



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 186 T2** 2006.09.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 951 486 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 186.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/00556**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 904 550.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/030604**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.01.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **16.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.09.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/42** (2006.01)

**C08C 19/00** (2006.01)

**C08G 69/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**35481 P**                      **13.01.1997**      **US**

**924790**                      **05.09.1997**      **US**

(73) Patentinhaber:

**THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, Mich.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**TOMALIA, A., Donald, Midland, MI 48640, US;**

**BALOGH, Lajos, Ypsilanti, Michigan 48197, US**

(54) Bezeichnung: **NANOVERBUNDMATERIAL VON DENDRITISCHEN POLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Herstellung neuer Nanoverbundstoffe zwischen dendritischen Polymeren und einer Vielzahl von Materialien.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** In der Literatur wird die Herstellung von Nanopartikeln in verschiedenen klassischen Polymeren beschrieben, wie zum Beispiel die Organisation und Immobilisierung von Metallverbindungen in linearen, verzweigten und vernetzten Polymeren. Insbesondere wird in der Literatur die Immobilisierung von Metallen, Metallionen und Metallsulfiden unter Verwendung von Ionomeren und Blockcopolymeren beschrieben.

**[0003]** Die Regeln der Komplexbildung sind in der physikalischen Chemie infolge einer über fünfzig Jahre andauernden umfangreichen Forschung wohlbekannt. Die Bildung solcher Komplexe kann auf der Oberfläche dendritischer Polymere oder in ihrem Inneren stattfinden. Diese Phänomene wurden in vielen Veröffentlichungen beschrieben.

**[0004]** Die Herstellung und Analyse, Physik und Chemie von nanoskaligen Materialien wird zum Beispiel in der Buchreihe von Kluwer Academics *On The Physics and Chemistry Of Materials With Low-Dimension Structures*, wie zum Beispiel in *"Physics and Chemistry Of Metal Cluster Compounds"*, herausgegeben von L.J. De Jongh, Kluwer Academic, Dordrecht/Boston/London, 1994, und weiteren Veröffentlichungen beschrieben. Ein genereller Nachteil der derzeit verwendeten Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Materialien besteht darin, dass sie entweder komplizierte und teure Instrumente oder mühsame und langwierige Herstellungs- und Reinigungsverfahren erfordern. Die einfache Herstellung vorübergehend stabilisierter nanoskaliger Materialien in Lösung ist möglich durch Verwendung einer Kombination aus kleinen organischen Liganden und amphiphilen Molekülen. Diese Cluster haben jedoch keine Langzeitstabilität. Ein genereller Nachteil bekannter Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Materialien besteht außerdem darin, dass die Größe und Größenverteilung der resultierenden Nanopartikel statistischen Regeln gehorchen. Infolgedessen erfordert die Herstellung von Nanopartikeln mit einer engen Größenverteilung mühsame Reinigungsverfahren.

**[0005]** J.U. Yue et al. haben in *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4409–4410, über ein Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Materialien berichtet, das mit der Synthese von Zinkfluorid in Poly(2,3-trans-bis-tert-butylanildimethyl-norborn-5-en)-Domänen in Polymethyltetracyclododecen-Matrizes und mit der Umwandlung der Zinkfluorid-Cluster in Zinksulfid arbeitet. Yue et al. sind zu dem Schluss gekommen, dass das offenbarte Verfahren eine allgemeine Methode zur Durchführung einer chemischen Reaktion eines Blockcopolymers in einem nanoskaligen Bereich liefert, und haben spekuliert, dass verschiedene Arten von Clustern aus einem gegebenen Ausgangsmaterial synthetisiert werden können. Yue et al. haben die Hypothese aufgestellt, dass Bleisulfid- und Cadmiumsulfid-Cluster nach der offenbarten allgemeinen Methode hergestellt werden können, und haben berichtet, dass genau diese Methode verwendet wurde, um Zinksulfid-Quantencluster zu erzeugen, die gegenüber den mit anderen Verfahren erzeugten Zinksulfidclustern eine überlegene Qualität aufweisen.

**[0006]** Martin Möller berichtete in *Synthetic Metals*, 1991, 41–43, 1159–1162, über die Synthese nanoskaliger anorganischer Kristallite oder Cluster aus Cadmiumsulfid, Cobaltsulfid, Nickelsulfid und Zinksulfid, die aus funktionalisierten Zweiblock-Copolymeren von Polystyrol und Poly-2-vinylpyridin hergestellt wurden. Die Zweiblock-Copolymere wurden mit einer engen Molekulargewichtsverteilung durch sequentielle anionische Polymerisation hergestellt. Durch Lösungsmittelverdunstung mit Metallsalzen von Kupfer, Cadmium, Cobalt, Nickel, Zink und Silber wurden Folien hergestellt. Die Folien wurden anschließend mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt, um die entsprechenden Metallsulfide zu bilden.

**[0007]** W. Mahler berichtete in *Inorganic Chemistry*, 1988, 27(3), 435–436, über die Herstellung von polymergebundenen Halbleiterpartikeln durch Mahlen eines Ethylen-Methacrylsäure-Copolymers mit einem Metallacetat oder Acetylacetonat bei einer erhöhten Temperatur (160°C), um ein neutralisiertes Ionomer zu bilden.

**[0008]** T. Douglas et al. haben in *Science*, 7. Juli 1995, Bd. 269, 54–57, über die Synthese von amorphen Eisensulfidmineralien mit 500 oder 3000 Eisenatomen in jedem Cluster berichtet. Die Synthese wurde in dem nanoskaligen Hohlraum von Ferritin aus Pferdemiß erreicht. Dem Bericht zufolge führt die Umsetzung von sauren (pH 5,4) Sulfidlösungen in Ferritin zur in situ stattfindenden Nanosynthese von proteingekapselten Eisensulfiden. Douglas et al. haben spekuliert, dass solche bioanorganischen Nanopartikel als biologische Sensoren

und Marker, Trägerstoffe für Arzneimittel sowie als diagnostische und radioaktive Mittel von Nutzen sein könnten. Insbesondere hat Magnetoferritin als Kontrastmittel bei der Kernspinresonanztomographie von Gewebe Potenzial gezeigt, und uranoxidhaltiges Ferritin könnte bei der Neutroneneinfangtherapie Verwendung finden. Douglas et al. haben außerdem vorgeschlagen, dass nanoskalige Metallsulfide bei der Herstellung von Halbleitern von Nutzen sein könnten, die von technologischer und vielleicht auch von biologischer Bedeutung sein könnten.

**[0009]** Y. Wang et al. haben in *J. Chem. Phys.*, 1987, 87(12), 7315–7322, 15. Dezember, über die Herstellung von nanoskaligen Bleisulfidclustern in Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren berichtet, wobei  $\text{Pb}^{2+}$  in die Polymerfolie hinein ausgetauscht wird und der resultierende Blei-Harz-Komplex dann mit Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.

**[0010]** J.P. Kuczynski et al. haben in *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 980–984, über die Synthese von Cadmiumsulfid in einer Nafion-Polymerfolie berichtet. Kleine kristalline Cadmiumsulfidpartikel zeigten demnach ähnliche Eigenschaften wie einzelne Cadmiumsulfidkristalle.

**[0011]** M. Krishnan et al. haben in *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, Nr. 23, 7002–7003, über ein Verfahren zur Aufnahme eines dispergierten Halbleiters (CdS) in eine ionenleitfähige Polymermembran (Nafion) berichtet, bei dem ein geeignetes Redoxpaar und ein Katalysator zugesetzt werden können, um photokatalytische Reaktionen auf den Membranen zu beschleunigen. Die vorbehandelte Membran wurde in eine  $\text{Cd}^{2+}$ -Lösung (pH = 1) eingetaucht, um  $\text{Cd}^{2+}$  durch Ionenaustausch in die Membran aufzunehmen. Durch den anschließenden Kontakt der Membran mit Schwefelwasserstoff entstanden kugelförmige Cadmiumsulfidpartikel mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  oder kleiner. Ein kationisches Redoxmittel, wie zum Beispiel Methylviologen ( $\text{MV}^{2+}$ ), kann der Membran beigemischt werden. Krishnan et al. haben außerdem berichtet, dass dem CdS/ $\text{MV}^{2+}$ -Membransystem Platin beigemischt werden kann, und haben spekuliert, dass bei Verwendung eines analogen Verfahrens die Beimischung weiterer Halbleiter wie zum Beispiel Titanoxid und Zinksulfid möglich sein dürfte.

**[0012]** Albert W-H Mau et al. haben in *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, Nr. 22, 6335–6542, berichtet, dass der Wirkungsgrad der Herstellung von Wasserstoff aus Wasser in photokatalytischen Reaktionen an Cadmiumsulfidkristalliten, die in eine Polymermatrix (Nafion-Matrix) mit einem Katalysator für die Wasserstoffentwicklung (Pt) eingebettet sind, größer war als bei trägerlosen kolloidalen oder pulverförmigen Halbleitern unter ähnlichen Bedingungen.

**[0013]** Y. Ng Cheong Chan et al. haben in *Chem. Mater.* 1992, 4, 885–894, über Verfahren zur Bildung von Metallclustern berichtet, die im Durchmesser kleiner sind als 100 Angström, eine enge Größenverteilung haben und in einer nicht leitenden Polymermatrix gleichmäßig verteilt sind. Bei diesen Verfahren geht es um die Reduktion von Metallkomplexen und die Anhäufung von Metallatomen im festen Zustand entweder in einem metallorganischen Homopolymer oder in einem metallorganischen Block eines mikrophasengetrennten Zweiblock-Copolymers. Chan et al. vermuten, dass solche Zusammensetzungen charakteristische katalytische Eigenschaften zeigen könnten.

**[0014]** In *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7295–7296, haben Chan et al. über die Synthese einzelner Silberanocluster berichtet, die in kugelförmigen Mikrodomänen von Blockcopolymerfolien gleichmäßig verteilt sind.

**[0015]** Sung Soon Im et al. haben in *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 45, 827–836, über die Herstellung von Folienverbundstoffen aus Metallsulfid und Polyacrylnitril (PAN) berichtet, die eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die Verbundstoffe wurden nach einem Chelatbildungsverfahren hergestellt, bei dem PAN-Folien mit Ammoniumhydroxidlösung behandelt wurden, um Amidoximgruppen zu erzeugen, die mit dem von den amidoximierten PAN-Folien absorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  koordiniert und anschließend mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wurden, um CuS-PAN- und CdS-PAN-Verbundfolien zu bilden.

**[0016]** M. Francesca Ottaviani et al. haben in *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 661–671, über die Herstellung und Charakterisierung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen berichtet, die mit anionischen Polyamidoamin(PAMAM)-Dendrimern (SBDs) der Marke Starburst<sup>®</sup> hergestellt wurden. Die PAMAM-SBDs (Generationen 0.5–7.5) wurden einer Hydrolyse in Generationen mit endständigen Methylestergruppen mit stöchiometrischen Mengen von Natriumhydroxid in Methanol unterzogen, um PAMAM-SBDs mit endständigen Natriumcarboxylatgruppen zu bilden. Die carboxylierten PAMAM-SBDs wurden mit wässrigen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen behandelt, um SBD/ $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexe zu erhalten. Ottaviani et al. haben mit Hilfe des paramagnetischen Elektronenresonanzverfahrens drei verschiedene Komplexe von Kupfer identifiziert, einschließlich Carboxylatkomplexe mit niedrigem pH-Wert,  $\text{Cu}(\text{II})\text{-N}_2\text{O}_2$ -Komplexe mit Wechselwirkungen mit Stickstoffzentren in der inneren durchlässigen

Struktur der Dendrimere mit mittlerem pH-Wert und Cu(II)-N<sup>3</sup>O- oder Cu(II)-N<sup>4</sup>-Komplexe einer höheren Generation mit einer großen Zahl innerer Stellen und höherem pH-Wert.

**[0017]** In J. Phys. Chem., 1996, 100, 11033–11042, wurde von Ottaviani et al. die Herstellung und Charakterisierung von PAMAM-SBDs/Mn(II)-Komplexen offenbart. Ottaviani et al. sind zu dem Schluss gekommen, dass Mn(II) mit endständige Aminogruppen aufweisenden PAMAM-SBDs einer vollen Generation keine Wechselwirkung eingeht und wahrscheinlich nur an der zweiten Solvatationshülle eine Wechselwirkung mit Carboxylatgruppen an der Oberfläche von carboxylierten PAMAM-SBDs einer halben Generation eingeht.

**[0018]** In J. Phys. Chem. 8., 1997, 101, 158–166, wurde von Ottaviani et al. die Herstellung und Charakterisierung von PAMAM-SBDs/Cu(II)-Komplexen offenbart. Ottaviani et al. sind zu dem Schluss gekommen, dass Cu(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert keine Wechselwirkung mit endständige Aminogruppen aufweisenden PAMAM-SBDs einer vollen Generation eingeht. Bei den PAMAM-SBDs mit endständigen Aminogruppen wurden drei verschiedene Komplexe gefunden, einschließlich Cu(II)-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplexe mit Wechselwirkungen mit Stickstoffzentren in der inneren durchlässigen Struktur der Dendrimere bei mittlerem pH-Wert, Cu(II)-N<sub>3</sub>O-Komplexe und Cu(II)-N<sub>4</sub>-Komplexe.

**[0019]** In Polym. Prepr., ACS Div. Polym. Chem, 1995, 36, 239–240, wurde von Wege et al. über die Bildung von Polymerhybriden berichtet, wenn die Polymerisation von Methylacrylat und Vinylacetat durch radikalische Initiatoren in Gegenwart von PAMAM-Dendrimern in Gang gesetzt wurde. Je nach den Reaktionsbedingungen entstanden sowohl wasserlösliche als auch unlösliche Hybride. Der Nachteil eines solchen Verfahrens besteht darin, dass das Verfahren auf radikalisch polymerisierbare organische Monomere beschränkt ist und dass die Reaktion wegen der Kettenübertragung auf das Dendrimer, die in kovalenten Bindungen zwischen der wachsenden Polymerkette und den funktionellen Gruppen des Wirts resultiert, zu untrennbaren polymeren Hybridnetzen führt, wodurch die Eigenschaften der verwendeten Dendrimere als Behälter irreversibel eliminiert werden.

**[0020]** In der Europäischen Patentanmeldung 95201373.8 (Veröffentlichung 0 682 044 A2) wurde von Meijer et al. eine Zusammensetzung offenbart, die aus einem Dendrimer und einer aktiven Substanz besteht. Diese Zusammensetzung wird hergestellt durch Mischen eines Dendrimers mit einer zuvor synthetisierten Verbindung und Behandeln der Oberfläche des Dendrimers mit einem Blocker, der räumlich gesehen eine ausreichende Größe hat, problemlos eine chemische Bindung mit den Endgruppen eines Dendrimers eingeht und von dem Dendrimer auch abgespalten werden kann, wodurch die Freisetzung ganz oder teilweise eingeschlossener Verbindungen gesteuert wird. Der Nachteil eines solchen Verfahrens besteht darin, dass es auf die Einlagerung bereits vorhandener Verbindungen beschränkt ist. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass das Verfahren auf Dendrimere mit identischen und modifizierbaren Oberflächengruppen beschränkt ist.

**[0021]** In dem US-Patent 5,422,379 wird von Newkome et al. die Konstruktion monomolekularer Micellen offenbart, die sich in Reaktion auf eine Änderung in der Umgebung reversibel ausdehnen und kontrahieren können. Diese monomolekularen Micellen können verschiedene Strukturen und aktive Reaktionsstellen haben, die Metalle komplexieren können.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0022]** Die Erfindung umfasst eine Vielzahl von Verbundstoffzusammensetzungen aus Material, in dem diskrete nanoskalige anorganische Materialien auf oder in einem polymeren Material verteilt sind, und bei dem die Größe und Größenverteilung der verteilten nanoskaligen anorganischen Materialien durch ein dendritisches Polymer bestimmt und gesteuert werden. Die Erfindung zieht außerdem verschiedene Verfahren zur Herstellung von Verbundstoffzusammensetzungen aus Material in Betracht, bei dem diskrete nanoskalige anorganische Materialien auf oder in einem polymeren Material verteilt sind und bei dem die Größe und Größenverteilung der verteilten nanoskaligen anorganischen Materialien durch ein dendritisches Polymer bestimmt und gesteuert werden.

**[0023]** Die Verfahren umfassen im Allgemeinen einen ersten Schritt mit einer nichtkovalenten Konjugationswechselwirkung zwischen einem dendritischen Polymer und mindestens einem anorganischen Material, so dass ein Konjugat entsteht, bei dem die Verteilung des anorganischen Materials dem Motiv der Größe und Größenverteilung des dendritischen Polymers folgt, und bei dem sowohl das dendritische Polymer als auch die mit dem dendritischen Polymer konjugierten nanoskaligen anorganischen Materialien ihre jeweilige Identität sowie ihre jeweiligen physikalischen und chemischen Eigenschaften behalten, weil es keine kovalente Wechselwirkung zwischen diesen getrennten Einheiten gibt. In einem zweiten Schritt werden die nanoskaligen anorgani-

schen Materialien zu einem Verbundmaterial mit Nanostruktur umgesetzt, in dem das Reaktionsprodukt in Bezug auf das dendritische Polymer eingeschlossen ist, ohne an das dendritische Polymer kovalent gebunden zu sein.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0024] [Fig. 1](#) zeigt das innere Gerüst, die Eigenschaften als Behälter und Oberflächengerüst bei Polyamidoamin-Dendrimeren in Abhängigkeit von der Generation, den Abständen zwischen Oberfläche und Gruppe und der Probengröße.

[0025] [Fig. 2](#) zeigt ein vereinfachtes Schema der Umwandlung dendritischer Polymermoleküle und einer Vielzahl von dendritischen Molekülen in Zwischenprodukte und Nanoverbundstoffe.

[0026] [Fig. 3](#) ist eine nicht angefärbte TEM-Aufnahme des  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.T}\}$ -Nanoverbundstoffs in 200.000facher Vergrößerung.

[0027] [Fig. 3A](#) ist ein Vergleich von SEC-Chromatogrammen eines PAMAM-G4.T-Dendrimers mit fünf verschiedenen Nanoverbundstoffen (mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CdS}$ ).

[0028] [Fig. 3B](#) ist ein Vergleich des RP-IP-HPLC-Chromatogramms von PAMAM G4.T und dem  $\{\text{Ag}_2\text{S-G4.T}\}$ -Nanoverbundstoff, wobei die durchgehende Linie das reine Dendrimer repräsentiert und die gestrichelte Linie den Nanoverbundstoff repräsentiert.

[0029] [Fig. 3C](#) ist ein Vergleich von Kapillarelektropherogrammen des Wirts und zweier Nanoverbundstoffe.

[0030] [Fig. 4A](#) ist ein  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von G4.T.

[0031] [Fig. 4B](#) ist ein  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von  $\{\text{ZnS-G4.T}\}$  (die  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Signale sind auf das Ausgangsmaterial, das  $\text{Zn(II)}$ -acetat, zurückzuführen).

[0032] [Fig. 5](#) ist ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.T}\}$  (die  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Signale stammen von dem Ausgangsmaterial  $\text{Cu(II)}$ -acetat).

[0033] [Fig. 6](#) ist ein Vergleich von UV-VIS-Spektren von PAMAM G4.T und  $\{\text{Ag}_2\text{S-G4.T}\}$ .  $[\text{Ag}_2\text{S}] = 7,78 \text{ mM}$ ,  $[\text{G4.T}] = 0,25 \text{ mM}$ ,  $2 \text{ mg/ml}$  Lösung,  $L = 0,1 \text{ cm}$ .

[0034] [Fig. 7](#) ist ein Vergleich des RP-IP-HPLC-Chromatogramms von G4.T und seinem Komplex mit Kupferacetat, wobei die durchgehende Linie das Dendrimer repräsentiert und die gestrichelte Linie den inneren Cu-Komplex repräsentiert.

[0035] [Fig. 8](#) ist ein UV-VIS-Spektrum von dendritischem  $\text{CdS}$  in einer Polypropylenküvette.

[0036] [Fig. 9](#) ist ein UV-VIS-Spektrum von  $\text{CoS}$  in Wasser in einer Polypropylenküvette.

[0037] [Fig. 10](#) ist ein UV-VIS-Spektrum von  $\{\text{AgOH-G4.T}\}$ , d.h. einem dendrimergekapselten  $\text{AgOH}$ .

[0038] [Fig. 11](#) ist ein UV-VIS-Spektrum der 1 Tag im Dunkeln in einer Polypropylenküvette aufbewahrten dendrimergekapselten  $\text{AgBr}$ -Lösung in  $\text{MeOH}$ .

[0039] [Fig. 12](#) ist ein UV-VIS-Spektrum einer 1 Stunde in einer Polypropylenküvette photolytierten  $\text{AgBr}$ -Lösung in  $\text{MeOH}$ ; und

[0040] [Fig. 13](#) ist ein Vergleich der UV-VIS-Spektren von  $\text{Cu}^{2+}$  in Wasser ( $\text{Cu}^{2+}/\text{W}$ ),  $[\text{Cu}^{2+}\text{-G4.T}]$  in Toluol ( $\text{Cu}^{2+}/\text{T}$ ) und  $\text{CuS}$  in Toluol ( $\text{CuS}/\text{T}$ ).

[0041] [Fig. 14](#) ist eine graphische Darstellung der Absorptionsfähigkeit von Gold-Nanokolloiden, die in Gegenwart eines G4.T-PAMAM-Dendrimers in Wasser gebildet wurden.  $[\text{Au(0)}] = 33 \text{ mg/l}$ .

[0042] [Fig. 15](#) ist ein graphischer Vergleich des UV-VIS-Spektrums des  $[\text{CuAc}_2]_{31}\text{-G4.}(\text{NHCHCH}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_{10})_{64}]$ -Molekülkomplexes und der entsprechenden Nanoverbundstofflösung,

die Domänen von elementarem Kupfer in der umgekehrten dendritischen Micelle enthält.

[0043] [Fig. 16](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidalem Gold.

[0044] [Fig. 17](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidalem Gold.

[0045] [Fig. 18](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidalem Gold, das bromiert ist.

[0046] [Fig. 19](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidalem Kupfer.

[0047] [Fig. 20](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von dendritischem {CuS-G7.0}-Nanoverbundstoff.

[0048] [Fig. 21](#) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von dendritischem {CuS-G9.0}-Nanoverbundstoff.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0049] Die Möglichkeit der Fertigung von Gegenständen im Nanometerbereich, die in unbegrenzten Mengen identisch repliziert werden, stellt im Bereich der Erforschung moderner Werkstoffe eine große Herausforderung dar. Ein Erfolg auf diesem Gebiet hat herausragende fundamentale und potenzielle technologische Konsequenzen.

[0050] Diese Erfindung ermöglicht die Definition von Form und Größe von Materialien in einem nanoskopischen Maßstab. Dieser Maßstab repräsentiert einen Übergang der physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen atomarem und großvolumigem Material. Die erfolgreiche einfache und kostengünstige Herstellung von einheitlichen Nanomaterialien ist höchst wünschenswert. Diese neuen Nanoverbundstoffe zeigen neue überraschende und wichtige physikalische Eigenschaften (wie zum Beispiel Löslichkeit, optische, elektronische, magnetische Eigenschaften, etc.) und chemische Eigenschaften (Reaktionsfähigkeit, Selektivität, etc.).

[0051] Die erfindungsgemäßen Verfahren stellen einfache und kostengünstige Mittel zur Fertigung von Baugruppen aus in unbegrenzten Mengen identisch replizierten nanoskaligen Materialien mit einer vorbestimmten Zusammensetzung, Größe und Größenverteilung bereit.

[0052] Kombinationen von "nulldimensionalen" dendritischen Bausteinen, d.h. Dendrimeren, Dendronen, Dendrigrfts und hyperverzweigten Polymeren, zu einer Vielzahl von Strukturen mit eindimensionalen, zweidimensionalen und dreidimensionalen Merkmalen, wie zum Beispiel Ketten, Folien, kovalente und nichtkovalente Cluster, vernetzte dendritische Polymere und dendritische Polymere, ermöglichen eine große strukturelle und architekturelle Vielfalt bei der Herstellung von Nanoverbundstoffen. Durch die Nutzung der periodisch wiederkehrenden Eigenschaften (in [Fig. 1](#) dargestellt) dieser sorgfältig definierten Verbindungen, wie zum Beispiel inneres Gerüst, Eigenschaften als Behälter und Oberflächengerüst, ist es möglich, die Größe und Größenverteilung der dispersen Phase(n) in Verbundstoffen oder herkömmlichen organischen oder anorganischen Polymeren zu definieren und zu steuern. [Fig. 1](#) veranschaulicht zwar nur die periodisch wiederkehrenden Eigenschaften von PAMAM-Dendrimeren in Bezug auf ein bestimmtes Metallion, die Periodizität dieser drei Eigenschaften wird aber für jedes dendritische Polymer und jeden in Wechselwirkung tretenden Reaktionspartner ähnlich sein. Diese periodisch wiederkehrenden Eigenschaften sind eine Funktion der Größe und der Eigenschaften der Probe im Vergleich zur Beschaffenheit und zum Abstand der Oberflächengruppen und der allgemeinen Struktur des dendritischen Polymers. Es werden nur die Grenzen zwischen dem inneren Gerüst, dem Behälter und dem Oberflächengerüst verschoben.

[0053] Die grundlegenden Vorteil der Verwendung dendritischer Polymere bei diesem Verfahren sind ihre gut definierte Struktur, Größe und Größenverteilung und die Tatsache, dass sie infolge ihrer inneren Ligandenstruktur und der veränderlichen Oberflächenstruktur Gäste enthalten oder auf ihrer Oberfläche tragen können.

[0054] Außerdem ist es ein Vorteil, dass infolge der unspezifischen Art der Diffusion in dem ersten Schritt ein molekularer/atomarer Grad der Vermischung bei diesen Nanoverbundstoffen erreicht werden kann. Infolgedessen kann ein makrohomogenes Material mit extrem engen Verteilungen in der dispersen Phase erhalten werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die dendritischen Zwischenprodukte (Konjugate, Vorverbundstoffe) gemischt werden können, oder dass sie nach bekannten Verfahren der Dendrimerchemie kombiniert

werden können. Dendritische Vorverbundstoffe oder Verbundstoffe können ferner mit bi- oder polyfunktionellen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren umgesetzt werden sowie je nach der speziellen Anwendung in einer nichtreaktionsfähigen Matrix gelöst oder dispergiert werden. Mischungen von dendritischen Nanoverbundstoffen können in einem nanoskopischen Maßstab Mikroheterogenität bereitstellen, wodurch die Verfahren der Nanotechnik ausgeweitet werden.

**[0055]** Die charakteristischste Eigenschaft dieser neuen Verbundstoffe besteht darin, dass die vordefinierte Dichteschwankung mindestens eines Bestandteils durch das(die) verwendete(n) dendritische(n) Polymer(e) grundlegend in nanoskopischem Maß bestimmt wird. Diese Grundstruktur kann auch durch die Chemie anderer Bestandteile beeinflusst werden.

**[0056]** Entsprechend synthetisierte und ausgewählte null-, ein-, zwei- und dreidimensionale dendritische Polymerstrukturen können somit als dauerhafte oder vorübergehende Matrizen verwendet werden.

**[0057]** Einzelne ("nulldimensionale") dendritische Polymere sowie Komplexe von dendritischen Polymeren können unter Verwendung ihrer Oberflächenfunktionalitäten in ein-, zwei- und dreidimensionale (1D, 2D oder 3D) Netze umgewandelt werden. (In unserer Nomenklatur ist eine "nulldimensionale" (0D) Einheit ein einzelnes Dendrimer, dendritisches Polymer oder ein dendritischer Cluster; die Bezeichnung 1 D bezeichnet Ketten, 2D-Organisationen sind Schichten von Nanoverbundstoffen, während 3D-Netze vernetzte dendritische Polymere sind.) Analog dazu können dendritische 1D-, 2D- und 3D-Netze einen Komplex mit Metallen und Nichtmetallen bilden. Ein solches Konjugat kann als Vorläufer dendritischer Polymere mit einer höheren Dimensionalität oder als Vorläufer eines dendritischen Nanoverbundstoffs dienen ([Fig. 2](#)). Jedes der 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Gebilde kann vor oder nach der chemischen Umwandlung in einem nichtdendritischen Medium (entweder in seiner physikalisch oder chemisch gebundenen Form) dispergiert sein. Wenn dieses nichtdendritische Medium ein Gas ist, ist das Produkt eine Masse dendritischer Polymere, die nichtkovalent gebundene und nano-dispergierte Gastmoleküle (dendritische Nanoverbundstoffe) enthalten. Wenn das nichtdendritische Medium ein Lösungsmittel ist, ist das Produkt die Lösung dieser Nanoverbundstoffe. Es kann auch eine Suspension oder Emulsion sein. Wenn das nichtdendritische Medium ein Feststoff ist, der dispergierte dendritische Nanoverbundstoffe enthält, ist das Produkt ein Nanoverbundstoff, bei dem die Größe und Verteilung der dispersen Phase durch die dendritischen Nanoverbundstoffe bestimmt wird. Dendritische Polymere jeder dimensional Struktur können als dauerhafte oder vorübergehende Matrizen zur Fertigung von Nanoverbundstoffen aus Metall- oder Nichtmetallverbindungen verwendet werden. Bei diesen Nanoverbundstoffen sind Metall- und Nichtmetallverbindungen in organischen oder anorganischen Matrizes mit einer vorbestimmten Größe und Größenverteilung dispergiert.

**[0058]** Ausgehend von einer beliebigen Dimensionsstufe (linke Spalte) wird zunächst eine vorübergehende Wechselwirkung (mit einer nichtkovalenten Konjugation wie zum Beispiel Komplexbildung, Wasserstoffbindung, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, London-Dispersionskräfte, van-der-Waals'sche Wechselwirkungen, etc.) zwischen entsprechend ausgewählten dendritischen Polymeren und der ersten Gruppe von Reaktionspartnern (mittlere Spalte) herbeigeführt. Diese Zwischenprodukte werden dann in ein oder mehr Schritten nach physikalischen oder chemischen Verfahren, wie zum Beispiel durch Umsetzung, Wärme, Bestrahlung, etc., in neue Nanostrukturen chemisch umgewandelt (siehe [Fig. 2](#)).

