

Aminofunktionalisierte dendronisierte Polymere:
Synthese, Charakterisierung und Modifizierung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
am Institut für Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Sabine Koch aus Hamburg
März 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis März 2000 am Institut für Chemie/Organische Chemie (Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie) der Freien Universität von Berlin unter Betreuung von Prof. Dr. A. D. Schlüter durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. D. Schlüter
 2. Gutachter: Privatdozent Dr. M. O. Senge
- Tag der Disputation: 19. 4. 2000

Abkürzungsverzeichnis

G1, G2,	Dendrimerast der ersten, zweiten, dritten bzw.
G3, G4	vierten Generation
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
BPO	Dibenzoylperoxid
^t BPB	<i>tert.</i> Butylperoxybenzoat
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
NEt ₃	Triethylamin
Boc	<i>tert.</i> Butyloxycarbonyl (Schutzgruppe)
Z	Benzyloxycarbonyl (Schutzgruppe)
CDI	Carbodiimidazol
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid Hydrochlorid
HOBt	1-Hydroxy-1H-benzotriazol
DC	Dünnschichtchromatographie
TLC	Thin layer chromatography
NMR	Kernmagnetische Resonanz
CDCl ₃	deutertes Chloroform
GPC	Gelpermeationschromatographie
D	Polydispersität
P _n	Polymerisationsgrad (Zahlenmittel)
MS	Massenspektrometrie
FAB-MS	Fast Atom Bombardement-Massenspektrometrie
MALDI-Tof	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time of Flight
MD	Moleküldynamik-Rechnung

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	9
3. ALLGEMEINER TEIL	12
3.1. Synthese aminofunktionalisierter Dendrons	12
3.1.1. Allgemeines	12
3.1.2. Z-geschützte Dendrons	18
3.1.3. Boc-geschützte Dendrons	29
3.1.4. Gemischt-geschützte Dendrons	33
3.1.5. Modifizierte Dendrons	37
3.1.6. Ausblick	39
3.2. Polymersynthese und polymeranaloge Modifikationen	41
3.2.1. Allgemeines	41
3.2.2. Acrylatmonomere	46
3.2.3. Methacrylatmonomere	52
3.2.4. Modifizierte Polymere	64
3.2.5. Polymeranaloge Modifikation der Polyacrylate	66
3.2.6. Polymeranaloge Modifikation der Polymethacrylate	72
3.2.7. Ausblick	77
4. ZUSAMMENFASSUNG	78
5. AUSBLICK	79
6. SUMMARY (ENGLISCHE ZUSAMMENFASSUNG)	81

7. EXPERIMENTAL SECTION (EXPERIMENTELLER TEIL)	82
7.1. General remarks	82
7.2. Synthesis of Z-protected dendrons	83
7.3. Synthesis of Boc-protected dendrons	89
7.4. Synthesis of mixed protected dendrons	94
7.5. Synthesis of modified dendrons	101
7.6. Monomersynthesis	107
7.7. Polymerisations	116
7.8. Reactions on the polymer	121
8. LITERATUR	127

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zu der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

Für die Themenstellung, die guten Arbeitsbedingungen und zahlreiche Gespräche danke ich Herrn Prof. Dr. A. D. Schlüter. Besonders die Möglichkeit, an verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen sei erwähnt.

Der ganzen Arbeitsgruppe sei gedankt für die gute Zusammenarbeit. Meinen Laborkollegen Benedikt Schlicke, Karola Lützow, Andrea Zistler, Andreas Wenzel und natürlich Fabian Kutzner gilt besonderer Dank für ihre moralische Unterstützung.

Gaby Hertel, Jutta Haß, Pam Winchester und Susanne von Gersdorff haben für die häufig unterschätzte Infrastruktur gesorgt.

Die Service-Abteilungen des Instituts für Organische Chemie haben zahllose Spektren gemessen: Frau Zimmermann sei besonders für die präparativen GPC-Trennungen gedankt, Frau Peuker und Herrn Dr. Schäfer für die vielen Spektren, besonders die Nachtmessungen. Den Mitarbeitern der MS-Abteilung möchte ich speziell für die FAB-Messungen des G3- und G4-Dendrons danken, mit denen sie sich selbst übertroffen haben.

