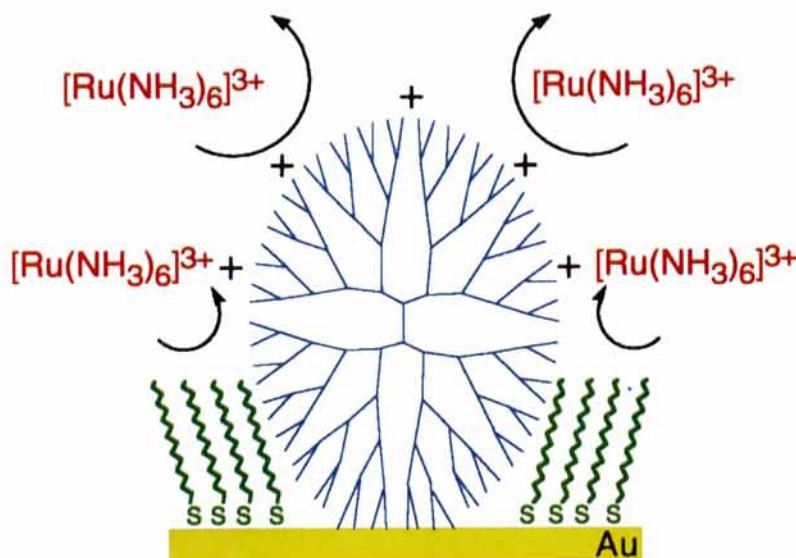


pH = 6.3



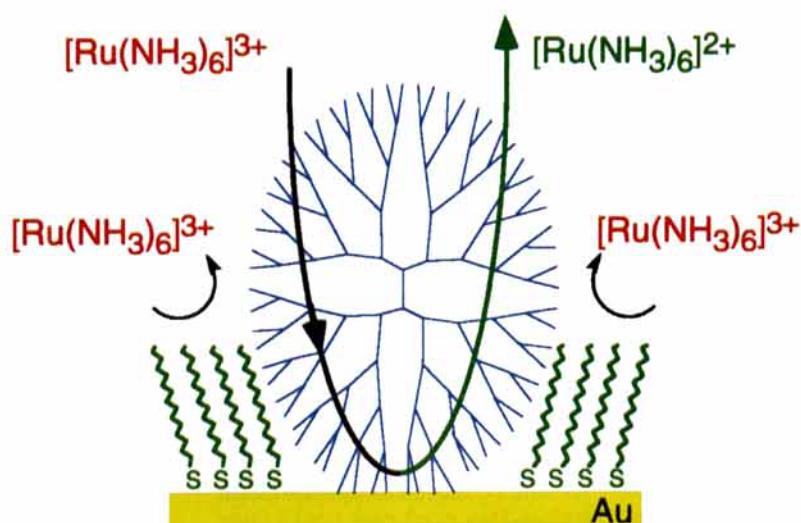
- Bei niedrigem pH-Wert sind die endständigen Aminogruppen des Dendrimers protoniert; das redoxaktive Substrat kann nicht in das Dendrimerinnere eindringen.

Eine Elektrode mit auf molekularer Ebene regulierbarem Zugang

(siehe folgende Seiten)

pH = 11.0

- Bei hohen pH-Werten dagegen sind die endständigen Aminogruppen deprotoniert. Nun kann das Substrat leicht in das Dendrimerinnere eindringen und an der Elektrode reduziert werden.



An Oberflächen haftende Dendrimere als Schleusen mit molekularer Abmessung**

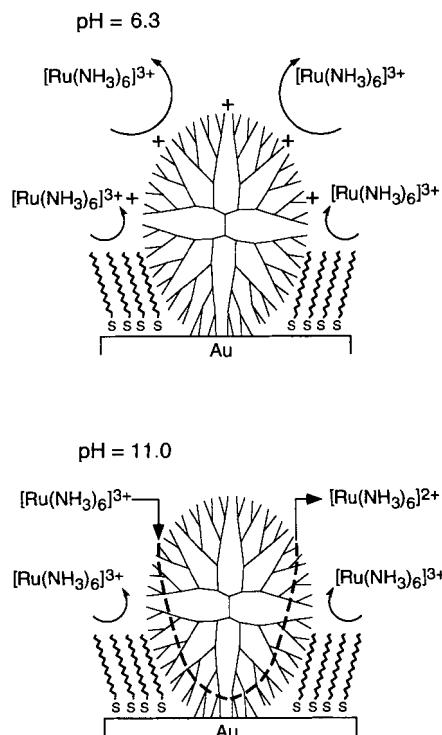
Mingqi Zhao, Hideo Tokuhisa und Richard M. Crooks*

