

Synthese und Charakterisierung neuer
Trifluoracetyl-funktionalisierter Chromoreaktanden für
die optische Detektion von aliphatischen Aminen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich - Schiller - Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Susanne Körsten, geb. Reinert
geboren am 19. Juli 1980 in Frankenberg

Gutachter

1. Dr. habil. Gerhard J. Mohr, Friedrich-Schiller Universität Jena
2. Prof. Dr. Rainer Beckert, Friedrich-Schiller Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 30. September 2009



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chemische Sensoren und Chemosensoren	1
1.2	Chromophore.....	4
1.3	Amine als relevante Analyten	11
1.4	Optische Chemosensoren für Amine	12
1.5	Trifluoracetophenone – Gleichgewichtsreaktionen mit Nukleophilen.....	17
1.6	Analytische Methoden	20
1.7	Die Gleichgewichtskonstante als Maß für die Selektivität.....	23
2	Ziel der Arbeit.....	26
3	Chromoreaktanden für die optische Detektion von aliphatischen Aminen	27
3.1	Xanthen-basierender Aminsensoren	30
3.1.1	Xanthen-Grundgerüst	30
3.1.2	Synthese der funktionalisierten Xanthen-Farbstoffe	30
3.1.3	Optische Eigenschaften der Xanthen-Farbstoffe	33
3.1.4	Reaktionen mit Aminen	35
3.2	Bis-Funktioneller Distyrylbenzen-Sensor-Farbstoff.....	49
3.2.1	Synthese.....	49
3.2.2	Optische Eigenschaften	50
3.2.3	Reaktionen mit 1-Butylamin	52
3.2.4	Multiples Gleichgewicht	55
3.2.5	Computergestützte Berechnungen	57
3.3	Funktionalisierte Triphenylamin-Farbstoffe.....	60

3.3.1	Strukturmotiv: Triphenylamin	60
3.3.2	Synthese funktionalisierter Triphenylamine	61
3.3.3	Optische Eigenschaften	65
3.3.4	Reaktionen mit Aminen	68
3.4	Funktionelle Oligo(phenylenethinyl)e	77
3.4.1	Synthese der funktionalisierten (Monomer)-Bausteine	79
3.4.2	Synthese der reaktiven Oligomere	87
3.4.3	Optische Eigenschaften und Reaktionen mit Monoaminen	90
3.4.4	Vergleich und Vorhersagen	95
4	Diskussion	96
5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6	Experimenteller Teil	104
6.1	Allgemeine Bemerkungen	104
6.2	Synthese der funktionalisierten Xanthere und Vorstufen	107
6.3	Synthese des Bis-Stilbens und dessen Vorstufe	110
6.4	Synthese der funktionalisierten Triphenylamine	111
6.5	Synthese der Oligo(phenylenethinyl)e und ihrer Vorstufen	117
7	Literaturverzeichnis	124
8	Anhang	129

Danksagung

Lebenslauf

Selbständigkeitserklärung

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
BA	1-Butylamin
c_{Amin}	Amin-Konzentration
D	Donor
d	Dublett
DAB	1,4-Diaminobutan
DAE	1,2-Diaminoethan
DAH	1,6-Diaminohexan
DAM	Diaminomethan
DAP	1,3-Diaminopropan
DAP5	1,5-Diaminopentan
DEA	Diethylamin
DEI	Direkte Elektronenstoß Ionisation
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Bis-(2-ethylhexyl)sebacat
ε	molarer Extinktionskoeffizient
Et_3N	Triethylamin
Φ_{F}	Fluoreszenz-Quantenausbeute
FAB	fast atom bombardement
HA	Hemiaminal
HOMO	highest occupied molecular orbital
ISE	Ionenselektive Elektrode
K, K_1 , K_2	Gleichgewichtskonstante(n)
$\lambda_{\text{max,abs}}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda_{\text{max,em}}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital

Abkürzungsverzeichnis

m	Multipllett
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie
NMR	nuclear magnetic resonance
Nu	Nukleophil
OPE	Oligo(phenylenethinylen)
OPV	Oligo(phenylenvinylen)
PA	1-Propylamin
PET	Photoinduzierter Elektronen-Transfer
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett
s	Singulett
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoracetyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMSI	1-(Trimethylsilyl)-1H-imidazol

1 Einleitung

1.1 Chemische Sensoren und Chemosensoren

Sensoren begegnen uns im alltäglichen Leben auf unterschiedlichste Art und Weise. Bewusst - meist aber auch unbewusst tragen wir Nutzen von ihnen. Sei es der Brandmelder, der Blutzuckertest, die Lambdasonde im Autokatalysator oder die pH-sensitive Glaselektrode im Labor – man findet sie überall. Speziell für die chemischen Sensoren konnten die Anwendungsbereiche in den letzten Jahrzehnten erfolgreich von der online-Prozesskontrolle und chemischen Verfahrenstechnik über die klinische Analytik bis zu uns nach Hause erweitert werden.^[1]

Doch was versteht man unter einem *chemischen Sensor*? Definitionsgemäß ist ein chemischer Sensor „[...] eine Anordnung, die chemische Informationen [...], in ein analytisch auswertbares Signal umwandelt.“^[2] Diese Anordnung besteht aus zwei wesentlichen Funktionseinheiten: einem Rezeptor und einem Transducer, welche unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Die selektive Wechselwirkung eines Rezeptors mit einem Analyten hat zur Folge, dass sich die physikalischen Eigenschaften des Rezeptors ändern. Diese Änderung wird durch den sich anschließenden Transducer in ein verwertbares elektrisches Signal umgewandelt. Die zwei Elemente werden darüber hinaus meist durch Membranen und Bauteile zur Signalverstärkung und -verarbeitung ergänzt.^[1, 3] Abbildung 1-1 zeigt eine schematische Darstellung eines chemischen Sensors.

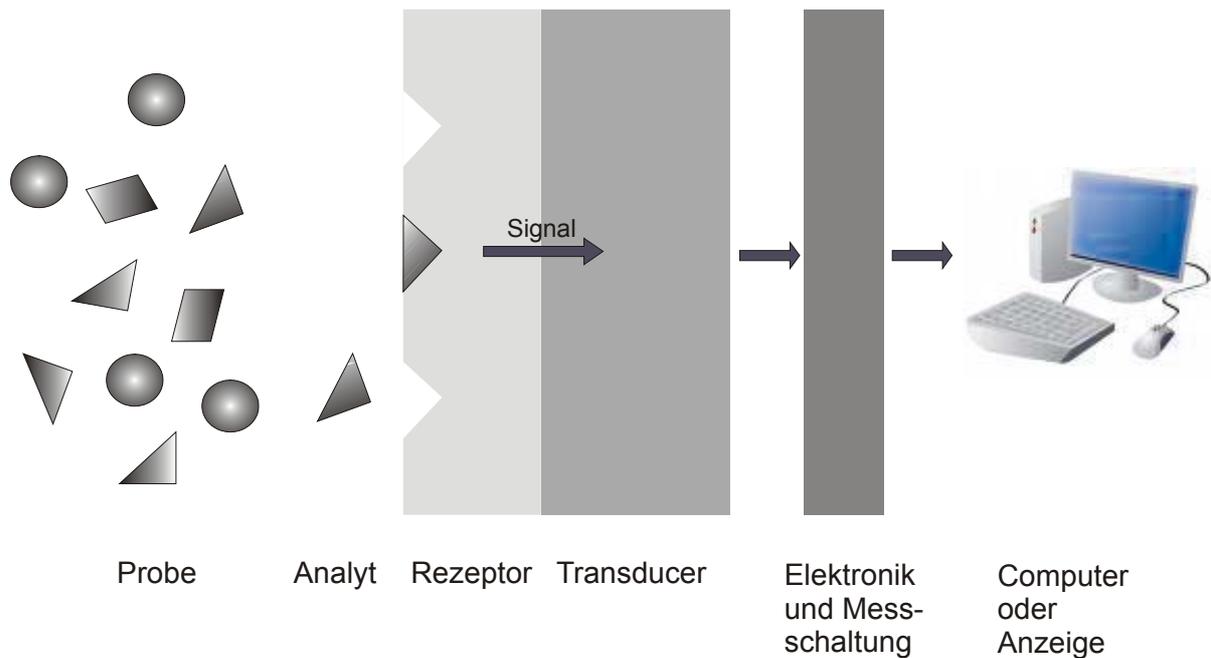


Abbildung 1-1. Schematische Darstellung eines (selektiven) chemischen Sensors

Die Signaltransduktion kann unter anderem auf thermische, elektrische, mechanische oder chemische Art und Weise erfolgen. Wird das durch eine chemische Reaktion hervorgerufene Signal in Form einer optischen Information (Änderung der Absorption bzw. Emission) weitergeleitet, spricht man von optisch-chemischen Sensoren oder auch Opt(r)oden.^[4]

Vertreter für optisch-chemische Sensoren sind beispielsweise die rutheniumhaltigen Sauerstoff-Sensoren^[5] und die optischen Sensoren, welche pH-sensitive Farbstoffe oder Indikatoren enthalten. Beim Einsatz von optisch-chemischen Sensoren kommen die typischen Vorteile dieser Sensorart zum Tragen: Sie arbeiten reversibel und kontinuierlich, liefern schnell und mit einer hohen Messempfindlichkeit sowie Genauigkeit reproduzierbare Ergebnisse und ermöglichen durch die Miniaturisierung den Aufbau eines kleinen und zudem kostengünstigen Analysengerätes.^[4]

Auch neue synthetische makromolekulare Systeme, funktionalisierte Nanopartikel^[6] und Polymerschichten^[7] und selbst reaktive Farbstoffmoleküle^[8] wurden als Sensoren bezeichnet. Streng genommen handelt es sich hierbei aber um sogenannte „Chemosensoren“. Diese Bezeichnung wurde von Czarnik 1993 vorgeschlagen, um eine Differenzierung zu den chemischen Sensoren zu erreichen, da in diesen Systemen eine Messschaltung fehlt.^[9]

Unter einem Chemosensor versteht man im Allgemeinen ein Molekül, abiotischer Natur, welches die Anwesenheit von Materie, Substanzen oder Energie anzeigt.^[9, 10] Die reversible Bindung des Analyten (Ions, Analytmoleküls) stellt eine Schlüssel-funktion des Chemosensors dar, die es erlaubt, eine sich ändernde Analytkonzentration kontinuierlich zu bestimmen. Gleichzeitig führt die Analyterkennung zu Änderungen in den optischen oder elektrochemischen Eigenschaften des Chemosensors. Die Analyterkennung basiert bei einem Großteil der Chemosensoren auf der Bildung eines sogenannten Wirt-Gast-Komplexes (*host-guest complex*) oder Donor-Akzeptor-Komplexes, der durch relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie Coulomb- und Van-der-Waals-Kräfte als auch durch Wasserstoffbrücken definiert ist. Unterschiedlichste Strukturen wie Kronenether^[11], Calix[4]arene^[12], Porphyrine^[13, 14] und diverse Metallkomplexe^[15] ermöglichen die selektive Erkennung von Analytmolekülen. Viele dieser Vertreter detektieren hierbei geladene Analyten und werden daher als *Chromoionophore*^[16] bezeichnet.^[4] Die Bandbreite der Chemosensoren für anionische^[14, 17] aber hauptsächlich für kationische^[18] Analyten ist immens, wie die vielen Übersichtsartikel auf diesem Gebiet zeigen.

Bei den wenigsten bis heute entwickelten Chemosensoren, spielt jedoch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zu einem neutralen Analyten (z. B. Alkohole, Amine, Saccharide, Thiole usw.) eine Rolle.^[8, 19] Dabei besteht eine große Nachfrage an Sensoren, die für einfache und schnelle Messung von Pharmazeutika bzw. Zell-Metaboliten sowie für die kontinuierliche Bestimmung von Aminosäuren und Sacchariden in Bio-Reaktoren geeignet sind.

Verbindungen, die eine Rezeptereinheit mit einem Chromophor bzw. Fluorophor und entsprechenden Mechanismen zur Signaltransduktion vereinen werden als optische (auch chromogene bzw. fluorogene) Chemosensoren bezeichnet.^[20] Die Bindung des Analyten verursacht dabei eine Änderung der optischen Eigenschaften (Absorption

oder Emission; Abbildung 1-2) des Chemosensors, welche die Detektion mittels spektroskopischer Messungen (UV/Vis - und Fluoreszenzspektroskopie) erlaubt.

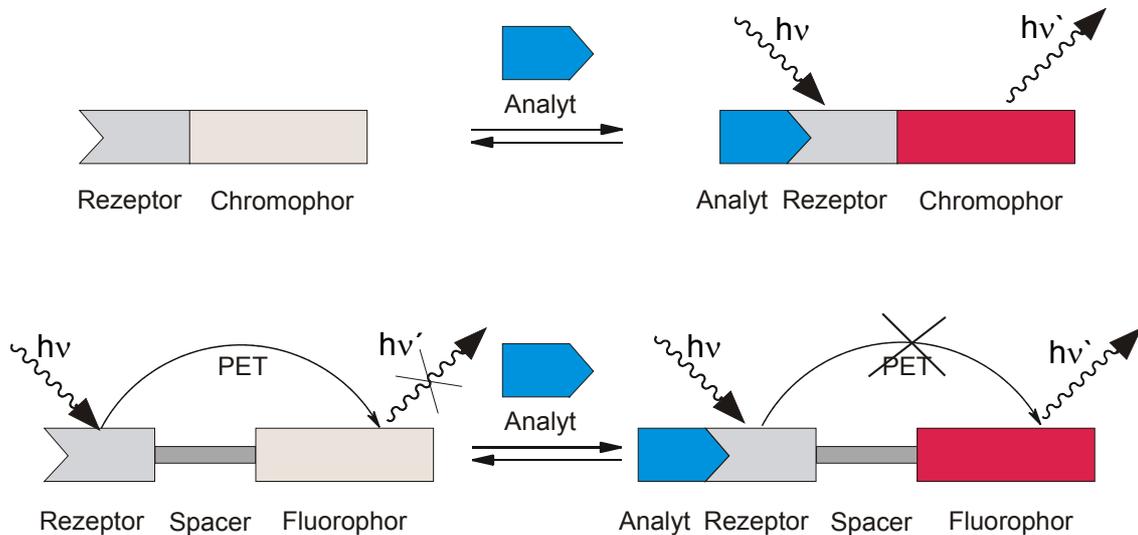


Abbildung 1-2. Analyterkennung bei chromogenen und fluorogenen (hier durch photoinduzierten Elektronen Transport (PET) ausgelöste Fluoreszenz) Chemosensoren (adaptiert von^[8])

1.2 Chromophore

In den meisten optischen Chemosensoren dienen funktionalisierte konjugierte Oligomere und Polymere als (Grund-) Chromophore. π -konjugierte Systeme mit Stilben- und Tolan-Einheiten sowie die entsprechenden Schwefel-Analoga, bei denen die π -Elektronendichte über das gesamte Molekül delokalisiert ist, liefern durch ihre intensiven π - π^* -Elektronenübergänge Absorptionen im sichtbaren Bereich. Durch die Wahl geeigneter Substituenten kann dabei das Absorptionsmaximum in den gewünschten Bereich verschoben werden.

Konjugationsfähige Gruppen wie $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}(\text{H})\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$ und $-\text{O}^-$ mit +M- (Auxochrome) bzw. -M- Effekt (Antiauxochrome) erweitern das Grundchromophor und verschieben somit die Absorptionsbanden zusätzlich bathochrom. In terminal (Elektronen-) Donor-Akzeptor-substituierten π -konjugierten Systemen (D - π - A) liegt ein sogenanntes *Push-Pull*-System vor. Hierbei wird Elektronendichte vom Donor (D) zum Akzeptor (A) verschoben. Je stärker die elektronenschiebende Wirkung des Donors und je stärker die elektronenziehende Wirkung des Akzeptors, umso stärker ausgeprägt ist der *Push-Pull*-Effekt und damit auch die bathochrome

Verschiebung. Des Weiteren ist die Lage der langwelligigen Absorptionsbande von der Art und Ausdehnung des konjugierten π -Systems abhängig. Die Substituenteneinflüsse auf die $(n - \pi^*)$ - bzw. die $(\pi - \pi^*)$ -Übergänge lassen sich wie folgt erklären.

In konjugierten ungesättigten Systemen sind die π -Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert. Mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems wird die Energie des höchst besetzten Molekülorbitals (HOMO) erhöht und die Energie des niedrigst antibindenden (unbesetzten) Molekülorbitals (LUMO) gesenkt, wodurch die Energiedifferenz (ΔE) zwischen HOMO und LUMO abnimmt (Abbildung 1-3). Dies führt zu einer Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen. Damit einhergehend vergrößert sich die Absorptionsintensität (Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten ϵ).^[21]

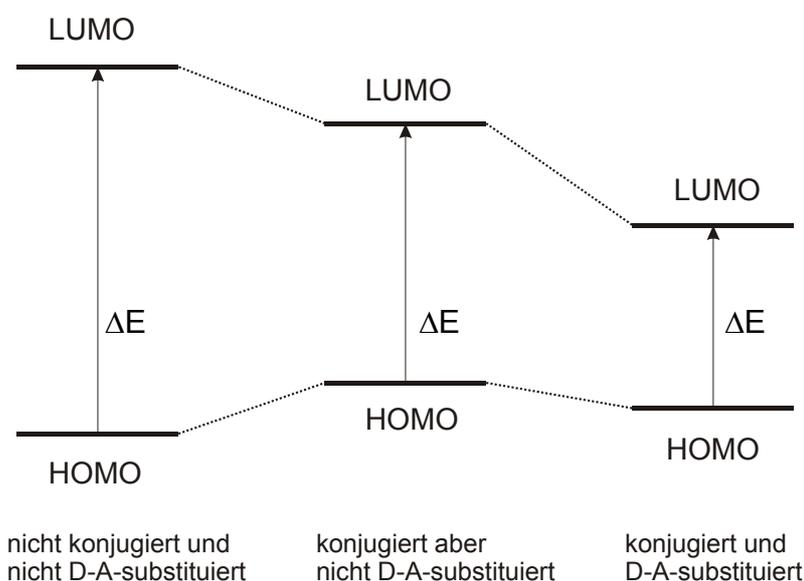
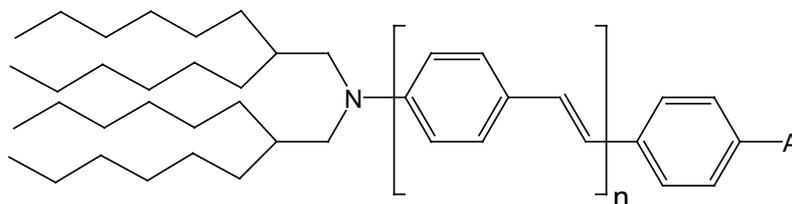


Abbildung 1-3. Einfluss zusätzlicher Konjugation und Donor-Akzeptor-(D-A)-Substitution in π -Systemen auf die Energiedifferenz ΔE bzw. langwelligste Absorption

Durch induktiv wirkende Elektronenakzeptoren kommt es zudem zu einer Absenkung der HOMO- und LUMO-Niveaus. Dabei ist die energetische Absenkung des LUMO stärker ausgeprägt, was in der Summe zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes und somit zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führt. Konjugativ wirkende Elektronendonoren erhöhen die Energien der HOMO- und LUMO-Niveaus in etwa dem gleichen Ausmaß. In Abbildung 1-3 ist der Einfluss der Donor-Akzeptor-Substitution in D- π -A-Systemen auf die Energie des langwelligsten Elektronenübergangs (ΔE) zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau schematisch dargestellt.

Die nachfolgenden Übersichten^[22, 23] (Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2) sollen diesen Zusammenhang noch einmal verdeutlichen.



-A	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] in Chloroform				
	n	1	2	3	4
-H		367	403	419	426
-CN		405	425	428	430
-CHO		423	430	430	430
-NO ₂		462	448	436	432

Tabelle 1-1. Langwelligste Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max,abs}}$) in CHCl₃ der oben dargestellten entsprechenden Oligo(phenylenvinylene)

Bei gleichbleibender Anzahl der Wiederholungseinheiten n in den Oligo(phenylenvinylene)en (OPV) wird bei Zunahme der Akzeptorstärke ($-\text{H} < -\text{CN} < -\text{CHO} < -\text{NO}_2$) eine Verschiebung des langwelligen Absorptions-maximums zu höheren Wellenlängen beobachtet. Die Erweiterung des Chromophors hat je nach Art des Akzeptors einen bathochromen ($A = -\text{H}, -\text{CN}$), mehr oder weniger keinen ($A = -\text{CHO}$) oder sogar einen hypsochromen Effekt ($A = -\text{NO}_2$) zur Folge. Der durch die Ausdehnung der Konjugation bedingte bathochrome Effekt wird mit zunehmender Akzeptorstärke von einer hypsochromen Verschiebung überdeckt.^[23]

Meier *et al.* führten dieses ungewöhnliche Verhalten der Nitro-OPV-Reihe auf die stark elektronenschiebenden und -ziehenden Eigenschaften der endständigen Gruppen zurück. Sie postulierten, dass sich die Übergangsenergie, $E_{DA}(n)$ für den Elektronenübergang in D- π -A-Systemen aus zwei Anteilen zusammensetzt:^[22, 23]

$$E_{DA}(n) = E_D(n) - \Delta E_{DA}(n) \quad (1)$$

Der erste Term in Gleichung (1), $E_D(n)$ berücksichtigt die Ausdehnung der Konjugation und wird mit steigendem n größer. Der zweite Term, $\Delta E_{DA}(n)$ stellt einen Korrekturterm für den *Push-Pull*-Effekt dar, da die entsprechende Anregung in solchen Systemen mit einem intramolekularen Ladungstransfer (*intramolecular charge transfer*, ICT) zwischen Donor und Akzeptor verbunden ist. Der Einfluss des ICT nimmt mit Ausdehnung des Chromophores ab. In der Summe wird also mit steigendem n eine bathochrome (durch Konjugationserweiterung) gleichzeitig aber auch eine hypsochrome Verschiebung (durch verminderten ICT) beobachtet, welche je nach Akzeptorstärke der endständigen Substituenten den bathochromen Effekt abschwächen, aufheben oder sogar in einen hypsochromen Effekt umdrehen kann, wie dies für die Nitro-OPV-Reihe beobachtet wurde. Abbildung 1-4 stellt die gegensätzlichen Effekte in den oben genannten OPV-Reihen dar.^[23]

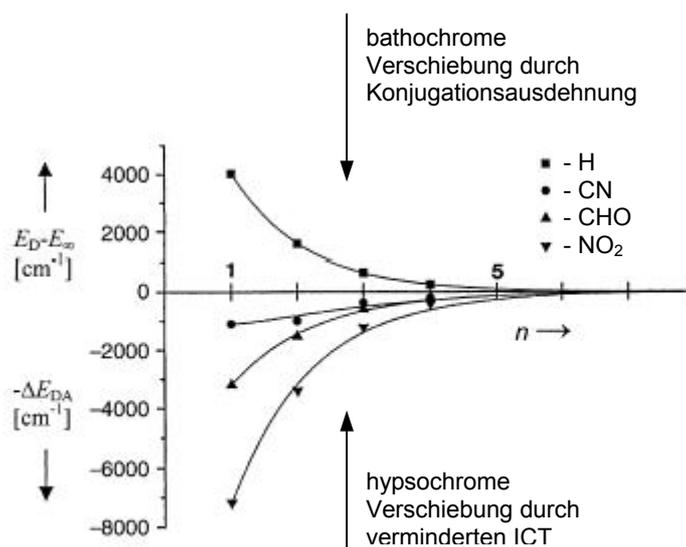
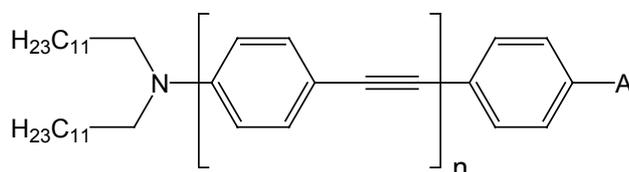


Abbildung 1-4. Aufschlüsselung der Energien für den bathochromen $E_D(n)$ und hypsochromen $\Delta E_{DA}(n)$ Term entsprechend Gleichung (1) für die D-A-substituierten OPV-Serien^[23]

Liegt beispielsweise ein Oligo(phenylenethinylen)-Chromophor (OPE) zugrunde, werden Absorptionsmaxima im Vergleich zu den entsprechenden OPV's (sie unterscheiden sich lediglich in der Art der Alkylgruppen am Amin) prinzipiell bei kleineren Wellenlängen gefunden, wie Tabelle 1-2 zeigt.



	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] in Chloroform				
	n	1	2	3	4
-A					
-H		341	374	379	378
-CN		387	387	384	379
-CHO		400	390	382	388
-NO ₂		432	403	380	382

Tabelle 1-2. Langwelligste Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max, \text{abs}}$) in CHCl₃ der oben dargestellten entsprechenden Oligo(phenylenethinylen)e^[22]

Die Daten lassen sich analog zu den OPV's interpretieren. Jedoch kann man feststellen, dass die OPE-Brücke geneigter ist, mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten n den ungewöhnlichen hypsochromen Effekt zu zeigen.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums durch Änderung der Akzeptor- bzw. Donor-Stärke an den Enden der OPV's bzw. OPE's aufgrund einer Analyt-Bindung wird von einigen optischen Chemosensoren genutzt, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen sollen.

Die Erkennung von Mg²⁺-Ionen durch den von Pond *et al.* vorgestellten zweibindigen Aza-Kronenether-funktionalisierten Distyrylbenzen-Farbstoff geht mit einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von ca. 470 nm nach 380 nm (Mg²⁺ gebunden) einher (Abbildung 1-5).^[24] Durch die Beteiligung der freien Stickstoff-Elektronenpaare des Aza-Kronenethers an der Bindung des Metalls wird die

elektronenschiebende Wirkung an den Enden des Chromophores verringert und somit eine hypsochrome Verschiebung von $\lambda_{\text{max,abs}}$ verursacht.

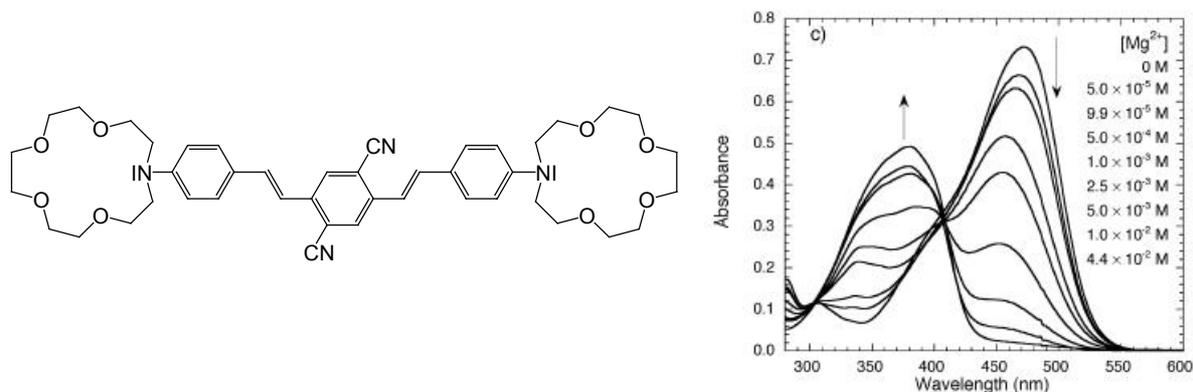


Abbildung 1-5. zweibindiger Distyrylbenzen-Farbstoff und dessen Absorptionsänderungen in Gegenwart von Mg²⁺ [24]

Metall-Ligand-Interaktionen zwischen Zn²⁺ und zwei 2,6-Bis(1'-methylbenzimidazol)-pyridin-Liganden, vorgestellt von Iyer *et al.* [25], verursachen terminal an eine 1,4-Diethinyl-phenylen-Brücke gebunden eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 321 nm nach ca. 440 nm (Abbildung 1-6). Des Weiteren wurde dabei die Bildung supramolekularer-konjugierter Polymere mit interessanten optischen Eigenschaften nachgewiesen. [25]

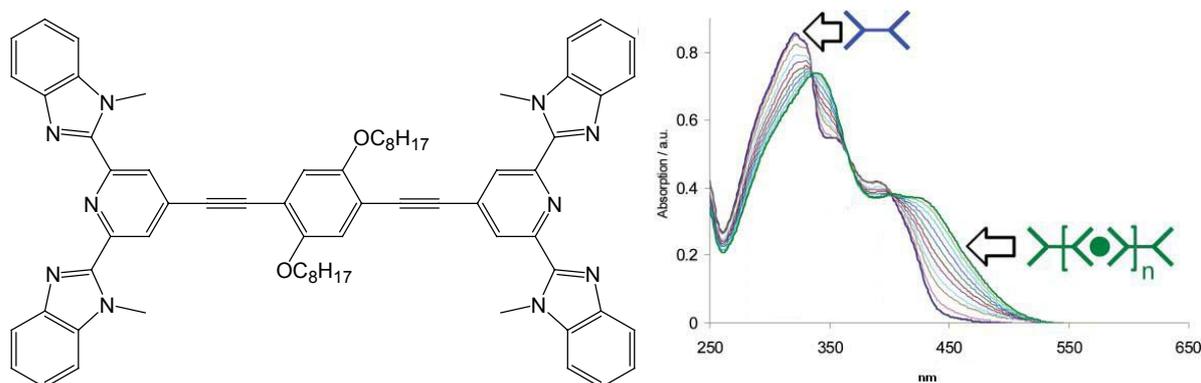


Abbildung 1-6. Struktur des von Iyer *et al.* vorgestellten Zink-sensitiven Sensorfarbstoffes [25]

Ebenfalls Zink-sensitiv ist die an einer OPV-Brücke terminal gebundene 2,2'-Bipyridin-Einheit von der Leroy-Lhez *et al.* berichten (Abbildung 1-7). [26] Die angeregten Zustände der beschriebenen Zink-Komplexe sind sehr polar, was zu stark solvatochromen Verschiebungen führt.

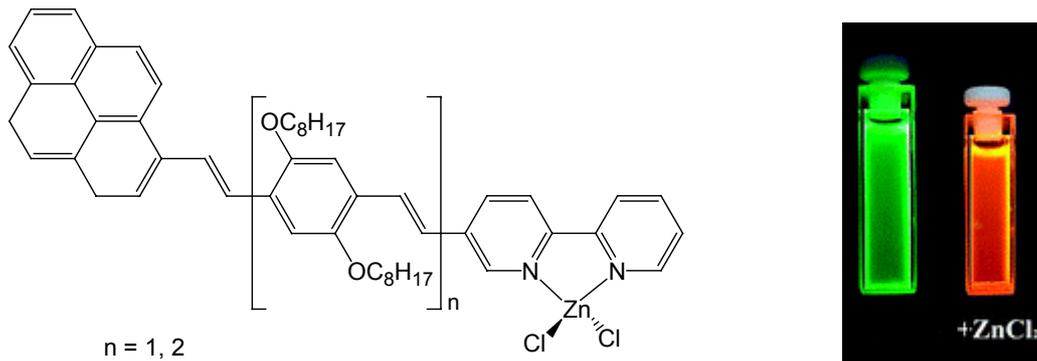


Abbildung 1-7. Zink-Komplexe der von Leroy-Lhez *et al.* vorgestellten Sensorfarbstoffe^[26]

Chemosensoren mit OPV- bzw. OPE-Chromophor für die Detektion von neutralen Analyten sind vergleichsweise selten beschrieben. Jedoch wurden einige Chemosensoren für neutrale Analyten wie Alkohole, Thiole und aliphatische Amine basierend auf dem Azobenzol-Chromophor beschrieben.^[27-29] Bei diesen Chemosensoren stellte sich die Trifluoracetyl-Gruppe als geeigneter Rezeptor für Alkohole, Amine und Thiole heraus. Eingebettet in hydrophobe Polymerschichten zeigen sie reversible Absorptionsänderungen im sichtbaren Bereich.

Die Vorteile der Farbstoff-Einbettung in Polymerschichten liegen dabei klar auf der Hand.

- Möglichkeit der kontinuierlichen Analyt-Bestimmung
- kein direkter Kontakt mit der Analyt-Lösung und somit auch keine Kontamination der Lösung (weitere Analysen möglich)
- kein Auswaschen des Farbstoffes durch mögliche kovalente Immobilisierung in der Matrix
- durch die Wahl geeigneter Polymere kann die Selektivität und die Sensitivität (durch Analyt-Anreicherungen im Polymer) gesteigert werden
- keine Konzentrationsänderung und damit verbundene Intensitätsschwankungen durch Verdampfen des Lösungsmittels (im Vergleich zu Messungen in Lösung)
- Schutz vor äußeren (störenden) Einflüssen (Ausschluss v. Querempfindlichkeiten)

1.3 Amine als relevante Analyten

Die Detektion, Bestimmung und Quantifizierung von niedrig-molekularen Aminen ist von großem Interesse, da sie in größeren Mengen für den Menschen toxisch sind. Sie führen in höheren Dosen bei Menschen zu Kopfschmerzen, allergischen Reaktionen, Übelkeit, Schwindelgefühl und akuter Atemnot bis hin zu Herz-Rhythmus-Störungen.^[30, 31] Darüberhinaus sind sie omnipräsent, da diese u.a. extensiv bei der Herstellung von Farben, Pharmazeutika, Polymeren und Pestiziden verwendet werden. Des Weiteren sind sie in geringen Mengen natürliche Bestandteile von Lebensmitteln und entstehen in größeren Mengen beim Verderb von Lebensmitteln und Getränken.

Daher ist die Entwicklung von selektiven Aminsensoren für die Überwachung von Produktionsabläufen, für medizinische Anwendungen und bei der Lebensmittelkontrolle von besonderer Bedeutung.

Speziell in bakteriell belasteten, stark eiweißreichen Lebensmitteln wie Fisch oder Fleisch aber auch Käse, entstehen beim Verderben die sogenannten *biogenen Amine*. Durch mikrobielle Zersetzung werden Proteine zu den entsprechenden Aminosäuren abgebaut. Die anschließende enzymatische Decarboxylierung setzt die entsprechenden *Monoamine* und *Diamine* frei. Die lateinischen Namen einiger biogener Amine, wie der für 1,4-Diaminobutan (*Putrescin*, lat. *putrescere* = vermodern) oder 1,5-Diaminopentan (*Cadaverin*, lat. *cadaver* = Leichnam) deuten bereits auf ihren Ursprung bzw. Entstehung hin.

Der Gehalt an biogenen Aminen kann somit auch als Verderbnisindikatoren für sehr eiweißreiche Nahrungsmittel dienen. Weitere biologisch relevante biogene Amine sind Histamin (eines der giftigsten biogenen Amine), Spermin, Spermidin und Phenylethylamin.

1.4 Optische Chemosensoren für Amine

Für den Nachweis und die Bestimmung von Aminen bzw. biogenen Aminen sind mehrere Verfahren bekannt. Sie reichen von enzymatischen Testsystemen^[32], über molekular geprägte Polymere^[33] (sogenannte *MIPs* – *molecularly imprinted polymers*), mesoporöse Materialien^[31, 34], bis zu Einzel-Molekül- und Sensor-Arrays^[35-37]. Die Anwendung chromatografischer (wie beispielsweise HPLC) und optischer Methoden^[37, 38] ist weit verbreitet, jedoch erfordert sie meist eine Derivatisierung mit fluoreszierenden Reagenzien und deren aufwendige Reinigung, bevor sie bestimmt werden können. Daher sind viele dieser Methoden nicht für die schnelle und einfache Online-Detektion wie z. B. in Bioreaktoren und verfahrenstechnischen Anwendungen, geeignet. Zudem sind sie meist kostenintensiv.

Des Weiteren sind Chemosensoren, welche nicht nur die generelle Anwesenheit von Aminen nachweisen, sondern auch zwischen einzelnen Aminen, hinsichtlich der Art (primär, sekundär, tertiär)^[39] und Anzahl an Aminogruppen (Mono-, Di- oder Polyamine)^[40] sowie deren Kettenlänge^[35] unterscheiden können, noch in der Entwicklung, da zwar die Erkennung von Aminen meist selektiv, aber leider nicht reversibel ist. Bei vielen dieser Chemosensoren werden die Amine jedoch nicht in ihrer neutralen, sondern in ihrer protonierten Form als Ammonium-Derivate von den entsprechenden Rezeptorgruppen erkannt.^[39, 41, 42] Dies ist vor allem bei Sensoren, welche Kronenether-Einheiten^[41, 42] oder Cyclodextrine^[39] als Rezeptorgruppen verwenden, der Fall.

Ein fluoreszierender Chemosensor, welcher selektiv und zudem reversibel Diamine detektiert wurde von Glass *et al.* vorgestellt (Abbildung 1-8).^[43] Sie nutzen das Chinolin-Chromophor und die reversible Bildung von Iminen durch die Reaktion von gegenüberliegenden Aldehyd-Gruppen. Der Abstand zwischen den beiden Rezeptorgruppen wurde durch geeignete Abstandshalter (Spacer) moduliert, wodurch eine Selektivität hinsichtlich der Kettenlänge der untersuchten Diamine erreicht wurde.^[43]

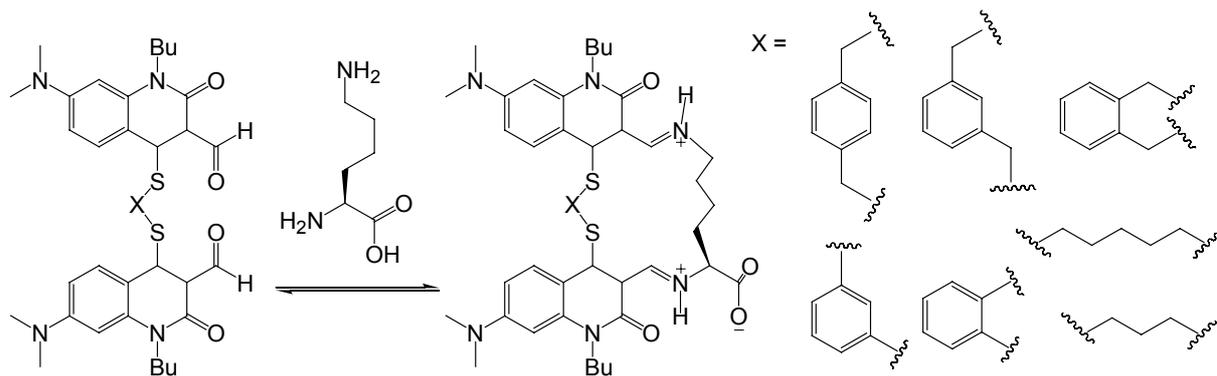


Abbildung 1-8. Dimerer Chemosensor vorgestellt von Glass *et al.*^[43]

Ein weiterer Chemosensor, der die „molekulare Länge“ von α,ω -Diaminen für das bloße Auge sichtbar macht, wurde kürzlich vorgestellt.^[42, 44] Hierbei wurde Phenolphthalein als Farbgeber gewählt, der ebenfalls mit zwei benachbarten Rezeptorgruppen (hier: Kronenether) ausgestattet ist (Abbildung 1-9).

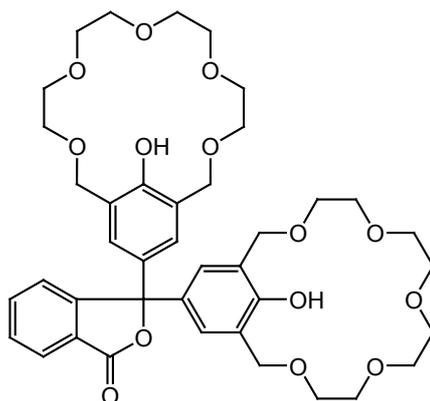
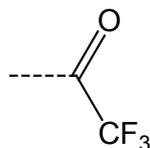


Abbildung 1-9. Chemosensor zur Erkennung der „molekularen Länge“ von Diaminen^[44]

Bei Anwesenheit von den langkettigen Diaminen (1,8-Diaminooctan und 1,9-Diaminononan) wurden Farbumschläge von farblos ($\lambda_{\text{max}}=280$ nm) nach pink ($\lambda_{\text{max}}=570$ nm) festgestellt. Kurzkettige Diamine zeigten keine Reaktionen. Nachteil dieser Methode ist, dass selbst geringe Temperaturschwankungen die Ergebnisse signifikant beeinflussen.

Viele Amin-sensitive und -selektive Chemosensoren nutzen jedoch die Trifluoracetyl-Gruppe (TFA) als Rezeptoreinheit.



Sasaki *et al.* Berichtete beispielsweise über die Integration einer TFA-Gruppe in ein Chlorophyll-Derivat.^[45, 46] Hierbei wird in Gegenwart von 1-Butylamin eine Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums von 701 nm nach 668 nm beobachtet. Nachteilig sind die Ansprechzeiten im Bereich von 24 h, was einen praktischen Einsatz stark einschränkt. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Selektivität, wobei der vorgestellte Sensor ebenfalls auf Alkohole reagiert.^[46]

Die Selektivität von (mono-funktionellen) Trifluoracetyl-Derivaten gegenüber Aminen wird in Lösung von zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen steuert die Nukleophilie des Amins den Angriff an die Trifluoracetylgruppe. Dementsprechend ist die Addition des Amins an die Trifluoracetylgruppe um so effektiver, je stärker nukleophil das Amin ist. Zum anderen beeinträchtigt eine erhöhte sterische Hinderung von verzweigten Aminen die Wechselwirkung mit der Trifluoracetylgruppe^[47], wodurch Unterschiede hinsichtlich Sensitivität und Reaktionszeit für die Amine in der Reihe primär > sekundär > tertiär zu verzeichnen sind. Durch Einbettung von Trifluoracetyl-Derivaten in hydrophoben Polymerschichten konnte die Selektivität gegenüber Aminen gesteigert werden. Dies ist, abgesehen von den zuvor genannten Faktoren, auf die Lipophilie der Amine zurückzuführen. Je lipophiler das Amin (definiert durch den *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} oder $\log K_{OW}$ -Wert), desto effektiver ist die Extraktion des Amins in die lipophile Polymerschicht.^[47] Die Reaktionszeiten für Amine liegen hier im Bereich von wenigen Minuten. Durch die Einbettung der Trifluoracetyl-Derivate in Polymermatrizes wird zudem die Sensitivität gegenüber Alkoholen, aufgrund ihrer geringeren Nukleophilie und die Notwendigkeit eines basischen Katalysators (z. B. Tridodecylmethyl-ammoniumchlorid, TDMACI)^[28] für die Reaktion gesenkt. Des Weiteren liegen die Ansprechzeiten für Reaktionen von Trifluoracetyl-Derivaten mit Alkoholen bei mehreren Stunden.^[48]

Um die Sensitivität und Selektivität TFA-basierender Chromoreaktanden zu erhöhen, wurden diese beispielsweise in vernetzte dendritische Systeme eingebunden und auf

spezielle Amine geprägt, wie mehrere Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zeigen.^[33, 49]

Hierbei nutzen sie, sowohl die reaktiven als auch chromogenen Eigenschaften eines TFA-funktionalisierten Azobenzens (I) aus. Durch die reversible und kovalente Amin-Bindung (Abbildung 1-10) wird das Absorptionsmaximum des Farbstoffes von 475 nm (I) nach 425 nm (II) verschoben. Die Einbettung dieses Farbstoffes in die sogenannten MIDs (*monomolecularly imprinted dendrimers*)^[49] erfolgte durch kovalente Anbindung. Anschließende Bindungsstudien mit Aminen (primäre, sekundäre, tertiäre, cyclische, aromatische Monoamine und Diamine) als auch Alkoholen zeigten eine stark erhöhte Selektivität gegenüber einigen Diaminen, was jedoch nicht allein auf die molekulare Prägung zurückzuführen ist.^[50]

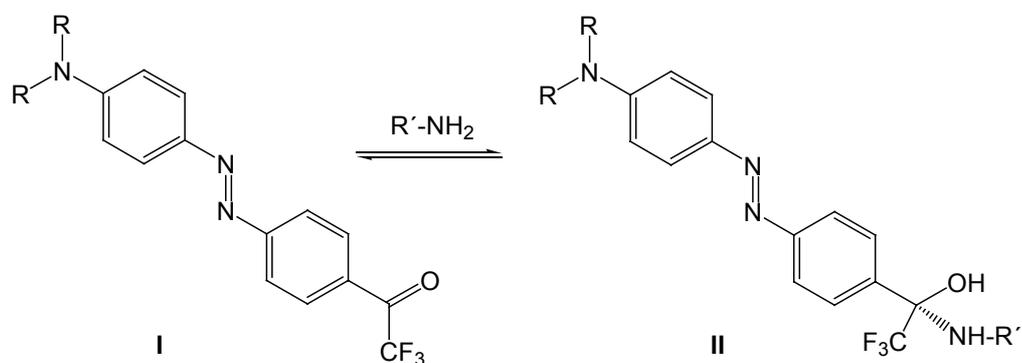


Abbildung 1-10. Trifluoroacetyl-funktionalisierter Azobenzene-Reaktand I reagiert reversibel mit Aminen

Des Weiteren wurde ein Trifluoroacetyl-Azobenzene-Farbstoff an mesoporösen Silikat-Materialien immobilisiert (Abbildung 1-11) und zusätzlich in Polymeren eingebettet (Abbildung 1-12) wie Martínez-Máñez *et al.* zeigten.^[51]

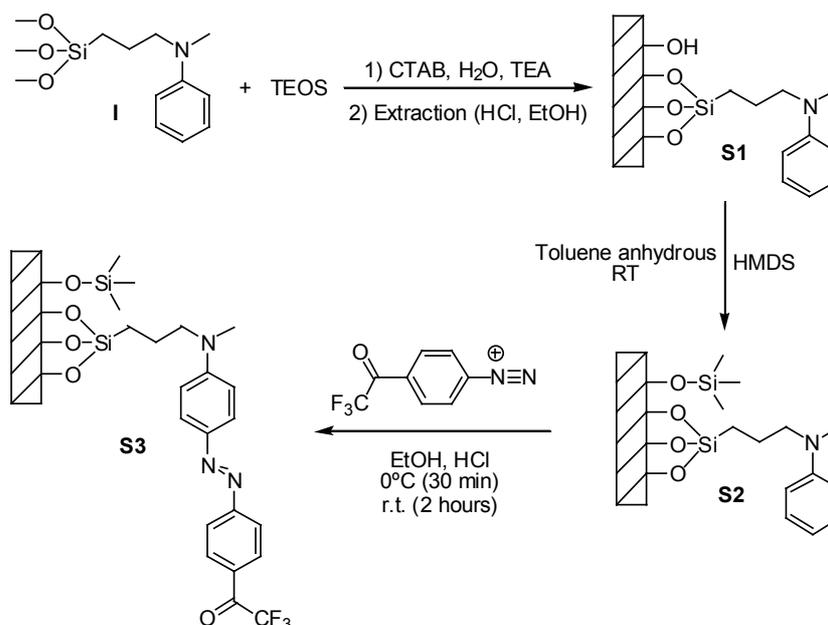


Abbildung 1-11. Aufbau und Immobilisierung eines Trifluoracetyl-Azobenzene-Derivates (S3) an mesoporösem Silikat^[51]

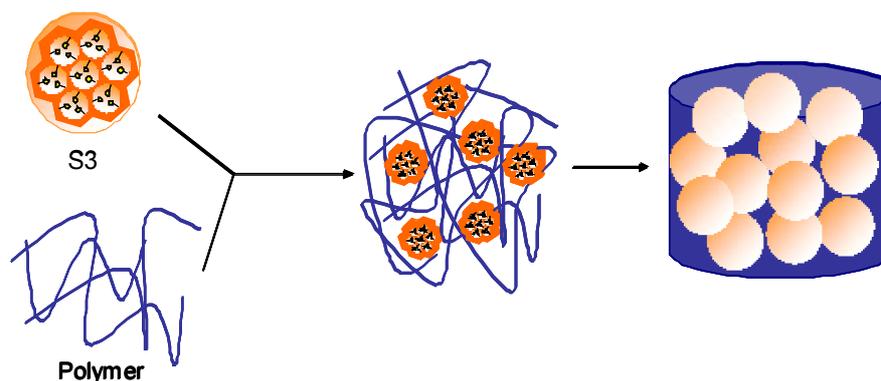


Abbildung 1-12. Immobilisiertes TFA-Azobenzene (S3) wird in eine Polymermatrix eingebettet und liefert Hybrid-Komposite^[51]

Mit der Anbindung des Trifluoracetyl-Azobenzene-Derivates an mesoporöses Silikat wurden hydrophobe Nanoporen (Porengröße 2.3 nm) generiert, welche die Selektivität gegenüber Aminen verschiedener Kettenlänge steuern sollten. Hierbei reagierten jedoch lediglich die Amine, deren Nukleophilie für die Reaktion ausreichend war und zudem die Porengröße nicht überschritten. Die zusätzliche Einbettung der funktionalisierten Silikatpartikel in eine Polymermatrix lieferte Hybrid-Komposite, welche die Vorteile der mesoporösen Silikatmaterialien (Selektivität durch Porengröße) und Polymermatrizes (Selektivität durch Lipophilie der Amine) vereinen.^[51]

1.5 Trifluoracetophenone – Gleichgewichtsreaktionen mit Nucleophilen

Die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen geht mit Nucleophilen, wie beispielsweise Alkoholen, Aminen und bestimmten Anionen reversible Additionsreaktionen unter Ausbildung einer kovalenten Bindung ein. Dieses Verhalten gilt auch für die Carbonylgruppe der Trifluoacetyl-Gruppe^[52, 53] (TFA-Gruppe) (Abbildung 1-13).