**[0059]** Bei diesen Verbundstoffen wird die Größe und Größenverteilung des dispergierten Materials (der dispergierten Materialien) durch ein dendritisches Polymer bestimmt und gesteuert. Dieses dendritische Polymer kann einer der Bestandteile sein, könnte aber auch aus dem Endprodukt weggelassen werden, und seine Rolle besteht darin, eine Matrize für das zu dispergierende Material bereitzustellen. Die zusammenhängende Phase dieses endgültigen Verbundstoffs ist nicht unbedingt ein dendritisches Polymer.

**[0060]** Das Verfahren zur Herstellung dendritischer Nanoverbundstoffe wird in zwei oder mehr Schritten durchgeführt. Bei dem ersten Schritt erfolgt die Lokalisierung von Reaktionspartnern (Atome, Ionen oder Moleküle) in einem dendritischen Polymer.

**[0061]** Die Lokalisierung eines Reaktionspartners bedeutet, dass sich der Reaktionspartner für eine Zeit, die ausreicht, um die Umsetzung mit dem zweiten Reaktionspartner zu einem Produkt, das physikalisch oder chemisch im Inneren des dendritischen Polymers eingeschlossen ist, zu erlauben, nahe bei oder im Inneren eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation befindet; und bezeichnet weiter die nichtkovalente Konjugation mit dem inneren Gerüst eines dendritischen Polymers einer niedrigeren Generation mit einer Struktur, die relativ offen ist und daher keine gut definierte Oberfläche aufweist, die den Zugang zu dem inneren Gerüst einschränken kann; und die nichtkovalente Konjugation mit Oberflächengruppen auf einem dendritischen Po-

lymer allgemein jeder beliebigen Generation. Die Lokalisierung umfasst das physische Festhalten des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner im Inneren des dendritischen Polymers und die nichtkovalente Bindung des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner an das Innere oder die Außenseite des dendritischen Polymers. Das physische Festhalten kann von einem relativ kurzzeitigen Festhalten des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner im Inneren des dendritischen Polymers bis zu einem relativ dauerhaften Einschluss des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner im Inneren oder auf der Außenseite des dendritischen Polymers reichen. Die nichtkovalente Bindung des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner an die Innen- oder Außenseite des dendritischen Polymers umfasst Ionenbindung, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen (Koordinationsbindung), Wasserstoffbindung, van-der-Waalssche Wechselwirkungen und London-Dispersionskräfte. Die Erfindung zieht keine Nanoverbundstoffe in Betracht, bei denen die disperse Phase kovalent an das dendritische Polymer gebunden ist. Eine kovalente Bindung würde die Merkmale des dendritischen Polymers ändern und es wegen der relativen Irreversibilität der kovalenten Bindung zu einem der Reaktionspartner und zu einem Bestandteil des Reaktionsendprodukts machen. Alle anderen Anziehungskräfte (z. B. physisches Festhalten, Ionenbindung, Koordinationsbindung und Wasserstoffbindung) sind bis zu einem gewissen Grad bedeutend reversibler als eine kovalente Bindung.

**[0062]** Während des ersten Schrittes des Verfahrens diffundieren Gastatome, -ionen und/oder -moleküle zu einem dendritischen Makromolekül einer mittleren Generation, und diese Gastatome, -ionen oder -moleküle werden zum Beispiel durch physisches Festhalten oder nichtkovalente Wechselwirkungen mit der Oberfläche oder dem Inneren des dendritischen Polymers einer mittleren Generation lokalisiert; und/oder Gastatome, -ionen und/oder -moleküle werden nichtkovalent an die Oberflächengruppen eines dendritischen Polymers allgemein jeder beliebigen Generation gebunden; oder Gastatome, -ionen und/oder -moleküle werden nichtkovalent an das innere Gerüst oder die Oberflächengruppen eines Dendrimers einer niedrigeren Generation gebunden. Beispiele einer nichtkovalenten Bindung zwischen den Gastatomen, -ionen und/oder -molekülen und dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls umfassen Ionenbindung, Wasserstoffbindung, Donator-Akzeptor- und Koordinationsbindung, van-der-Waalssche Wechselwirkungen und London-Dispersionskräfte. Die treibende Kraft der Diffusion ins Innere eines Dendrimers einer mittleren Generation ist die extrem hohe örtliche Konzentration von Koordinationsgruppen oder aktiven Bindungsstellen (wie zum Beispiel N-, NH-, O-, P-Atome, etc.) im Inneren.

**[0063]** Im Gegensatz zu kleinmolekularen Komplexbildnern behindern dendritische Polymere die Bildung neuer chemischer Verbindungen nicht, halten aber die neue(n) Verbindung(en) in ihrem Inneren oder auf ihrer Außenseite fest, so dass revolutionäre Nanoverbundstoffe entstehen. Die chemische Umwandlung des Reaktionspartners (der Reaktionspartner) in eine neue chemische Einheit führt zu organisch-anorganischen Verbundstoffen, bei denen nanoskopische Gastmoleküle, Cluster und Nanopartikel von dendritischen Oberflächen dendritischer Polymere einer mittleren Generation eingefangen und/oder durch nichtkovalente Konjugation mit dem inneren Gerüst dendritischer Polymere einer niedrigeren Generation festgehalten werden oder durch nichtkovalente Konjugation mit den äußeren funktionellen Gruppen eines dendritischen Polymers allgemein jeder beliebigen Generation festgehalten werden.

**[0064]** Der zweite Schritt des Verfahrens umfasst die Umwandlung nanoskaliger anorganischer Reaktionspartner. Eine solche Umwandlung umfasst Reaktionen mit zwei oder mehr lokalisierten Reaktionspartnern sowie Reaktionen, bei denen ein einziger Reaktionspartner umgewandelt wird, wie zum Beispiel Zerfallsreaktionen nullter Ordnung, die auf chemische Unbeständigkeit, Wärme, elektromagnetische Strahlung, etc. zurückzuführen sind.

**[0065]** Nach einer entsprechend ausgewählten chemischen oder physikalischen Umwandlung in Elemente oder Verbindungen wie Sulfide, Halogenide, Oxide, Hydroxide, Phosphate, Sulfate, etc., können diese Nanoverbundstoffe ihre chemische Reaktionsfähigkeit bewahren, und sie können durch Folgereaktionen in andere Nanoverbundstoffe umgewandelt werden. Ebenso ist bewiesen, dass Nanoverbundstoffe zu physikalischen Änderungen wie zum Beispiel Kristallisation und Änderung ihrer Kristallmorphologie in der Lage sind.

**[0066]** Dendritische Polymere einer niedrigeren Generation, z. B. PAMAM-Dendrimere der Generation 0 bis 3, sind normalerweise so offen, dass sie ein Reaktionsprodukt nicht festhalten können, wenn sie in einer Gas- oder Flüssigphase dispergiert sind. Wenn sie jedoch in einer festen Phase dispergiert sind, können sie ein Reaktionsprodukt festhalten und dienen als Matrice. Diese dendritischen Polymere einer niedrigeren Generation können innere Gerüstgruppen enthalten, d.h. funktionelle Gruppen, die näher beim Kern des dendritischen Polymers liegen als die äußeren oder Oberflächengruppen, die in der Lage sind, nichtkovalente Wechselwirkungen mit einem Gastatom, -ion oder -molekül zu aktivieren, sowie funktionelle äußere oder Oberflächengruppen, die in der Lage sind, nichtkovalente Wechselwirkungen mit einem Gastatom, -ion und/oder -molekül zu

erreichen. Als weiteres Beispiel sei erwähnt, dass Dendrimere einer relativ höheren Generation, wie zum Beispiel PAMAM-Dendrimere der Generation 7 und höher, unter Umständen nicht durchlässig genug sind, um Reaktionspartner ins Innere des dendritischen Polymers eindringen zu lassen. Diese dendritischen Polymere einer höheren Generation können jedoch funktionelle äußere oder Oberflächengruppen aufweisen, die nichtkovalente Wechselwirkungen mit Gastatomen, -ionen und/oder -molekülen erreichen können. Bei den Poly(amidoamin)-Dendrimern zeigen die Generationen 4 bis 6 im Allgemeinen Eigenschaften einer mittleren Generation, weil ihr Inneres für eine große Vielzahl in Frage kommender Reaktionspartner zugänglich ist. PAMAM-Dendrimere der Generation 0 bis 3 zeigen innere Gerüsteigenschaften einer niedrigeren Generation, bei der Gastatome, -ionen und/oder -moleküle nichtkovalent mit inneren funktionellen Gruppen konjugiert sein können, in einem gut definierten Inneren aber nicht festgehalten werden können. PAMAM-Dendrimere der Generation 7 und höher zeigen Eigenschaften einer höheren Generation, wobei Gastatome, -ionen und/oder -moleküle nicht mit ihrem Inneren in Wechselwirkung treten können, aber mit ihren Oberflächengruppen nichtkovalent konjugiert werden können.

**[0067]** Gemäß einer Ausgestaltung dieser Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, bei dem jeweils ein oder mehr Moleküle mindestens eines Reaktionspartners durch eine durchlässige Oberfläche eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation gelangen können und dann in einem Inneren des dendritischen Polymers umgesetzt werden. Die durchlässige Oberfläche erlaubt den Durchtritt des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner. Die Oberfläche ist jedoch nicht durchlässig genug, um den Durchtritt des Reaktionsprodukts zu erlauben, so dass das Produkt im Inneren des dendritischen Polymers eingeschlossen wird. Der erste Schritt des Verfahrens umfasst die Lokalisierung mindestens eines Reaktionspartners im Inneren des dendritischen Polymers. Die Lokalisierung in dem dendritischen Polymer kann durch jeden Mechanismus erreicht werden, der es dem Reaktionspartner bzw. den Reaktionspartnern erlaubt, für eine Zeit, die ausreicht, um die Umsetzung des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner zu einem Produkt zu erlauben, das größer ist als der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner und das in dem dendritischen Polymer eingeschlossen ist, im Inneren des dendritischen Polymers zu verweilen. Lokalisierung umfasst das physische Festhalten, sei es nun vorübergehend oder relativ dauerhaft, und die nichtkovalente Bindung ans Innere des dendritischen Polymers. Beispiele für eine nichtkovalente Bindung zwischen dem Reaktionspartner bzw. den Reaktionspartnern und dem dendritischen Polymer sind Ionenbindung, Wasserstoffbindung, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen, koordinative Bindung, van-der-Waalssche Wechselwirkungen und London-Dispersionskräfte. Der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner werden dann in ein Reaktionsprodukt umgewandelt, bei dem es sich um das Produkt von zwei oder mehr Reaktionspartnern oder das Produkt eines einzigen Reaktionspartners wie zum Beispiel ein Zerfallsprodukt handeln kann. Das entstandene Reaktionsprodukt wird entweder relativ dauerhaft physisch im Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehalten oder wird durch nichtkovalente Bindung mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls in dem dendritischen Polymermolekül festgehalten und in Bezug auf das Polymermolekül immobilisiert.

**[0068]** Dieses Verfahren kann zum Beispiel zum Löslichmachen unlöslicher Verbindungen verwendet werden. Unter den von dieser Erfindung in Betracht gezogenen Arten einzigartiger Verbundstoffzusammensetzungen befinden sich somit jene, bei denen ein nanoskaliges dendritisches Polymer als molekulares Gefäß dient, das in einem bestimmten Lösungsmittel löslich ist, während das in dem molekularen Gefäß in Form eines nanoskaligen dendritischen Polymers eingeschlossene Reaktionsprodukt in diesem Lösungsmittel unlöslich ist. Auf diese Weise können revolutionäre Produkte wie zum Beispiel wasserlösliche elementare Metalle, z. B. wasserlösliches Kupfer, Gold, Silber, wasserlösliches Eisen und Kobalt, hergestellt werden. Diese Erfindung zieht wasserlösliche Magnete in Betracht. Weitere Beispiele sind wasserlösliche Silberhalogenide und wasserlösliche Metallsulfide.

**[0069]** Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, bei dem jeweils ein oder mehr Moleküle mindestens eines Reaktionspartners in Bezug auf das dendritische Polymer einer niedrigeren Generation lokalisiert werden, indem der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner mit einem dendritischen Polymer einer niedrigeren Generation in Kontakt gebracht werden und der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner mit inneren Gerüstgruppen des dendritischen Polymers einer niedrigeren Generation in nichtkovalente Wechselwirkung gebracht werden oder nichtkovalent damit konjugiert werden. Die Offenheit der dendritischen Polymere einer niedrigeren Generation stellt zugängliche innere funktionelle Gruppen bereit, mit denen der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner nichtkovalent konjugiert werden können, erlaubt aber nicht das physische Festhalten in einem gut definierten Inneren, ohne entsprechend ausgewählte Oberflächengruppen oder Einschluss in einer festen Phase. Die nichtkovalente Konjugation oder Bindung zwischen dem Reaktionspartner bzw. den Reaktionspartnern und den inneren Gerüstgruppen der dendritischen Polymere einer niedrigeren Generation kann Ionenbindung, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen, Koordinationsbindungen, Wasserstoffbindung, van-der-Waalssche Wechselwirkungen, London-Dispersionskräfte, etc.

umfassen. Wie bei den zwischen den dendritischen Polymeren einer mittleren Generation mit einer gut definierten Oberfläche und einem gut definierten Inneren gebildeten Nanoverbundstoffen und den durch Wechselwirkung zwischen den inneren Gerüstgruppen der dendritischen Polymere einer niedrigeren Generation gebildeten Konjugaten, wird der lokalisierte anorganische Reaktionspartner bzw. werden die lokalisierten anorganischen Reaktionspartner in ein Reaktionsprodukt umgewandelt, bei dem es sich um das Produkt von zwei oder mehr Reaktionspartnern oder um das Produkt eines einzigen Reaktionspartners wie zum Beispiel ein Zerfallsprodukt handeln kann.

**[0070]** Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, bei dem jeweils ein oder mehr Moleküle mindestens eines Reaktionspartners in Bezug auf ein dendritisches Polymer allgemein jeder beliebigen Generation lokalisiert werden, indem ein dendritisches Polymer mit funktionellen Oberflächengruppen mit dem Reaktionspartner bzw. den Reaktionspartnern in Kontakt gebracht wird und der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner mit den funktionellen Gruppen auf der Außenseite des dendritischen Polymers in nichtkovalente Wechselwirkung gebracht und nichtkovalent damit konjugiert werden. Die nichtkovalente Konjugation oder Bindung zwischen dem Reaktionspartner bzw. den Reaktionspartnern und den funktionellen Gruppen auf der Außenseite des dendritischen Polymers kann Ionenbindung, Wasserstoffbindung, van-der-Waalssche Wechselwirkungen, London-Dispersionskräfte, Donator-Akzeptor-Bindung, Koordinationsbindung, etc. umfassen. Der lokalisierte anorganische Reaktionspartner bzw. die lokalisierten anorganischen Reaktionspartner werden anschließend in ein Reaktionsprodukt umgewandelt, bei dem es sich um das Produkt von zwei oder mehr Reaktionspartnern oder das Produkt eines einzigen Reaktionspartners wie zum Beispiel ein Zerfallsprodukt handeln kann.

**[0071]** Bei dendritischen Polymeren einer niedrigeren Generation mit einer relativ offenen Struktur, ohne gut definiertes Inneres oder gut definierte Oberfläche, kann ein anorganischer Reaktionspartner bzw. können anorganische Reaktionspartner durch Wechselwirkungen mit inneren funktionellen Gerüstgruppen und/oder mit Gruppen auf der Außenseite lokalisiert werden. Bei dendritischen Polymeren einer mittleren Generation kann der Reaktionspartner bzw. können die Reaktionspartner dadurch lokalisiert werden, dass sie im Inneren des dendritischen Polymers festgehalten werden, und/oder können durch nichtkovalente Wechselwirkung mit äußeren funktionellen Gruppen und/oder inneren funktionellen Gruppen des dendritischen Polymers lokalisiert werden.

**[0072]** Eine weitere Ausgestaltung dieser Erfindung betrifft die Verteilung nanoskaliger anorganischer Verbindungen in einem polymeren Matrixmaterial. Polymere Matrixmaterialien umfassen im Allgemeinen jedes Polymer, das eine zusammenhängende Matrixphase aus einem Verbundstoffmaterial bilden kann. Polymere Matrixmaterialien können die dendritischen Nanoverbundstoffe auf verschiedene Arten festhalten, zum Beispiel durch:

- A. Eine chemische Bindung zwischen der Matrix und dem dendritischen Polymer. Dabei trägt normalerweise ein dendritisches Polymer polymerisierbare Gruppen, wie zum Beispiel Aminomethacrylat, OH, Ester, etc. (Aminogruppen treten leicht in Wechselwirkung), die mit einem weiteren Monomer polymerisiert oder copolymerisiert werden; und
- B. den dendritischen Nanoverbundstoff, der zum Beispiel in einem Polymer, einer Lösung eines Polymers, einer Lösung eines Monomers, oder in einem Monomer physisch dispergiert ist, wobei anschließend das Monomer polymerisiert wird.

**[0073]** Die disperse Phase kann aus dendritischen Polymeren bestehen, die zu null-, eins-, zwei- oder dreidimensionalen Strukturen organisiert sind, wobei die hierin beschriebenen lokalisierten anorganischen Reaktionsprodukte im Inneren eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation festgehalten werden, mit den inneren funktionellen Gerüstgruppen eines dendritischen Polymers einer niedrigeren Generation nichtkovalent konjugiert sind, mit den äußeren funktionellen Gruppen eines dendritischen Polymers allgemein jeder beliebigen Generation nichtkovalent konjugiert sind, sowohl mit inneren funktionellen Gerüstgruppen als auch mit Gruppen auf der Außenseite eines dendritischen Polymers einer niedrigeren Generation nichtkovalent konjugiert sind oder sowohl im Inneren eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation festgehalten werden als auch mit den funktionellen Gruppen auf der Außenseite eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation nichtkovalent konjugiert sind. Die Erfindung umfasst außerdem Verbundstoffe, bei denen die anorganische Verbindung nach physikalischen Verfahren als in einer polymeren Matrix dispergierte diskrete nanoskalige Einheiten verteilt wird, und bei denen die zum Bestimmen und Steuern der Größe und Größenverteilung des anorganischen Materials verwendeten dendritischen Polymere durch Pyrolyse entfernt werden. Solche Verbundstoffe werden hergestellt, indem die eine dendritische Polymermatrix umfassende dendritische Nanozusammensetzung verteilt und der Verbundstoff anschließend lange genug einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, damit das dendritische Polymer zerfällt, vorzugsweise ohne eine Degeneration des Matrixma-

terials zu verursachen.

**[0074]** Das dendritische Polymer kann entweder vor oder nach dem Lokalisieren des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner in Bezug auf das dendritische Polymer und entweder vor oder nach der Umwandlung des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner in einer polymeren Matrix verteilt werden.

**[0075]** Diese organisch-anorganischen Nanoverbundstoffe zeigen neue und überraschende Eigenschaften.

**[0076]** Nichteingefärbte transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) zeigen die Nanoverbundstoffe wegen ihres Metallgehalts mit einem hohen Kontrast ([Fig. 3](#)).

**[0077]** Das hydrodynamische Volumen dendritischer Nanoverbundstoffe ist mit dem ihres Wirts praktisch identisch, wie durch Größenausschlusschromatographie (SEC) gemessen ([Fig. 3A](#)). Kapillarelektrophorese ([Fig. 3C](#)) und Ionenpaar-HPLC mit Umkehrphasen ([Fig. 3B](#)) ergibt keine oder nur geringfügige Änderungen in den Oberflächeneigenschaften und Größen der Wirte.

**[0078]** Ihre  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (siehe [Fig. 4A](#) und [Fig. 4B](#)) zeigen geteilte, aber schmale Kohlenstoffsignale, was darauf hindeutet, dass die Metallatome lokalisiert sind. Die in dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum festgestellten Linien sind im Allgemeinen breit und zeigen, dass alle Protonensignale durch die Gegenwart der Metallatome beeinflusst werden ([Fig. 5](#)). Da die meisten dendritischen Polymere nur im UV-Bereich absorbieren (siehe z. B. [Fig. 6](#)), zeigen diese Nanoverbundstoffe im Allgemeinen die charakteristische Farbe des anorganischen Bestandteils bzw. die charakteristische Farbe ihres Plasmonpeaks ([Fig. 15](#)). In Lösung befindliche dendritische Nanoverbundstoffe können je nach ihren Oberflächeneigenschaften Cluster bilden. Lösungen von dendritischen Nanoverbundstoffen sehen im Streulicht oft trübe aus (Tyndall-Effekt), während dieselbe Lösung im Durchlicht transparent erscheint. Beide Phänomene sind auf die im Nanometerbereich liegende Größe der dispergierten Partikel zurückzuführen.

**[0079]** Infolge eines beachtlichen Anstiegs in ihrer Dichte gegenüber dem ursprünglichen dendritischen Polymer kommt es bei Lösungen von dendritischen Nanoverbundstoffen oft zu einer beschleunigten Sedimentation ohne wirkliche Fällung. Bei farbigen Nanoverbundstoffen ist durch den Einfluss der Schwerkraft ein sichtbares Konzentrationsgefälle in der Lösung festzustellen.

**[0080]** Die Löslichkeit von Nanoverbundstoffen wird bestimmt durch die Löslichkeit des dendritischen Wirts und nicht durch die Löslichkeit der Gastverbindung oder -substanz selbst. Diese dendritischen Nanoverbundstoffe können daher entweder in Wasser und/oder in polaren oder nichtpolaren organischen Lösungsmitteln löslich sein, je nach der Löslichkeit ihres Wirts. Diese Lösungen verhalten sich wie reale, subkolloidale oder kolloidale Lösungen in anorganischen oder organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit dieser Nanoverbundstoffe insgesamt ist um viele Größenordnungen höher, als von dem Löslichkeitsprodukt ihrer nichtgekapselten Form zu erwarten wäre. Aufgrund der extrem geringen Größe des anorganischen Bestandteils ergibt sich für die Gastatome, -ionen und/oder -moleküle ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Masse, was zu ihrer verstärkten chemischen Aktivität beiträgt.

**[0081]** Bei der bevorzugten Ausführungsform haben die nanoskaligen molekularen Reaktionsgefäße eines dendritischen Polymers einen bevorzugten mittleren Durchmesser im Bereich von etwa 10 bis etwa 1.000 Angström, wenngleich sie auch größer sein können. Ein mehr bevorzugter mittlerer Durchmesser liegt im Bereich von etwa 10 bis etwa 600 Angström. Es kann jedes der dendritischen Polymere verwendet werden. Bevorzugte dendritische Polymere sind dichte Sternpolymere und kammartig hyperververzweigte Polymere. Die einzelnen Nanoreaktoren in Form dendritischer Polymere können durch physikalische oder nichtkovalente Wechselwirkungen oder kovalente Bindung zusammengeballt werden, um größere mehrzellige Reaktionsgefäße zu bilden, bevor oder nachdem sie einem Reaktionspartner ausgesetzt werden. Geeignete dendritische Polymere sind dendritische Copolymere, wie zum Beispiel das Reaktionsprodukt von linearen, verzweigten oder vernetzten nichtdendritischen Polymeren mit Dendrimeren, vernetzten Dendrimeren, kovalent verknüpften Dendrimerclustern, etc.

**[0082]** Die Oberfläche des molekularen Reaktionsgefäßes in Form eines dendritischen Polymers einer mittleren Generation ist relativ durchlässig für Reaktionspartner, aber relativ undurchlässig für Reaktionsprodukt. Der Begriff "durchlässig" soll Verbundstoffe umfassen, bei denen der Reaktionspartner mit der Zeit aus dem dendritischen Polymermolekül ausdiffundieren kann, aber erst dann, wenn der Verbundstoff zu seinem Verwendungszweck eingesetzt werden kann. Die Änderung der Durchlässigkeit kann aus der Änderung in der relativen Dichte der Oberflächengruppen (sterische Behinderung) oder aus den chemischen Eigenschaften der

Oberfläche, wie zum Beispiel relative Hydrophilie oder Hydrophobie oder Ladungsdichte, resultieren.

**[0083]** Das dendritische Polymer muss nicht löslich, sondern nur durch Diffusion zugänglich sein. Durch die Verwendung löslicher dendritischer Polymere können jedoch normalerweise unlösliche Verbindungen löslich und bearbeitbar gemacht werden.

**[0084]** Geeignete dendritische Polymere umfassen dichte PAMAM-Sternpolymere. Weitere bevorzugte dendritische Polymere sind Polypropylamindendrimere (POPAM-Dendrimere) und Polyesterdendrimere.

**[0085]** In den breiteren Ausgestaltungen der Erfindung kann eine unendliche Vielfalt von Reaktionspartnern verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Reaktionspartner, die zu elementaren Metallen umgesetzt werden können. Ihre Verwendung in Verbindung mit löslichen dendritischen Polymeren führt zu Produkten wie zum Beispiel löslichen Magneten und katalytischen Lösungen mit einer homogenen Phase, bei denen in einem Lösungsmittel lösliche elementare Metalle verwendet werden.

**[0086]** Die in einem Lösungsmittel dispergierbaren Produkte der bevorzugten Ausführungsform umfassen eine Metall- oder Nichtmetallverbindung (z. B. mit As, Sb, B, C, Ge, Po, P, Se, Si, Te), die in einem Lösungsmittel im Wesentlichen unlöslich ist und einen Komplex mit einem dendritischen Polymer bildet, das in dem Lösungsmittel löslich ist. Die anorganischen Komplexe werden hergestellt, indem eine Lösung, die den ersten Reaktionspartner enthält, mit den Koordinationsbindungsstellen eines dendritischen Polymers in Kontakt gebracht wird, so dass man einen Komplex oder eine Koordinationsverbindung erhält, und indem dieser Komplex anschließend mit einem Reagens in Kontakt gebracht wird, das mit der komplexierten Verbindung zu einem Verbundstoff umgesetzt wird, der ein oder mehr im Nanobereich dispergierte immobilisierte Verbindungen enthält, wobei die immobilisierte Verbindung in Abwesenheit des dendritischen Polymers normalerweise in dem Lösungsmittel im Wesentlichen unlöslich ist.

**[0087]** Die dendritischen Polymere, die hier verwendet werden können, sind im Allgemeinen alle, die die bekannte dendritische Architektur haben, wie zum Beispiel Dendrimere, regelmäßige Dendronen, kontrolliert hyperververzweigte Polymere, Dendrigrafts und regellos hyperververzweigte Polymere. Dendritische Polymere sind Polymere mit dicht verzweigten Strukturen mit einer großen Zahl reaktionsfähiger Gruppen. Ein dendritisches Polymer umfasst mehrere Schichten oder Generationen von Grundeinheiten, die alle ein oder mehr Verzweigungspunkte enthalten. Dendritische Polymere, einschließlich Dendrimere und hyperververzweigte Polymere, werden durch Kondensationsreaktionen monomerer Einheiten hergestellt, die mindestens zwei reaktionsfähige Gruppen aufweisen. Die geeigneten Dendrimere umfassen jene, die aus mehreren Dendronen bestehen, die aus einem gemeinsamen Kern hervorgehen, der ein einzelnes Atom oder eine Gruppe von Atomen sein kann. Jedes Dendron besteht im Allgemeinen aus Oberflächenendgruppen, inneren Verknüpfungspunkten mit Verzweigungsfunktionalitäten größer oder gleich 2 und zweiwertigen Verbindungselementen, die benachbarte Verknüpfungspunkte kovalent verbinden.

**[0088]** Dendronen und Dendrimere können durch konvergente oder divergente Synthese hergestellt werden.

**[0089]** Die divergente Synthese von Dendronen und Dendrimern umfasst ein Molekülwachstumsverfahren, das durch eine fortlaufende Reihe von geometrisch fortschreitenden schrittweisen Anlagerungen von Zweigen auf Zweige in einer Molekülrichtung radial nach außen erfolgt, um eine geordnete Anordnung von übereinander geschichteten verzweigten Zellen zu produzieren. Jedes dendritische Makromolekül umfasst eine Kernzelle, ein oder mehr Schichten innerer Zellen und eine äußere Schicht von Oberflächenzellen, wobei jede der Zellen einen einzigen Verknüpfungspunkt umfasst. Die Zellen können in ihrer chemischen Struktur und Verzweigungsfunktionalität gleich oder verschieden sein. Die Zellen des Oberflächenzweigs können chemisch reaktionsfähige oder passive funktionelle Gruppen enthalten. Chemisch reaktionsfähige Oberflächengruppen können zur weiteren Ausdehnung des dendritischen Wachstums oder zur Modifikation der Oberflächen dendritischer Moleküle verwendet werden. Die chemisch passiven Gruppen können verwendet werden, um dendritische Oberflächen physikalisch zu modifizieren, d.h. zum Beispiel das Verhältnis hydrophober zu hydrophilen Endgruppen einzustellen und/oder die Löslichkeit des dendritischen Polymers in Bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel zu verbessern.

**[0090]** Die konvergente Synthese von Dendrimern und Dendronen umfasst ein Wachstumsverfahren, das von der zukünftigen Oberfläche des Dendrons oder Dendrimers ausgeht und in einer Molekülrichtung radial zu einem Brennpunkt oder Kern fortschreitet. Die dendritischen Polymere können ideal oder nichtideal, d.h. unvollständig oder fehlerhaft, sein. Fehler sind normalerweise eine Folge unvollständiger chemischer Reaktionen oder unvermeidbarer konkurrierender Nebenreaktionen. In der Praxis sind reale dendritische Polymere im All-

gemeinen nichtideal, d.h. sie enthalten gewisse Mengen an Strukturfehlern.