Wir zeigen hier, daß an Oberflächen haftende Dendrimeren^[1-5] die in selbstorganisierte Monoschichten (SAMs, self-assembled monolayers) aus Alkylthiolen eingebettet sind,^[6] auf molekularer Ebene als Ionenschleusen dienen können.^[7,8] Diese organischen, dünnen Kompositfilme sind den in der Natur gefundenen Membran/Protein-Kompositen strukturell und chemisch sehr ähnlich^[9] und damit für Anwendungen in der Elektrokatalyse, als chemische Sensoren und für Trennungen von Bedeutung.

Wir haben bereits früher beschrieben, daß Poly(amidoamin)(PAMAM)-Dendrimere mit endständigen Aminogruppen der Generationen 0–8 (G0–G8)^[10] durch kovalente Bindungen zwischen den Aminogruppen und den sauren Endgruppen einer Sulfanylundecansäure-SAM auf Oberflächen immobilisiert werden können.^[1,11] Nun zeigen wir, daß PAMAM-Dendrimere auf Goldoberflächen auch ohne eine solche SAM-Adhäsionsschicht sehr dichte Monoschichten bilden, was hauptsächlich eine Folge vielfältiger Amin/Au-Wechselwirkungen ist. Dies ist eine große Vereinfachung gegenüber früher beschriebenen Verknüpfungsweisen.

Außerdem ergaben unsere Untersuchungen, daß die Dendrimerkonformation in den Monoschichten stark von der üblichen sphärischen Gestalt von PAMAM-Materialien der vierten und höherer Generationen^[12] abweicht. Des weiteren zeigte sich, daß durch Hexadecylthiol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ (C16SH) die Dendrimermonoschicht verdichtet wird, wobei die Moleküle zu ovalen Sphäroiden verformt werden (siehe Schema 1). Unser wichtigstes Ergebnis ist jedoch, daß von den redoxaktiven Ionen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ bei pH = 6.3 nur das negativ geladene $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ die Kompositmonoschicht aus G4-PAMAM-Dendrimer und C16SH durchdringen und Elektronen mit der darunter liegenden Goldelektrode austauschen kann, während bei pH = 11 auch das redoxaktive Kation am Elektronentransfer teilnehmen kann (Schema 1). Dieser Effekt erwies sich als vollständig reversibel, wenn der pH-Wert zwischen 6.3 und 11 hin- und hergeschaltet wurde. Wir beweisen hier also zum ersten Mal eindeutig, daß redoxaktive Moleküle durch das Innere eines Dendrimers gehen.^[13-15]

In Abbildung 1 a ist das Reflexionsspektrum (FTIR-external reflection (ER)) einer G4-PAMAM-Monoschicht gezeigt, die durch 20 h Eintauchen eines Au/Ti/Si(100)-Substrats in eine 0.1 mm Lösung des Dendrimers in Ethanol, sorgfältiges Spülen und Trocknen im N_2 -Strom hergestellt wurde. Das Anhaften des Dendrimers an der Substratoberfläche belegen folgende vom Dendrimergerüst stammende Banden: Die Amid-I- und -II-Banden bei 1661 bzw. 1552 cm^{-1} sowie die Banden der beiden Arten von Methylengruppen im



Schema 1. Anordnung von PAMAM-Dendrimeren auf einer Goldoberfläche in Gegenwart eines langketigten Thiols und mögliche Erklärung für die pH-Abhängigkeit des Zugangs von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zu dieser bedeckten Oberfläche.

