

Charakterisierung und Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Uwe-Martin Wiesler
geb. in Gheorgheni / Rumänien

Mainz 2000

Jahr der mündlichen Prüfung: 2001

*Didici in mathematicis ingenio,
in natura experimentis,
in legibus divinis humanisque auctoritate,
in historia testimoniis nitendum esse*

Gottfried Wilhelm Leibnitz
(1646-1716)

(Ich lernte,
daß man sich in der Mathematik auf die Eingebung des Geistes,
in der Naturwissenschaft auf das Experiment,
in der Lehre vom göttlichen und menschlichen Recht auf die Autorität
und in der Geschichte auf beglaubigte Quellen zu stützen habe.)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.2 Dendrimere – ein kurzer Überblick	5
1.2.1 Aufbau und Synthese	5
1.2.2 Form und Formstabilität von Dendrimeren.....	10
1.3 Funktionalisierte Dendrimere.....	14
1.4 Polyphenylen-Dendrimere	16
1.5 Nomenklatur von Dendrimeren.....	21
1.6 Zielsetzung	23
2 Hauptteil	26
2.1 Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren.....	26
2.1.1 Divergente Synthese	26
2.1.2 Konvergente Synthese.....	36
2.1.2 Zusammenfassung zur Synthese des Dendrimergerüsts	42
2.2 Oberflächenfunktionalisierung von Dendrimeren.....	43
2.3 Untersuchungen zur Größe, Form und Formstabilität von Polyphenylen-Dendrimeren.....	48
2.3.1 Synthese der für die Untersuchungen benutzten Polyphenylen-Dendrimere.....	50
2.3.1.1 Unsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere	50
2.3.1.2 Methylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere	60
2.3.2 Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen	63
2.3.3 Untersuchungen zur Größe und Form von Polyphenylen-Dendrimeren	71
2.3.3.1 Nicht-Kontakt-Rasterkraftfeldmikroskopie.....	71
2.3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	75
2.3.3.3 Lichtstreuungsexperimente zur Bestimmung der Größe von Polyphenylen-Dendrimeren	81
2.3.3.4 Positronenannihilationsspektroskopie.....	90
2.3.3.5 Zusammenfassung.....	94
2.3.4 Untersuchungen zur Dynamik von Polyphenylen-Dendrimeren.....	95
2.3.4.1 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie-Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimeren	96
2.3.4.2 Pulse-Force-Mode Rasterkraftfeldmikroskopie.....	112

2.3.5 Kristallisierbare Modelle für Polyphenylen-Dendrimere.....	117
2.3.5.1 Synthese eines kristallisierbaren Modells für tetraedrische Dendrimere	118
2.3.5.2 Synthese eines kristallisierbaren Modells für Dendrimere, die auf den Biphenyl-Kern 14 aufgebaut sind	125
2.3.5.3 Versuche zur Synthese kristallisierbarer Modelle für Dendrimere zweiter Generation	134
2.4 Zwei- und dreidimensionale Selbstorganisation von Dodecyl-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren.....	138
2.4.1 Synthese der dodecylsubstituierten Dendrimere	140
2.4.2 Selbstorganisation dodecylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere im Volumen	147
2.4.3 Selbstorganisation dodecylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere auf Oberflächen.....	159
2.5 Dendrimer-Sternpolymer-Hybride	174
2.5.1 16-Arm-Styrol und <i>tert</i> -Butylacrylat-Stern-Polymere ausgehend von Polyphenylen-Dendrimeren.....	177
2.5.2 16-Arm- ϵ -Caprolacton-Stern-Polymere ausgehend von Polyphenylen- Dendrimeren	194
2.6 Wasserlösliche Polyphenylen-Dendrimere und ihre Gast-Komplexierungseigenschaften	210
2.6.1 Synthese von cyanosubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren	212
2.6.2 Synthese von carboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren	216
2.6.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von G ₂ -Td(-COOH) ₁₆	220
2.6.4 Einlagerungseigenschaften	224
3. Zusammenfassung	239
4. Experimenteller Teil.....	251
4.1 Instrumenteller Teil	251
4.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	253
4.3 Beschreibung der Synthesen	254
4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften	254
4.3.1.1 Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplungen nach Heck, Cassar, Hagihara und Sonogashira [308-310]	254
4.3.1.2 Desilylierung von Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylderivaten.....	254