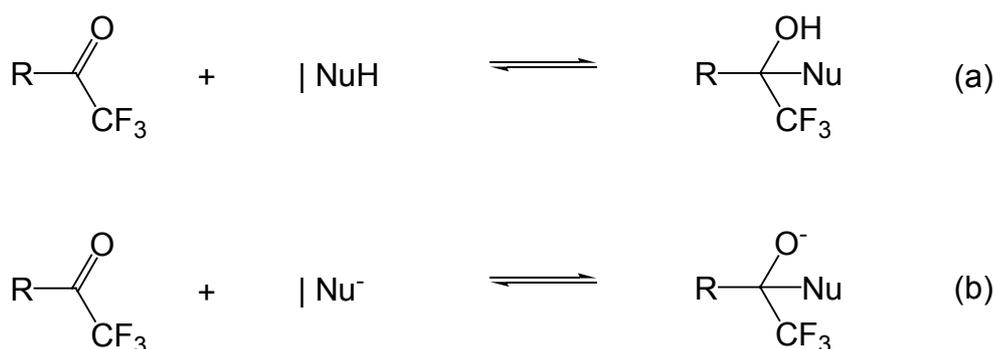


Abbildung 1-13. Allgemeines Reaktionsschema für die Gleichgewichtsreaktion der Trifluoacetyl-Gruppe mit (a) neutralen Nucleophilen (Nu) (b) (Molekül-) Anionen (R = Phenyl)

Durch die stark elektronenziehende Wirkung der Trifluormethylgruppe (- I-Effekt) wird am benachbarten Carbonyl-Kohlenstoffatom eine positive Partialladung generiert und somit der Angriff eines Nucleophils begünstigt.^[53] Bei der Addition des Nucleophils an die trigonale Carbonylfunktion der TFA-Gruppe wird ein stabiles tetraedrisches Produkt gebildet. Insbesondere die elektronenziehende Trifluormethylgruppe verstärkt die elektrophilen Eigenschaften der Carbonylgruppe und schwächt die nucleophilen. Sie erschwert außerdem die heterolytische Abspaltung der Hydroxygruppe von Anlagerungsprodukten, indem sie die Stabilität der Carbonium-Ionen erniedrigt.^[52-55]

Aus der Literatur ist bekannt, dass 2,2,2-Trifluoracetophenone (R = Phenyl) mit (a) neutralen Nucleophilen, wie z. B. Wasser^[56], Aminen^[19], Aminosäuren^[57], Alkoholen^[48, 58] und (b) mit (Molekül-) Anionen^[56, 59], wie Carboxylat- und Carbonat-Ionen reversible Additionsreaktionen eingehen. Je nach reagierendem Agens, werden verschiedene Produkte gebildet. Bei der Reaktion mit Wasser entstehen geminale Dirole; aliphatische Alkohole reagieren mit der TFA-Gruppe zu entsprechenden Hemiacetalen, und die Wechselwirkung mit aliphatischen Aminen führt zur Bildung von Hemiaminalen. Im Gegensatz zu nicht akzeptorsubstituierten

Ketonen, sind die Hemiacetale bzw. -aminale in Lösung stabil und reagieren nicht zu den entsprechenden (Voll-)Acetalen bzw. (Voll-)Aminalen weiter.^[55]

Die Hydratation von Trifluoracetophenon-Farbstoffen wird beispielsweise zur Generierung eines optischen Signals in Feuchte-Sensoren genutzt^[60]. Eine Beschleunigung der Reaktion von TFA-funktionalisierten Chemosensoren mit Alkoholen kann durch Basenkatalyse erzielt werden.^[58]

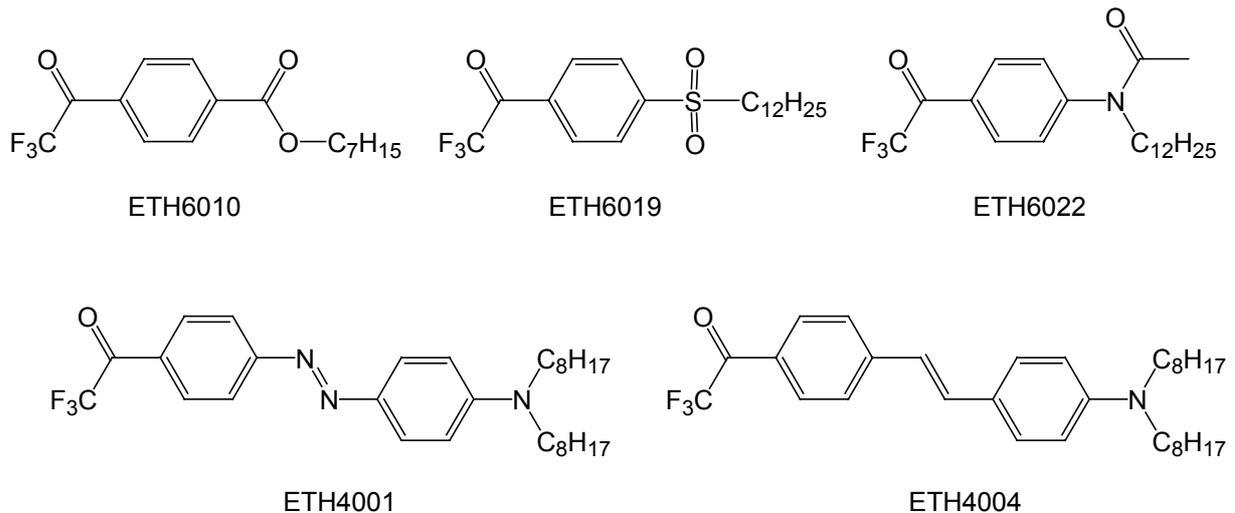


Abbildung 1-14. Verschiedene Chemosensoren mit TFA-Gruppe als Rezeptoreinheit

In Abbildung 1-14 sind ausgewählte TFA-Reaktanden dargestellt, die in der Lage sind mit Wasser bzw. Alkoholen zu reagieren. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Nukleophil kommt es bei diesen Chromoreaktanden zu einer Abnahme der Absorptionsintensität (Hypochromie) (ETH-Verbindungen) bzw. zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums.^[27]

In Gegenwart von (A) primären und (B) sekundären aliphatischen Aminen bilden sich bei der Reaktion mit der Trifluoracetophenonen reversibel die entsprechenden Hemiaminale. Im Falle von tertiären Aminen (C) werden Zwitterionen gebildet^[28] (Abbildung 1-15).

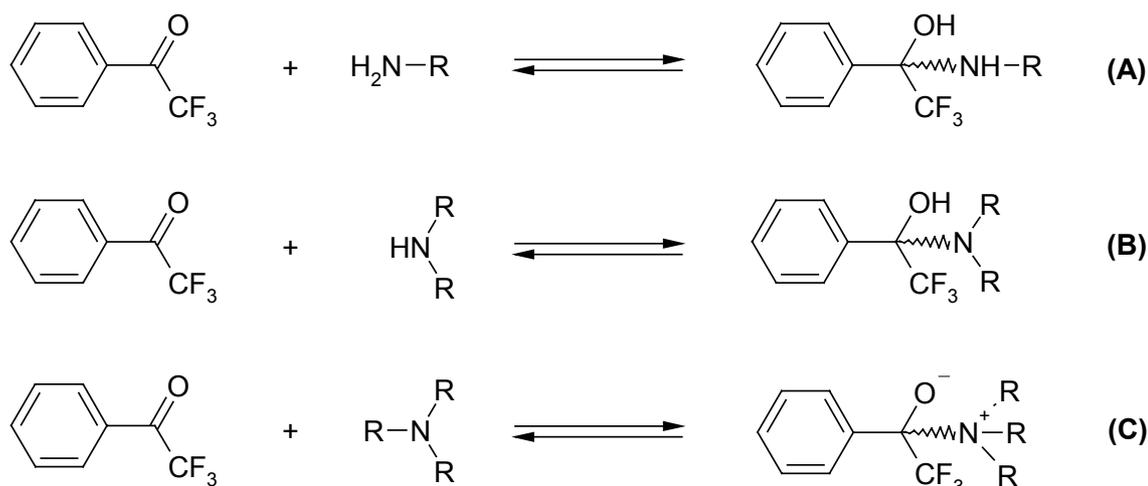


Abbildung 1-15. Allgemeine Reaktionsschemata für die Gleichgewichtsreaktionen der Trifluoroacetophenone mit (A) primären Aminen, (B) sekundären Aminen und (C) tertiären Aminen

Das Gleichgewicht bei diesen Additionsreaktionen liegt hauptsächlich auf der Seite der eingesetzten Trifluoroacetyl-Verbindung. So ist es nicht verwunderlich, dass die entsprechenden Hemiacetale wie auch die Hemiaminale nicht isoliert werden können (vor allem bei leicht flüchtigen Reaktionspartnern).

In der Literatur sind auch Beispiele für Reaktionen von Trifluoroacetophenonen mit geladenen Analyten (wie Cyanid, Salicylat, Carbonat u.a.) beschrieben.^[59, 61, 62] So erzeugen TFA-substituierte Moleküle in Polymer-Membranen von ionenselektiven Elektroden (ISE) unterschiedliche Selektivitäten gegenüber Anionen. Sie agieren hierbei als neutrale Carrier. Die Eigenschaften von verschiedenen Trifluoroacetophenon-Derivaten im Hinblick auf deren Wirksamkeit als Additive in Membranen Carbonat-selektiver Elektroden^[61, 63] wurden ausführlich untersucht. Dendritische Strukturen mit mehreren Trifluoroacetophenon-Gruppen im Molekül wurden von Sasaki *et al.*^[57, 64] vorgestellt. Diese Ionophore eingebettet in eine Polymer-Matrix zeigen durch ihre chelatartigen Strukturen eine erhöhte Selektivität gegenüber Aminosäuren - speziell für Phenylalanin in seiner anionischen Form. Des Weiteren berichteten Kim *et al.* von ISE's, in denen ebenfalls tripodale TFA-Derivate in PVC-Membranen selektiv auf Salicylat- Anionen ansprechen.^[65]

1.6 Analytische Methoden

Für die Untersuchung der Gleichgewichtsreaktionen von Trifluoracetyl-Derivaten mit nukleophilen Reagenzien, speziell Aminen, zu den entsprechenden Hemiaminalen stehen mehrere analytische Methoden zur Verfügung. Sie beruhen alle auf Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften infolge der Umwandlung der Carbonylgruppe zu einer Hydroxyl-Gruppe. So kann die Intensitätsabnahme der Carbonyl-Schwingungsbande im Infrarot-Bereich^[55, 59], Verschiebungen in ¹H-NMR^[46, 50] ¹³C-NMR^[50] oder ¹⁹F-NMR-Spektren^[46, 50] oder die Abnahme der Intensität der Carbonylbande bzw. langwelligsten Bande in Absorptions- und Emissionsspektren genutzt werden.

Infolge der Hemiaminal-Bildung durch die Reaktion der Trifluoracetylgruppe mit Aminen, wird eine Intensitätsabnahme der charakteristischen Carbonyl-Schwingungsbande im Bereich von 1710 – 1740 cm⁻¹ verzeichnet.^[55] Aufgrund der Proben-Präparation und Messtechnik, d. h. das Herstellen eines KBr-Presslings mit TFA-Derivat oder Vermessen eines Lösungsfilms mittels ATR-Technik und jeweiliges Auftropfen des Amins, können mit dieser Methode lediglich qualitative Aussagen zur Hemiaminal-Bildung getroffen werden. Durch etwaiges Verdampfen des Amins oder Verfälschungen durch Reaktionen mit der Umgebungsluftfeuchte kann jedoch eine Quantifizierung der Reaktion nicht vorgenommen werden.

Eine Quantifizierung der Umsetzung zum Hemiaminal kann durch die Anwendung von NMR-Techniken realisiert werden. Wie Mertz *et.al.* anschaulich demonstrierten, können beispielsweise die ¹H-Verschiebungen der Protonen H_a und H_b im Trifluoracetyl-Azobenzol I (Abbildung 1-10) genutzt werden. Bei der Addukt-Bildung mit 1-Butylamin wird in Abhängigkeit von der Amin-Konzentration eine Hochfeldverschiebung der H_a- und H_b-Protonen verzeichnet (Abbildung 1-16).^[50]

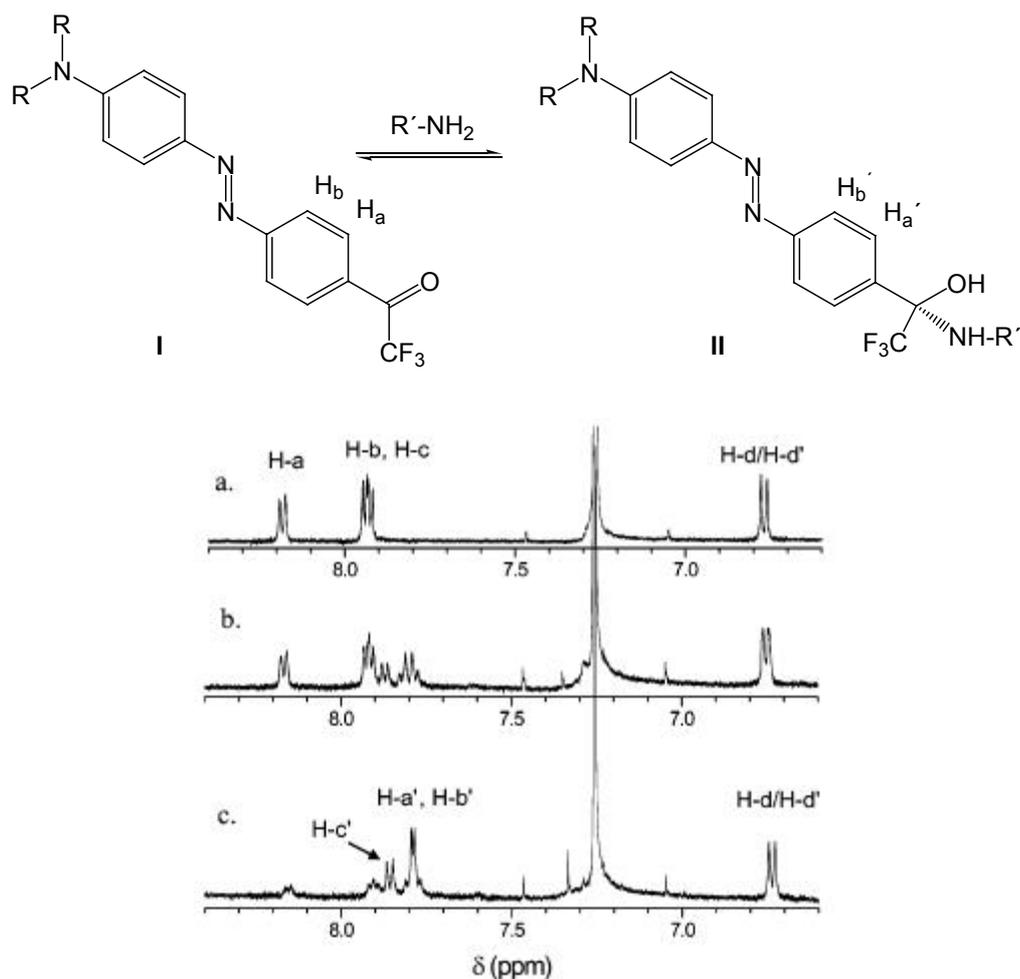


Abbildung 1-16. Die Gleichgewichtsreaktion des Trifluoracetyl-Azobenzens mit 1-Butylamin führt zu einer konzentrationsabhängigen Verschiebung der H_a - und H_b -Protonen-Signale im 1H -NMR-Spektrum a) + 0 mM, b) + 0.14 mM und c) + 0.26 mM 1-Butylamin.^[50]

Des Weiteren wurde die Addukt-Bildung des Azobenzens mittels ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Techniken untersucht. Die Trifluoracetylgruppe der unreaktierten Form I erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -71.8 ppm, die Zugabe von 1-Butylamin bedingt das Auftreten eines neuen Signals bei 82.3 ppm (Abbildung 1-17), welches einer CF_3 -Gruppe gebunden an ein Hemiaminal-C-Atom wie in Verbindung II entspricht.

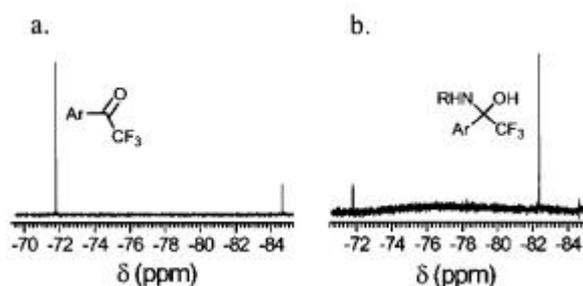


Abbildung 1-17. Ausschnitt aus den ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindung I (a.) ohne 1-Butylamin und II (b.) Zugabe von 2 Äquivalenten 1-Butylamin^[50]

Das ^{13}C -NMR-Signal für das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Trifluoracetylgruppe von Verbindung I ist bei 179 ppm in Form eines Quartetts zu finden, welches bei Zugabe von 1-Butylamin verschwindet und durch ein neues Quartett für das Hemiaminal-Kohlenstoffatom von Verbindung II bei 86 ppm ersetzt wird.

Die Anwendung der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zur Evaluierung der Hemiaminal-Bildung ist wohl die praktikabelste. Sie beruht auf der Tatsache, dass infolge der Hemiaminal-Bildung eine Abnahme der Absorptions- bzw. Fluoreszenzintensität der Carbonylbande zu verzeichnen ist.

In konjugierten Systemen wie beispielsweise in Verbindung I kommt es aufgrund der Hemiaminal-Bildung zu einer Verringerung der Akzeptorstärke der endständigen Trifluoracetylgruppe und folglich zu einer Änderung der Elektronendelokalisation im gesamten Molekül. Wie Mohr *et.al.* zeigte, wird dies in einer Intensitätsabnahme der langwelligsten Absorption und einer gleichzeitigen Ausbildung eines neuen hypsochrom verschobenen Maximums deutlich.^[28]

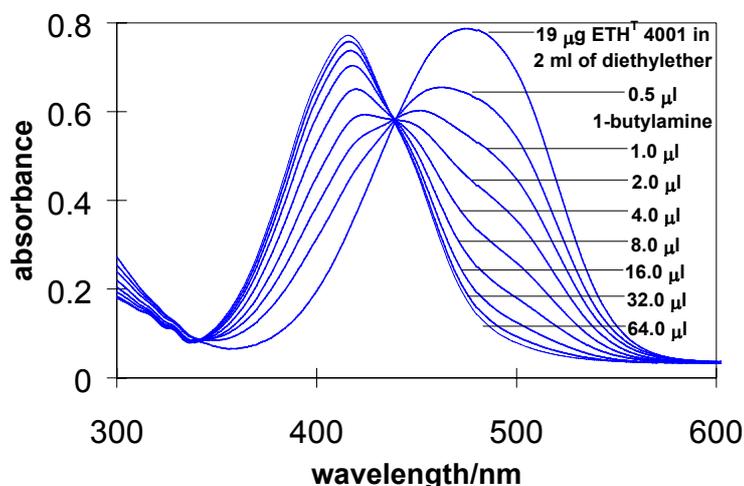


Abbildung 1-18. Absorptionsänderungen von Verbindung I in Diethylether bei Zugabe von 1-Butylamin. Eine Abnahme der Intensität bei 487 nm und eine Zunahme bei 423 nm sind ersichtlich.^[28]

Der Einfluss der Akzeptorstärke endständiger Substituenten in konjugierten Systemen und dem langwelligsten Absorptionsmaximum wurde bereits in Kapitel 1.2 diskutiert.

1.7 Die Gleichgewichtskonstante als Maß für die Selektivität

Für die nukleophile Addition einesamins (**A**) an ein Trifluoracetophenon-Derivat (**R**eaktand) lässt sich folgende verallgemeinerte Gleichgewichtsreaktion aufstellen.



K stellt die zugehörige Gleichgewichtskonstante dar, die wie folgt definiert ist:

$$K = \frac{[RA]}{[R] \cdot a_A} \quad (2)$$

Dabei ist $[RA]$ die Konzentration des resultierenden (Mono-) Hemiaminals, $[R]$ die Konzentration des (Chromo-)Reaktanden und a_A die Aktivität des Amins. Im weiteren Verlauf wird anstelle der Aktivität, die Konzentration des Amins c_A bei den Berechnungen berücksichtigt, da nicht für alle Lösungsmittel diese Werte zugänglich waren.

Die Gleichgewichtskonstante wird zur Evaluierung der Selektivität der Chromoreaktanden gegenüber verschiedenen Aminen herangezogen. Die Bestimmung erfolgt über Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie unter Berücksichtigung folgender Punkte.

- R und RA absorbieren; A absorbiert nicht (im betrachteten Spektralbereich)
- Änderungen im Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum werden in Abhängigkeit von der Amin-Konzentration c_A gemessen.
- Die Absorptionen $A(\lambda)$ der einzelnen Spezies (R und RA) verhalten sich additiv. Es gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda R} \cdot [R] + \varepsilon_{\lambda RA} \cdot [RA] \quad (3)$$

Das Ausmaß der Reaktion α wird durch das Verhältnis zwischen der Konzentration der Hemiaminal-Form zur Gesamtkonzentration des Chromoreaktanden beschrieben. Die jeweiligen Konzentrationen $[RA]$ und $[R]$ erhält man aus den Absorptionsintensitäten.^[28]

$$\alpha = \frac{[RA]}{[R] + [RA]} = \frac{S_x - S_R}{S_{RA} - S_R} \quad (4)$$

In Gleichung (4) stellt dabei S_x die Absorption bzw. Fluoreszenzintensität bei einer definierten Aminkonzentration, S_{RA} das Signal für das Hemiaminal und S_R die Signalintensität des (unreagierten) Chromoreaktanden bei einer bestimmten Wellenlänge dar.

Die Kombination von Gleichung (2) und (4) liefert Gleichung (5), welche die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K mittels der gemessenen Absorption bzw. Fluoreszenzintensitäten ermöglicht.

$$S_x = \frac{K \cdot S_{RA} \cdot c_A + S_R}{1 + K \cdot c_A} \quad (5)$$

Durch die Auftragung der Absorption bzw. Fluoreszenzintensität S_x gegen den Logarithmus der Aminkonzentration ($\log c_{Amin}$) wird ein sigmoidaler Plot erhalten, dessen Wendepunkt dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K ($\log K$) entspricht (Abbildung 1-19).

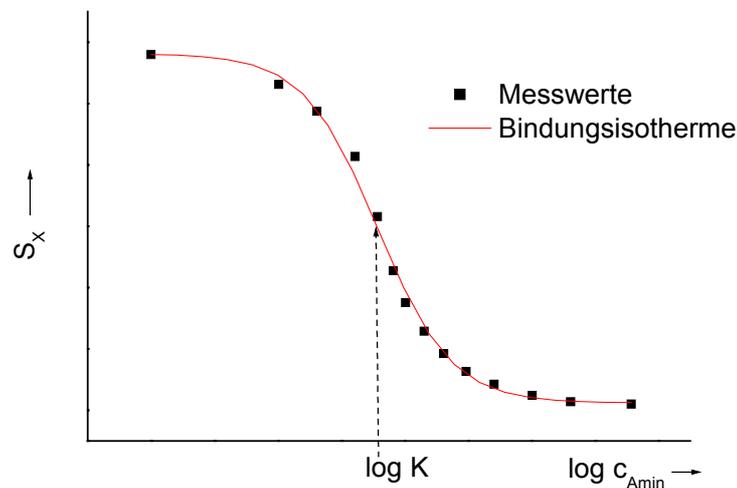


Abbildung 1-19. Sigmoidaler Plot für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K

Durch Variation des Wertes für K wird diese theoretische Kurve iterativ an die experimentell ermittelten Daten angepasst und somit die Gleichgewichtskonstante K für die betrachtete Reaktion erhalten. Die experimentellen Daten wurden weiterhin an Gleichungen der Bindungsisotherme mithilfe der *nichtlinearen Kurvenanpassung* des *OriginPro 6.1G* Programms angepasst.

Gleichung (5) kann jedoch nur für die Reaktion von Chromoreaktanden mit einer (separierten, unabhängigen) Rezeptorgruppe angewendet werden. Liegen im Molekül zwei voneinander abhängige (in Konjugation stehende) Rezeptorgruppen vor, muss von zwei konsekutiven Gleichgewichten mit zwei verschiedenen Gleichgewichtskonstanten (K_1 und K_2) ausgegangen werden



und folgende Erweiterungen vorgenommen werden:

- RA_2 ist das entsprechende Bis-Hemiaminal und $[RA_2]$ dessen Konzentration;
- RA_2 absorbiert ebenfalls;
- K_1 und K_2 ergeben sich zu

$$K_1 = \frac{[RA]}{[R] \cdot a_A} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[RA_2]}{[RA] \cdot a_A} \quad (6)$$

- Und das Ausmaß der Reaktion definiert sich nun durch:

$$\alpha = \frac{[RA] + [RA_2]}{[R] + [RA] + [RA_2]} = \frac{S_x - S_R}{S_{RA_2} - S_R} \quad (7)$$

Aus den Erweiterungen (6) und (7) ergibt sich die folgende Beziehung (8), welche die Bestimmung der beiden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 zulässt.^[66]

$$S_x = \frac{K_1 \cdot S_{RA_2} \cdot c_A + K_1 \cdot K_2 \cdot S_{RA_2} \cdot c_A^2 + S_R}{1 + K_1 \cdot c_A + K_1 \cdot K_2 \cdot c_A^2} \quad (8)$$

Wie schon für den oben erläuterten Fall, erhält man durch Auftragung der Intensität S_x gegen die Aminkonzentration (bzw. $\log c_A$) die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 (bzw. $\log K_1$ und $\log K_2$).

Aus diesen Darstellungen lassen sich des Weiteren die Sensitivitätsbereiche der Chromoreaktanden gegenüber den Aminen bestimmen und mit denen anderer Chromoreaktanden bzw. Amine vergleichen.



Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue funktionalisierte optische Chemosensoren (sogenannte *Chromoreaktanden*) entwickelt werden, die selektiv aliphatische Amine und Diamine detektieren können. Durch Palladium-katalysierte Kreuz-Kupplungs-Reaktionen sollen zunächst konjugierte Oligomere mit stilbenoider (durch *Heck*-Reaktion) oder Tolan-Grundstruktur (durch *Sonogashira*-Reaktion) aufgebaut werden. Dabei soll die Trifluoracetyl-Gruppe in allen untersuchten Systemen als Rezeptoreinheit für Amine dienen. Dahin gehend ist geplant, unterschiedliche räumliche Anordnungen der Rezeptorgruppen in den Chemosensoren aufzubauen, um sie hinsichtlich ihres Einflusses auf die sensorischen Eigenschaften zu untersuchen und zu bewerten. Angestrebte Strukturen hierbei sind a) lineare (stäbchenartige) Formen mit Trifluoracetyl-Gruppen an den jeweiligen Enden des Chromophores b) mehrere parallel angeordnete Rezeptoreinheiten und c) verzweigte bzw. sternförmige und damit mehrbindige („multitope“) Formationen. Somit sollen Zusammenhänge zwischen Anzahl und Ausrichtung (*Pre-Organisation*) der Rezeptoreinheiten zueinander und der Selektivität gegenüber Aminen und Diaminen systematisch erforscht werden. Die Evaluierung der Selektivität und Sensitivität erfolgt hierbei über die Gleichgewichtskonstanten, welche aus Spektrendaten bestimmt werden sollen. Mithilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie werden die Chromoreaktanden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert. Ihre reversiblen Reaktionen mit aliphatischen Aminen zu den entsprechenden Hemiaminalen sollen in Lösung aber auch eingebettet in Polymerschichten untersucht werden. Dabei macht man sich die Verschiebung des Absorptions- bzw. Emissionsmaximums zu kleineren Wellenlängen infolge der Hemiaminal-Bildung zunutze. Schließlich sollen neue kurzkettige Trifluoracetyl-substituierte Oligo(phenylenethinyl)-Strukturen hergestellt werden und als mögliche Modelle für Sensor-Polymere dienen.

Chromoreaktanden für die optische Detektion von aliphatischen Aminen

Im Verlauf dieses Kapitels werden die Synthesen von neuen Chromoreaktanden sowie deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer spektralen Eigenschaften vorgestellt. Diese Chromoreaktanden sind aus zwei Funktionseinheiten aufgebaut: einem π -konjugierten System, welches für die Farbigkeit des Chemosensors Verantwortung trägt und einer oder mehrerer reaktiven Rezeptorgruppen zur Erkennung von aliphatischen Amino-Gruppen.

In den untersuchten Farbstoffen dienen zum einen Stilbene, aber auch Tolane als Grundgerüste (Abbildung 3-1), welche intensive Absorptionen im UV/VIS-Spektrum durch ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Elektronenübergänge aufweisen. In den stilbenoiden Chromoreaktanden sind neben dem Grundgerüst weitere strukturgebende Einheiten in den Farbstoffmolekülen enthalten, welche durch ihre eigene Geometrie die Anordnung mehrerer Stilbeneinheiten im Molekül zueinander steuern. Sie tragen zur Architektur pre-organisierter reaktiver Systeme bei.

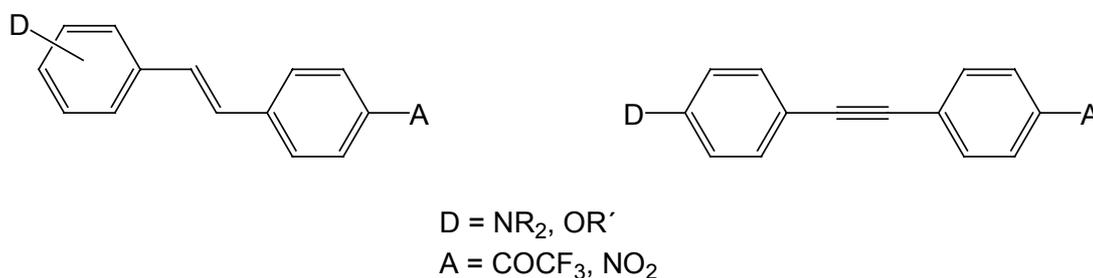


Abbildung 3-1. Stilbenoide Struktur (links) und Tolan-Struktur (rechts) mit Donor-Akzeptor-Substitution

Allen Chromoreaktanden ist gemein, dass sie terminal Donor-Akzeptor- (D-A) bzw. Akzeptor-Akzeptor-substituiert (A-A) sind. Hier enthaltene Elektronendonoren sind disubstituierte Amine oder Alkoxy-Reste. Unter Beteiligung des freien

Elektronenpaares des Amin-Stickstoffs bzw. des Alkoxy-Sauerstoffs wird Ladungsdichte in das konjugierte System verschoben („*push*“-Effekt). Im Gegensatz dazu „ziehen“ die substituierten Akzeptoren Elektronendichte aus dem konjugierten System („*pull*“-Effekt). Hierzu gehören u. a. die Trifluoracetyl-Gruppe und die Nitro-Gruppe. Durch die Präsenz eines Elektronendonors an einem Ende und einen Elektronenakzeptor am anderen Ende des konjugierten Systems liegt ein sogenanntes *Push-Pull*-System vor, welches den Verbindungen besondere optische und elektronische Eigenschaften verleiht. Konjugationsfähige Gruppen - wie die Obengenannten - mit +M- (Auxochrome) bzw. -M- Effekt (Antiauxochrome) erweitern das Grundchromophor und verschieben somit die Absorptionsbanden zusätzlich bathochrom. In Akzeptor-Akzeptor-substituierten Chromophoren wird ein solcher Effekt naturgemäß nicht beobachtet.

Zur Untersuchung von kooperativen Wechselwirkungen zwischen den TFA-Gruppen bei der Reaktion mit Aminen wurden mehrere Rezeptorgruppen in ein Molekül eingebracht. Dabei werden unterschiedliche Geometrien / räumliche Anordnungen der funktionalisierten Stilbeneinheiten zueinander durch verschiedene „strukturgebende“ Einheiten realisiert. Ein Xanthen-Grundkörper diente zum Aufbau von Chromoreaktanden mit parallel angeordneten Stilbeneinheiten. Für die parallele Ausrichtung wurde ein dibromierter Xanthen-Grundkörper gewählt, welcher in 4- und 5-Position den Aufbau von funktionalisierten Stilbenen erlaubt (Abbildung 3-2).

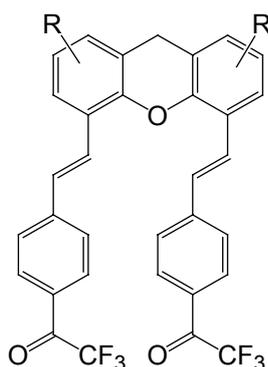


Abbildung 3-2. Parallele Anordnung der beiden Trifluoracetyl-Styrene über Xanthen-Brücke

Des Weiteren wird ein neues funktionelles Bis-Stilben, welches an beiden Enden TFA-Substituenten trägt (Abbildung 3-3). Es stellt selbst ein lineares konjugiertes System dar.

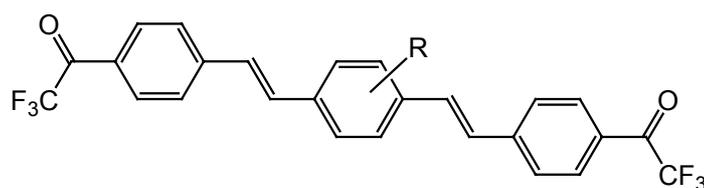


Abbildung 3-3. Funktionelles Bis-Stilben

Triphenylamin wurde als Ausgangspunkt für den Aufbau sternförmiger tripodaler Stilben-Farbstoffe genutzt (Abbildung 3-4).

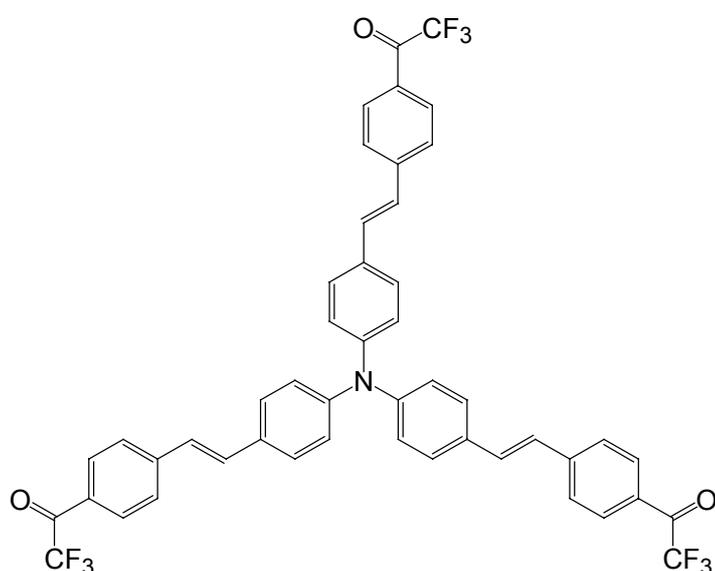


Abbildung 3-4. Tripodaler Stilben-Farbstoff

Letztlich sollen die funktionalisierten konjugierte Oligo(phenylenethinylene) (Abbildung 3-5) untersucht werden und hinsichtlich ihrer optischen aber auch reaktiven Eigenschaften gegenüber Aminen als Modelle für Funktions-Polymere bzw. funktionalisierte makromolekulare Strukturen dienen.

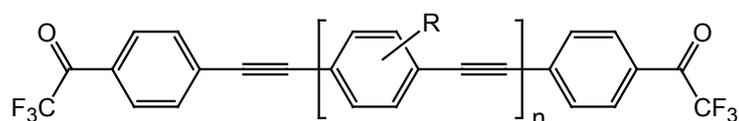


Abbildung 3-5. Funktionelle Oligo(phenylenethinylene)

Ferner werden die Reaktionen der TFA-funktionalisierten Chromoreaktanden mit aliphatischen Aminen und Diaminen sowie die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen auf die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe beschrieben.

3.1 Xanthen-basierender Aminsensoren

3.1.1 Xanthen-Grundgerüst

Für den Aufbau von funktionalisierten Stilbenen mit paralleler Anordnung der Reaktivgruppen wurde Xanthen als Grundgerüst gewählt, da es mehrere strukturelle Vorteile in sich vereint. Das heterozyklische Ringsystem Dibenzo- γ -pyran weist eine große Rigidität auf. Die Einführung von Trifluoracetylstyryl-Seitenketten in die 4- und 5-Position des Xanthens ermöglicht eine parallele Anordnung mit definierten Abstand der Rezeptorgruppen zueinander (Abbildung 3-6).

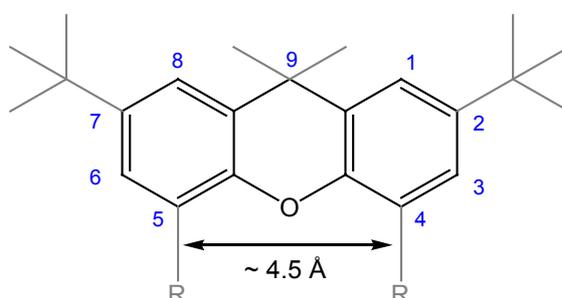


Abbildung 3-6. Das Xanthen-Grundgerüst (schwarz) mit Substituenten (grau) und dem Abstand der Reste (R) in 4- und 5-Position^[67]

3.1.2 Synthese der funktionalisierten Xanthen-Farbstoffe

Herstellung des zentralen Synthesebausteins

Die Darstellung der reaktiven Xanthen-Farbstoffe erforderte zunächst die Herstellung eines Synthesebausteins, welcher die für die Amin-Erkennung notwendige Rezeptorgruppe trägt. Dazu diente folgender Syntheseschritt:

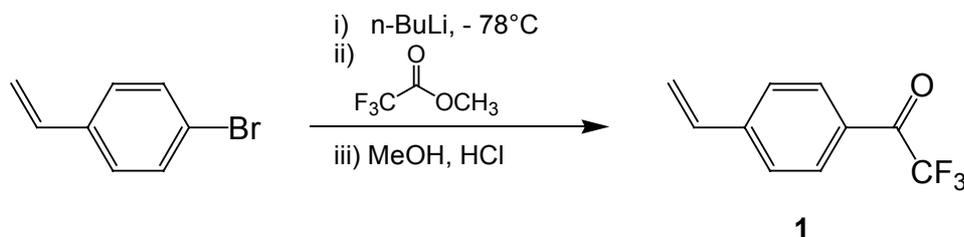


Abbildung 3-7. Synthese von 4-Trifluoracetylstyren **1**

Durch Umsetzung von 4-Brom-styren mit *n*-Butyllithium bei -78°C und anschließender Zugabe von Trifluoressigsäuremethylester und Hydrolyse konnte Verbindung **1** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. **1** stellt eine hoch viskose farblose Substanz dar, die einen charakteristischen Geruch besitzt. Massenspektrometrische Analysen bestätigten den erwarteten Molpeak bei m/z 200. ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen verifizierten die angenommene Struktur. Hervorzuheben sind hierbei die für Fluorsubstituenten diagnostisch wertvollen Aufspaltungen der ^{13}C -Signale im nicht ^{19}F -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum. Für das CF_3 - und Carbonyl-Kohlenstoffatom wurden jeweils Quartett-Signale mit Kopplungskonstanten von 291 Hz bzw. 35 Hz erhalten.

Verbindung **1** stellt einen zentralen Baustein für die Synthese aller in dieser Arbeit vorgestellten reaktiven Stilben-Farbstoffe dar. Die starke Tendenz, selbst bei tiefen Temperaturen zu polymerisieren, machte es notwendig, **1** stets frisch synthetisiert in den Reaktionen einzusetzen.

Synthese der Xanthen-Chromoreaktanden

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4,5-Dibromo-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen und dem Synthesebaustein **1** wurde Verbindung **2** durch Heck-Reaktion mit Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$] als Katalysator und Triethylamin als Base hergestellt. Neben dem 4,5-disubstituierten Xanthen **2** wurde auch das mono-substituierte Produkt **3** gebildet (Abbildung 3-8).

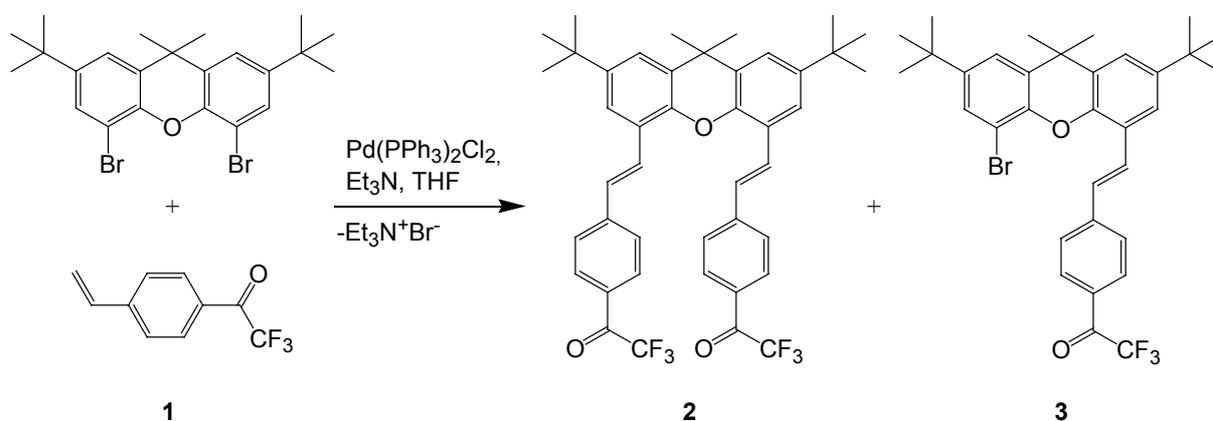


Abbildung 3-8. Synthese der Verbindungen **2** und **3**

Beide Verbindungen **2** und **3** wurden mittels Säulenchromatografie (Kieselgel; Hexan:Dichlormethan 2:1) isoliert, wobei **2** in 12%iger und **3** in 54%iger Ausbeute als

gelbe Kristall-Nadeln anfielen. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen bestätigen die angenommenen Strukturen der beiden Verbindungen. Für die vicinalen H-Atome der vinyli-schen Doppelbindung beider Verbindungen wurden Kopplungskonstanten von $^3\text{J(H,H)} = 16 \text{ Hz}$ aus den Spektren berechnet, was Beweis für die *trans*-Konfiguration der Doppelbindungen ist.

Um Selektivitätsunterschiede bei der Reaktion von Aminen und Diaminen mit dem Chromoreaktand **2** zu erkennen, wurde Verbindung **4** synthetisiert. Im Vergleich zu **2** enthält sie lediglich eine TFA-Gruppe. Anstelle der zweiten reaktiven Gruppe enthält **4** eine - gegenüber Aminen - unreaktive Nitrogruppe. Die Nitrogruppe wurde gewählt, da sie eine ähnliche Akzeptorstärke (Hammett-Konstante von $\sigma_{\text{p}} = 0.78$) wie die Trifluoracetyl-Gruppe (Hammett-Konstante von $\sigma_{\text{p}} = 0.80$) besitzt.

Wie in Abbildung 3-9 dargestellt, wurde **4** aus dem monosubstituierten Xanthen-Derivat **3** und 4-Nitro-styren in einer konsekutiven *Heck*-Reaktion synthetisiert.