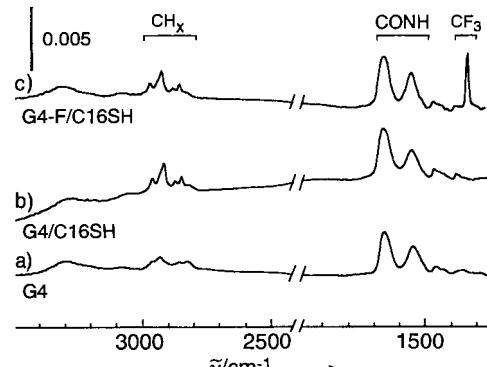


Abb. 1. FTIR-ER-Spektren von Au-Substraten, die mit G4-PAMAM-Dendrimeren modifiziert wurden. a) Nur das Dendrimer, b) nach dem Eintauchen in eine Lösung von C16SH in Ethanol, c) nach dem Umfunktionalisieren der primären Aminogruppen auf der Oberfläche zu 4-(Trifluormethyl)benzamidogruppen und dem Eintauchen in eine Lösung von C16SH in Ethanol.

PAMAM-Dendrimer bei 2926, 2852 und 2818 cm^{-1} ^[16] und die Amid- und Amin-NH-Streckschwingungen um 3300 cm^{-1} . Auf akustischen Oberflächenwellen (surface acoustic wave, SAW) beruhende Massentitrationen^[17] weisen darauf hin, daß nach diesem Präparationsschritt etwa (88 \pm 2)% der Goldoberfläche vom Dendrimer bedeckt sind. Aus Abbildung 1 b sind die Veränderungen nach 20 h Eintauchen der Dendrimer-modifizierten Elektrode in eine 1 mm Lösung von C16SH in Ethanol zu entnehmen: Die Intensität der Banden im Kohlenwasserstoffbereich steigt drastisch an, was die Adsorption von C16SH auf der Goldoberfläche bestätigt, und die der Amidbanden nimmt leicht zu. Letzteres ist wahrscheinlich die Folge einer durch die C16SH-SAM induzierten Änderung in der Dendrimerstruktur (siehe Schema 1). Eine wichtige

[*] Prof. R. M. Crooks, M. Zhao, Dr. H. Tokuhisa
Department of Chemistry, Texas A&M University
College Station, TX 77843-3255 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-1399
E-mail: crooks@chemvtx.tamu.edu

[**] Interactions between Organized, Surface-Confining Monolayers and Liquid-Phase Probe Molecules, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom US Office of Naval Research und der Robert A. Welch Foundation gefördert. Wir danken Dr. Antonio J. Ricco und Dr. Thomas M. Mayer (Sandia National Laboratories) für wertvolle Kommentare und Anregungen sowie Dendritech, Michigan, für die hier verwendeten Starburst-PAMAM-Dendrimer. – 4. Mitteilung: O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir* **1995**, *11*, 1329.

Beobachtung ist, daß die Zahlendichte der Dendrimermoleküle nicht signifikant kleiner wurde, vielmehr induziert die C16SH-SAM eine Scherkraft, die zu einer lateralen Kompression der Dendrimere führt. Aus Massentitrationen, FTIR-ER-Spektren und Ellipsometriemessungen^[18] ermittelten wir, daß beim Kontakt mit C16SH die für das Thiol zugängliche Oberfläche von 12 auf > 50% wächst.

Abbildung 2 zeigt Cyclovoltammogramme der G4/C16SH-Monoschicht, deren IR-Spektrum in Abbildung 1b wiedergegeben ist. Bei niedrigen pH-Werten sind die endständigen

im FTIR-ER-Spektrum bei 1329 cm⁻¹ und eine leichte Zunahme der Amidbandenintensität bestätigen (Abb. 1c); letzteres ist eine Folge der Kupplung der 4-(Trifluormethyl)-benzoylgruppen an die endständigen Aminogruppen der Dendrimere. In Abbildung 3 sind die Cyclovoltammogramme von [Fe(CN)₆]³⁻ an der G4- und der G4-F-modifizierten Elektrode verglichen: [Fe(CN)₆]³⁻ kann die protonierten Aminogruppen passieren, nicht dagegen die voluminösen, hydrophoben 4-(Trifluormethyl)benzamidogruppen. Bei einer primär an Defekten der G4/C16SH-Grenzfläche stattfindenden Penetration würden wir ähnliche Antwortsignale von fluorierter und nichtfluorierter Dendrimer erwarten.