4.3.1.3 DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Ethinen ...	255
4.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften	256
5. Kristallographischer Anhang.....	341
5.1 Einkristallstrukturdaten des Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(4',5'- diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl) ¹ (Td-HexG ₁ (-H) ₈)	341
5.2 Einkristallstrukturdaten des Cascade:biphenyl[4-3,3',5,5']:(4',5'-diphenyl- 1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl) ¹ (Biph-HexG ₁ (-H) ₈).....	343
6. Literaturverzeichnis	346

1. Einleitung und Zielsetzung

In der visionären Rede mit dem Titel „There’s Plenty of Room at the Bottom“ stellte der Physiker und Nobelpreisträger Richard P. Feynman im Dezember 1959 die Frage „Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?“, und startete damit die Ära der Nanotechnologie.[1-3] Durch Fragen nach den theoretischen Möglichkeiten der Miniaturisierung und der Organisation auf der atomaren Ebene nahm R. P. Feynman in diesem öffentlichen Vortrag die Zukunft vorweg und sah Entwicklungen voraus, die erst jetzt – vierzig Jahre später – praktisch realisiert werden. Besonders auf den Gebieten der Nanoelektronik, Nanocomputertechnik oder der Nanomechanik haben sich seitdem Wissenschaftler intensiv mit der Erforschung und Herstellung von nanometergroßen Funktionseinheiten beschäftigt.[4-8]

Aus theoretischer Sicht gibt es eigentlich keine thermodynamischen[9] oder quantenmechanischen[10] Begrenzungen bei der Entwicklung von hochintegrierten, nanometergroßen Architekturen. Daher ist es leicht verständlich, daß z. B. die Elektronikindustrie den immer höheren Signalübertragungsgeschwindigkeiten und den niedrigen Energiebedürfnissen solcher Funktionseinheiten ein reges Interesse entgegenbringt. Zwei Strategien werden von Forschern und Entwicklern zur Herstellung von Nanosystemen verfolgt: der sogenannte Top-Down- und der Bottom-Up Zugang.

Der heute bevorzugt benutzte Top-Down-Zugang verwendet etablierte und beherrschbare Verfahren, wie z. B. die Lithographie, um sie für molekulare und atomare Regionen weiterzuentwickeln. Die Miniaturisierung unter das gegenwärtige Limit von 0,1 µm führt aber bei der aktuell benutzten Siliziumtechnologie zu Schwierigkeiten. So treten z. B. im Bereich zwischen 20 und 100 nm als Folge tunnelnder Elektronen elektronische Kurzschlüsse zwischen benachbarten Funktionseinheiten auf. Die für Ladungsträger geltenden quantenmechanischen Randbedingungen führen dazu, daß jede Funktionseinheit eine von ihrer Größe abhängiges Energiespektrum aufweist. Weiterhin ist das Abführen der entstandenen Wärme bei mikroelektronischen Komponenten problematisch. Nicht zu vernachlässigen sind auch die hohen Kosten der Herstellung, die mit der die Miniaturisierung von hochintegrierten Komponenten einhergehen.

Auch wenn mit etablierten Verfahren, wie der Lithographie, Architekturen bis in den Submikrometerbereich realisiert werden können, kann eine absolute Kontrolle über einzelne Atome auf diesem Wege nicht erreicht werden. Eine erfolgversprechende Alternative zur Manipulation von einzelnen Atomen ermöglicht die Bottom-up Strategie.[11-16] Dabei werden Atome oder Moleküle zu Nanostrukturen zusammengefügt, so daß z. B. molekulare Motoren oder elektronische Komponenten, wie z. B. Feldeffekttransistoren kleinster Dimension entstehen.[17]