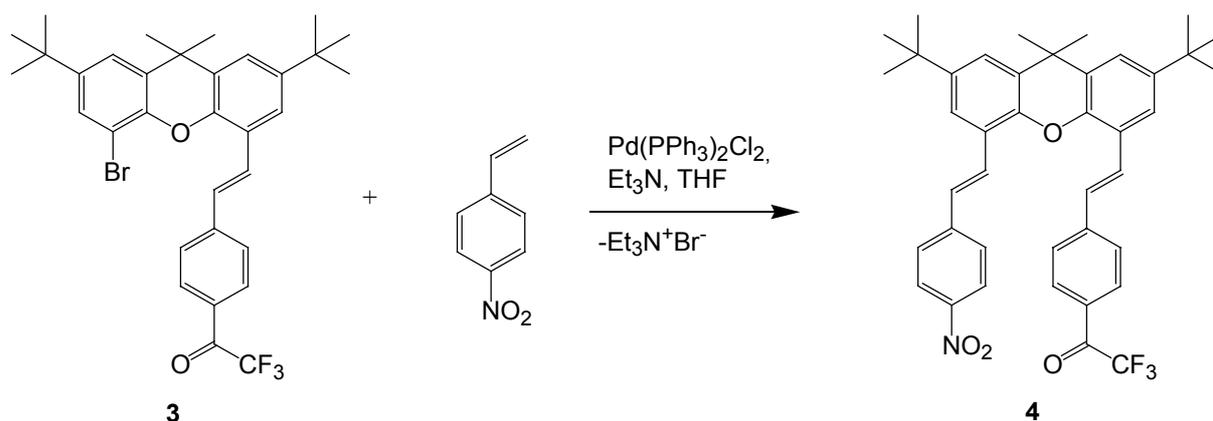


Abbildung 3-9. Synthese von Verbindung **4** mittels *Heck*-Reaktion

Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie (Kieselgel; Hexan:Dichlormethan 1:1) gereinigt und ergab in 10%iger Ausbeute das erwünschte Produkt **4** in Form eines leuchtend hellgelben Pulvers. Im Massenspektrum wurde der Molpeak von m/z 667 eindeutig festgestellt. Mittels ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie wurde die angenommene Struktur gesichert. Versuche, die Verbindung **4** in Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu überführen, schlugen fehl.

3.1.3 Optische Eigenschaften der Xanthen-Farbstoffe

Die beiden neuen Xanthen-Derivate **2** und **4** wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften (Absorption und Emission, Quantenausbeute, Extinktionskoeffizient) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die verwendeten Lösungsmittel wurden so gewählt, dass diese eine ausreichende Löslichkeit der Verbindung gewährleisten und zudem einen weiten Polaritätsbereich abdecken. Zusätzlich wurden die Farbstoffe in Polymerschichten immobilisiert und charakterisiert. In Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen für **2** in Lösung zusammengefasst.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
n-Hexan	327	438	0.37	34600
Toluol	334	460	0.89	34700
Diethylether	331	462	0.81	n.b.*
Chloroform	337	499	0.72	38500
Essigsäureethylester	335	488	0.69	37600
Dichlormethan	340	517	0.66	35800
Acetonitril	335	577	$5.5 \cdot 10^{-2}$	40700

Tabelle 3-1. Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten (Φ_F) und Extinktionskoeffizienten ϵ von Verbindung **2** in verschiedenen Lösungsmitteln; *) nicht bestimmt

Das Absorptionsspektrum von **2** zeigt in allen untersuchten Lösungsmitteln ein Maximum bei ungefähr 330 nm mit einer langwelligen Schulter um 370 nm. Für die Absorptionsmaxima ist eine nur sehr geringe solvatochrome Verschiebung im Gang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu unterliegen die Emissionsmaxima einem deutlich größeren Lösungsmiteleinfluss. Sie liegen in einem Bereich von 438 nm in unpolarem n-Hexan bis 577 nm in Acetonitril. Aus Tabelle 3-1 ist weiterhin zu entnehmen, dass **2** überwiegend hohe Quantenausbeuten ($\Phi_F > 0.6$ für Toluol bis Dichlormethan) aufweist, nur in n-Hexan und Acetonitril sind diese geringer bzw. kaum nachweisbar. Die hohen Werte für die molaren Absorptionskoeffizienten ($\epsilon = 35000\text{--}40000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in den oben aufgeführten Lösungsmitteln, sind auf ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Elektronenübergänge der Stilbeneinheiten

zurückzuführen. Der Beitrag der ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergänge der α,β -ungesättigten Carbonylgruppen zur Absorptionsintensität ist eher gering einzuschätzen.

Tabelle 3-2 fasst die Ergebnisse der Untersuchungen von Verbindung **4** in Lösung zusammen. Trotz annähernd gleicher Akzeptorstärke – im Vergleich zur Trifluoracetyl-Gruppe – beeinflusst das Vorhandensein einer Nitrogruppe anstelle der TFA-Gruppe die optischen Eigenschaften der Verbindung beträchtlich.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
n-Hexan	329	426	$4.3 \cdot 10^{-2}$	17000
Toluol	338	446	0.16	22500
Diethylether	330	456	$8.4 \cdot 10^{-2}$	34400
Chloroform	343	487	0.23	n.b.*
Essigsäureethylester	335	478	$5.9 \cdot 10^{-2}$	31700
Dichlormethan	338	495	0.31	27500
Acetonitril	339	525	0.20	21900

Tabelle 3-2. Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten (Φ_F) und Extinktionskoeffizienten von Verbindung **4** in verschiedenen Lösungsmitteln; *) nicht bestimmt

Die Absorptionsmaxima liegen für den Chromoreaktand **4** bei 329 nm in n-Hexan und 339 nm in Acetonitril und sind somit vergleichbar mit den Werten für Verbindung **2**. Die Emissionsmaxima sind für Verbindung **4** kurzwelliger als für Verbindung **2**. Bemerkenswert sind die kleineren Werte für die Extinktionskoeffizienten in allen Lösungsmitteln für Verbindung **4** im Vergleich zum Bis-TFA-Analoga **2**. Grund für die verringerten Quantenausbeuten ist die bekannte Fluoreszenz-löschende Eigenschaft der Nitrogruppe. Die beobachtete bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ist auf die antiauxochrome Wirkung der Nitrogruppe zurückzuführen.

In beiden Xanthen-Derivaten **2** und **4** stehen die beiden funktionalisierten Stilben-Seitenketten nicht über die Sauerstoffbrücke in Konjugation zueinander. Es liegen zwei voneinander getrennte Chromophore vor, deren Absorptionen sich nach dem Lambert-Beer-Gesetz additiv zur Gesamtabsorption des Moleküls verhalten.

3.1.4 Reaktionen mit Aminen

Reaktion von 2 und 4 mit Aminen in Polymerschichten

Für Untersuchungen zur Reaktivität der Chemosensoren **2** und **4** wurden diese zunächst in Polymerschichten immobilisiert. Dazu wurde eine Mischung aus dem jeweiligen Farbstoff **2** oder **4**, hochmolekularem PVC-Granulat, Bis(2-ethylhexyl)-sebacat (DOS) als Weichmacher und THF auf Quarzglasscheiben mittels *Spin-Coater* aufgebracht. Die resultierenden Sensor-Schichten **S2** bzw. **S4** weisen Schichtdicken von 6-7 μm auf. Hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften (Absorptions- und Emissionsmaxima) zeigen die immobilisierten Farbstoffe keine oder nur geringfügige Abweichungen zu den Ergebnissen in Lösung.

Durch die Immobilisierung der Chromoreaktanden in dünnen, gaspermeablen Polymerschichten ergibt sich die Möglichkeit, die Reaktionen mit verschiedenen aliphatischen Aminen und Diaminen auch in wässriger Lösung zu untersuchen. Die neutralen Amine sind aufgrund ihrer hohen Lipophilie in der Lage durch die hydrophobe Polymerschicht zu den reaktiven Farbstoffen zu diffundieren und zu reagieren. Für die spektrophotometrischen Untersuchungen wurden die Sensorschichten **S2** und **S4** in eine Durchflusszelle (schematisch in Abbildung 3-10 dargestellt) eingesetzt, welche wiederum in ein Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrometer platziert wurde. Die Analyt-Lösungen wurden mittels Peristaltikpumpe durch die Zelle und an der Sensorschicht vorbeigepumpt.

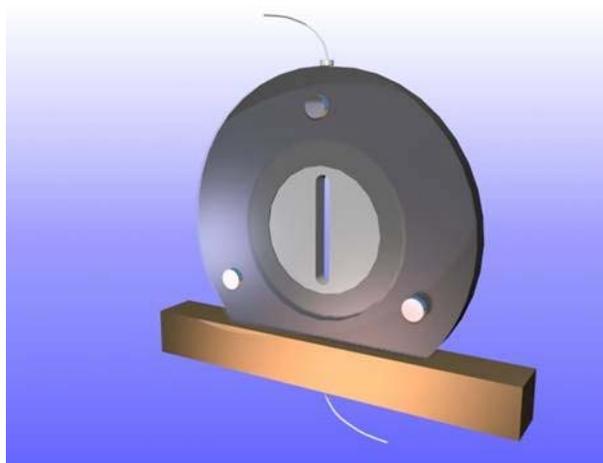


Abbildung 3-10. Schematische Darstellung der Durchflusszelle^[68]

Die Konditionierung der Schicht mit 0.1 M Natronlauge erfolgte vor jeder Messung, wodurch Verfälschungen der Messungen durch ein anfängliches Quellen der Schicht ausgeschlossen wurden. Darüberhinaus stellt sich ein Gleichgewicht der Trifluoracetylgruppe mit Wasser zum Diol ein. Anschließend wurden wässrige Amin-Lösungen (mit steigender Amin-Konzentration) an den Sensor-Membranen vorbeigepumpt und die Änderungen der Absorption bzw. Emission aufgrund der Reaktionen mit den Farbstoffen verfolgt. Für die Messungen wurden die entsprechenden Amine in 0.1 M Natronlauge gelöst. Durch den hohen pH-Wert (pH = 13,0) wird gewährleistet, dass die Amine in ihrer elektrisch neutralen Form in der Lösung vorhanden sind, und somit auch für die PVC-Schicht passierbar sind. Nach jeder Amin-Messreihe wurde mit Natronlauge gespült, um die enthaltenen Amine aus der Sensor-Schicht zu entfernen. Damit wurde gewährleistet, dass der enthaltene Farbstoff in der unreaktierten Form vorlag und für neue Messreihen bereit war.

Die reversible Hemiaminal-Bildung der eingebetteten Chemosensoren wurde mit verschiedenen Aminen untersucht. Bei den verwendeten Mono-Aminen handelt es sich um die primären Amine 1-Propylamin (PA) und 1-Butylamin (BA), sowie um die sekundären bzw. tertiären Amine Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA). Hauptaugenmerk lag aber auf den Wechselwirkungen von **S2** bzw. **S4** mit primären aliphatischen Diaminen mit unterschiedlichen Kettenlängen. In diesem Fall wurde die homologe Reihe von Diaminomethan (DAM) bis 1,6-Diaminohexan (DAH) gewählt. Höhere Homologe waren aufgrund ihrer zu geringen Löslichkeit in wässriger Natronlauge für diese Untersuchungen nicht zugänglich.

Wie bereits in Abschnitt 1.5 erläutert, verringert sich die Akzeptorstärke der TFA-Gruppe in **2** und **4** durch die Reaktion mit Aminen. Die reversible Bildung der Hemiaminale bzw. Zwitterionen führt zu einer signifikanten Änderung der Elektronendelokalisation im Molekül und somit zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen.

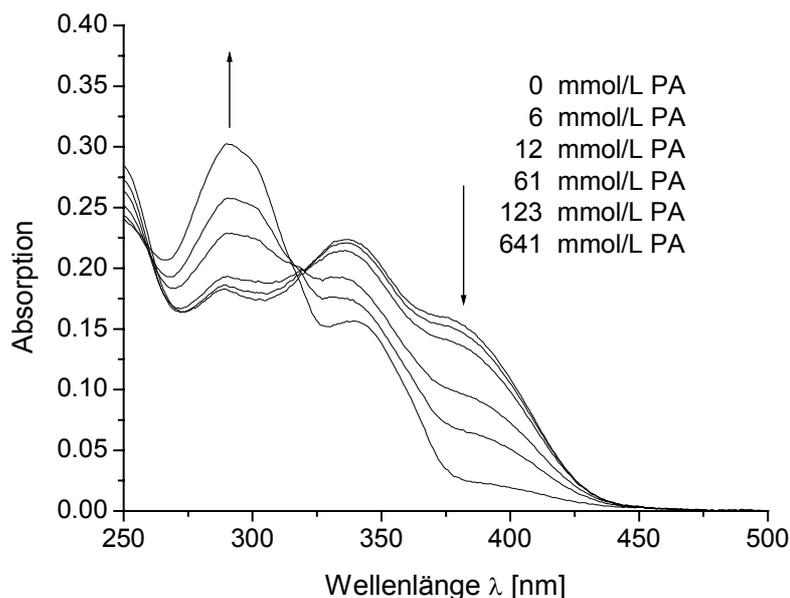


Abbildung 3-11. Absorptionsspektren von Sensorschicht **S2** bei verschiedenen 1-Propylamin (PA)-Konzentrationen

Abbildung 3-11 zeigt beispielhaft die Absorptionsspektren der Sensorschicht **S2** bei unterschiedlich konzentrierten wässrigen Lösungen von 1-Propylamin (PA). Mit zunehmender Amin-Konzentration verschwindet die Absorptionsschulter bei ca. 380 nm fast vollständig einhergehend mit dem Aufbau eines neuen Absorptionsmaximums bei 290 nm für das entsprechende Hemiaminal. Die Spektrenschar durchläuft dabei einen isosbestischen Punkt bei etwa 315 nm. Alle verwendeten Amine und Diamine reagierten mit **2** innerhalb von 5 Minuten und verursachten dadurch die oben beschriebenen spektralen Änderungen in der Farbstoff-Polymerschicht.

Sensorschicht **S4** reagiert in vergleichbarer Weise mit wässrigen Mono-Amin-Lösungen. Jedoch zeigt sie - bei gleicher Farbstoff-Konzentration in der Schicht - eine weitaus geringere Signaländerung sowohl im langwelligen als auch im kurzwelligen Bereich. Diese Beobachtung ist auf das Vorhandensein von nur einer TFA-Gruppe in **4** zurückzuführen, die mit den Aminen reagieren kann und wird für alle Mono-Amine verzeichnet. In Abbildung 3-12 sind beispielhaft die Absorptionsspektren von **S4** bei steigender 1-Propylamin-Konzentration dargestellt. Höhere 1-Propylaminkonzentrationen (> 640 mmol/L) verursachen keine weiteren Änderungen im Absorptionsspektrum, was auf eine Sättigung hinweist.

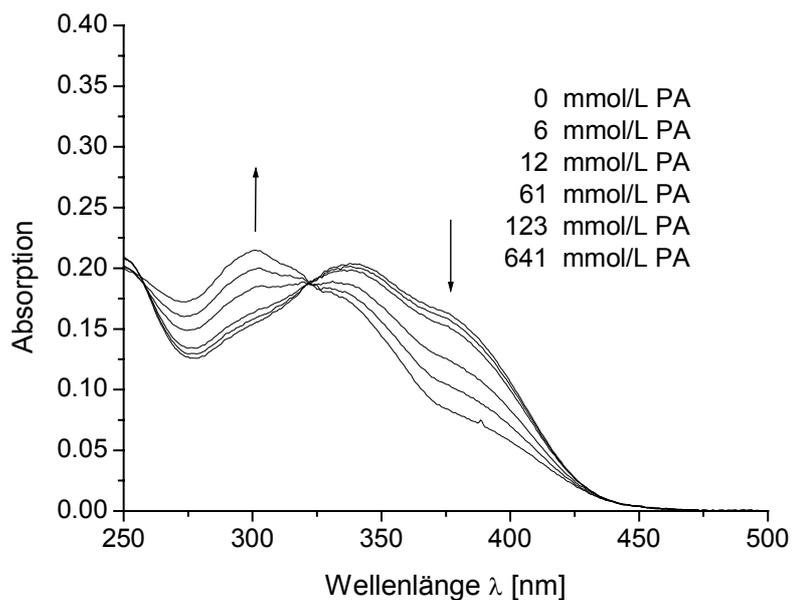


Abbildung 3-12. Absorptionsspektren von Sensorschicht **S4** bei steigender 1-Propylamin (PA)-Konzentration

Für die Reaktionen der Sensorschicht **S2** mit den Diaminen Diaminomethan (DAM), 1,2-Diaminoethan (DAE), 1,3-Diaminopropan (DAP), 1,4-Diaminobutan (DAB), 1,5-Diaminopentan (DAP5) und 1,6-Diaminohexan (DAH) wurden ebenfalls signifikante Absorptionsänderungen festgestellt. Die Absorptionsänderungen für die Reaktion von **S2** mit 1,3-Diaminopropan sind beispielhaft in Abbildung 3-13 dargestellt. Die Sensitivität ist vergleichbar mit der gegenüber 1-Propylamin.

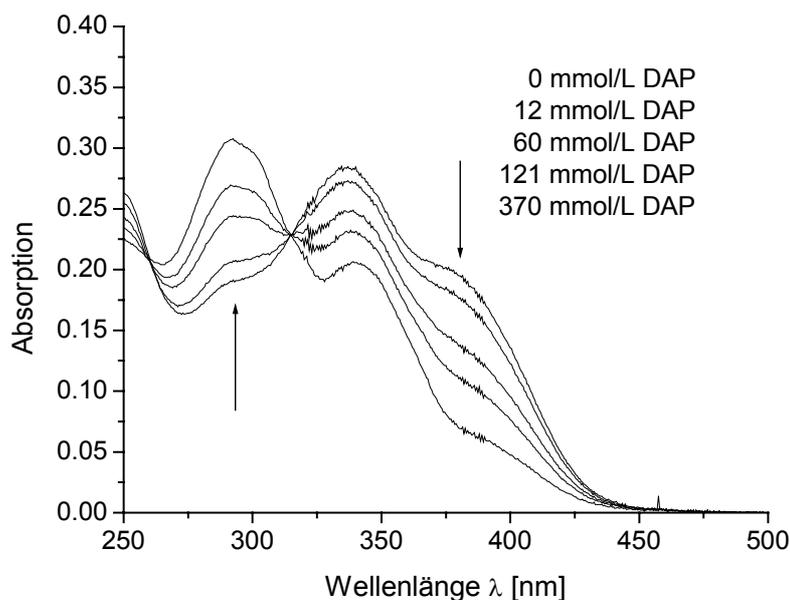


Abbildung 3-13. Absorptionsspektren von Sensorschicht **S2** bei steigender 1,3-Diaminopropan (DAP)-Konzentration

Im Gegensatz zur Sensorschicht **S2** und der Reaktion von **S4** mit Mono-Aminen zeigt **S4** keine Signaländerung mit den Diaminen Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan sowie 1,3-Diaminopropan und nur geringfügige Änderungen mit 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan sowie 1,6-Diaminohexan. Abbildung 3-14 zeigt deutlich, dass bei Einwirken von wässrigen 1,3-Diaminopropan-Lösungen auf **S4** keine Reaktion und somit auch keine Absorptionsänderung stattfindet.

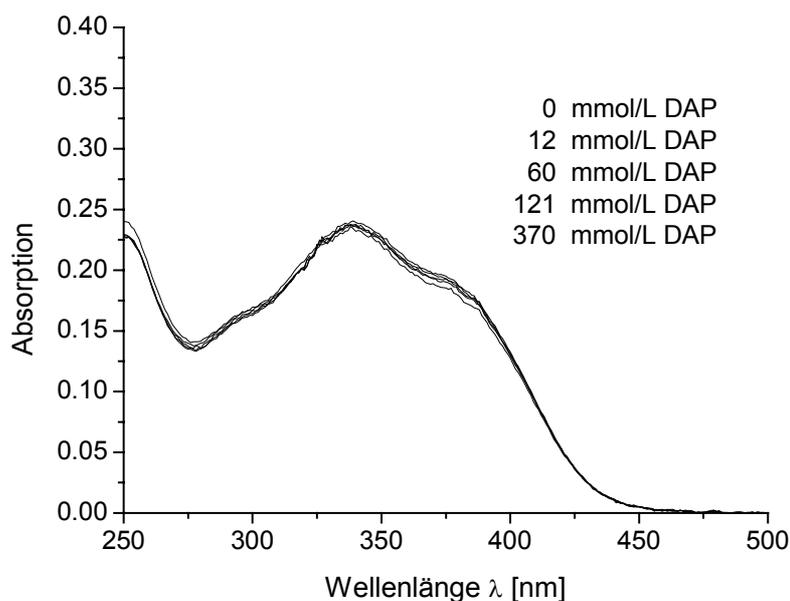


Abbildung 3-14. Absorptionsspektren von Sensorschicht **S4** bei steigender 1,3-Diaminopropan (DAP)-Konzentration. Es findet keine Reaktion und somit auch keine Absorptionsänderung statt.

Aus den Ergebnissen kann auf eine erhöhte Selektivität der Sensorschicht **S2** gegenüber Diaminen im Vergleich zu **S4** geschlossen werden. Auf die möglichen Gründe für dieses Verhalten soll im weiteren Verlauf des Kapitels näher eingegangen werden. In Tabelle 3-3 sind die Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktionen der Sensorschichten **S2** bzw. **S4** mit den verwendeten Aminen und Diaminen zusammengestellt (siehe Kapitel 1.7 für die Berechnung). Des Weiteren sind die n -Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (als $\log K_{OW}$) der Amine gegeben. Dieser Verteilungskoeffizient gibt Auskunft über das Verhältnis zwischen der (Gleichgewichts-)Konzentration eines Amins (oder anderen Stoffes) in einem Zweiphasensystem aus n -Oktanol und Wasser^[69]. Je größer der $\log K_{OW}$ -Wert für das entsprechende Amin, desto lipophiler ist es. Somit lässt sich abschätzen, ob und in welchem Ausmaß ein Amin in die hydrophobe bzw. lipophile Polymerschicht übergegangen ist.

Amin	$K [M^{-1}]$ S2	$K [M^{-1}]$ S4	$\log K_{OW}$
Diaminomethan	1	n.b. ^a	-2.17
1,2-Diaminoethan	4	n.b. ^a	-2.04
1,3-Diaminopropan	8	n.b. ^a	-1.43
1,4-Diaminobutan	4	1	-0.7
1,5-Diaminopentan	8	4	-0.26
1,6-Diaminohexan	11	4	+0.28
1-Propylamin	15	15	+0.48
1-Butylamin	46	41	+0.97
Diethylamin	2	1	+0.58
Triethylamin	5.5	5	+1.45

Tabelle 3-3. Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktion der Sensorschichten **S2** und **S4** mit verschiedenen Aminen. Zusätzlich sind die n -Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) der Amine gegeben. ^anicht bestimmbar aufgrund vernachlässigbarer Intensitätsänderung der Absorption

Zunächst ist zu bemerken, dass die Werte für K insgesamt sehr klein sind. Dies ist auf a) eine sehr geringe Amin-Konzentration in der Farbstoff-Polymer-Schicht ($\rightarrow \log K_{OW}$) und b) eine vergleichsweise geringe Reaktivität der TFA-Gruppe zurückzuführen.

Für die Schicht **S2** ergeben sich hinsichtlich der Mono-Amine erhöhte Selektivitäten für die primären Amine 1-Propylamin und 1-Butylamin gegenüber den sekundären bzw. tertiären Aminen Diethylamin und Triethylamin, obwohl diese bezüglich 1-Propylamin größere $\log K_{OW}$ -Werte aufweisen. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der verzweigten Amine wird die Interaktion mit der TFA-Gruppe sterisch behindert, was zu den vergleichsweise niedrigen Gleichgewichtskonstanten führt. Die effizientere Extraktion ($\log K_{OW} = +0.97$) von 1-Butylamin in die Polymerschicht bedingt eine Selektivitätssteigerung um das Doppelte im Vergleich zu 1-Propylamin. Innerhalb der Diamine zeigen die Gleichgewichtskonstanten eine höhere Selektivität von **S2** gegenüber dem lipophileren 1,6-Diaminohexan als für Diaminomethan. Diese Ergebnisse korrespondieren mit den K_{OW} -Werten der jeweiligen Diamine. Mit steigender Kettenlänge der Diamine erhöht sich auch deren Lipophilie, was wiederum die Extraktion in die lipophile Polymer-Schicht fördert. Für 1,3-Diaminopropan ergibt sich ein größerer Wert für K_{eq} als erwartet. Eine mögliche Erklärung dafür wird später im Kapitel gegeben.

Die Kalibrationskurven der Sensorschicht **S2** gegenüber einigen ausgewählten Aminen und Diaminen ist in Abbildung 3-15 veranschaulicht. Aus der grafischen Darstellung lassen sich die Sensitivitätsbereiche von **2** in der Polymerschicht abschätzen. So weist **S2** die größte Sensitivität für Amine im Bereich von 0.01 bis 0.3 M auf.

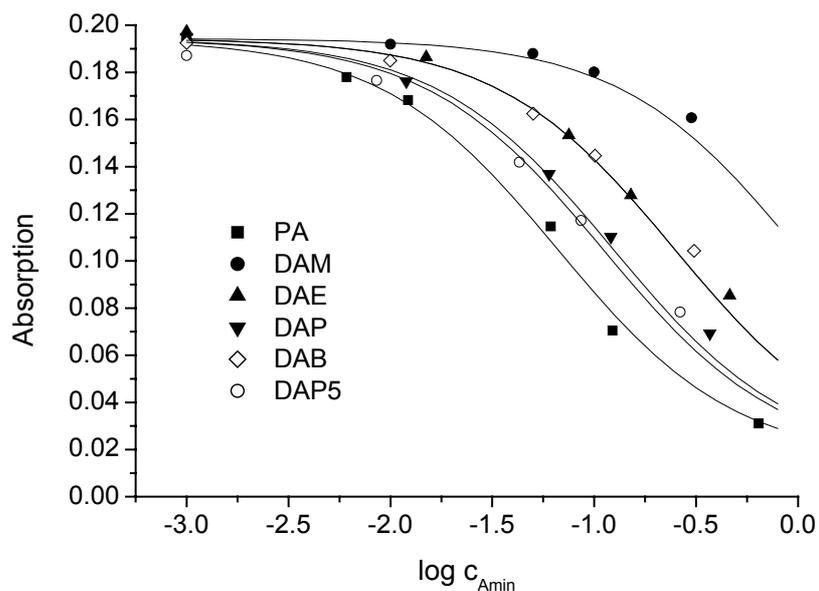


Abbildung 3-15. Ansprechverhalten der Sensorschicht **S2** gegenüber wässrigen Amin-Lösungen (PA, 1-Propylamin; DAM, Diaminomethan; DAE, 1,2-Diaminoethan; DAP, 1,3-Diaminopropan; DAB, 1,4-Diaminobutan; DAP5, 1,5-Diaminopentan; pH = 13). Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstanten K dar.

Bezüglich der Monoamine 1-Propylamin, 1-Butylamin, Diethylamin und Triethylamin werden für **S4** vergleichbare Gleichgewichtskonstanten erhalten und folglich ebensolche Selektivitätsunterschiede wie für **S2** beobachtet. Wie bereits für die Reaktionen von **S2** mit den Monoaminen näher erläutert, beeinflussen auch hier zum einen die Lipophilie der Amine und zum anderen die sterischen Beanspruchungen der Analyten die Lage des Gleichgewichtes.

Obwohl **S4** mit den oben genannten Mono-Aminen reagiert, zeigt die Sensorschicht – wie zuvor in Abbildung 3-14 beispielhaft veranschaulicht – überraschenderweise keine Reaktion mit den Diaminen Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan und 1,4-Diaminobutan. Lediglich das lipophilere 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan rufen eine Signaländerung in der Absorption hervor. Die Ergebnisse sind Indiz dafür, dass abgesehen von der Lipophilie der Diamine, ein weiteres Phänomen die Selektivitäten der Farbstoffe **2** und **4** beeinflusst.

Reaktion von 2 und 4 mit Aminen in Lösung

Neben den Untersuchungen in Polymerschichten wurden die Reaktionen der Chromoreaktanden **2** und **4** in Lösung mit einigen Aminen näher untersucht. Für die Versuche wurden Toluol, Essigsäureethylester und Dichlormethan als Lösungsmittel sowie 1-Propylamin, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan und 1,4-Diaminobutan als Amine ausgewählt.

Zu den in Quarzküvetten befindlichen Farbstofflösungen wurden, je nach Reaktivität, die reinen oder mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnten Amine gegeben. Nach jeder Zugabe wurden die Absorptionsspektren dieser Lösungen aufgenommen. Dieser Ablauf erfolgte so lange, bis im Spektrum die Bande der entsprechenden Trifluoracetyl-Form von **2** bzw. **4** verschwunden war bzw. die Amin-Zugabe keine weitere Änderung im Spektrum mehr hervorrief.

Wie schon für die Reaktionen der Chromoreaktanden **2** und **4** in Polymerschichten wurden auch für die Hemiaminal-Bildung in Lösung die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. In Tabelle 3-4 sind die aus den Absorptionsspektren berechneten Werte für K der Reaktionen von **2** und **4** in Essigsäureethylester mit verschiedenen Aminen zusammengefasst.

Amin	$K_{\text{eq}} [\text{M}^{-1}]$ 2	$K_{\text{eq}} [\text{M}^{-1}]$ 4
1,2-Diaminoethan	21000	1000
1,3-Diaminopropan	27000	1300
1,4-Diaminobutan	13500	550
1-Propylamin	195	195

Tabelle 3-4. Gleichgewichtskonstanten für die Hemiaminal-Bildung von **2** und **4** mit verschiedenen Aminen in Essigsäureethylester

Generell ergeben sich für die Hemiaminal-Bildung der beiden Sensor-Farbstoffe in Lösung deutlich größere Gleichgewichtskonstanten als in den Polymerschichten (vgl. Tabelle 3-3). Dieser signifikante Unterschied kann auf eine mögliche Diskrepanz zwischen den tatsächlichen Amin-Konzentrationen zurückgeführt werden.

Im Falle der Sensor-Membranen ist anzunehmen, dass nur ein geringer Teil der hydrophilen Amine in die hydrophobe PVC-Membran diffundiert (siehe $\log K_{OW}$ in Tabelle 3-3). Somit ist die tatsächliche Amin-Konzentration in der Schicht viel geringer, als in der sie umgebenden wässrigen Lösung.

Wie aus Tabelle 3-4 weiter zu entnehmen ist, ergeben sich für die Reaktionen der beiden Chromoreaktanden mit 1-Propylamin gleiche Werte für die Gleichgewichtskonstanten. Verbindung **2** zeigt auch in Lösung die schon bereits in Polymerschichten festgestellte höchste Selektivität gegenüber DAP in der Reihe der untersuchten Diamine.

Ferner zeigen die Ergebnisse, dass Chromoreaktand **4** in Lösung nun auch mit den Diaminen reagiert. Im Vergleich zu **2** ergeben sich aber deutlich geringere Sensitivitäten.

Nachfolgend werden die Gründe für die signifikanten Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten zwischen dem Monoamin 1-Propylamin und den Diaminen diskutiert und belegt.

Bedingt durch die unterschiedlichen chemischen Strukturen der Verbindungen **2** und **4** ergeben sich auch verschiedene Reaktionsmöglichkeiten mit Aminen. Für den Fall der Wechselwirkung von **2** und **4** mit den Monoaminen gibt es nur einen möglichen Weg, das entsprechende Hemiaminal zu bilden: jede Trifluoracetyl-Gruppe reagiert mit einer Aminogruppe. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die Reaktion von **2** mit Diaminen zwei mögliche Reaktionswege. Im ersten Fall reagieren *beide* Aminogruppen *eines* Diamines mit den zwei Trifluoracetyl-Gruppen von **2** und generieren somit eine Brücke zwischen den beiden Rezeptoreinheiten.

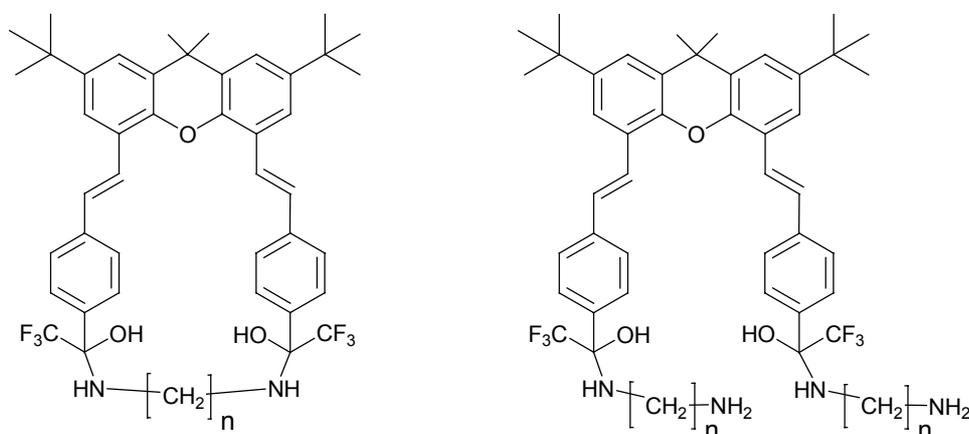


Abbildung 3-16. Mögliche Strukturen der verbrückten (links) und unverbrückten (rechts) Hemiaminale nach der Reaktion von **2** mit Diaminen ($n = 1-6$)

Zum Zweiten ist es ebenso denkbar, dass *zwei* Diamine über jeweils *eine* ihrer Aminofunktionen an die TFA-Gruppen binden und Hemiaminale bilden. Die zweite Aminogruppe erlaubt dann die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Hemiaminal-Strukturen stabilisieren (siehe dazu Abbildung 3-19).

Ein gängige Methode zur Bestimmung von Bindungsstöchiometrien in Gleichgewichten ist die *kontinuierliche Variation* nach Job^[70] (sog. *Job-Methode*).



Hierzu verfolgt man beispielsweise die Intensität im Absorptionsmaximum des Reaktanden bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der beiden Partner ($b/a = \text{variabel}$) bei konstanter Reaktand-Konzentration ($b = \text{konstant}$). Diese trägt man gegeneinander auf, wodurch sich eine Kurve ergibt, die einen Knickpunkt bei der „Sättigungskonzentration“ aufweist. Der Schnittpunkt, der an die beiden Kurvenäste angelegten Tangenten, gibt in Form des zugehörigen Wertes auf der Abszisse die Zusammensetzung des Komplexes an.

Um festzustellen, welche Zusammensetzung das entstehende Hemiaminal bei der Reaktion von **2** mit 1,3-Diaminopropan hat, wurde die *Job-Methode* verwendet. Dazu wurde eine Stammlösungen von **2** in einer für Absorptionsmessungen geeigneten Konzentration hergestellt. Weiterhin stand eine 1,3-Diaminopropan-Lösung in passender Konzentration zur Verfügung. Für die Absorptionsmessung jeder einzelnen Reaktand-Amin-Mischung, wurde jedes Mal dasselbe Volumen der Stammlösung **2** mit unterschiedlichen Volumina an Aminlösung in die Küvette gegeben. Die Küvette wurde anschließend mit dem Lösungsmittel (in Abhängigkeit von der Aminzugabe) bis zu einem bestimmten Gesamtvolumen aufgefüllt. Somit sollten Verfälschungen durch Verdünnungseffekte ausgeschlossen werden. Für jede Mischung wurde das Absorptionsspektrum aufgenommen. Aus den erhaltenen Daten wurden *Job-Plots* (nach der oben beschriebene Weise) erstellt. Leider wurden keine verwertbaren Ergebnisse mit dieser Methode erhalten. Es ist anzunehmen, dass die bei der Reaktion gebildeten Hemiaminal-Komplexe nicht stabil genug sind, um zuverlässige Aussagen liefern zu können.

Da alle bisherigen Versuche (auch NMR-Titrationen) die Zusammensetzung des **2**-DAP-Adduktes in Lösung zu ermitteln, fehlschlagen, musste ein anderer Weg gewählt werden.

Um beurteilen zu können, ob die Bildung eines verbrückten Hemiaminals wirklich stattfindet, musste dieses also isoliert und seine Struktur analysiert werden. Da die betrachtete chemische Reaktion jedoch reversibel, die verwendeten Amine zudem noch (sehr) flüchtig, und die Hemiaminale damit nicht zu isolieren sind, ist es nötig das Gleichgewicht auf die Seite des Hemiaminals zu verschieben und es in eine isolierbare Form zu überführen. Dies gelang, indem zu einer Lösung bestehend aus **2** und 1,3-Diaminopropan 1-(Trimethylsilyl)-1*H*-imidazol (TMSI) gegeben wurde. TMSI ist als starkes Silylierungsmittel bekannt^[71, 72], welches selektiv Trimethylsilylgruppen auf aliphatische Hydroxyl-Gruppen überträgt, aber nicht mit Aminogruppen reagiert.^[72] Durch die Silylierung wird die Hydroxyl-Gruppe des Hemiaminals **2-HA** blockiert und folglich die Rückreaktion, welche die Bildung der Trifluoracetyl-Gruppe bedingen würde, verhindert. Die Strategie ist nachfolgend in Abbildung 3-17 dargestellt.

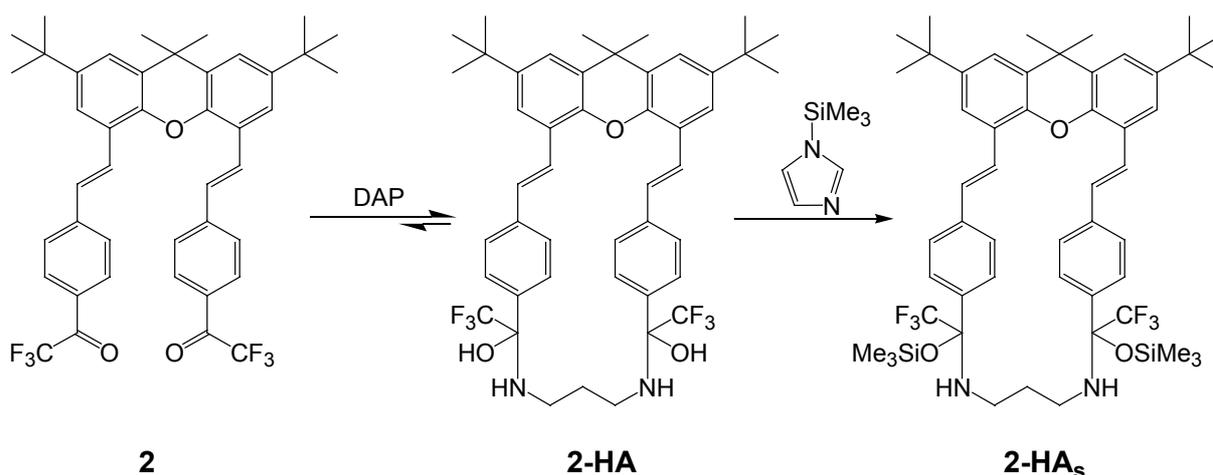


Abbildung 3-17. Darstellung des verbrückten silylierten Hemiaminals **2-HA_s** durch die Reaktion von **2**, 1,3-Diaminopropan (DAP) und TMSI.

Das geschützte Hemiaminal **2-HA_s** wurde als Feststoff isoliert und einer massenspektrometrischen Analyse (Micro-ESI) unterzogen. Das Massenspektrum (Abbildung 3-18) zeigt eindeutige Signale für das verbrückte und silylierte Hemiaminal **2-HA_s** bei m/z 937 $[M+H]^+$ und m/z 959 $[M+Na]^+$. Die Präsenz eines unverbrückten silylierten Hemiaminals (m/z 1010) konnte nicht festgestellt werden.

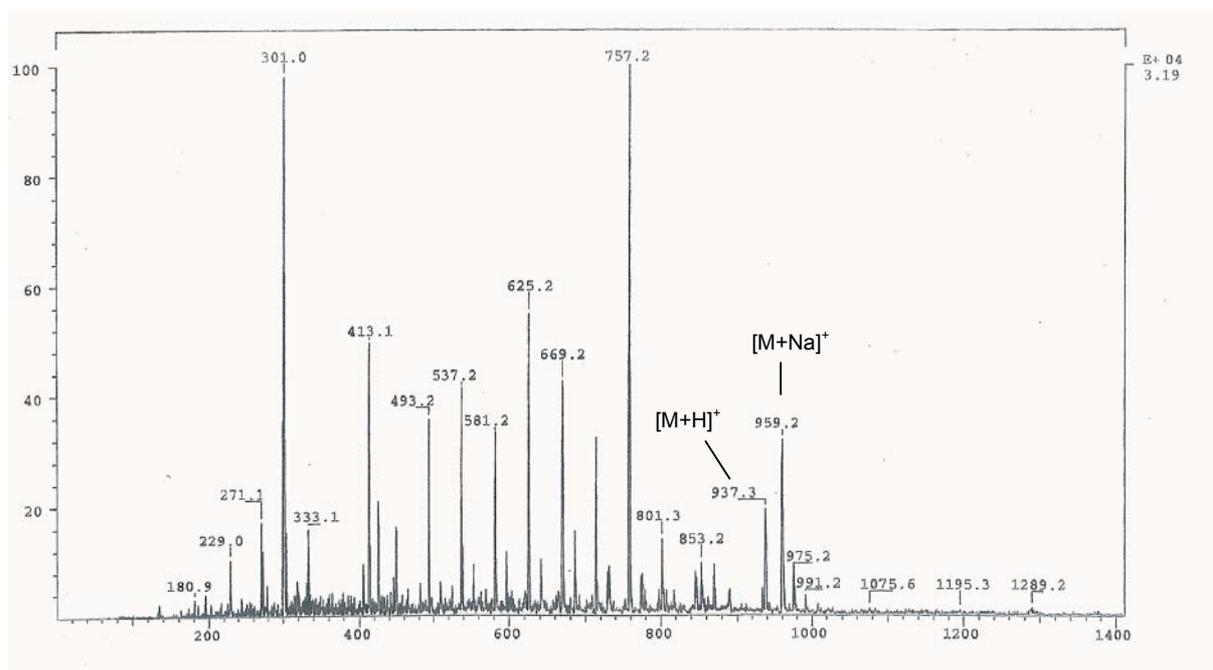


Abbildung 3-18. Massenspektrum (Micro-ESI) des isolierten geschützten Hemiaminals **2-HA_s**

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die kurzkettigen Diamine (Diaminomethan bis 1,3-Diaminopropan) brückenartig gebunden werden können, wenn diese mit **2** reagieren. Aufgrund der Tatsache, dass **4** nur eine TFA-Gruppe im Molekül trägt, ist eine Ausbildung einer verbrückten Struktur nicht möglich. Folglich erklärt dies partiell die unterschiedlichen Selektivitäten der Chromoreaktanden **2** und **4** gegenüber den verwendeten Diaminen. Aus den oben genannten Ergebnissen erschließt sich auch die generelle Präferenz der gelösten Chromoreaktanden von Diaminen gegenüber dem Monoamin 1-Propylamin (Tabelle 3-4).

Die Präferenz für 1,3-Diaminopropan in der Reihe der Diamine kann für **4** aufgrund der chemischen Struktur (nur eine TFA-Gruppe) jedoch nicht auf die Bildung von Hemiaminal-Brücken zurückgeführt werden. In dem Fall üben vermutlich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Hemiaminale stabilisieren können, eine entscheidende Rolle aus. Der Unterschied der Gleichgewichtskonstanten von 1,2-Diaminoethan und 1,4-Diaminobutan wird wie folgt begründet. Es wird angenommen, dass die kürzeren Diamine (1,2-Diaminoethan und 1,3-Diaminopropan) - aufgrund der Präferenz eines 6.5 gliedrigen Wasserstoffbrückenbindungs-Ringes (**A**) gegenüber eines 8.5 gliedrigen Ringes (**B**) mit 1,4-Diaminobutan - eine größere Stabilisierung der Hemiaminale hervorrufen (Abbildung 3-19).^[50]

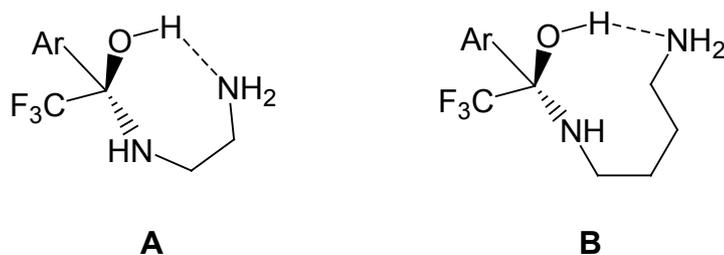


Abbildung 3-19. Strukturen der über Wasserstoffbrückenbindungen (-----) stabilisierten Hemiaminale

Die Untersuchungen zu den Reaktionen der Chromoreaktanden mit Aminen in Toluol bzw. Dichlormethan zeigen hinsichtlich der Gleichgewichtskonstanten ähnliche Selektivitätsunterschiede zwischen den Aminen wie in Essigsäureethylester. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Essigsäureethylester werden jedoch deutlich geringere Gleichgewichtskonstanten in diesen Lösungsmitteln erhalten. Dabei ist folgender Trend (innerhalb eines Amins) für die Gleichgewichtskonstanten K zu bemerken:

$$K (\text{Dichlormethan}) < K (\text{Toluol}) < K (\text{Essigsäureethylester})$$

Für die Detektion von Aminen in Essigsäureethylester ergeben die Untersuchungen einen Sensitivitätsbereich von 0.056 – 0.18 mmol/L. Aufgrund der kleineren Gleichgewichtskonstanten ergeben sich in Toluol bzw. Dichlormethan entsprechend geringere Sensitivitäten für die untersuchten Amine.

3.2 Bis-Funktionaler Distyrylbenzen-Sensor-Farbstoff

Im folgenden Kapitel soll der bis-funktionelle Farbstoff **5** (Abbildung 3-20) vorgestellt werden. Ihm eigen ist eine lineare Bis-Stilben-Struktur an deren beiden Enden sich jeweils eine Trifluoracetylgruppe befindet. Die optischen Eigenschaften von **5** sowie die spektroskopischen Änderungen, die durch die Reaktion mit 1-Butylamin hervorgerufen werden, werden erläutert. Mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurden die Reaktionen mit 1-Butylamin in verschiedenen Lösemitteln verfolgt, um die optischen Eigenschaften der beteiligten Reaktionsspezies zu studieren. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten wurden Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen bestimmt.

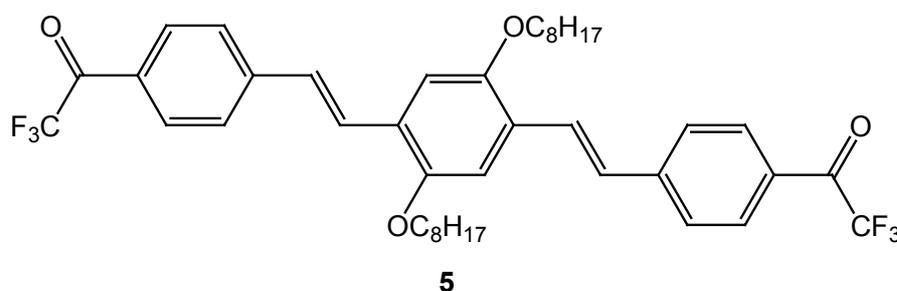


Abbildung 3-20. Struktur des linearen bis-funktionellen Farbstoffes **5**

3.2.1 Synthese

Ausgangsstoff für die Synthese von **5** ist 1,4-Dibrom-2,5-bis-octyloxybenzen **6**, welches durch Alkylierung von 1,4-Dibromhydrochinon mit 1-Octylbromid nach etablierten Vorschriften^[73] in guten Ausbeuten (~75%) hergestellt wurde (Abbildung 3-21).