**[0091]** Die hypervverzweigten Polymere, die hier geeignet sind, repräsentieren eine Klasse dendritischer Polymere, die im Vergleich zu der fast perfekten regelmäßigen Struktur von Dendronen und Dendrimeren ein hohes Maß an nichtidealer unregelmäßiger Verzweigung enthalten. Insbesondere enthalten hypervverzweigte Polymere eine relativ hohe Zahl von Bereichen mit unregelmäßiger Verzweigung, in denen nicht jede Grundeinheit einen Verknüpfungspunkt enthält. Die Herstellung und Charakterisierung von Dendrimeren, Dendronen, regellos hypervverzweigten Polymeren, kontrolliert hypervverzweigten Polymeren und Dendrigrfts ist wohlbekannt. Beispiele für Dendrimeren und Dendronen und Verfahren zur Synthetisierung derselben finden sich in den US-Patenten Nr. 4,507,466; 4,558,120; 4,568,737; 4,587,329; 4,631,337; 4,694,064; 4,713,975; 4,737,550; 4,871,779 und 4,857,599. Beispiele für hypervverzweigte Polymere und Verfahren zur Herstellung derselben finden sich zum Beispiel in dem US-Patent Nr. 5,418,301.

**[0092]** Die dendritischen Polymere oder Makromoleküle, die bei der praktischen Anwendung dieser Erfindung von Nutzen sind, sind gekennzeichnet durch einen relativ hohen Grad der Verzweigung, der definiert ist als der zahlengemittelte Anteil von Verzweigungsgruppen pro Molekül, d.h. das Verhältnis von Endgruppen plus Verzweigungsgruppen zur Gesamtzahl der Endgruppen, verzweigten Gruppen und linearen Gruppen. Bei idealen Dendronen und Dendrimeren ist der Grad der Verzweigung 1. Bei linearen Polymeren ist der Grad der Verzweigung 0. Hypervverzweigte Polymere haben einen Grad der Verzweigung, der zwischen dem linearer Polymere und idealer Dendrimeren liegt. Bevorzugt wird ein Grad der Verzweigung von mindestens etwa 0,5 oder höher. Der Grad der Verzweigung wird wie folgt ausgedrückt:

$$f_{br} = \frac{N_t + N_b}{N_t + N_b + N_1}$$

wo  $N_x$  die Zahl der Einheiten vom Typ x in der Struktur ist. Sowohl endständige Einheiten (Typ t) als auch verzweigte Einheiten (Typ b) tragen zu der vollständig verzweigten Struktur bei, während lineare Einheiten (Typ 1) den Verzweigungsfaktor reduzieren; daher

$$0 \leq f_{br} \leq 1.$$

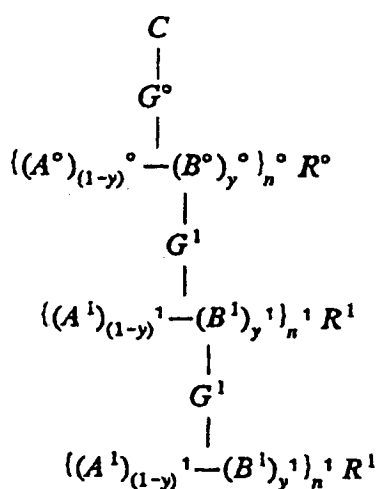
wo  $f_{br} = 0$  den Fall eines linearen Polymers repräsentiert und  $f_{br} = 1$  den Fall eines vollständig verzweigten Makromoleküls repräsentiert.

**[0093]** Dendritische Polymere, die sich zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung eignen, umfassen auch Makromoleküle, die allgemein als Kaskadenmoleküle, Arborole, arboreszierende gepfropfte Moleküle und dergleichen bezeichnet werden. Geeignete dendritische Polymere umfassen außerdem dendritische Brückenpolymere, d.h. dendritische Makromoleküle, die entweder durch funktionelle Oberflächengruppen oder durch ein die funktionellen Oberflächengruppen miteinander verbindendes Verknüpfungsmolekül miteinander verknüpft sind, und dendritische Polymeraggregate, die durch physikalische Kräfte zusammengehalten werden. Außerdem gehören dazu kugelförmige dendritische Polymere und stäbchenförmige dendritische Polymere, die aus einem Polymerkern gewachsen sind.

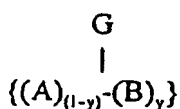
**[0094]** Die bei der praktischen Anwendung dieser Erfindung verwendeten dendritischen Polymere können, was die Generation angeht, monodispers oder polydispers sein. Dendritische Polymere in einer monodispersen Lösung gehören im Wesentlichen alle zu derselben Generation und haben daher eine einheitliche Größe und Form. Die dendritischen Polymere in der polydispersen Lösung umfassen eine Verteilung von Polymeren verschiedener Generationen. Die dendritischen Polymermoleküle, die bei der praktischen Anwendung dieser Erfindung verwendet werden können, umfassen Mischungen von verschiedenen inneren und äußeren Zusammensetzungen oder Funktionalitäten. Beispiele für geeignete dendritische Polymere sind Poly(ether)dendronen, -dendrimeren und hypervverzweigte Poly(ether)polymere, Poly(ester)dendronen, -dendrimeren und hypervverzweigte Poly(ester)polymere, Poly(thioether)dendronen, -dendrimeren und hypervverzweigte Poly(thioether)polymere und dendritische Poly(arylalkylenether)polymere. Poly(amidoamin)-Dendrimeren (PAMAM-Dendrimeren) haben sich als besonders nützlich für die Herstellung der metallhaltigen Komplexe dieser Erfindung erwiesen.

**[0095]** Dendritische Polymere, die bei der praktischen Anwendung dieser Erfindung von Nutzen sind, umfassen jene, die symmetrische Verzweigungszellen (Arme gleicher Länge, z. B. PAMAM-Dendrimeren) haben, und jene mit unsymmetrischen Verzweigungszellen (Arme ungleicher Länge, z. B. lysinverzweigte Dendrimeren), verzweigten Dendrimeren, Kaskadenmolekülen, Arborolen und dergleichen.

**[0096]** Der Begriff "dendritisches Polymer" umfasst auch sogenannte "kammartig hyperverzweigte" Polymere. Diese umfassen nichtvernetzte mehrfach verzweigte Polymere, die hergestellt werden durch die folgenden Schritte: (1) Bilden eines ersten Satzes linearer Polymerverzweigungen durch Ingangsetzen der Polymerisation eines ersten Satzes von Monomeren, die entweder gegen Verzweigung und Pfropfen geschützt oder nicht reaktionsfähig sind, während der Polymerisation, wobei jede der Verzweigungen nach Abschluss der Polymerisation eine reaktionsfähige Endeinheit aufweist, die reaktionsfähigen Endeinheiten aber nicht miteinander reagieren können; (2) Aufpfropfen der Verzweigungen auf ein Kernmolekül oder Kernpolymer mit mehreren reaktionsfähigen Stellen, die mit den reaktionsfähigen Endgruppen an den Verzweigungen reagieren können; (3) Entschützen oder Aktivieren mehrerer monomerer Einheiten an jeder der Verzweigungen, um reaktionsfähige Stellen zu schaffen; (4) getrenntes Ausbilden eines zweiten Satzes von linearen Polymerverzweigungen, indem Schritt (1) mit einem zweiten Satz von Monomeren wiederholt wird; (5) Anhängen des zweiten Satzes von Verzweigungen an den ersten Satz von Verzweigungen durch Umsetzen der reaktionsfähigen Endgruppen des zweiten Satzes von Verzweigungen mit den reaktionsfähigen Stellen an dem ersten Satz von Verzweigungen; und dann Wiederholen der obigen Schritte (3), (4) und (5), um ein oder mehr weitere Sätze von Verzweigungen hinzuzufügen. Solche kammartig hyperverzweigten Polymere sind in der Europäischen Patentveröffentlichung 0473088 A2 offenbart. Eine repräsentative Formel für ein solches kammartig hyperverzweigtes Polymer ist:



wobei C ein Kernmolekül ist; jedes R der Rest eines Initiators ist, der ausgewählt ist aus einer aus radikalischen Initiatoren, kationischen Initiatoren, anionischen Initiatoren, Koordinationspolymerisationsinitiatoren und Gruppenübertragungsinitiatoren bestehenden Gruppe; A und B polymerisierbare Monomere oder Comonomere sind, die den erforderlichen Verzweigungs- oder Aufpfropfbedingungen standhalten können, zumindest während der Polymerisation der linearen Polymerkeite  $\{(A)-(B)\}$  und während des Aufpfropfens auf eine vorausgehende Verzweigung  $\{(A)-(B)\}$  der Kernverzweigung  $\{(A)-(B)\}$ ; jedes G eine Pfropfkomponente ist, und die Bezeichnung



besagt, dass G sich an eine Einheit (A) oder eine Einheit (B) anhängen kann; n ist der Polymerisationsgrad der kammartigen Verzweigungen der angegebenen Generation; y ist der Anteil der Einheiten B an der Verzweigung der angegebenen Generation und hat einen Wert von 0,01 bis 1; die hochgestellten Indizes 0, 1 und i bezeichnen die Generationsebene der kammartigen Verzweigung, wobei i bei "2" beginnt und sich für die Zahl der Generationen des reiterativen Satzes von Verzweigungen in dem Polymer fortsetzt; und mindestens  $n^0$  und  $n^i$  sind  $\geq 2$ .

**[0097]** Zur Klärung der Terminologie sei angemerkt, dass dichte Sterndendrimere durch reiterative Verzweigung an den Enden entstehen, während kammartig hyperverzweigte Dendrimere durch reiterative kammartige Verzweigung entstehen. Bei dichten Sterndendrimern werden die Verzweigungen einer Folgegeneration an die Endgruppen einer vorhergehenden Generation angefügt, so dass der Grad der Verzweigung auf die Funktionalität der Endgruppe der vorhergehenden Generation beschränkt ist, die normalerweise 2 oder 3 wäre. Dagegen kann man durch Verzweigung von Oligomeren auf Oligomerverzweigungen einer vorhergehenden Generation entsprechend einem kammartig hyperverzweigten Dendrimer den Grad der Verzweigung von Generation zu Generation dramatisch erhöhen und de facto den Grad der Verzweigung von Generation zu Generation verändern.

**[0098]** Dendritische Polymere, insbesondere Dendrimere, können Koordinationsgruppen oder Bindungsstellen enthalten, die eine nichtkovalente Bindung mit Metallen oder metallhaltigen Verbindungen eingehen können, um mit solchen Metallen, metallhaltigen Verbindungen oder nichtmetallhaltigen Verbindungen in dem dendritischen Polymer einen Komplex zu bilden und diese zu lokalisieren. Zum Beispiel besitzen PAMAM-Dendrimere sowohl tertiäre Amine als auch Amidgruppen, die nach mathematisch hergeleiteten dendritischen Regeln vorhanden sind. Neben der inneren Komplexbildung nimmt der Diffusionswiderstand zur Oberfläche des Dendrimers hin für jedes Gastmolekül oder jede Gastverbindung wegen der radial ansteigenden Dichte des Inneren des Dendrimers zu. Dieser Widerstand nimmt auch mit der Zahl der Generationen zu und stellt eine Diffusionssperre dar, die dazu beiträgt, komplexierte Moleküle oder Atome im Inneren des Dendrimers zu halten. Demzufolge werden Dendrimere einer höheren Generation, wie zum Beispiel Dendrimere der vierten Generation und höher, für die PAMAM-Familie von Dendrimern in Lösung bevorzugt.

**[0099]** Die Metallionenlösungen, die mit einem dendritischen Polymer in Kontakt gebracht werden können, um die erfindungsgemäßen metallhaltigen Komplexe zu bilden, umfassen anorganische Salzlösungen, in denen die Metallverbindungen oder metallhaltigen Verbindungen als lösliche Ionen vorliegen. Wenn solche anorganischen Salzlösungen mit dendritischen Polymeren gemischt werden, diffundieren die Metallionen oder metallhaltigen Ionen zu dem dendritischen Polymer und treten in Wechselwirkung mit den verfügbaren Bindungsstellen und werden durch das dendritische Polymer oder durch ein im Inneren des dendritischen Polymer enthaltenes Lösungsmittel komplexiert. Das in dem dendritischen Polymer enthaltene Lösungsmittel, wie zum Beispiel Wasser, kann von dem Lösungsmittel verschieden sein, in dem die Außenseite des Dendrimers gelöst wird. Je nach der inneren Architektur und der Zahl, Qualität und Dichte der funktionellen Oberflächengruppen kann die Komplexbildung nur im Inneren oder sowohl im Inneren als auch auf der Außenseite des dendritischen Polymers stattfinden. Die hohe örtliche Konzentration kovalent verbundener Koordinationsbindungsstellen in den dendritischen Polymeren und die Diffusionssperre an der Oberfläche der dendritischen Polymere erlauben es diesen Molekülen, Verbindungen zu immobilisieren und festzuhalten. Dendritische Polymere mit inneren Bindungsstellen können als nanoskalige organische Behälter und/oder nanoskalige Reaktoren betrachtet werden. Weil die festgehaltenen Verbindungen nicht kovalent an das dendritische Polymer gebunden sind, können sie je nach ihrer Art und Reaktionsfähigkeit chemische Reaktionen eingehen.

**[0100]** Beispiele für geeignete anorganische Salzlösungen, die mit dendritischen Polymeren in Kontakt gebracht werden können, um metallhaltige Komplexe zu bilden, sind Metallacetate wie Cadmiumacetat, Kupferacetat, Zinkacetat und Bleiacetat; Metallsulfate wie zum Beispiel Eisensulfat; und Metalltrifluormethansulfonate wie zum Beispiel Silbertrifluormethansulfonat. Weitere Beispiele sind in dem nachfolgenden Kapitel "Versuchsbeschreibung" dargelegt.

**[0101]** Die lösliches Metall enthaltende Ionenlösung wird mit einem dendritischen Polymer in Kontakt gebracht, um einen Komplex aus Metall und dendritischem Polymer zu bilden. Das dendritische Polymer wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel löslich gemacht oder damit aufgequollen, bevor es mit der lösliches Metall enthaltenden Ionenlösung kombiniert wird. Der Komplex aus Metall und dendritischem Polymer wird anschließend mit einem Reagens in Kontakt gebracht, das mit der komplexierten Metallverbindung reagiert, um eine andere Metallverbindung zu bilden, die in Abwesenheit des dendritischen Polymers im Wesentlichen unlöslich ist. Zum Beispiel kann jeder von verschiedenen durch Kombination von Metallacetaten mit einem dendritischen Polymer gebildeten Komplexen mit Schwefelwasserstoff umgesetzt werden, um Verbundstoffe aus Metallsulfid und dendritischem Polymer zu bilden, die im Gegensatz zu den Metallsulfiden, die in den meisten Flüssigkeiten wie Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, stark löslich sind. Als weiteres Beispiel kann ein Komplex aus Silbertrifluormethansulfonat und dendritischem Polymer  $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag-D}]$  mit Schwefelwasserstoffgas umgesetzt werden, um einen Verbundstoff aus Silbersulfid und dendritischem Polymer zu bilden, der in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln löslich ist. Ein Komplex aus Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) und dendritischem Polymer kann mit Schwefelwasserstoffgas umgesetzt werden, um einen Verbundstoff aus Eisensulfid und dendritischem Polymer zu bilden, der in Wasser und/oder einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln löslich ist. Beispiele für verschiedene Metallsulfide, Metallhalogenide, Metallhydroxide, Metalloxalate, Metallphosphate und elementare Metalle in einem löslichen dendritischen Polymer werden in den nachfolgenden Beispielen dargelegt.

**[0102]** Die Komplexbildung metallhaltiger Verbindungen in Kombination mit der dendritischen Diffusionssperre erzeugt einzelne/individuelle organische Behälter/Reaktoren mit Größen im Bereich von etwa 10 bis etwa 200 Angström, je nach der Generation des dendritischen Polymers und der speziellen Struktur und Familie des verwendeten dendritischen Polymers. Unter weiteren Parametern wie Lösungsmittel, Temperatur, Dendrimertyp und -generation wird die Kapazität der Nanoreaktoren von der Art, Zahl, Qualität und Lage der Koordinationsgruppen oder Bindungsstellen abhängen. Unlösliche Verbindungen können je nach der Löslichkeit des Wirts

des dendritischen Polymers und nicht der Löslichkeit des Metalls oder der Substanz selbst immobilisiert und gleichzeitig löslich gemacht werden. Während dieser Immobilisierung werden Atome, Ionen und Moleküle wegen der Wirkung der Komplexbildung in Kombination mit der dendritischen Diffusionssperre in dem Polymer eingeschlossen. Verbindungen, die allgemein als unlöslich angesehen werden, wie zum Beispiel Metallsulfide, -halogenide, -sulfate, -phosphate-, -oxalate etc. und Metalle selbst, können sich wie reale Lösungen in Wasser als stabile subkolloidale Lösungen in organischen Lösungsmitteln verhalten.

**[0103]** Die Konzentration der Metallverbindung in diesen Lösungen kann viele Größenordnungen höher sein als von dem nichtgekapselten Löslichkeitsprodukt der Metallverbindung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln erwartet. Infolgedessen zeigen die metallgefüllten dendritischen Behälter neue und überraschende Eigenschaften. Gekapselte Dendrimerverbindungen können chemische Reaktionen eingehen, ohne aus den Lösungsmitteln, in denen sie dispergiert sind, auszufallen.

**[0104]** Ferner kann die dendritische Oberfläche chemisch modifiziert werden, ohne die Dendrimeroberfläche zu verschließen, wobei die Durchlässigkeit bewahrt bleibt und die Bildung von Nanoverbundstoffen fein abgestimmt wird. Zum Beispiel können dendritische Polymere mit endständigen Hydroxyl-, Carboxyl- oder Amingruppen mit einem Alkan mit endständigen Epoxygruppen, wie zum Beispiel 1,2-Epoxydecan, zu einem dendritischen Polymer mit einer hydrophoben Oberfläche umgesetzt werden. Die Oberfläche des dendritischen Polymers des Komplexes aus metallhaltiger Verbindung und dendritischem Polymer kann nach Wunsch modifiziert werden, um die Löslichkeit des Komplexes in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln einschließlich Alkyl und aromatischen Lösungsmitteln zu erleichtern. Alternativ kann die Oberfläche des dendritischen Polymers mit funktionellen Gruppen wie zum Beispiel Hydroxyl-, Carboxyl- oder Amingruppen versehen werden, die die Löslichkeit des Komplexes in Wasser und/oder polaren organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen verbessern. Bei Verwendung difunktionaler Reaktionspartner ist es möglich, eine polymerisierbare Gruppe an die Oberfläche des dendritischen Polymers anzulagern oder das dendritische Polymer zu vernetzen.

#### Praktische Anwendung:

**[0105]** Dieses Verfahren dehnt die Einsatzmöglichkeiten zahlreicher anorganischer Materialien und Verbindungen (wie zum Beispiel Sulfide, Halogenide, Sulfate und andere chemische Gebilde) auf Anwendungen aus, die bisher wegen der Unlöslichkeit (siehe Tabelle I) oder mangelnden Bearbeitbarkeit dieser Substanzen insgesamt nicht möglich waren. Mit diesem Verfahren wird es auch möglich, revolutionär neue chemische Gebilde, die bisher nicht zur Verfügung standen, mit Hilfe von Gerüsten molekularer Größe mit einer gut definierten und genau bekannten Struktur als Nanoreaktoren zu synthetisieren und diese Nanoreaktoren als Behälter oder Matrizen mit chemisch reaktionsfähigen Oberflächen für die Dispersion der Bestandteile auf atomarer Ebene zusätzlich zu den dendritischen Polymeren in den Verbundstoffen zu verwenden. Zum Beispiel haben die Erfindung entdeckt, dass extrem kleine Magnete hergestellt werden können, die keine Hysterese zeigen, d.h. die magnetischen Eigenschaften des Materials ändern sich nicht, wenn wiederholt ein Magnetfeld daran angelegt wird.

**[0106]** Diese dendritischen Nanoverbundstoffe können ferner in Cluster, Gele, Netze und andere nützliche makromolekulare Strukturen umgewandelt werden. Die so erhaltenen in dendritische Polymere gekapselten Nanoverbundstoffe werden nützliche chemische, katalytische, magnetische, optische, elektrisch leitende, photolytische und elektroaktive Eigenschaften haben. Diese in einer "Nanoverkapselung" oder "Nanomatrix" erhaltenen Verbindungen können gezielte chemische Reaktionen eingehen, ohne aus ihrem Wirt auszufallen. Außerdem kann die anschließende chemische Umwandlung der Außenseite eines aus einem dendritischen Polymer bestehenden Nanoverbundstoffs einen löslichen Nanoverbundstoff in einen unlöslichen umwandeln, was ein wirksames Mittel zur gezielten Entfernung giftiger Metalle oder metallhaltiger Verbindungen aus Lösungsmitteln bereitstellt. Lösungen, die Verbundstoffe aus dendritischen Polymeren enthalten, können neue optische Filter bereitstellen. Die chemische Codierung mit dendritischen Markern, die im Inneren eines dendritischen Moleküls immobilisierte Metalle in einem der verschiedenen, genau definierten Verhältnisse aufweisen, kann zum Markieren verschiedener Materialien wie Sprengstoffe verwendet werden.

**[0107]** Es wird in Betracht gezogen, dass dendritische Nanoverbundstoffe viele Einsatzmöglichkeiten haben, einschließlich der gezielten Extraktion und der gezielten Zufuhr von Arzneimitteln zu bestimmten biologischen Targets.

**[0108]** Die Erfindung wird nun näher beschrieben anhand von Beispielen von Metallsulfiden, die als Halbleiter und Mittel für die Kernspintomographie von Nutzen sind, und anhand von lichtempfindlichen und gegen elektromagnetische Strahlung empfindlichen Silbersalzen, die als photochemische Reaktionspartner von Nutzen

sind.

## VERSUCHSBESCHREIBUNG

**[0109]** Zur Vereinfachung der Beschreibung von Verbindungen wurden geschweifte Klammern verwendet, um die Struktur des Nanoverbundstoffs anzugeben, wobei der anorganische Bestandteil und manchmal der organische Bestandteil in den geschweiften Klammern genannt sind. Symbole wie  $\{\text{Cu}(\text{OH})_2\}$  und  $\{\text{CuOH-G4.T}\}$  bezeichnen also einen Nanoverbundstoff, der Kupfer(II)-hydroxid enthält, bzw. einen Verbundstoff, der aus CuOH und einem mit Tris modifizierten PAMAM-Dendrimer der 4. Generation (G4.T) gebildet ist. Eine doppelte Unterstreichung bezeichnet die Bildung eines makroskopischen Niederschlags (z. B. CuS), und eckige Klammern wie zum Beispiel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$  bezeichnen eine Komplexverbindung.

**[0110]** Die folgenden Versuche erläutern und beweisen unser Konzept, ohne die Möglichkeiten auf die bestehenden Beispiele zu beschränken oder den Bereich anderer möglicher chemischer Umwandlungen zu begrenzen:

Beispielgruppe I:	Herstellung von kupferhaltigen Nanoverbundstoffen.
Beispielgruppe II:	Bildung von Metallsulfidlösungen in Wasser.
Beispielgruppe III:	Herstellung von AgOH-, AgBr-, AgCl-, Silber- und Gold-Nanoverbundstoffen.
Beispielgruppe IV:	Herstellung von methanolischer Silberbromidlösung.
Beispielgruppe V:	Herstellung von Kupfersulfidlösung in Toluol.
Beispielgruppe VI:	Vergleich der Bildung von Sulfid-Nanoverbundstoffen in Astramol und Perstorp als dendritischem Wirt.
Beispielgruppe VII:	Herstellung von magnetischen dendritischen Nanoverbundstoffen mit wässrigen Lösungen von nullwertigen Metallen.
Beispielgruppe VIII:	Herstellung von diversen wasserlöslichen dendritischen Nanoverbundstoffen.
Beispielgruppe IX:	Herstellung von diversen unlöslichen dendritischen Nanoverbundstoffen und Folien.

In den folgenden Beispielen verwendete Reagenzien:

10 mM Lösungen von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ , Oxalsäure  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas, cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  und Eisessig, 100 mM Lösungen von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$  und  $\text{KBr}$ , Ascorbinsäure, Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz.

(POLYAMIDOAMIN)-PAMAMs:

1,0 ml von 1,0 mM Lösungen ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol) von:

- PAMAM der 4. Generation (EDA-Kern) mit 64  $\text{NH}_2$ -Oberflächengruppen und 124 inneren Liganden (tert-Stickstoffatome und NH-CO-Gruppen) (G4.0), siehe Tabelle II;
- mit Tris modifiziertes PAMAM-Dendrimer der 4. Generation (EDA-Kern) mit 192 primären aliphatischen Hydroxylgruppen als Oberflächengruppen und 124 inneren Liganden (tert-Stickstoffatome und NH-CO-Gruppen) (G4.T);
- mit Pivaloyl modifiziertes PAMAM-Dendrimer (EDA-Kern) der 4. Generation (volle Generation) mit 128 tert-Butylgruppen als Oberflächengruppen und  $258 + 128 = 384$  inneren Liganden (tert-Stickstoffatome und NH-CO-Gruppen) (G5.P);
- mit Ethanolamin modifiziertes PAMAM-Dendrimer (EDA-Kern) der 4. Generation (volle Generation) mit 128 aliphatischen OH-Gruppen als Oberflächengruppen und 256 inneren Liganden (tert-Stickstoffatome und NH-CO-Gruppen) (G5.OH);
- mit Tris modifiziertes PAMAM-Dendrimer der 3. bis 7. Generation (EDA-Kern) mit primären aliphatischen Hydroxiden als Oberflächengruppen und einer veränderlichen Zahl innerer Liganden (tert-Stickstoffatome und NH-CO-Gruppen), wie in Tabelle II beschrieben;
- 1,43 mM Lösung von PAMAM der 4. Generation, modifiziert mit 1,2-Epoxydecan (G4.EO10; hydrophobe Oberfläche).

Tabelle II: Änderung der Zahl von Liganden bei den PAMAM-Generationen mit EDA-Kern

Generation	Zahl innerer Liganden	Zahl von NH <sub>2</sub> -Oberflächen-gruppen	Molekular-gewicht	Gemessener Durchmesser
G2.0	28	16	3.256	29 Å
G3.0	60	32	6.909	36 Å
G4.0	124	64	14.215	45 Å
G5.0	252	128	28.826	54 Å
G6.0	508	256	58.048	67 Å
G7.0	1020	512	116.493	81 Å
G8.0	2044	1024	233.383	97 Å
G9.0	4092	2048	467.162	114 Å
G10.0	8188	4096	934.720	135 Å

Tabelle III: Änderung der Zahl von Liganden bei mit Tris modifizierten PAMAMs mit EDA-Kern

PAMAM-Dendrimer	Zahl innerer Liganden	Zahl von OH-Oberflächengruppen	Molekular-gewicht
G2.T	28	48	4.233
G3.T	60	96	8.863
G4.T	124	192	18.636
G5.T	252	384	36.644
G6.T	508	768	73.685
G7.T	1020	1536	147.765

ASTRAMOL™ (Polypropylenamin)-Dendrimere:

1 mM Lösung von Polypropylenamin-Dendrimer der 4. Generation (AM-4, DAB(PA)<sub>64</sub>, FW = 7.168; r<sub>G</sub> = 13,9 Å, mit 64 NH<sub>2</sub>-Gruppen auf der Oberfläche) in Methanol.

Tabelle IV: ASTRAMOL™ (Polypropylenamin)-Dendrimere:

Name	Zahl innerer Liganden	Zahl von Oberflächen-gruppen	Molekular-gewicht	Gemessener Durchmesser
G1=DAB(CN) <sub>8</sub>	6	8	741	12 Å
G1=DAB(PA) <sub>8</sub>	6	8	773	13,8 Å
G2=DAB(CN) <sub>16</sub>	14	16	1.622	16 Å
G2=DAB(PA) <sub>16</sub>	14	16	1.687	18,6 Å
G3=DAB(CN) <sub>32</sub>	30	32	3.385	20,2 Å
G3=DAB(PA) <sub>32</sub>	30	32	3.514	23,2 Å
G4=DAB(CN) <sub>64</sub>	62	64	6.910	24,4 Å
G4=DAB(PA) <sub>64</sub>	62	64	7.168	27,8 Å

1 mM Methanollösung von hyperverzweigtem Polyester der 5. Generation (PSG5;  $FW_{\text{theor}} = 14.754$ ; mit 128 OH-Gruppen auf der Oberfläche).

**[0111]** Das Verhältnis von Metallionen zu den dendritischen Makromolekülen basierte auf der allgemeinen Annahme, dass ein Metallion eine Koordinationsbindung mit vier tertiären Stickstoffatomen und/oder NH-CO-Amidgruppen oder mit zwei  $NH_2$ -Aminogruppen auf der Oberfläche des gegebenen Dendrimers eingehen würde. Natürlich sind die tatsächlichen Koordinationszahlen abhängig von vielen Parametern. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele

**[0112]** Wir erläutern unser Konzept anhand der Beispiele von unlöslichen Metallsulfiden (siehe auch die beigefügten Daten zur Löslichkeit) und Silberhalogeniden. Außerdem sind diverse Beispiele verschiedener Arten von Nanoverbundstoffen beigefügt.

**[0113]** Zur Veranschaulichung mehrerer einzigartiger Merkmale unserer Erfindung wird zunächst die Bildung eines inneren Kupfer-Dendrimer-Komplexes und die Bildung kupferhaltiger dendritischer Nanoverbundstoffe beschrieben. Als typischer Vertreter wurde ein mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan modifiziertes PAMAM-Dendrimer der 4. Generation (EDA-Kern) verwendet, das 192 primäre aliphatische Hydroxidgruppen als Oberflächenendgruppen enthielt (G4.T).