Nach welchen Grundsätzen sollen aber solche Systeme aufgebaut werden? Ein Blick in die Natur ist dabei lohnenswert. In biologischen Systemen findet man eine Vielzahl von 1 bis 10 000 nm großen funktionalen Nanostrukturen. Welche Gesetzmäßigkeiten erlauben die Entstehung solcher biologischen Nanostrukturen? Man nehme als Beispiel das Tabakmosaikvirus, welches eine helikale Form mit einer Länge von 300 nm und einem Durchmesser von 18 nm hat (Abb. 1.1).[18] Der Virus besteht aus 2130 identischen Untereinheiten mit je 158 Aminosäuren, die eine einsträngige RNA aus 6390 Basenpaaren umhüllen. Als erstes Aufbauprinzip des Tabakmosaikvirus kann die Aneinanderreihung von kurzen Monomeren zu langen Ketten erkannt werden. Das sind im Falle von RNA-Ketten Basenpaare, die die genetische Information kodiert beinhalten, und bei Proteinen Aminosäuren. Weiterhin prägen nichtkovalente bindende Wechselwirkungen die Struktur von biologischen Systemen. Zum Beispiel beeinflussen Wasserstoff-Brückenbindungen wesentlich die Sekundärstruktur von Proteinen. Die dritte Möglichkeit, die sich die Natur zur Bildung von Nanostrukturen zunutze macht, ist die Selbstorganisation zu größeren Gebilden, wie die Selbstorganisation der über 2000 Proteine des Tabakmosaikvirus zu einer Hülle, die die RNA umgibt, eindrucksvoll belegt.

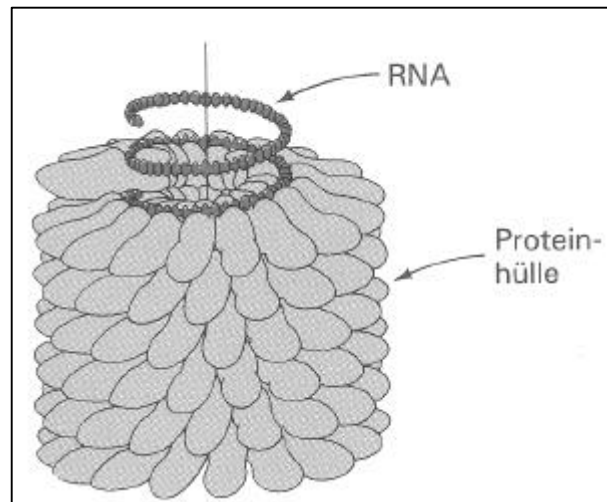


Abb. 1.1: *Struktur des Tabakmosaikvirus*

Diese drei Konzepte der Natur nehmen Synthetiker zum Vorbild, um Nanostrukturen herzustellen.[19] Als erstes Verfahren zur Darstellung von Verbindungen mit hoher Molekularmasse wurde die kovalente Polymerisation entwickelt. Dieses Verfahren erlaubte die Darstellung vieler Werkstoffe mit neuen Eigenschaften und ist heute Grundlage eines ganzen Zweiges der chemischen Industrie. Die Herstellung von Makromolekülen mit definierter Überstruktur im besonderen hat in den letzten zwanzig Jahren große Fortschritte gemacht, als Beispiel seien nur Kammpolymere und Dendrimere[20] oder Blockcopolymere, die durch Phasentrennung der Blöcke das Entstehen von Nanostrukturen erlauben, genannt.[21, 22]

Ein zweites Konzept, welches man sich aus der Natur zunutze machen kann, ist die sogenannte nichtkovalente „Polymerisation“.[19] Darunter versteht man das Zusammenlagern von vielen identischen Molekülen infolge nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen. Man erhält auf diese Weise unterschiedliche supramolekulare Architekturen wie z. B. Flüssigkristalle,[23-25] Micellen,[26] oder Langmuir-Blodgett-Filme.[27, 28]

Ein drittes Konzept ist die Selbstorganisation zu definierten supramolekularen Systemen. Wie in biologischen Systemen können mittels sequentieller kovalenter Synthese zunächst Untereinheiten hergestellt werden, die sich danach mittels spezifischer nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen mit sich selbst oder mit anderen synthetisierten Bausteinen zusammenlagern und so zu stabilen, definierten supramolekularen Aggregaten führen. Beispiele dafür sind supramolekulare- [29] und Wirt-Gast-Komplexe [30].