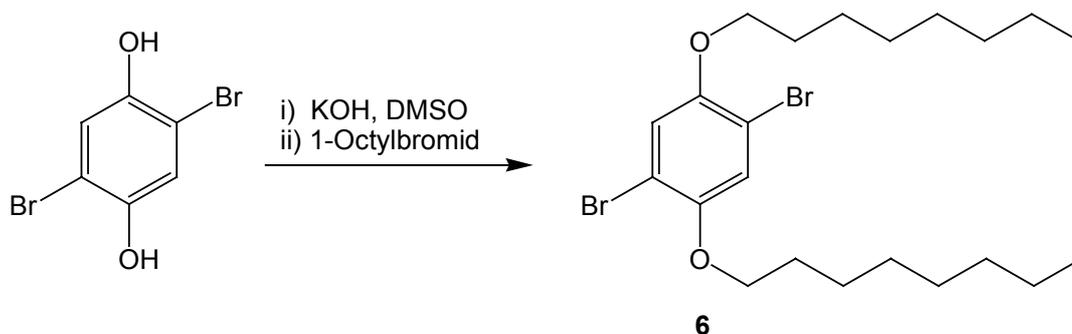


Abbildung 3-21. Synthese der Ausgangs-Verbindung **6**

Verbindung **6** stellt einen weiß-kristallinen Feststoff dar, welcher mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Zur Herstellung von Chromoreaktand **5** wurde unter Heck-Bedingungen die Verbindung **6** mit Trifluoracetylstyrol **1**, Triethylamin und Pd(PPh₃)₂Cl₂ in THF bei 80°C zur Reaktion gebracht (Abbildung 3-22). Das nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie gereinigt und ergab in moderaten Ausbeuten 2,5-Bis(4'-trifluoracetylstyryl)-1,4-dioctyloxybenzen **5** als rot-orange farbene Kristallnadeln. Das mono-substituierte Derivat wurde lediglich als Nebenprodukt in geringen Mengen isoliert.

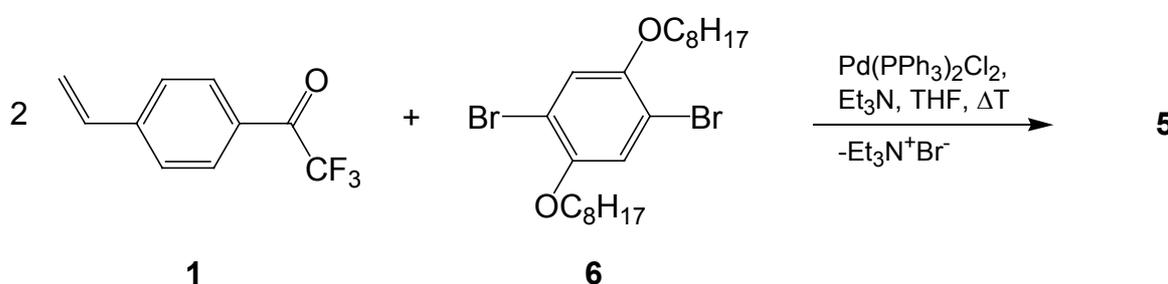


Abbildung 3-22. Syntheschema für **5** (das mono-substituierte Nebenprodukt wurde in der Reaktionsgleichung vernachlässigt)

Im Massenspektrum wurde für **5** der Molpeak m/z 730 eindeutig festgestellt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen ebenfalls mit den Erwartungswerten überein. Des Weiteren sicherten ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen die Struktur der erhaltenen Verbindung **5** ab.

3.2.2 Optische Eigenschaften

Chromoreaktand **5** ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise in Toluol, verschiedenen Ethern, Essigsäureethylester und (chlorierten) Kohlenwasserstoffen gut löslich. Dies ist auf die löslichkeitsvermittelnden Eigenschaften der beiden Octyloxy-Seitenketten im Molekül zurückzuführen. Das analoge Molekül – lediglich ohne diese Seitenketten – zeigte eine deutlich verringerte Löslichkeit in den oben genannten Lösungsmitteln.

Die nachfolgende Tabelle 3-5 fasst die optischen Eigenschaften von **5** in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen. Die Werte für die langwelligsten Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max, abs}}$) liegen im Bereich von 431 bis 444 nm und zeigen

demnach nur geringe Solvatochromie. Neben dem eben genannten Maximum weist das Absorptionsspektrum eine weitere Bande im kurzwelligeren Bereich (~360 nm) auf, welche jedoch weniger intensiv ist. Die angegebenen molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) wurden für die langwelligen Maxima bestimmt und zeichnen sich durch sehr hohe Werte aus, die auf intensive $\pi - \pi^*$ -Elektronen-Übergänge zurückzuführen sind. Im Vergleich zu den Absorptionsmaxima sind die Emissionsmaxima ($\lambda_{\max, \text{em}}$) der Verbindung **5** deutlich von der Lösungsmittelpolarität abhängig. So reichen die Werte von etwa 480 nm in unpolarem n-Hexan bis hin zu 602 nm in stark polarem Acetonitril.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F	ϵ_r
n-Hexan	431	46900	482	1.00	1.9
Toluol	440	48900	508	1.00	2.4
Diethylether	437	51400	508	0.87	4.3
Essigsäureethylester	439	49200	532	0.95	6.0
Dichlormethan	444	53600	557	0.84	9.1
Aceton	441	53500	583	0.59	20.7
Acetonitril	438	46200	602	0.11	37.5

Tabelle 3-5. Optische Eigenschaften von **5** in verschiedenen Lösungsmitteln. Zusätzlich sind die Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r) der Solventien (bei 20°C)^[69] gegeben.

In Tabelle 3-5 sind des Weiteren die Fluoreszenz-Quantenausbeuten (Φ_F) zusammengefasst. Verbindung **5** weist sehr hohe Werte für Φ_F in den unpolaren und den mäßig polaren Lösungsmitteln auf. Lediglich in Acetonitril werden sehr kleine Quantenausbeuten erhalten.

Durch die Anordnung von zwei Octyloxy-Seitenketten im Molekül, die als Elektronendonoren (D) agieren und in Verbindung mit den stark elektronenziehenden TFA-Substituenten als Akzeptoren (A) an beiden Enden des Bis-Stilben-Moleküls wird ein quasi-symmetrisches π -konjugiertes Chromophor vom A – D – A-Typ aufgebaut. Je stärker die elektronenziehende Wirkung der Akzeptorsubstituenten am Chromophor ausgeprägt ist, desto weiter wird das Absorptionsmaximum in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben. So absorbiert beispielsweise eine

Distyryl-Verbindung mit Cyano-Gruppen (Hammett-Substitutions-Konstante $\sigma_p = 0.66$) anstelle der TFA-Substituenten (Hammett-Substitutions-Konstante $\sigma_p = 0.80$) und Hexyloxy-Seitenketten in Dichlormethan bei 409 nm^[74] und das Bis-Stilben ohne jegliche terminale Substituenten bei 388 nm.^[26] Dies bedeutet also, dass eine Verringerung der Akzeptorstärke an der Peripherie des Chromophores zu einem hypsochromen Shift im Absorptionsspektrum führt.

3.2.3 Reaktionen mit 1-Butylamin

Der Chromoreaktand **5** besitzt zwei TFA-Gruppen aufgrund dessen eine stufenweise Umsetzung mit Aminen zu den Mono-Hemiaminalen und anschließend zu den entsprechenden Bis-Hemiaminalen erfolgen kann. Die Hemiaminal-Bildung wurde intensiv für die Reaktion von **5** und 1-Butylamin in Lösung mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In Abbildung 3-23 ist schematisch ein möglicher Reaktionsverlauf dargestellt.

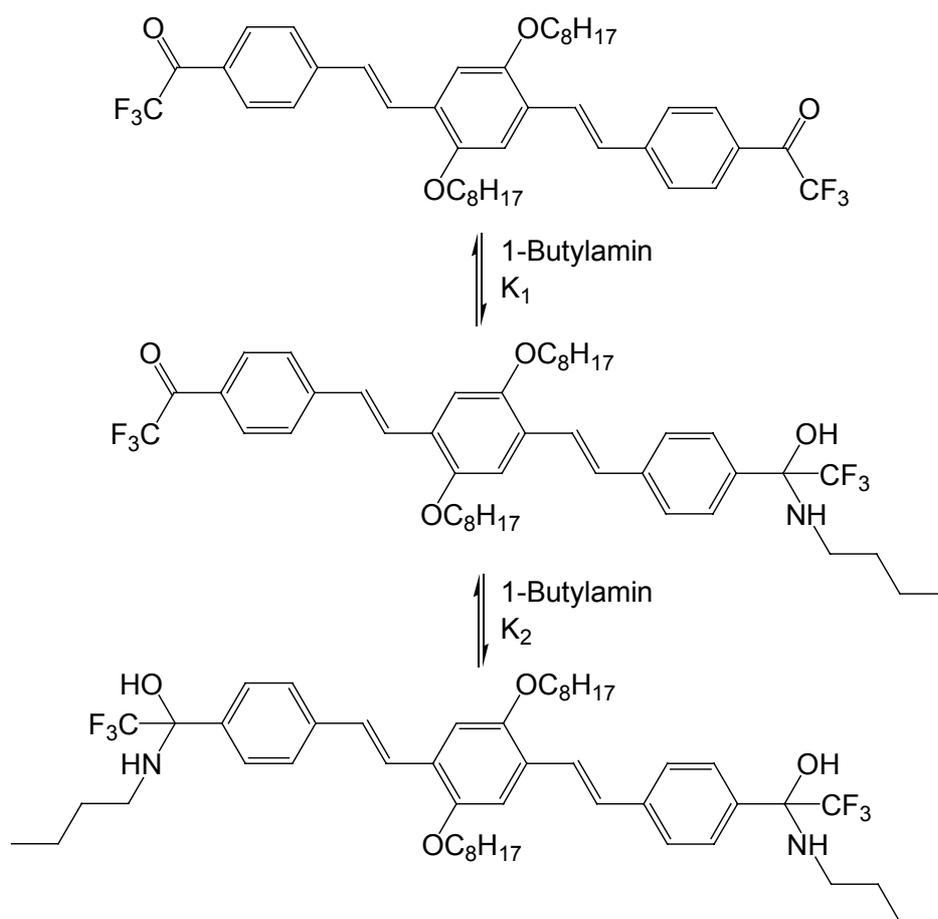


Abbildung 3-23. Stufenweise Umwandlung von **5** zum Bis-Hemiaminal aufgrund der Reaktion mit 1-Butylamin

Die Gleichgewichtskonstanten für die reversiblen Reaktionen sind in der obigen Abbildung als K_1 und K_2 gekennzeichnet. Im späteren Verlauf des Kapitels wird auf deren Bestimmung und Interpretation näher eingegangen.

Bei der Reaktion von **5** mit 1-Butylamin kommt es auch hier aufgrund der Verringerung der Akzeptorstärke der TFA-Gruppe infolge der Bis-Hemiaminal-Bildung zu einem hypsochromen Shift des Absorptionsmaximums.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F
n-Hexan	389	437	1.00
Toluol	394	446	0.81
Diethylether	389	440	0.77
Essigsäureethylester	391	443	0.73
Dichlormethan	393	448	0.70
Aceton	390	445	0.66
Acetonitril	394	447	0.66

Tabelle 3-6. Optische Eigenschaften der Bis-Hemiaminal-Form von **5** in verschiedenen Lösungsmitteln

Aus Tabelle 3-6 ist zu entnehmen, dass die Absorptionsmaxima für das Bis-Hemiaminal in allen verwendeten Lösungsmitteln bei ca. 390 nm liegen. Im Gegensatz zum reinen **5** unterliegen die Emissionsmaxima des Hemiaminals kaum einem solvatochromen Einfluss. Sie sind im Bereich von 437 nm in n-Hexan und 447 nm in Acetonitril zu finden. Bemerkenswert sind die durchgängig hohen bis sehr hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F in allen verwendeten Lösungsmitteln.

Die sukzessive Intensitätsabnahme des Absorptionsmaximums von **5** bei 440 nm (TFA-Form) durch stufenweise Erhöhung der Konzentration von 1-Butylamin (0-1000 mM) zu einer $1.4 \cdot 10^{-5}$ M **5**-Toluol-Lösung wird in Abbildung 3-24 aufgezeigt. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass mit dem Verschwinden dieser Absorptionsbande der gleichzeitige Aufbau eines neuen kurzwelligen Maximums bei ungefähr 390 nm, welches der Bis-Hemiaminal-Form entspricht, verbunden ist. Für die Mono-Hemiaminal-Spezies kann - aufgrund der Überlagerung der Spektren - das Absorptionsmaximum lediglich abgeschätzt werden. Es liegt bei ca. 420 nm, wie

nachfolgend näher erläuterte theoretische Berechnungen untermauern. Wie aus der folgenden Darstellung außerdem zu erkennen ist, durchläuft die Spektrenschar einen langwelligen isosbestischen Punkt bei 410 nm.

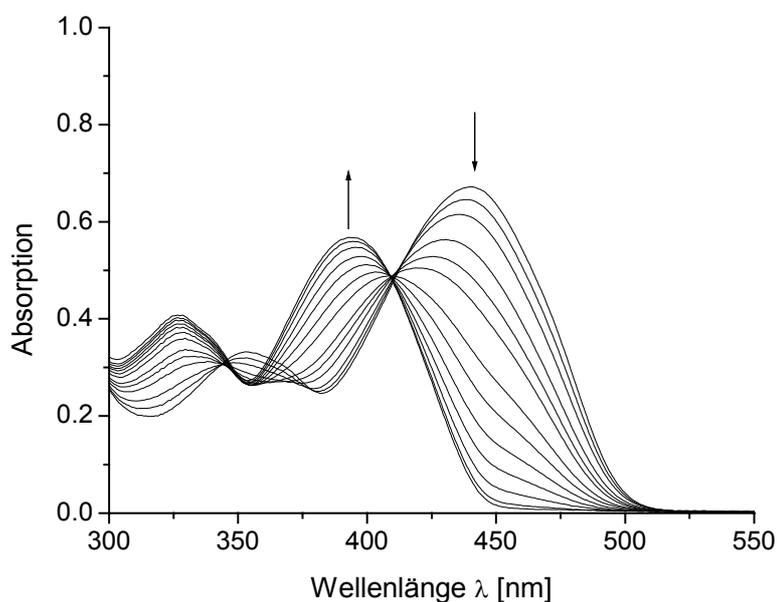


Abbildung 3-24. Absorptionsspektren von **5** in Toluol ($1.4 \cdot 10^{-5}$ M) bei Zugabe von 1-Butylamin in einem Konzentrationsbereich von 0 mM bis 1000 mM. Eine Intensitätsabnahme bei 440 nm und eine Zunahme bei 390 nm wird beobachtet.

Für die Fluoreszenzmessungen wurde im isosbestischen Punkt (der Absorption) angeregt. Die resultierende Emissions-Spektrenschar ist in Abbildung 3-25 dargestellt und zeigt die Veränderung der Fluoreszenzintensität von **5** in Toluol bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin.

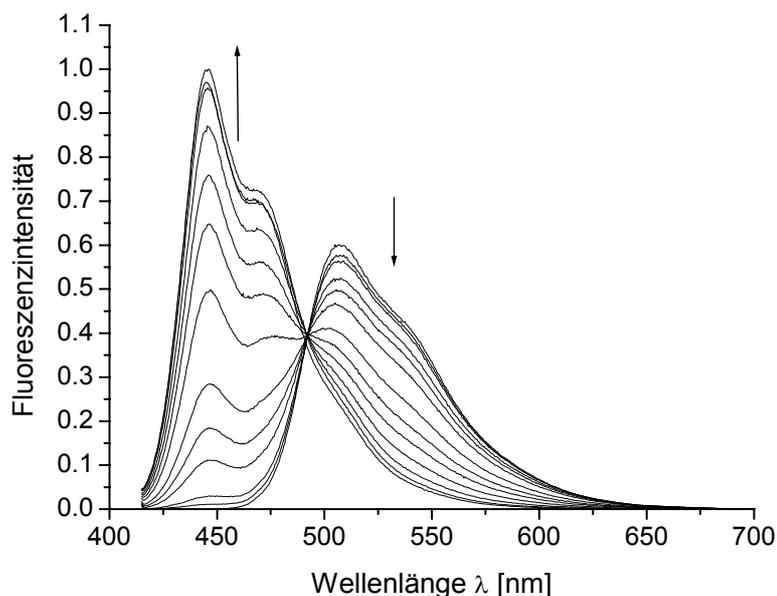


Abbildung 3-25. Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$) von **5** in Toluol bei Zugabe von 1-Butylamin

Für den Chromoreaktanden **5** in den verschiedenen Lösemitteln wurden folgende Sensitivitätsbereiche ermittelt (Tabelle 3-7):

Lösungsmittel	Sensitivitätsbereiche für
	1-Butylamin
Toluol	0.01 – 0.1 M
Dichlormethan	0.04 – 0.3 M
Essigsäureethylester	0.01 – 0.75 M

Tabelle 3-7. Sensitivitätsbereiche für **5** in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber 1-Butylamin

3.2.4 Multiples Gleichgewicht

Der Anteil der drei Reaktionsspezies in Lösung - das reine Bis-TFA-Derivat, das Mono-Hemiaminal und das Bis-Hemiaminal (siehe Abbildung 3-23) - hängt zum einen von der Konzentration an 1-Butylamin in der Lösung und zum anderen von den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 der beiden chemischen Reaktionen ab.

Die beiden Gleichgewichtsreaktionen wurden in Dichlormethan, Toluol und Essigsäureethylester mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie näher untersucht. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus den

spektroskopischen Daten wurde das Vorhandensein von zwei sich bedingenden Gleichgewichten berücksichtigt, auch wenn lediglich die beiden vollständig (un-) reagierte Formen (Bis-TFA bzw. Bis-Hemiaminal-Form) spektroskopisch eindeutig zugeordnet sind.

Der aus der Auftragung der Absorptions- bzw. Fluoreszenzintensität gegen den Logarithmus der Amin-Konzentration [$A = f(\log c_{\text{Amin}})$] erhaltene sigmoidale Plot, wurde durch Variierung der Werte K_1 und K_2 optimal angepasst. Nähere Erläuterungen zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus den spektroskopischen Daten sind in Kapitel 1.7 zu finden.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die sigmoidale Kurvenanpassung für einen 1:1-Fall hier nicht angewendet werden konnte, da die beiden endständigen Rezeptorgruppen zu einem Chromophor gehören, somit in Konjugation miteinander stehen und daher sich gegenseitig beeinflussen.

Für die Reaktion mit 1-Butylamin wurden aus den Daten der Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 3-8 zusammengefasst. Bei den Spektrendaten wurden die Werte im jeweiligen Maximum von **5** für die Berechnung herangezogen.

Lösungsmittel	Absorption		Fluoreszenz	
	K_1 [M^{-1}]	K_2 [M^{-1}]	K_1 [M^{-1}]	K_2 [M^{-1}]
Toluol	18	17	15	15
Essigsäureethylester	80	1	22	6
Dichlormethan	2	20	4	35

Tabelle 3-8. Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 für die Reaktion von **5** mit 1-Butylamin in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet aus den Absorptions- und Emissionsdaten

Wie die Tabelle zeigt, ergeben beide Messmethoden vergleichbare Werte für die Gleichgewichtskonstanten in einem Lösungsmittel. Lediglich für die Ergebnisse in Essigsäureethylester sind größere Abweichungen zu erkennen.

Die Resultate lassen folgende Interpretationen zu: Die (beinahe) identischen Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 für die Reaktionen in Toluol sind Indiz dafür, dass beide Gleichgewichte „gleichrangig“ ablaufen. In Essigsäureethylester als

Lösemittel wird die erste Teilreaktion zum Mono-Hemiaminal begünstigt, was sich in der signifikant größeren Gleichgewichtskonstante K_1 widerspiegelt ($K_1 > K_2$). Eine Weiterreaktion zum Bis-Hemiaminal scheint – durch eine eventuelle Stabilisierung des Mono-Adduktes durch das Lösungsmittel – eingeschränkt zu sein. Für die Reaktion in Dichlormethan wird der umgekehrte Fall ($K_1 < K_2$) beobachtet. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen, welche thermodynamische und kinetische Betrachtungen einbezieht.

Erklärung 1: Das Gleichgewicht der ersten Teilreaktion liegt weit auf Seiten der Bis-TFA-Form, wodurch die Bildung des Mono-Hemiaminals erschwert ist. In der zweiten Gleichgewichtsreaktion reagiert dieses wenige Mono-Hemiaminal weiter zum Bis-Hemiaminal, wobei das Gleichgewicht durch Stabilisierungseffekte (z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) des Lösemittels zum Produkt verschoben wird.

Eine andere Erklärung bezieht kinetische Betrachtungen mit ein. Geht man davon aus, dass die Bildung des Mono-HA der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Gesamtreaktion ist, und die Weiterreaktion zum Bis-HA sehr schnell verläuft, so kann man von einer quasi-stationären Konzentration des Mono-HA sprechen. Daher ist die Konzentration des Mono-HA scheinbar gering, was zu den kleinen Werten für K_1 führt.

3.2.5 Computergestützte Berechnungen

Rang-Analyse

Mit den experimentell ermittelten Spektren-Daten für die Reaktion von **5** mit 1-Butylamin konnten weitere Berechnungen angestellt werden. In einer sogenannten Rang-Analyse (durchgeführt von Prof. Dr. U.-W. Grummt), erfolgte die Auftrennung der sich überlappenden Absorptionsbanden der einzelnen Reaktionsspezies. Somit konnte das Absorptionsmaximum der Mono-Hemiaminal-Form berechnet und bei ca. 420 nm lokalisiert werden. Die Absorptionsspektren der einzelnen Reaktionsspezies für die Reaktion von **5** mit 1-Butylamin in Essigester sind in Abbildung 3-26 dargestellt.

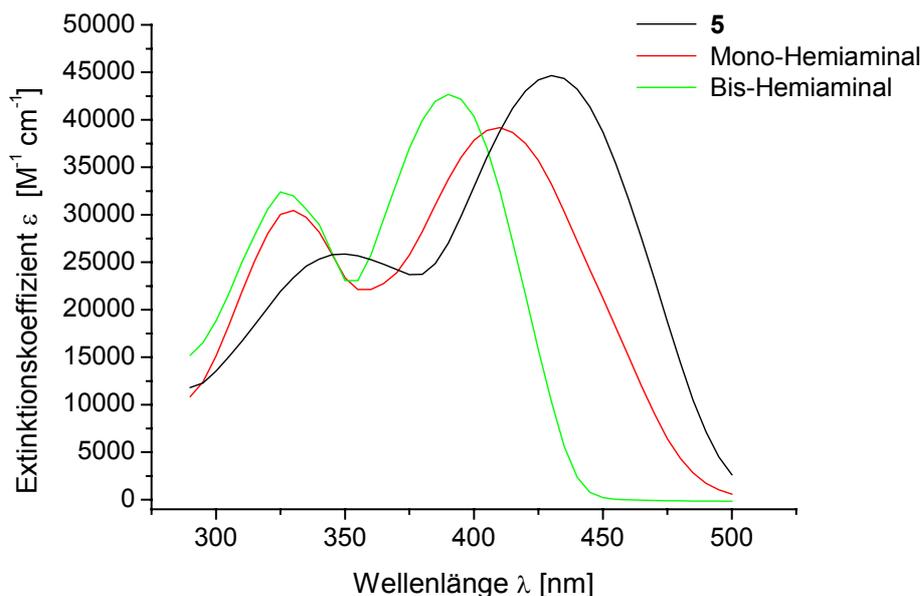


Abbildung 3-26. Berechnete Absorptionsspektren der drei Reaktionsspezies für die Interaktion von **5** und 1-Butylamin in Essigsäureethylester

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 aus den oben berechneten Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Aminkonzentration erfolgte mittels nichtlinearer Regression unter Verwendung des ALAU-Programms in einer modifizierten PASCAL-Version, die die Präsenz eines konsekutiven Gleichgewichtes berücksichtigt (Abschnitt 1.7). Für die Reaktion in Toluol bei 20°C ergeben die Berechnungen folgende Werte: $K_1 = 26.1 \pm 0.8 \text{ M}^{-1}$ und $K_2 = 36.5 \pm 1.3 \text{ M}^{-1}$. Die Ergebnisse für die Gleichgewichtskonstanten in Toluol liegen trotz einiger Abweichungen in der Größenordnung der experimentell ermittelten Werte. Anders die Situation für die Reaktion in Essigsäureethylester. Hier ergeben die Rechnungen Gleichgewichtskonstanten von $K_1 = 188.1 \pm 11.0 \text{ M}^{-1}$ und $K_2 = 48.8 \pm 2.1 \text{ M}^{-1}$. Diese Werte liegen weit ab der experimentell ermittelten Daten. Ein möglicher Grund für die Abweichungen liegt in den berechneten Extinktionskoeffizienten. Wie in Abbildung 3-26 zu erkennen ist, durchlaufen die „theoretischen“ Spektren – im Gegensatz zu den tatsächlichen – keinen gemeinsamen isobestischen Punkt. Eindeutig jedoch ist, dass auch für die berechneten Werte in Essigester gilt: $K_1 > K_2$.

Die Abhängigkeit der Konzentration einer Reaktionsspezies in der Lösung von der Aminkonzentration wird in der folgenden Abbildung 3-27 veranschaulicht.

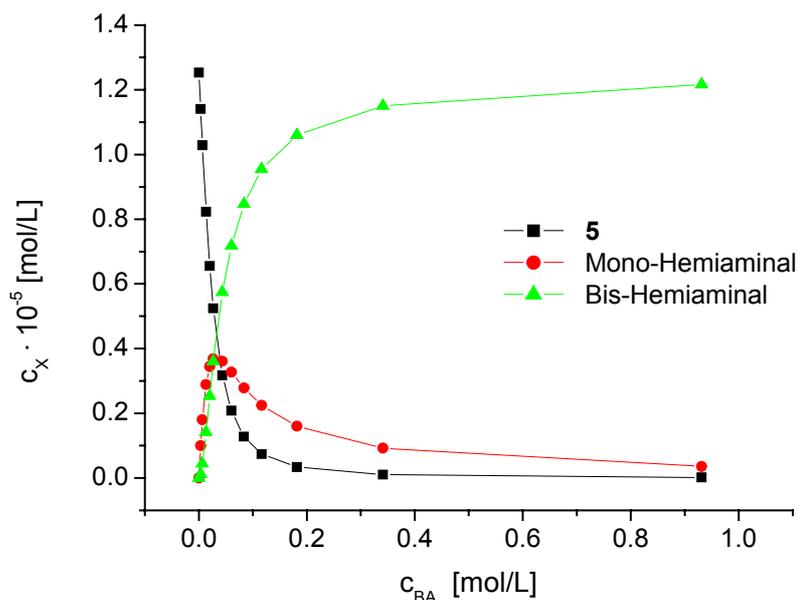


Abbildung 3-27. Konzentrationsverlauf der drei Reaktionsspezies in Toluol in Abhängigkeit von der 1-Butylamin-Konzentration

Des Weiteren wurden vereinfachte Strukturen von **5**, die anstelle der Octyloxy-Seitenketten Hydroxygruppen tragen, und Hemiaminale, die aus der Reaktion mit Ammoniak resultieren herangezogen, um die Absorptionsmaxima der TFA- und Hemiaminal-Formen und deren entsprechenden Oszillatorstärken zu berechnen.

Reaktionsspezies	Modellstrukturen	Experimentelle Werte	
	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] (Oszillatorstärke)	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] Toluol	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] Essigester
Bis-TFA	469 (1.65), 368 (0.47)	440, 356	439, 355
Mono-Hemiaminal	460 (1.35), 357 (0.85)	421, 329	424, 330
Bis-Hemiaminal	410 (1.78), 333 (0.41)	393, 329	392, 326

Tabelle 3-9. Berechnete Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken der vereinfachten Modellsubstanzen; zum Vergleich sind die experimentellen Daten von **5** gegeben

Obwohl die berechneten Absorptionsmaxima der vereinfachten Strukturen generell langwelliger sind als die der experimentell ermittelten Werte, ist der Trend zwischen theoretischen und praktischen Ergebnissen dennoch erkenn- und vergleichbar.

3.3 Funktionalisierte Triphenylamin-Farbstoffe

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen, wurde ein weiterer Struktur-Typ in Betracht gezogen, da es sich zeigte, dass zum einen die kooperativen Wechselwirkungen von mehreren intramolekularen Rezeptorgruppen die Amin-, aber vor allem die Diamin-Erkennung steigern und zum anderen die Sensitivität gegenüber den Aminen durch eine Erhöhung der Anzahl an TFA-Gruppen im Molekül beeinflusst wird. Ein sternförmiger Chromoreaktand mit drei TFA-substituierten Stilben-Seitenketten und Triphenylamin-Kern wurde entworfen, der die genannten „Vorteile“ der kooperativen Wechselwirkungen und der Sensitivitätsbeeinflussung durch mehrere Rezeptorgruppen im Molekül vereinen soll. Mit der Einbindung der TFA-Styrol-Gruppen in das TPA-Molekül wird ein symmetrisches D - (π - A)₃- System (*Push-Pull-System*) generiert, dessen spektroskopische Eigenschaften später näher beleuchtet werden. Durch diese Kombination können Absorptionen im langwelligen Bereich mit hohen Extinktionskoeffizienten erwartet werden.

Der Vergleich, der durch Austausch von TFA-Gruppen gegen Nitrogruppen im Molekül möglich wird, soll - wie bereits bei den Xanthenen **2** und **4** - Aufschluss über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der tripodalen Systeme geben.

3.3.1 Strukturmotiv: Triphenylamin

Triphenylamin (TPA) wurde bewusst als Strukturmotiv gewählt, da es aufgrund seiner starren Struktur^[75] und einfachen chemischen Funktionalisierbarkeit die Möglichkeit bietet, tripodal funktionalisierte, konjugierte und zudem pre-organisierte Farbstoffe zu synthetisieren. Des Weiteren wirkt TPA als Elektronendonator und ist für seine guten Fluoreszenzeigenschaften bekannt.^[75] Das Molekül ist annähernd planar, so dass man davon ausgeht, dass das zentrale Stickstoffatom weitestgehend sp²-hybridisiert ist. TPA weist eine propellerartige Konformation auf, bei der die identischen Phenylringe um die N - C-Bindung aus der Molekülebene um ca. 45° herausgedreht sind (Abbildung 3-28).^[76]

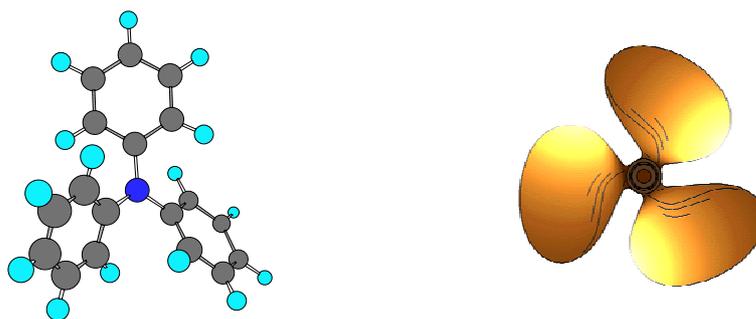


Abbildung 3-28. Propellerartige Konformation von Triphenylamin (in Anlehnung an^[77])

3.3.2 Synthese funktionalisierter Triphenylamine

Um die terminal funktionalisierten Stilben-Einheiten (TFA-Styren oder Nitro-Styren) mittels Heck-Reaktion in das TPA-Molekül einzuführen, bedarf es an einer für die Kupplung geeigneten Halogen-Komponente. Durch Iodierung von Triphenylamin wurde auf einfachem Weg ein kupplungsfähiges Substrat erhalten.

Die Iodierung (Abbildung 3-29) erfolgte mittels Quecksilber(II)-oxid und Iod in Ethanol bei Raumtemperatur.^[78] Verbindung **7** konnte in 82%iger Ausbeute als weiß kristallines Pulver isoliert werden. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls (C_3 -Drehachse) wurde in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lediglich ein einfacher Signalsatz für die Protonen bzw. C-Atome erhalten, deren Verschiebungen im Einklang mit den Literatur-Werten^[78] stehen.

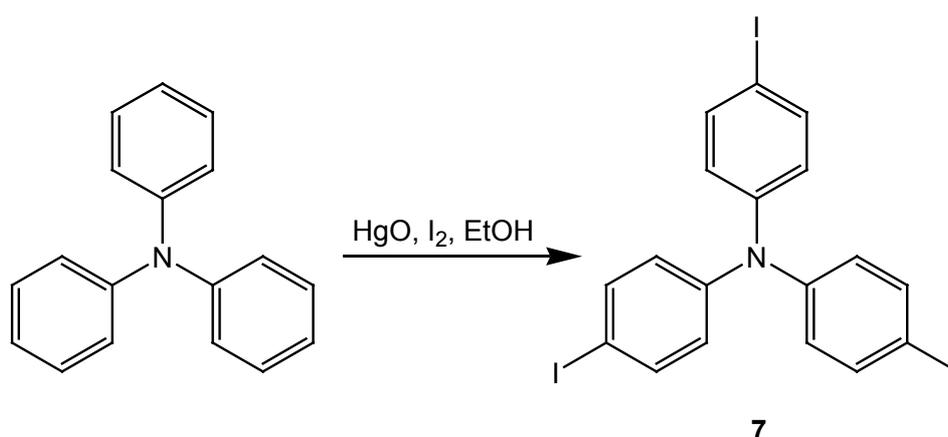


Abbildung 3-29. Iodierung von Triphenylamin

Die Darstellung der einheitlich TFA-substituierten sternförmigen Verbindung erfolgte durch eine Heck-Reaktion von Verbindung **7** mit einem 3-4 fachen Überschuss an

Trifluoracetylstyren **1** in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und Triethylamin in THF (Abbildung 3-30). Nach Aufarbeitung des Rohproduktes und anschließender säulenchromatografischer Reinigung wurde die dreifach substituierte Verbindung **8** in 12%iger Ausbeute in Form von roten Kristallnadeln erhalten.

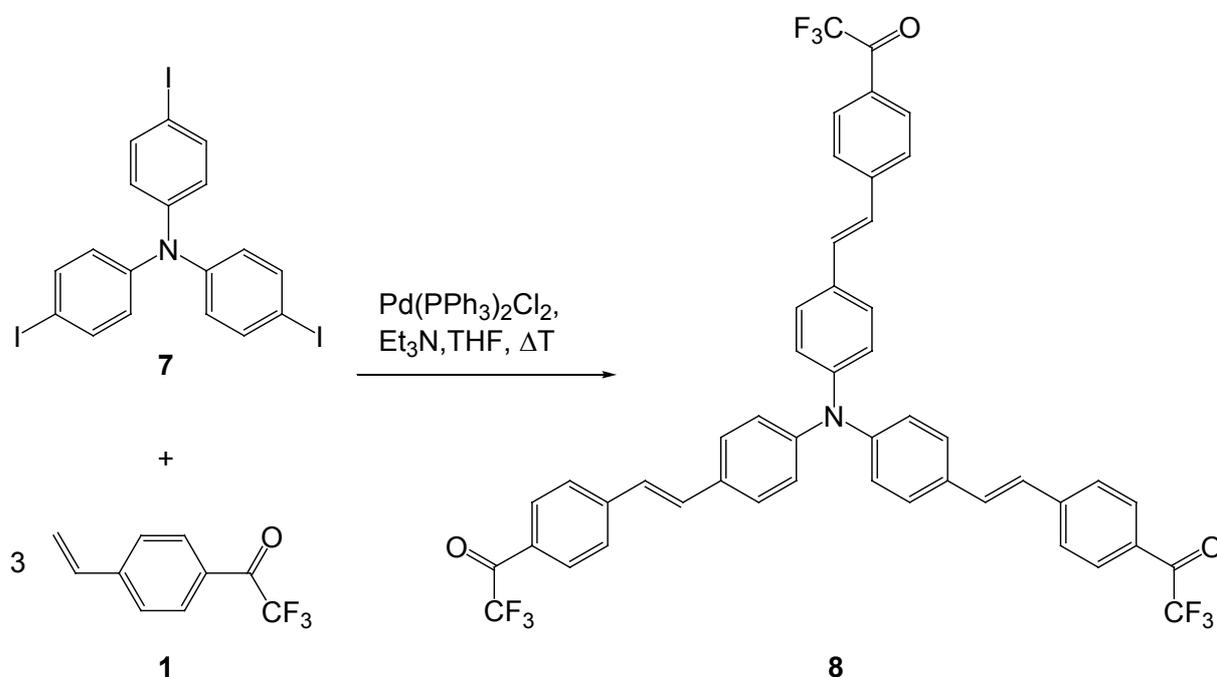


Abbildung 3-30. Synthese der tripodalen Verbindung **8**

Die neue Verbindung **8** konnte strukturell eindeutig charakterisiert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen lieferten den erwarteten Molpeak bei m/z 839. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnte auch hier aufgrund der Molekül-Symmetrie nur ein einfacher Signalsatz erhalten werden. Mit Hilfe von 2D-NMR-Messungen (HMQC und HMBC) konnten die Verschiebungen eindeutig zugeordnet werden und die angenommene Struktur von **8** bestätigt werden.

Semiempirische Rechnungen (PM3) zeigen wie schon für TPA auch für **8** die propellerartige Struktur (Abbildung 3-31). Die Stilben-Äste liegen als planare Seitenketten vor. Es zeigt sich auch hier, dass das Molekül nur gering von einer planaren Struktur abweicht.

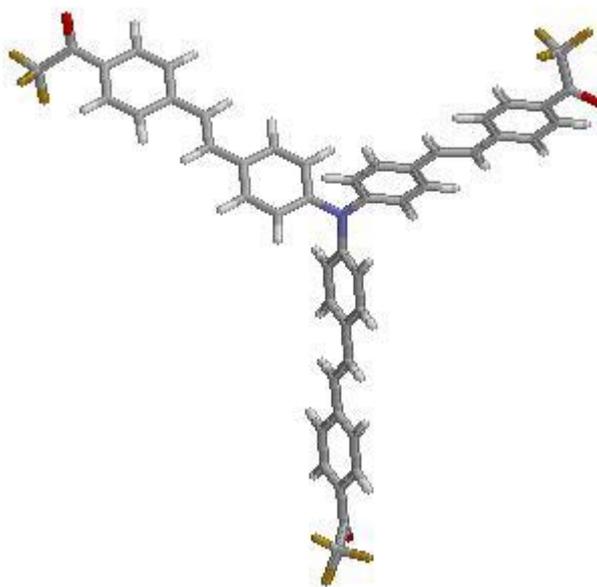


Abbildung 3-31. Optimierte Struktur von Verbindung **8** (minimiert durch semiempirische PM3-Rechnungen)

Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen, die anstelle der TFA-Gruppen nicht-reaktive Nitrogruppen tragen, sollte der Einfluss der Struktur auf die Selektivität und Sensitivität der Amin-Erkennung evaluiert werden. Dabei spielt die Anzahl der im Molekül enthaltenen TFA-Gruppen die entscheidende Rolle. Für den Vergleich wurden folglich zu **8** analoge Verbindungen hergestellt, welche eine, zwei oder drei Nitro-Gruppen anstelle der TFA-Gruppen tragen.

Die Synthesestrategie (Abbildung 3-32) sah für die Herstellung der gemischt-substituierten tripodalen Farbstoffe zunächst eine *Heck*-Reaktion mit anschließender Isolierung der entsprechend substituierten Nitro-Triphenylaminen vor. Die anschließende Umsetzung der jeweiligen Zwischenprodukte mit Trifluoracetylstyrol **1** führt dann zu den gewünschten Zielprodukten. Das rein Nitro-substituierte TPA-Derivat kann bereits in der ersten Reaktionsstufe isoliert werden und dient zu Referenzzwecken.

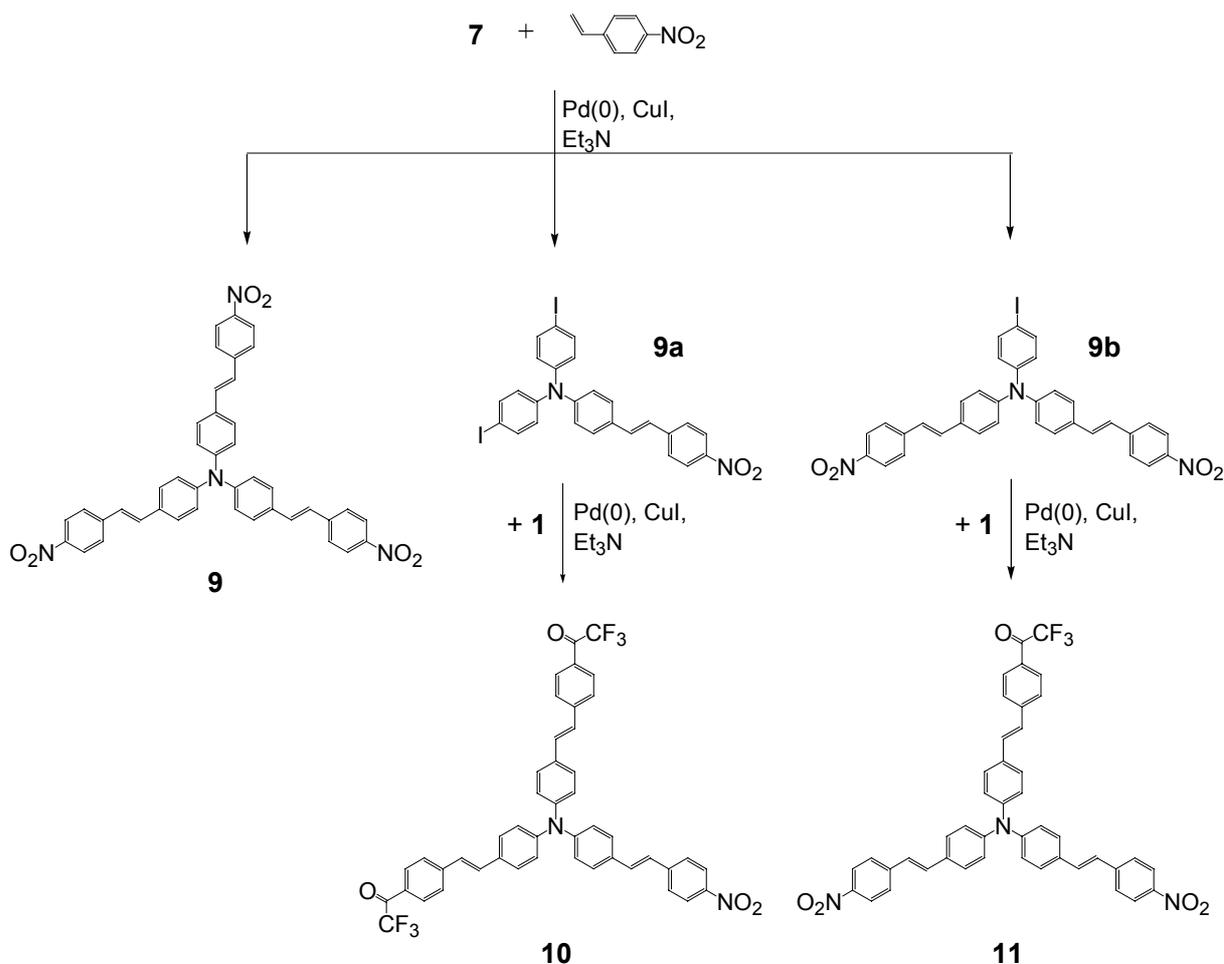


Abbildung 3-32. Synthesestrategie für die tripodalen Vergleichsverbindungen **9**, **10** (über **9a**), **11** (über **9b**)

Ausgehend von **7** wurden in einer Heck-Reaktion und einem Überschuss an 4-Nitrostyren, in Gegenwart von Pd(PPh₃)₂Cl₂ und Triethylamin, die mono-, di- und tri-Nitro-substituierten Triphenylamine **9a**, **9b** bzw. **9** (Abbildung 3-32) hergestellt. Das erhaltene Produktgemisch wurde aufwendig mittels Säulenchromatografie aufgetrennt, und die einzelnen Reaktionsprodukte isoliert. Für die Nitro-Derivate **9**, **9a** bzw. **9b** konnten mittels massenspektrometrischer Analyse (FAB) die jeweiligen Molpeaks ermittelt werden (**9** m/z 686; **9a** m/z 644; **9b** m/z 665).

Abgesehen von den Verbindungen **9**, **9a** und **9b** konnte auch ein Nebenprodukt in sehr geringen Mengen isoliert und dessen Struktur mittels MS- und NMR-Untersuchungen aufgeklärt werden. Es handelt sich um ein „Zerfallsprodukt“ von **9b**, welches sich durch das Fehlen der Iod-Funktion auszeichnet.

Um schließlich die beiden gemischt-funktionalisierten Verbindungen **10** und **11** zu erhalten, wurde die Synthesestrategie weiterverfolgt und **9a** bzw. **9b** jeweils mit

einem Überschuss an Trifluoracetylstyrol **1** in einer weiteren Heck-Reaktion umgesetzt. Die aufwendige und wiederholte säulenchromatografische Reinigung der entsprechenden Rohprodukte ergab in geringen Ausbeuten die gewünschten Verbindungen **10** bzw. **11** in Form von bräunlich-roten Kristallen. Auch diese wurden eingehend mittels MS-Analyse sowie 1D- und 2D-NMR-Experimenten untersucht und deren Strukturen aufgeklärt.

Somit liegen vier - davon drei reaktive Triphenylamin-Stilbene vor, die - wie im folgenden beschrieben - hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, aber vor allem hinsichtlich ihrer Reaktivität, Selektivität und Sensitivität gegenüber Aminen, untersucht werden.

3.3.3 Optische Eigenschaften

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 kurz angesprochen, handelt es sich bei den neuen tripodalen Chromoreaktanden, um sogenannte *Push-Pull*-Systeme, die durch die elektronenschiebende Wirkung des freien Elektronenpaares des zentralen Stickstoffatoms (D) und die stark elektronenziehende Wirkung der terminalen Akzeptoren (A; $-\text{COCF}_3$ und / oder $-\text{NO}_2$) über eine π -konjugierte Struktur charakterisiert sind.