#### Beispielgruppe I – Herstellung von kupferhaltigen Nanoverbundstoffen

**[0114]** In dieser Sammlung von Beispielen wird ein  $[Cu(CH_3COO)_2\text{-PAMAM G4.T}]$ -Komplex verwendet, um die anschließende Bildung von Nanoverbundstoffen aus Kupfer zu erläutern.

#### Beispiel Cu Nr. 1: Herstellung von $[Cu(CH_3COO)_2\text{-PAMAM G4.T}]$ :

**[0115]** In einem Absorptionsgefäß aus Pyrex mit einem Volumen von 125 ml wurden 0,362 g ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol) PAMAM-G4.T-Dendrimer in 40 ml deionisiertem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurden 0,123 g ( $6,19 \times 10^{-4}$  mol)  $Cu(CH_3COO)_2 \times X H_2O$  gelöst in 20 ml Wasser zugegeben. Die hellblaue Farbe der  $Cu(CH_3COO)_2$ -Lösung schlug sofort in Dunkelblau um, was auf die Bildung des Kupfer-Dendrimer-Komplexes hindeutete. Der Reaktor wurde 10 Minuten mit langsam strömendem trockenem Stickstoff gespült, um eine vollständige Vermischung sicherzustellen. Während dieser Zeit bildet sich ein innerer Kupferkomplex des Dendrimers. Dieser innere Komplex kann in fester Form als tiefblaue Masse isoliert werden.

#### Isolieren des Kupferionen-Dendrimer-Komplexes:

**[0116]** Die Lösung des inneren Komplexes wurde in einen 250ml-Rundkolben geleitet, und das Lösungsmittel wurde auf einem Rotationsverdampfer bei  $40^\circ C$  verdampft, so dass man an der Wand eine tiefblaue feste Schicht  $[Cu(CH_3COO)_2\text{ G4.T}]$  erhielt. Im Gegensatz zu dem anorganischen Kupfersalz löst sich dieses Material ohne weiteres in Methanol mit einer tiefblauen Farbe. Unter Verwendung von 5 ml Methanol als Lösungsmittel wurde das Produkt somit in ein Glasfläschchen geleitet, und das Lösungsmittel wurde durch Aufbringen eines leichten Stickstoffstroms auf die Oberfläche der Lösung mit Hilfe einer Pasteur-Pipette verdampft. Durch Trocknen des Produkts im Vakuum bei Raumtemperatur erhielt man ferner 0,479 g (98%) inneren Komplex als blauen Feststoff. Wenngleich auf dem Chromatogramm der Ionenpaar-HPLC mit Phasenumkehr (RP-IP HPLC, siehe [Fig. 5](#)) neben dem Peak des Verbundstoffs auch ein Kupfer-Peak zu erkennen ist, auch wenn die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gegeben ist, unterscheiden sich die Thermogramme der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und die Kurven der Differentialscanningkalorimetrie (DSC) von jenen der Ausgangsmaterialien.

**[0117]** Wegen der sehr starken inneren Wechselwirkungen zwischen Kupfer und der Anordnung von Liganden im Inneren dieses Dendrimers, ist durch Dialyse nur eine teilweise Trennung von Kupfer und kupferhaltigem Dendrimer zu erreichen, weil der Dendrimerbehälter von dem Kupferion stark favorisiert wird. Tabelle V veranschaulicht die Ergebnisse einer Reihe von umfangreichen Dialyse-Experimenten mit semipermeablen 10K-Membranen, wobei 3 ml von G4.0 und G4.T PAMAM-Dendrimer-Lösungen mit verschiedenen Mengen  $Cu^{2+}$  gegen  $3 \times 300$  ml deionisiertes Wasser für  $3 \times 2$  Tage dialysiert wurden.

Tabelle V: Vergleich der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration vor und nach der Dialyse.

(Probenmengen vor dem Versuch: 3 ml; nach dem Versuch: 3,5 ml im Falle von G4.T und 5,1 ml bei Verwendung von G4.0. Die Dendrimerkonzentrationen sind identisch, d.h. jeweils  $8,84 \times 10^{-5}$  M; die durchschnittlichen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen wurden durch Atomabsorptionsspektroskopie (AA) gemessen).

Name	[ $\text{Cu}^{2+}$ ] vor der Dialyse (berechnet)		[ $\text{Cu}^{2+}$ ] nach der Dialyse (im Dendrimer gefunden)		[ $\text{Cu}^{2+}$ ] nach der Dialyse (außerhalb des Dendrimers gefunden)	
	[mg/L]	$10^3 \times \text{M}$	[mg/L]	$10^4 \times \text{M}$	[mg/L]	$10^5 \times \text{M}$
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.T	115	1,81	26	4,09	0,28	0,36
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.T	173	2,72	27	4,25	0,43	0,68
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.T	288	4,53	27	4,25	0,64	1,01
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.T	433	6,81	29	4,56	0,96	1,51
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.T	577	9,08	37	5,82	1,22	1,92
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.0	115	1,81	11	1,73	0,22	0,35
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.0	173	2,72	10	1,57	0,48	0,76
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.0	288	4,53	13	2,04	0,71	1,12
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.0	433	6,81	10	1,57	1,13	1,78
$\text{Cu}^{2+}$ -G4.0	577	9,08	12	1,89	1,23	1,93

**[0118]** Die Ergebnisse zeigen, dass trotz 100fachem Überschuss des Dialysewassers die Konzentration von Kupferionen im Inneren der Dendrimere mindestens eine Größenordnung höher ist als auf der Außenseite. Die Kupferkonzentrationen innerhalb der semipermeablen Membran sind praktisch identisch unabhängig von  $[\text{Cu}]_0$ , und der Wert dieser Endkonzentrationen hängt ab von der Zusammensetzung und Architektur des verwendeten Dendrimers. Durch Ionenpaarchromatographie mit Phasenumkehr zeigt sich jedoch, dass dieser Komplex getrennte Peaks für Kupferionen und das Dendrimer bilden wird, was veranschaulicht, dass der innere Komplex nur vorübergehend ist.

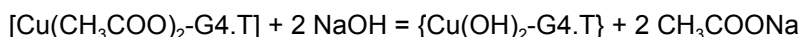
**[0119]** Der oben beschriebene innere  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PAMAM G4.T}]$ -Komplex wurde zur Herstellung verschiedener anderer kupferhaltiger Verbundstoffe durch anschließende chemische Umwandlung verwendet, um die Synthese der neuen Nanoverbundstoffe mit überraschenden Eigenschaften zu veranschaulichen.

Beispiel Cu Nr. 2: Herstellung von  $\{\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-PAMAM G4.T}\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0120]** Der innere Komplex aus anorganischem Dendrimer  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PAMAM G4.T}]$  wurde hergestellt durch Mischen von 1,0 ml einer 1,0 mM Lösung ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol) von G4.T und 3,1 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol). Die resultierende Lösung hat folgende Konzentrationen:  $[\text{Cu}] = 7,56 \times 10^{-6}$  M und  $[\text{G4.T}] = 2,44 \times 10^{-7}$  M; das Verhältnis von Liganden zu Metallionen ist 4:1, und das Molverhältnis von Metallionen zu Dendrimer ist 31:1.



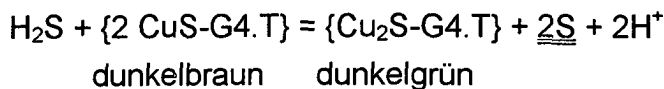
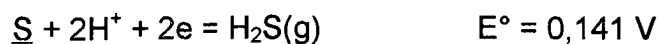
**[0121]** Dieser Lösung wurde ein hoher Überschuss (4 ml) einer 0,1 M NaOH-Lösung zugesetzt. Die Produktlösung behält ihre dunkelblaue Farbe ohne Niederschlag.



**[0122]** Im Gegensatz zu diesem Versuch wurde bei Verwendung der  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung ohne Verkapselung ein flockiger grünlich-blauer Niederschlag,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , festgestellt, der anschließend infolge der Dehydratisierung des Kupfer(II)-hydroxids braun und dann schwarz wurde.



[0129] Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde fortgesetzt, bis die Bildung eines weißen Niederschlags ( $\underline{\text{ZnS}}$ ) in dem Gaswaschturm festgestellt wurde, der mit einer als Dekontaminierungslösung verwendeten  $0,2 \text{ M}$  Lösung von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  gefüllt war. Der Strom von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde dann unterbrochen, und der Reaktor wurde über Nacht verschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde das Reaktionsgemisch dunkelgrün, was auf eine Redoxreaktion mit dem Überschuss an Schwefelwasserstoff in dem  $\{\text{CuS-G4.T}\}$ -Nanoverbundstoff hindeutete.



[0130] Diese zweite Reaktion findet nicht statt ohne Bildung des Nanoverbundstoffs, weil  $\underline{\text{CuS}}$  infolge seiner extrem niedrigen Löslichkeit sofort aus Wasser ausfällt; siehe Tabelle I.

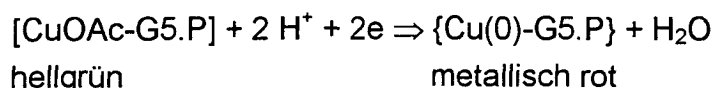
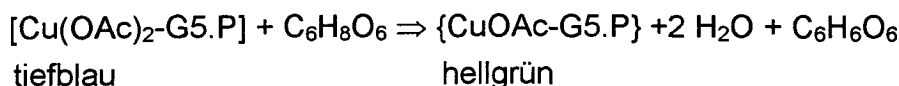
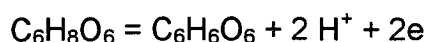
[0131] Der Reaktionskolben wurde mit Stickstoff gespült, um restliches  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen, und dann wurde der Schwefel mit einem  $0,45\mu\text{m}$ -Spritzenfilter aus Teflon entfernt. Die Lösung wurde in einen 250ml-Rundkolben geleitet, und das Lösungsmittel wurde auf einem Rotationsverdampfer bei  $40^\circ\text{C}$  verdampft, so dass man auf der Wand eine dunkelgrüne feste Schicht von  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.T}\}$  erhielt. Dieses Material löst sich leicht in Wasser unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung. Das Produkt wurde von der Wand abgeschabt, und der schwarze Feststoff wurde in ein Glasfläschchen gefüllt. Durch weiteres Trocknen des Produkts im Vakuum bei Raumtemperatur erhielt man  $0,49 \text{ g}$  (97%) des Nanoverbundstoffs als schwarzen Feststoff.

Beispiel Cu Nr. 6: Herstellung von  $\{\text{Cu(0-GS.P)}\}$ -Nanoverbundstoff:

[0132] Der innere Komplex aus anorganischem Dendrimer  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PAMAM G5.P}]$  wurde hergestellt durch Mischen von  $1,0 \text{ ml}$  einer  $1,0 \text{ mM}$  Methanollösung ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ) von G5.P und  $3,1 \text{ ml}$  einer wässrigen  $10 \text{ mM}$   $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung ( $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ). Die resultierende Lösung hat folgende Konzentrationen:  $[\text{Cu}] = 7,56 \times 10^{-6} \text{ M}$  und  $[\text{G5.P}] = 2,44 \times 10^{-7} \text{ M}$ ; das Verhältnis von Liganden zu Metallionen ist 4:1, und das Molverhältnis von Metallionen zu Dendrimer ist 31:1.



[0133] Dieser Lösung wurde  $1 \text{ ml}$  einer  $0,1 \text{ M}$  Ascorbinsäure zugesetzt. Die Farbe der Lösung schlug in Grün um, und nach einer kurzen Induktionszeit zeigte die Lösung dann die charakteristische Farbe von metallischem Kupfer, was auf die völlige Reduktion von nanoverkapseltem  $\text{Cu}^{2+}$  zunächst zu  $\text{Cu}^+$  und dann zu  $\text{Cu(0)}$  hindeutete.



[0134] Im Streulicht zeigt diese Lösung die Farbe von metallischem Kupfer, während sie im Durchlicht wegen der sehr geringen Größe der im Inneren des Dendrimers dispergierten Kupferpartikel transparent bleibt (Tyndall-Effekt).

Beispielgruppe II – Bildung von Metallsulfidlösungen in Wasser

[0135] Eine große Zahl von Beispielen kann herangezogen werden, um das Prinzip unserer Erfindung anhand wohlbekannter Versuche der klassischen qualitativen anorganischen Analyse aufzuzeigen. Während einer viele Jahre andauernden Entwicklungsarbeit wurden diese Beobachtungen in Analyseklassen unterteilt. Daher wurden viele Reaktionen als für bestimmte Metallionen charakteristisch definiert. Diese Reaktionen ha-

ben leicht feststellbare Merkmale, wie zum Beispiel eine intensive Farbänderung oder die Bildung eines unlöslichen Niederschlags unter bestimmten Bedingungen. In den ersten beiden Klassen der klassischen qualitativen anorganischen Analyse kommen Reaktionen mit Sulfidionen zum Einsatz. In Gegenwart dendritischer Polymere führen diese Reaktionen jedoch zu überraschenden Ergebnissen.

#### Allgemeine Beschreibung von Verfahren A:

##### 1) Bildung eines inneren Komplexes:

**[0136]** In ein 14,8 ml fassendes Glasfläschchen mit Schraubverschluss wurden 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol) Lösung eines mit Tris modifizierten PAMAM-Dendrimers der 4. Generation (G4.T) gegeben. (Bei Bedarf wurde der pH-Wert mit Eisessig auf einen Wert zwischen pH = 3 und pH = 6 eingestellt, um das anschließende Ausfallen des unlöslichen Metallhydroxids vor der Bildung des inneren Komplexes zu verhindern). Dieser Lösung wurden 3,1 ml einer wässrigen 10 mM ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol) Metallionenlösung zugegeben. Durch die Flüssigkeit wurde trockenes Stickstoffgas perlen gelassen, um die zwei Lösungen zu mischen und Luft zu entfernen (durch das Entfernen von Luft wird eine unerwünschte Oxidation verhindert, die während der folgenden Schritte stattfinden kann). Eine "Ruhezeit" von normalerweise 1 Stunde war vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand der Metallionenkomplexierung zu erreichen. In diesem Reaktionsgemisch ist  $[M] = 7,56 \times 10^{-6}$  M und  $[G4.T] = 2,44 \times 10^{-7}$  M; das Verhältnis von Liganden zu Metallionen ist 4:1, und das Molverhältnis von Metallionen zu Dendrimer ist 31:1.

##### 2) Chemische Umwandlung:

**[0137]** Im nächsten Schritt wurde Schwefelwasserstoffgas im Überschuss in das Reaktionsgemisch eingeleitet, um mit den Metallionen zu reagieren. Farbänderungen deuteten auf die Bildung von Metallsulfiden hin. Das  $H_2S$  wurde 30 Sekunden hindurchperlen gelassen, dann wurde das Fläschchen verschlossen und mit Folie versiegelt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Proben 30 Minuten mit Ultraschall behandelt und mit Stickstoff gespült, um den Überschuss an  $H_2S$  zu entfernen. Die Proben wurden durch ein Spritzenfilter aus Teflon mit einer Porengröße von  $0,45 \mu m$  gefiltert, um makroskopischen Niederschlag zu entfernen. Die Proben wurden in Lösung bei Raumtemperatur unter Stickstoff gelagert.

**[0138]** Als allgemeine Beobachtung ist festzustellen, dass es während des Mischens der Dendrimer- und Metallionenlösung zu Farbänderungen kommen kann, was auf eine Komplexbildung hindeutet. Metallionenlösungen ohne Dendrimere ergaben unlösliche Sulfide, die nach Zugabe von  $H_2S$  rasch ausfielen, während in Gegenwart dendritischer Wirte farbige, aber transparente Lösungen entstanden. Die Farbänderung deutet auf die Bildung von Metallsulfid hin, in Gegenwart entsprechend ausgewählter dendritischer Polymere wurde jedoch kein Niederschlag festgestellt.

#### Allgemeine Beschreibung des Verfahrens B:

**[0139]** Identisch mit Verfahren A, außer dass 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol) Lösung eines PAMAM-Dendrimers mit endständigen Amingruppen der 4. Generation (EDA-Kern) (G4.0) zugegeben wurde (siehe Tabelle II). Der pH-Wert wurde mit Eisessig auf einen Wert zwischen pH = 3 und pH = 6 eingestellt, um das anschließende Ausfallen des Metallhydroxids zu verhindern. Dieser Lösung wurden 4,7 ml einer wässrigen 10 mM ( $4,7 \times 10^{-5}$  mol) Metallionenlösung zugesetzt. In diesem Reaktionsgemisch ist  $[M] = 8,25 \times 10^{-6}$  M und  $[G4.T] = 2,44 \times 10^{-7}$  M; das Verhältnis von Liganden zu Metallionen ist 4:1, und das Molverhältnis von Metallionen zu Dendrimer ist 47:1. (M-G4.0).

**[0140]** Wenn die Dendrimere komplexbildende Liganden auch als Oberflächengruppen haben, entstanden durch die Umsetzung von  $H_2S$  farbige und trübe Lösungen ohne makroskopischen Niederschlag. Die Trübung deutete darauf hin, dass Metallionen, die nicht in Form eines Nanoverbundstoffs immobilisiert worden waren, bei ihrer Umwandlung in Sulfide koagulieren. Diese Partikel wurden durch Filtration aus der Lösung entfernt, so dass man eine klare Lösung eines Kupfersulfidnanoverbundstoffs erhielt.

Beispiel IIa: Herstellung eines  $\{Cu_2S\}$ -Verbundstoffs unter Verwendung von mit Tris modifizierten PAMAMs der 3. bis 7. Generation

**[0141]** Es wurde Verfahren A verwendet. Berechnete Mengen einer wässrigen 10 mM  $Cu(CH_3COO)_2$ -Lösung wurden verschiedenen Dendrimerlösungen zugesetzt, um das Kupfer/Ligand-Verhältnis gleich 4 zu halten. Es

war eine "Ruhezeit" von 1 Stunde vorgesehen.

Es wurden vier wässrige Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml einer 10 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,
- (b) 5 ml einer 10 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid (Koordination erfolgt durch  $\text{NH}_3$ ), d.h. es bildete sich  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 3:1)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.T}]$ ;
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1)  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.0}\}$ .

**[0142]** Nach Einleitung von Schwefelwasserstoff in die Reaktionsgemische änderten die Lösungen ihre Farbe von farblos nach braun, was auf die Bildung von  $\text{CuS}$  hindeutete. Wässrige  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen ohne Dendrimere resultierten in unlöslichem schwarzem  $\text{CuS}$ , das rasch ausfiel. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde das Reaktionsgemisch dunkelgrün, was auf eine Redoxreaktion mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff hindeutete.  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.T}\}$ - und  $\{\text{Cu}_2\text{S-G4.0}\}$ -Lösungen waren tiefgrün, blieben aber transparent. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und erwiesen sich über Wochen als stabil.

Beispiel IIb: Bildung von löslichem  $\text{CdS}$  durch Nanoverkapselung:

**[0143]** Verfahren A wurde in Verbindung mit 3,1 ml einer wässrigen 10 mM ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Eisessig auf einen Wert zwischen pH = 3 und pH = 6 eingestellt, um die Bildung von Hydroxid zu verhindern. Es war eine "Ruhezeit" von 2 Stunden vorgesehen.

Es wurden vier wässrige Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml einer 10 mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,
- (b) 5 ml einer 10 mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_3$ -Koordination)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ;
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 31:1)  $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.T}]$ ;
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1)  $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.0}]$ .

**[0144]** Nach Einleitung von Schwefelwasserstoff in die Reaktionsgemische änderten die Lösungen ihre Farbe von farblos nach gelb, was auf die Bildung von  $\text{CdS}$  hindeutete. Wässrige  $\text{Cd}^{2+}$ -Lösungen ohne Dendrimere resultierten in unlöslichem gelbem  $\text{CdS}$ , das rasch ausfiel.  $\{\text{CdS-G4.T}\}$ - und  $\{\text{CdS-G4.0}\}$ -Lösungen waren hellgelb, blieben aber transparent ([Fig. 8](#)). Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und erwiesen sich über Wochen als stabil.

**[0145]** Das Verdunsten eines Tropfens dieser Lösung auf einem Objektträger aus Glas hinterließ einen gelben, transparenten und homogenen Film, der in Wasser oder Methanol wieder gelöst werden kann.

Beispiel IIc: Bildung von löslichem  $\text{PbS}$  durch Nanoverkapselung:

**[0146]** Verfahren A wurde in Verbindung mit 3,1 ml einer wässrigen 10 mM ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Eisessig auf einen Wert zwischen pH = 3 und pH = 6 eingestellt, um die Bildung von Hydroxid zu verhindern. Es war eine "Ruhezeit" von 2 Stunden vorgesehen.

Es wurden vier wässrige Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml einer 10 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,
- (b) 5 ml einer 10 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_3$ -Koordination)  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ;
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 31:1)  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.T}]$ ;
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1)  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.0}]$ .

**[0147]** Nach Einleitung von Schwefelwasserstoff in die Reaktionsgemische änderten die Lösungen ihre Farbe von farblos nach bräunlich-schwarz, was auf die Bildung von PbS hindeutete. Wässrige  $\text{Pb}^{2+}$ -Lösungen ohne Dendrimere resultierten in unlöslichem schwarzem PbS, das rasch ausfiel. {PbS-G4.T}- und {PbS-G4.0}-Lösungen waren bräunlich-schwarz, blieben aber transparent. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und erwiesen sich über mehrere Tage als stabil.

Beispiel IId: Bildung von löslichem ZnS durch Nanoverkapselung:

**[0148]** Verfahren A wurde in Verbindung mit 3,1 ml einer wässrigen 10 mM ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Eisessig auf pH = 6 eingestellt, um die Bildung von Hydroxid zu verhindern. Es war eine "Ruhezeit" von 2 Stunden vorgesehen.

Es wurden vier wässrige Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,
- (b) 5 ml  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_3$ -Koordination) ( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ );
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 31:1) [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.T];
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1) [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.0].

**[0149]** Im nächsten Schritt wurde eine überschüssige Menge Schwefelwasserstoffgas in die Reaktionsgemische eingeleitet. In den  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Lösungen zeigte sich ein weißer Niederschlag, was auf die rasche Bildung von ZnS hindeutete. { $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.T} und { $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.0} wurde weiß und trüb, blieb aber transparent. Nachdem 30 Sekunden gesprudelt wurde, wurden die Röhrchen verschlossen und zur Lagerung über Nacht mit Folie versiegelt. Die Proben wurden 30 Minuten mit Ultraschall behandelt und mit Stickstoff gespült, um den Überschuss an  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und erwiesen sich als stabil. Das Verdunsten der Lösung auf einem Objektträger aus Glas hinterließ einen farblosen, transparenten und homogenen Film, der in Methanol und DMSO wieder gelöst werden konnte.

Beispiel IIe: Bildung von löslichem CoS durch Nanoverkapselung:

**[0150]** Verfahren A wurde in Verbindung mit 3,1 ml einer wässrigen 10 mM ( $3,1 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Eisessig auf pH = 6 eingestellt, um die Bildung von Hydroxid zu verhindern. Es war eine "Ruhezeit" von 2 Stunden vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand für die Metallionenkomplexierung zu erreichen.

Es wurden vier wässrige Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,
- (b) 5 ml  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_3$ -Koordination) [ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{NH}_3$ ];
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 31:1) [ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.T];
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1) [ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -G4.0].

**[0151]** Im nächsten Schritt wurde ein Überschuss an Schwefelwasserstoffgas in die Reaktionsgemische eingeleitet. Die Farbe der Lösungen änderte sich von farblos nach schwarz, was auf die Bildung von CoS hindeutete.

**[0152]**  $\text{Co}^{2+}$ -Lösungen ohne Dendrimere ergaben eine geringe Menge an schwerem schwarzem CoS, das rasch ausfiel. [ $\text{CoS-NH}_3$ ] ergab einen schwarzen Niederschlag und eine hellbraune flüssige Phase infolge der Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Die {CoS-G4.T}- und {CoS-G4.0}-Lösungen waren dunkelschwarz, blieben aber transparent. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und erwiesen sich als über mehr als fünf Tage stabil ([Fig. 9](#)).

Beispiel IIIf: Bildung von löslichem FeS durch Nanoverkapselung:

**[0153]** Eine abgemessene Menge einer wässrigen  $\text{FeSO}_4$ -Lösung wurde mit einer berechneten Menge einer wässrigen Dendrimerlösung in einem 60ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss gemischt. Der pH-Wert der

resultierenden Lösung wurde mit Eisessig auf einen Wert zwischen  $\text{pH} = 3$  und  $\text{pH} = 6$  eingestellt, um die Bildung von Hydroxid vor der Diffusion zu verhindern. Trockenes Stickstoffgas wurde durch die Flüssigkeit perlen gelassen, um die Luft zu entfernen und die Bildung von Schwefel durch Oxidation während der anschließenden Schritte zu vermeiden. Es war eine "Ruhezeit" von 2 Stunden vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand für die Metallionenkomplexierung zu erreichen.

Während des ersten Versuchs wurden vier Lösungen hergestellt:

- (a) 5 ml  $\text{FeSO}_4$ -Lösung,
- (b) 5 ml  $\text{FeSO}_4$ -Lösung plus 2 ml cc. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_3$ -Koordination) [ $\text{FeSO}_4\text{-NH}_3$ ];
- (c) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{FeSO}_4$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.T (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 31:1) [ $\text{FeSO}_4\text{-G4.T}$ ];
- (d) 4,7 ml einer 10 mM  $\text{FeSO}_4$ -Lösung plus 1 ml 1 mM G4.0 (Metall/Dendrimer-Verhältnis = 47:1) [ $\text{FeSO}_4\text{-G4.0}$ ].

**[0154]** Im nächsten Schritt wurde ein Überschuss an Schwefelwasserstoffgas in die Reaktionsgemische eingeleitet. Die Farbe der Lösungen änderte sich von sehr hellgrün bis schwarz, was auf die Bildung von FeS hindeutete. Nur eine geringe Menge an schwarzem Feststoff fiel aus der  $\text{FeSO}_4$ -Lösung aus, aber  $\{\text{FeS-G4.T}\}$  und  $\{\text{FeS-G4.0}\}$  waren dunkelschwarz. Nachdem 30 Sekunden gesprudelt wurde, wurden die Röhrchen verschlossen und über Nacht mit Folie versiegelt. Die Proben wurden 30 Minuten mit Ultraschall behandelt und mit Stickstoff gespült, um den Überschuss an  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen.  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen ohne Dendrimere ergaben eine geringe Menge an schwerem schwarzem FeS, das rasch ausfiel. [ $\text{FeSO}_4\text{-NH}_3$ ] ergab infolge der Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  eine große Menge an schwarzem Niederschlag. Die  $\{\text{FeSO}_4\text{-G4.T}\}$ - und  $\{\text{FeSO}_4\text{-G4.0}\}$ -Lösungen waren dunkelschwarz und trennten sich innerhalb mehrerer Stunden, was darauf hindeutete, dass es nicht zur Verkapselung gekommen war und die Reaktion außerhalb des Dendrimers stattfand. Im nächsten Schritt wurden ähnliche Proben hergestellt, aber diesmal mit G5.T PAMAM. Dieser Versuch führte wieder zu derselben erfolglosen Verkapselung wie bei G4.T. Bei Verlängerung der "Ruhezeit" auf 12 Stunden, kam es jedoch zu keiner Diffusion ins Innere, und die Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  führte zur Bildung von Nanoverbundstoff. Diese transparente schwarze Lösung wurde bei Raumtemperatur gelagert und erwies sich als stabil.

Beispiel IIg: Herstellung von  $\{\text{Ag}_2\text{S-G4.T}\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0155]**  $\{\text{Ag}_2\text{S-G4.T}\}$ -Nanoverbundstoff wurde nach dem in Beispiel Cu Nr. 5 beschriebenen Verfahren hergestellt, diesmal aber mit 0,159 g ( $6,19 \times 10^{-4}$  mol) Silbertrifluormethansulfonat.

**[0156]** Durch Verdampfen des Lösungsmittels bei  $40^\circ\text{C}$  auf einem Rotationsverdampfer erhielt man eine dunkelbraune feste Schicht  $\{\text{Ag}_2\text{S-G4.T}\}$  auf der Wand des Kolbens. Dieses Material löst sich mit einer dunkelbraunen Farbe leicht in Wasser. Das Produkt wurde von der Wand abgeschabt, und der schwarze Feststoff wurde in ein Glasfläschchen gefüllt. Durch weiteres Trocknen des Produkts im Vakuum bei Raumtemperatur erhielt man 0,53 g (101%) Nanoverbundstoff als schwarzen Feststoff. Der Silbergehalt wurde durch Atomabsorptionsanalyse (AA) mit 14,28% (theoretisch: 12,8%) ermittelt.

Beispiel IIh: Herstellung von  $\{\text{Cu}_2\text{S-PEI/PEOX G} = 1.0 \text{ Dendrigrift}\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0157]** Es wurde Verfahren A angewandt, wobei diesmal eine wässrige 10 mM Lösung von Dendrigrift PEI/PEOX der Generation 1.0 (PEI = 100, PEOX = 100) als Wirt in demselben berechneten Verhältnis (Ligand:Metall = 4:1) verwendet wurde.

**[0158]** Bei dem Versuch wurde festgestellt, dass sich in dem ersten Schritt ein tiefblauer Kupferkomplex bildete. Bei der anschließenden Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  wird die Lösung tiefbraun, ändert dann ihre Farbe nach dunkelgrün, was auf die Bildung von  $\{\text{CuS-PEI/PEOX}\}$ -Nanoverbundstoff und anschließend die Bildung von  $\{\text{Cu}_2\text{S-PEI/PEOX}\}$ -Nanoverbundstoff hindeutet. (Der  $\{\text{CuS}\}$ -Nanoverbundstoff kann durch einen Überschuss an reduzierendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas zu  $\text{Cu}_2\text{S}$  reduziert werden). Diese Lösung ist 24 Stunden stabil.

