

durch Ionenaustausch und Affinitätschromatographie gereinigt. Das Assay-System zur Beurteilung der Hemmeigenschaften der Verbindungen basierte auf der Übertragung von radioaktiv markierter [^3H]Galactose vom Donor UDP-Galactose (50 μM) auf das Acceptor-Molekül LacNAc(CH $_2$) $_8$ -CO $_2$ CH $_3$ (0.36 mM) durch α (1-3)GalT (10 μM) im Puffersystem aus 100 mM Natriumcacodylat (pH 6.5), 15 mM MnCl $_2$ und 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ BSA (Rinderserumalbumin) bei 37 °C während 30 min. Das radioaktiv markierte Produkt [^3H]Gala(1-3)LacNAc(CH $_2$) $_8$ COOCH $_3$ wurde vom nichtradioaktiven Material durch Adsorption an eine SepPac-C $_{18}$ -Säule getrennt, wie in Lit. [20] beschrieben ist. Das Verhältnis von inkorporierter zu totaler Radioaktivität ist proportional zur Aktivität von α (1-3)GalT. Es wurden Vorsichtsmaßnahmen ergriffen, um sicherzustellen, dass das Enzym limitierend ist und die Konzentrationen aller anderen Cofaktoren nahe am Sättigungswert sind. Genau genommen ist die berichtete Hemmung ein IC $_{50}$ -Wert, weil nicht mit unterschiedlichen Cofaktor-Konzentrationen geprüft wurde.

Eingegangen am 9. April 2001 [Z16925]

- [1] a) N. Kojima, S. Hakomori, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 20159–20162; b) S. Hakomori, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 18713–18716; c) T. A. Springer, *Nature* **1990**, *346*, 425–434; d) T. A. Springer, L. A. Lasky, *Nature* **1991**, *349*, 196–197; e) T. Feizi, *Trends Biochem. Sci.* **1991**, *16*, 84–86; f) K. A. Karlsson, *Trends Pharm. Sci.* **1991**, *12*, 265–272, zit. Lit.
- [2] Y. T. Pan, A. D. Elbein in *Glycoproteins* (Hrsg.: J. Montreuil, J. F. G. Vliegthart, H. Schachter), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 415–454.
- [3] a) M. N. Vaghefi, R. J. Bernacki, W. J. Hennen, R. K. Robins, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1391–1399; b) M. M. Vaghefi, R. J. Bernacki, N. K. Dalley, B. E. Wilson, R. K. Robins, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1383–1391; c) C.-H. Wong, D. P. Dumas, Y. Ichikawa, K. Koseki, S. J. Danishefsky, B. W. Weston, J. B. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7321–7373; d) Y.-F. Wang, D. P. Dumas, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 403–406; e) J. I. Luengo, J. G. Gleason, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6911–6914; f) S. Cai, M. Strond, S. Hakomori, T. Tokoyuni, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6693–6666; g) Y. Kajihara, H. Hashimoto, H. Kodama, *Carbohydr. Res.* **1992**, *229*, C5–C9; h) R. A. Field, D. C. A. Neville, R. W. Smith, M. A. J. Ferguson, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 391–394; i) S. H. Khan, O. Hindsgaul, *Molecular Glycobiology*, Oxford University Press, Oxford, **1994**, 206–229; j) Y. Jip, M. Ichikawa, Y. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5829–5830; k) G. Dufner, R. Schwörer, B. Müller, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1467–1482; l) S. Laferte, N. W. C. Chan, K. Sujino, T. L. Lowary, M. M. Palcic, *Eur. J. Biochem.* **2000**, 4840–4849.
- [4] a) R. R. Schmidt, K. Frische, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 1747–1750; b) K. Frische, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 297–303; c) C. Schaub, B. Müller, R. R. Schmidt, *Glycoconjugate J.* **1998**, *15*, 345–354; d) B. Müller, T. J. Martin, C. Schaub, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 509–512; e) F. Amann, C. Schaub, B. Müller, R. R. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1106–1115; f) B. Müller, C. Schaub, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3021–3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2893–2897; g) C. Schaub, B. Müller, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1745–1758.
- [5] a) L. M. Sinnott in *Enzyme Mechanisms* (Hrsg.: M. I. Page, A. Williams), The Royal Society of Chemistry, London, **1987**, S. 259–297; b) L. M. Sinnott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1171–1202, zit. Lit.
- [6] a) M. M. Palcic, L. D. Heerze, O. P. Srivastava, O. Hindsgaul, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 17174–17181; b) O. Hindsgaul, K. J. Kaur, G. Srivastava, M. Blaszczyk-Thurin, S. C. Crawley, L. D. Heerze, M. M. Palcic, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 17858–17862.
- [7] Ein „Bisubstratanalogon“ von α (1-2)-Fucosyltransferase, das keinen Fucosest enthält, wurde synthetisiert (Lit. [6]); es zeigte geringe Hemmung.
- [8] Am engsten verwandt mit dem Disubstratanalogon **1b** zur Glycosyltransferase-Hemmung sind kürzlich vorgestellte, auf Ketosid basierende α (1-3)-Fucosyltransferase-Inhibitoren, die als *Trisubstratanaloga* bezeichnet wurden, obwohl Glycosyltransferasen nur zwei Substrate verwenden und irreversible Reaktionen katalysieren: B. M. Heskamp, G. H. Veeneman, G. A. van der Marel, C. A. A. van Boeckel, J. H. van Boom, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8397–8406; B. M. Heskamp, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *14*, 1265–1277; auch über einen β (1-4)-Galactosyltransferase-Inhibitor wurde berichtet, der jedoch einem völlig anderen Konzept folgt: H. Hashimoto, T. Endo, Y. Kajihara, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1914–1922.
- [9] Über die erste kristallographische Bestimmung der Struktur einer retentiven Galactosyltransferase wurde kürzlich berichtet: K. Persson, H. D. Ly, M. Dieckmann, W. W. Wakaruchuk, S. G. Withers, N. C. J. Strynadka, *Nat. Struct. Biol.* **2001**, *8*, 166–175. Das wichtigste Merkmal des Katalysemechanismus, das Vorliegen eines katalytisch wirkenden Nucleophils, konnte nicht geklärt werden.
- [10] H. Streicher, A. Geyer, R. R. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 502–510.
- [11] M. S. Sandrin, W. L. Fodor, E. Mouhtouris, N. Osman, S. Cohny, S. A. Rollins, E. R. Guilmette, E. Setter, S. P. Squito, I. F. C. McKenzie, *Nat. Med.* **1995**, *1*, 1261–1267.
- [12] M. A. J. Ferguson, S. W. Homans, R. A. Dwek, T. W. Rademacher, *Science* **1988**, *239*, 753–759.
- [13] M. J. Mc Conville, M. A. J. Ferguson, *Biochem. J.* **1993**, *294*, 305–324.
- [14] S. E. Zamze, D. A. Ashford, E. W. Wooten, T. W. Rademacher, R. A. Dwek, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 20244–20261.
- [15] S. Abele, Diplomarbeit, Universität Konstanz, **1996**.
- [16] B. Waldscheck, Dissertation, Universität Konstanz, **2000**.
- [17] H. Kuzuhara, J. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2531–2534.
- [18] Die Verbindungen **8a** und **8b** wurden kürzlich nach einer verwandten Strategie synthetisiert: A. Schäfer, J. Thiem, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 24–29.
- [19] a) Zur Synthese dieser Verbindung siehe: F. Kong, D. Lu, S. Zhou, *Carbohydr. Res.* **1990**, *198*, 141–148; b) M. Houda, H. Marita, I. Nagakura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8932–8936.
- [20] M. M. Palcic, L. D. Heerze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, *5*, 49–63.