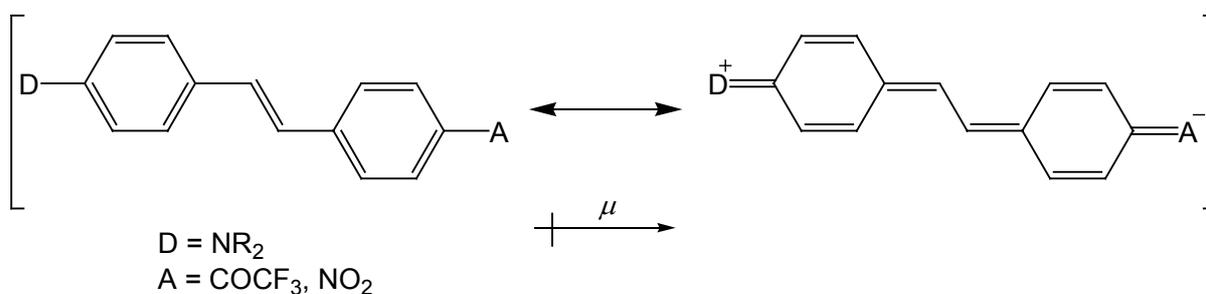
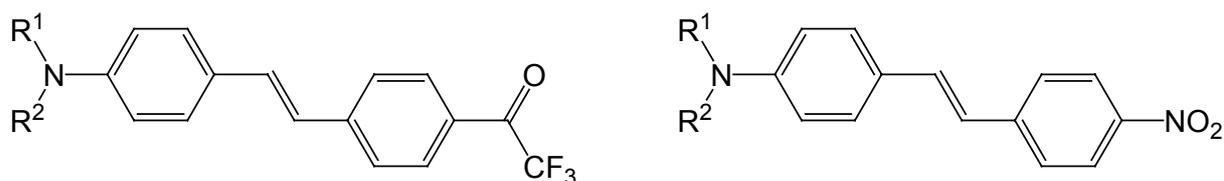
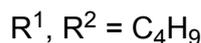


Abbildung 3-33. Modell des *Push-Pull*-Charakters der Verbindungen **8-11**; mesomere Grenzformeln der neutralen und zwitterionischen Struktur

Durch das zugrunde liegende terminal Donor-Akzeptor-substituierte Stilben-Chromophor (Abbildung 3-33) der tripodalen Oligomere sind Absorptionen im Bereich von 440 - 460 nm, je nach Lösungsmittelpolarität, mit hohen Extinktionskoeffizienten zu erwarten.^[22] Vergleichbare Substanzen wie z. B. (*E*)-4-Dibutylamino-4'-trifluoroacetylstilben (ETH^T4003) und (*E*)-4-(Dibutylamino)-4'-nitrostilben (DBANS) zeigen Absorptionsmaxima zwischen 440 und 465 nm^[48, 79] (Abbildung 3-34).

**ETH^T4003****DBANS**

λ_{\max} = 444 nm (Toluol)
 452 nm (Dichlormethan)
 465 nm (DMSO)

λ_{\max} = 441 nm (Toluol)
 453 nm (Dichlormethan)
 463 nm (DMSO)

Abbildung 3-34. Vergleich der Strukturen von ETH^T4003 und DBANS und der λ_{\max} -Werte

Aufgrund der Tatsache, dass das Triphenylamin-System nicht hundertprozentig planar ist, kann keine π -Konjugation über das zentrale Stickstoffatom hinaus vorliegen. Somit besteht keine Konjugation der Seitenarme untereinander und man kann die terminalen funktionellen Gruppen als voneinander unabhängig betrachten. Es ist also möglich, die oben dargestellten Verbindungen ETH^T4003 und DBANS als Monomer-Modelle für die tripodalen Systeme **8-11** zu verwenden und für Vergleiche bei den optischen Eigenschaften heranzuziehen.

Alle tripodalen Verbindungen **8, 9, 10, 11** sind in halogenierten Kohlenwasserstoffen, unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und in DMSO gut löslich. Für die Untersuchungen sowohl der optischen als auch der reaktiven Eigenschaften wurden drei Lösungsmittel ausgewählt, die die unterschiedlichen Polaritätsbereiche abdecken sollen. Aufgrund der geringen Farbstoffkonzentrationen ($c = 1.18 \cdot 10^{-5}$ M) der vermessenen Lösungen können Verfälschungen in den Absorptions- und Emissionsspektren durch mögliche Aggregationen der Moleküle ausgeschlossen werden.

In Tabelle 3-10 sind die optischen Eigenschaften der Tripoden **8, 9, 10, 11** in den ausgewählten Lösungsmitteln zusammengestellt. Wie daraus zu erkennen ist, liegen die Absorptionsmaxima $\lambda_{\max, \text{abs}}$ aller Verbindungen erwartungsgemäß im Bereich von 445 nm in unpolarem Toluol bis 460 nm in DMSO. Eine zusätzliche Absorptions-

bande mit geringerer Intensität liegt bei ca. 330 nm. Für Chromoreaktand **8** ergeben sich hohe Extinktionskoeffizienten mit lg ϵ - Werten von 4.92 – 4.87.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F
8 (drei TFA-Gruppen)	Toluol	447	517	0.67
	Dichlormethan	454	640	$3.3 \cdot 10^{-2}$
	DMSO	458	n.n.*	n.n.*
9 (drei Nitro-Gruppen)	Toluol	443	525	0.66
	Dichlormethan	454	n.n.*	n.n.*
	DMSO	461	n.n.*	n.n.*
10 (zwei TFA-Gruppen)	Toluol	445	525	0.65
	Dichlormethan	452	615	$5.5 \cdot 10^{-3}$
	DMSO	460	n.n.*	n.n.*
11 (eine TFA-Gruppe)	Toluol	445	527	0.65
	Dichlormethan	454	n.n.*	n.n.*
	DMSO	461	n.n.*	n.n.*

Tabelle 3-10. Optische Eigenschaften der Verbindungen **8**, **9**, **10**, **11** in verschiedenen Lösungsmitteln *) nicht nachweisbare Fluoreszenz

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass lediglich in Toluol eine deutliche Fluoreszenz ($\Phi_F \sim 0.65$) der Chromoreaktanden nachgewiesen werden kann. Die Emissionsmaxima $\lambda_{\max, \text{em}}$ sind dabei im Bereich von 520 nm zu finden. In Dichlormethan und DMSO konnten für die Verbindungen nur sehr geringe ($\lambda_{\max, \text{em}} = 615 - 640 \text{ nm}$, $\Phi_F < 0.03$) bzw. keine Fluoreszenzeigenschaften nachgewiesen werden. Dieses lösungsmittelabhängige Emissionsverhalten (Bathochromie und Intensitätsabnahme bei Zunahme der LM-Polarität) wird typischerweise bei Donor-Akzeptor-substituierten Stilbenen beobachtet^[48, 80] und ist auf eine stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des elektronisch angeregten Zustandes (S_1) der Farbstoffmoleküle mit den polaren aprotischen Lösungsmitteln zurückzuführen.^[81] Je polarer das Lösungsmittel, desto stärker wird der angeregte Zustand stabilisiert und damit energetisch abgesenkt. Daraufhin erfolgen strahlungslose Übergänge vom S_1 zum S_0 -Zustand schneller als die entsprechenden strahlenden Übergänge. Es wird angenommen, dass es in stark polarem DMSO zu

einer strahlungslosen Deaktivierung durch *Intersystem Crossing* (ISC, Interkombination) über $n-\pi^*$ -Übergänge kommt. Die Polarität der anderen Lösungsmittel reicht nicht aus, um die angeregten Zustände soweit abzusenken, dass ein strahlungsloser $S_1 \rightarrow T_1$ bzw. $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang möglich wird.

3.3.4 Reaktionen mit Aminen

Alle tripodalen Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber verschiedenen Aminen in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Bei den verwendeten nukleophilen Analyten handelt es sich zum einen um 1-Propylamin, 1-Butylamin und Diethylamin als Vertreter der Monoamine und zum anderen um die Diamine 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan sowie um 1,5-Diaminopentan. Die optischen Eigenschaften der jeweils resultierenden Hemiaminale **8-HA**, **10-HA** und **11-HA** in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie analysiert. Für die reversiblen Reaktionen der einzelnen Chromoreaktanden mit den Analyten wurden des Weiteren die Gleichgewichtskonstanten bestimmt.

Aufgrund der Tatsache, dass für die sternförmigen Verbindungen keine π -Konjugation über das zentrale Stickstoffatom hinaus vorliegt (siehe Grundchromophor und Vergleichssubstanzen Abbildung 3-33 / Abbildung 3-34), kann man die funktionalisierten Seitenarme als voneinander unabhängig betrachten. Es ist somit anzunehmen, dass die Seitenarme mit Aminen auch separat voneinander reagieren. Somit kann keine stufenweise Reaktion zu den entsprechenden Hemiaminalen – wie beispielsweise bei Chromoreaktand **5** – beobachtet werden. Demnach ergibt sich auch nur *eine* Gleichgewichtskonstante K , welche Auskunft über die Selektivität des tripodalen Farbstoffes gegenüber einem Amin gibt.

Die angestrebte kooperative Wechselwirkung (Chelateffekt) bei der Analyterkennung durch mehrere pre-organisierte TFA-Seitenarme kann und soll dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden. Mögliche resultierende Selektivitätsunterschiede werden hierbei erwartet und diskutiert.

An dieser Stelle muss noch erwähnt werden, dass im Gegensatz zu den Reaktionen in Toluol bzw. Dichlormethan, bei den Messungen in DMSO verdünnte Amin-Lösungen eingesetzt wurden (Monoamine 1:20, Diamine 1:1000 verdünnt). Die Zugabe von unverdünnten Aminen führte schon bei Zugabe von sehr geringen Mengen zu sehr starken Änderungen der Absorptionsintensität. Dies weist auf

deutlich erhöhte Gleichgewichtskonstanten in DMSO, verglichen zu Toluol und Dichlormethan hin.

In der nachfolgenden Tabelle 3-11 sind die optischen Eigenschaften der Hemiaminale **8-HA**, **10-HA** und **11-HA** zusammengestellt.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F
8-HA (drei TFA-Gruppen)	Toluol	396	443	0.80
	Dichlormethan	398	474	0.75
	DMSO	400	500	0.59
10-HA (zwei TFA-Gruppen)	Toluol	401	445	0.80
	Dichlormethan	403	470	0.75
	DMSO	404	500	0.59
11-HA (eine TFA-Gruppe)	Toluol	438 (b)	n.n.*	n.n.*
	Dichlormethan	441 (b)	n.n.*	n.n.*
	DMSO	450 (b)	n.n.*	n.n.*

Tabelle 3-11. optische Eigenschaften der Hemiaminale **8-HA**, **10-HA** und **11-HA**
n.n.*) nicht nachweisbare Fluoreszenz; (b) breite Absorptionsbande

Die Absorptionsmaxima der einzelnen Hemiaminale in Toluol, Dichlormethan und DMSO sind bei etwa 398 nm (**8-HA**), 402 nm (**10-HA**) und 440 nm (**11-HA**) zu finden und unterliegen demnach nur sehr geringem solvatochromen Einfluss. Für **8-HA** wurden hohe Absorptionskoeffizienten mit Werten von $\varepsilon = 72340 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in Toluol, $74790 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in Dichlormethan und $71680 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in DMSO erhalten.

Die stufenweise Zugabe der Amine und anschließende Aufnahme der Absorptionsspektren führt zu Spektrenscharen die drei isosbestische Punkte bei ca. 310, 360 und 415 nm durchlaufen. Infolge der Hemiaminal-Bildung ist eine Intensitätsabnahme der TFA-Form-Bande bei etwa 450 nm und die Etablierung eines neuen kurzwelligen Maximums der Hemiaminal-Form um 400 nm im Spektrum erkennbar. In Abbildung 3-35 ist die Absorptionsspektrenschar der Verbindung **8** in DMSO mit steigender 1-Propylamin-Konzentration ($0\text{-}5.3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) beispielhaft dargestellt. Bei vollständiger Umsetzung zum Hemiaminal **8-HA** verschwindet die langwellige Absorptionsbande bei 465 nm gänzlich. Vollständige Umsetzung zum Hemiaminal ist

bereits bei einer 1-Propylamin-Konzentration von $1.4 \cdot 10^{-2}$ M erreicht. Zusätzliche Aminzugabe diente lediglich zur Überprüfung und Ausschluss von weiteren spektralen Änderungen.

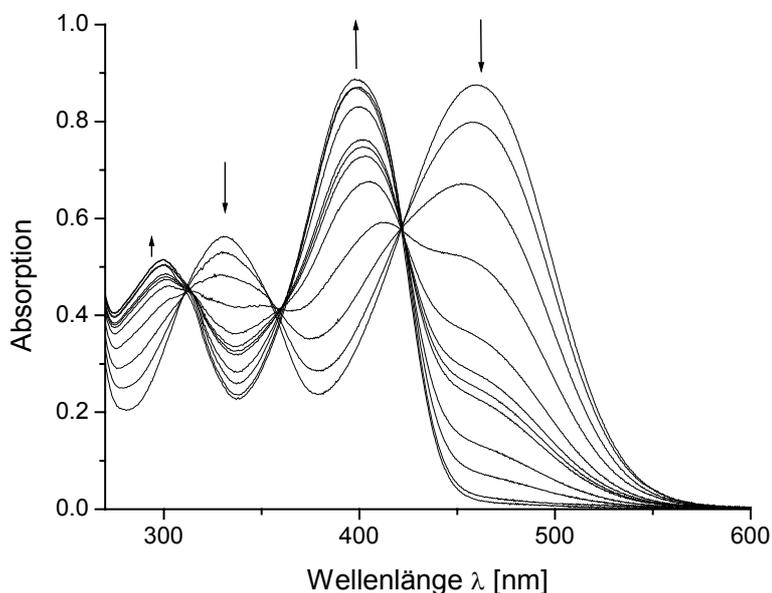


Abbildung 3-35. Absorptionsspektrum von **8** in DMSO ($1.18 \cdot 10^{-5}$ M) bei steigender Zugabe von 1-Propylamin ($0-5.3 \cdot 10^{-2}$ M). Aufgrund der Reaktion wird eine Intensitätsabnahme bei 465 nm und 335 nm und eine Intensitätszunahme bei 400 nm beobachtet.

Aufgrund der Hemiaminal-Bildung und damit einhergehender Verringerung der Akzeptorstärke sind die $\lambda_{\max, \text{abs}}$ -Werte der Hemiaminale gegenüber den unreaktierten TFA-Formen jeweils hypsochrom verschoben. Mit steigender Anzahl an Nitrogruppen im Molekül kommt es jedoch zu einer verringerten Hypsochromie zwischen TFA- und Hemiaminal-Form. Da sich lediglich die Absorption der TFA-Seitenarme, nicht aber die der (unreaktiven) Nitro-Seitenarme ändert, ist deren Einfluss auf die resultierende Absorption des Gesamtmoleküls von dem Verhältnis von Hemiaminal- zu Nitro-Gruppen im Molekül abhängig. So führt bei den gemischt-funktionalisierten Triphenylaminen **10** und **11** ab einem bestimmten Punkt eine weitere Zugabe von Amin zu keiner weiteren Änderung im Absorptionsspektrum, jedoch ohne vollständige Eliminierung der Absorptionsbande bei ca. 450 nm (Abbildung 3-36). Dies ist auf die unveränderte Absorption der Nitrostilben-Seitenarme ($\lambda_{\max, \text{abs}} = \sim 450$ nm) bei Aminzugabe zurückzuführen, welche die Absorption der Hemiaminal-Stilben-Form überlagert.

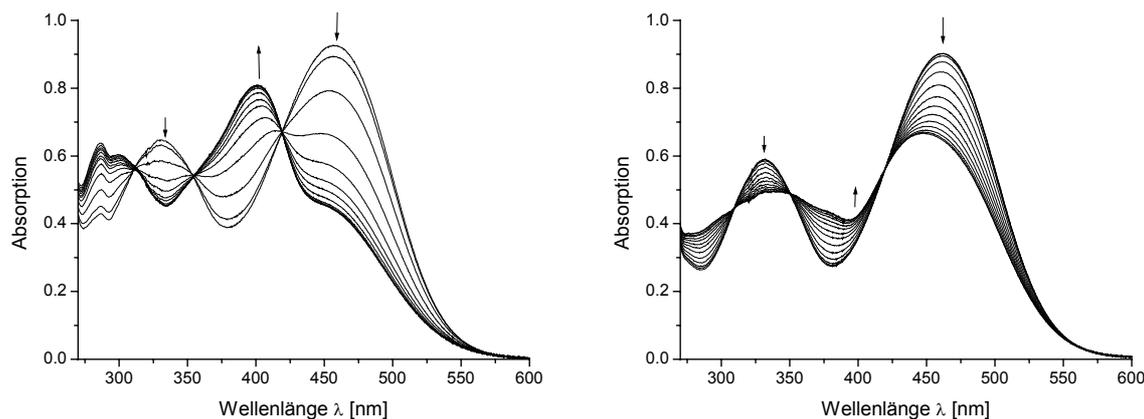


Abbildung 3-36. Absorptionsspektren der Verbindungen **10** (links) und **11** (rechts) in DMSO (jeweils $1.18 \cdot 10^{-5}$ M) bei steigender Zugabe von 1-Propylamin

Der Einfluss der Nitrostilben-Seitenarme macht sich auch bei der Fluoreszenzintensität der Hemiaminale bemerkbar (Tabelle 3-11). Für die Hemiaminale **8-HA** und **10-HA** werden hohe bis sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten in *allen* drei Lösungsmitteln erhalten. Für **11-HA** kann im Gegensatz dazu keine Fluoreszenz festgestellt werden, was auf die fluoreszenzlöschenden Eigenschaften der überwiegend im Molekül vorhandenen Nitrostilben-Seitenarme zurückzuführen ist. Die Emissionsmaxima der beiden anderen Hemiaminale (**8-HA** und **10-HA**) liegen lösungsmittelabhängig im Bereich von 445 bis 500 nm.

Abbildung 3-37 zeigt das normalisierte Fluoreszenzspektrum von Verbindung **8** bzw. **8-HA** bei steigender Konzentration an 1-Propylamin (0-24 mM). Vollständige Umsetzung zum Hemiaminal ist bereits bei einer 1-Propylamin-Konzentration von $1.4 \cdot 10^{-2}$ M erreicht. Zusätzliche Aminzugabe diente lediglich zur Überprüfung und Ausschluss von weiteren spektralen Änderungen. Die Tatsache, dass **8** in DMSO nicht fluoresziert (siehe Tabelle 3-10), bewirkt, dass man bei Anregung im isosbestischen Punkt ($\lambda = 422$ nm) ausschließlich die Fluoreszenz der Hemiaminal-Form ($\lambda_{\max,em} = 500$ nm) im Spektrum beobachtet.

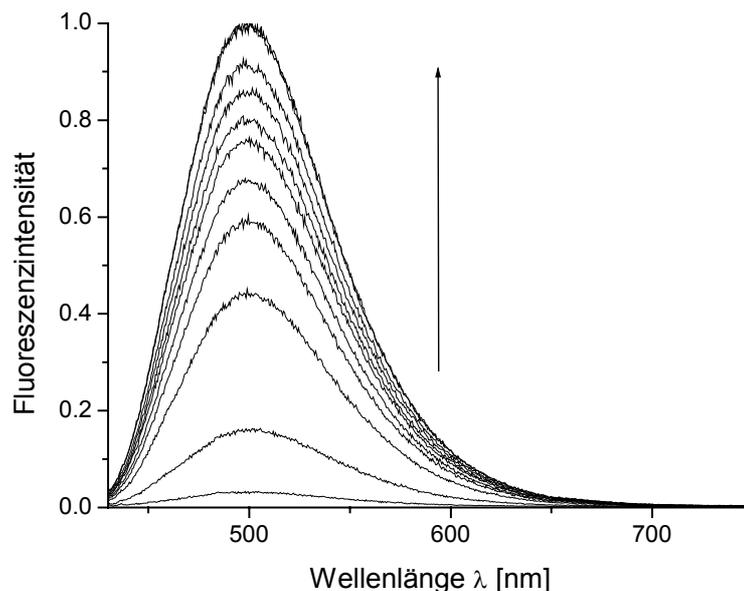


Abbildung 3-37. Normalisiertes Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 422 \text{ nm}$) von **8** in DMSO bei Zugabe von 1-Propylamin. Die Fluoreszenzintensität bei $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ erhöht sich mit steigender Aminkonzentration.

Die chemische Inertheit der Trinitro-TPA-Verbindung **9** gegenüber Aminen wurde überprüft. Bei Zugabe von Aminen zu **9** in den Lösungsmitteln konnten keine Änderungen im Absorptions- oder Fluoreszenzspektrum bezüglich der Intensität oder Lage der Banden detektiert werden. Eine Verfälschung der Spektren durch etwaige Nebenreaktionen der Nitrogruppen oder durch Beeinflussung der Mikro-Umgebung bei Amin-Zugabe und damit verbundener pH-Wert-abhängiger Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionsbanden kann somit ausgeschlossen werden. Für die Chromoreaktanden **8**, **10** und **11** wurden Sensitivitäten gegenüber 1-Propylamin (PA) bzw. 1,3-Diaminopropan (DAP) in DMSO in folgenden Konzentrationsbereichen ermittelt (Tabelle 3-12).

Verbindung	Sensitivitätsbereiche	
	PA	DAP
8	0.3 – 6.0 mM	6 – 60 μM
10	0.3 – 2.5 mM	10 – 316 μM
11	0.6 – 2.5 mM	18 – 316 μM

Tabelle 3-12. Sensitivitätsbereiche der Chromoreaktanden **8**, **10**, **11** gegenüber PA und DAP in DMSO

Aus Tabelle 3-12 ist zu entnehmen, dass mit steigender Anzahl an reaktiven TFA-Gruppen im Molekül (**11** → **10** → **8**) der Signalhub gegenüber den Aminen zunimmt. Bemerkenswert ist die um mehrere Größenordnungen erhöhte Sensitivität von 1,3-Diaminopropan im Vergleich zu 1-Propylamin für alle drei Chromoreaktanden.

Um Selektivitätsunterschiede der einzelnen tripodalen Chromoreaktanden gegenüber Aminen und Diaminen zu analysieren, mussten für die reversiblen Reaktionen die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Wie bereits erläutert reagieren die funktionalisierten Seitenarme separat voneinander, wodurch nur eine Gleichgewichtskonstante für jeden Chromoreaktanden erhalten wird. Deren Bestimmung erfolgte wie in den Kapiteln zuvor beschrieben. Die nachfolgende Tabelle 3-13 fasst die Ergebnisse der Gleichgewichtskonstanten-Bestimmung aus den Absorptionsdaten für die Verbindungen **8**, **10**, **11** in Toluol, Dichlormethan und DMSO zusammen. Untersucht wurden die Gleichgewichtsreaktionen mit 1-Propylamin, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,5-Diaminopentan.

Lösungsmittel	Amin	K [M ⁻¹]		
		8 (drei TFA-Gruppen)	10 (zwei TFA-Gruppen)	11 (eine TFA-Gruppe)
Toluol	PA	11	13	12
Dichlormethan	PA	6.5	5	4
DMSO	PA	1430	1500	700
	DAE	40650	34550	20000
	DAP	110400	44500	16500
	DAB	24900	20000	10650
	DAP5	7400	33000	33000

Tabelle 3-13. Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktionen der Verbindungen **8**, **10** und **11** in verschiedenen Lösungsmitteln und mit 1-Propylamin und verschiedenen Diaminen

Für die oben aufgeführten Gleichgewichtskonstanten ist folgender allgemeiner Trend für alle Chromoreaktanden zu erkennen:

$$K(\text{Dichlormethan}) < K(\text{Toluol}) \ll K(\text{DMSO})$$

In Toluol und Dichlormethan werden jeweils innerhalb eines Amins vergleichbare Gleichgewichtskonstanten für die Chromoreaktanden erhalten. Aufgrund der sehr kleinen Werte, die in Toluol und Dichlormethan bereits für 1-Propylamin erhalten wurden, wurde in dem Fall auf weiterführende Untersuchungen mit Diaminen verzichtet. Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag bei den Reaktionen der Tripoden in DMSO, da hier hohe Gleichgewichtskonstanten in Voruntersuchungen erhalten wurden.

Auffällig sind die Unterschiede für die Reaktionen mit 1-Propylamin. Weisen **8** und **10** bei der Reaktion mit 1-Propylamin jeweils noch vergleichbare K -Werte auf, wird für **11** ein nur halb so großer Wert erhalten. Eine mögliche Erklärung liegt in der räumlichen Nähe der zwei bzw. drei TFA-Gruppen in Verbindung **10** bzw. **8**.

Für die Gleichgewichtsreaktionen der Tripoden mit den Diaminen 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan und 1,4-Diaminobutan kann eine deutliche Aussage getroffen werden. Je mehr TFA-Gruppen im Molekül vorhanden sind, umso größer ist die entsprechende Gleichgewichtskonstante. Bei den Diaminen scheinen ebenso statistische Effekte eine Rolle zu spielen. Im Vergleich zu 1-Propylamin sind deutlich erhöhte Selektivitäten zu bemerken, was auf die Fähigkeit der Diamine, intramolekulare Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung der Hemiaminale auszubilden, zurückzuführen ist. 1,5-Diaminopentan stellt hierbei jedoch eine Ausnahme dar: für die Tripoden **10** und **11** werden gleiche K -Werte erhalten, die im Gesamtbild sehr hoch sind. Für **8** wird eine signifikant kleinere Gleichgewichtskonstante erhalten. Grund hierfür können starke sterische Ansprüche der langen C5-Kette sein, die, wenn einmal ein 1,5-Diaminopentan-Molekül gebunden ist, gewissermaßen zu einer Abschirmung der restlichen TFA-Gruppen und damit zu einer Verringerung der Reaktivität des Gesamtmoleküls führt. Hervorheben muss man die überragende Selektivität des dreifach TFA-substituierten Triphenylamins **8** gegenüber 1,3-Diaminopropan.

Für die Chromoreaktanden **8** und **10** konnten mit Hilfe der Daten aus fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen in DMSO vergleichbare K -Werte erhalten werden. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen von **11** mit Aminen konnte aufgrund fehlender Fluoreszenz der TFA- und Hemiaminal-Form nicht vorgenommen werden.

Um den Einfluss einer pre-organisierten Struktur der Reaktionszentren in den Tripoden zu untersuchen, wurden die nachfolgend näher beschriebenen Versuche durchgeführt. Ausgehend von der Tatsache, dass sich die Absorptionen der einzelnen Seitenarme additiv und damit analog zu denen der linearen Modellsubstanzen ETH^T4003 und DBANS (Abbildung 3-34) verhalten, wurden gemischte Lösungen dieser hergestellt und so eingestellt, dass sie den Konzentrationsverhältnissen von Nitro- zu TFA-Seitenketten in den Tripoden **8**, **10** und **11** entsprechen. Anschließend wurden für die Reaktionen mit Aminen die Gleichgewichtskonstanten verglichen: Verbindung **8** mit dem von reinem ETH^T4003, **10** mit einer Mischung aus ETH^T4003 und DBANS im Verhältnis 2:1 und Chromoreaktand **11** mit einer Mischung aus ETH^T4003 und DBANS im Verhältnis 1:2.

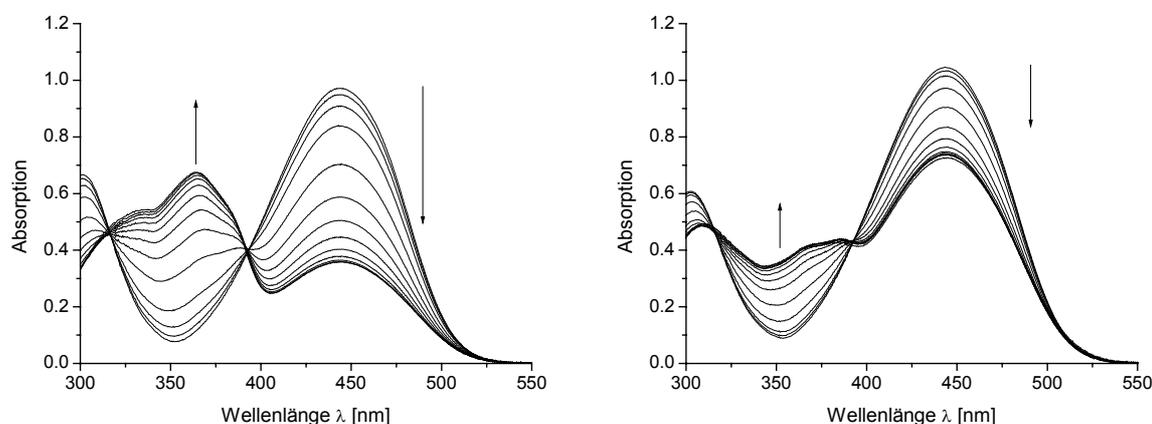


Abbildung 3-38. *links:* Absorptionsspektren einer Mischung aus ETH^T4003 und DBANS im Verhältnis 2:1 in Toluol bei Zugabe von steigenden 1-Propylamin-Konzentrationen. *rechts:* Absorptionsspektren einer Mischung aus ETH^T4003 und DBANS im Verhältnis 1:2 in Toluol bei Zugabe von steigenden 1-Propylamin-Konzentrationen. Eine Intensitätsabnahme durch Konzentrationserhöhung des Amins wird in beiden Fällen bei 440 nm beobachtet. Eine gleichzeitige Zunahme der Absorptionsintensität wird bei ca. 365 nm beobachtet.

In allen drei Fällen (reines ETH^T4003, ETH^T4003/DBANS 2:1 und ETH^T4003/DBANS 1:2) ergaben sich dieselben Selektivitäten gegenüber dem jeweiligen Amin. Alle Gleichgewichtskonstanten sind vergleichbar mit denen für Verbindung **11**, welche

ebenfalls nur eine TFA-Gruppe im Molekül besitzt. Eine alleinige Erhöhung der Rezeptorkonzentration bringt keine Selektivitätssteigerung hervor. Die höheren Sensitivitäten der Verbindungen **8** und **10** im Vergleich zu **11** können demnach einer Reaktivitätssteigerung durch Pre-Organisation der Reaktionszentren und damit einhergehenden statistischen Vorteilen bei der Amin-Bindung zugeordnet werden. Die definierte räumliche Nähe von zwei bzw. drei Reaktionsszentren wie in den Verbindungen **10** bzw. **8**, welche durch die Pre-Organisation im Molekül gegeben ist, bedingt eine effektivere Wechselwirkung mit den Aminen. Die Wahrscheinlichkeit einer (reaktiven) Kollision einer Trifluoracetylgruppe mit einem Amin wird durch die lokale Dichte der Rezeptorgruppen beeinflusst (Abbildung 3-39). Dementsprechend ist sie in den bi- bzw. tri-funktionellen tripodalen Verbindungen (**10** bzw. **8**) höher als in der mono-funktionellen Verbindung **11**.

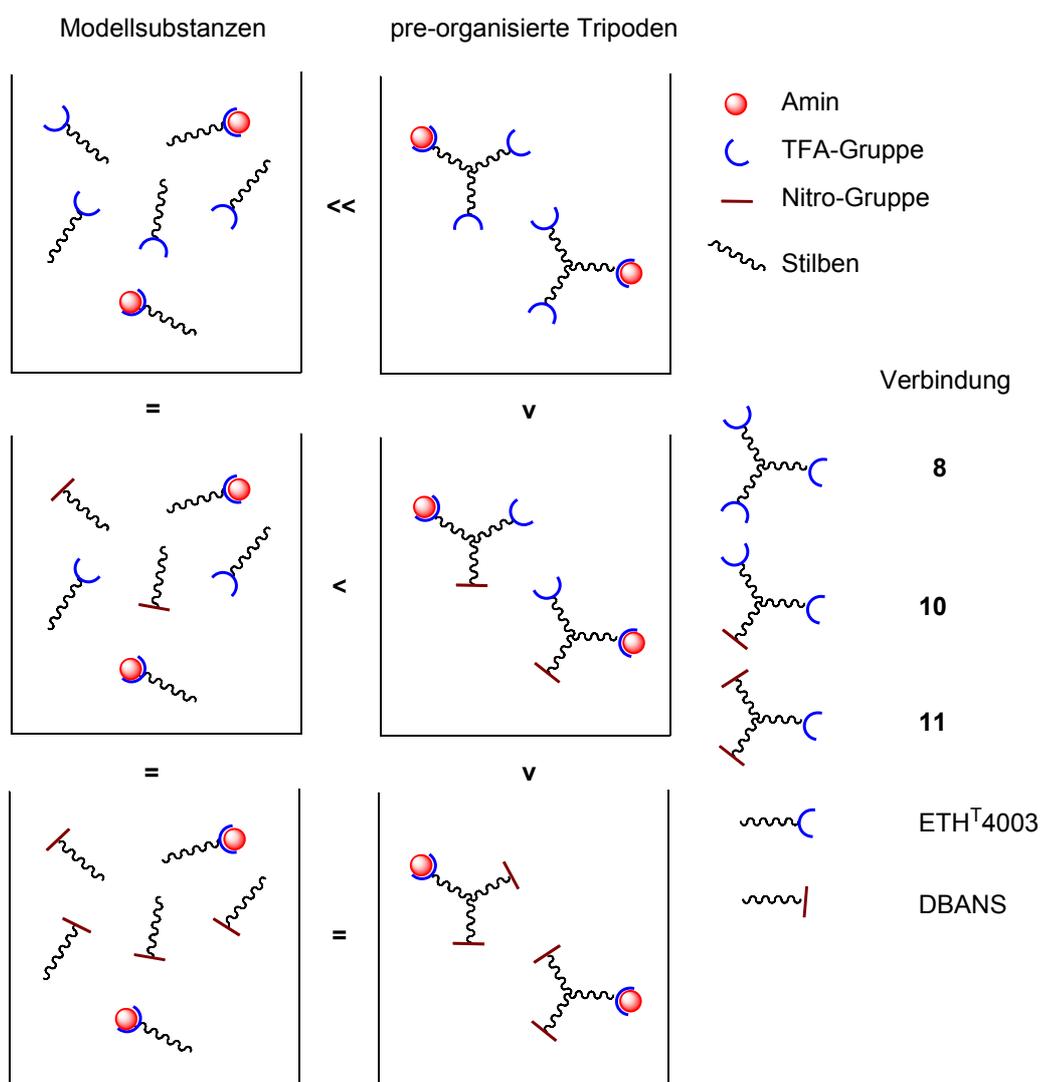
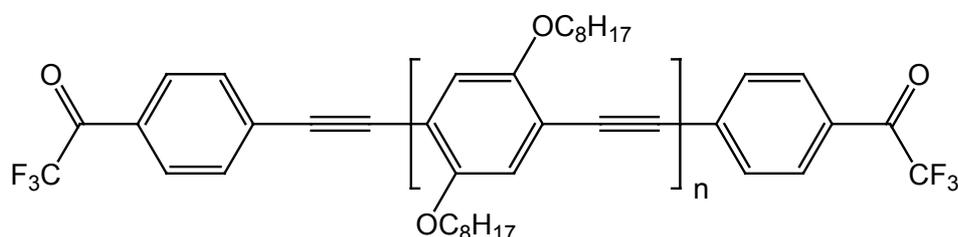


Abbildung 3-39. Illustration der räumlichen Dichte der TFA-Gruppen in den Modellsubstanzen-Mischungen (*links*) und den entsprechenden pre-organisierten tripodalen Verbindungen (*rechts*)

3.4 Funktionelle Oligo(phenylenethinylen)e

Ausgehend von den bisherigen Beobachtungen und Ergebnissen der funktionellen Oligo(phenylenvinyl)en (OPV), stellt sich die Frage, ob auch die entsprechenden Chromoreaktanden mit Oligo(phenylenethinyl)-Struktur (OPE) ähnliche optische und reaktive Eigenschaften aufzeigen. Im Speziellen sollten zu Verbindung **5** analoge akzeptorsubstituierte Verbindungen mit unterschiedlichen Wiederholungseinheiten n und endständigen TFA-Gruppen hergestellt werden. Die Zielsubstanzen sind in Abbildung 3-40 dargestellt.



n	Verbindung
1	OPE1
2	OPE2
3	OPE3

Abbildung 3-40. Struktur der terminal TFA-funktionalisierten OPE's

Die Synthese und anschließende Charakterisierung von Chromoreaktanden, die zusätzlich zu den terminalen Rezeptorgruppen, auch im „Gerüst“ TFA-Gruppen tragen (Abbildung 3-41), soll Aufschluss über eine mögliche Selektivitätssteigerung durch Präorganisation mehrerer Rezeptorgruppen geben. Des Weiteren wird auf eine Erhöhung der Sensitivität gegenüber Aminen abgezielt.

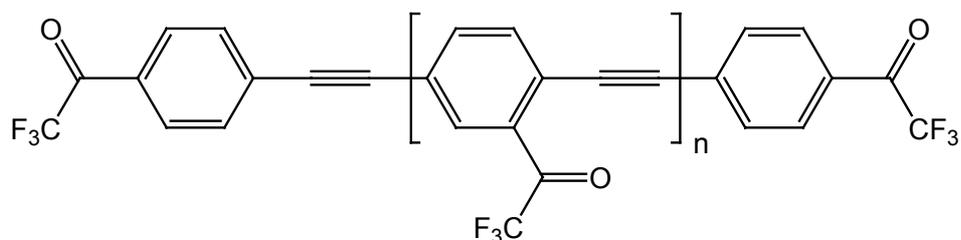


Abbildung 3-41. Geplante Struktur von terminal funktionalisierten OPE's mit zusätzlicher TFA-Gruppe in der Seitenkette ($n = 1$ **OPE4**)

Alle funktionellen Oligo(phenylenethynyl)e sollen als Modellsubstanzen für die analogen konjugierten Polymere (Poly(phenylenethynyl)e) dienen, um Vorhersagen über deren optische und reaktive Eigenschaften treffen zu können.

Eine effektive Methode um Dreifachbindungen in Moleküle einzuführen, ist die *Sonogashira-Hagihara-Reaktion*.^[82] Bei dieser Palladium-katalysierten Kreuzkupplung werden bevorzugt Iod- oder Brom-substituierte Aryle mit terminalen Alkin-Komponenten in Gegenwart von CuI zur Reaktion gebracht (Abbildung 3-42). Dabei werden viele andere Funktionalitäten in den Edukten toleriert. Diese moderne Synthesemethode wurde für die Herstellung der benötigten funktionalisierten Alkin-Monomere sowie für den definierten Aufbau der OPE's genutzt.

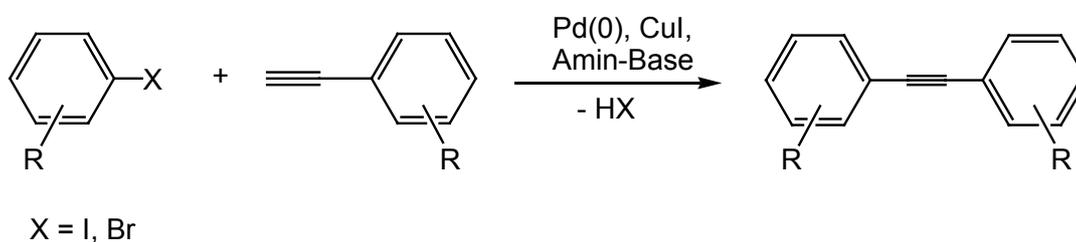


Abbildung 3-42. *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion zu Tolanen

Bei der Darstellung der Alkin-Komponente hat sich die Schutzgruppentechnik mit Trimethylsilyl-Zwischenstufen^[83] bewährt, die durch *Sonogashira*-Reaktion eines Arylbromids oder -iodids und Trimethylsilylacetylen (TMSA) gebildet werden. Durch Abspaltung der Trimethylsilyl (TMS)- Schutzgruppe unter basischen Bedingungen^[72, 84] wird das endständige Alkin freigesetzt (Abbildung 3-43).

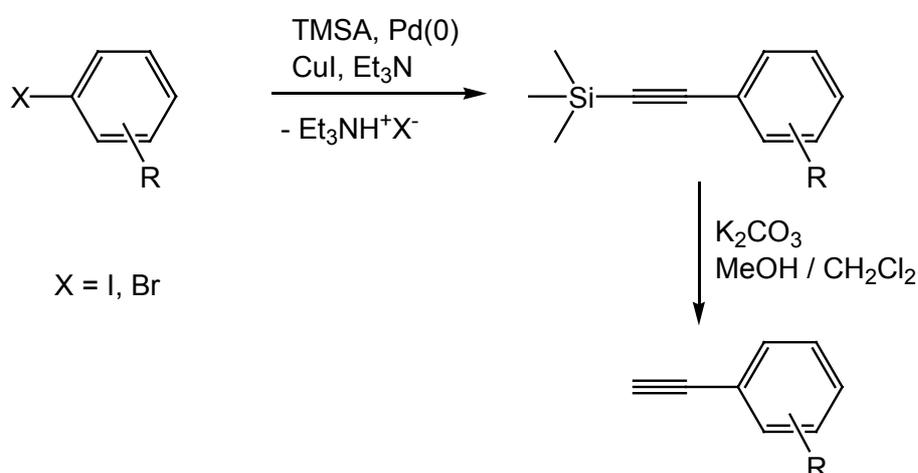


Abbildung 3-43. Darstellung eines endständigen Alkins über Trimethylsilyl-Zwischenstufe

3.4.1 Synthese der funktionalisierten (Monomer)-Bausteine

Für die synthetische Realisierung der Oligo(phenylenethinylen)e bedarf es zunächst der Herstellung von Synthese-Bausteinen, die über kupplungsfähige Halogen- und / oder Ethinyl-Gruppen verfügen. Dies schließt ebenso die Darstellung von endständig TFA-substituierten Einheiten sowie eines kupplungsfähigen Bausteines mit TFA-Gruppe in der Seitenkette ein. Die für einen konvergenten Syntheseansatz notwendigen funktionalisierten Monomere sind in Abbildung 3-44 zusammengestellt.

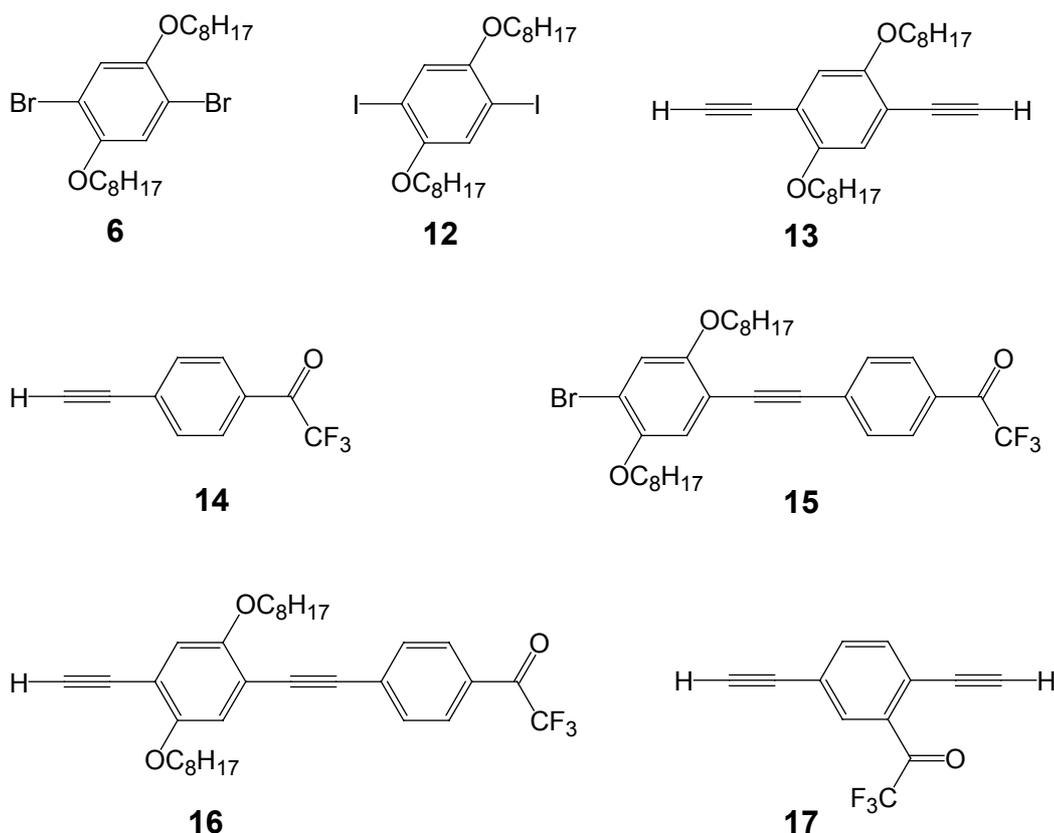


Abbildung 3-44. Synthesebausteine für den Aufbau von funktionalisierten OPE's

Die Dibromverbindung **6** stellt auch hier einen der zentralen Synthesebausteine dar, dessen synthetischer Zugang bereits in Kapitel 3.2 näher erläutert wurde. Die dazu analoge Diiodverbindung **12** wurde durch bekannte Verfahren^[85] hergestellt. Je nach Reaktivitätsansprüchen wurde entweder **6** oder die reaktivere Verbindung **12** bei den Kupplungsreaktionen eingesetzt.

Für die Darstellung der Diethinylverbindung **13** (Abbildung 3-45) wurde zunächst die Diiodverbindung **12** mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen (TMSA) in einer *Sonogashira*-Reaktion zu **13-TMS** umgesetzt. Die Verwendung von **12** erlaubte

relativ milde Temperaturen (ca. 65°C) und kurze Reaktionszeiten (4 h). Das geschützte Bis-Acetylen **13-TMS** konnte nach kurzer säulenchromatografischer Aufreinigung in Form von beigefarbenen Kristallen in 75%iger Ausbeute erhalten werden. Die Struktur wurde mittels Massenspektrometrie und ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen eindeutig bestätigt.