Beispiel III: Versuch der Herstellung von  $\{\text{Cu}_2\text{S-PEI/PEOX G} = 1.0 \text{ Dendrigrift}\}$ -Nanoverbundstoff

**[0159]** Es wurde Verfahren A angewandt, wobei diesmal eine wässrige 10 mM Lösung von Dendrigrift PEI/PEOX der Generation 1.0 (PEI = 20, PEOX = 20) als Wirt in demselben berechneten Verhältnis (Ligand:Metall = 4:1) verwendet wurde.

**[0160]** Bei dem Versuch wurde festgestellt, dass sich in dem ersten Schritt ein tiefblauer Stickstoff-Kupfer-Komplex bildete. Bei der anschließenden Zugabe von  $H_2S$  wird die Lösung tiefbraun, dann tiefgrün, was auf die Bildung von  $\{CuS-PEI/PEOX\}$ -Nanoverbundstoff und anschließend die Bildung von  $\{Cu_2S-PEI/PEOX\}$ -Nanoverbundstoff hindeutet. Die Lösung von  $\{Cu_2S-PEI/PEOX\}$  ist instabil, zerfällt, und innerhalb von 2 Stunden erscheint ein makroskopischer Niederschlag.

Beispiel III: Versuch der Herstellung von  $\{Cu_2S-PEI\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0161]** Es wurde Verfahren A angewandt, wobei diesmal eine wässrige 10 mM Lösung von linearem Polyethylenimin (PEI,  $n = 100$ ) als Wirt in demselben berechneten Verhältnis (Polymerligand:Metall = 4:1) verwendet wurde.

**[0162]** Bei dem Versuch wurde festgestellt, dass sich in dem ersten Schritt ein tiefblauer Stickstoff-Kupfer-Komplex bildete. Die Lösung wurde dann nach der anschließenden Zugabe von  $H_2S$  milchig-braun, was auf das Ausfällen von nicht gebundenem CuS hindeutete. (Das nichtkomplexierte CuS kann im festen Zustand nicht in  $Cu_2S$  umgewandelt werden).

Beispielgruppe III – Herstellung von AgOH-, AgBr-, AgCl-, Silber- und Gold-Nanoverbundstoffen.

Beispiel IIIa: Herstellung von wasserlöslichen Nanoverbundstoffen, die Silberhalogenide und Silberhydroxid enthalten.

Beschreibung der allgemeinen Vorgehensweise:

**[0163]** Eine 10 mM Lösung von  $CF_3SO_3Ag$  und eine 0,1-molare Lösung von NaCl, KBr und NaOH wurden durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Wässrige 1 mM Lösungen von G4.T und G4.0 wurden für Nanoreaktoren verwendet.

Es wurden drei Lösungen hergestellt:

- (a) Die Metallionenlösung ( $Ag^+$ );
- (b) 3,1 ml einer 10 mM  $Ag^+$ -Lösung plus 1 mM G4.T ( $Ag^+$ /Dendrimer-Verhältnis = 31:1) [ $Ag^+$ -G4.T];
- (c) 4,7 ml einer 10 mM  $Ag^+$ -Lösung plus 1 ml von 1 mM G4.0 ( $Ag^+$ /Dendrimer-Verhältnis = 47:1) [ $Ag^+$ -G4.0].

**[0164]** Eine abgemessene Menge einer wässrigen  $CF_3SO_3Ag$ -Lösung wurde mit einer berechneten Menge einer wässrigen Dendrimerlösung in einem 15ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss gemischt. Es war eine "Ruhezzeit" vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand für die  $Ag^+$ -Ionenkomplexierung zu erreichen.

**[0165]** Im nächsten Schritte wurden 0,5 ml einer ausgewählten Anionenlösung zur Reaktion mit den Silberionen in das Röhrchen gegeben. Es kam zu einer Farbänderung, was auf die Bildung von AgOH, AgCl und/oder AgBr hindeutete. Das Röhrchen wurde verschlossen, mit Folie versiegelt und im Dunkeln gelagert. Es wurde allgemein die Erfahrung gemacht, dass die  $CF_3SO_3Ag$ -Lösung bei Umsetzung ohne Dendrimere sofort einen unlöslichen Niederschlag bildet, der sich rasch absetzt. In Gegenwart von Dendrimeren entsteht durch die Umsetzung dagegen eine transparente oder leicht trübe Lösung (wie im Fall von AgCl und AgBr), was auf die Bildung subkolloidaler Partikel hindeutet.  $\{Ag(0)-G4.T\}$  und  $\{Ag(0)-G4.0\}$  wurden außerdem durch ein Teflonfilter der Größe 0,45  $\mu m$  gefiltert, um von der Komplexierung von Metallionen auf der Dendrimeroberfläche stammenden makroskopischen Niederschlag zu entfernen. (Fig. 10).

**[0166]** Die Proben wurden bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert. Die Lösungen erwiesen sich als über Stunden stabil, bevor eine makroskopische Ausfällung begann. Eine überschüssige Menge Ammoniumhydroxid (das mit jedem Silbersalz einen Komplex bildet) führte zur sofortigen Auflösung des Niederschlags in Abwesenheit des Dendrimers. In Gegenwart gekapselter Silberverbindungen dauerte der Verlust an Farbe/Trübung jedoch mehrere Sekunden. Diese Beobachtung lässt sich durch die behinderte Diffusion durch die Oberfläche des Dendrimers erklären, die den Prozess der Komplexbildung verlangsamt.

Beispiel IIIb: Herstellung von  $\{Ag(0)\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0167]** Eine 10 mM  $CF_3SO_3Ag$ -Lösung in Wasser und Methanol und eine wässrige 0,1 M Lösung von L-Ascorbinsäure (AA) wurde durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Was die dendritischen Polymere angeht, so wurden wässrige 1 mM Lösungen von PAMAM G4.T, G5.P und G4.5 entweder in Wasser oder in Me-

thanol verwendet.

Es wurden drei Lösungen hergestellt:

- (a) Die Metallionenlösung ( $\text{Ag}^+$ );
- (b) 3,1 ml einer 10 mM  $\text{Ag}^+$ -Lösung plus 1 ml einer 1 mM Dendrimerlösung ( $\text{Ag}^+$ /Dendrimer-Verhältnis = 31:1) [M-G4.T];
- (c) 3 ml einer 10 mM  $\text{Ag}^+$ -Lösung plus 1 ml von 10 mM Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz [ $\text{Ag}^+$ -ED-TA- $\text{Na}_2$ ].

**[0168]** Eine abgemessene Menge  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ -Lösung wurde mit einer berechneten Menge wässriger Dendrimerlösung in einem 15ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss gemischt. Es war eine "Ruhezeit" von 30 Minuten vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand für die  $\text{Ag}^+$ -Ionenkomplexierung zu erreichen.

**[0169]** Im nächsten Schritt wurden 0,5 ml Ascorbinsäurelösung (AA) zur Reaktion mit den Silberionen in die Röhrchen gegeben. Bei (a) und (c) wurde ein brauner Niederschlag festgestellt. Diese Farbe deutet auf die Bildung von  $\text{Ag}(0)$ -Metall hin, das sich rasch absetzt.

**[0170]** Wenn Dendrimere vorhanden waren, bildete sich eine gelblich-braune trübe, aber transparente Lösung, die über mehr als 24 Stunden stabil war.

Beispiel IIIc: Herstellung von  $\{\text{Au}(0)\}$ -Nanoverbundstoff:

**[0171]** Es wurden wässrige Lösungen von  $\text{HAuCl}_4$  (11,8 mM) und 0,1 M L-Ascorbinsäure (AA) hergestellt. Was die dendritischen Polymere angeht, so wurden wässrige 1 mM Lösungen von PAMAM G2.T, G4.T und G7.T ausprobiert.

In einem 15ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss wurden drei Lösungen hergestellt:

- (a) Die Metallionenlösung ( $\text{HAuCl}_4$ );
- (b) 2 ml einer 11,8 mM  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung plus 1 ml einer 1 mM Dendrimerlösung ( $\text{Au}^+$ /Dendrimer-Verhältnis = 23,6:1);
- (c) 2 ml einer 11,8 mM  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung plus 1 ml von 1 mM Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz.

**[0172]** Es war eine "Ruhezeit" vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand für die innere Salzbildung zwischen Stickstoffatomen und dem Chlorauratanion zu erreichen.

**[0173]** Im nächsten Schritt wurden 0,5 ml Ascorbinsäurelösung (AA) in die Fläschchen gegeben, um die Au-rationen auf metallisches Gold zu reduzieren. Bei (a) und (c) wurde eine Verfärbung von blau nach schwarz festgestellt. Diese Farbänderung deutet auf die Bildung von  $\text{Ag}(0)$ -Metall hin, das sich in Form eines bräunlichen Feststoffs rasch absetzte.

**[0174]** Wenn Dendrimere vorhanden waren, bildete sich eine violettblaue und transparente Lösung, die mehr als 24 Stunden stabil war.

Beispielgruppe IV – Herstellung von methanolischer Silberbromidlösung.

**[0175]** Eine 0,10 M Lösung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  und gesättigtem KBr (ungefähr 0,1-molar) wurde in Methanol durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Zur Komplexbildung wurde eine 27,63%ige methanolische Lösung von PAMAM der 4. Generation ( $G = 4.0$ ) verwendet.

**[0176]** Eine abgemessene Menge  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ -Lösung wurde mit einer berechneten Menge Dendrimerlösung in einem 15ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss gemischt. Es war eine "Ruhezeit" von 30 Minuten vorgesehen, um den Gleichgewichtszustand zur  $\text{Ag}^+$ -Ionenkomplexierung zu erreichen. Es wurden zwei Lösungen hergestellt:

- (a) Die Metallionenlösung ( $\text{Ag}^+$ );
- (b) 2,5 ml einer 0,10 M  $\text{Ag}^+$ -Lösung plus 0,080 ml 27,63%iges G4.0 ( $\text{Ag}^+$ /Dendrimer-Verhältnis = 25:1).

**[0177]** Im nächsten Schritt wurden 2 ml methanolische KBr-Lösung (100% Überschuss zu dem  $\text{Ag}^+$ ) mittels einer Pipette in das Röhrchen gegeben. Die Farbänderung deutete auf die Bildung von  $\text{AgBr}$  hin. Das Röhr-

chen wurde verschlossen, mit Folie versiegelt und im Dunkeln gelagert.

**[0178]** Es wurde allgemein die Erfahrung gemacht, dass in Abwesenheit eines Dendrimers sofort ein unlöslicher gelblich-weißer Feststoff aus der  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ -Lösung ausfiel. Dieser Feststoff wurde bald schwarz, was auf die Photolyse von AgBr zu Ag zurückzuführen ist. In Gegenwart eines Dendrimers bildete sich eine transparente milchig-weiße Lösung, was auf die Bildung stabiler subkolloidaler Partikel hindeutete.

**[0179]** Die {AgBr-G4.0}-Proben mussten nicht filtriert werden und existierten über längere Zeit im Dunkeln bei Raumtemperatur. Unter Sonnenlicht entwickelte die Lösung jedoch eine hellbraune Farbe. Das UV-VIS-Spektrum zeigt das Entstehen eines zweiten Peak bei 405 nm zusätzlich zu dem ursprünglichen Peak bei 300 nm ([Fig. 11](#) und [Fig. 12](#)).

**[0180]** Ein gezielt zugegebener Überschuss von Ammoniumhydroxid (das mit jedem Silbersalz einen Komplex bildet) führte in Abwesenheit des Dendrimers zur sofortigen Auflösung des Niederschlags. Bei nanoverkapselten Silberverbindungen dauerte der Farbverlust jedoch mehrere Sekunden, weil die Diffusion durch die Oberfläche des Dendrimers die Reaktion verlangsamt.

#### Beispielgruppe V – Herstellung von Metallsulfidlösungen in Toluol.

**[0181]** In einem 20ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss wurden 5 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{Cu}^{2+}$ -acetat-Lösung mit 5 ml einer 1,43 mM Lösung eines mit Epoxydecan modifizierten PAMAM-Dendrimers der 4. Generation (Ammoniakkern) in Toluol gemischt. Dieses Dendrimer hat eine hydrophobe Oberfläche und kann nur in seinem Inneren eine Komplexbildung durchführen. Die resultierende heterophasige Lösung wurde mehrere Minuten geschüttelt. Wegen der Komplexbildung von Kupferionen in dem Dendrimer wurde eine dunkelblaue Farbe der organischen Phase festgestellt, was den Übergang der Kupferionen in die organische Schicht bestätigt.

**[0182]** Die dunkelblaue Toluolschicht wurde abgetrennt, und im nächsten Schritt wurde ein Überschuss an Schwefelwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch eingeleitet, um mit den Kupferionen zu reagieren. Die dunkelblaue Farbe wurde wegen der Bildung von {CuS} bräunlich-gelb. Dieses organische Reaktionsgemisch blieb in einem verschlossenen Röhrchen mehrere Wochen stabil und transparent ohne Niederschlag. ([Fig. 13](#)).

**[0183]** Die Verwendung von wässrigen Lösungen von  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in demselben Experiment führte ebenfalls zu Sulfiden, die in Toluol löslich gemacht wurden.

#### Beispielgruppe VI – Vergleich der Bildung von Sulfid-Nanoverbundstoff in Astramol und Perstorp als dendritischem Wirt.

**[0184]** In dieser Gruppe von Beispielen wurden verschiedene Gäste in dem Astramol G = 4 ( $\text{DAB}(\text{PA})_{64}$ ) und dem dendritischen Polyester Perstorp (5. Generation) als Wirt nach dem Verfahren A umgesetzt. Die Beobachtungen nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden sind in Tabelle VI (nächste Seite) zusammengefasst.

Tabelle VI: Vergleich der Wirte ASTRAMOL und PERSTORP

Metallion	Dendrimer ASTRAMOL			Dendritischer Polyester PERSTORP		
	Lösung	Niederschlag	Reaktions- produkt	Lösung	Niederschlag	Reaktions- produkt
$\text{Cu}^{2+}$	Dunkelbraune Lösung, die grün wird	Nein	{Cu <sub>2</sub> S}	Dunkelbraune Lösung, die braun bleibt	Etwas	{CuS} und <u>Cu<sub>2</sub>S</u>
$\text{Fe}^{3+}$	Dunkelgrün	Etwas schwarzer Niederschlag	{FeS} und <u>FeS</u>	Farblos	Etwas gelber Schwefel	Starke Komplexbildung
$\text{Hg}^{2+}$	Dunkelbraun, das orange wird	Nein	{HgS <sub>br</sub> } bis {HgS <sub>r</sub> }	Klar, farblos (getrennt)	Schwarz	<u>HgS</u>
$\text{Bi}^{3+}$	Dunkelbraun	Nein	{Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> }	Dunkelbraun	Etwas dunkelbrauner Niederschlag	{Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> } und <u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>
$\text{Zn}^{2+}$	Gelblich, homogen	Nein	{ZnS}	Klar, farblos (getrennt)	Weiß	<u>ZnS</u>
$\text{Cd}^{2+}$	Hellgelb	Nein	{CdS}	Hellgelb	Nein	{CdS}
$\text{Co}^{2+}$	Schwarz	Etwas	{CoS} und <u>CoS</u>	Klar, farblos (getrennt)	Schwarz	<u>CoS</u>
$\text{Pb}^{2+}$	Dunkelbraun	Nein	{PbS}	Klar, farblos (getrennt)	Schwarz	<u>PbS</u>
$\text{Ag}^+$	Braun	Nein	{Ag <sub>2</sub> S}	Klar, farblos (getrennt)	Dunkelbraun	<u>Ag<sub>2</sub>S</u>
$\text{Ni}^{2+}$	Schwarz	Etwas	{NiS} und <u>NiS</u>	Schwarz	Etwas	{NiS} und <u>NiS</u>
$\text{Mn}^{2+}$	Gelblich, klar	Nein	{MnS}	Klar, farblos (getrennt)	Weiß, flockig	<u>MnS</u>

Anmerkung: {MeS} bezeichnet ein in einem Nanoverbundstoff gekapseltes Metallsulfid. MeS bezeichnet einen makroskopischen Niederschlag des Metallsulfids.

Beispielgruppe VII – Herstellung von magnetischen dendritischen Nanoverbundstoffen unter Verwendung wässriger Lösungen von nullwertigen Metallen.

**[0185]** In den folgenden Beispielen wurden verdünnte wässrige Lösungen von FeCl<sub>3</sub> und CoCl<sub>2</sub> in verschiedene Wirte diffundieren gelassen und in den Dendrimeren zu nullwertigen Metallen reduziert. In Abwesenheit dendritischer Polymere bildete sich normalerweise eine schwarze kolloidale Lösung, die rasch als schwarzer Feststoff ausfiel. In Gegenwart von Dendrimeren führte dieselbe Vorgehensweise zu schwarzen oder dunkelbraunen, aber transparenten Lösungen. Diese Lösungen enthielten nanoverkapselte nullwertige Metalle und zeigten magnetische Eigenschaften. Eine Probe dieser Nanoverbundstofflösungen wurde in die Nähe eines Permanentmagneten gebracht, und die Wirkung des Magnetfelds wurde beobachtet. Der Magnet zog den Nanoverbundstoff rasch an, und die homogene schwarze Metalllösung wurde heterogen und zeigte ein Konzen-

trationsgefälle entsprechend dem Magnetfeld. Ohne magnetische Behandlung blieb die nanoverkapselte Lösung einen Tag stabil und homogen.

#### Beispiel VIIa:

**[0186]** Der innere Komplex aus anorganischem Dendrimer [FeCl<sub>3</sub>-G6.T] wurde hergestellt durch Mischen von 0,5 ml einer wässrigen 0,5 mM Lösung ( $0,25 \times 10^{-6}$  mol) von G6.T PAMAM und 2,5 ml einer wässrigen 10 mM FeCl<sub>3</sub>-Lösung ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol). Im nächsten Schritt wurde der pH-Wert mit 1–2 Tropfen Eisessig eingestellt, um das Ausfallen des Fe(OH)<sub>3</sub> zu verhindern. (In der resultierenden tiefgelben Lösung sind die Konzentrationen wie folgt: [Fe] =  $8,33 \times 10^{-5}$  M und [G6.T] =  $8,33 \times 10^{-5}$  M). Das Fläschchen wurde verschlossen, und das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit die Fe<sup>3+</sup>-Ionen Zeit hatten, ins Innere des Dendrimers zu diffundieren. Dieser Lösung wurde in kleinen Portionen festes Natriumborhydrid zugesetzt, während das Fläschchen geschüttelt wurde. Die Lösung schäumt wegen der teilweisen Zersetzung des NaBH<sub>4</sub> und ändert ihre Farbe nach schwarz/dunkelgrau. Schließlich zeigt die Lösung die charakteristische metallisch graue Farbe von elementarem Eisen. Wenngleich diese metallischen Eisenpartikel wegen ihrer nanoskopischen Größe sehr reaktionsfähig sind, ist die Lösung einen Tag unter Stickstoff stabil, wenn kein Magnetfeld vorhanden ist. Nach einem Tag hat sich das Metall wieder gelöst.

**[0187]** Wenn die Probe in ein Magnetfeld gelegt wurde, nahmen die Eisennanopartikel eine permanente Magnetisierung an, und der Nanoverbundstoff wanderte zu dem Magneten, woraufhin sich eine schwarze Heterophase bildete. Das Fläschchen wurde dann aus dem Magnetfeld entfernt, und es wurde mehrere Sekunden kräftig geschüttelt. Infolge der einwirkenden mechanischen Belastung bildete sich wieder die dunkelgraue Lösung. Der Restmagnetismus der Eisennanopartikel reduzierte jedoch die Lebensdauer der virtuellen Homogenität, und diese Proben bildeten kristallitartige Agglomerate ähnlich wie Eisenfeilspäne.

#### Beispiel VIIb:

**[0188]** Es wurde dasselbe Verfahren verwendet wie in Beispiel VIIa, außer dass nun Co<sub>2</sub>Cl verwendet wurde.

**[0189]** Das Versuchsergebnis ist dasselbe, aber die Lösung von {Co(0)-G6.T} ist stabiler als die von Eisen, und der Nanoverbundstoff zeigt einen geringeren Grad an Restmagnetismus. Bei Verwendung eines Dendrimers einer niedrigeren Generation, wie zum Beispiel PAMAM G5.OH, bildet sich der innere Komplex viel schneller (in 15 Minuten).

#### Beispiel VIIc:

**[0190]** Es wurde dasselbe Verfahren verwendet wie in Beispiel VIIa, außer dass nun eine Ni(II)-acetat-Lösung verwendet wurde.

**[0191]** Das Versuchsergebnis ist ähnlich wie in Beispiel VIIb, aber {Ni(0)-G6.T} zeigt einen geringen Grad an Magnetismus.

#### Beispielgruppe VIII – Sonstige Beispiele.

**[0192]** In den folgenden Beispielen wurden verdünnte wässrige Lösungen von Ca<sup>2+</sup>, Gd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> in PAMAM-Wirte diffundieren gelassen und wurden anschließend in verschiedene Verbindungen in den Dendrimeren chemisch umgewandelt. In Abwesenheit dendritischer Polymere bildete sich normalerweise ein makroskopischer Niederschlag, der rasch ausfiel. In Gegenwart von Dendrimeren führte dasselbe Verfahren jedoch zur Bildung transparenter Nanoverbundstofflösungen.

VIII/1: Solubilisierung von Ca<sup>2+</sup>-oxalat in Form von Nanoverbundstoffen unter Verwendung dendritischer Polymere:

**[0193]** Es wurde eine wässrige 0,1 M Lösung von CaCl<sub>2</sub>, Oxalsäure und EDTA-Na<sub>2</sub> hergestellt und bei diesem Test verwendet. Was die dendritischen Polymere angeht, so wurden wässrige 1 mM Lösungen von PAMAM G4.T, ASTRAMOL G = 4 und PERSTORP G = 5 entweder in Wasser oder in Methanol verwendet. Zum Vergleich

wurden 5 Lösungen hergestellt:

- (a) 1 ml Metallionenlösung ( $\text{Ca}^{2+}$ );
- (b) zu 1 ml einer 1 mM dendritischen Polymerlösung wurden 0,3 ml einer 0,1 M  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung gegeben (Verhältnis  $\text{Ca}^{2+}$ : Dendrimer = 30:1);
- (c) zu 1,0 ml einer wässrigen 0,1 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wurden 1,0 ml von 0,1 M Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz ( $\text{EDTA-Na}_2$ ) gegeben;
- (d) zu 1 ml einer 1 mM dendritischen Polymerlösung wurden 0,3 ml einer 0,1 M Oxalsäurelösung gegeben (Verhältnis Oxalsäure:Dendrimer = 30:1).

**[0194]** Eine abgemessene Menge einer Lösung eines zweiten Reaktionspartners wurde nach einer "Ruhezeit" von 30 Minuten in einem 15ml-Reagenzglas mit Schraubverschluss mit den oben aufgeführten Lösungen gemischt. In dieser Zeit sollte der erste Reaktionspartner den Gleichgewichtszustand erreichen.

**[0195]** Im nächsten Schritt wurde eine äquivalente Menge eines zweiten Reaktionspartners in die Fläschchen gegeben, um eine Reaktion mit dem Reaktionspartner Nr. 1 herbeizuführen. (Bei (a), (b), (c) wurde Oxalsäurelösung verwendet, und bei (d) wurde  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung verwendet).

**[0196]** Im Fall (a) fielen in weniger als 1 Minute weiße Kristalle aus. Im Fall (c) fielen innerhalb mehrerer Minuten weiße Kristalle aus. Durch mechanische Belastung (Schütteln) wurde die Suspension nicht wiederhergestellt.

**[0197]** Wenn dendritische Polymere vorhanden waren, bildete sich eine trübe, aber transparente weiße Lösung, die mehr als 5 Stunden stabil war. Verbundstoff fiel in der folgenden Reihenfolge aus: PAMAM < ASTRAMOL < PERSTROP. Durch kräftiges Schütteln wurde das milchartige Aussehen wiederhergestellt.

Beispiel VIII/2 – Herstellung von  $\text{Gd}^{2+}$ -oxalat-Nanoverbundstoff unter Verwendung eines dendritischen Polymers.

**[0198]** Der innere  $(\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-G4.T})$ -Komplex wurde hergestellt durch Mischen von 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM Lösung ( $1 \times 10^{-5}$  mol) von G4.T PAMAM und 3,1 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung ( $3,1 \times 10^{-4}$  mol). Das Fläschchen wurde verschlossen, und das Reaktionsgemisch wurde 0,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit Zeit war für die Diffusion der  $\text{Gd}^{2+}$ -Ionen ins Innere des Dendrimers. Dieser Lösung wurden 2 ml einer 10 mM Oxalsäurelösung zugesetzt. Wenn dendritisches Polymer vorhanden war, blieb die Lösung farblos und transparent, aber in Abwesenheit des Polymers wurde ein makroskopischer kristalliner weißer Niederschlag festgestellt.

Beispiel VIII/3 – Herstellung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Nanoverbundstoff unter Verwendung eines dendritischen Polymers.

**[0199]** Der innere  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-G4.T}]$ -Komplex wurde hergestellt durch Mischen von 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM Lösung ( $1 \times 10^{-5}$  mol) von G4.T PAMAM und 1,5 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ -Lösung ( $1,5 \times 10^{-4}$  mol). Das Fläschchen wurde verschlossen, und das Reaktionsgemisch wurde 0,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit Zeit war für die Diffusion der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ins Innere des Dendrimers. Dieser Lösung wurden 1,0 ml einer 10 mM NaOH-Lösung zugesetzt. Wenn dendritisches Polymer vorhanden war, blieb die Lösung farblos und transparent, aber in Abwesenheit des Polymers wurde ein makroskopischer flockiger weißer  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag festgestellt.

Beispiel VIII/5 – Herstellung von Uranylphosphat-Nanoverbundstoff unter Verwendung eines dendritischen Polymers.

**[0200]** Der innere  $[\text{Uranylphosphat-G4.T}]$ -Komplex wurde hergestellt durch Mischen von 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM Lösung ( $1 \times 10^{-5}$  mol) von G4.T PAMAM und 3,0 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung ( $3,0 \times 10^{-4}$  mol). Das Fläschchen wurde verschlossen, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit Zeit war für die Diffusion der Uranylionen ins Innere des Dendrimers. Dieser Lösung wurden 3,0 ml einer 10 mM  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung zugesetzt. Wenn dendritisches Polymer vorhanden war, wurde die Lösung gelb, blieb aber transparent. In Abwesenheit des Polymers wurde ein makroskopischer flockiger gelber Uranylphosphatniederschlag festgestellt.

Beispiel VIII/6 – Herstellung von Cobalt(II)-hydroxid-Nanoverbundstoff unter Verwendung eines dendritischen Polymers.

**[0201]** Der innere  $[\text{CoCl}_2\text{-G4.T}]$ -Komplex wurde hergestellt durch Mischen von 1,0 ml einer wässrigen 1,0 mM Lösung ( $1 \times 10^{-5}$  mol) von G4.T PAMAM und 3,1 ml einer wässrigen 10 mM  $\text{CoCl}_2$ -Lösung ( $3,1 \times 10^{-4}$  mol). Das Fläschchen wurde verschlossen, und das Reaktionsgemisch wurde 0,5 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit Zeit war für die Diffusion der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ins Innere des Dendrimers. Dieser Lösung wurden 50 Mikroliter einer 35%igen Hydrazinlösung zugesetzt. Wenn dendritisches Polymer vorhanden war, wurde die Lösung gelb, blieb aber transparent. In Abwesenheit des Polymers fiel prompt ein makroskopisches flockiges grünes Cobalt(II)-hydroxid aus.

Beispiel IX/1 – Bildung von Goldnanopartikeln in Gegenwart von Dendrimern.

A) Verwendung von PAMAM-Dendrimer mit aliphatischen OH-Oberflächengruppen

**[0202]** Es wurden wässrige Lösungen von  $\text{HAuCl}_4$  (10,4 mM) und 1,0 mM PAMAM G4.T hergestellt. Zu 3 ml destilliertem Wasser wurden 50  $\mu\text{l}$  dieser G4.T-Lösung gegeben und dann mit 50  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$  gemischt. Die Lösung entwickelt innerhalb von Minuten eine intensive rote Farbe wegen der Bildung kolloidaler Goldnanopartikel.

**[0203]** Bei leicht unterschiedlichen Herstellungsverfahren zeigen die UV-VIS-Spektren einen Peak innerhalb von 530 und 550 nm ([Fig. 14](#)), was auf eine Größe dieser Partikel von ungefähr 50 Å hindeutet (M. Möller et al., Chem. Eur. J. 1966, 2(12), 1552). Die Entwicklung der Farbe kann mit Hilfe von 10  $\mu\text{l}$  3%iger Hydrazinlösung beschleunigt werden, um das sich ansonsten spontan zersetzende  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , das im Inneren des G4.T-Dendrimers ausfiel, zu elementarem Gold zu reduzieren.

B) Verwendung eines PAMAM-Dendrimers mit Amino-Oberflächengruppen

**[0204]** Es wurden wässrige Lösungen von  $\text{HAuCl}_4$  (10,4 mM) und 1,0 mM PAMAM G4.0 hergestellt.

**[0205]** Zu 100  $\mu\text{l}$   $\text{HAuCl}_4$ -Stammlösung ( $5,02 \times 10^{-7}$  mol), die auf 2,0 ml verdünnt war, wurden 250  $\mu\text{l}$  G5.0-Lösung ( $2,17 \times 10^{-6}$  mol) und anschließend 0,25 ml 3%ige Hydrazinlösung bei Raumtemperatur gegeben. Die TEM-Aufnahme zeigt, dass die Zersetzung von Tetrachloraurat unter diesen Bedingungen auf der Oberfläche des Makromoleküls stattfindet. Dieses Verfahren führt zur Bildung von Dendrimerclustern mit einem Durchmesser von 50–60 nm, die aus einzelnen Dendrimern bestehen, die von elementarem Gold bedeckt und durch elementares Gold verbunden sind ([Fig. 16](#)).