Polyphenylen-Dendrimere als empfindliche und selektive Sensorschichten**

Martin Schlupp,* Tanja Weil, Alexander J. Berresheim, Uwe M. Wiesler, Joachim Bargon* und Klaus Müllen*

Polyphenylen-Dendrimere sind monodisperse Makromoleküle, die auf Grund ihres starren Grundgerüsts stabile Hohlräume im Inneren bilden. Diese Eigenschaft unterscheidet sie von Dendrimern, die aus flexiblen, aliphatischen Gruppen bestehen, und empfiehlt sie als attraktive Werkstoffe für die sensorische Überwachung flüchtiger Verbindungen mit Hilfe von massenempfindlichen Resonatoren, z. B. auf Basis von Quarz-Mikrowaagen (quartz microbalance, QMB).^[1] Diese Form der Sensorik gewinnt in vielen Berei-

[*] Dr. M. Schlupp, Prof. Dr. J. Bargon
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Bonn
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-9424
E-mail: schlupp@thch.uni-bonn.de, bargon@uni-bonn.de
Prof. Dr. K. Müllen, T. Weil, Dr. A. J. Berresheim, Dr. U. M. Wiesler
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55129 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (TMR-Projekt „SISITOMAS“), von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium an U. M. W.) gefördert. Wir danken C. Beer und S. Spang für ihre wertvolle Hilfe bei der Synthese.

chen des täglichen Lebens zunehmend an Bedeutung, sei es für die Überwachung der Fertigung oder der Lagerung von Lebensmitteln,^[2] für die Arbeitsplatzüberwachung im Rahmen der Einhaltung von Grenzwerten für die Sicherheit am Arbeitsplatz^[3] oder in der chemischen Industrie zur Kontrolle und Überwachung chemischer Reaktionen wie beispielsweise Polymerisationen.^[4] Die QMB ist ein hochempfindliches, massensensitives Bauelement, das sich durch vergleichsweise geringe Materialkosten und einfache Bedienung sowie hohe Selektivität und eine ausgezeichnete Nachweisempfindlichkeit (5 ppm) auszeichnet.^[5] Die Selektivität und Empfindlichkeit hängen eng mit dem Material der verwendeten sensorisch aktiven Oberfläche auf der QMB zusammen. Bislang wurden sowohl Polymere,^[6] organische Verbindungen wie Lactam-Makrocyclen und Rotaxane^[7] als auch Biomaterialien^[8] auf ihre Eignung als sensorisch aktive Oberflächen untersucht. Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC) sind als unselektive Materialien bekannt. Die Messergebnisse, die auf Basis von organischen Wirtsschichten erhalten werden, sind auf Grund von Umlagerungs- und Alterungsreaktionen oft nur mäßig reproduzierbar. Sensoroberflächen aus biologischen Materialien sind häufig chemisch und thermisch zu instabil. Für viele Analyte und Anwendungen müssen spezifische Wirtsubstanzen hergestellt werden. Wegen der vielfältigen Anforderungen an das Material und an die Qualität der Sensorschichten besteht somit noch ein großer Bedarf an geeigneten sensitiven Materialien.