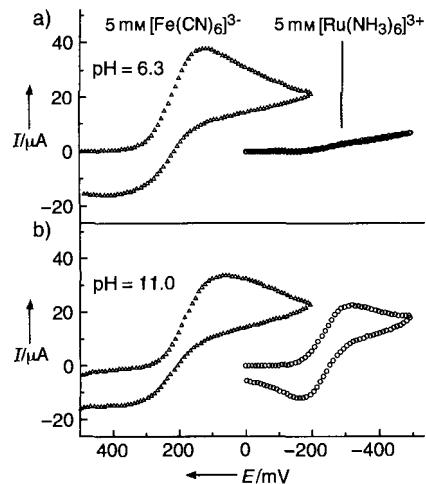


Abb. 2. Cyclovoltammogramme (E gegen Ag/AgCl , 3M NaCl) von 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 0.5M wässrigen Na_2SO_4 -Elektrolytlösungen mit G4/C16SH-modifizierten Au-Elektroden: a) pH = 6.3 (0.025 M Na_2HPO_4 + 0.025 M NaH_2PO_4), b) pH = 11 (0.036 M NH_4Cl + 2.0 M „ NH_4OH “, hergestellt aus einer 28proz. NH_3 -Lösung). Elektrodoberfläche 0.086 cm², Scangeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹.

Aminogruppen der Dendrimere protoniert ($pK_a \approx 9.5$)^[12] und verhindern das Durchdringen und somit die elektrochemische Reduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Abb. 2 a). Dagegen wird die Reduktion der negativ geladenen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen nur geringfügig gegenüber der an einer nackten Au-Elektrode gehemmt. Ganz anders ist das Ergebnis bei hohen pH-Werten (Abb. 2 b), bei denen die Aminogruppen in neutraler Form vorliegen. In diesem Fall durchdringen sowohl $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ als auch $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ den Dendrimer Teil der gemischten SAM. Dies allein beweist natürlich nicht eindeutig den Transfer der redoxaktiven Moleküle durch das Dendrimerinnere, sondern könnte auch mit einem Durchdringen an der Dendrimer/C16SH-Grenzfläche erklärt werden. Dies sehen wir jedoch wegen der starken Scherkräfte, die von C16SH ausgeübt werden, als unwahrscheinlich an. Wir haben aber auch noch zwei weitere Versuche durchgeführt, um endgültig zu beweisen, daß die Dendrimere selbst und nicht durch sie induzierte Defekte in den Monoschichten als Molekülschleusen wirken.

Im ersten Experiment wurde eine G4-PAMAM-Monoschicht wie zuvor beschrieben hergestellt, die endständigen Aminogruppen in 4-(Trifluormethyl)benzamidogruppen umfunktionalisiert (G4-F), anschließend die Dendrimer-modifizierte Elektrode in eine C16SH-Lösung eingetaucht und die elektrochemische Antwort in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ bei pH = 6.3 untersucht. Die Umfunktionalisierung in das fluorierte Derivat findet ohne Abspaltung des Dendrimers von der Oberfläche statt, wie das Auftreten einer CF_3 -Bande

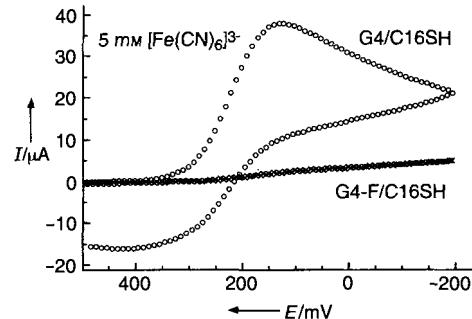


Abb. 3. Cyclovoltammogramme (E gegen Ag/AgCl , 3M NaCl) von 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ mit einer G4/C16SH-modifizierten Au-Elektrode und mit einer G4-F/C16SH-modifizierten Au-Elektrode (pH = 6.3). Siehe auch Legende zu Abb. 2.