**[0206]** Wenn die Reihenfolge des Mischens geändert wurde und die Hydrazinlösung vor dem Tetrachloraurat der Dendrimerlösung zugesetzt wurde, kam es zu einer schnellen Reduktion, und es bildeten sich nicht in Clustern zusammengeballte Partikel. Ihr Durchmesser scheint mit dem der Dendrimermoleküle identisch zu sein ([Fig. 17](#)). Die Behandlung der rotgoldenen kolloidalen Lösung mit elementarem Brom führt zur Bildung von Multiclustern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 100 nm. Dieses Beispiel zeigt ganz hervorragend, wie die Größe der Goldpartikel durch Ändern der Reihenfolge der Zugabe von Chemikalien oder durch Ändern der Chemikalien selbst gesteuert werden kann. ([Fig. 18](#)).

Beispiel IX/2 – Generationsabhängigkeit der Bildung von  $\text{CuS}$ - und  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanoverbundstoffen (Veranschaulichung der Gerüsteigenschaften von Generationen mit hoher Oberflächendichte)

**[0207]** In dieser Reihe von TEM-Experimenten wurden PAMAM-Dendrimere mit EDA-Kern und Amino-Oberfläche (Generation 0) verwendet, um die Änderung im Muster bei der Herstellung von  $\text{CuS}$ - und  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanoverbundstoffen zu zeigen, wenn verschiedene Generationen verwendet wurden. Die allmähliche Abnahme des Abstands zwischen Oberflächengruppen ist der Grund für diese Änderung und folglich die abnehmende Durchlässigkeit. Da die Größe des Kupfer-Hexaaqua-Komplexes konstant ist, ist Kupfer unter Generation 7 in der Lage, ins Innere des Dendrimers einzudringen, und fällt im Inneren aus, wenn Sulfidionen zugesetzt werden. Dieses Muster führt auf der nicht eingefärbten TEM-Aufnahme wegen der hohen Elektronenadsorption des Metalls zu schwarzen Punkten oder Formen (Cluster etc.), die aus dunklen Flecken entstehen.

**[0208]** Wenn PAMAMs der Generation 7 oder höher verwendet werden, ändert sich dieses Muster in regelmäßige Gruppen weißer Flecken in einer Anordnung, die einer von dunklen Bereichen umgebenen sechseckigen geschlossenen Packung ähnlich ist. Der Grund dafür ist, dass der Kupfer-Hexaaqua-Komplex in jenen Fäl-

len nach Umsetzung mit Sulfidionen zu einem unlöslichen Sulfid auf der Oberfläche wird, wenn er nicht in die Oberfläche eindringen kann. Das Kupfersulfid verbindet dann mehrere Dendrimermoleküle miteinander, so dass beerenartige Strukturen entstehen, die sich vorzugsweise selbst zu Ketten zusammenfügen.

**[0209]** Als allgemeines Verfahren wurden PAMAM-Dendrimere mit EDA-Kern und Amino-Oberfläche in einer verdünnten Lösung (1–2 mg/ml) gelöst, und eine berechnete Menge Kupferacetatlösung wurde zugesetzt. (Die Kupferkonzentration war identisch mit der Stickstoffkonzentration in dem Dendrimer). Die Lösung wurde gemischt, indem man Stickstoffgas durch die Lösung perlen ließ. Nach einer gewissen Zeit (30 Minuten bis 2 Stunden) wurde H<sub>2</sub>S-Gas im Überschuss in die Lösung eingeleitet. Die Lösung wurde wieder mit N<sub>2</sub> gespült und mittels TEM analysiert. Das Verfahren resultierte in dunkelbraunen Lösungen von löslichen CuS-Nanoverbundstoffen, die langsam dunkelgrün werden ( $\{Cu_2S\}$ ). ([Fig. 19–Fig. 21](#)).

Beispiel IX/3 – Vernetzung von PAMAM G4.0 mit Terephthaldicarboxaldehyd (TPTDCA):

**[0210]** Difunktionelle Monomere sind besonders nützlich beim Verknüpfen dendritischer Polymere. Beispiele hierfür sind Methacryloylchlorid, Acryloylchlorid, Methacryloylanhydrid, Acryloylanhydrid, Diepoxide, Glycidylmethacrylat, 1,6-Diisocyanato-hexan, Ethylenglycoldimethacrylat, 1,8-Diepoxyoctan, Ethylenglycoldiglycidylether, Epichlorhydrin, Terephthaldicarboxaldehyd, etc.

**[0211]** 1,715 g TPTDCA ( $128 \times 10^{-4}$  mol) wurden in 65 ml Methanol bei Raumtemperatur gelöst. Dieser Lösung wurden 7,79 g MeOH-Lösung von PAMAM G4.0 (1,421 g,  $1,0 \times 10^{-4}$  mol) bei Raumtemperatur zugetropft. Innerhalb von 15 Minuten bildete sich eine weiße, milchige Lösung. Diese Lösung wurde in einen Kühlschrank gestellt und auf  $-5^\circ\text{C}$  gehalten. Sie ist bei dieser Temperatur stabil. Während der Dialyse, oder wenn sie Luft ausgesetzt ist, bildet sich ein weißes Gel. (In dem ersten Schritt bildet sich eine lösliche Schiffsche Base). Dieses Gel verliert langsam Methanol und kann zu einem zähen, gummiartigen Material, einem vernetzten Dendrimer, getrocknet werden. Diese Vernetzung kann sowohl mit als auch ohne Metallionen durchgeführt werden.

Umwandlung eines vernetzten TPTDCA-Dendrimers G4.0 in einen Kupfersulfid-Nanoverbundstoff

**[0212]** Vernetzte feste Gelpartikel wurden über Nacht in eine 10 mM Cu(II)-acetat-Lösung gelegt. Das gelbliche trockene Gel wurde dunkelgrün, was auf die Bindung von Kupferionen an die Stickstoffliganden in den dendritischen Domänen des Gels hindeutete. Belichtung dieses Cu<sup>2+</sup> führte zu CuS. Weil Cu<sup>2+</sup> in der festen Phase nicht diffundiert und Kupferionen sich nur an die Liganden binden, muss die Verteilung des eingeschlossenen CuS mit der Verteilung der Dendrimere in dem festen Material identisch sein. Die Verteilung von CuS wird also durch das PAMAM-Dendrimer G4.0 erzeugt, bestimmt und gesteuert.

Beispiel IX/4 – Vernetzung eines Metallionen enthaltenden Dendrimers zu einem Metall-Dendrimer-Nanoverbundstoff

**[0213]** Zu 1 ml einer methanolischen Lösung eines PAMAM G5.0 mit EDA-Kern (25,05%, 250 mg,  $8,67 \times 10^{-6}$  mol) wurden 0,86 ml einer methanolischen 0,1 M CoCl<sub>2</sub>-Lösung (20,64 mg,  $8,67 \times 10^{-5}$  mol) gegeben. Nach 5 Minuten wurden 74,4 mg ( $1,162 \times 10^{-3}$  mol) TPTDCA in einer 10%igen methanolischen Lösung und anschließend 100 mg NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Während die Vernetzung durch TPTDCA (Bildung einer Schiffschen Base) bei Raumtemperatur 10–15 Sekunden dauert, entstehen durch Zugabe von NaBH<sub>4</sub> nicht nur stabile -NH-CH<sub>2</sub>-Ph-CH<sub>2</sub>-NH-Verknüpfungen zwischen den Dendrimern, sondern das koordinierte Co-Salz wird auch zu einer magnetischen Co<sub>4</sub>B-Verbindung reduziert. Das Endprodukt erscheint als schwarzes Gel, das unter Stickstoff zu einem schwarzen Feststoff getrocknet werden kann.

Beispiel IX/5 – Herstellung eines Metall-Dendrimer-Nanoverbundstoffs in einer Silicatmatrix

**[0214]** 0,270 g Dendrimer G4.T und 0,045 g Kupfer(II)-acetat wurden in 2,0 ml Wasser gelöst, so dass man eine dunkelblaue Lösung des inneren [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-G4.T]-Komplexes erhielt. Dieser Lösung wurden 5 ml Tetraethylorthosilicat (Aldrich) und 4 ml Ethanol beigemischt, und die Mischung wurde in eine Petrischale gegossen. Nach 2 Tagen hatte sich die Lösung in eine farblose obere Phase und eine feste, dunkelblaue untere Phase getrennt. Die obere Phase wurde dekantiert, und die untere Phase wurde bei Raumtemperatur getrocknet, so dass man 0,45 g harten, tiefblauen Feststoff, eine den inneren [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-G4.T]-Komplex enthaltende Silicatmatrix, erhielt. Durch weiteres Erwärmen dieses modifizierten Silicats (0,16 g) bei  $180^\circ\text{C}$  für zwei Tage kam es zur Zersetzung des PAMAM (die Zersetzungstemperatur beträgt  $110\text{--}130^\circ\text{C}$ ) und zur Bildung eines harten, dunkelbraunen Kupferoxid-Nanoverbundstoffs in der Silicatmatrix. 0,17 g dieser modifizierten Silicatmatrix, SiO<sub>4</sub>{[(CuAc<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-G4.T]}, wurden in einem geschlossenen Fläschchen mit H<sub>2</sub>S behandelt und ergaben 0,18 g

SiO<sub>4</sub>[(CuS)<sub>15</sub>-G4.T]-Nanoverbundstoff in Form eines dunkelbraunen Feststoffs.

**[0215]** Anmerkung: Oberflächenfunktionalitäten stehen für weitere Umwandlungen zur Verfügung, selbst wenn sie als Liganden verwendet werden. Wegen ihrer höheren Stabilität kann eine kovalente Bindung auch mit jenen Liganden entstehen, die sich aktiv an ein Metall oder Nichtmetall binden, siehe z. B. die Umsetzung von [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>31</sub>-G4.0] mit 1,2-Epoxyhexan.

Beispiel IX/6 – Oberflächenmodifikation eines inneren Kupfer(II)-Komplexes [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>31</sub>-G4.0]

**[0216]** Zu 1 ml einer methanolischen Lösung von 56,8 mg PAMAM G4.0 mit EDA-Kern ( $4,0 \times 10^{-6}$  mol) wurden 37,5 mg ( $2,56 \times 10^{-4}$  mol) Kupfer(II)-acetat gegeben. Als sich die gesamte anorganische Verbindung löste, wurde 1 ml 1,2-Epoxyhexan zugegeben (äquivalente Menge: 30,85 µl) und 64 Stunden umgesetzt. Die Farbe der Lösung wurde gräulich-blau. Durch Entfernen des Lösungsmittels auf einem Rotationsverdampfer erhielt man 0,141 g blauen Feststoff in Form eines Films, der unlöslich war in Methylenchlorid, Chloroform, Toluol und Wasser, aber löslich ist in Methanol. Dieses Zwischenprodukt ist ein sphärisches Dendrimer, das von n-Alken-Ketten umgeben ist [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>31</sub>-G4.NHCHCH(OH)C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>] und in seinem Inneren komplexe Kupferionen enthält. 0,070 g dieses Materials wurden in 2,5 ml Methanol gelöst, und es wurden 10 ml 30%ige Hydrazinlösung zugegeben. Durch Zugabe des Reduktionsmittels wird das Kupfer sofort reduziert, und man erhält eine hellbraune Lösung, die innerhalb von 5 Minuten rot wird. Das Auftreten des Dispersionspeaks in dem in [Fig. 15](#) dargestellten UV-Spektrum und seine Lage deuten auf Cu(0)-Partikel einer Größe von 50 Å hin, was der Größe der umgekehrten dendritischen kovalenten Micelle entspricht (PAMAM G4.0-Molekül mit kovalent gebundenen Hexylketten).

Beispiel IX/7 – Synthese und Modifikation eines PAMAM-Methacrylatharzes (G2(OH)-MMA) zu einem Film aus Nanoverbundstoff

**[0217]** Aus 13,8 g einer 36,3%igen methanolischen Lösung eines PAMAM G = 2 mit EDA-Kern und Ethanolamin-Oberfläche (G2(OH), Molekulargewicht = 4352) wurde das Lösungsmittel auf einem Rotationsverdampfer und durch 3-tägige Lagerung des resultierenden festen viskosen Materials im Vakuum verdampft. G2(OH) wurde in 50 ml DMF gelöst und in einen 500ml-Dreihalsrundkolben geleitet, der mit Tropftrichter, N<sub>2</sub>-Leitung und mechanischem Rührwerk ausgestattet war. Nach Abkühlung auf 0°C wurden 6,0 ml Triethylamin (43 mmol) zugegeben, und 3,5 ml Methylmethacryloylchlorid (90%, 34,8 mmol) verdünnt mit 5 ml DMF wurden zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, dann wurde sie mit 200 ml Wasser verdünnt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach der ersten Verdünnung mit Wasser schwebte zwischen den Phasen ein gelber Niederschlag, der vor der Extraktion abfiltriert wurde und sich als vernetztes PAMAM erwies. Durch Trocknen erhielt man 3,49 g gelbes Polymer, während die Extraktion mit Methylenchlorid 0,69 g monomeres acryliertes PAMAM-Dendrimer in Form einer viskosen Flüssigkeit ergab, die im Gefrierschrank aufbewahrt wurde.

**[0218]** Ein Teil dieses gelben Polymers wurde in eine gesättigte methanolische Lösung von Cu(II)-acetat getaucht. Innerhalb von 5 Minuten wurde das Harz zu einem sehr dunkelblauen Material, was auf die Diffusion und starke Komplexbildung von Cu-Ionen in der PAMAM-Matrix hindeutete. Die Lagerung der modifizierten Matrix unter H<sub>2</sub>S-Gas führt zu einem schwarzen CuS-Nanoverbundstoff.

Beispiel IX/8 – Synthese und Modifikation eines Perstorp-Polyester-Methacrylatharzes (PS-G4)-MMA) zu einer Matrix oder einem Film aus einem CuS enthaltenden Nanoverbundstoff

**[0219]** (Das angewandte Verfahren ist eine Modifikation der von M. Johannson, A. Hult in J. Of Coatings Technology 67, Nr. 849, Okt. 1995, S. 36, beschriebenen Synthese.)

**[0220]** 5,01 g ( $6,84 \times 10^{-4}$  mol) Perstorp-Polyester der 4. Generation wurden in einen 100ml-Rundkolben gegeben und mit einer Heißluftpistole geschmolzen. Die resultierende Schmelze wurde in 25 ml Methanol gelöst, dann aus dem Lösungsmittel abgezogen und getrocknet. 9,75 ml Triethylamin und der Polyester wurden in 35 ml THF gelöst und auf einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. 6,0 ml Methylmethacryloylchlorid wurden mit 20 ml THF verdünnt und unter Beibehaltung der Temperatur zugegeben. Die Temperatur wurde über Nacht erhöht, und das Lösungsmittel wurde auf einem Rotationsverdampfer verdampfen gelassen. Der Rückstand wurde erneut in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit Wasser, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und wieder Wasser gewaschen; dann über Nacht über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das resultierende Material enthält 65% Methacrylatester auf stöchiometrisch substituierbaren aliphatischen OH-Gruppen (36–38 MMA/Molekül). Bei Aufbewahrung in verdünnter CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung ist es stabil. Beim Entfernen des Lösungsmittels kommt es sofort zur Polymerisation, und die honigartige Flüssigkeit geliert schnell. Sie wurde teilweise erneut in Methylenchlorid gelöst, so dass

die noch lösliche monomere Form von dem bereits vernetzten Material getrennt wurde, das filtriert und an Luft getrocknet wurde.

**[0221]** Das Polymer ergab 3,56 g hellbräunlichen Feststoff. Beim Eintauchen in eine gesättigte methanolische Lösung von Cu(II)-acetat ändert sich die Farbe dieses Feststoffs in gräulich-blau (Kupferkomplex in der Matrix). Diese einen Kupferkomplex enthaltende Matrix kann durch Behandlung der modifizierten Matrix mit H<sub>2</sub>S in einen dunkelbraunen, CuS enthaltenden Nanoverbundstoff umgewandelt werden.

**[0222]** Die Lösung der löslichen monomeren Form in Methylchlorid ist vollkommen mischbar mit methanolischen 0,1 M Lösungen von Ni<sup>2+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>- und Co<sup>2+</sup>-Ionen. Aus diesen Lösungen können auf Objektträger aus Glas Filme gegossen werden, die reaktionsfähige Ni<sup>2+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>- und Co<sup>2+</sup>-Ionen enthalten, die außerdem weiter zu Nanoverbundstoffen umgesetzt werden können.

Beispiel IX/9 – Vernetzung eines PAMAM-Dendrimers G4.0 mit Methacryloylchlorid und seine Modifikation zu einem CuS enthaltenden Nanoverbundstoff

**[0223]** 5,06 g PAMAM der 4. Generation mit EDA-Kern und Amino-Oberfläche (G4.0,  $3,56 \times 10^{-4}$  mol) werden in 45 ml wasserfreiem DMF und 25 ml Pyridin gelöst. Diese Lösung wurde auf 0°C abgekühlt, und innerhalb von 5 Minuten wurden 3,0 ml Methylmethacryloylchlorid (verdünnt mit 10 ml DMF) zugegeben. In weiteren 30 Minuten bildete sich ein transparentes orangefarbenes Gel auf der Wand des Kolbens als hauptsächliches Reaktionsprodukt. Es ist nicht löslich in MeOH, quillt aber auf und bildet ein weiches Gel. Ein Stück dieses Polymers wurde in 0,1-molare wässrige Cu(II)-acetatlösung gegeben. Es wurde rasch dunkelblau, was auf die Komplexbildung von Cu<sup>2+</sup>-Ionen mit den PAMAM-Molekülen hindeutete. Durch Behandlung des trockenen blauen Harzes mit H<sub>2</sub>S ändert sich die Farbe rasch nach dunkelbraun wegen der Bildung des CuS-Nanoverbundstoffs.

**[0224]** Für den Fachmann ist offensichtlich, dass an der hierin beschriebenen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verschiedene Modifikationen vorgenommen werden können, ohne vom Geist oder Umfang der in den beigefügten Ansprüchen definierten Erfindung abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbundstoffzusammensetzung mit den folgenden Schritten:  
Bereitstellen eines dendritischen Polymers mit einem Inneren und einer Oberfläche, die durchlässig genug ist, um wenigstens ein Molekül eines ersten Reaktionspartners und wenigstens ein Molekül eines zweiten Reaktionspartners in das Innere eindringen zu lassen;  
Einbringen des ersten Reaktionspartners und des zweiten Reaktionspartners ins Innere des dendritischen Polymers; und  
Umsetzen des ersten Reaktionspartners und des zweiten Reaktionspartners zu einem Produkt, das im Inneren des dendritischen Polymers festgehalten wird, ohne eine kovalente Bindung zwischen dem dendritischen Polymer und dem ersten Reaktionspartner, dem zweiten Reaktionspartner oder dem Reaktionsprodukt zu bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der erste Reaktionspartner im Inneren des dendritischen Polymermoleküls durch nichtkovalente Bindung mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die nichtkovalente Bindung des Reaktionspartners bzw. der Reaktionspartner mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls eine Ionenbindung, eine Wasserstoffbindung, eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung, eine Koordinationsbindung, van-der-Waals'sche Wechselwirkungen oder London-Dispersionskräfte umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Reaktionsprodukt in dem dendritischen Polymermolekül durch nichtkovalente Bindung mit dem dendritischen Polymermolekül festgehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die nichtkovalente Bindung des Reaktionsprodukts mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls eine Ionenbindung, eine Wasserstoffbindung, eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung, eine Koordinationsbindung, van-der-Waals'sche Wechselwirkungen oder London-Dispersionskräfte umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Reaktionsprodukt im Inneren des dendritischen Polymermoleküls physisch festgehalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das dendritische Polymermolekül mindestens zwei dichte sternförmige Polymermoleküle umfasst, die ionisch, physisch oder kovalent aneinander gebunden sind.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Produkt des ersten und des zweiten Reaktionspartners unlöslich ist in einem Lösungsmittel, in dem das dendritische Polymer löslich ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das dendritische Polymer und der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner alle in einem ausgewählten Lösungsmittel löslich sind, wobei bei dem Verfahren das dendritische Polymer und der erste und der zweite Reaktionspartner in dem ausgewählten Lösungsmittel löslich gemacht werden und der erste und der zweite Reaktionspartner in Lösungsphase umgesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner in einem ausgewählten Lösungsmittel löslich sind, in dem das dendritische Polymer unlöslich ist, wobei bei dem Verfahren die Reaktionspartner in dem ausgewählten Lösungsmittel löslich gemacht werden und der erste und der zweite Reaktionspartner in einer Lösungs- oder Gasphase umgesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das dendritische Polymer löslich ist in einer ersten Phase und unlöslich in einer zweiten Phase, in der der Reaktionspartner bzw. die Reaktionspartner löslich sind, und bei dem die Reaktionspartner durch eine Zwischenphase zwischen den Phasen ins Innere des dendritischen Polymermoleküls gelangen.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der erste und der zweite Reaktionspartner identisch sind.

13. Verbundstoffzusammensetzung mit:  
einem dendritischen Polymermolekül mit einem Inneren und einem im Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehaltenen Reaktionsprodukt, wobei das Reaktionsprodukt gebildet wird durch eine Reaktion zwischen dem ersten und dem zweiten Reaktionspartner, die ins Innere des dendritischen Polymermoleküls eindringen können, ohne eine kovalente Bindung zwischen dem dendritischen Polymer und entweder dem ersten oder dem zweiten Reaktionspartner oder ihrem Reaktionsprodukt zu bilden.

14. Verbundstoffzusammensetzung nach Anspruch 13, bei der der erste Reaktionspartner im Inneren des dendritischen Polymermoleküls durch nichtkovalente Bindung mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehalten wird.

15. Verbundstoffzusammensetzung nach Anspruch 14, bei der die nichtkovalente Bindung des ersten Reaktionspartners mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls eine Ionenbindung, eine Wasserstoffbindung, eine Donator-Akzeptor-Bindung, eine Koordinationsbindung, van-der-Waals'sche Wechselwirkungen oder London-Dispersionskräfte umfasst.

16. Verbundstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei der das Reaktionsprodukt in dem dendritischen Polymermolekül durch nichtkovalente Bindung mit dem Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehalten wird.

17. Verbundstoffzusammensetzung nach Anspruch 16, bei der die nichtkovalente Bindung des Reaktionsprodukts mit dem dendritischen Polymermolekül eine Ionenbindung, eine Wasserstoffbindung, eine Donator-Akzeptor-Bindung, eine Koordinationsbindung, van-der-Waals'sche Wechselwirkungen oder London-Dispersionskräfte umfasst.

18. Verbundstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei der das Reaktionsprodukt physisch im Inneren des dendritischen Polymermoleküls festgehalten wird.

19. Verbundstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, bei der das dendritische Polymermolekül mindestens zwei dichte sternförmige Polymermoleküle umfasst, die ionisch, physisch oder kovalent aneinander gebunden wurden.

20. Verbundstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, bei der das Produkt des ersten und des zweiten Reaktionspartners unlöslich ist in einem Lösungsmittel, in dem das dendritische Polymer löslich ist.

21. Verbundstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 20, bei der der erste und der zweite Reaktionspartner identisch sind.