Im Folgenden soll die Eignung von Polyphenylen-Dendrimern als Wirtsmoleküle zum Nachweis von flüchtigen organischen Substanzen in der Gasphase aufgezeigt werden. Polyphenylen-Dendrimere eignen sich für derartige Untersuchungen besonders, da Positronen-Emissions-Tomographie (PET)-Messungen belegen, dass sie in ihrem Inneren stabile Hohlräume bilden.^[9] Kristallstrukturanalysen verschiedener Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation

(G1) weisen weiter darauf hin, dass sich Lösungsmittelmoleküle in diese Hohlräume einlagern.^[10] Somit sind die wesentlichen Grundvoraussetzungen für die Verwendung von Polyphenylen-Dendrimern als Wirt – ausreichend freier Raum und die Tendenz, diesen mit Gastmolekülen zu füllen – gegeben.

Polyphenylen-Dendrimere werden über eine Kaskade von Diels-Alder-Cycloadditionen synthetisiert,^[11] die ausgehend von substituierten Kernbausteinen verschiedener Strukturmodule zu strukturell sehr unterschiedlichen dreidimensionalen Dendrimeraarchitekturen führt (Abbildung 1).^[12]

Um auch den Einfluss von peripheren funktionellen Gruppen auf die sensorische Aktivität von Polyphenylen-Dendrimern untersuchen zu können, werden Dendrimere der zweiten Generation (G2) mit elektronenziehenden (CN und COOH) und elektronenschiebenden ($N=CPh_2$) Substituenten mit Hilfe der entsprechend funktionalisierten Cyclopentadienon-Bausteine **7–9** synthetisiert (Abbildung 2). Die funktionalisierten, monodispersen Dendrimere werden in exzellenten Ausbeuten erhalten.^[13]

Die Beschichtung der QMBs mit den Polyphenylen-Dendrimern erfolgt durch das aus der Massenspektrometrie bekannte Elektrospray-Verfahren.^[7, 14] Hierbei werden die in THF gelösten Polyphenylen-Dendrimere durch ein Hochspannungsfeld aus einer Kanüle zerstäubt und auf die Quarze beschleunigt. Es entsteht eine homogene, starre Schicht, deren Dicke durch eine In-situ-Frequenzmessung entsprechend einer Frequenzerniedrigung von 10 kHz standardisiert wird. Nach Sauerbrey entspricht dies einer Masse von $44 \mu\text{g cm}^{-2}$ Substanz auf jedem 10-MHz-Schwingquarz.^[15] Eine für alle Wirtsubstanzen genormte Schichtdicke ist Voraussetzung sowohl für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse als auch für den Vergleich verschiedener Sensormaterialien untereinander. Die so vorbereiteten QMBs werden in der Gasmischanlage bei konstanter Tem-

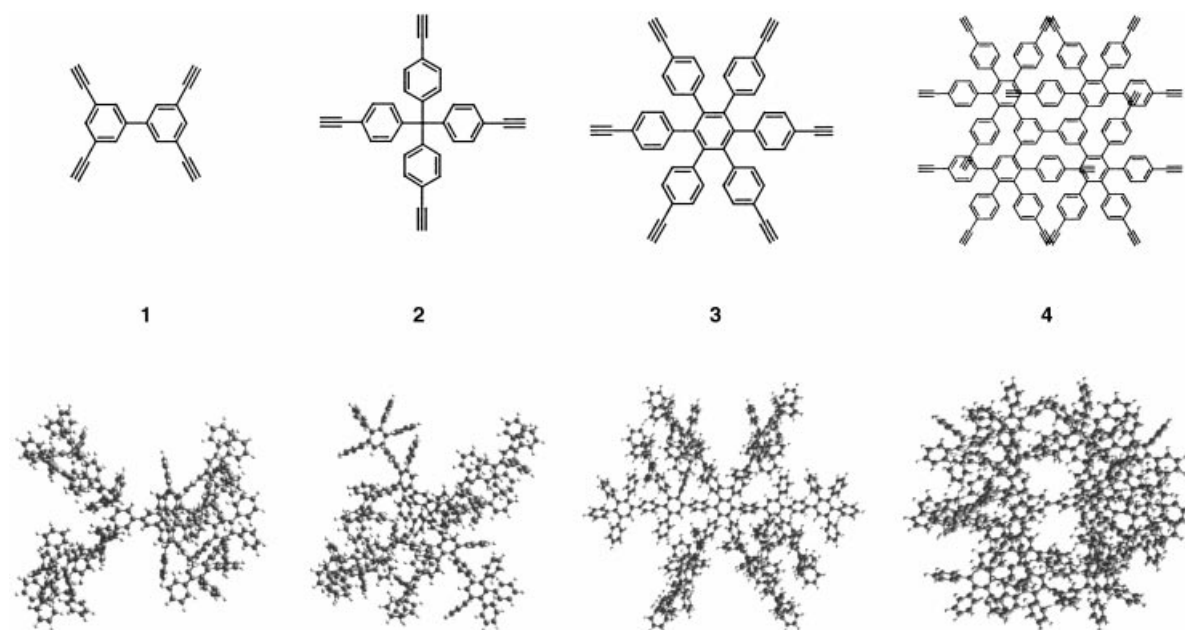


Abbildung 1. Verschiedene Kernbausteine und daraus resultierende Dendrimere: Tetraethinylbiphenyl (Biph) **1**, Tetraethinyltetraphenylmethan (Td) **2**, Hexaethinylhexaphenylbenzol (HPB) **3** sowie das Dendrimere **4** der ersten Generation, das auf dem Biphenylkern **1** basiert und 16 Ethinylfunktionen aufweist.

