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry*. *European Mass Spectrometry* **1996**, 2(2-3), 161-165
2. **K. Martin**, J. Spickermann, H.J. Räder, K. Müllen: *Why does matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry give incorrect results for broad polymer distributions?* *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, 10(12), 1471-1474
3. F. Beer, A. Gügel, **K. Martin**, H.J. Räder, K. Müllen: *High-yield reactive extraction of giant fullerenes from soot*. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7(8), 1327-1330
4. G. Klärner, C. Former, **K. Martin**, H.J. Räder, K. Müllen: *Connective CC double bond formation for the synthesis of donor- and acceptor-substituted poly(p-phenylenevinylene)s*. *Macromolecules* **1998**, 31(11), 3571-3577
5. B. Burger, H. Kuzmany, T.M. Nguyen, H. Sitter, M. Walter, **K. Martin**, K. Müllen: *Structural analysis of phototransformed C₆₀ by vibrational and mass spectrometry*. *Carbon* **1998**, 36(5-6), 661-663
6. M. Remmers, B. Müller, **K. Martin**, H.J. Räder: *Poly(p-phenylene)s. Synthesis, optical properties, and quantitative analysis with HPLC and MALDI-TOF mass spectrometry*. *Macromolecules* **1999**, 32(4), 1073-1079
7. J.L. Weidmann, J.M. Kern, J.P. Sauvage, D. Muscat, S. Mullins, W. Köhler, C. Rosenauer, H.J. Räder, **K. Martin**, Y. Geerts: *Poly[2]catenanes and cyclic oligo[2]catenanes containing alternating topological and covalent bonds: Synthesis and characterization*. *Chemistry-A European Journal* **1999**, 5(6), 1841-1851
8. D. Muscat, W. Köhler, H.J. Räder, **K. Martin**, S. Mullins, B. Müller, K. Müllen, Y. Geerts: *Synthesis and characterization of poly[2]-catenanes containing rigid catenane segments*. *Macromolecules* **1999**, 32(6), 1737-1745

-
9. J. Allgaier, **K. Martin**, H.J. Räder, K. Müllen: *Many-arm star polymers synthesized using chlorosilane linking agents: Their structural quality concerning arm number and polydispersity*. *Macromolecules* **1999**, 32(10), 3190-3194
 10. H. Götz, U. Maschke, T. Wagner, C. Rosenauer, **K. Martin**, S. Ritz, B. Ewen: *Comparison of different methods for the determination of the molar mass and molar mass distribution of poly(ethylmethylsiloxane)*. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201(12), 1311-1316
 11. R. Jordan, **K. Martin**, H.J. Räder, K.K. Unger: *Lipopolymers for surface functionalizations. 1. Synthesis and Characterization of terminal functionalized poly(N-propionylethylenimine)s*. *Macromolecules* **2001**, 34(26), 8858-8865
 12. C.D. Simpson, G. Mattersteig, **K. Martin**, L. Gherghel, R.E. Bauer, H.J. Räder, K. Müllen: *Nanosized molecular propellers by cyclodehydrogenation of polyphenylen Dendrimers*. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (10), 3139-3147

Danksagung