Wendet man sich dem ersten Konzept zu, der kovalenten Polymerisation, so kann man in der Literatur zahlreiche Ansätze zur gezielten Synthese von Makromolekülen mit bestimmter Konstitution, Konfiguration und Monomerenreihenfolge finden, die dann die Form, die Größe und die Funktionalität beeinflussen [31]. Abb. 1.2 gibt einen Eindruck über die Vielfalt von Polymertypen, die für die Herstellung von Nanoarchitekturen geeignet sind. In dieser Abbildung sind die Polymere zum einen nach ihrer Dimensionalität, zum anderen nach der Art und Regelmäßigkeit der Verknüpfungen eingeteilt. Beispiele für ringförmige Polymere, die auch für den Aufbau von Nanostrukturen benutzt werden, sind z. B. Nanoröhren. Sie sind unter anderem aus Peptiden aufgebaut, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt Röhren bilden [32, 33]. Auch die ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Fullerene und Kohlenstoffröhren können zur Kategorie der ringförmigen Polymere zugerechnet werden [34]. Im Falle der verzweigten Polymere sind besonders die Kammpolymere zu erwähnen, die entweder durch die Polymerisation von Makromonomeren oder durch das Aufpfropfen von Seitenketten an funktionelle Gruppen von Polymeren dargestellt werden [35, 36]. Für ersteres seien mit Dendronen substituierte Monomere ein Beispiel, die nach der Selbstorganisation zu Kugeln oder Zylindern zu den entsprechenden Nanoobjekten unter Erhalt der Form polymerisiert werden [37-39]. Für letzteres sei das Aufpfropfen von Dendronen auf lineare Polyphenylene, die von SCHLÜTER et al. beschrieben wurden, erwähnt [40]. Die Dendrone geben dem Polymerrückgrat eine erhöhte Steifigkeit, was auch zur Ausbildung von stabilen Nanozylindern führt. Polymere mit noch höherer Regelmäßigkeit sind Sternpolymere, die durch die Polymerisation von einem Monomer an einem multifunktionellen Initiator starten. Eine weitere Klasse von Polymeren mit einem regelmäßig verzweigtem Aufbau sind Dendrimere, die Gegenstand dieser Arbeit sein sollen. Dazu werden in den folgenden Abschnitt ein zusammenfassender Überblick über den aktuellen Stand der Dendrimerforschung gegeben, bevor in Abschnitt 1.6 das eigentliche Ziel dieser Dissertation genauer formuliert wird.