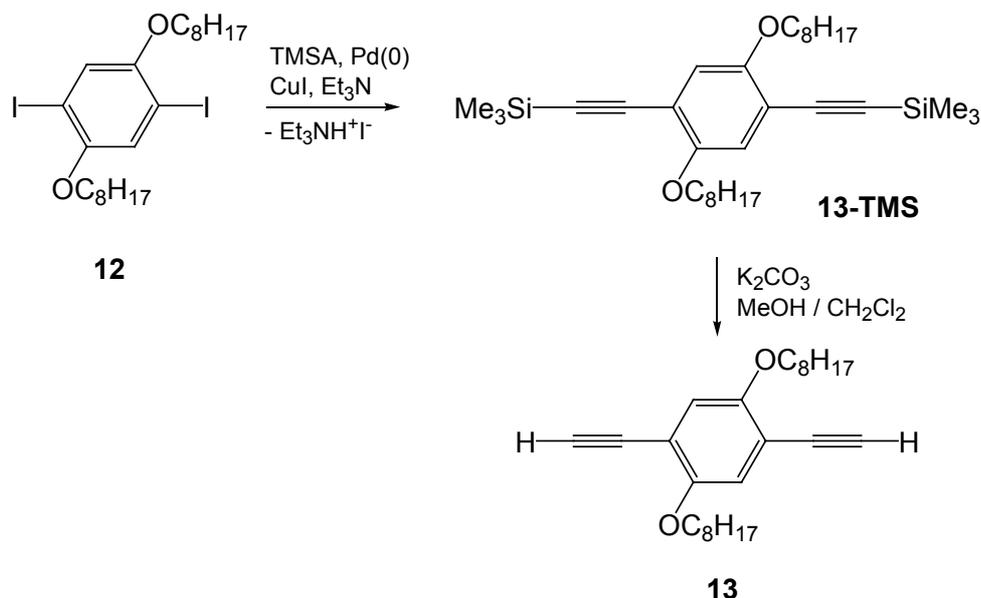


Abbildung 3-45. Syntheseroute für die Diethinylverbindung **13**

Die anschließende Abspaltung der TMS-Gruppe erfolgte mit Kaliumcarbonat in einem Dichlormethan / Methanol-Gemisch und längerem Rühren bei Raumtemperatur. Nach Abtrennen des restlichen Carbonats fällt das Produkt bereits in der überwiegend methanolischen Lösung aus. Umkristallisation aus Toluol und Methanol lieferte in 70%iger Ausbeute orange-farbene Kristalle. Massenspektrometrische Analysen (DEI und FAB) zeigten eindeutig den für **13** erwarteten Molpeak bei m/z 382. Die chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden zweifelsfrei zugeordnet und bestätigen somit die angenommene Struktur.

Ein weiterer wichtiger Synthesebaustein ist Verbindung **14**, da diese zum einen über die terminale TFA-Gruppe verfügt und zum anderen eine kupplungsfähige Alkin-Komponente darstellt. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1-(4-Bromphenyl)-2,2,2-trifluoethanon wurde **14** analog der zuvor beschriebenen Synthese über das TMS-Intermediat **14-TMS**^[86] und nachfolgendem Entschützen in 75%iger Ausbeute hergestellt (Abbildung 3-46).

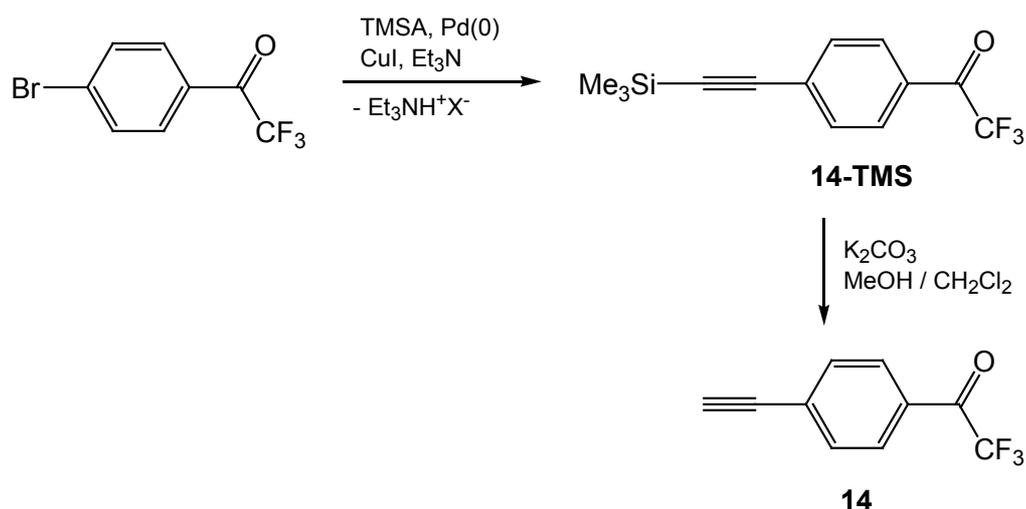


Abbildung 3-46. Synthese des Monomers **14**

Die Verbindung **14** wurde als beigefarbenes Pulver isoliert und ist luftstabil. Umfassende Charakterisierungen von **14-TMS** und **14** mittels MS und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Analysen verifizieren die Strukturen.

Für die Darstellung von **15** wurde die Dibromverbindung **6** mit **14** bei drastischeren Bedingungen (115°C , 10 h) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein Produktgemisch, bestehend aus dem einfach gekuppelten **15** und dem kleinsten Vertreter der angestrebten funktionalisierten Oligo(phenylenethinylen)e **OPE1** (Abbildung 3-47). Trotz Einsatz der - im Vergleich zur Diiodverbindung **12** - weniger reaktiven Dibromverbindung **6** und Verwendung der Alkinkomponente **14** im Unterschuss wird die Bildung von **OPE1** beobachtet.

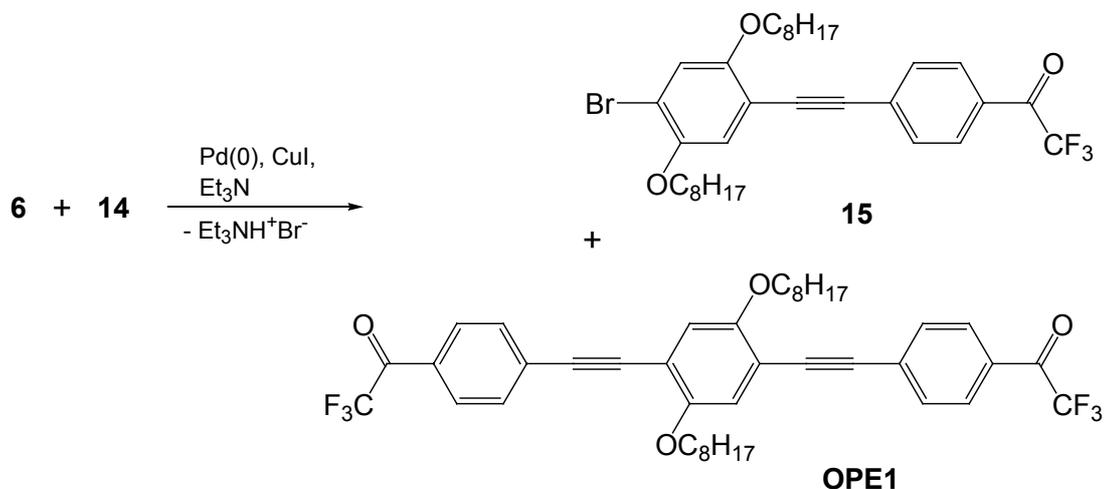


Abbildung 3-47. Bei der Synthese von Verbindung **15** entsteht ebenfalls das zweifach gekuppelte Produkt **OPE1**.

Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde wiederholt säulenchromatografisch aufgetrennt und ergab in geringen Ausbeuten (~10%) die beiden sauberen Verbindungen **15** und **OPE1**. In den Massenspektren wurden die jeweiligen Molpeaks bei m/z 608 / 610 für die Monobromverbindung und m/z 726 für **OPE1** festgestellt. Die Elementaranalysen sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Mittels 2D-NMR-Experimenten konnten die Signale in den ^1H - und ^{13}C -Spektren den entsprechenden Strukturen eindeutig zugeordnet werden.

Verbindung **16** über eine einfache Sonogashira-Kupplung von **13** und 1-(4-Bromphenyl)-2,2,2-trifluorethanon zu erhalten, gelang trotz mehrfacher Bemühungen nicht. Es musste daher der synthetisch aufwändigere Weg über ein erneutes Kuppeln von **15** mit TMSA und anschließendes Entschützen gegangen werden (Abbildung 3-48).

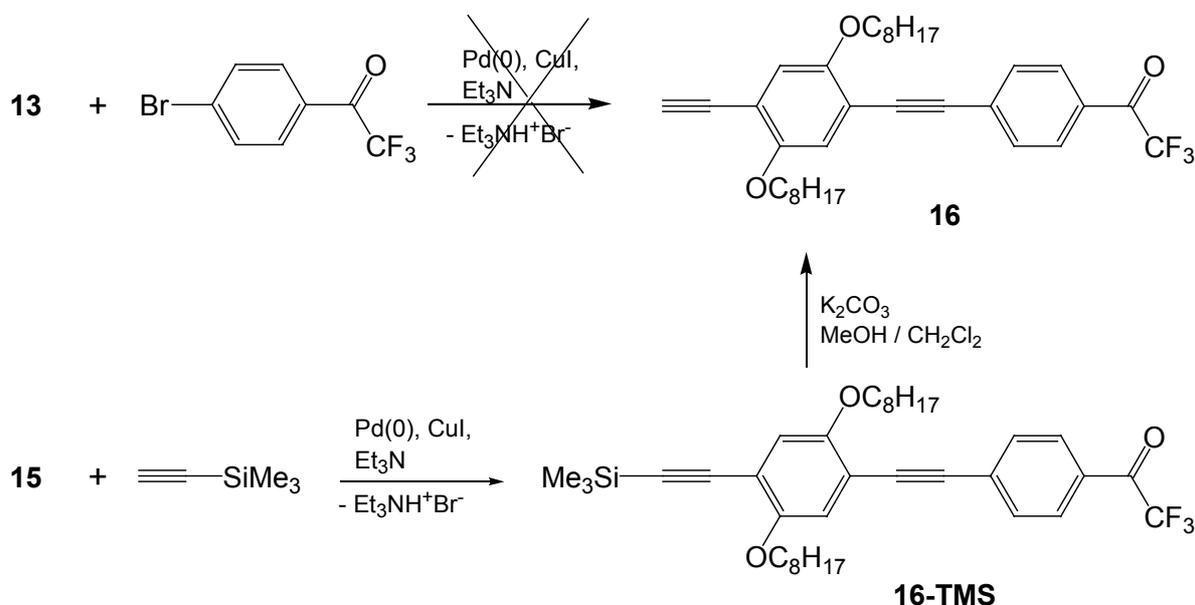


Abbildung 3-48. Synthesewege für Verbindung **16**

16-TMS wurde als orangefarbene sehr viskose Substanz in geringen Ausbeuten isoliert und mittels MS-Analyse und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Messungen strukturell charakterisiert. Die quantitativ verlaufende Abspaltung der Schutzgruppe lieferte **16**, welches ohne weitere Reinigungsschritte in nachfolgenden Synthesen eingesetzt wurde. Das Massenspektrum der erhaltenen Substanz zeigt den erwarteten Molpeak bei m/z 554.

Die Darstellung des in der Seitenkette TFA-substituierten Diethinyl-Bausteins **17** lief über eine aufwändige Syntheseroute ab, da bis zum damaligen Zeitpunkt die Aus-

gangssubstanzen, die eine einfache und schnelle Darstellung in ein bis zwei Syntheseschritten ermöglichen würden, kommerziell nicht erhältlich waren. In der nachfolgenden Abbildung 3-49 ist die beabsichtigte Synthesestrategie kurz dargestellt.

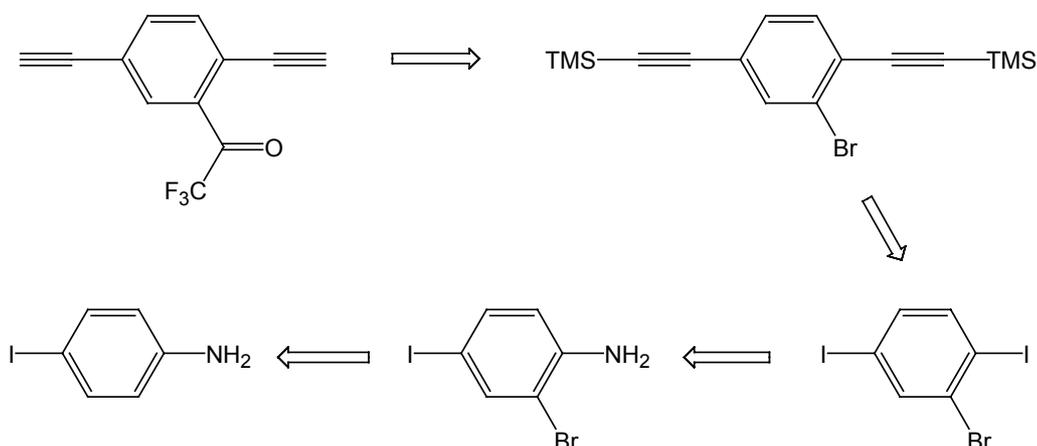


Abbildung 3-49. Retrosynthetische Strategie für die Darstellung der Diethinylverbindung mit TFA-Gruppe in der Seitenkette

Ausgehend von 4-Iodanilin soll über eine Bromierung das 2-Brom-4-iodanilin hergestellt werden. Anschließend wird die Aminogruppe über das Diazoniumsalz durch Iodid substituiert, was zur entsprechenden Diiodverbindung führt.^[87] Unter Ausnutzung der Reaktivitätsunterschiede zwischen Iod- und Bromsubstituenten wird in einer *Sonogashira*-Reaktion selektiv an den Iodpositionen geschützte Ethinylgruppen eingeführt. Dies ermöglicht dann die Einführung der TFA-Gruppe mittels *n*-BuLi und Trifluoressigsäuremethylester. Abschließendes Entschützen soll die Diethinylverbindung mit einer TFA-Gruppe in der Seitenkette **M5** liefern.

Die Bromierung von 4-Iodanilin erfolgte in Chloroform mit *N*-Brom-Succinimid (NBS) bei Raumtemperatur und lieferte nach kurzer säulenchromatografischer Reinigung in guten Ausbeuten 2-Brom-4-iodanilin **18** (Abbildung 3-50). Da, wie sich später herausstellte, die Ausgangsverbindung mit 2,4-Diiodanilin verunreinigt war, konnten im Produkt auch Spuren dieser Verbindung mittels MS, ¹H- sowie ¹³C-NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Eine Abtrennung dieser Verbindung wurde nicht vorgenommen.

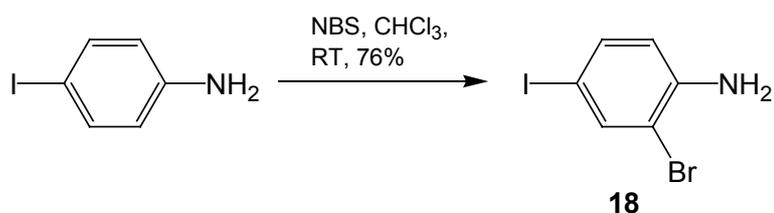


Abbildung 3-50. Bromierung von 4-Iodanilin mit NBS

Im nachfolgenden Syntheseschritt wurde **18** mittels Bortrifluorid-Diethyletherat und *tert*-Butylnitrit intermediär zum entsprechenden Diazonium-Salz umgesetzt, welches gleich im Anschluss mit Natriumiodid in Acetonitril zur Reaktion gebracht wurde (Abbildung 3-51). In 60%iger Ausbeute wurde daraufhin 2-Brom-1,4-diiodbenzen **19** als beige-farbener Feststoff isoliert.

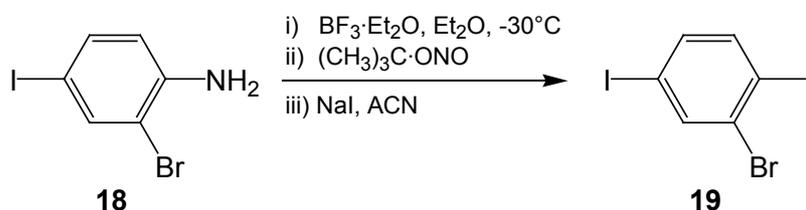


Abbildung 3-51. Darstellung von Verbindung **19**

Massenspektrometrische Untersuchungen liefern den erwarteten Molpeak bei m/z 408 / 410 (Brom-Isotopenmuster). Die chemischen Verschiebungen in den ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren konnten der Verbindung **19** eindeutig zugeordnet werden und stimmen mit den Literaturwerten^[87] überein.

Da die sich anschließende *Sonogashira*-Reaktion von **19** mit TMSA bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wurden lediglich an den dafür vorgesehenen reaktiven Iod-Positionen geschützte Ethinyl-Gruppen eingeführt (Abbildung 3-52).

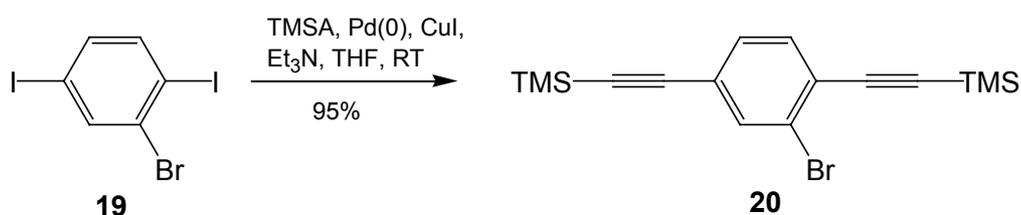


Abbildung 3-52. Sonogashira-Reaktion bei milden Reaktionsbedingungen liefert Verbindung **20**

Bedingt durch die milden Reaktionsbedingungen erfolgte keine Substitution des Bromids durch TMSA-Gruppen. Durch säulenchromatografische Reinigung wurde

2-Brom-1,4-bis-trimethylsilanylethynylbenzen **20** in 95%iger Ausbeute isoliert. Auch für diese Verbindung wurden die Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig der Struktur zugeordnet und stimmen ebenfalls mit den Referenzdaten^[87] überein.

Nach der etablierten Methode zur Einführung der TFA-Gruppe mittels *n*-BuLi und Trifluoressigsäuremethylester wurde **17-TMS** in ca. 50% iger Ausbeute dargestellt (Abbildung 3-53). Die säulenchromatografische Reinigung lieferte **17-TMS** in Form eines gelben, sehr viskosen Öls. Die Verbindung wurde mittels MS und NMR-Untersuchungen eindeutig charakterisiert.

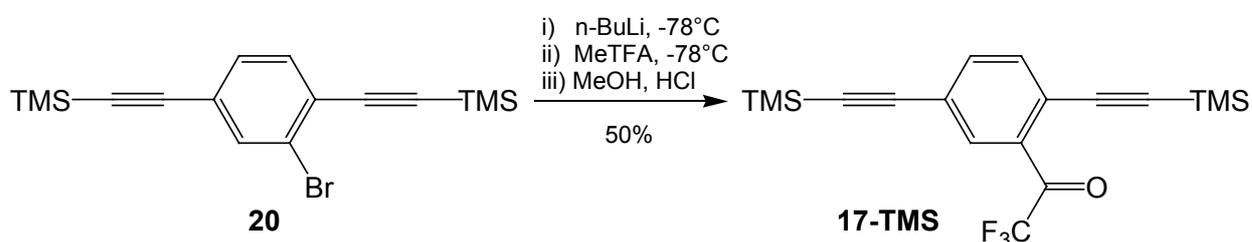


Abbildung 3-53. Einführung der TFA-Gruppe

Das Massenspektrum zeigt den Molpeak bei m/z 366 und dazugehörige Fragmentpeaks bei m/z 351 ($-\text{CH}_3$), 328 ($M - 2\text{F}$) und 313 ($M - 2\text{F} - \text{CH}_3$) eindeutig an. Im nicht entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ist die diagnostisch wertvolle Aufspaltung der Signale für die Kohlenstoffatome der CF_3 - und $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung eindeutig nachzuweisen. Die Verschiebungen liegen bei $\delta = 117$ ppm ($^1J(\text{C},\text{F}) = 290$ Hz) für das CF_3 -C-Atom und bei $\delta = 180$ ppm ($^2J(\text{C},\text{F}) = 35$ Hz) für das Carbonyl-C-Atom.

Der finale Syntheseschritt – das Entschützen der Ethynylgruppen – wurde mit der üblichen Methode (Kaliumcarbonat in $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) vorgenommen (Abbildung 3-54). Das isolierte Produkt (50% Ausbeute) ist zunächst ölig und kristallisiert nach einiger Zeit schlagartig aus. Verbindung **17** wurde MS-Untersuchungen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Analysen unterzogen.

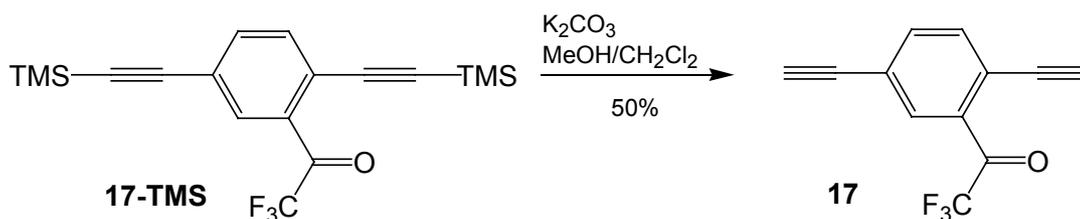


Abbildung 3-54. Abspaltung der TMS-Schutzgruppen

Im Massenspektrum dieser Verbindung findet man den $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak bei m/z 223. Daneben kann jedoch noch ein Peak bei m/z 254 festgestellt werden. Die Differenz von 32 legt die Vermutung nahe, dass ein MeOH-Addukt vorliegen kann, welches durch noch vorhandenes Methanol aus der Reaktion stammt.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den erwarteten chemischen Verschiebungen, weitere Signale angezeigt. Die Struktur der Verbindung (ein mögliches Hemiacetal) konnte bisher nicht eindeutig aufgeklärt werden.

3.4.2 Synthese der reaktiven Oligomere

Aus den zuvor beschriebenen Monomeren und geeigneten Synthesebausteinen lassen sich nun die angestrebten funktionalisierten Oligomere (Abbildung 3-40) durch eine finale Sonogashira-Kupplung darstellen. **OPE1** ist bereits als Nebenprodukt bei der Monomer-**15**-Herstellung angefallen (Abbildung 3-47). Aus n-Hexan kristallisiert es in orange-farbenen Nadeln aus.

Aus den Monomeren **15** und **16** wurde in einer erneuten Kupplungsreaktion das um eine Wiederholungseinheit erweiterte **OPE2** dargestellt (Abbildung 3-55).

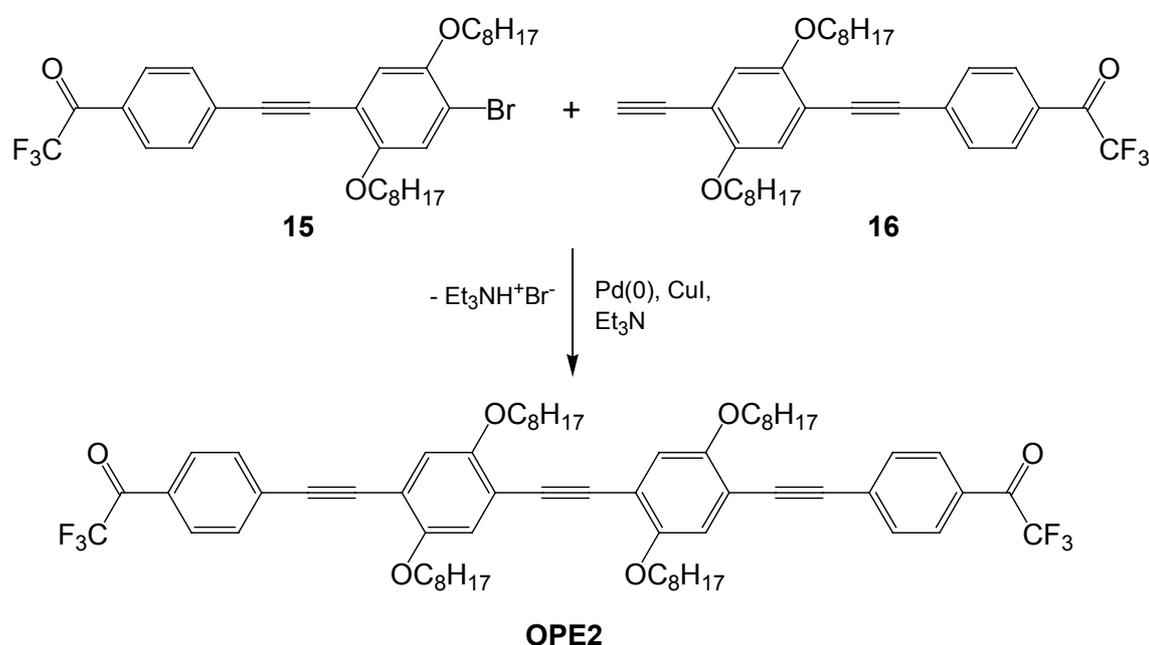


Abbildung 3-55. Sonogashira-Kupplung von **15** mit **16**

Das Oligomer **OPE2** konnte in sehr geringen Mengen isoliert und MS- sowie NMR-Untersuchungen zugeführt werden. Die erhaltenen Spektrendaten lassen auf die angenommene Struktur von **OPE2** schließen. Durch Fluoreszenzuntersuchungen konnte die Reinheit des isolierten Produktes nachgewiesen werden.

OPE3 sollte als Produkt durch Kupplung von **13** mit **15** im Verhältnis 1:2 resultieren (Abbildung 3-56, oben). Im erhaltenen Rohprodukt konnte jedoch mittels massenspektrometrischer Analysen die Zielsubstanz nicht nachgewiesen werden. Lediglich das Diin, welches als Nebenprodukt bei der Sonogashira-Reaktion anfällt, wurde in geringen Mengen detektiert. Über die alternative Syntheseroute

(Abbildung 3-56, unten), die die Kupplung von **6** mit einem Überschuss an **16** bedeutete, konnte Verbindung **OPE3** ebenfalls nicht dargestellt werden.

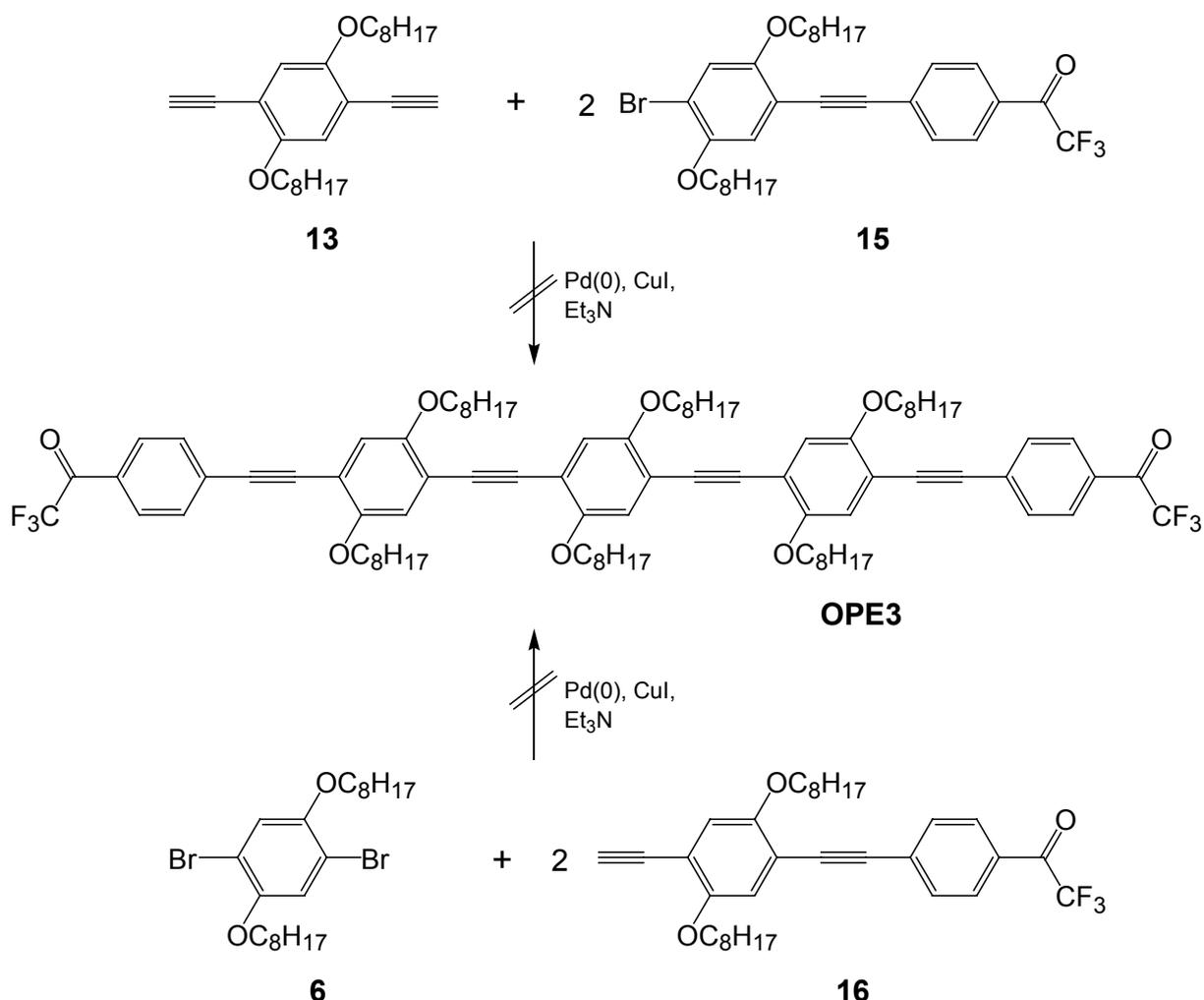


Abbildung 3-56. Beide Syntheseverfahren für die Darstellung von **OPE3** schlugen fehl.

Mehrere Versuche, die Reaktionen zum gewünschten Produkt **OPE3** durch die Variierung der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur und –dauer) positiv zu beeinflussen, brachten keinen Erfolg. Die Verwendung der entsprechenden reaktiveren Iod-Verbindungen kann unter Umständen zum gewünschten Produkt führen.

Die Umsetzung von **17** mit 1-(4-Bromphenyl)-2,2,2-trifluor-ethanon sollte zu einem Oligo(phenylenethinylen) mit TFA-Gruppe in der Seitenkette **OPE4** führen (Abbildung 3-57).

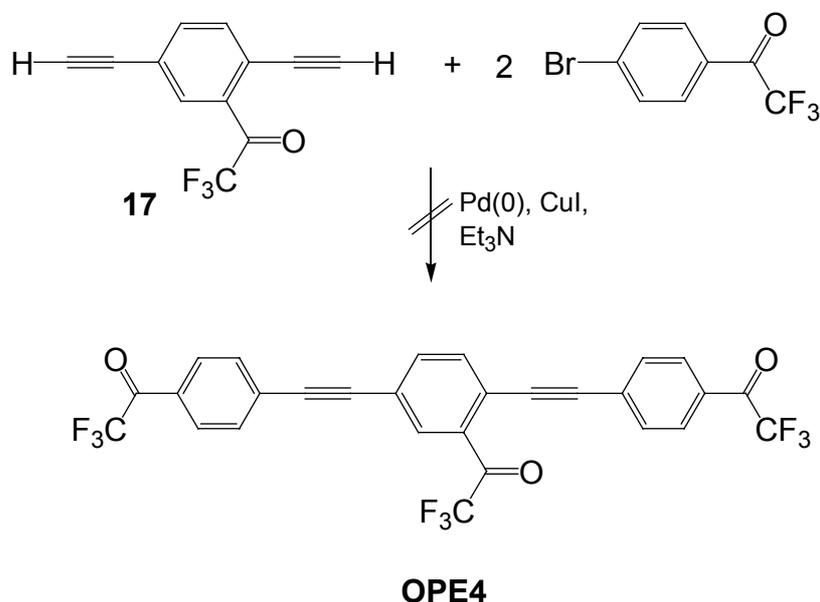


Abbildung 3-57. Angestrebte Herstellung von **OPE4**

Auch hier konnte das angestrebte Produkt auf diesem Wege nicht dargestellt werden. Möglicherweise erfolgt vorwiegend eine Kupplung / Polymerisierung der Di-Ethynyl-Komponente **17** (Glaser-Kupplung), wodurch die Verbindung **17** verbraucht wird, und eine Bildung des angestrebten Produktes nicht möglich ist. Untersuchungen des Reaktionsgemisches wurden jedoch noch nicht durchgeführt.

3.4.3 Optische Eigenschaften und Reaktionen mit Monoaminen

Die zwei terminal funktionalisierten Oligo(phenylenethinylene) **OPE1** und **OPE2** wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und reversiblen Reaktionen mit 1-Propylamin und 1-Butylamin in Toluol und Dichlormethan untersucht. In Tabelle 3-14 sind die Absorptionsmaxima der beiden Verbindungen vor (TFA-Form) bzw. nach (Hemiaminal (HA)-Form) der Reaktion mit Aminen zusammengestellt.

Oligomer	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	
		TFA-Form	HA-Form
OPE1	Toluol	410	372
	Dichlormethan	410	372
OPE2	Toluol	411	395
	Dichlormethan	411	395

Tabelle 3-14. Absorptionsmaxima der TFA- bzw. HA-Form der Verbindungen **OPE1** und **OPE2**

Aus den beinahe identischen Absorptionsmaxima der beiden unreaktierten Formen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Zum einen wird durch Erweiterung des konjugierten Systems um eine Wiederholungseinheit (**OPE1** → **OPE2**) keine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet.

Durch die starken Elektronenakzeptoren an beiden Enden von **OPE1** ist die energetische Lage des LUMO bereits soweit abgesenkt, dass eine weitere Erniedrigung durch zusätzliche Konjugation (**OPE2**) (siehe Kapitel 1.2, Abbildung 1-3) nicht stattfindet. Die Energiedifferenz ΔE ($S_0 \rightarrow S_1$) bleibt somit konstant, und es kommt zu keiner bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima in der Reihe **OPE1** → **OPE2**. Die langwelligen Absorptionsbanden der unreaktierten Formen unterliegen keinem solvatochromen Einfluss.

Im Gegensatz dazu, wird bei den Hemiaminalen **OPE1-HA** und **OPE2-HA** eine Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Konjugationslänge verzeichnet. Mit steigender Kettenlänge absorbiert das entsprechende Hemiaminal bei größeren Wellenlängen. Aufgrund der verringerten Akzeptorstärke an den Enden der OPE's durch Hemiaminal-Bildung ist das Niveau des LUMO in **OPE1-HA** noch nicht so stark abgesenkt, wie bei **OPE1**. Somit ist es möglich, dass eine Konjugationserweiterung

(**OPE2-HA**) zu einer weiteren Annäherung der HOMO- und LUMO-Niveaus führt, wodurch die Anregungsenergie $\Delta E (S_0 \rightarrow S_1)$ verringert wird. Dies wird in der langwelligeren Absorption des **OPE2-HA** (395 nm) im Vergleich zu **OPE1-HA** (372 nm) deutlich. Der resultierende TFA-HA-Shift beträgt somit für **OPE1** 38 nm und für **OPE2** lediglich 16 nm.

Es lässt sich daraus schlussfolgern, dass durch Verringerung der Akzeptorstärke der terminalen Substituenten in den OPE's der bathochrome Effekt, der durch eine Konjugationserweiterung hervorgerufen wird, erhöht werden kann. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von H. Meier^[22] bzw. U. Bunz^[88] zum Einfluss der Konjugationserweiterung bei Donor-Akzeptor- bzw. Akzeptor-Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethynylen)en auf die langwelligen Absorptionsmaxima (siehe dazu auch Kapitel 1.2).

Die Änderungen in den Absorptionsspektren der beiden Oligomere bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin sind in den nachfolgenden Abbildung 3-58 und Abbildung 3-59 dargestellt.

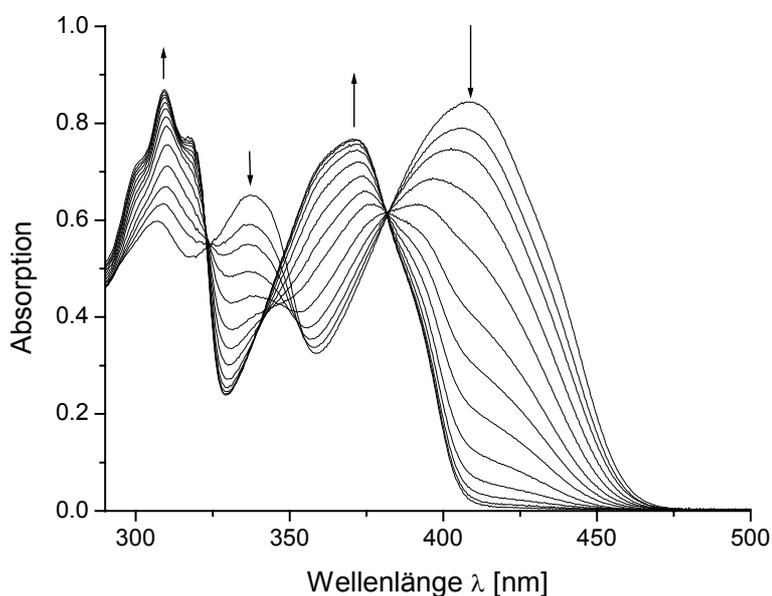


Abbildung 3-58. Absorptionsspektren von **OPE1** in Toluol bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin (0 bis 325 mM). Eine Intensitätsabnahme bei 410 nm und eine Zunahme der Intensität bei 370 nm ist zu erkennen.

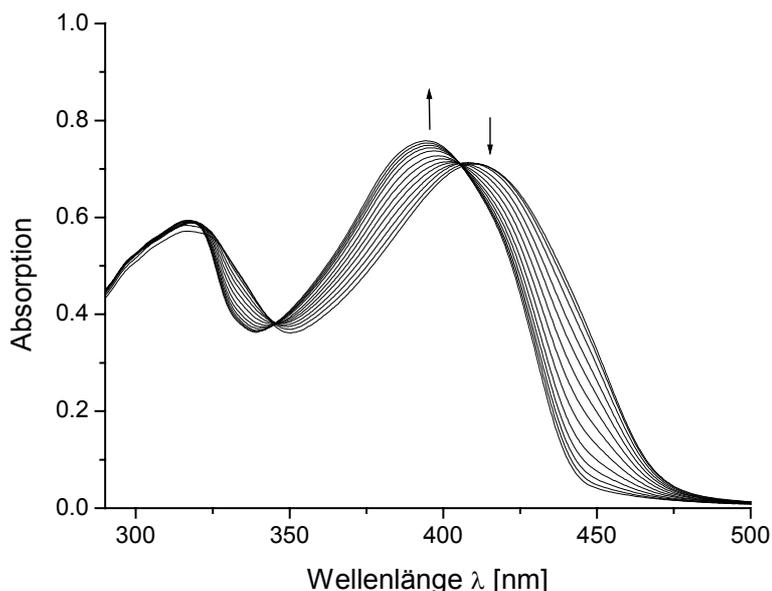


Abbildung 3-59. Absorptionsspektren von **OPE2** in Toluol bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin (0 bis 325 mM). Eine Intensitätsabnahme bei 410 nm und eine Zunahme der Intensität bei 395 nm ist zu erkennen.

Die Absorptionsspektren von **OPE1** zeigen in Toluol bei sukzessiver Zugabe von 1-Butylamin (wie auch 1-Propylamin) eine Abnahme der Intensität bei 410 nm und eine Zunahme bei ca. 370 nm infolge reversibler Hemiaminal-Bildung. Dabei wird ein isosbestischer Punkt bei etwa 380 nm von der Spektrenschar durchlaufen. Signifikante Absorptionsänderungen werden bis zu einer Amin-Konzentration von 135 mM verzeichnet. Weitere Zugaben von Amin zeigen keine weiteren Änderungen in den Spektren.

Durch die stufenweise Zugabe der Amine zu einer **OPE2**-Toluol-Lösung werden, wie bereits angesprochen, weniger ausgeprägte Änderungen in den Absorptionsspektren beobachtet. Aufgrund der relativ geringen Abweichungen der Absorptionsmaxima zwischen der TFA- und Hemiaminal-Form kommt es zur stärkeren Überlagerung der einzelnen Spektren. Eine Abnahme der Intensität bei 410 nm und die Ausbildung eines neuen hypsochromen Maximums werden infolge Hemiaminal-Bildung beobachtet. Spektrale Änderungen werden bis zu einer Aminkonzentration von 154 mM verzeichnet.

Für die reversiblen Reaktionen der beiden Verbindungen in Lösung mit 1-Propylamin bzw. 1-Butylamin wurden die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Da wie schon bei der Distyryl-Verbindung **5** zwei Gleichgewichte zwischen der unreaktierten Form, der Mono-Hemiaminal und der Bis-Hemiaminal-Spezies angenommen werden, werden

auch hier zwei Gleichgewichtskonstanten – K_1 und K_2 – berechnet. Hierfür werden aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die durch stufenweise Zugabe des entsprechenden Amins zu der Farbstoff-Lösung und anschließende Aufnahme dieser Spektren, resultieren, die benötigten Wertepaare für $A = f(\log c_{\text{Amin}})$ entnommen. K_1 und K_2 wurden durch die Bindungsisotherme angepasst. In Tabelle 3-15 sind die Ergebnisse für K_1 und K_2 zusammengefasst.

Amin	OPE1		OPE2	
	K_1 [M^{-1}]	K_2 [M^{-1}]	K_1 [M^{-1}]	K_2 [M^{-1}]
1-Propylamin	10	50	80	0.01
1-Butylamin	55	25	80	0.01

Tabelle 3-15. Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von **OPE1** und **OPE2** mit Aminen in Toluol

Betrachtet man die Ergebnisse für **OPE1** werden für die Umsetzungen mit 1-Propylamin und 1-Butylamin verschiedene K_1 und K_2 -Werte erhalten. Das überraschte, da angenommen wurde, dass die Werte für K_1 und K_2 differieren jedoch die Tendenz zwischen den beiden Konstanten vergleichbar bleibt. Möglicherweise spielen hier Löslichkeitseffekte der resultierenden Hemiaminale eine Rolle. Ist das Bis-Hemiaminal (**OPE1** + 1-Propylamin) noch in Toluol löslich, führt die Reaktion mit 1-Butylamin schon zu einem schwer löslichen Bis-Hemiaminal, wodurch sich die höhere Gleichgewichtskonstante K_1 ergibt.

Die Resultate für **OPE2** zeigen identische Werte für die Reaktionen mit 1-Propylamin und 1-Butylamin. In diesem Fall wird augenscheinlich lediglich die Reaktion zum Mono-Hemiaminal beobachtet. Eine Weiterreaktion zum Bis-Hemiaminal scheint kaum stattzufinden. Jedoch lassen die nachfolgenden Untersuchungen auch andere Schlüsse zu.

Bei der Anpassung der theoretischen Kurven an die experimentell ermittelten Werte zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, wurde neben der Bindungsisotherme, welche das multiple Gleichgewicht beschreibt, versuchsweise auch die einfache sigmoidale Kurvenanpassung (1:1-Fit) angewendet. Bei **OPE1** bringt die Anpassung mittels 1:1-Ausgleichsfunktion keine sinnvollen Ergebnisse;

lediglich die Sigmoide, die das multiple Gleichgewicht beschreibt, stimmt hierfür mit den experimentellen Werten überein.

Für **OPE2** jedoch ergeben beide Funktionen übereinstimmende Kurven (Abbildung 3-60). Der K -Wert für den 1:1-Fit (grüne Kurve) beträgt 80 M^{-1} . Die Anpassung für ein zweistufiges Gleichgewicht (rote Kurve) ergab Gleichgewichtskonstanten von $K_1 = 80 \text{ M}^{-1}$ und $K_2 = 0.01 \text{ M}^{-1}$ (Tabelle 3-15). K_2 kann aus Signifikanzgründen vernachlässigt werden, wodurch für beide Kurvenanpassungen letztlich eine Gleichgewichtskonstante von $K = K_1 = 80 \text{ M}^{-1}$ erhalten wird.

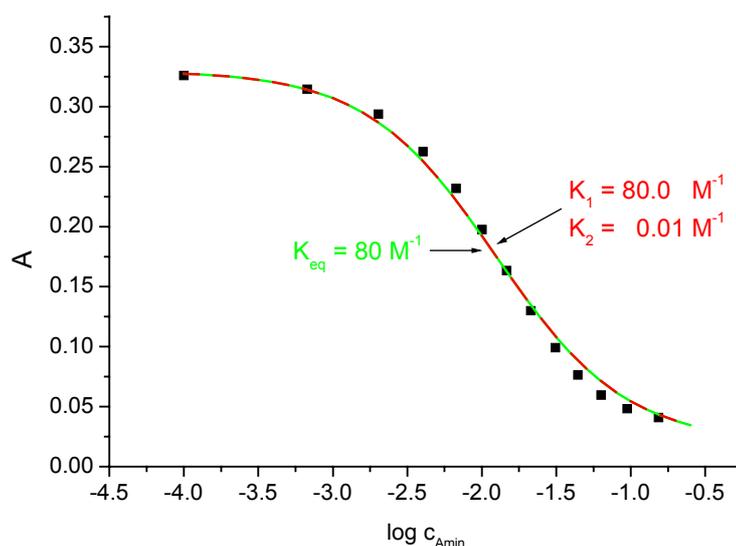


Abbildung 3-60. Beide Fit-Funktionen ergeben gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten (•) und beinahe identische Gleichgewichtskonstanten

Es ist anzunehmen, dass im Falle von **OPE2** eine Kommunikation (über das konjugierte System) der beiden terminalen Rezeptorgruppen aufgrund der Entfernung nicht mehr stattfinden kann. Daher beeinflussen die Reaktionen der TFA-Gruppe mit Aminen an einem Ende des OPEs nicht die, der weit entfernten zweiten Rezeptorgruppe. Folglich wird qualitativ nur *ein* Gleichgewicht beobachtet, welches auch nur *eine* Gleichgewichtskonstante liefert. Theoretische Berechnung, die Konjugation der beiden Rezeptorgruppen betreffend, sind jedoch noch erforderlich, um diese These zu stützen.

3.4.4 Vergleich und Vorhersagen

Vergleicht man die Daten und Ergebnisse von **OPE1** mit denen der analogen Stilben-Verbindung **5** so lassen sich mehrere Aussagen treffen. Die Absorptionsmaxima differieren um ca. 30 nm, aufgrund der zugrundeliegenden unterschiedlich π -konjugierten Oligomer-Gerüste. Die große Rigidität des Oligo(phenylenethinyl)s verursacht dabei die Verschiebung des $\lambda_{\max,abs}$ zu kürzeren Wellenlängen im Vergleich zum etwas flexibleren Oligo(phenylenvinyl). Auch die Absorptionsmaxima der Hemiaminal-Formen sind im Fall des OPE's bei kürzeren Wellenlängen zu finden. Die Wellenlängen-Differenz zwischen der TFA- und Hemiaminal-Form (TFA-HA-Shift) liegt für das Bis-Stilben bei ca. 50 nm und für **OPE1** lediglich bei 38 nm. Verbindung **OPE1** zeigt im Vergleich zur stilbenoiden Verbindungen **5** keinen bemerkenswerten Sensitivitätsunterschied gegenüber 1-Butylamin. Die beiden Verbindungen sind im Bereich von 1.5 bis 100 mM (**OPE1**) bzw. im Bereich von 3 bis 100 mM sensitiv gegenüber 1-Butylamin.