Ein zweites Experiment lieferte zusätzliche Beweise für den Ionentransfer durch das Dendrimerinnere: Abbildung 4 zeigt die Cyclovoltammogramme für positiv und für negativ geladene redoxaktive Ionen bei pH = 6.3 an Elektroden, die mit gemischten Monoschichten aus G0-, G4- oder G8-Dendrimeren und C16SH beschichtet sind. Für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ergab sich eine Abnahme des Faradayschen Stromes mit wachsender Dendrimergeneration (Abb. 4 a). Dies liegt an der zunehmenden sterischen Hinderung im äußeren Bereich der Dendrimere und der damit verbundenen Abnahme der

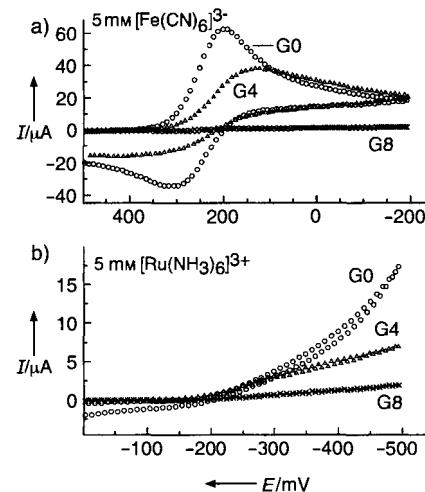


Abb. 4. Cyclovoltammogramme (E gegen Ag/AgCl , 3M NaCl) von 5 mM Lösungen von a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit G0/C16SH-, G4/C16SH- und G8/C16SH-modifizierten Au-Elektroden (pH = 6.3). Siehe auch Legende zu Abb. 2.

Durchlässigkeit. Eine ähnliche Tendenz tritt bei $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ auf (Abb. 4b), allerdings sind die Ströme hier für alle drei Dendrimergenerationen viel niedriger als bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, da das Kation von der positiv geladenen Dendrimeroberfläche elektrostatisch abgestoßen wird.

Wir haben hier vier Ergebnisse vorgestellt: 1) PAMAM-Dendrimere adsorbieren in hohen Oberflächenkonzentrationen irreversibel auf Gold. 2) Die Konformation von an Oberflächen haftenden Dendrimeren wird bei Kontakt mit C16SH durch Scherkräfte stark verändert. 3) Dendrimere wirken als Molekülschleusen, die maßgeschneidert werden können und somit einen selektiven Molekültransfer durch das Dendrimerinnere ermöglichen; dies ist das wichtigste Ergebnis. 4) Die primären Aminogruppen der oberflächengebundenen Dendrimere können leicht umfunktionalisiert werden, ohne daß ein signifikanter Dendrimerverlust zu verzeichnen ist.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z 10459]

Stichwörter: Dendrimere · Dünne Filme · Elektrochemie · Molekulare Erkennung · Supramolekulare Chemie

- [1] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988.
- [2] B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1440.
- [3] P. M. Saville, P. A. Reynolds, J. W. White, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, J. Penfold, J. R. P. Webster, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8283.
- [4] S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855.
- [5] V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171.
- [6] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437, zit. Lit.
- [7] O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir* **1995**, *11*, 1329.
- [8] R. Bilewicz, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5464.
- [9] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113.
- [10] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138, zit. Lit.
- [11] L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1993**, *9*, 1775.
- [12] Die technischen Daten stammen von Dendritech.
- [13] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [14] J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417.
- [15] M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 661.
- [16] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, Kap. 2.
- [17] D. L. Dermody, R. M. Crooks, T. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11912.
- [18] Nach den Ellipsometriemessungen nimmt die Dicke einer G4-PAMAM-modifizierten Oberfläche durch den Kontakt mit einer Lösung von C16SH in Ethanol von (1.9 ± 0.2) auf (3.7 ± 0.1) nm zu. Aus einer Modellierung der Ergebnisse mit der Näherung eines effektiven Mediums nach Bruggemann (H. Tompkins, *A Users Guide to Ellipsometry*, Academic Press, New York, **1993**, Appendix B) folgt ein Anwachsen der Höhe eines einzelnen Dendrimers von 2.8 auf 5.5 nm. Frühere theoretische Berechnungen (siehe Lit. [10]) sind mit diesem Ergebnis in Einklang.