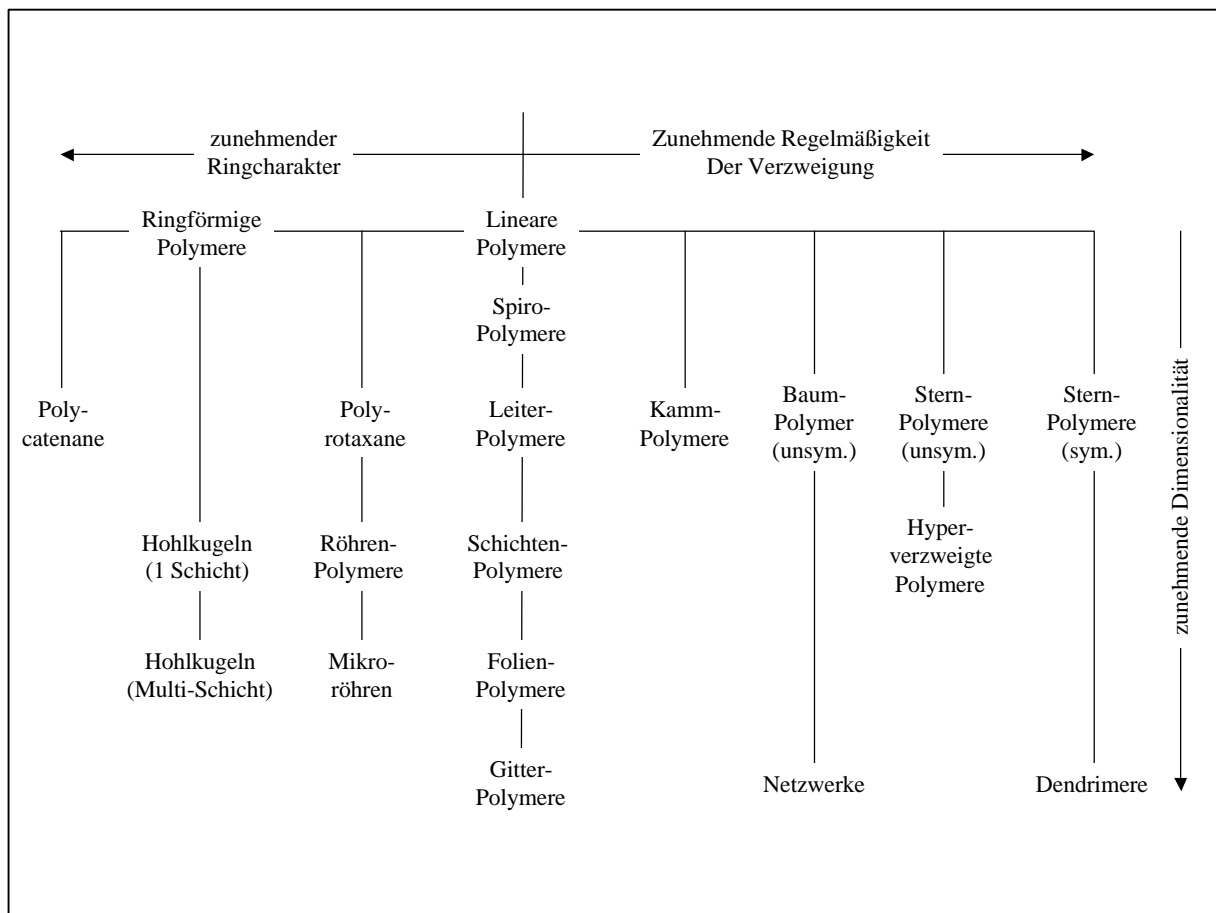


Abb. 1.2: Schematische Darstellung von Polymer Architekturen [31]

1.2 Dendrimere – ein kurzer Überblick

1.2.1 Aufbau und Synthese

Dendrimere, wie schon Ihr Name ausdrückt – eine Verschmelzung der griechischen Wörter *dendros* (Baum) und *polymer* -, sind hochverzweigte Polymere, die eine große Ähnlichkeit zu den Ästen eines Baumes besitzen [41]. Verglichen mit linearen Polymeren unterscheiden sie sich in zweierlei Beziehung: Im Gegensatz zu den bifunktionellen AB-Monomeren, die nach Polymerisation zu linearen Polymeren führen, werden sie aus AB_n -Monomeren ($n \geq 2$) hergestellt. Dies führt zu einer hohen Anzahl an Verzweigungen. Außerdem erfolgt die Synthese von Dendrimern repetitiv, d. h. es findet ein nichtlineares, schrittweises Wachstum statt, wobei sich die eingebauten Monomereinheiten bei jedem Wiederholungsschritt verdoppeln. Jeder Wiederholungsschritt führt somit zur Entstehung einer neuen Generation von „Ästen“ (s. Abb. 1.2.1.1) [42].