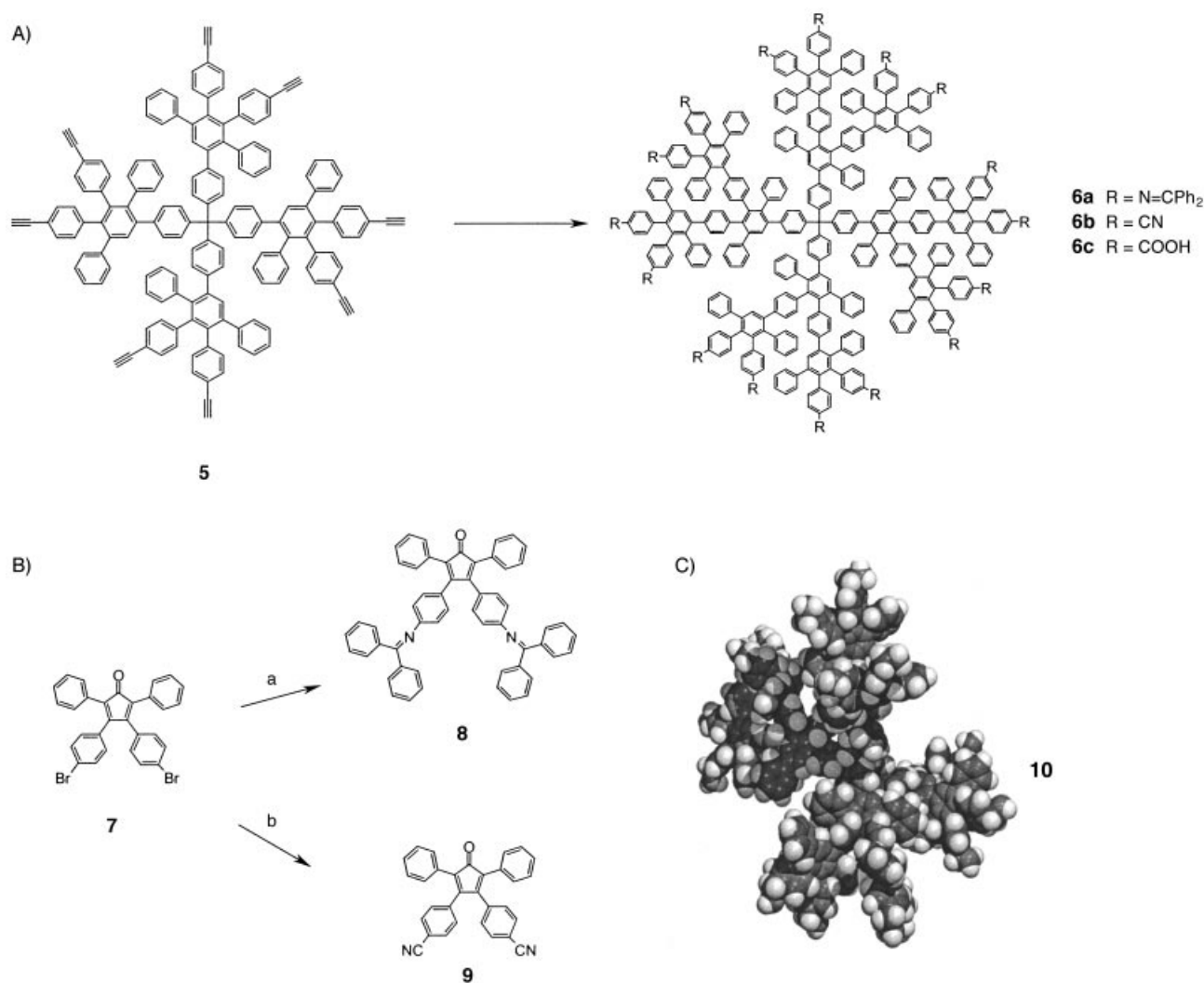


Abbildung 2. A) Aufbau der funktionalisierten G2-Polyphenylen-Dendrimere **6a–c** (Td-G2-(imin)₁₆, Td-G2-(CN)₁₆ bzw. Td-G2-(COOH)₁₆) durch Diels-Alder-Reaktion des G1-Dendrimers **5**, das acht freie Ethinylsubstituenten trägt, mit funktionalisierten Cyclopentadienonen. B) Synthese der funktionalisierten Cyclopentadienone **8** und **9**: a) HN=CPh₂ (10 Äquiv.), BINAP (12 Mol-%), CsCO₃ (15 Äquiv.), Toluol, 3 d, 80 °C, 86 %; b) CuCN (2.5 Äquiv.), DMF, 90 %; BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; dba = Dibenzylidenacetone. C) Dreidimensionale Struktur eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation, Td-G2-(NH₂)₁₆ **10**, das auf dem Tetraederkern **2** basiert und Aminfunktionen auf der Oberfläche aufweist.

peratur (50 °C) verschiedenen flüchtigen organischen Substanzen ausgesetzt. Deren Konzentration wird auf jeweils 1000 ppm eingestellt. Die Masse der sich reversibel einlagernden Analyte bewirkt eine Frequenzerniedrigung, die eine Sensorantwort als sog. Frequenzhub $\Delta\nu$ verursacht. Dass es sich bei diesen Sensorantworten um Volumeneffekte und nicht etwa um Oberflächenadsorptionen handelt, wird daran deutlich, dass die doppelte Menge an Sensorschicht auf der QMB auch eine Verdopplung der Sensorantwort verursacht.