Eine Konjugationserweiterung in den terminal TFA-substituierten OPE's zeigt des Weiteren keine Verbesserung der optischen Eigenschaften hinsichtlich des Absorptionsmaximums, TFA-HA-Shifts und der Selektivität. Die Untersuchungen zeigen für **OPE1** und **OPE2** identische $\lambda_{\max,abs}$ -Werte bei 410 nm und für **OPE2** einen sogar noch kleineren TFA-HA-Shift. Im Rahmen der Untersuchungen zeigte **OPE2** unterschiedliche Selektivität gegenüber 1-Propylamin oder 1-Butylamin.

Es ist anzunehmen, dass eine weitere Ausdehnung der Konjugation in den terminal funktionalisierten OPE's, wie beispielsweise in Verbindung **OPE3**, keine Verbesserung hinsichtlich der optischen Eigenschaften und Amin-Selektivitäten aufweist.

Mehr Erfolg hierbei wird möglicherweise durch folgende Ansätze erzielt:

- Donor-Akzeptor-Systeme anstelle der untersuchten Akzeptor-Akzeptor-Strukturen
- Selektivitätssteigerung durch TFA-Gruppen in der Seitenkette (ähnlich **OPE4**)
- andere pre-organisierte Systeme mit funktionalisierten Tolan-Gruppen (ähnlich Verbindung **8**)

4 Diskussion

Für den Aufbau Amin-sensitiver Chromoreaktanden wurden zum einen die Trifluoracetyl-Gruppe als Rezeptor-Einheit für Amine und zum anderen zwei verschiedene π -konjugierte Grundchromophore (Stilbene und Tolane) gewählt und miteinander kombiniert. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Systeme untersucht, die sich in der Art des Grundchromophors und der räumlichen Anordnung der Rezeptorgruppen unterscheiden. Sie umfassen ein ditopisches Xanthen-Derivat mit paralleler Ausrichtung von zwei Trifluoracetylstyryl-Einheiten (Verbindung **2**) sowie ein monofunktionelles Xanthen-Derivat (Verbindung **4**); ein lineares Bis-Stilben mit terminalen Trifluoracetyl-Gruppen (Verbindung **5**); des Weiteren sternförmig aufgebaute Triphenylamine mit einer, zwei oder drei Rezeptorgruppen (Verbindungen **11**, **10** bzw. **8**) sowie zwei Oligo(phenylenethinylene) mit jeweils endständigen Trifluoracetyl-Gruppen (Verbindung **OPE1** und **OPE2**). Unter Verwendung Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen erfolgte die Herstellung der Trifluoracetyl-funktionalisierten stilbenoiden Verbindungen über Heck-Reaktionen und der funktionellen Tolan-Derivate über Sonogashira-Reaktion. Die Herstellung der angedachten Verbindung **OPE3** und des Tolan-Derivates mit zusätzlicher Trifluoracetyl-Seitenkette (**OPE4**) gelang nicht, was auf die geringe Reaktivität der eingesetzten Brom-Edukte für die Sonogashira-Reaktionen zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, dass der Einsatz der entsprechend reaktiveren Iod-Verbindungen zum Erfolg dieser Reaktionen führt und die angestrebten Verbindungen **OPE3** und **OPE4** dadurch hergestellt werden können.

Alle Chromoreaktanden wurden hinsichtlich ihrer spektralen und reaktiven Eigenschaften mithilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In den Chromoreaktanden bewirken intensive π - π^* -Übergänge Absorptionen im sichtbaren Bereich mit hohen Extinktionskoeffizienten im Bereich von $\lg \varepsilon = 4.54 - 4.93$.

Die strukturelle Rigidität in den Farbstoff-Systemen führt darüber hinaus zu hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten mit Werten nahe $\Phi_F \approx 1$.

Im Vergleich werden in den untersuchten stilbenen Verbindungen Verschiebungen der Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen festgestellt, welche auf a) eine Ausdehnung des konjugierten Systems und b) eine geeignete Donor-Akzeptor-Substitution an den Enden der Chromophore zurückzuführen sind. Ebenso werden die Emissionsmaxima der stilbenen Chromoreaktanden zu größeren Wellenlängen verschoben (Tabelle 4-1). Des Weiteren werden für das Xanthen-Derivat **2**, das Bis-Stilben **5** und für die tripodalen Verbindungen **8**, **10** und **11** nur geringfügige solvatochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima festgestellt.

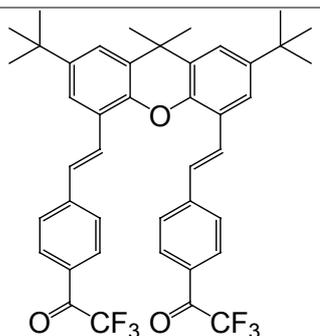
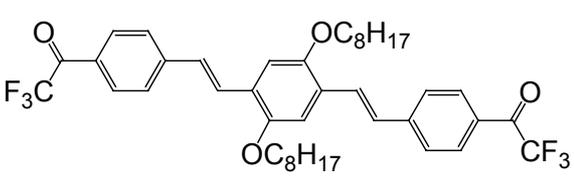
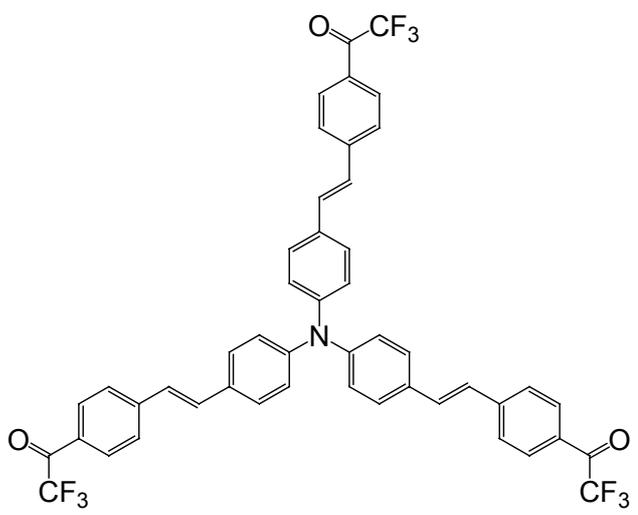
Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
	334	460	0.89	34700
	440	508	1.00	48900
	447	517	0.67	84350

Tabelle 4-1. Übersicht der optischen Eigenschaften (in Toluol) der Verbindungen **2**, **5** und **8**

Im Gegensatz zu den Stilben-Farbstoffen wird bei den Tolan-Derivaten keine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima infolge der Ausdehnung des konjugierten Systems festgestellt. Die Untersuchungen zeigen für **OPE1** und **OPE2** identische $\lambda_{\max,abs}$ -Werte bei 410 nm, welche im Vergleich zum strukturanalogen Bis-Stilben **5** bei kleineren Wellenlängen liegen. Die Emissionsmaxima liegen ebenfalls kurzwelliger und bei etwa 480 nm in Toluol.

Die reversiblen Reaktionen der Trifluoracetyl-Derivate mit aliphatischen Aminen und Diaminen zu den entsprechenden Hemiaminalen wurden hauptsächlich in Lösung aber auch eingebettet in Polymerschichten untersucht.

Infolge der Hemiaminal-Bildung kommt es zu einer Verringerung der Akzeptorstärke der Trifluoracetylgruppe einhergehend mit einer Änderung der Elektronen-Delokalisation im Farbstoffmolekül. Folglich wird eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima von der Trifluoracetyl (TFA)- zur Hemiaminal (HA)-Form (TFA-HA-Shift) beobachtet. In der folgenden Tabelle 4-2 sind die Absorptions- und Emissionswellenlängen (in Toluol) der Trifluoracetyl-Derivate sowie der jeweiligen Hemiaminale und der entsprechende TFA-HA-Shift zusammengefasst.

Verbindung		$\lambda_{\max,abs}$ [nm]	TFA-HA- Shift [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	TFA-HA- Shift [nm]
2	TFA	334	38	460	60
	HA	296		400	
5	TFA	440	46	508	62
	HA	394		446	
8	TFA	447	51	517	74
	HA	396		443	
OPE1	TFA	410	38	-	-
	HA	372		-	
OPE2	TFA	411	16	482	42
	HA	395		440	

Tabelle 4-2. Übersicht der Absorptions- und Emissionsmaxima der jeweiligen Trifluoracetyl (TFA)- und Hemiaminal (HA)- Form der Verbindungen **2**, **5** und **8** sowie **OPE1** und **OPE2** in Toluol

Bei den Hemiaminalen wird eine Verschiebung der Absorption bzw. Emission zu größeren Wellenlängen ebenfalls durch a) Konjugationserweiterung und b) Donor-Akzeptor-Substitution verzeichnet. Im Gegensatz zu **OPE1** und **OPE2**, bei denen trotz Konjugationserweiterung keine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet wird, führt dies bei den entsprechenden Hemiaminalen zu einer Verschiebung der $\lambda_{\text{max,abs}}$ -Werte von 372 nm (**OPE1-HA**) zu 395 nm (**OPE2-HA**) (Tabelle 4-2). Wie aus Tabelle 4-2 zu entnehmen ist, wird innerhalb der untersuchten stilbenoiden Chromoreaktanden für Verbindung **8** die größte spektrale Verschiebung zwischen Trifluoracetyl- und Hemiaminal-Form erzielt.

Mehrere Aspekte, welche die Selektivität und Sensitivität der Chromoreaktanden gegenüber Aminen beeinflussen, wurden betrachtet:

- das Amin

Bei den Reaktionen in Lösung steuert zum einen die Nukleophilie und zum anderen die sterische Hinderung desamins den Angriff an die Trifluoracetylgruppe. Je stärker nukleophil das Amin, umso effektiver ist die Addition an die Trifluoracetyl-Gruppe und somit die Hemiaminal-Bildung. Durch die erhöhte sterische Hinderung von verzweigten Aminen wird die Wechselwirkung mit der Trifluoracetylgruppe erschwert, wodurch sich Unterschiede hinsichtlich Sensitivität für die Amine in der Reihe primär > sekundär > tertiär ergeben.

Werden die Chromoreaktanden in hydrophobe Polymerschichten eingebettet, kommt ein weiterer Faktor, welcher die Selektivität beeinflusst, zum Tragen: die Lipophilie desamins. Je lipophiler das Amin (definiert durch den n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, log K_{OW} -Wert), desto effektiver ist die Extraktion desamins in die lipophile Polymerschicht.

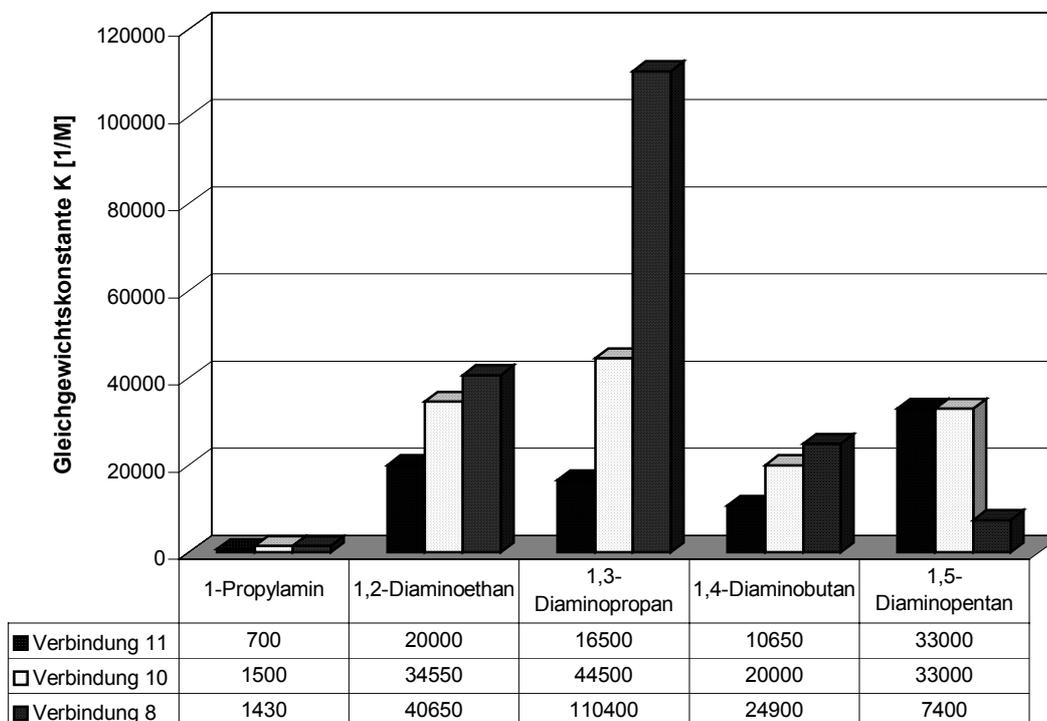
Im Vergleich zu den Monoaminen wird eine deutlich erhöhte Selektivität des Chromoreaktanden **2** sowie der tripodalen Verbindungen **8**, **10** und **11** gegenüber Diaminen festgestellt. Dies ist zum einen auf eine Stabilisierung der Hemiaminale über Wasserstoffbrückenbindungen, welche über die zweite nicht gebundene Amino-Gruppe möglich ist, zurückzuführen. Zum anderen wird eine brückenartige Diamin-Bindung im ditopischen Xanthen-Derivat **2** festgestellt, welche durch den definierten Abstand der beiden Trifluoracetyl-Gruppen gegeben ist. In den tripodalen Verbindungen wird eine solche chelatartige Diamin-Erkennung über zwei TFA-Gruppen ausgeschlossen, da dies wie semiempirische Rechnungen zeigen, zu

großen Spannungen im Farbstoffmolekül führt. Sowohl für **2** als auch für die tripodalen Verbindungen wird innerhalb der Diamine für 1,3-Diaminopropan die höchste Sensitivität verzeichnet.

- Anzahl und Anordnung der Rezeptorgruppen im Molekül

Die Anzahl der im Sensor-Molekül vorhandenen Rezeptorgruppen beeinflusst die Amin-Erkennung. Eine Erhöhung der Anzahl an Trifluoracetyl-Gruppen im Molekül bewirkt eine Erhöhung der Sensitivität gegenüber Aminen, welche nicht allein auf die nominale Erhöhung potenzieller Rezeptorgruppen zurückzuführen ist, sondern vielmehr durch kooperative Effekte (Chelateffekte, Pre-Organisation) der einzelnen TFA-Gruppen bedingt ist. Dies zeigt sich zum einen beim Vergleich der beiden Xanthen-Derivate. Die mono-funktionelle Verbindung **4** zeigt keine Reaktion mit den Diaminen wohingegen bei Verbindung **2** die bereits oben beschriebenen brücken-artigen Diamin-Erkennung möglich ist.

Innerhalb der tripodalen Verbindungen verursachen statistische Effekte, welche durch die Pre-Organisation und räumliche Dichte mehrerer Trifluoracetyl-Gruppen im Molekül hervorgerufen werden, Selektivitätsunterschiede gegenüber den Aminen. Die tri-funktionelle Verbindung **8** zeigt die mit Abstand höchste Selektivität gegenüber 1,3-Diaminopropan wie das folgende Diagramm zeigt.



- Konjugation der Rezeptorgruppen

Liegt eine Konjugation zweier Rezeptorgruppen im Molekül vor – wie im Bis-Stilben **5**, wird ein zweistufiges Gleichgewicht zwischen Bis-Trifluoracetyl-, Mono-Hemiaminal- und Bis-Hemiaminal-Form zugrunde gelegt. Für die beiden konsekutiven Gleichgewichte können zwei Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 berechnet werden. Wie sich zeigt, beeinflusst das Lösungsmittel die Lage der Gleichgewichte. Vermutlich führen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktionsspezies und dem jeweiligen Lösungsmittel zu unterschiedlichen Stabilisierungen der einzelnen Formen und bedingen damit verschiedene Werte für K_1 und K_2 .

- Konjugationserweiterung

Eine Konjugationserweiterung zeigt innerhalb der terminalen Trifluoracetyl-substituierten Oligo(phenylenethinylen)e **OPE1** und **OPE2** keine Selektivitätssteigerung.

- Lösungsmiteleinfluss

Die Untersuchungen in Lösung zeigen, dass die größten Gleichgewichtskonstanten für die Hemiaminal-Bildung in DMSO erzielt werden. Danach folgen Essigsäureethylester, Toluol und Dichlormethan. Es ist anzunehmen, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität die Hemiaminal-Strukturen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stabilisiert werden, wodurch es zu einer Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten in dieser Reihe kommt.

- Einbettung in eine Polymermatrix

Durch die Einbettung der Chromoreaktanden **2** und **4** in eine hydrophobe Polymermatrix wird die Selektivität innerhalb der Diamine zusätzlich gesteigert. Neben der Nukleophilie und sterischen Hinderung beeinflusst zudem nun die Lipophilie ($\log K_{OW}$ -Wert) der Amine die Selektivität. Einhergehend mit der Selektivitätssteigerung wird jedoch auch eine Verringerung der Sensitivität der Chromoreaktanden verzeichnet. So zeigt der Chromoreaktand **2** in Lösung (Essigsäureethylester) größte Sensitivität gegenüber 1-Propylamin im Bereich von 3 bis 150 mM, in der Sensorschicht nur noch im Bereich von 18 bis 180 mM.

Ob die Einbettung der tripodalen Verbindungen, speziell der Verbindung **8**, in eine Polymerschicht zu einer weiteren Selektivitätssteigerung gegenüber 1,3-Diaminopropan führt, bleibt noch zu überprüfen.

5**Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Trifluoracetyl-funktionalisierte Chromoreaktanden hergestellt, welche in der Lage sind, aliphatische Amine zu detektieren und im Zuge dessen, ein optisches Signal in Form einer Farbänderung zu generieren.

Es ist gelungen, sowohl stilbenoide Verbindungen als auch Verbindungen mit Tolan-Grundgerüst und jeweils endständigen Trifluoracetyl-Gruppen über Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen herzustellen. In diesen neuen Chromoreaktanden dient die Trifluoracetyl-Gruppe als Rezeptoreinheit für Amine. Infolge der Wechselwirkung der Trifluoracetyl-Gruppe mit Aminen werden in einer reversiblen Reaktion und unter Ausbildung einer kovalenten Bindung Hemiaminale gebildet. Durch die daraus resultierenden Veränderungen der Elektronendelokalisation in den konjugierten Systemen kommt es zu einer Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Sensorfarbstoffe in den kurzwelligen Spektralbereich und somit zu einer Farbänderung. Sowohl die optischen Eigenschaften der Chromoreaktanden als auch deren Reaktionen mit verschiedenen aliphatischen Aminen in Lösung wie auch in Polymerschichten wurden mithilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

Für die Amin-Erkennung wurden in den Chemosensoren unterschiedliche räumliche Anordnungen mehrerer Rezeptorgruppen erprobt, welche von linearen, über parallele bis hin zu tripodalen Anordnungen reichen. Die Einführung mehrerer Rezeptorgruppen in ein Farbstoffmolekül führte dabei zu Chromoreaktanden, welche erhöhte Sensitivitäten gegenüber Aminen aufweisen. Zudem zeigte sich, dass die Pre-Organisation der Rezeptorgruppen eine wichtige Rolle bei der Amin-Erkennung spielt. Sie ermöglicht beispielsweise bei parallel angeordneten Trifluoracetyl-Styryleinheiten die selektive Erkennung von Diaminen über chelatartige Strukturen oder führt, wie für einen trifunktionellen sternförmigen Chromoreaktanden gezeigt

werden konnte, zu einer deutlichen Sensitivitätssteigerung gegenüber 1,3-Diaminopropan, welche auf statistischen Effekten beruht. Für Chromoreaktanden mit zwei in Konjugation stehenden Trifluoracetylgruppen wurde ein zweistufiges Gleichgewicht diskutiert, dessen Lage durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst wird. Es stellte sich heraus, dass für die reversiblen Reaktionen der Sensorfarbstoffe mit Aminen die höchsten Gleichgewichtskonstanten in polaren Lösungsmitteln wie Essigsäureethylester oder Dimethylsulfoxid erzielt werden.

Durch die Einbettung von Chromoreaktanden in hydrophobe Polymerschichten wird es zudem möglich, Amine in wässriger Lösung zu detektieren. Hierbei wird eine Selektivitätssteigerung erlangt, welche neben der Nukleophilie der Amine und ihrer sterischen Hinderung (verzweigte Amine) durch die Lipophilie der Amine gesteuert wird.

Im Fokus zukünftiger Untersuchungen steht zum einen die Einbettung der tripodalen Verbindungen in Polymerschichten und deren Evaluierung hinsichtlich ihrer sensorischen Eigenschaften gegenüber Aminen in wässriger Lösung. Zum anderen ist geplant, die Wechselwirkungen der tripodalen Verbindungen mit Aminosäuren zu untersuchen. Erste Versuche mit ausgewählten Aminosäuren zeigten auch für diese Analyten ein sehr gutes Ansprechverhalten mit hohen Sensitivitäten und Selektivitäten und stimmen optimistisch, auch Aminosäuren mit Trifluoracetyl-Derivaten zu detektieren. Des Weiteren ist zu erwarten, dass durch die Kombination von Trifluoracetyl-Gruppen mit anderen Rezeptoreinheiten wie beispielsweise verschiedene Kronenether-Einheiten oder Harnstoff-Funktionen in einem Farbstoffmolekül die Selektivität und Sensitivität gegenüber aliphatischen (Di-) Aminen bzw. Aminosäuren beeinflusst werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Bemerkungen

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren der gelösten Farbstoffe und der Farbstoff-Sensorschichten wurden mittels eines *Lambda 16* Spektrometers der Firma PERKIN-ELMER soweit nicht anders vermerkt bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Messungen in Lösung wurden unter Verwendung von Quarz *Suprasil*[®] Küvetten mit 10 mm Kantenlänge der Firma HELMA durchgeführt. Für die Untersuchungen der Sensorschichten wurden diese in einer Durchflusszelle fixiert, welche wiederum im Spektrometer platziert wurde. Mittels einer Peristaltikpumpe und einer Flussrate von 1.7 ml/min wurden die Amin-Lösungen durch die Zelle gepumpt.

Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{max, abs}}$ sind in [nm] und die molaren Absorptionskoeffizienten ε in $[\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ angegeben. Als Lösungsmittel wurden n-Hexan, Toluol, Diethylether, Chloroform, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Aceton, Acetonitril und DMSO verwendet.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde das Spektrometer *Fluorolog 3* der Firma JOBIN YVON-SPEX verwendet. Die Messungen erfolgten bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Es wurden entweder die genannten Quarz-Küvetten oder die Durchflusszelle – wie oben beschrieben – verwendet. Alle Spektren sind normalisiert dargestellt.

Fluoreszenz-Quantenausbeute

Die Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten erfolgte unter Verwendung des Spektrometers *LS50B* der Firma PERKIN-ELMER. Als Fluoreszenz-Standards dienten zum einen Rhodamin 6G oder 101 in Ethanol und zum anderen Chinin-Bisulfat in 1 N H₂SO₄-Lösung.

Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren wurde mit *MAT SSQ 710* und *MAZ95XL* der Firma FINNIGAN und mit dem Spektrometer *TRIO 2000* von FISIONS aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte entweder durch durch Elektronen Spray Ionisierung mit Methanol (**ESI** in Methanol), Direkte Elektronenstoß Ionisierung (**DEI**) oder durch **Fast Atom Bombardment (FAB)** in 3-Nitrobenzylalkohol (nba).

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen erfolgten an den Spektrometern *AC250* und *DRX 400* der Firma BRUKER (¹H-NMR: 250 bzw. 400 MHz; ¹³C-NMR: 62.9 bzw. 100 MHz). Bei der Auswertung werden die Signale wie folgt angegeben: chemische Verschiebung δ in [ppm], die Multiplizität, die Anzahl der Wasserstoffatome, gegebenenfalls Kopplungskonstante ³J in [Hz]. Für die Signalformen wurden die gebräuchlichen Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m). Als Standard diente die chemische Verschiebung des deuterierten Lösungsmittels CDCl₃.

Elementaranalyse (EA)

Die C, H, N-Analysen erfolgten mit einem *CHNS-932* der Firma LECO. Die Iod- bzw. Bromgehalte wurden durch potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitratlösung bestimmt. Die berechneten und gefundenen Werte sind in [%] angegeben, die Molmassen in [g/mol].

Lösungsmittel

Alle für die Synthese eingesetzten Lösungsmittel waren analysenrein bzw. sogar HPLC-rein. Für die Pd-katalysierten Reaktionen wurden bereits getrocknete und über Molsieb gelagerte Lösungsmittel verwendet. Die für die UV/Vis- und Fluoreszenzmessung eingesetzten Lösungsmittel waren spektralrein.

Chemikalien

Alle verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen FLUKA, ALDRICH, TCI EUROPE und ACROS bezogen und analysenrein (*p.a.*) verwendet.

Dünnschicht – und Säulenchromatografie

Die Dünnschichtchromatogramme wurden ausschließlich mit Kieselgel 60-Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 254 nm angefertigt. Als bevorzugte Eluenten wurden n-Hexan, Dichlormethan und Essigsäureethylester sowie Mischungen dieser in unterschiedlichen Verhältnissen verwendet. Säulenchromatografische Auftrennungen erfolgten analog mit Kieselgel 60 der Firma FLUKA mit Korngröße 0.063 – 0.1 mm.

Herstellung der Sensor-Schichten

Soweit nicht anders angegeben wurden die Sensor-Schichten wie folgt hergestellt: 1 mg Farbstoff, 40 mg (hochmolekulares) PVC (FLUKA) und 80 mg DOS (Bis(2-ethylhexyl)sebacat) wurden in 0.7 mL frisch destilliertem THF gelöst. Eine saubere Quarzglasscheibe wurde in einem *Spin-Coater* platziert. 0.2 mL der Farbstoff-Polymer-Mischung wurde pro herzustellende Sensor-Schicht auf die sich rotierende Quarz-Scheibe in einer THF-gesättigten Atmosphäre aufgebracht. Die Sensor-Membranen trockneten anschließend bei Raumtemperatur an der Luft und wurden bis zur weiteren Verwendung trocken und dunkel gelagert. Die Sensor-Schichten weisen Schichtdicken von 6-7 μm auf.

6.2 Synthese der funktionalisierten Xanthene und Vorstufen

2,2,2-Trifluoro-1-(4-vinylphenyl)-ethanon (1)^[59]

Eine Lösung von 5 g (27.3 mmol) 4-Bromstyren (98%) in 40 mL THF (über Molsieb) wird mit Argon durchströmt und mittels Isopropanol-Trockeneis-Mischung auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird n-Butyllithium (in n-Hexan, 1.6 M) tropfenweise zugegeben, so dass die Temperatur nicht über -75°C steigt. Die zunächst gelbe klare Lösung wird dabei zunehmend trüber und die entfärbt sich. Nach 60 Minuten werden 3 mL Trifluoressigsäuremethylester bei -78°C zugetropft, wobei sich die Trübung auflöst und gegen Ende der Zugabe eine hellgelbe klare Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird für weitere 90 Minuten bei -78°C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und mit 20 mL MeOH versetzt. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch in 60 mL 1 M HCl gegossen, wodurch sich zwei Phasen bilden. Diese werden mit festem NaHCO_3 neutralisiert und hinterher zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die Trocknung der organischen Phase erfolgt mit MgSO_4 , welches durch Filtration wieder abgetrennt wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das so erhaltene Rohprodukt, wenn nötig mittels Säulenchromatografie (Kieselgel; n-Hexan/Dichlormethan 5/1) gereinigt. Man erhält **1** als viskose Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch in sehr guter Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.50 (d, 1H, ^3J = 10.9 Hz), 5.96 (d, 1H, ^3J = 17.6 Hz), 6.77 (q, 1H), 7.55 (2H, ^3J = 8.4 Hz), 8.04 (2H, ^3J = 8.5 Hz) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 116.7 (q, $-\text{CF}_3$), 118.5 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 126.7 ($3-\text{C}_{\text{phenyl-H}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{phenyl-CO-CF}_3}$), 130.5 ($2-\text{C}_{\text{phenyl-H}}$), 135.5 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 144.5 ($\text{C}_{\text{phenyl-CH=CH}_2}$), 180 (q, $-\text{CO-CF}_3$) ppm

MS (DEI): m/z (%) 200 (M^+)

1-{4-[2-(2,7-Di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-{2-[4-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-phenyl]-vinyl}-9H-xanthen-4-yl)-vinyl]-phenyl}-2,2,2-trifluoro-ethanon (2) und

1-{4-[2-(5-Bromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthen-4-yl)-vinyl]-phenyl}-2,2,2-trifluoro-ethanon (3)

4,5-Dibromo-2,7-di-tert.-butyl-9,9-dimethylxanthen (0.73 g, 1.52 mmol), 2,2,2-Trifluoro-1-(4-vinyl-phenyl)-ethanon (**1**) (0.74 g, 3.7 mmol), THF (10 mL), Triethylamin (10 mL) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40 mg, 0.057 mmol) werden in einem dickwandigen Reaktionsgefäß, welches dicht verschlossen ist, gerührt und 40 h auf 115°C erhitzt. Anschließend wird zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch Wasser gegeben, und 3mal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird vereinigt, abgetrennt über MgSO₄ getrocknet und nachfolgend im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Man adsorbiert das Rohprodukt an wenig Silicagel und reinigt säulenchromatografisch (Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 2/1) auf und erhält 130 mg (0.18 mmol) (12%) von (**2**) und 0.49 g (0.82 mmol) (54%) von (**3**).

Verbindung (**2**):

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 18 H), 1.6 (s, 6 H), 7.18 (d, 2 H), 7.38 (d, 2 H), 7.45 (d, 2 H), 7.54 (d, 4 H), 7.79 (d, 2 H), 7.84 (d, 4 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (-C(CH₃)₃ und -C(CH₃)₂), 34.6 (-C(CH₃)₃), 34.9 (-C(CH₃)₂), 116.7 (q, -CF₃), 121.9 (3,6-C_{phenyl}-H), 123.3 (1,8-C_{phenyl}-H), 123.8 (4,5-C_{phenyl}), 126.7 (C_{phenyl}-H), 128.2 (-CH=CH-(Ph-COCF₃), 128.4 (-CH=CH-(Ph-COCF₃), 128.5 (C_{phenyl}-COCF₃), 130.6 (C_{phenyl}-H und C_{phenyl}-C(CH₃)₂), 144.8 (2,7-C_{phenyl}), 145.9 (-CH=CH-C_{phenyl}-COCF₃), 146.5 (C_{phenyl}-O-C_{phenyl}), 179.4 (q, -CO-CF₃) ppm

MS (DEI): m/z (%) 718 (M⁺, 15), 703 (M⁺ - CH₃, 65)

EA: ber.: für C₄₃H₄₀F₆O₃ (718.77): C, 71.85; H, 5.61; gef.: C, 71.82; H, 5.45.

Verbindung (**3**):

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 9 H), 1.38 (s, 9 H), 1.65 (s, 6 H), 7.33 (d, 1 H), 7.38 (s, 1 H), 7.45 (d, 1 H), 7.48 (d, 1 H), 7.50 (d, 1 H), 7.77 (d, 2 H), 8.06 (d, 1 H), 8.11 (d, 2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (-C(CH₃)₃ und -C(CH₃)₂), 34.6 (-C(CH₃)₃), 35.5 (-C(CH₃)₂), 110.4 (5-C_{phenyl}-Br), 121.5 (3-C_{phenyl}-H), 121.7 (8-C_{phenyl}-H), 123.1 (6-C_{phenyl}-H), 123.8 (1-C_{phenyl}-H), 126.8 (C_{phenyl}-H), 127.7 (4-C_{phenyl}), 128.2 (-CH=CH-(Ph-

COCF₃), 128.3 (C_{phenyl}-COCF₃), 128.4 (-CH=CH-(Ph-COCF₃), 130.3 (-CF₃), 130.7 (C_{phenyl}-C(CH₃)₂), 131.1 (C_{phenyl}-H), 131.5 (C_{phenyl}-C(CH₃)₂), 145.2 (C_{phenyl}-O-C_{phenyl}-Br), 145.3 (7-C_{phenyl}), 146.0 (2-C_{phenyl}), 146.4 (C_{phenyl}-O-C_{phenyl}-Br), 147.2 (-CH=CH-C_{phenyl}-COCF₃), 179.4 (q, -CO-CF₃) ppm

MS (DEI): m/z (%) 598 (M⁺, 100), 599 (M⁺, 45), 600 (M⁺, 100)

EA: ber.: für C₃₃H₃₄BrF₃O₂ (599.52): C, 66.11; H, 5.72; gef.: C, 66.33; H, 5.86.

1-[4-(2-{2,7-Di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-[2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-9H-xanthen-4-yl}-vinyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanon (4)

Darstellung analog (2): 4-Nitrostyrol (0.11 g, 0.73 mmol), (3) (260 mg, 0.6 mmol), 5 mL THF, 5 mL Triethylamine und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (30 mg, 0.042 mmol)

Reaktionsbedingungen: 63 h bei 105-110°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 1/1

Ausbeute: 40 mg (10%) gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (s, 18 H), 1.61 (s, 6 H), 7.16 (d, 2 H), 7.38 (d, 2 H), 7.45 (d, 2 H), 7.50 (d, 4 H), 7.80 (d, 2 H), 7.97 (d, 4 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (-C(CH₃)₃ und -C(CH₃)₂), 34.6 (-C(CH₃)₃), 34.9 (-C(CH₃)₂), 119 (-CF₃), 121.8 (6-C_{phenyl}-H), 121.9 (3-C_{phenyl}-H), 123.3 (1-C_{phenyl}-H), 123.7 (8-C_{phenyl}-H), 123.8 (4,5-C_{phenyl}), 123.9 126.7 (C_{phenyl}-H (NO₂)), 126.9 (C_{phenyl}-H (COCF₃)), 127.5 (-CH=CH-(Ph-NO₂)), 128.1 (-CH=CH-(Ph-NO₂)), 128.3 (-CH=CH-(Ph-COCF₃)), 128.4 (-CH=CH-(Ph-COCF₃)), 128.6 (C_{phenyl}-COCF₃), 130.5 (C_{phenyl}-C(CH₃)₂), 144.1 (7-C_{phenyl}), 144.8 (2-C_{phenyl}), 145.9 (-CH=CH-C_{phenyl}-COCF₃), 146.5 (-CH=CH-C_{phenyl}-NO₂), 146.7 (C_{phenyl}-O-C_{phenyl}), 179.2 (-CF₃) ppm

MS (DEI): m/z (%) 667 (M⁺, 25), 652 (M⁺ - CH₃, 100)

EA: ber.: für C₄₁H₄₀F₃NO₄ (667.78): C, 73.75; H, 6.04; N, 2.10. gef.: C, 73.78; H, 6.06; N, 1.99

6.3 Synthese des Bis-Stilbens und dessen Vorstufe

1,4-Dibromo-2,5-bis-octyloxybenzen (6)

Eine Suspension aus gepulverter KOH (16.5 g, 0.294 mol) und trockenem DMSO (100 mL) wird bei Raumtemperatur eine halbe Stunde entgast und anschließend mit 10 g (0.0373 mol) 1,4-Dibromhydrochinon und 26 ml (0.15 mol) 1-Octylbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und nachfolgend in Eiswasser (ca. 150 ml) gegossen. Das Gemisch wird mit Diethylether extrahiert (3 x 80 mL). Die Trocknung der organischen Phase erfolgt mit MgSO₄, welches anschließend abgetrennt wird. Das Produkt kristallisiert aus Diethylether aus und wird über eine Fritte abgetrennt. Es werden 13.6 g (0.0276 mmol, 72%) isoliert.

MS (DEI): m/z (%) 490 / 492 / 494 (M⁺)

EA: ber.: für C₂₂H₃₆Br₂O₂ (492.33): C, 53.67; H, 7.37; gef.: C, 53.71; H, 7.28

2,5-Bis(4'-trifluoroacetylstyryl)-1,4-bis-octyloxybenzen (5)

Darstellung analog (2): 1.05 g (5.25 mmol) 2,2,2-Trifluoro-1-(4-vinylphenyl)-ethanon (1), 1.15 g (2.34 mmol) 1,4-Dibromo-2,5-bis-octyloxybenzen (6), 10 mL THF, 10 mL Triethylamin und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (50 mg, 3 mol%)

Reaktionsbedingungen: 20 h bei 115°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 4/1

Ausbeute: 0.6 g (0.82 mmol, 35%) orange-rote Kristall-Nadeln

Smp = 178 - 180°C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.07 (d, 4 H, Ar), 7.70 (d, 4 H, Ar), 7.69 (d, 2 H, ³J = 16.3 Hz), 7.23 (d, 2 H, ³J = 16.4 Hz), 7.16 (s, 2 H, Ar), 4.11 (t, 4 H), 1.92 (m, 4 H), 1.57 (m, 4 H), 1.4 (m, 16 H), 0.88 (t, 6 H) ppm

MS (DEI) m/z (%) 730 (M⁺, 20), 506 (M⁺ - 2 (C₈H₁₆), 12), 437 (M⁺ - CF₃, 8)

EA: ber.: für C₄₂H₄₈F₆O₄ (730.84): C, 69.03; H, 6.62; gef.: C, 68.95; H, 6.58

6.4 Synthese der funktionalisierten Triphenylamine

Für die Zuordnung der chemischen Verschiebungen aus den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren zu den einzelnen Atomen der Triphenylamin-Derivate wird folgendes Schema verwendet. In den folgenden Zuordnungstabellen sind unter **A** die chemischen Verschiebungen in einer Seitenkette mit Iod-Substituent angegeben; unter **B** werden alle Signale eines Nitro-Stilben-Seitenarms und unter **C**, die eines TFA-Stilben-Seitenarms verzeichnet. Dabei erfolgt die Nummerierung der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Atome wie in der folgenden Abbildung 6-1 dargestellt.

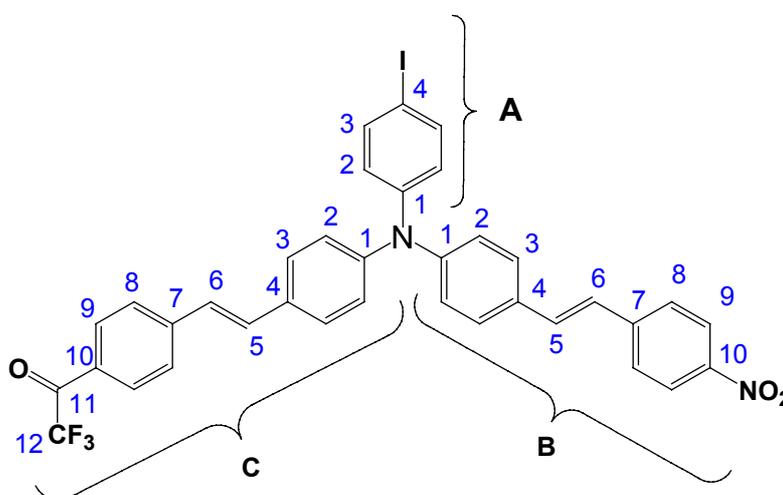


Abbildung 6-1. Nummerierung der C- bzw. H-Atome für die Zuordnung der chem. Verschiebungen

Tris-(4-iodo-phenyl)-amin (7)^[78]

0.5 g (2.04 mmol) Triphenylamin, 2.06 g (9.52 mmol) HgO und 2.59 g (10.2 mmol) Iod in 30 mL Ethanol werden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine allmähliche Bildung von Quecksilbersalzen wird beobachtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird mit 30 mL Toluol aufgenommen und unter Rückfluss erhitzt. Um die Quecksilbersalze zu entfernen, wird das Gemisch über eine kurze Al_2O_3 -Säule gefiltert. Aus dem Filtrat wird das Produkt mit Methanol ausgefällt und ergibt 1.04 g (1.67 mmol, 82%) schmutzig-weiße Kristalle.

¹H-NMR und ¹³C-NMR (CDCl₃, 250 MHz)

Ast A (3)	chemische Verschiebungen der Atome			
	1	2	3	4
¹³ C [ppm]	146.57	126.0	138.45	86.57
¹ H [ppm]	-	6.80 d	7.53 d	-
³ J(H-H) [Hz]	-	8.4	8.7	-
Integral		6H	6H	

MS (DEI): m/z 622.8 (M⁺)**EA:** ber.: für C₁₈H₁₂I₃N (623.01): C, 34.70; H, 1.94; N, 2.25; I, 61.11; gef.: C, 34.99; H, 1.80; N, 2.20; I, 61.08.