Es folgen 22 Blatt Zeichnungen



Fertigung von dendritischen Nanoverbundstoffen

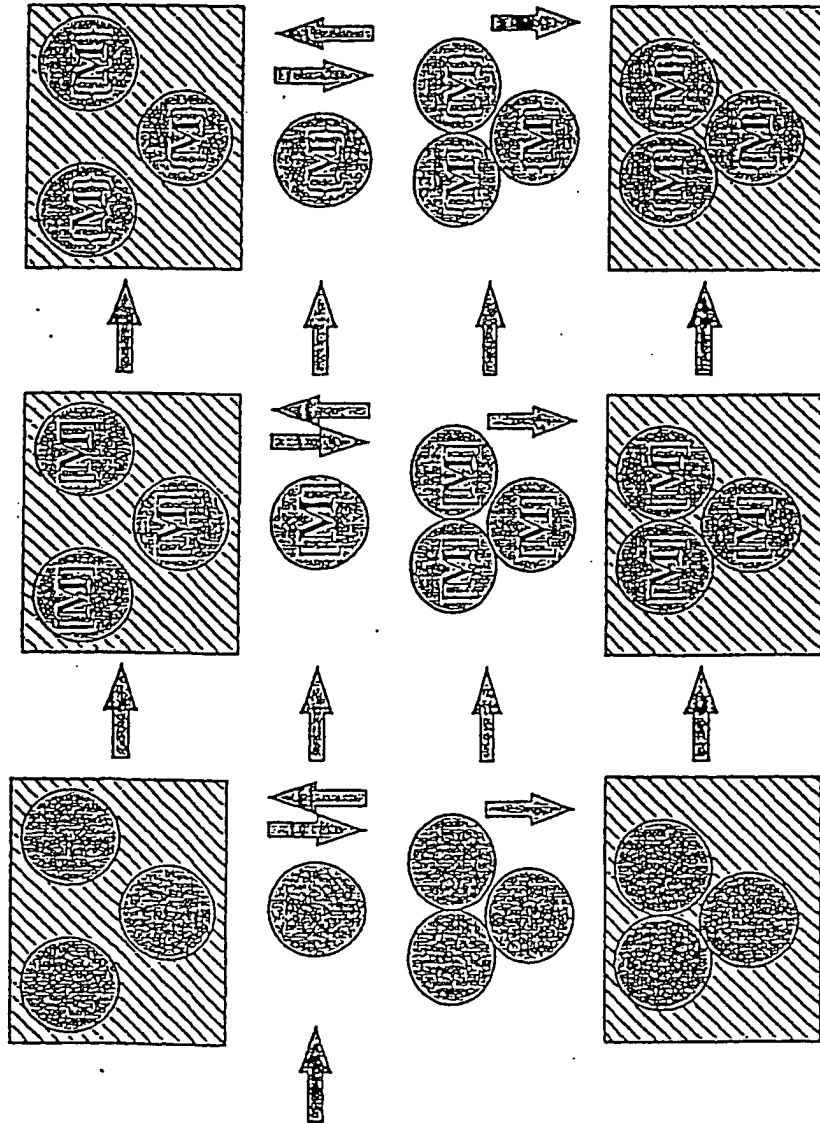


Fig. 2

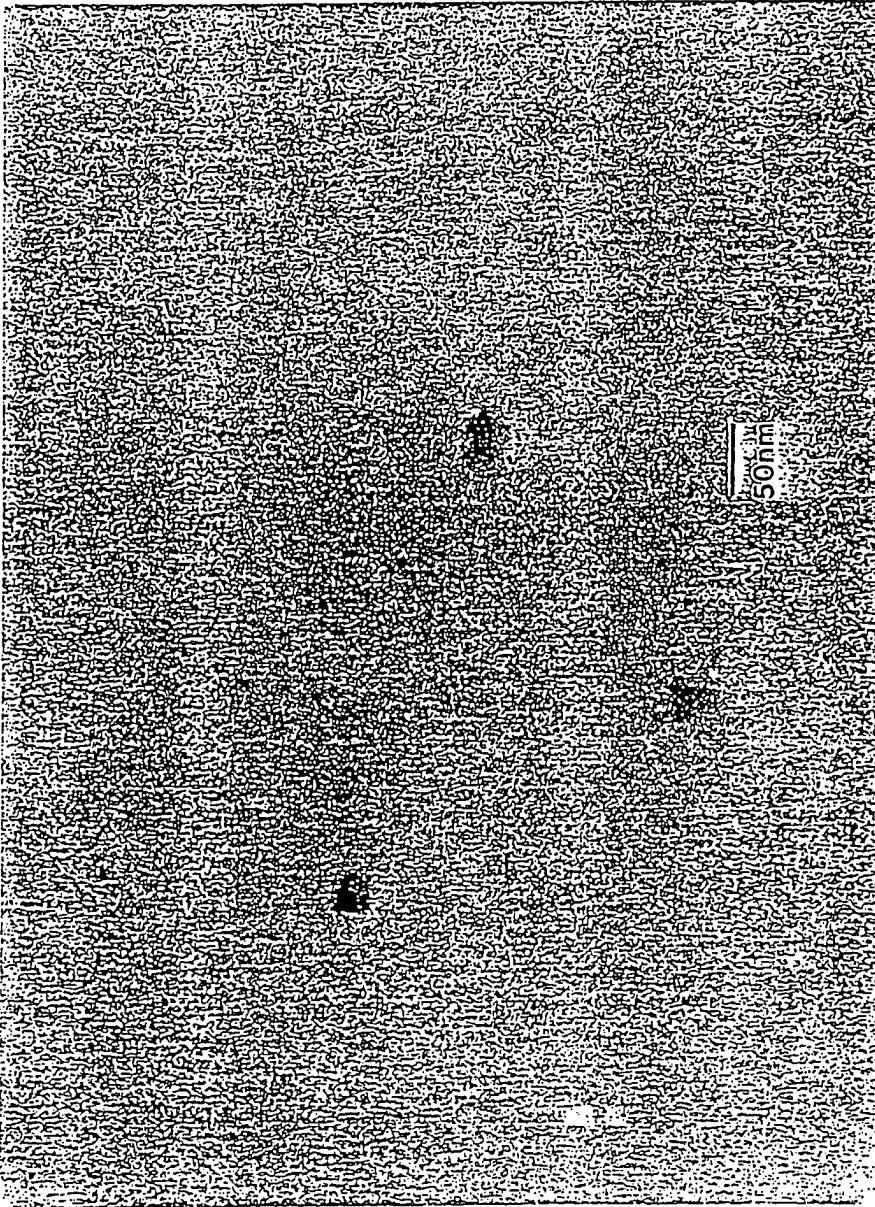
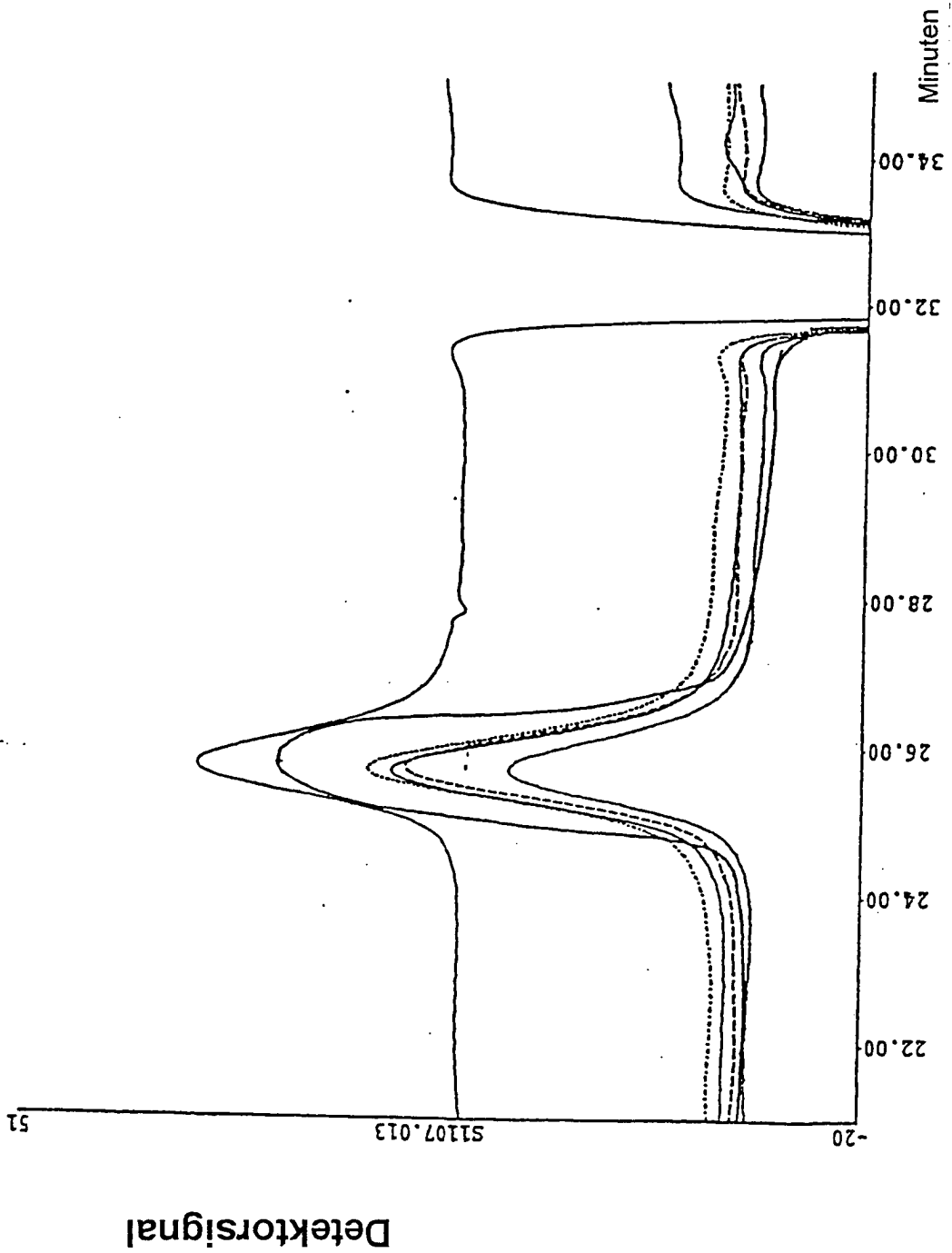
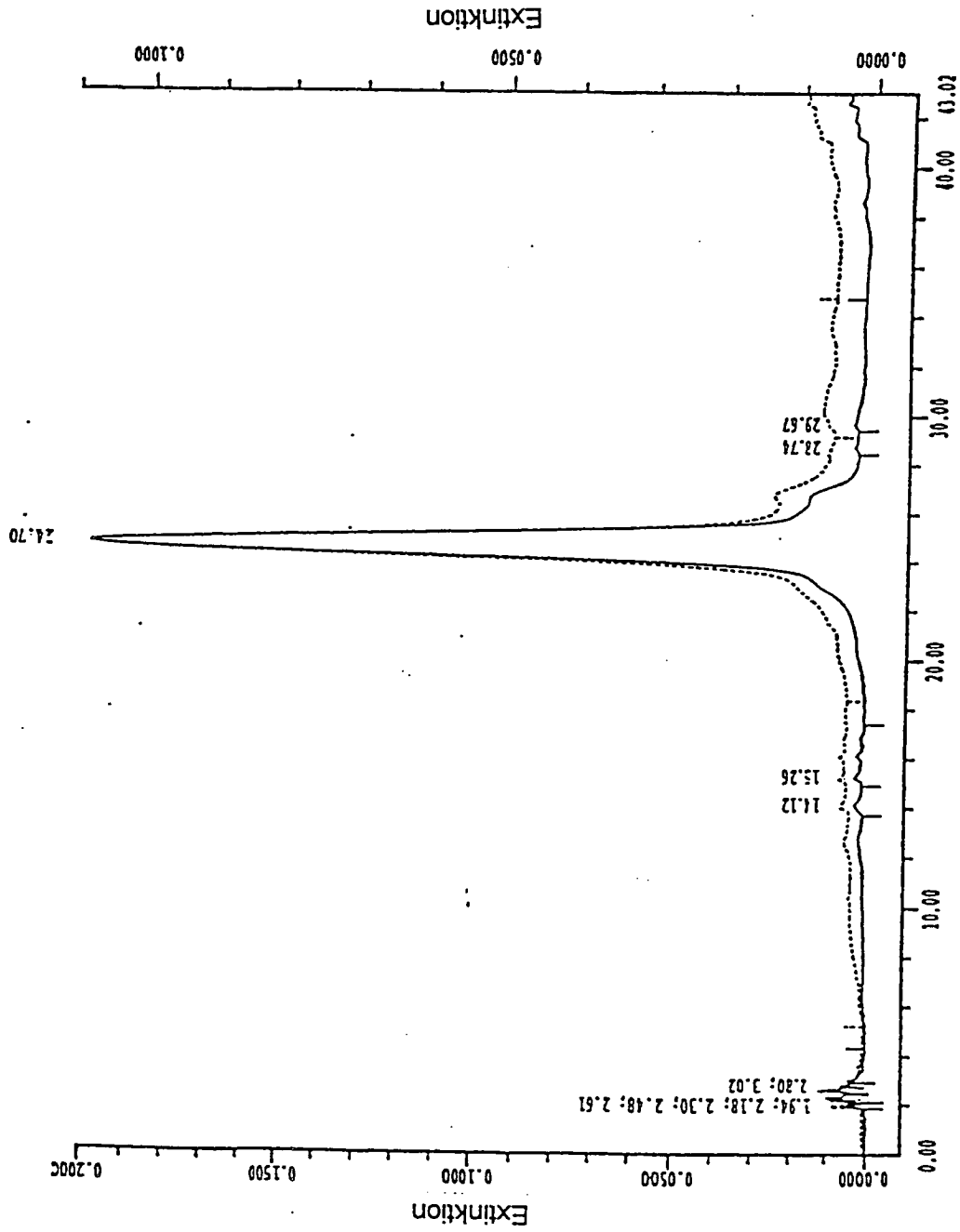


Fig. 3



Elutionszeit/Min. Fig. 3A



Elutionszeit/Min. Fig. 3B

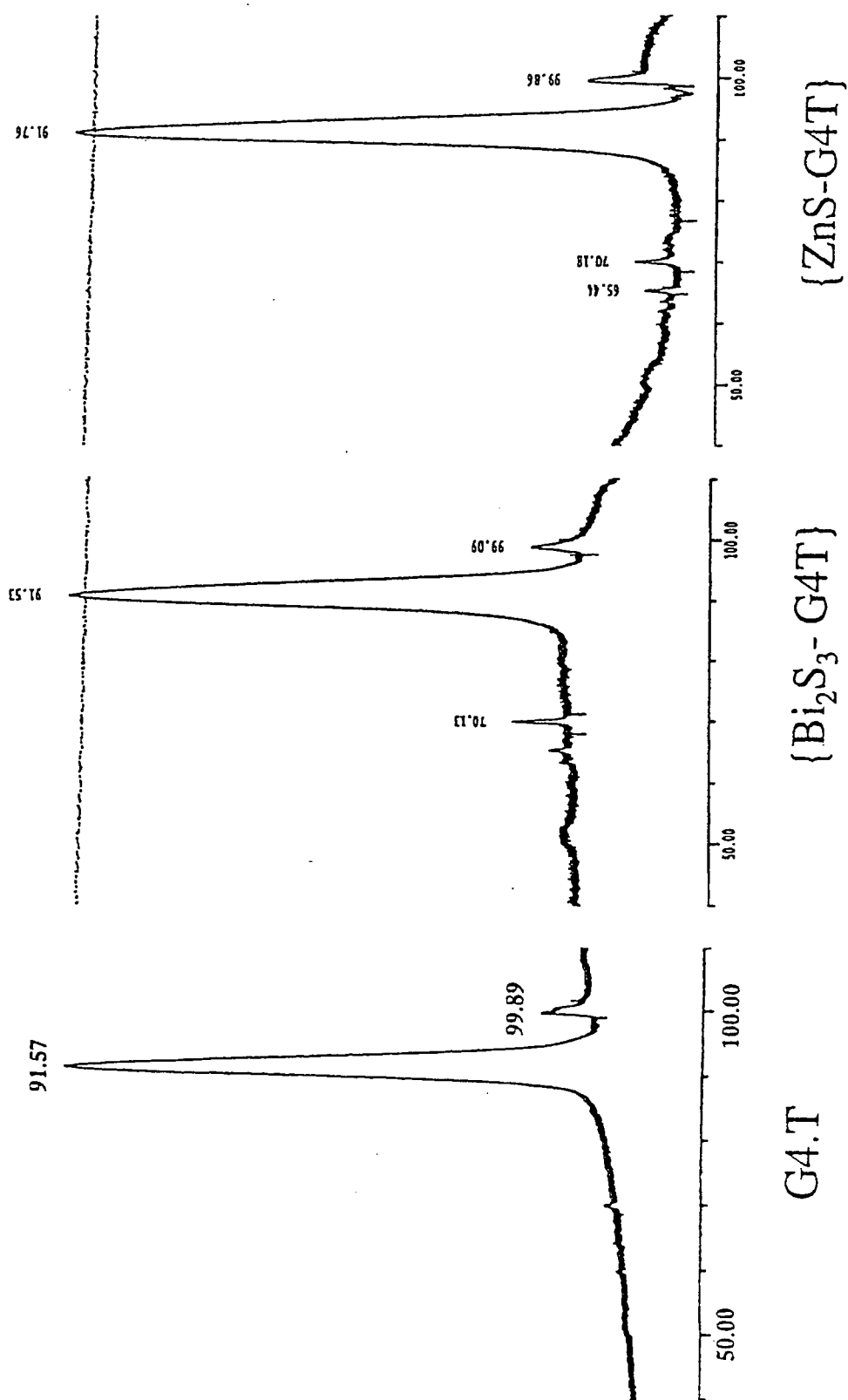


Fig. 3C

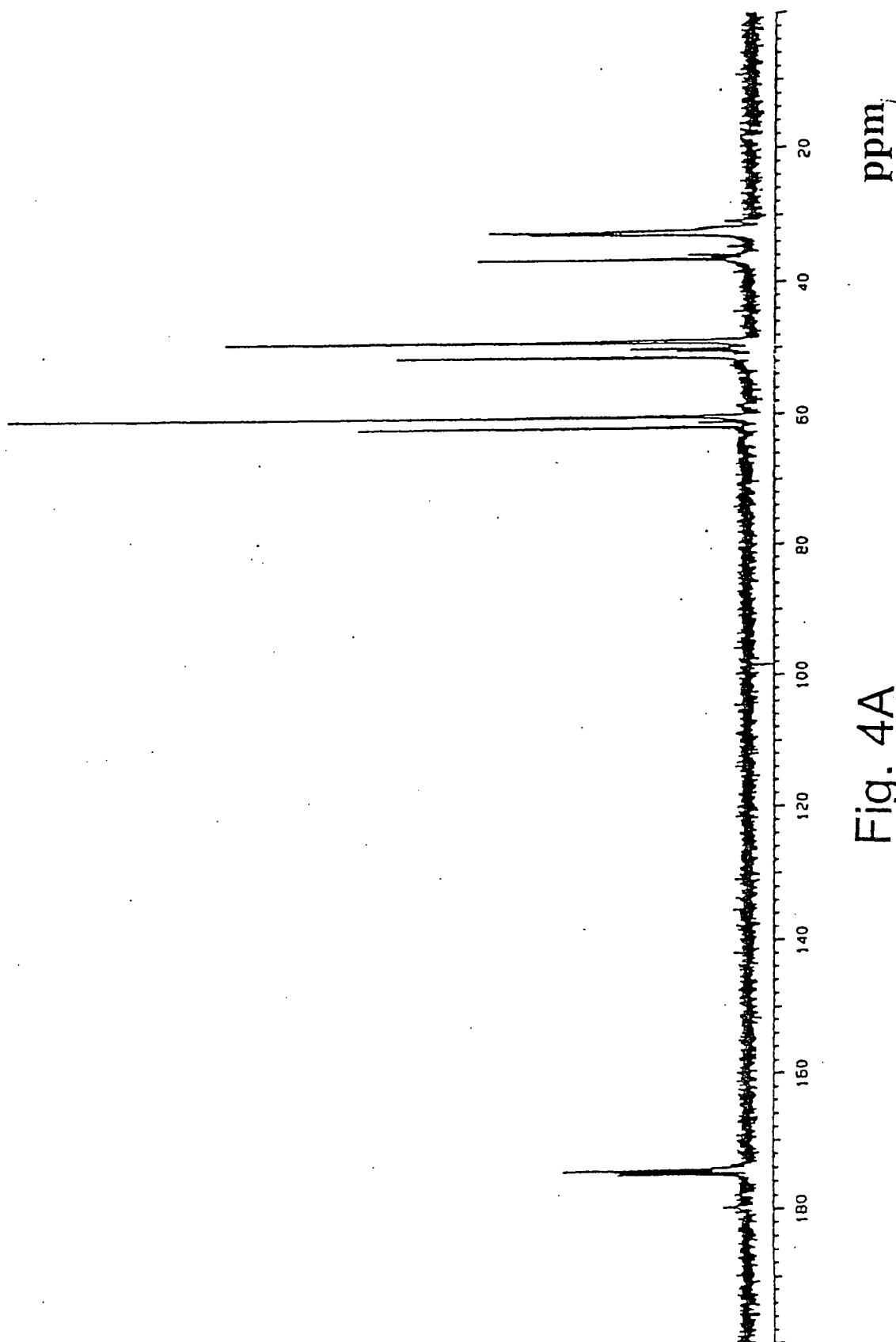
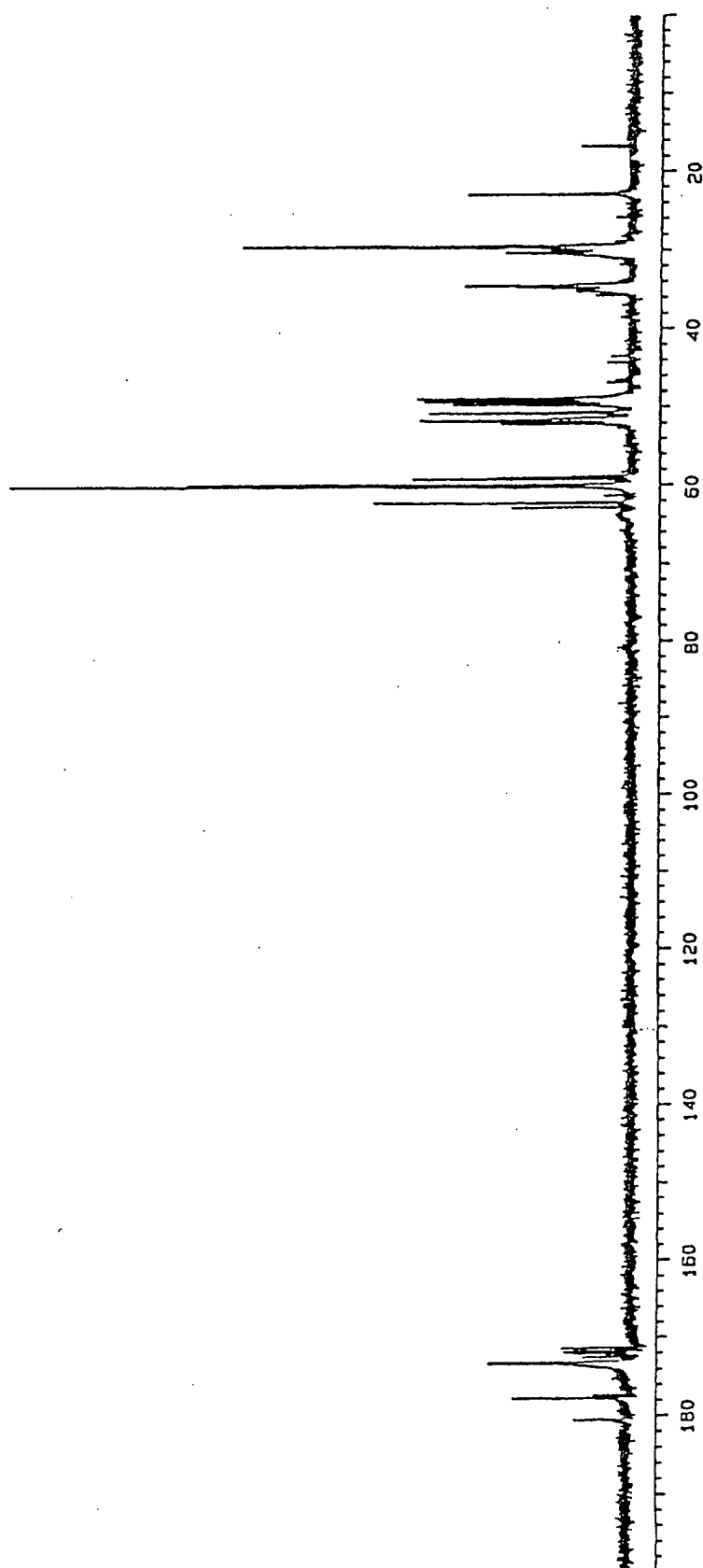


Fig. 4A



ppm

Fig. 4B

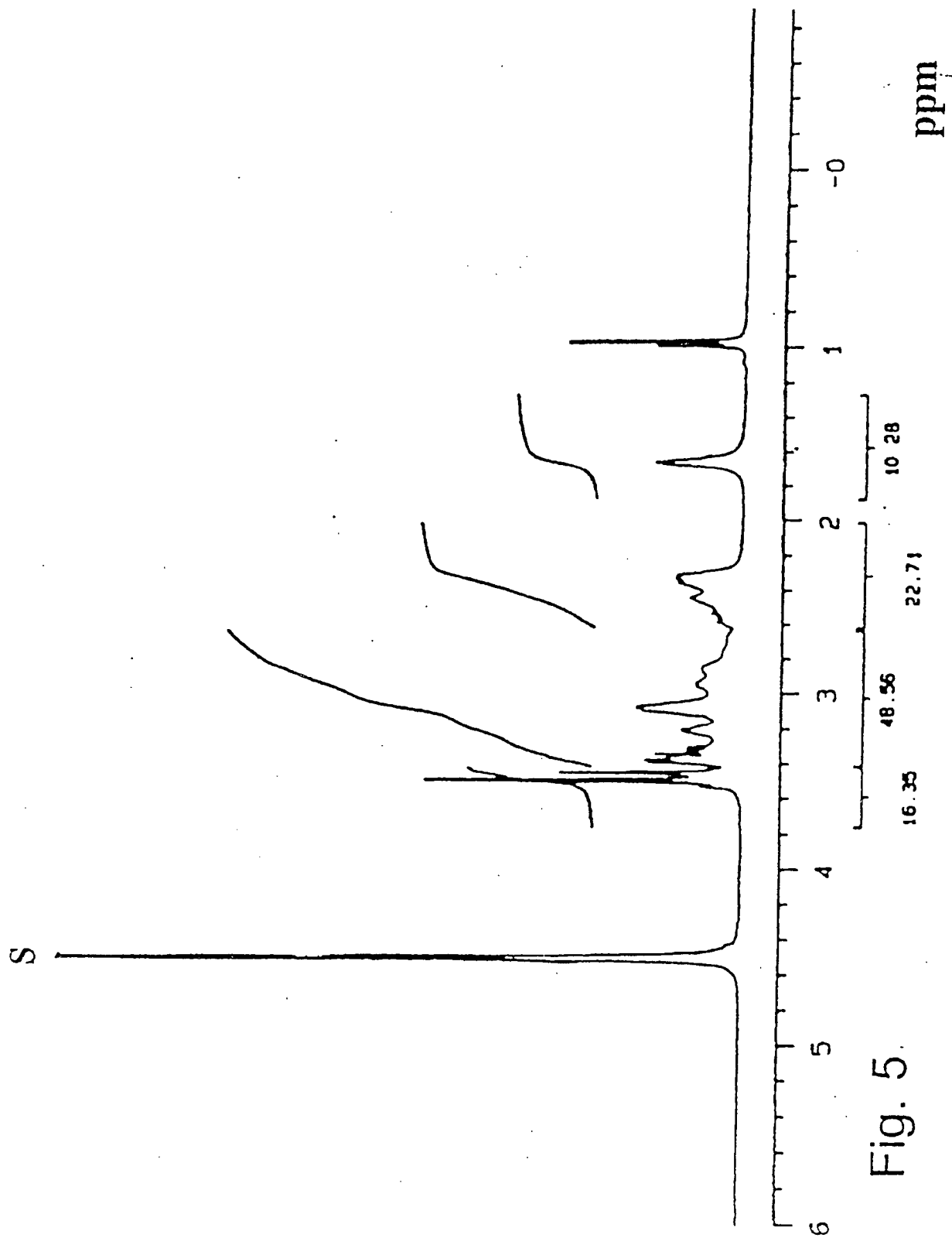
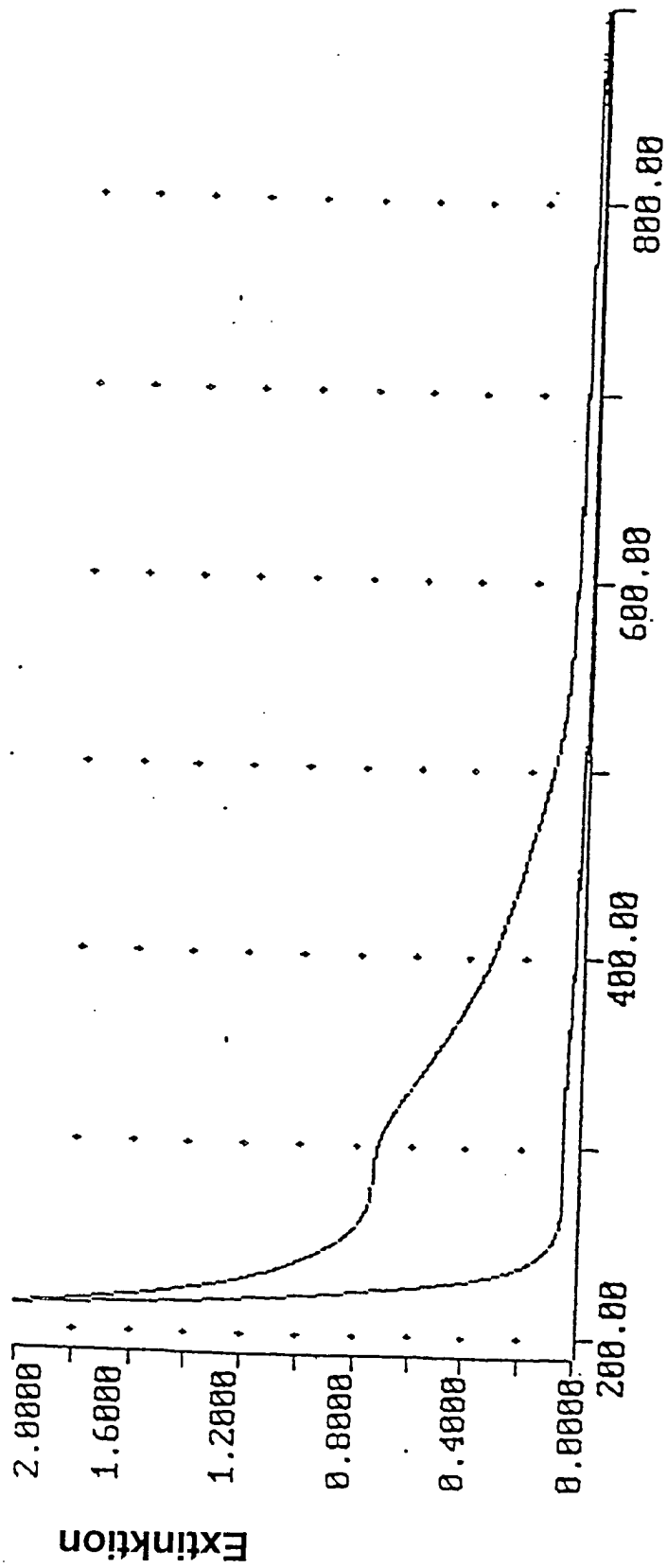
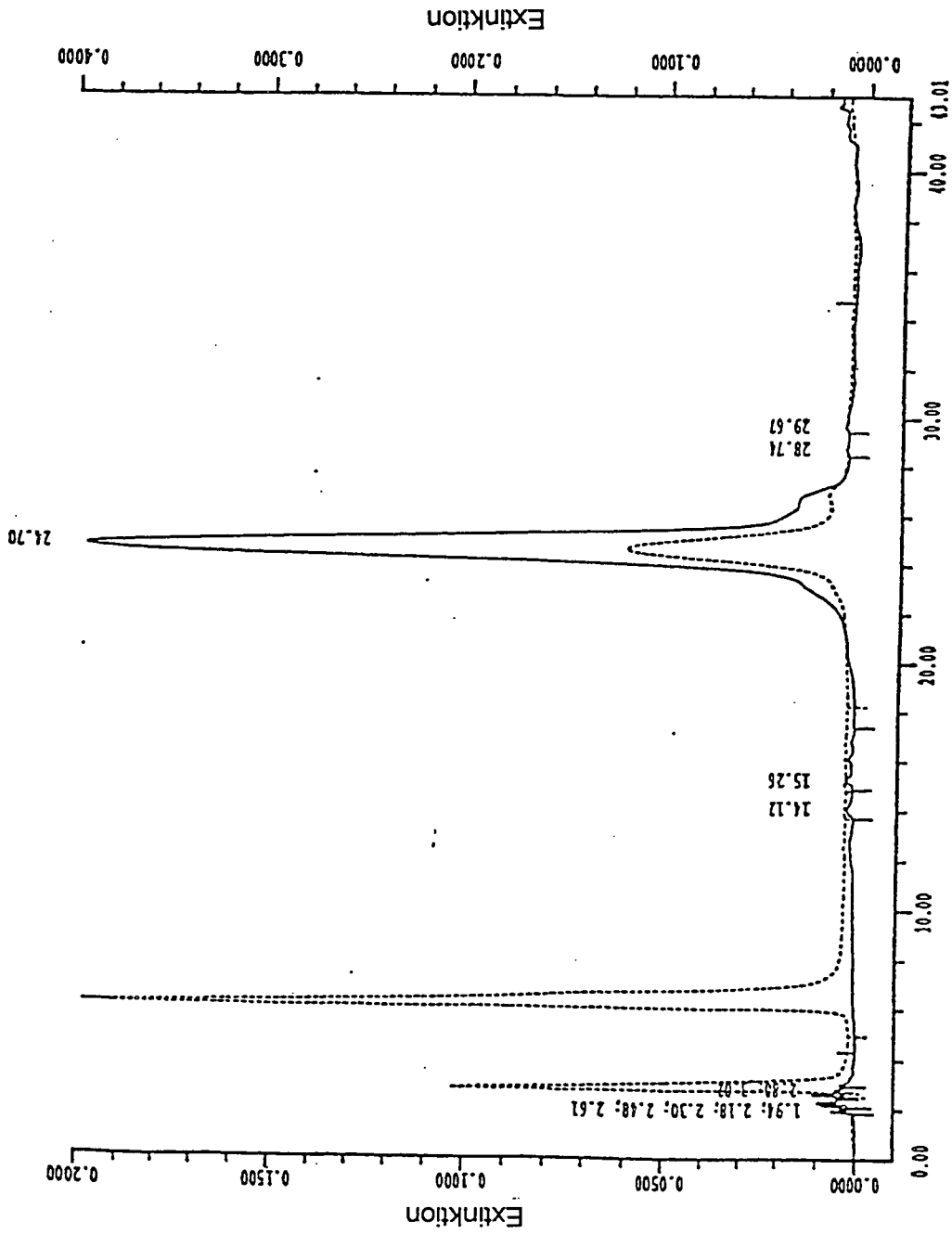


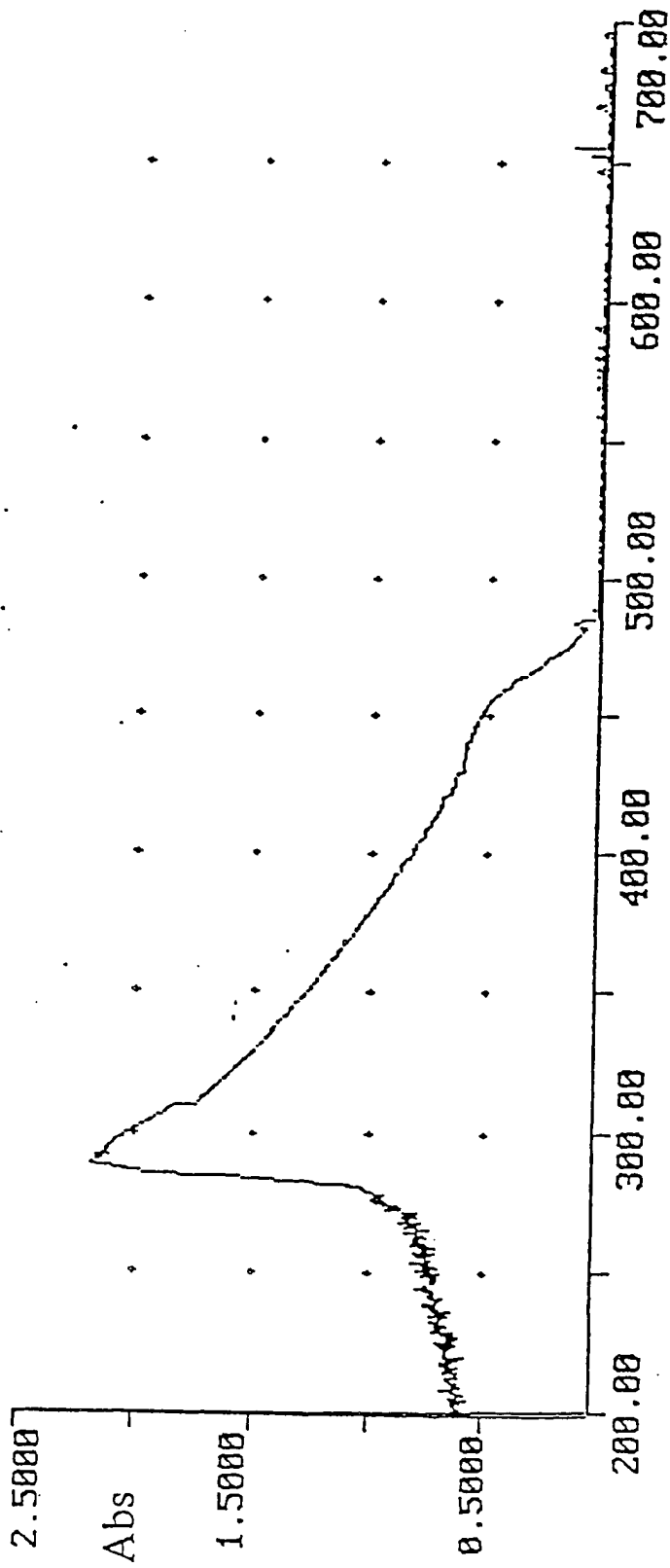
Fig. 5.