Die erste Messreihe wird an unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern der zweiten Generation basierend auf den in Abbildung 1 dargestellten vier unterschiedlichen Kernbausteinen vorgenommen. Man beobachtet bei den untersuchten Dendrimern ein sehr ähnliches Sensorverhalten: Alle Verbindungen reagieren sehr selektiv auf polare aromatische Analyte, z. B. Acetophenon, Anilin, Benzaldehyd, Benzonitril, Fluorbenzol, Nitrobenzol und *o*-Tolunitril. Bemerkenswert ist auch, dass chlorierte und unsubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Aldehyde sowie Car-

bonylverbindungen offenbar nicht eingeschlossen werden und sich somit nicht nachweisen lassen. Dies zeigt, dass Polyphenylen-Dendrimere sehr selektive Wirtmoleküle sind (Abbildung 3). Die Antwortzeiten sind sehr kurz; es werden t_{90} -Zeiten (= die Zeit, bis 90 % des Frequenzhubes erreicht sind) von unter 2 Minuten gemessen. Nach 4 Minuten (Adsorptions- plus Desorptionszeit) ist solch ein Sensor bereit zur nächsten Messung. Weiterhin lassen sich die vollständig reversiblen Messergebnisse hervorragend reproduzieren: Vergleichsmessungen an drei mit demselben Dendrimer beschichteten QMBs liefern nahezu identische Zahlenwerte (Abweichungen von unter 5 %).

Die Selektivität von Polyphenylen-Dendrimern wird ihrem ausschließlich aromatischen Gerüst zugeschrieben, welches $\pi\pi$ -Elektronen-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen eingehen kann.^[16] Deshalb zeigt dieser Dendrimer eine vergleichsweise geringe Affinität für Benzol und Toluol (siehe Abbildung 3), da diese Analyte eine dem Wirtmolekül nahezu entsprechende Elektronendichte des π -Systems auf-

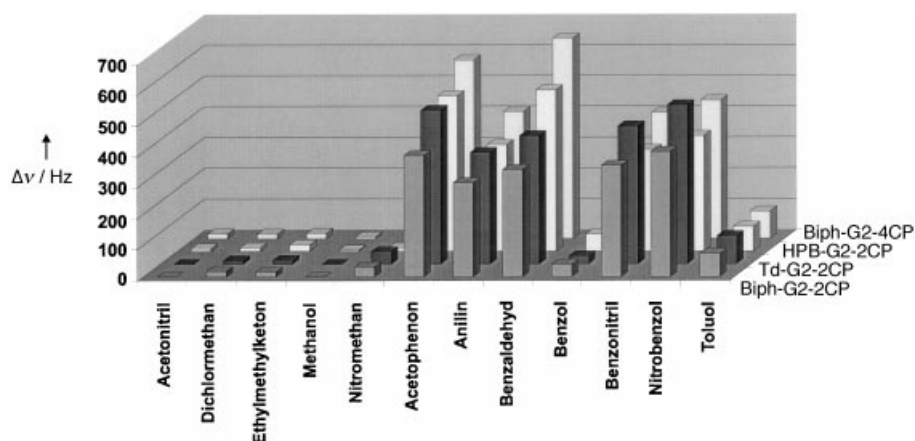


Abbildung 3. Eine Auswahl der Sensorantworten der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation auf verschiedene gasförmige Analyte. Die Messtemperatur liegt bei 50 °C, die Konzentration beträgt 1000 ppm (0.1 %). Die Dendrimere wurden unter Angabe erstens des Kerns (Biph, Td oder HPB, siehe Abbildung 1), zweitens der Generation (Gn, n = Generationenzahl) und drittens der Endgruppe (2CP, 4CP) benannt. 2CP bezeichnet den Baustein 3,4-Bis[4-(triisopropylsilyl-ethinyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (AB₂-Baustein) und 4CP bezeichnet den Baustein 2,3,4,5-Tetrakis[4-(triisopropylsilyl-ethinyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (AB₄-Baustein), der zu einer höheren Dichte an Phenylringen führt. Beide Bausteine sind aus der Literatur bekannt.^[12]

weisen. In der nächsten Messreihe wird die Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie zwischen den vier Dendrimern 1–4 und dem Gastmolekül Acetophenon exemplarisch bestimmt. Hierfür wird bei jeweils fünf Temperaturen (50, 55, 60, 65, 70 °C) die Konzentration des Analytgas auf 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 und 400 ppm eingestellt. Die Auftragung der resultierenden Frequenzhübe der entsprechend beschichteten QMBs für jede gemessene Temperatur gegen die Konzentration des Prüfgases (hier Acetophenon) ergibt Isothermen (Abbildung 4), die sog. Sensorkennlinien.

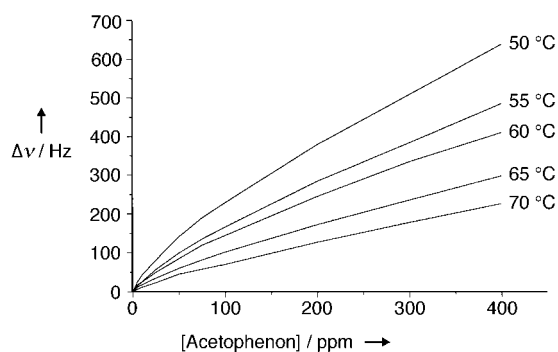


Abbildung 4. Auftragung der Frequenzhübe $\Delta\nu$ bei Verwendung von Td-G2-2CP gegen die Acetophenon-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen (Sensorkennlinien).