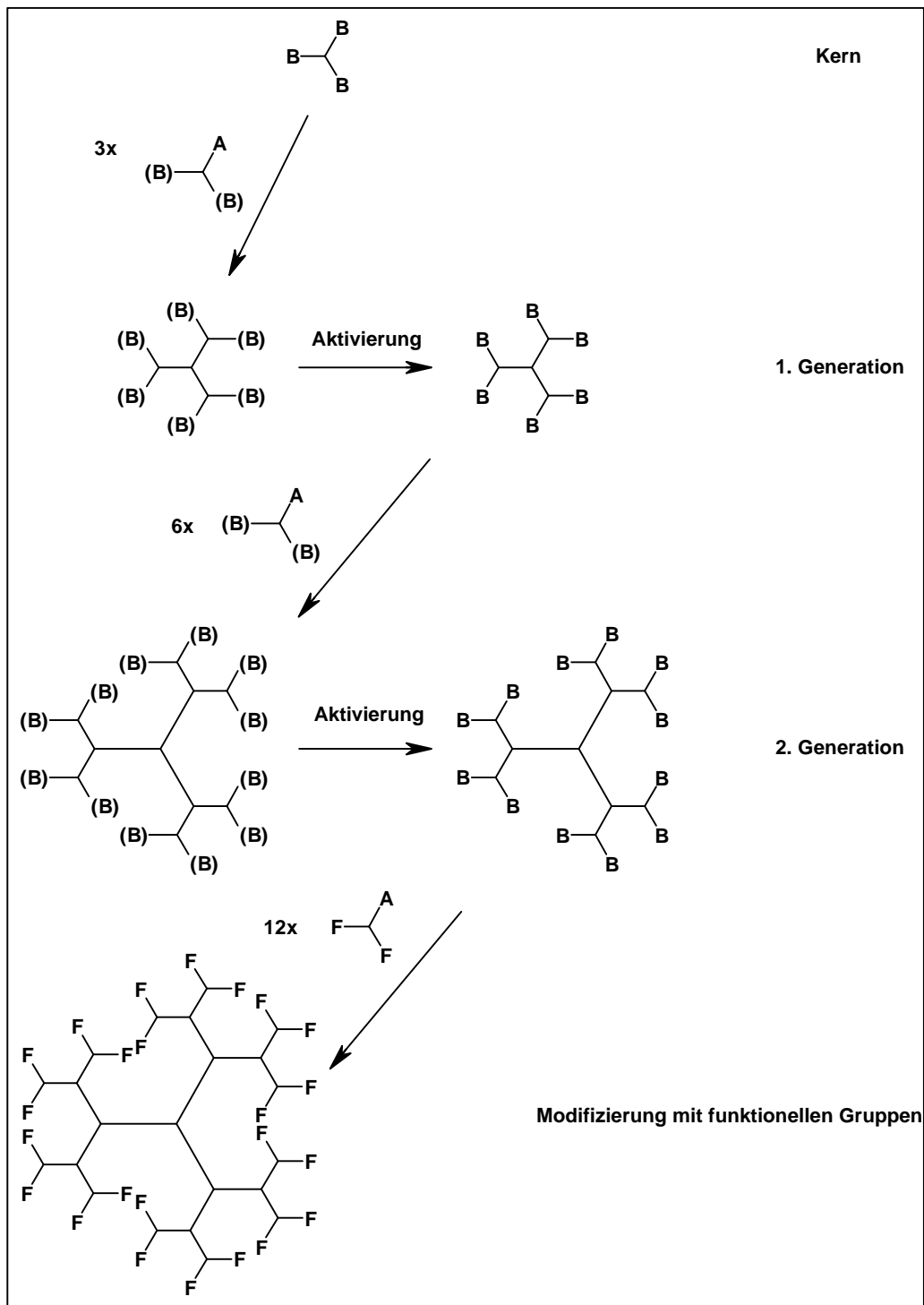


Abb. 1.2.1.1: Schematische Darstellung der divergenten Synthese von Dendrimeren (wobei A und B miteinander reagierende Gruppen sind, (B) die geschützte und F die terminale Funktion darstellt)

Man unterscheidet zwei unterschiedliche Synthesemethoden: (a) die divergente Methode, wobei das Dendrimer von einem zentralen Kern zur Peripherie des Dendrimers gebaut wird,

und (b) die konvergente Methode, wobei der Wachstumsprozess umgekehrt von außen nach innen erfolgt.