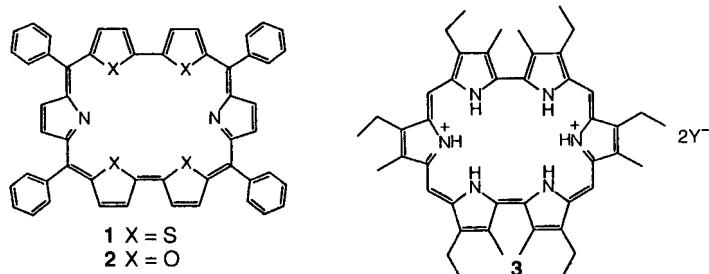
Tetrathia- und Tetraoxarubyrine: aromatische, Gerüst-modifizierte expandierte Porphyrine**

Alagar Srinivasan, VenkatRam M. Reddy, Jayaprakash S. Narayanan, Bashyam Sridevi, Simi K. Pushpan, Murugaeson Ravikumar und Tavarekere K. Chandrashekark*

Professor Varadachari Krishnan zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bemühungen, die Porphyrinchemie durch die Entwicklung neuer Polypyrrolsysteme zu erweitern, haben zu beträchtlichen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der expandierten Porphyrine geführt.^[1] Dabei wurden mehrere Klassen von expandierten Porphyrinen, wie Sapphyrine,^[2] Pentaphyrine,^[3] Hexaphyrine,^[4] Rosarine,^[5] Rubyryne^[6] und Octaphyrine,^[7] hergestellt. Sie enthalten mehr als vier Pyrroleinheiten, die durch drei oder vier *meso*-Kohlenstoffbrücken verbunden sind. Viele Untersuchungen haben wertvolle Informationen über Aromatizität und Stabilität der Makrocyclen sowie über ihre Fähigkeit, als Chelatliganden Anionen, Kationen und neutralen Substrate zu komplexieren, geliefert.^[8]

Der Ersatz von einem oder mehreren Pyrrolringen durch andere Heterocyclen, wie Thiophen oder Furan, führt zu Gerüst-modifizierten expandierten Porphyrinen. Deren Eigenschaften können wegen der gegenüber den gut untersuchten Stickstoffanaloga^[9] veränderten Elektronenstruktur deutlich verschieden sein. Wir interessieren uns für solche Gerüst-modifizierten Porphyrinsysteme und haben bei unseren Untersuchungen bereits viele Ähnlichkeiten mit und Unterschiede zu den Stickstoffanaloga in elektrochemischen, photochemischen und optischen Eigenschaften entdeckt.^[10] Hier berichten wir über die ersten expandierten Porphyrine mit zwei Bithiophen- oder zwei Bifuraneinheiten, die durch vier Methinbrücken kovalent an zwei Pyrrolringe gebunden sind.^[11] Wir haben sie in Analogie zu ihrem Hexapyrrolhomologen Rubyryin **3**, das von Sessler et al.^[6] beschrieben wurde, als Tetrathia- **1** bzw. Tetraoxarubyrin **2** bezeichnet.



Zur Herstellung von expandierten Porphyrinen mit fünf oder sechs Ringen wird die säurekatalysierte [3+2]- oder [4+2]-MacDonald-Kondensation zwischen einem Dicarboxy-substituierten Tripyromethan oder einer Tetrapyrroleinheit und Diformylbipyrrolen genutzt.^[2b,c,6] Wir wählten einen

[*] Prof. Dr. T. K. Chandrashekark, A. Srinivasan, Dr. V. M. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Kanpur 208016 (Indien)
Telefax: Int. + 512/590007 oder 512/597436
E-mail: tkc@iitk.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde durch das Department of Science and Technology der indischen Regierung unterstützt.