Bei kleinen Konzentrationen verlaufen die Sensorkennlinien analog den Langmuir-Isothermen, gehen aber bei höheren Konzentrationen in einen linearen Verlauf über. Aus dem Krümmungsparameter des Langmuir-Anteils ergibt sich nach Beziehung (1) die Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie, wobei

$$b(T) = \frac{k_A}{k_D} \propto e^{\frac{E_B}{RT}} \quad (1)$$

b der Krümmungsparameter der Langmuir-Isotherme, k_A und k_D die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption bzw. der

Desorption, E_B die Bindungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) und T die Temperatur ist.^[17]

Die Wechselwirkungsenergie liegt bei vier unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern der zweiten Generation mit 1–4 als Kernbausteinen (Abbildung 1) und Acetophenon als Analyt zwischen 13.4 und 21.3 kJ mol⁻¹. Aus Tabelle 1 lässt sich qualitativ entnehmen, dass die Art des verwendeten Dendrimers signifikant die Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie beeinflusst. Da der äußere Durchmesser der vier Dendrimere mit 4 nm fast gleich ist und die unterschiedliche Bindungsenergie nicht mit der Zahl der Benzolringe korreliert, spannen sie folglich im Inneren verschieden große Hohlräume auf, in denen die Gäste physisorbiert werden.

Tabelle 1. Wechselwirkungsenergien E der Polyphenylen-Dendrimere mit Acetophenon als Gast.

Wirt	E [kJ mol ⁻¹]	Zahl der Benzolringe
Biph-G2-2CP(unsbst.)	19.1	62
Biph-G2-4CP(unsbst.)	21.3	102
Td-G2-2CP(unsbst.)	13.4	64
HPB-G2-2CP(unsbst.)	14.4	97

Als Nächstes wird die Selektivität des Sensors in Abhängigkeit von der Beschichtung der Oberfläche mit Dendrimern der zweiten, dritten und vierten Generation untersucht. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die Zahl der Wirtmoleküle bei konstanter Schichtdicke wegen des sich mit zunehmender Größe der Dendrimere verdoppelnden Molekulargewichtes jeweils halbiert. Offenbar können aber bei Verdopplung der Dendrimergöße auch doppelt so viele Gäste eingelagert werden.^[18] Tabelle 2 veranschaulicht die erhaltenen Messergebnisse am Beispiel von Acetophenon als Gastmolekül (1000 ppm).

Polyphenylen-Dendrimere sind somit in der Lage, polare aromatische Gastmoleküle ausgesprochen selektiv einzulagern, wobei die Zahl der eingelagerten Gastmoleküle von deren Platzbedarf abhängt. Um die Sensorcharakteristik des Dendrimers jedoch gezielt beeinflussen und im Idealfall nach eigenem Belieben gestalten zu können, wird auch der Einfluss

Tabelle 2. Einfluss der Generationenzahl n (und damit der Größe (Durchmesser d)) der Polyphenylen-Dendrimere auf die Einlagerung von gasförmigem Acetophenon (1000 ppm) und somit auf den Frequenzhub $\Delta\nu$.

n	M [g mol ⁻¹]	d [nm]	$\Delta\nu$ [Hz]	Zahl der eingelagerten Gastmoleküle ^[18]
2	4868	3.8	498	1.31×10^{15}
3	9544	5.1	835	2.21×10^{15}
4	20072	6.4	2175	5.75×10^{15}

terminaler Substituenten auf das Einlagerungsverhalten untersucht. Hierbei ergeben die Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation **6a–c** (Abbildung 2), die auf dem Tetraederkern basieren und jeweils 16 Cyan-, Carboxyl- bzw. Iminsubstituenten aufweisen, die in Abbildung 5 angegebenen Frequenzhübe. Abhängig vom Substituenten ist eine

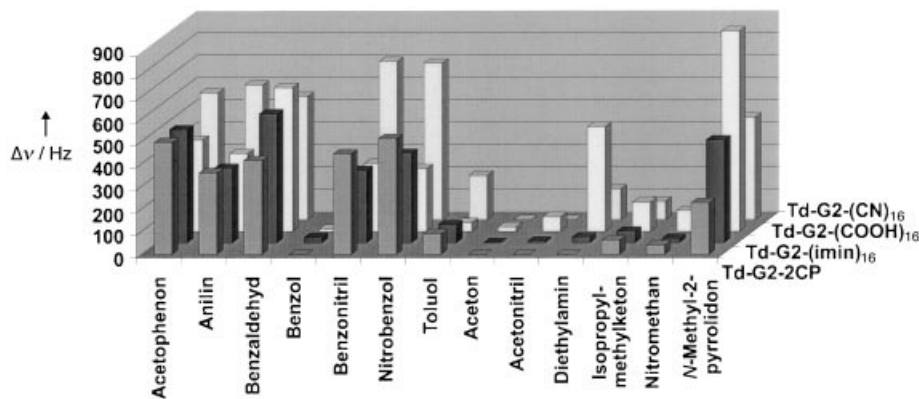


Abbildung 5. Änderung der Sensorcharakteristik durch terminale Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere. Die Gastkonzentrationen der gasförmigen Substanzen beträgt 1000 ppm, die Messtemperatur 50 °C.

Verstärkung oder Abschwächung der Bindungsaffinität zu beobachten (z.B. Acetophenon, Benzaldehyd, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)), da sich sowohl die Elektronendichte der Wirtmoleküle als auch die Möglichkeiten zur Adsorption ändern. Zudem lassen sich hiermit auch unpolare, aromatische Lösungsmittel wie Benzol und Toluol detektieren. Bemerkenswert ist das Einlagerungsverhalten des säureterminierten Dendrimers **6c**, das erstmals eine auffallende Affinität für Gastmoleküle mit Aminosubstituenten (NMP, Diethylamin) aufweist. Somit lassen sich mit **6c** auch nichtaromatische Lösungsmittel wie Aceton, Acetonitril, Isopropylmethylketon und Nitromethan sehr gut nachweisen.