1-[4-((E)-2-{4-[Bis-(4-{(E)-2-[4-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-phenyl]-vinyl}-phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanone (8)

Darstellung analog (2):

0.5 g (0.8 mmol) **7**, 0.67 g (3.3 mmol) **1**,

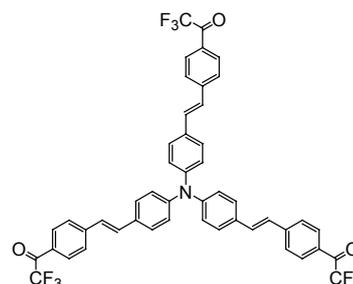
5 mL THF, 5 mL Triethylamin und

35 mg (0.05 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂

Reaktionsbedingungen: 55 h bei 115°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 3/1

Ausbeute: 160 mg (0.18 mmol, 12%) rote Kristall-Nadeln

¹H-NMR und (250 MHz, CDCl₃); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃)

Ast C (3)	chemische Verschiebungen der Atome											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
¹³ C [ppm]	131.5	124.4	128.2	147.3	132.4	125.7	144.6	126.6	130.7	128.3	179.5	116.8
¹ H [ppm]	-	7.16 d	7.50 d	-	7.28 d	7.07 d	-	7.65 d	8.07 d	-	-	-
Integral	-	6H	6H	-	3H	3H	-	6H	6H	-	-	-

MS (DEI): m/z (%) 839 (M⁺, 50)**EA:** ber.: für C₄₈H₃₀F₉NO₃ (839.74): C, 68.65; H, 3.60; N, 1.67; gef.: C, 68.85; H, 3.55; N, 1.51

Tris-(4-[2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-phenyl)-amin (9), Bis-(4-iodo-phenyl)-{4-[2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-phenyl}-amine (9a), (4-iodo-phenyl)-bis-{4-[2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-phenyl}-amine (9b)

Darstellung analog (8):

1.04 g (1.67 mmol) **7**, 0.54 g (3.62 mmol) 4-Nitrostyren

10 mL THF, 3.5 mL Triethylamin und

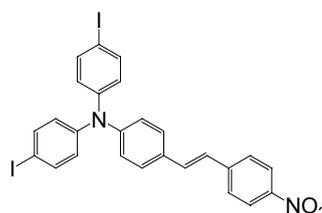
0.07 g (0.1 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂

Reaktionsbedingungen: 48 h bei 85°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Essigester 5/1 → 1/1

Ausbeute: 130 mg (0.20 mmol) (**9a**), 150 mg (0.23 mmol) (**9b**), 200 mg (0.29 mmol) (**9**)

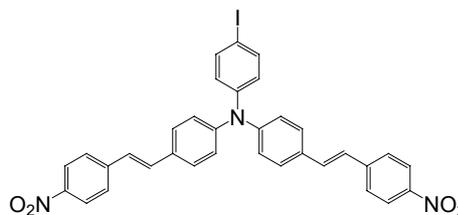
Verbindung **9a**:



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

Ast A (2)	chemische Verschiebungen der Atome									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
¹³ C [ppm]	146.6	123.7	138.2	86.6	-	-	-	-	-	-
¹ H [ppm]	-	6.85	7.58	-	-	-	-	-	-	-
J ₁₋₂ [Hz]	-	8.75 4H	8.75 4H	-	-	-	-	-	-	-
B (1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
¹³ C [ppm]	138.5	124.1	126.6	146.8	126.0	127.0	143.9	129.0	126.9	147.3
¹ H [ppm]	-	7.08 m	7.4 m	-	7.28 d	7.15 d	-	7.64	8.22	-
J ₁₋₂ [Hz]	-	2H	2H	-	16.3 1H	16.5 1H	-	2H	2H	-

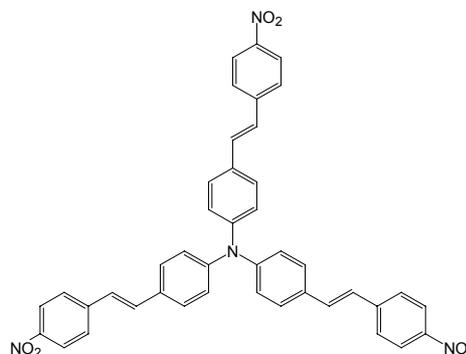
MS (DEI): m/z 644 (M⁺), 614 ([M-NO]⁺), 518 ([M-I]⁺)

Verbindung **9b**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

Ast A (1)	chemische Verschiebungen der Atome									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^{13}C [ppm]	146.6	123.7	138.5	86.95	-	-	-	-	-	-
^1H [ppm]	-	6.91	7.59	-	-	-	-	-	-	-
J_{1-2} [Hz]	-	8.7 2H	8.7 2H	-	-	-	-	-	-	-
B (2)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^{13}C [ppm]	147.3	123.7	128.1	131.3	132.4	125.1	146.6	126.6	124.1	143.9
^1H [ppm]	-	7.1	7.46	-	7.05 d	7.23 d	-	7.61	8.22	-
J_{1-2} [Hz]	-	8.8 4H	8.5 4H	-	16.7 2H	15.8 2H	-	8.78 4H	8.78 4H	-

MS (DEI): m/z 665.1 (M^+), 635.2 ($[\text{M}-\text{NO}]^+$), 605 ($[\text{M}-2\text{NO}]^+$), 539.4 ($[\text{M}-\text{I}]^+$), 509.3 ($[\text{M}-\text{I}-\text{NO}]^+$), 479.3 ($[\text{M}-\text{I}-2\text{NO}]^+$)

EA: ber.: für $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{IN}_3\text{O}_4$ (665.48): C, 61.36; H, 3.64; I, 19.07; N, 6.31; O, 9.62
gefunden: C, 61.42; H, 4.01; N, 5.96

Verbindung **9**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

Ast B (3)	chemische Verschiebungen der Atome									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^{13}C [ppm]	147.3	124.4	128.2	131.5	132.4	125.2	146.6	126.6	124.2	143.9
^1H [ppm]	-	7.15 d	7.48 d	-	7.07 d	7.25 d	-	7.62 d	8.22 d	-
J_{1-2} [Hz]	-	8.5 6H	8.5 6H	-	16.26 3H	16.26 3H	-	8.75 6H	8.75 6H	-

MS (DEI): m/z 686 (M^+), 656 ($[\text{M}-\text{NO}]^+$)

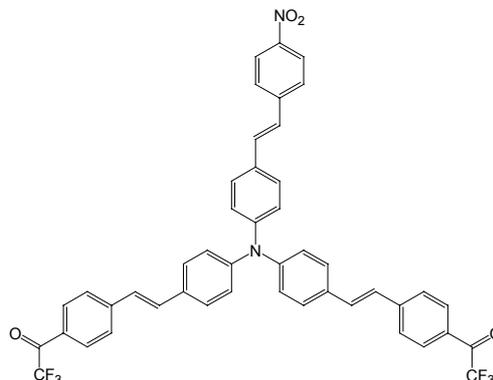
2,2,2-Trifluoro-1-[4-(2-{4-[4-(2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-phenyl)}-4-{2-[4-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-phenyl]-vinyl}-phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-phenyl]-ethanon (10)

Darstellung analog (8):

0.11 g (0.17 mmol) **9a**, 0.2 g (1.0 mmol) **1**

7 mL THF, 7 mL Triethylamin

0.01 g Pd(PPh₃)₂Cl₂



Reaktionsbedingungen: 48 h bei 80°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 5/1 → 2/1

Ausbeute: 30 mg (0.04 mmol) 22% bez. auf eingesetztes Edukt **9a**

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

Ast B (1)	chemische Verschiebungen der Atome											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
¹ H [ppm]	-	7.15	7.65	-	7.08	7.25	-	7.50	8.23	-	-	-
J ₁₋₂ [Hz]	-	8.6 2H	8.6 2H	-	16.4 1H	16.4 1H	-	2H	2H	-	-	-
C (2)												
¹ H [ppm]		7.15	7.65		7.08	7.25	-	7.5	8.08	-	-	-
J ₁₋₂ [Hz]		8.6 4H	8.6 4H		16.4 2H	16.4 2H	-	4H	4H	-	-	-

MS (DEI): m/z 788 (M⁺), 757 ([M-NO]⁺)

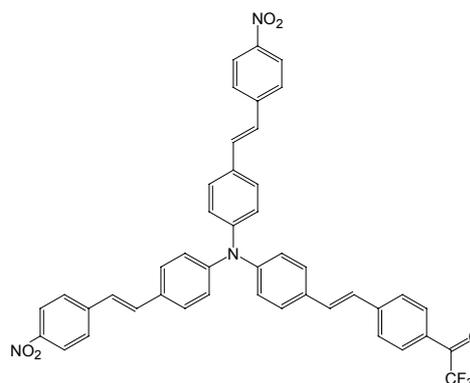
1-(4-{2-[4-(Bis-{4-[2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-phenyl}-amino)-phenyl]-vinyl}-phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon (11)

Darstellung analog (8):

0.1 g (0.15 mmol) **9b**, 0.12 g (0.6 mmol) **1**

6 mL THF, 5 mL Triethylamin und

0.05 g Pd(PPh₃)₂Cl₂



Reaktionsbedingungen: 24 h bei 65°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 5/1 → 2/1

Ausbeute: 40 mg (0.05 mmol) 36% bez. auf eingesetztes Edukt **9b**

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

Ast B (2)	chemische Verschiebungen der Atome												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
¹³ C [ppm]													
¹ H [ppm]	-	7.16 d	7.49 d	-	7.07 d	7.25 d	-	7.62 d	8.22 d	-	-	-	-
J ₁₋₂ [Hz]	-	8.6 4H	8.6 4H	-	16.26 2H	16.30 2H	-	8.85 4H	8.83 4H	-	-	-	-
C (1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
¹³ C [ppm]													
¹ H [ppm]	-	7.16 d	7.49 d	-	7.07 d	7.28 d	-	7.65 d	8.07 d	-	-	-	-
J ₁₋₂ [Hz]	-	8.6 2H	8.6 2H	-	16.26 1H	16.28 1H	-	8.1 2H	7.8 2H	-	-	-	-

MS (DEI): m/z (%) 737 (M⁺), 707 ([M-NO]⁺)

6.5 Synthese der Oliogo(phenylenethinylen)e und ihrer Vorstufen

1,4-Bis-octyloxy-2,5-bis-trimethylsilyl-ethynyl-benzen (13-TMS)

1 g (1.7 mmol) **12** werden in 5 mL Triethylamin gelöst und etwa eine halbe Stunde mit Argon durchströmt. Anschließend werden 3mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂ sowie CuI zugegeben. Daraufhin werden 0.5 mL (0.35 mmol) Trimethylsilylacetylen (TMSA) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C für 5 h am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan und Wasser versetzt und die beiden Phasen voneinander getrennt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatografisch (Kieselgel, n-Hexan/Dichlormethan 5/1 → 1/1) gereinigt. Man erhält 0.56 g (1.06 mmol; 62 % bez. auf eingesetztes Edukt) der gelb-kristallinen Verbindung **13-TMS**.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 18 H, -CH₃), 0.89 (s, 6 H, -CH₃), 1.29 (m, 16 H, -CH₂), 1.5 (4 H, CH₂), 1.78 (4 H, -CH₂), 3.94 (t, 4 H, -O-CH₂), 6.12 (s, 2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 0.45, 14.13, 22.7, 26.1, 29.3, 29.35, 29.4, 31.9, 69.5, 100.1, 101.1, 114.0, 117.3, 154.1 ppm

MS (DEI): m/z 526 (M⁺)

Abspaltung der Trimethylsilyl (TMS)-Schutzgruppe:

1,4-Diethynyl-2,5-bis-octyloxy-benzene (13)

0.34 g (0.6 mmol) **13-TMS** werden in einen sekurierten 2-Halskolben gegeben und mit je 10 mL wasserfreiem Dichlormethan und Methanol versetzt und gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.5 g Kaliumcarbonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man von den festen Rückständen ab und wäscht mit Diethylether. Aus der etherischen Lösung fällt das Produkt als beige-farbenes Pulver aus und liefert 0.22 g (0.58 mmol).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (s, 6 H, -CH₃), 1.39 (4 H, CH₂), 1.2 (m, 16 H, -CH₂), 1.73 (4 H, -CH₂), 3.26 (s, 2 H), 3.89 (t, 4 H, -O-CH₂), 6.88 (s, 2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.06, 22.62, 25.68, 29.08, 29.18, 29.25, 31.76, 69.6, 79.75, 82.4, 113.2, 117.7, 153.95 ppm

MS (DEI): m/z 382(M⁺)

2,2,2-Trifluoro-1-(4-trimethylsilanylethynyl-phenyl)-ethanon (14-TMS)

Darstellung analog **13-TMS**:

4 g (15.8 mmol) 1-(4-Bromo-phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon, 20 mL Triethylamin, 2.6 mL (18.4 mmol) TMSA, 0.12 g Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.05 g CuI

Reaktionsbedingungen: 4 h bei 80°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Essigester 5/1 → 3/1

Ausbeute: 3.6 g (13.3 mmol) 84% bez. auf eingesetztes Edukt

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 9 H), 7.6 (2 H), 8.0 (2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = -0.34, 100.7, 103.3, 116.0q, 129.1, 129.8, 130.6, 132.4, 179.8q ppm

MS (DEI): m/z 270(M⁺), 255 ([M-CH₃]⁺)

1-(4-Ethynyl-phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon (14)

Darstellung analog **13**:

1 g (3.7 mmol) **13-TMS**, 15 mL Methanol, 15 mL Dichlormethan, 0.6 g K₂CO₃

Reaktionsbedingungen: 48 h bei Raumtemperatur

Ausbeute: 1.1 g leicht verunreinigtes Produkt, welches ohne weitere Reinigung eingesetzt wird

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.3 (s, 1 H), 7.65 (d, 2 H), 8.03 (d, 2 H) ppm

MS (DEI): m/z 198 (M⁺), 129 ([M-CF₃]⁺)

1-[4-(4-Bromo-2,5-bis-octyloxy-phenylethynyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanon (**15**)
und 1-(4-{2,5-Bis-octyloxy-4-[4-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-phenylethynyl]-phenylethynyl}-
phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon (**OPE1**)

1.24 g (2.52 mmol) **6**, 55 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ sowie 30 mg CuI werden in einem sekurierten Kolben mit 10 mL Triethylamin versetzt und gelöst bzw. suspendiert. Anschließend werden 0.5 g (2.52 mmol) **14** zugegeben und die Reaktionsmischung für 10 h auf 80°C am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatografisch mehrfach gereinigt und ergibt **15** als gelb-kristallinen Substanz (0.16 g, 0.26 mmol) sowie **OPE1** in Form eines orange-farbenen Feststoffs (0.23 g, 0.32 mmol)

Verbindung **15**

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (s, 6 H, -CH₃), 1.2-1.3 (m, 16 H, CH₂), 1.55 (m, 4 H, -CH₂), 1.8 (m, 4 H, -CH₂), 4.0 (4 H, -O-CH₂), 7.04 (s, 1 H), 7.14 (s, 1 H), 7.67 (2 H), 8.07 (2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.01, 22.6, 25.9, 29.3 überlagert, 31.8, 70.2, 91.2, 92.7, 111.5, 117.6, 116.0q, 118.0, 128.9, 130.0, 130.9, 131.9, 133.0, 149.6, 154.6, 179.6q ppm

MS (DEI): m/z 608/610 (M⁺)

EA: ber.: für C₃₂H₄₀BrF₃O₃ (609.56) C, 63.05; H, 6.61; Br, 13.11; F, 9.35; O, 7.87; gef.: C, 63.25; H, 6.44.

Verbindung **OPE1**

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (s, 6 H, -CH₃), 1.28 (16 H, CH₂), 1.56 (m, 4 H, -CH₂), 1.8 (4 H, -CH₂), 4.05 (t, 4 H, -O-CH₂), 7.05 (s, 2 H), 7.68 (4 H), 8.07 (4 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.01, 22.6, 26.07, 29.3 überlagert, 31.8, 69.6, 91.3, 93.96, 113.9, 116.0q, 116.7, 128.9, 130.0, 130.9, 131.9, 133.0, 153.9, 179.6q ppm

MS (DEI): m/z 726 (M⁺), 657 ([M-CF₃]⁺)

1-[4-(2,5-Bis-octyloxy-4-trimethylsilanylethynyl-phenylethynyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanon (16-TMS)

Darstellung analog **13-TMS**:

0.3 g (0.49 mmol) **14**, 0.1 mL (0.71 mmol) TMSA, 5 mL Toluol, 0.8 mL Triethylamin

Reaktionsbedingungen: 6 h bei 100°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 5/1

Ausbeute: 0.15 g (0.23 mmol)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 9 H), 0.89 (s, 6 H, -CH₃), 1.2-1.3 (m, 16 H, CH₂), 1.5 (m, 4 H, -CH₂), 1.8 (m, 4 H, -CH₂), 4.0 (4 H, -O-CH₂), 6.96 (s*, 2 H), 7.65 (2 H), 8.05 (2 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 26.0, 29.3 überlagert, 31.8, 69.5, 91.6, 93.4, 100.8, 112.9, 115.0, 116.0q, 116.9, 117.0, 128.8, 129.9, 130.0, 131.0, 131.9, 153.9 154.1, 179.6q ppm

MS (DEI): m/z 626 (M⁺)

1-[4-(4-Ethynyl-2,5-bis-octyloxy-phenylethynyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanon (16)

Darstellung analog **13**:

0.19 g (0.3 mmol) **16-TMS**, 3 mL Dichlormethan und 3 mL Methanol, 0.07 g K₂CO₃

Reaktionsbedingungen: 48 h bei Raumtemperatur

Ausbeute: 0.15 g (0.27 mmol)

MS (DEI): m/z 554 (M⁺), 485 ([M-CF₃]⁺)

2-Bromo-4-iodo-phenylamin (18)

1 g (4.56 mmol) 4-Iodanilin werden in 15 mL Chloroform gelöst und unter Rühren portionsweise mit 0.81 g (4.56 mmol) *N*-Brom-succinimid versetzt und für weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das resultierende Rohprodukt säulenchromatografisch gereinigt. Es werden 1.03 g (3.46 mmol, 76% bez. auf eingesetztes Edukt) eines braun-kristallinen Feststoffes isoliert.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.12 b (s, 2 H, -NH₂), 6.5 (1 H), 7.35 (1 H), 7.69 (1 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 84.82, 110.0, 117.3, 136.9, 139.9, 145.8 ppm

MS (DEI): m/z 297/299 (M⁺), 218 ([M-Br]⁺)

2-Bromo-1,4-diiodo-benzen (19)

In einem ausgeheizten Rundkolben wird **18** (6 g, 20.1 mmol) in 150 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf -50°C abgekühlt und mit Bortrifluorid-Diethyletherat (10.1 mL, 80.4 mmol) versetzt und etwa 40 Minuten bei -30°C gerührt. Anschließend wird *tert.* Butylnitrit (8.45 mL, 70.4 mmol) zugegeben und weitere 1,5 h bei -10°C gerührt, wobei sich allmählich das Diazoniumsalz als weißer Feststoff absetzt. Dieser wird über eine Fritte abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und anschließend erneut in 100 mL Acetonitril aufgenommen und gelöst. Diese Lösung wird zu einer Mischung bestehend aus 6.04 g (40.2 mmol) Natriumiodid und 50 mL Acetonitril gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, mit Dichlormethan versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Aus dem resultierenden öligen Rohprodukt fällt, nach Überschichten mit Methanol, ein beigefarbenes Pulver aus.

Ausbeute: 4.97 g (12.2 mmol, 60% bez. auf eingesetztes Edukt)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.94$ (1H, Ar); 7.54 (1H, Ar); 7.29 (1H, Ar) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.5$; 140.8; 137.6; 131.0; 100.8; 93.8 ppm

MS (DEI): m/z 408/410 (M^+)

2-Bromo-1,4-bis-trimethylsilanylethynyl-benzen (20)

Darstellung analog **13**:

3.79 g (9.27 mmol) **19**, 2.9 mL (20.7 mmol) TMSA, 0.33 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.18 g CuI, 50 mL THF, 9.5 mL Triethylamin

Reaktionsbedingungen: 6 h bei Raumtemperatur

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Essigester 100/1

Ausbeute: 3.02 g (8.66 mmol, 93% bez. auf eingesetztes Edukt) gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (1H, Ar); 7.40 (1H, Ar); 7.31 (1H, Ar); 0.27 (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 0.24 (s, 9H, $-\text{CH}_3$) ppm

MS (DEI): m/z 348/350 (M^+), 333/335 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$)

1-(2,5-Bis-trimethylsilanylethynyl-phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon (17-TMS)

Darstellung analog **1**:

2.43 g (6.96 mmol) **20**, 10 mL wasserfreies THF

4.9 mL n-BuLi (1.6 M in n-Hexan); 0.76 mL Methyltrifluoressigsäuremethylester,
10 mL Methanol

Reaktionsbedingungen: -75°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 6/1 → 2/1

Ausbeute: 1.33 g (3.6 mmol, 52% bez. auf eingesetztes Edukt) gelbes Öl

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (s, 18 H, -CH₃), 7.57 (1 H, Ar), 7.62 (1 H, Ar),
7.81 (s, 1 H, Ar) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = -0.29, 98.6, 101.3, 102.6, 104.1, 116q, 123.4,
123.5, 132.3, 133.5, 134.7, 135.9, 180.5q ppm

MS (DEI): m/z 366 (M⁺), 351 ([M-CH₃]⁺)

1-(2,5-Diethynyl-phenyl)-2,2,2-trifluoro-ethanon (17)

Darstellung analog **13**:

0.38 g (1.07 mmol) **17-TMS**, 5 mL Dichlormethan, 5 mL Methanol, 0.85 g K₂CO₃

Reaktionsbedingungen: 24 h bei Raumtemperatur

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 4/1 → 2/1

Ausbeute: 0.09 g (0.41 mmol, 38% bez. auf eingesetztes Edukt) zunächst farbloses
Öl, später fest

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.81 (s*, 1 H), 4.87 (s*, 1 H), 7.53 (1 H), 7.63 (1 H),
7.65 (1 H) ppm

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 79.6, 84.6, 106.5, 107.0, 120.7, 121.5q, 124.0,
127.5, 132.5, 135.2, 157.1, 180.5q ppm

MS (DEI): m/z 223 ([M+H]⁺), 254 ([M+MeOH]⁺)

1-[4-(4-{2,5-Bis-octyloxy-4-[4-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-phenylethynyl]-phenylethynyl}-2,5-bis-octyloxy-phenylethynyl)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-ethanon (OPE2)

Darstellung analog **OPE1**

0.08 g (0.14 mmol) **16**, 0.07 g (1.15 mmol) **15**, 0.01 g Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.01 g CuI, 5 mL THF, 3 mL Triethylamin

Reaktionsbedingungen: 8 h bei 65°C

Säulenchromatografische Reinigung: Kieselgel; Hexan/Dichlormethan 5/1

Ausbeute: 0.03 g (0.028 mmol, 20% bez. auf eingesetztes Edukt) orangefarbener Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (12 H, -CH₃), 1.26 – 1.48 (überlagert, 48 H, -CH₂), 1.82 (8 H, -O-CH₂-CH₂), 3.99 (8 H, -O-CH₂), 6.99 (s, 2 H, Ar), 7.63 (4 H, Ar), 8.02 (4 H, Ar) ppm

MS (Micro-ESI): m/z 1083 (M⁺)

7 Literaturverzeichnis

- [1] Göpel, W, *Sensors: A Comprehensive Survey, Vol. 2*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1991**.
- [2] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63, 1247.
- [3] Gründler, Peter, *Chemische Sensoren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2004**; Hauptmann, Peter, *Sensoren*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1991**.
- [4] Spichiger-Keller, U. E., *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [5] I. Klimant, O. S. Wolfbeis, *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 3160.
- [6] A. Graefe, S. E. Stanca, S. Nietzsche, L. Kubicova, R. Beckert, C. Biskup, G. J. Mohr, *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 6526.
- [7] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 2537.
- [8] G. J. Mohr, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2005**, 107, 2.
- [9] J. W. Czarnik, in *Advances in Supramolecular chemistry, Vol. 3* (Ed.: G. W. Gokel), JAI Press, Greenwich, **1993**, pp. 131.
- [10] J. W. Bell, N. M. Hext, *Chemical Society Reviews* **2004**, 33, 589.
- [11] I. O. Sutherland, *Pure and Applied Chemistry* **1989**, 61, 1547.
- [12] G. Y. Qing, H. J. Qin, Y. B. He, C. G. Hu, F. Wang, L. Hu, *Supramolecular Chemistry* **2008**, 20, 265.
- [13] S. Y. Liu, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5278.
- [14] C. Suksai, T. Tuntulani, *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 192.
- [15] F. Sancenon, R. Martinez-Manez, J. Soto, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 1416.
- [16] T. Hayashita, T. M., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (Ed.: G. W. Gokel), Pergamon Press, **1996**.
- [17] R. Martinez-Manez, F. Sancenon, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 4419; T. Gunnlaugsson, M. Glynn, G. M. Tocci, P. E. Kruger, F. M. Pfeffer, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 3094.

- [18] B. Valeur, I. Leray, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 205, 3; O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, E. N. Andrjukhina, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Pure and Applied Chemistry* **2003**, 75, 1077.
- [19] G. J. Mohr, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 386, 1201.
- [20] A. W. Czarnik, *Accounts of Chemical Research* **1994**, 27, 302.
- [21] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 3 ed., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.
- [22] H. Meier, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 2482.
- [23] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, B. Muhling, *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, 360.
- [24] S. J. K. Pond, O. Tsutsumi, M. Rumi, O. Kwon, E. Zojer, J. L. Bredas, S. R. Marder, J. W. Perry, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 9291.
- [25] P. K. Iyer, J. B. Beck, C. Weder, S. J. Rowan, *Chemical Communications* **2005**, 319.
- [26] S. Leroy-Lhez, M. Allain, J. Oberle, F. Fages, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 1013.
- [27] G. J. Mohr, *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, 1082.
- [28] G. J. Mohr, C. Demuth, U. E. Spichiger-Keller, *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 3868.
- [29] G. J. Mohr, M. Wenzel, F. Lehmann, P. Czerney, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, 374, 399; G. J. Mohr, *Dyes and Pigments* **2004**, 62, 77.
- [30] C. Ruiz-Capillas, F. Jimenez-Colmenero, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2004**, 44, 489.
- [31] B. Garcia-Acosta, M. Comes, J. L. Bricks, M. A. Kudinova, V. V. Kurdyukov, A. I. Tolmachev, A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, A. Moreno, F. Sancenon, J. Soto, L. A. Villaescusa, K. Rurack, J. M. Barat, I. Escriche, P. Amoros, *Chemical Communications* **2006**, 2239.
- [32] J. Lange, C. Wittmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, 372, 276.
- [33] E. Mertz, S. C. Zimmerman, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 3424; E. Mertz, S. L. Elmer, A. M. Balija, S. C. Zimmerman, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11191.
- [34] S. Basurto, T. Torroba, M. Comes, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, L. Villaescusa, P. Amoros, *Organic Letters* **2005**, 7, 5469.
- [35] N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen, J. B. Ponder, K. S. Suslick, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 4528.
- [36] N. T. Greene, K. D. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5695; P. L. McGrier, K. M. Solntsev, S. Miao, L. M. Tolbert, O. R. Miranda, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Chemistry-a European Journal* **2008**, 14, 4503.
- [37] A. T. Wright, E. V. Anslyn, *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 14.
- [38] J. B. Noffsinger, N. D. Danielson, *Journal of Chromatography* **1987**, 387, 520.

- [39] J. H. Jung, H. Y. Lee, S. H. Jung, S. J. Lee, Y. Sakata, T. Kaneda, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6705.
- [40] T. L. Nelson, I. Tran, T. G. Ingallinera, M. S. Maynor, J. J. Lavigne, *Analyst* **2007**, *132*, 1024.
- [41] J. H. Jung, S. J. Lee, J. S. Kim, W. S. Lee, Y. Sakata, T. Kaneda, *Organic Letters* **2006**, *8*, 3009.
- [42] K. Fuji, K. Tsubaki, K. Tanaka, N. Hayashi, T. Otsubo, T. Kinoshita, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3807.
- [43] K. Secor, J. Plante, C. Avetta, T. Glass, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 4073.
- [44] K. Tsubaki, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2008**, *61*, 217.
- [45] S. Sasaki, Y. Kotegawa, H. Tamiaki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2009**, *82*, 267.
- [46] S. I. Sasaki, Y. Kotegawa, H. Tamiaki, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 4849.
- [47] G. J. Mohr, *Analytica Chimica Acta* **2004**, *508*, 233.
- [48] G. J. Mohr, F. Lehmann, U. W. Grummt, U. E. SpichigerKeller, *Analytica Chimica Acta* **1997**, *344*, 215.
- [49] J. B. Beil, S. C. Zimmerman, *Chemical Communications* **2004**, 488.
- [50] E. Mertz, J. B. Beil, S. C. Zimmerman, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3127.
- [51] M. Comes, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, L. A. Villaescusa, A. Graefe, G. J. Mohr, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5815.
- [52] C. H. Cheng, E. M. Pearce, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1980**, *18*, 1883.
- [53] N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Y. V. Zeifman, C. Chingyun, Knunyant.II, *Angewandte Chemie-International Edition* **1966**, *5*, 947.
- [54] C. H. Cheng, E. M. Pearce, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1980**, *18*, 1871; C. H. Cheng, E. M. Pearce, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1980**, *18*, 1889.
- [55] C. H. Cheng, E. M. Pearce, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1980**, *18*, 1877.
- [56] C. D. Ritchie, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 7187.
- [57] S. Sasaki, G. Monma, D. Citterio, K. Yamada, K. Suzuki, *Chimia* **2005**, *59*, 204.
- [58] K. Seiler, K. M. Wang, M. Kuratli, W. Simon, *Analytica Chimica Acta* **1991**, *244*, 151.
- [59] C. Behringer, B. Lehmann, J. P. Haug, K. Seiler, W. E. Morf, K. Hartman, W. Simon, *Analytica Chimica Acta* **1990**, *233*, 41.
- [60] K. Wang, K. Seiler, J. P. Haug, B. Lehmann, S. West, K. Hartman, W. Simon, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 970; G. J. Mohr, D. Citterio, C. Demuth, M. Fehlmann, L. Jenny, C. Lohse, A. Moradian, T. Nezel, M. Rothmaier, U. E.

- Spichiger, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 2259; G. J. Mohr, U. E. Spichiger-Keller, *Mikrochimica Acta* **1998**, 130, 29.
- [61] M. E. Meyerhoff, E. Pretsch, D. H. Welti, W. Simon, *Analytical Chemistry* **1987**, 59, 144.
- [62] H. Miyaji, D. S. Kim, B. Y. Chang, S. M. Park, K. H. Ahn, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2008**, 29, 2355; D. S. Kim, H. Miyaji, B. Y. Chang, S. M. Park, K. H. Ahn, *Chemical Communications* **2006**, 3314.
- [63] T. Sokalski, D. Paradowski, J. Ostaszewska, M. MajZurawska, J. Mieczkowski, A. Lewenstam, A. Hulanicki, *Analyst* **1996**, 121, 133; J. H. Shin, J. S. Lee, H. J. Lee, J. H. Chu, H. J. Pyun, H. Nam, G. S. Cha, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 468, 76; H. J. Lee, I. J. Yoon, C. L. Yoo, H. J. Pyun, G. S. Cha, H. Nam, *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 4694.
- [64] S. Sasaki, A. Hashizume, D. Citterio, E. Fujii, K. Suzuki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 3005.
- [65] Y. K. Kim, J. Ha, G. S. Cha, K. H. Ahn, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2002**, 23, 1420.
- [66] K. A. Connors, *Binding Constants: The measurement of molecular complex stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [67] C. J. Chang, Y. Q. Deng, S. M. Peng, G. H. Lee, C. Y. Yeh, D. G. Nocera, *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 3008.
- [68] G. J. Mohr, in *Optical Chemical Sensors, Vol. 2* (Ed.: A. N. C. F. Baldini, North Atlantic Treaty Organization, J. Homola, S. Martellucci), Springer, **2006**, pp. 297.
- [69] D. R. Lide, *Vol. 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [70] P. Job, *Annales de Chimie et de Physique* **1928**, 9, 113; I. Ostromisslensky, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, 44, 268; V. M. S. Gil, N. C. Oliveira, *Journal of Chemical Education* **1990**, 67, 473; Z. D. Hill, P. Maccarthy, *Journal of Chemical Education* **1986**, 63, 162.
- [71] S. Torkelson, C. Ainsworth, *Synthesis-Stuttgart* **1976**, 722.
- [72] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic chemistry*, second ed., J. Wiley&Sons Inc., New York, **1991**.
- [73] C. Weder, M. S. Wrighton, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Gunter, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 18931.
- [74] K. H. Schweikart, M. Hanack, L. Luer, D. Oelkrug, *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, 293.
- [75] K. Ghosh, G. Masanta, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 2365.
- [76] G. Meijer, G. Berden, W. L. Meerts, H. E. Hunziker, M. S. Devries, H. R. Wendt, *Chemical Physics* **1992**, 163, 209.
- [77] K. C. Majumdar, N. Pal, P. Debnath, N. V. S. Rao, *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 6330.
- [78] O. P. Varnavski, J. C. Ostrowski, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, G. C. Bazan, T. Goodson, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 1736.

- [79] A. Ulman, C. S. Willand, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 7083.
- [80] R. Lapouyade, A. Kuhn, J. F. Letard, W. Rettig, *Chemical Physics Letters* **1993**, *208*, 48.
- [81] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, **1997**.
- [82] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, 4467.
- [83] Y. Yamaguchi, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z. Yoshida, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9332.
- [84] K. T. Nielsen, H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1180.
- [85] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4886; C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- [86] O. Ansong, M. D. Antoine, G. C. Nwokogu, P. M. Hergenrother, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 2506.
- [87] J. F. Morin, Y. Shirai, J. M. Tour, *Organic Letters* **2006**, *8*, 1713.
- [88] U. H. F. Bunz, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1605.

Eigene Publikation

S. Reinert, G. J. Mohr, *Chemical Communications* **2008**, 2272.

“Chemosensor for the optical detection of aliphatic amines and diamines”

8 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1.	Schematische Darstellung eines (selektiven) chemischen Sensors .	2
Abbildung 1-2.	Analyterkennung bei chromogenen und fluorogenen (hier durch photoinduzierten Elektronen Transport (PET) ausgelöste Fluoreszenz) Chemosensoren (adaptiert von ^[8])	4
Abbildung 1-3.	Einfluss zusätzlicher Konjugation und Donor-Akzeptor-(D-A)-Substitution in π -Systemen auf die Energiedifferenz ΔE bzw. langwelligste Absorption	5
Abbildung 1-4.	Aufschlüsselung der Energien für den bathochromen $E_D (n)$ und hypsochromen $\Delta E_{DA} (n)$ Term entsprechend Gleichung (1) für die D-A-substituierten OPV-Serien ^[23]	7
Abbildung 1-5.	zweibindiger Distyrylbenzen-Farbstoff und dessen Absorptionsänderungen in Gegenwart von Mg^{2+} ^[24]	9
Abbildung 1-6.	Struktur des von Iyer <i>et al.</i> vorgestellten Zink-sensitiven Sensorfarbstoffes ^[25]	9
Abbildung 1-7.	Zink-Komplexe der von Leroy-Lhez <i>et al.</i> vorgestellten Sensorfarbstoffe ^[26]	10
Abbildung 1-8.	Dimerer Chemosensor vorgestellt von Glass <i>et al.</i> ^[43]	13
Abbildung 1-9.	Chemosensor zur Erkennung der „molekularen Länge“ von Diaminen ^[44]	13
Abbildung 1-10.	Trifluoracetyl-funktionalisierter Azobenzen-Reaktand I reagiert reversibel mit Aminen	15
Abbildung 1-11.	Aufbau und Immobilisierung eines Trifluoracetyl-Azobenzen-Derivates (S3) an mesoporösem Silikat ^[51]	16
Abbildung 1-12.	Immobilisiertes TFA-Azobenzen (S3) wird in eine Polymermatrix eingebettet und liefert Hybrid-Komposite ^[51]	16
Abbildung 1-13.	Allgemeines Reaktionsschema für die Gleichgewichtsreaktion der Trifluoroacetyl-Gruppe mit (a) neutralen Nukleophilen (Nu) (b) (Molekül-) Anionen (R = Phenyl).....	17
Abbildung 1-14.	Verschiedene Chemosensoren mit TFA-Gruppe als Rezeptoreinheit	18

Abbildung 1-15. Allgemeine Reaktionsschemata für die Gleichgewichtsreaktionen der Trifluoraceto-phenone mit (A) primären Aminen, (B) sekundären Aminen und (C) tertiären Aminen.....	19
Abbildung 1-16. Die Gleichgewichtsreaktion des Trifluoracetyl-Azobenzens mit 1-Butylamin führt zu einer konzentrationsabhängigen Verschiebung der H _a - und H _b -Protonen-Signale im ¹ H-NMR-Spektrum a) + 0 mM, b) + 0.14 mM und c) + 0.26 mM 1-Butylamin. ^[50]	21
Abbildung 1-17. Ausschnitt aus den ¹⁹ F-NMR-Spektren der Verbindung I (a.) 0 mM 1-Butylamin) und II (b.) Zugabe von 2 Äquivalenten 1-Butylamin) ^[50]	21
Abbildung 1-18. Absorptionsänderungen von Verbindung I in Diethylether bei Zugabe von 1-Butyl-amin. Eine Abnahme der Intensität bei 487 nm und eine Zunahme bei 423 nm sind ersichtlich. ^[28]	22
Abbildung 1-19. Sigmoidaler Plot für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten <i>K</i>	24
Abbildung 3-1. Stilbenoide Struktur (links) und Tolan-Struktur (rechts) mit Donor-Akzeptor-Substitution.....	27
Abbildung 3-2. Parallele Anordnung der beiden Trifluoracetyl-Styrene über Xanthen-Brücke.....	28
Abbildung 3-3. Funktionelles Bis-Stilben.....	29
Abbildung 3-4. Tripodaler Stilben-Farbstoff.....	29
Abbildung 3-5. Funktionelle Oligo(phenylenethinylen)e.....	29
Abbildung 3-6. Das Xanthen-Grundgerüst (schwarz) mit Substituenten (grau) und dem Abstand der Reste (R) in 4- und 5-Position ^[67]	30
Abbildung 3-7. Synthese von 4-Trifluoracetylstyren 1.....	30
Abbildung 3-8. Synthese der Verbindungen 2 und 3.....	31
Abbildung 3-9. Synthese von Verbindung 4 mittels <i>Heck</i> -Reaktion.....	32
Abbildung 3-10. Schematische Darstellung der Durchflusszelle ^[68]	35
Abbildung 3-11. Absorptionsspektren von Sensorschicht S2 bei verschiedenen 1-Propylamin (PA)-Konzentrationen.....	37
Abbildung 3-12. Absorptionsspektren von Sensorschicht S4 bei steigender 1-Propylamin (PA)-Konzentration.....	38
Abbildung 3-13. Absorptionsspektren von Sensorschicht S2 bei steigender 1,3-Diaminopropan (DAP)-Konzentration.....	39
Abbildung 3-14. Absorptionsspektren von Sensorschicht S4 bei steigender 1,3-Diaminopropan (DAP)-Konzentration. Es findet keine Reaktion und somit auch keine Absorptions-änderung statt.....	39
Abbildung 3-15. Ansprechverhalten der Sensorschicht S2 gegenüber wässrigen Amin-Lösungen (PA, 1-Propylamin; DAM, Diaminomethan; DAE, 1,2-Diaminoethan; DAP, 1,3-Diaminopropan; DAB, 1,4-Diaminobutan; DAP5, 1,5-Diaminopentan; pH = 13). Die	

durchgezogenen Linien stellen die berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstanten K dar.....	42
Abbildung 3-16. Mögliche Strukturen der verbrückten (links) und unverbrückten (rechts) Hemiaminale nach der Reaktion von 2 mit Diaminen (n = 1-6).....	44
Abbildung 3-17. Darstellung des verbrückten silylierten Hemiaminals 2-HA _s durch die Reaktion von 2, 1,3-Diaminopropan (DAP) und TMSI.	46
Abbildung 3-18. Massenspektrum (Micro-ESI) des isolierten geschützten Hemiaminals 2-HA _s	47
Abbildung 3-19. Strukturen der über Wasserstoffbrückenbindungen (-----) stabilisierten Hemiaminale.....	48
Abbildung 3-20. Struktur des linearen bis-funktionellen Farbstoffes 5.....	49
Abbildung 3-21. Synthese der Ausgangs-Verbindung 6.....	49
Abbildung 3-22. Syntheschema für 5 (das mono-substituierte Nebenprodukt wurde in der Reaktionsgleichung vernachlässigt).....	50
Abbildung 3-23. Stufenweise Umwandlung von 5 zum Bis-Hemiaminal aufgrund der Reaktion mit 1-Butylamin.....	52
Abbildung 3-24. Absorptionsspektren von 5 in Toluol ($1.4 \cdot 10^{-5}$ M) bei Zugabe von 1-Butylamin in einem Konzentrationsbereich von 0 mM bis 1000 mM. Eine Intensitätsabnahme bei 440 nm und eine Zunahme bei 390 nm wird beobachtet.....	54
Abbildung 3-25. Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{exc} = 410$ nm) von 5 in Toluol bei Zugabe von 1-Butylamin.....	55
Abbildung 3-26. Berechnete Absorptionsspektren der drei Reaktionsspezies für die Interaktion von 5 und 1-Butylamin in Essigsäureethylester.....	58
Abbildung 3-27. Konzentrationsverlauf der drei Reaktionsspezies in Toluol in Abhängigkeit von der 1-Butylamin-Konzentration.....	59
Abbildung 3-28. Propellerartige Konformation von Triphenylamin (in Anlehnung an ^[77]).....	61
Abbildung 3-29. Iodierung von Triphenylamin.....	61
Abbildung 3-30. Synthese der tripodalen Verbindung 8.....	62
Abbildung 3-31. Optimierte Struktur von Verbindung 8 (minimiert durch semiempirische PM3-Rechnungen).....	63
Abbildung 3-32. Synthesestrategie für die tripodalen Vergleichsverbindungen 9, 10 (über 9a), 11 (über 9b).....	64
Abbildung 3-33. Modell des <i>Push-Pull</i> -Charakters der Verbindungen 8-11; mesomere Grenzformeln der neutralen und zwitterionischen Struktur.....	65
Abbildung 3-34. Vergleich der Strukturen von ETH ^T 4003 und DBANS und der λ_{max} -Werte.....	66
Abbildung 3-35. Absorptionsspektrum von 8 in DMSO ($1.18 \cdot 10^{-5}$ M) bei steigender Zugabe von 1-Propylamin ($0-5.3 \cdot 10^{-2}$ M). Aufgrund der Reaktion	

	wird eine Intensitätsabnahme bei 465 nm und 335 nm und eine Intensitätszunahme bei 400 nm beobachtet.	70
Abbildung 3-36.	Absorptionsspektren der Verbindungen 10 (links) und 11 (rechts) in DMSO (jeweils $1.18 \cdot 10^{-5}$ M) bei steigender Zugabe von 1-Propylamin	71
Abbildung 3-37.	Normalisiertes Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{exc} = 422$ nm) von 8 in DMSO bei Zugabe von 1-Propylamin. Die Fluoreszenzintensität bei $\lambda_{em} = 500$ nm erhöht sich mit steigender Aminkonzentration. ...	72
Abbildung 3-38.	<i>links</i> : Absorptionsspektren einer Mischung aus ETH ^T 4003 und DBANS im Verhältnis 2:1 in Toluol bei Zugabe von steigenden 1-Propylamin-Konzentrationen. <i>rechts</i> : Absorptionsspektren einer Mischung aus ETH ^T 4003 und DBANS im Verhältnis 1:2 in Toluol bei Zugabe von steigenden 1-Propylamin-Konzentrationen. Eine Intensitätsabnahme durch Konzentrationserhöhung desamins wird in beiden Fällen bei 440 nm beobachtet. Eine gleichzeitige Zunahme der Absorptionsintensität wird bei ca. 365 nm beobachtet.	75
Abbildung 3-39.	Illustration der räumlichen Dichte der TFA-Gruppen in den Modellschutzmischungen (<i>links</i>) und den entsprechenden preorganisierten tripodalen Verbindungen (<i>rechts</i>).....	76
Abbildung 3-40.	Struktur der terminal TFA-funktionalisierten OPE's	77
Abbildung 3-41.	Geplante Struktur von terminal funktionalisierten OPE's mit zusätzlicher TFA-Gruppe in der Seitenkette (n = 1 OPE4)	77
Abbildung 3-42.	<i>Sonogashira-Hagihara</i> -Kupplungsreaktion zu Tolanen	78
Abbildung 3-43.	Darstellung eines endständigen Alkyls über Trimethylsilyl-Zwischenstufe.....	78
Abbildung 3-44.	Synthesebausteine für den Aufbau von funktionalisierten OPE's...	79
Abbildung 3-45.	Syntheseroute für die Diethinylverbindung 13	80
Abbildung 3-46.	Synthese des Monomers 14	81
Abbildung 3-47.	Bei der Synthese von Verbindung 15 entsteht ebenfalls das zweifach gekoppelte Produkt OPE1.	81
Abbildung 3-48.	Synthesewege für Verbindung 16.....	82
Abbildung 3-49.	Retrosynthetische Strategie für die Darstellung der Diethinylverbindung mit TFA-Gruppe in der Seitenkette.....	83
Abbildung 3-50.	Bromierung von 4-Iodanilin mit NBS.....	84
Abbildung 3-51.	Darstellung von Verbindung 19	84
Abbildung 3-52.	<i>Sonogashira</i> -Reaktion bei milden Reaktionsbedingungen liefert Verbindung 20	84
Abbildung 3-53.	Einführung der TFA-Gruppe	85
Abbildung 3-54.	Abspaltung der TMS-Schutzgruppen.....	86
Abbildung 3-55.	<i>Sonogashira</i> -Kupplung von 15 mit 16.....	87

Abbildung 3-56. Beide Synthesevarianten für die Darstellung von OPE3 schlugen fehl.....	88
Abbildung 3-57. Angestrebte Herstellung von OPE4	89
Abbildung 3-58. Absorptionsspektren von OPE1 in Toluol bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin (0 bis 325 mM). Eine Intensitätsabnahme bei 410 nm und eine Zunahme der Intensität bei 370 nm ist zu erkennen.....	91
Abbildung 3-59. Absorptionsspektren von OPE2 in Toluol bei stufenweiser Zugabe von 1-Butylamin (0 bis 325 mM). Eine Intensitätsabnahme bei 410 nm und eine Zunahme der Intensität bei 395 nm ist zu erkennen.....	92
Abbildung 3-60. Beide Fit-Funktionen ergeben gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten (▪) und beinahe identische Gleichgewichtskonstanten	94
Abbildung 6-1. Nummerierung der C- bzw. H-Atome für die Zuordnung der chem. Verschiebungen.....	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1.	Langwelligste Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max, \text{abs}}$) in CHCl_3 der oben dargestellten entsprechenden Oligo(phenylen-vinylen)e	6
Tabelle 1-2.	Langwelligste Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max, \text{abs}}$) in CHCl_3 der oben dargestellten entsprechenden Oligo(phenylenethinylen)e ^[22]	8
Tabelle 3-1.	Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten (Φ_F) und Extinktionskoeffizienten ϵ von Verbindung 2 in verschiedenen Lösungsmitteln; *) nicht bestimmt	33
Tabelle 3-2.	Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten (Φ_F) und Extinktionskoeffizienten von Verbindung 4 in verschiedenen Lösungsmitteln; *) nicht bestimmt	34
Tabelle 3-3.	Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktion der Sensorschichten S2 und S4 mit verschiedenen Aminen. Zusätzlich sind die <i>n</i> -Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) der Amine gegeben. ^a nicht bestimmbar aufgrund vernachlässigbarer Intensitätsänderung der Absorption	40
Tabelle 3-4.	Gleichgewichtskonstanten für die Hemiaminal-Bildung von 2 und 4 mit verschiedenen Aminen in Essigsäure-ethylester	43
Tabelle 3-5.	Optische Eigenschaften von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln. Zusätzlich sind die Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r) der Solventien (bei 20 °C) ^[69] gegeben	51
Tabelle 3-6.	Optische Eigenschaften der Bis-Hemiaminal-Form von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln	53
Tabelle 3-7.	Sensitivitätsbereiche für 5 in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber 1-Butylamin	55
Tabelle 3-8.	Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 für die Reaktion von 5 mit 1-Butylamin in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet aus den Absorptions- und Emissionsdaten	56
Tabelle 3-9.	Berechnete Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken der vereinfachten Modellsubstanzen; zum Vergleich sind die experimentellen Daten von 5 gegeben	59
Tabelle 3-10.	Optische Eigenschaften der Verbindungen 8, 9, 10, 11 in verschiedenen Lösungsmitteln *) nicht nachweisbare Fluoreszenz	67
Tabelle 3-11.	optische Eigenschaften der Hemiaminale 8-HA, 10-HA und 11-HA n.n. *) nicht nachweisbare Fluoreszenz; (b) breite Absorptionsbande	69
Tabelle 3-12.	Sensitivitätsbereiche der Chromoreaktanden 8, 10, 11 gegenüber PA und DAP in DMSO	72
Tabelle 3-13.	Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktionen der Verbindungen 8, 10 und 11 in verschiedenen Lösungsmitteln und mit 1-Propylamin und verschiedenen Diaminen	73
Tabelle 3-14.	Absorptionsmaxima der TFA- bzw. HA-Form der Verbindungen OPE1 und OPE2	90

Tabelle 3-15.	Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von OPE1 und OPE2 mit Aminen in Toluol	93
Tabelle 4-1.	Übersicht der optischen Eigenschaften (in Toluol) der Verbindungen 2, 5 und 8	97
Tabelle 4-2.	Übersicht der Absorptions- und Emissionsmaxima der jeweiligen Trifluoracetyl (TFA)- und Hemiaminal (HA)- Form der Verbindungen 2, 5 und 8 sowie OPE1 und OPE2 in Toluol.....	98

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei PD Dr. Gerhard Mohr für die interessante Themenstellung, aufschlussreiche Diskussionen und Anregungen sowie für die gewährte wissenschaftliche Freiheit bedanken. Für die Anfertigung des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Rainer Beckert.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die wissenschaftlichen Diskussionen, die gute Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit auch außerhalb des Laboralltages bedanken. Ein herzlicher Dank geht auch an Heidrun Müller für die Durchführung unzähliger Absorptions- und Fluoreszenzmessungen.

Bei allen Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie, insbesondere bei Frau Dr. D. Berg für die massenspektrometrischen Messungen (auch so manch ungewisser Probe) und bei Frau M. Preuße, möchte ich mich bedanken.

Herrn Prof. Dr. U.-W. Grummt danke ich für die Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten. Des Weiteren bedanke ich bei Herrn Dr. T. Carofiglio der Universität Padua für die hilfreichen Diskussionen. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern des Institutes für Organische und Makromolekulare Chemie, speziell Herrn Dr. W. Günther und Frau B. Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Elementaranalysen.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Freunden, der Mensarunde und den Kommilitonen, die stets für die notwendige Abwechslung zum Laboralltag sorgten und mich immer wieder zum Lachen brachten. Dr. Uwe Köhn danke ich herzlich für sein gewissenhaftes Korrekturlesen der Arbeit.

Spezieller Dank geht an Swen und meine Familie, die durch ihren Rückhalt und Unterstützung großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Susanne, Körsten, geb. Reinert
Geburtsdatum	19. Juli 1980
Geburtsort	Frankenberg
Familienstand	verheiratet

BILDUNGSWEG

09/1987 – 08/1992	Erich-Viehweg-Oberschule Frankenberg
09/1992 – 07/1999	Martin-Luther-Gymnasium Frankenberg/ Sa. Allgemeine Hochschulreife
10/1999 – 12/2004	Hochschulstudium der Fachrichtung Chemie (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
01/2003 – 12/2004	Anfertigung der Diplomarbeit „ <i>Untersuchungen zur Synthese eines heterodimeren Hybridbausteins für den Aufbau eines Dreihybridsystems</i> “ unter Leitung von Dr. H. Kasch am Hans-Knöll-Institut e.V. Jena Hochschulabschluss: Diplom-Chemikerin
01/2005 – 07/2009	Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von PD Dr. G. J. Mohr am Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller Universität Jena “ <i>Synthese und Charakterisierung neuer Trifluoracetyl-funktionalisierter Chromoreaktanden für die optische Detektion von aliphatischen Aminen</i> “

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 09. Juli 2009