Startpunkt des *divergenten Ansatzes* ist die Addition der „Verzweigungseinheiten“ – den $A(B)_n$ -Monomeren - an ein „Kern“-Molekül, welches ein oder mehrere reaktive Zentren besitzt (s. Abb. 1.2.1.1). In einem zweiten Schritt findet die Aktivierung der Enden der Dendrimerzweige statt, die dann Startpunkte für das weitere Wachstum sind. Die Anzahl der Dendrimerarme, die aus einem Verzweigungspunkt heraus entstehen, ist von der Multiplizität der Verzweigungseinheit abhängig. So wachsen z. B. im Falle eines AB_2 - Monomeren je Verzweigungspunkt zwei, im Falle eines AB_4 – Monomeren vier neue Arme. Die Dendrimerarme, die während eines Wachstumsschrittes gebildet werden, bilden eine neue Dendrimer-„Generation“ bzw. eine neue „Schale“. Die alternierende Wiederholung des Additions- und des Aktivierungsprozesses erlaubt somit die Synthese von Dendrimeren steigender Generation. Um Dendrimere mit funktionellen Gruppen auf definierten Positionen der Oberfläche zu erhalten, müssen in einem letzten Schritt statt Verzweigungseinheiten terminale Monomere mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Die Anzahl der reaktiven Zentren, die für die Addition einer weiteren Lage von Verzweigungseinheiten nötig ist, wächst exponentiell mit der Anzahl der Generationen. Dadurch ist die Synthese von monodispersen Makromolekülen mit Molekularmassen höher als 10.000 g/mol durch einige wenige Schritte möglich. Wichtig für die Monodispersität ist dabei die Vollständigkeit sowohl des Additions- als auch des Aktivierungsschrittes, da die Abtrennung von unvollständig reagierten Produkten in den meisten Fällen, wegen vernachlässigbaren Differenzen von Eigenschaften wie z. B. Molekularmasse, Größe oder Polarität, kaum möglich ist.

Im Falle des *konvergenten Ansatzes* startet die Synthese des Dendrimers an der Peripherie und endet mit der Addition der fertigen Dendrimerzweige an den Kern (s. Abb. 1.2.1.2). Der erste Schritt ist die Reaktion der Verzweigungseinheit an terminale Monomereinheiten. Durch Wiederholung der Additions- und Aktivierungsschritte werden sukzessive Generationen von Dendronen (Dendrimerzweige mit einer reaktiven Gruppe im Fokus) hergestellt. Im letzten Schritt werden die Dendrone an einen polyfunktionellen Kern addiert, um Dendrimere zu erhalten. Im Gegensatz zum divergenten nimmt beim konvergenten Ansatz nur eine geringe und bei jedem Additionsschritt konstante Anzahl von reaktiven Stellen an der Bildung einer neuen Generation teil. Dadurch kann jede neue Generation des Dendrons aufgereinigt werden, was zu einer höheren Reinheit der konvergent hergestellten Dendrimere führt [43]. Ein

weiterer Vorteil des konvergenten Ansatzes ist die Möglichkeit, Dendrimere mit unterschiedlichen Funktionalitäten an der Oberfläche herzustellen. Dies wird durch selektive Addition von unterschiedlich funktionalisierten Dendronen an einem Kern erreicht [44-47]. Aufgrund der zunehmenden sterischen Hinderung am reaktiven Ende des Dendrons erlaubt der konvergente Ansatz nur die Synthese von Dendrimern niedriger Generationszahl verglichen mit der divergenten Synthese. Zusammenfassend kann man schlußfolgern, daß beide Ansätze im Bezug auf Größe, Reinheit und Funktionalisierbarkeit des Produkts komplementär sind.