Um die Attraktivität dieser vergleichsweise aufwändig zu synthetisierenden monodispersen Makromoleküle als selektive Sensorschichten aufzuzeigen, werden Vergleichsmessungen an hyperververzweigten Polyphenylenen durchgeführt.^[19, 20] Diese weisen eine ähnliche Sensorcharakteristik auf wie Polyphenylen-Dendrimere, d.h. eine hohe Selektivität für substituierte aromatische Solventien. Im Unterschied zu den dendritischen Analoga sind die Messergebnisse mit hyperververzweigten Polyphenylenen jedoch nicht reproduzierbar; verschiedene Messungen am selben Wirtmolekül ergeben Abweichungen von bis zu 80%.^[20] Vermutlich resultiert dieses Ergebnis aus dem Fehlen einer definierten Struktur der hyperververzweigten Polyphenylene, sodass jede Beschichtung der QMBs eine unterschiedliche dreidimensionale Orientierung des Polymers auf der Oberfläche ergibt, wobei verschiedenen große Hohlräume entstehen. Ähnliche Resultate ergeben auch Messungen an käuflichen aliphatischen Starburst-(PAMAM)-Dendrimeren.^[20] Deren geringe Reproduzierbarkeit wird vermutlich durch die fehlende Formstabilität dieser Dendrimere hervorgerufen. Das Abtauchen von Endgruppen ins Dendrimerinnere führt zu einer Änderung der Dichtever-

teilung im Dendrimer, wodurch die Struktur kollabiert.^[21] Das besonders starre Molekülgerüst der Polyphenylen-Dendrimere hingegen gewährleistet vermutlich eine enge Varianz der Hohlraumgröße und somit eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Nur so ist eine zuverlässige Identifizierung und Quantifizierung der Analyte möglich.

Polyphenylen-Dendrimere gestatten somit den selektiven Nachweis von polaren aromatischen Analytmolekülen. Die Zahl der eingelagerten Gastmoleküle hängt sowohl von der Form als auch von der Größe des Dendrimers ab und lässt sich gut vorhersagen, d.h., es resultiert eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Die Einführung von funktionellen Gruppen ermöglicht ein „Feintuning“, wodurch sich letztendlich auch polare aliphatische Solventien detektieren lassen. Die mit den Dendrimeren erzielte Nachweismempfindlichkeit ist beachtlich hoch: Sie liegt beispielsweise für Anilin und Acetophenon bei 5 ppm. Außerdem sind Polyphenylen-Dendrimere

thermisch und chemisch sehr beständig, was ihnen eine hohe Langzeitstabilität (12–24 Monate) verleiht und reproduzierbare Messungen gewährleistet.

Eingegangen am 25. Mai 2001 [Z17175]

- a) A. Janshoff, H. J. Galla, C. Steinem, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4164–4195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4004–4032; b) C. K. O'Sullivan, G. G. Guilbault, *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14*, 663–670; c) F. L. Dickert, H. Stathopoulos, M. Reif, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 525–529; d) R. Schumacher, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 268–278.
- a) W. Grosch, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *30*, 126–133; b) M. Rapp, J. Reibel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 1088–1092.
- H.-G. Neumann, H. W. Thielmann, J. G. Filser, H.-P. Gelbke, H. Greim, H. Kappus, H. Norpoth, U. Reuter, S. Vamvakas, P. Wardenbach, H.-E. Wichmann, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1998**, *124*, 661–669.
- K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 519–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 516–538.
- F. L. Dickert, P. A. Bauer, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 436–438.
- A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **1995**, *26–27*, 126–134.
- C. Heil, G. R. Windscheif, S. Braschos, J. Flöhrke, J. Gläser, M. Lopez, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, F. Vögtle, *Sens. Actuators B* **1999**, *61*, 51–58.
- M. Kaspar, H. Stadler, T. Weiss, C. Ziegler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 602–610.
- „Stable Voids in Polyphenylene Dendrimers“: K. Stüvegh, T. Marek, A. Vértés, *Macromolecules*, eingereicht.
- a) A. J. Berresheim, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2000**; b) U.-M. Wiesler, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- a) F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349–15366; b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747–1785; c) U. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1999**, *22*, 2293–2294; d) F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1207–1211; e) F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*,

- 631–634; f) F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 10, 1139–1140.
- [12] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187–199.
- [13] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, 212, 1–40.
- [14] M. Schlupp, C. Heil, A. Koch, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, *Sens. Actuators B* **2000**, 71, 9–12.
- [15] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, 155, 206–222.
- [16] a) H. A. Staab, S. Nikolic, C. Krieger, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1459–1470; b) H. A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2542–2545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2428–2431.
- [17] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 931–937.
- [18] Die Zahl der Gastmoleküle N_{Gast} ist unter Voraussetzung des linearen Zusammenhangs zwischen Frequenzerniedrigung und eingelagerter Masse m_{Gast} ($1 \text{ Hz} \doteq 4.4 \text{ ng cm}^{-2}$) gegeben durch $N_{\text{Gast}} = m_{\text{Gast}} M_{\text{Gast}}^{-1} N_{\text{A}}^{-1}$.
- [19] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349–15366.
- [20] M. Schlupp, Dissertation, Universität Bonn, **2001**.
- [21] R. Hesse, Dissertation, Universität Bonn, **1999**.