Wellenlänge/nm  
Fig. 6

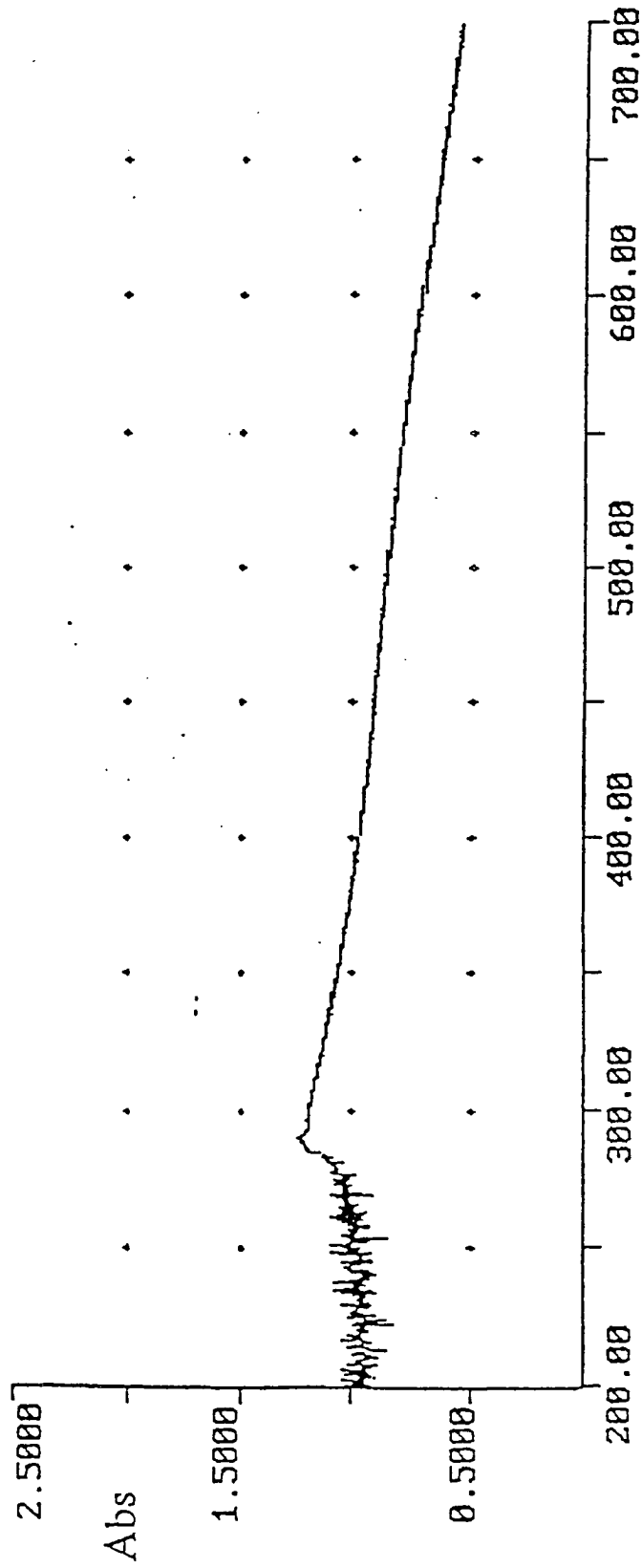


Elutionszeit Fig. 7



Wellenlänge/nm

Fig. 8



Wellenlänge/nm Fig. 9

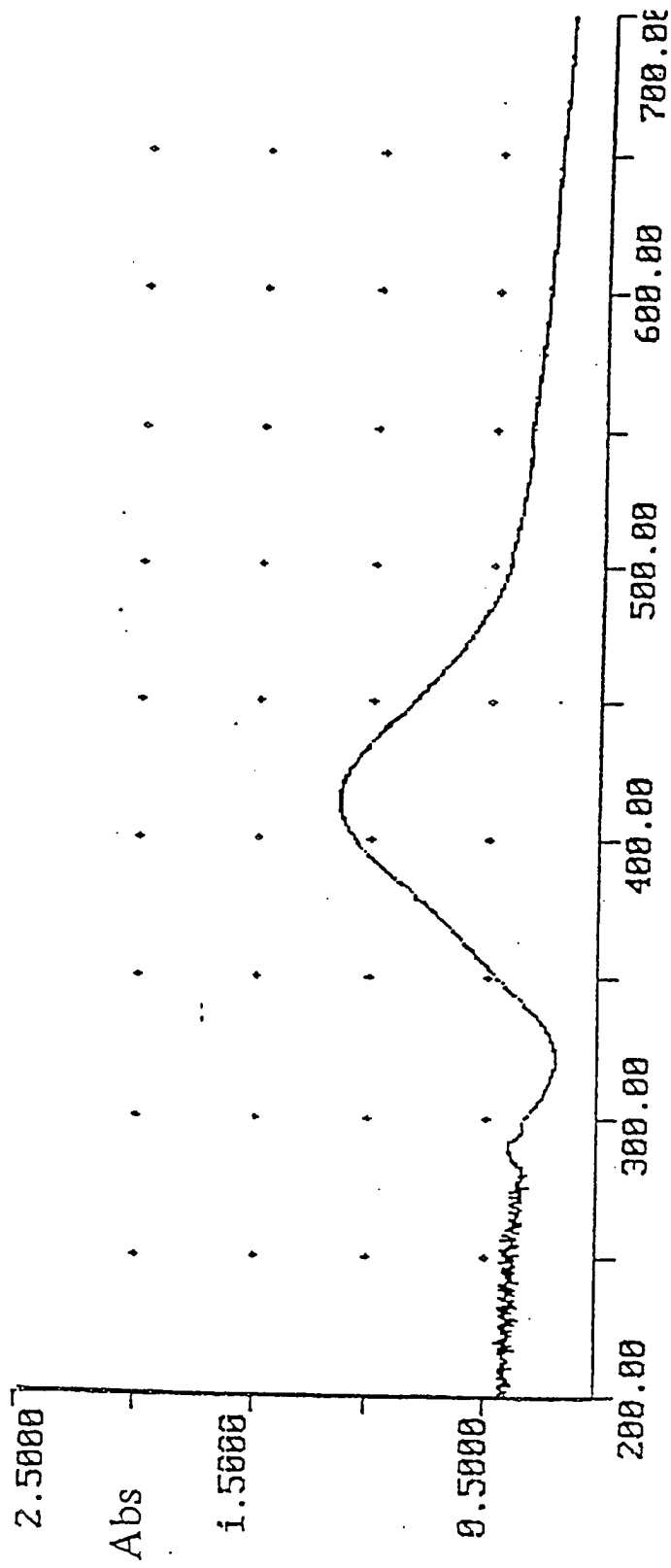
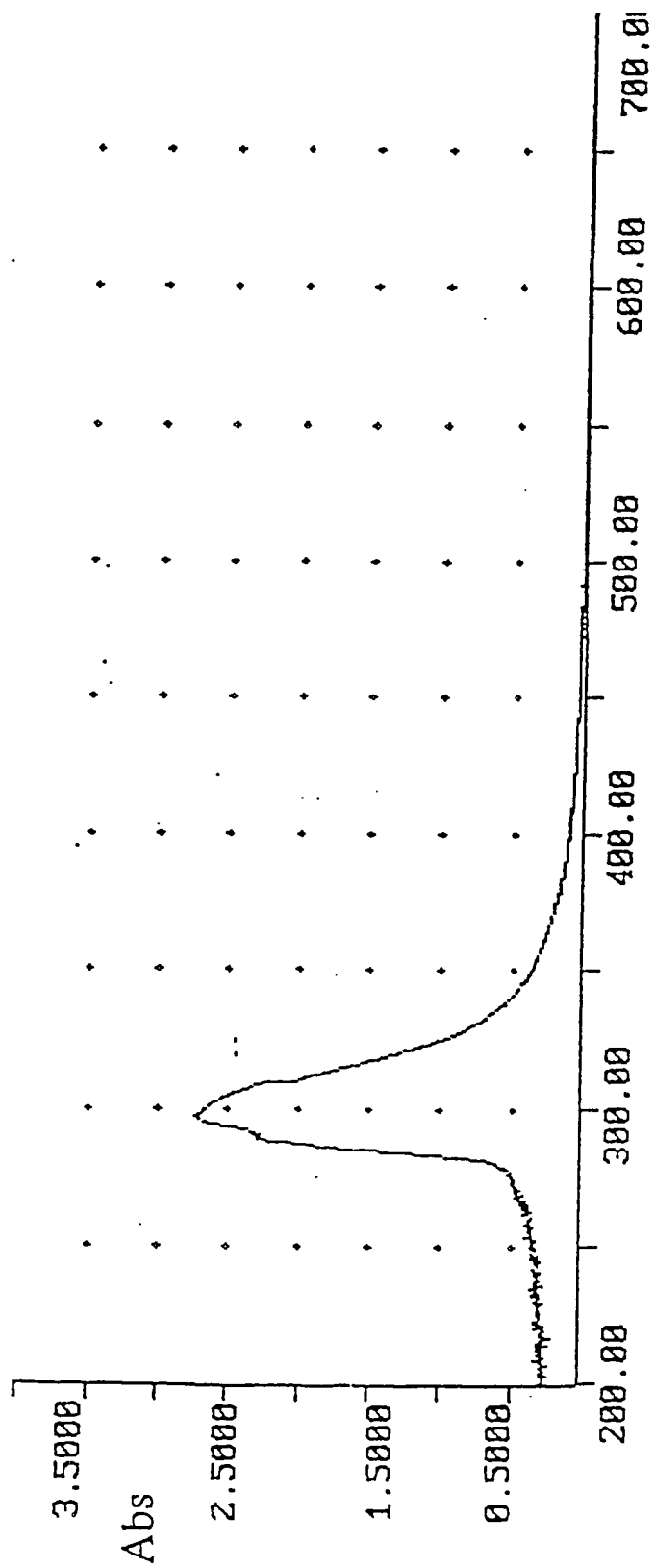
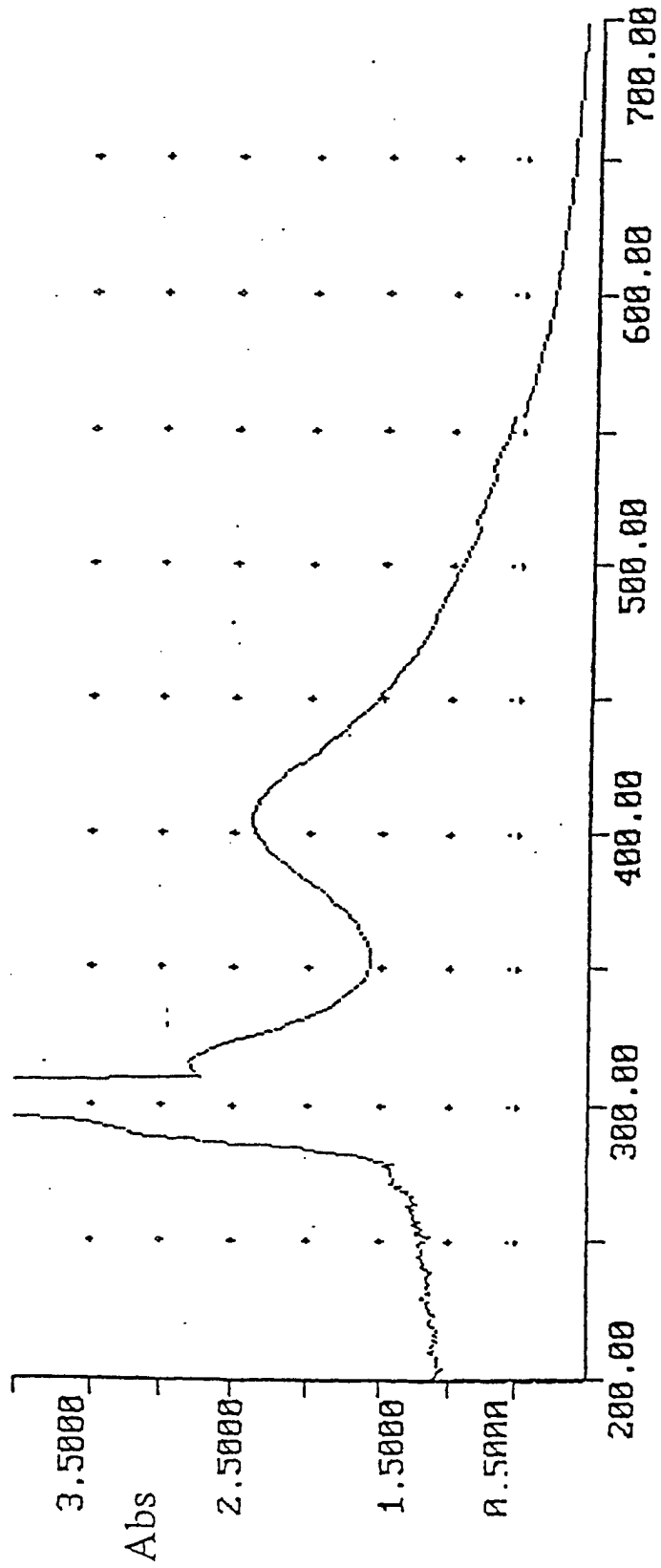


Fig. 10

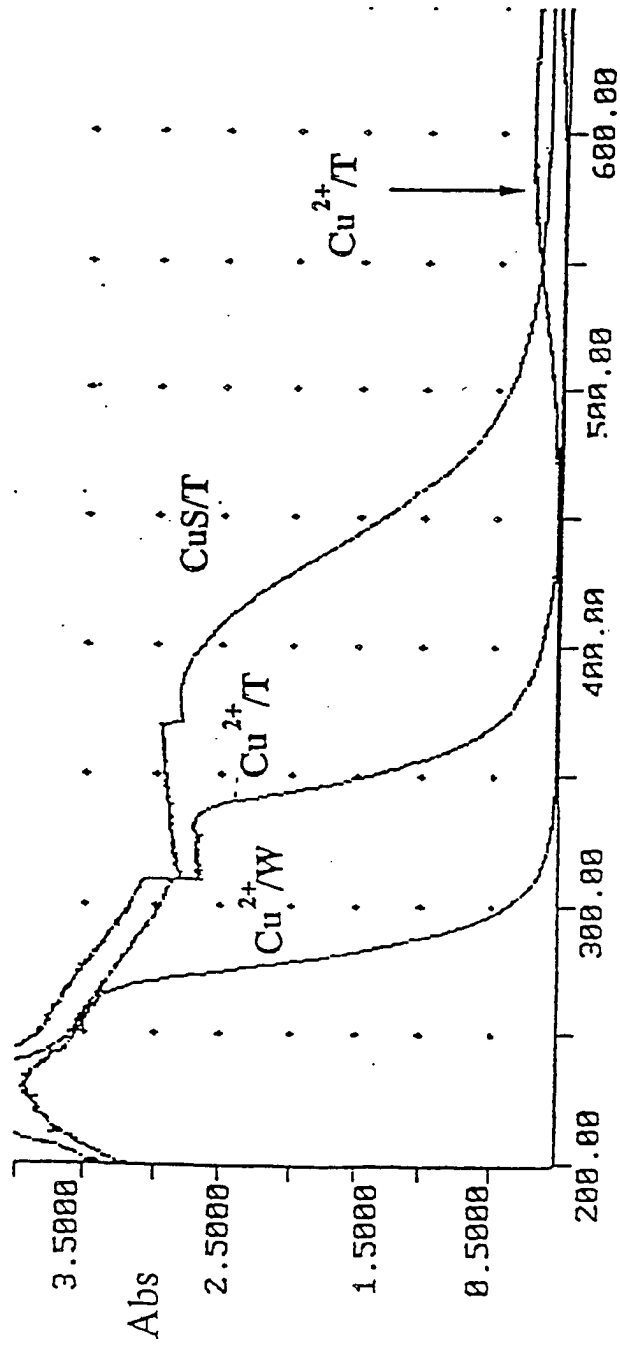
Wellenlänge/nm



Wellenlänge/nm  
Fig. 11

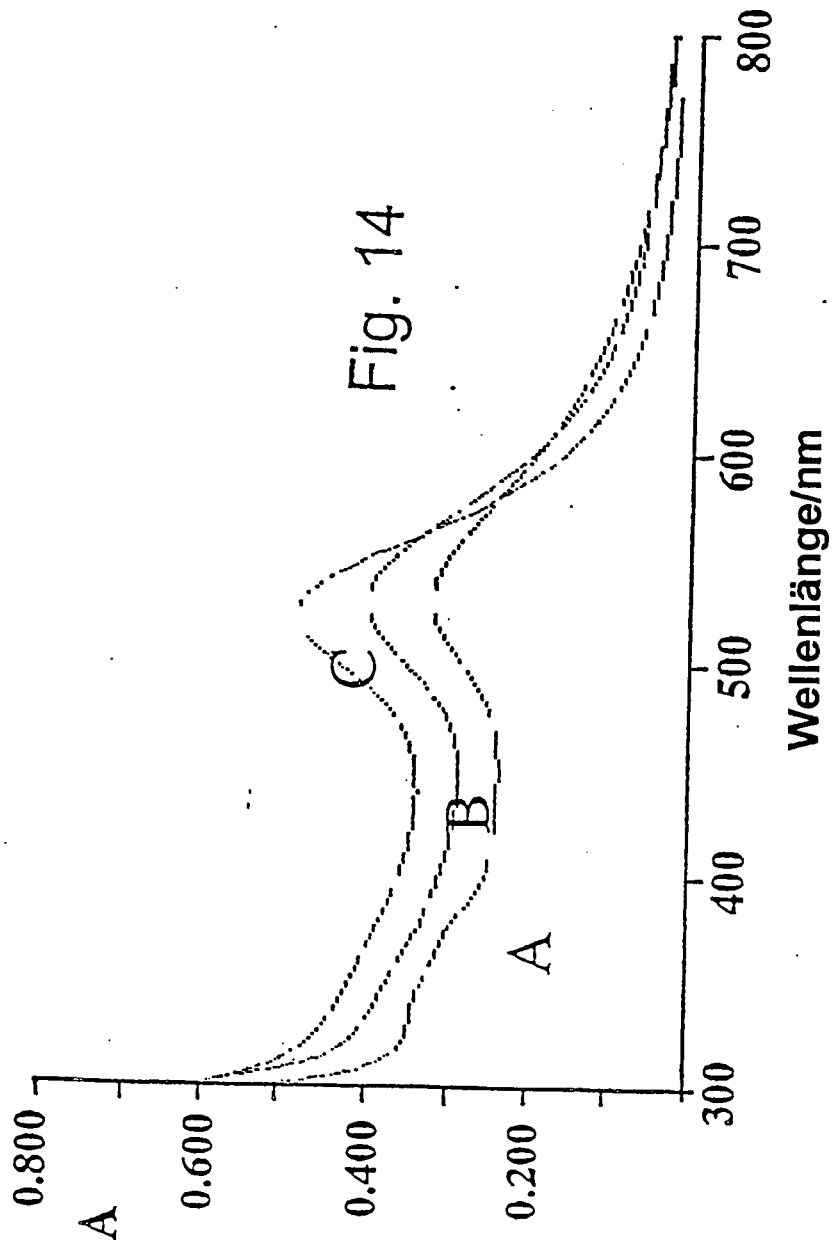


Wellenlänge/nm Fig. 12



Wellenlänge/nm

Fig. 13



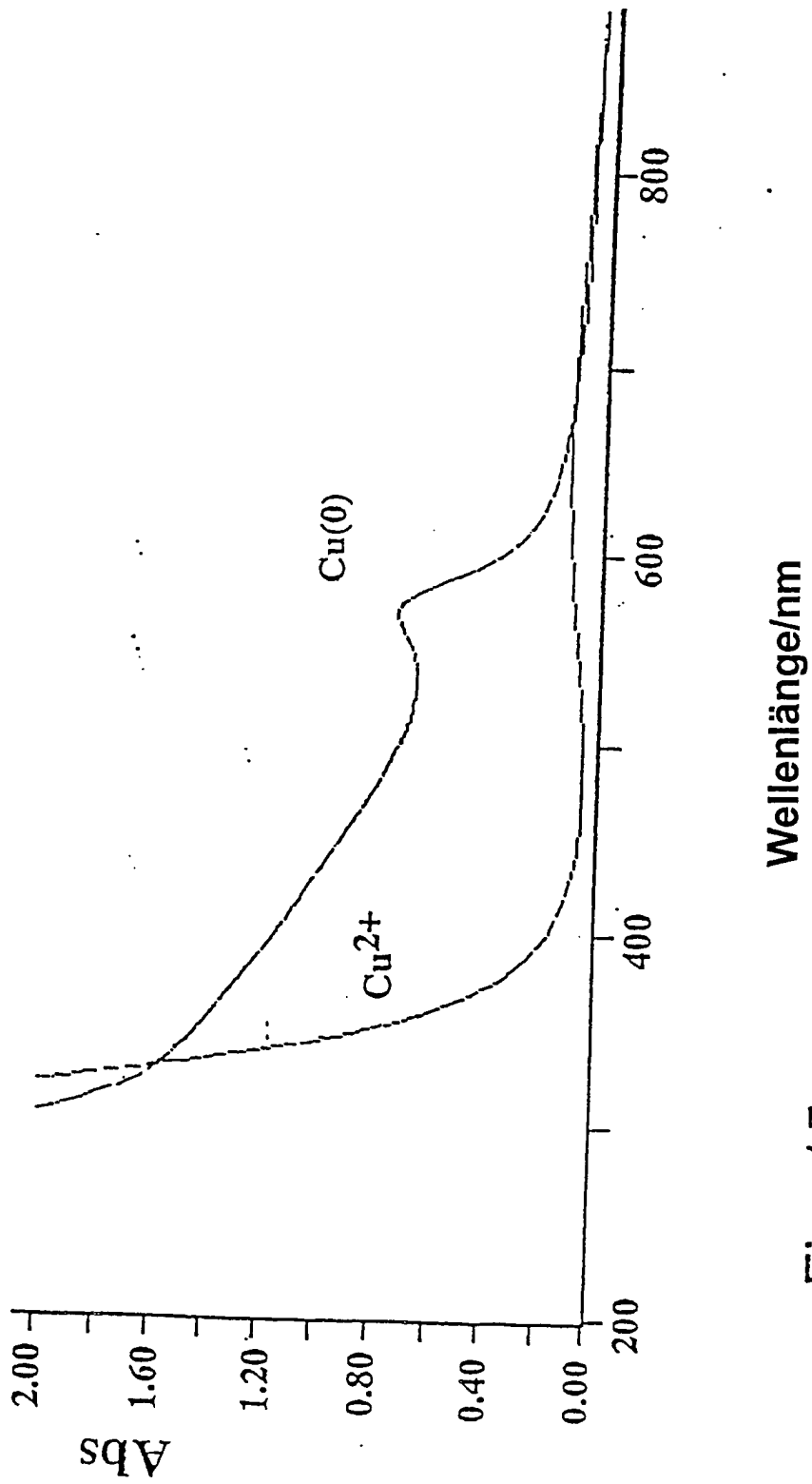


Fig. 15

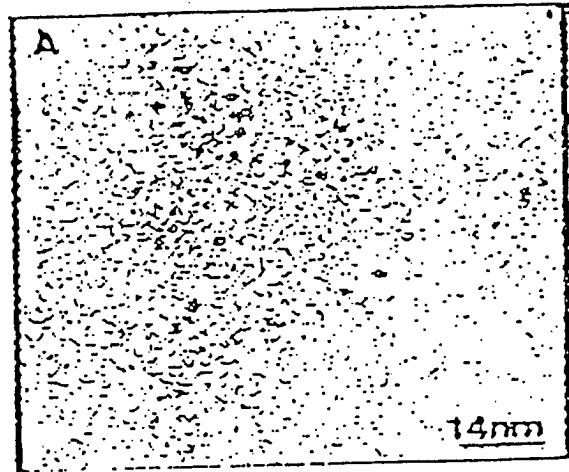


Fig. 16



Fig. 17

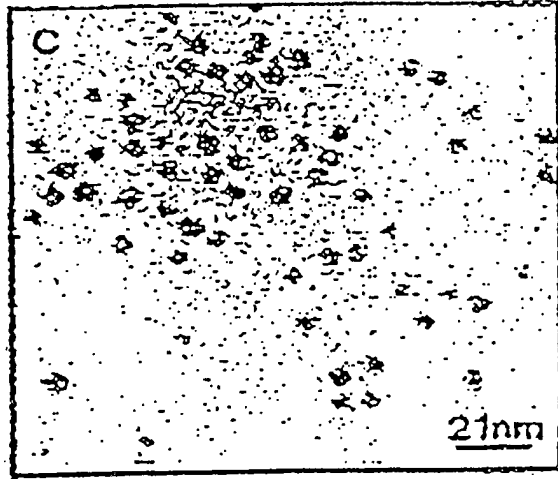


Fig. 18

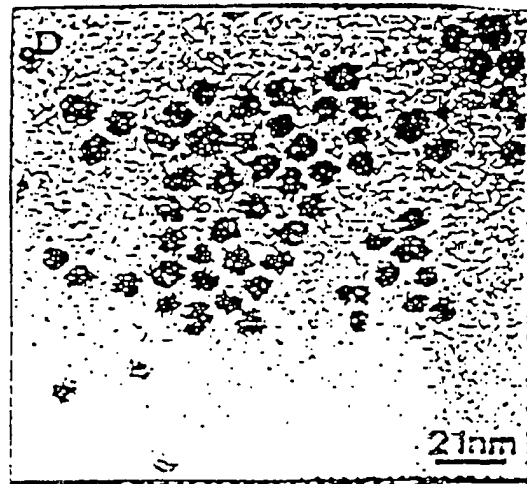


Fig. 19

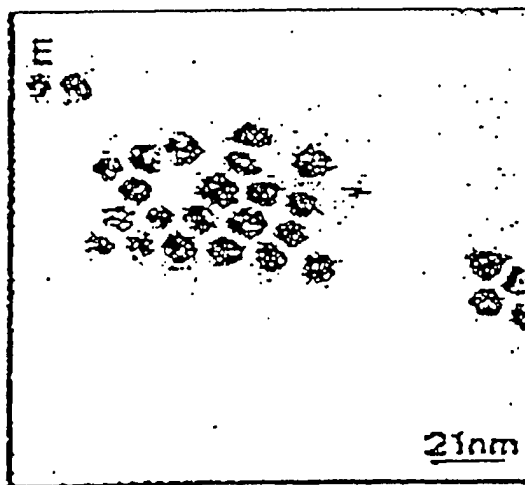


Fig. 20

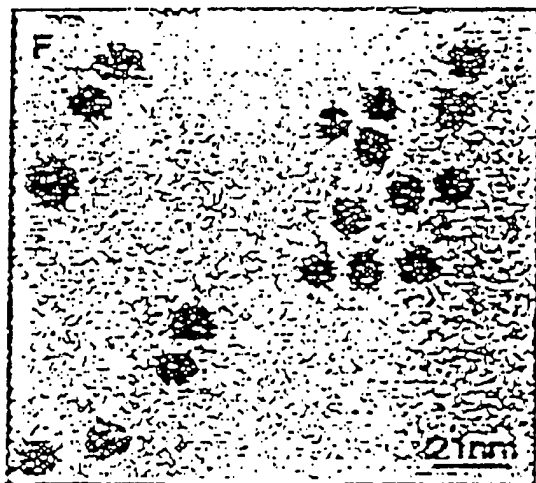


Fig. 21