Für die MALDI-Tof Massen-Spektren möchte ich mich bei Herrn Dr. Franke aus dem Institut für Biochemie bedanken.

Allen anderen, die sich meine zahlreichen Probleme angehört haben und immer ein gutes Wort für mich hatten, sei natürlich auch gedankt.

Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind bereits vorab veröffentlicht worden:

Dendronised polyacrylates with glucose units in the periphery

A. Zistler, S. Koch, A. D. Schlüter, *Perkin Trans. 1* **1999**, 501.

Amino-functionalised, second generation dendritic building blocks

R. Klopsch, S. Koch, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1275.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Sabine Koch
Geboren am 18.11.1972 in Hamburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung und Studium

Schulausbildung:	09/82-06/85	Besuch des Ernst-Schlee-Gymnasiums, Hamburg
	08/85-06/91	Besuch des Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasiums, Berlin
	05.06.1991	Abitur
Studium:	10/91-11/95	Chemiestudium an der Freien Universität, Berlin
	12/95-06/96	Diplomarbeit bei Prof. H. Baumgärtel, Institut für Physikalische Chemie der FU-Berlin; Thema: Untersuchungen zum Ladungstransfer in molekularen Aggregaten
	05.06.1996	Diplom, Freie Universität Berlin, Note: sehr gut
Promotion:	08/96-02/00	Promotion bei Prof. A. D. Schlüter, Institut für Organische Chemie der FU-Berlin, Thema: Synthese und Modifikation dendronisierter Polymere

Berufstätigkeit

09/94-08/96	Studentische Hilfskraft am Inst. für Org. Chemie der FU-Berlin; Betreuung des Chemiepraktikums für Medizin-Studenten
seit 05/97	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Inst. Für Org. Chemie der FU-Berlin, Betreuung des Organikpraktikums für Chemie-Studenten

Publikationsliste

Publikationen:

Modifications on dendronised polymethacrylates

S. Koch, A. D. Schlüter, in Vorbereitung

Dendronised polyacrylates with glucose units in the periphery

A. Zistler, S. Koch, A. D. Schlüter, *Perkin Trans. 1* **1999**, 501.

Amino-functionalised, second generation dendritic building blocks

R. Klopsch, S. Koch, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1275.

Resonant two photon ionisation of small clusters of o-xylene and toluene with methylamine

S. Ring, S. Koch, H. Baumgärtel, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 783.

Präsentationen auf Tagungen:

COST Action 518, Functional Polymers, Mailand (Italien), Februar 2000

Vortrag: Dendronised Polymers: Synthesis and Characterisation

Graduate Meeting , Minerva "Nanoscopic Organisation of Interfaces and materials", Caputh/ Brandenburg, Oktober 1999

Vortrag: Synthesis and behaviour at surfaces of dendronised polymers

Bayreuth Polymer and Materials Research Symposium 1999, Bayreuth, April 1999

Vortrag: On Synthesis and Shape of Amino-terminated Dendronised Polymers

6th International Polymer Conference, Kusatsu (Japan), Oktober 1997

Poster: S. Koch, A. Ingerl, B. Karakaya, R. Klopsch, I. Neubert, A. D. Schlüter
Titel: Dendritic Structures with Cylindrical Shape

Berliner Polymerentage 1997, Berlin, Oktober 1997

Poster: S. Koch, A. Ingerl, B. Karakaya, R. Klopsch, I. Neubert, A. D. Schlüter
Titel: Funktionalisierte Nanostäbchen

DECHEMA-Workshop: Funktionale Supramolekulare Systeme - Von der Synthese zur Anwendung, Frankfurt a. M., Mai 1997

Poster: S. Koch, A. Ingerl, R. Klopsch, I. Neubert, A. D. Schlüter
Titel: Funktionalisierte Nanostrukturen