Ein analytischer Ansatz für eine detaillierte Studie des atmosphärischen organischen Aerosols**

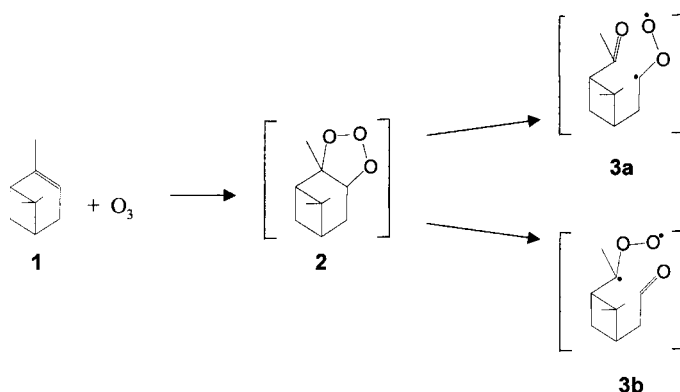
Wolfgang Schrader,* Jutta Geiger,
Markus Godejohann, Bettina Warscheid und
Thorsten Hoffmann

Seit den ersten wissenschaftlichen Erklärungen zum „Blue-Haze“-Phänomen oberhalb von Wäldern durch Went^[1] hat die Bildung von natürlichen organischen Aerosolpartikeln in der Atmosphäre und ihr Einfluss auf das Klima großes Interesse hervorgerufen. Luftgetragene Partikel absorbieren,

reflektieren und streuen die einfallende Sonnenstrahlung, spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung von Wolkentröpfchen und sind möglicherweise auch an der Multiphasenchemie der Atmosphäre beteiligt.^[2]

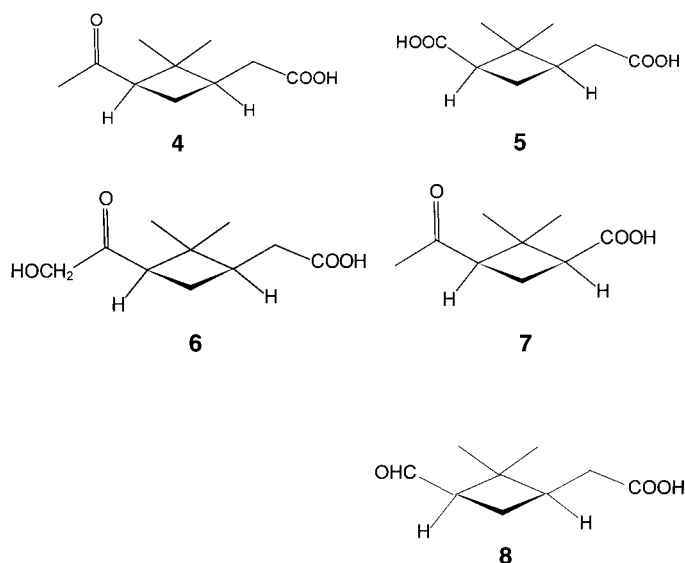
Zwar weiß man immer noch wenig über die Mechanismen der Bildung schwerflüchtiger Verbindungen, doch wurde in aktuellen Arbeiten gezeigt, dass insbesondere die Reaktion von Mono- und Sesquiterpenen mit troposphärischem Ozon zur Bildung des organischen Aerosols beiträgt.^[3] Erschwert wird das Problem durch die Bildung freier OH-Radikale, die zur Bildung weiterer Produkte beitragen.^[4]

Die ersten Schritte der Terpenozonolyse in der Gasphase ähneln denen bekannter Mechanismen,^[5] die in Schema 1 exemplarisch für α -Pinen **1**, dem am meisten von Pflanzen



Schema 1. Oxidation von α -Pinen zu den Criegee-Zwischenstufen **3**.

emittierten Monoterpen, dargestellt sind. Die Reaktion beginnt mit der Bildung des Molozonids **2**, aus dem die reaktiven Criegee-Zwischenstufen **3a** und **3b** gebildet werden. Nachfolgende Reaktionen führen zur Bildung verschiedener schwerflüchtiger Produkte, wie Pinonsäure **4**, Pinsäure **5** und Hydroxypinonsäure **6**, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden.^[6] Obwohl mögliche Mechanismen zur Bildung dieser Carbonsäureprodukte bereits vorgeschlagen wurden,^[7] ist das Gesamtverständnis der Reaktionsmechanismen immer noch unzureichend.



[*] Dr. W. Schrader
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49)208-306-2982
E-mail: wschrader@mpi-muelheim.mpg.de

Dr. J. Geiger
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS)
Institutsteil Berlin
Albert-Einstein-Straße 9, 12489 Berlin-Adlershof (Deutschland)

Dr. M. Godejohann
Bruker Analytik GmbH
76287 Rheinstetten (Deutschland)

Dipl.-Chem. B. Warscheid, Dr. T. Hoffmann
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS)
Institutsteil Dortmund
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, 44139 Dortmund (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und von der Senatsverwaltung für Wissenschaft, Forschung und Kultur des Landes Berlin (ISAS Berlin) sowie vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW (ISAS Dortmund) unterstützt. Die Autoren danken U. Marggraf und W. Nigge (Dortmund) für die Unterstützung bei den MS-Messungen und Dr. R. Köppe (Universität Karlsruhe) sowie Dr. H. Sievers (GSG Karlsruhe) für die Unterstützung bei den FT-ICR-MS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.