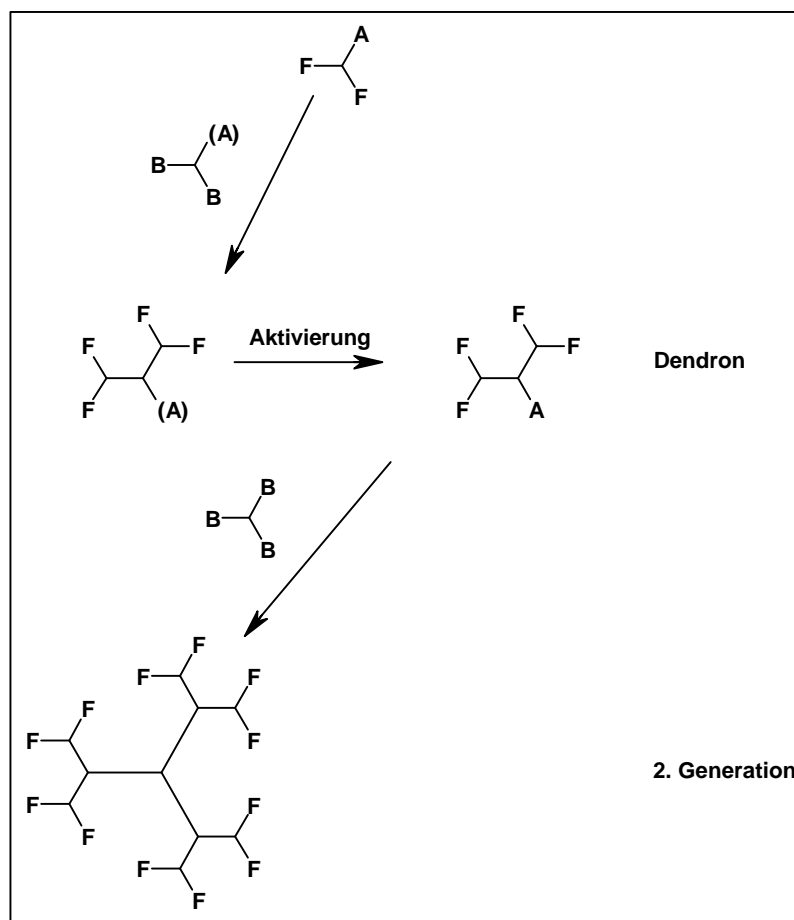


Abb. 1.2.1.2: Schematische Darstellung der konvergenten Synthese von Dendrimern (wobei A und B miteinander reagierende Gruppen sind, (B) die geschützte und F die terminale Funktion darstellt)

In der Literatur werden zahlreiche Dendrimere beschrieben [48]. Am häufigsten wurden besonders drei Dendrimertypen erforscht: die von VÖGTLE eingeführten Poly(propylenimin)-Dendrimere, von TOMALIA präsentierte Poly(amidoamin)-Dendrimere und die Poly(phenylenether)-Dendrimere von FRÉCHET.

Das erste vollständig charakterisierte Dendrimer, das Poly(propylenimin)-Dendrimer, wurde 1978 im Arbeitskreis von VÖGTLE im Rahmen seiner Forschungen zur Untersuchung von Wirt-Gast Systemen synthetisiert (s. Abb. 1.2.1.3) [49]. Grundlage der divergenten Synthese von Poly(propylenimin)-Dendrimeren waren die quantitativ verlaufende MICHAEL-Addition von Acrylonitril an aliphatische Amine und die anschließende Reduktion der Nitrilgruppen mit einem Kobalt(II)-chlorid/Natriumborhydrid Reduktionssystem zu Aminogruppen (s. Abb. 1.2.1.3a). Aufgrund von Nebenreaktionen während des Reduktionsschrittes gelang die monodisperse Synthese des Dendrimers nur bis zur zweiten Generation. Durch Verwendung von Wasserstoff und Raney-Kobalt als Reduktionsmittel gelang es MÜLHAUPT et al. und MEIJER et al. unabhängig voneinander, den Reduktionsschritt so zu optimieren, daß monodisperse Poly(propylenimin)-dendrimere bis zur sechsten Generation hergestellt werden konnten [50, 51].

Eine gezielte Untersuchung von dendritischen Makromolekülen begann 1985 durch Arbeiten von TOMALIA et al. an Poly(amidoamin)-Dendrimeren [52, 53]. Wie im Falle der Poly(propylenimin)-Dendrimere war der erste Schritt dieser divergenten Synthese eine MICHAEL-Addition von Acrylsäuremethylester an ein primäres Amin, gefolgt in einem zweiten Schritt von einer Amidbildung mit einem Überschuß an Ethylendiamin an den terminalen Estern des Dendrimers (s. Abb. 1.2.1.3b).

Während die beiden zuvor vorgestellten Dendrimere nach einem divergenten Ansatz hergestellt wurden, ist das 1989 von FRÉCHET präsentierte Poly(phenylenether)-Dendrimer konvergent synthetisiert worden [54-56]. Startpunkt der Synthese von FRÉCHET-Dendrimeren ist die Williamson Ethersynthese von zwei Molekülen Benzylbromid (**1**) an 3,5-Dihydroxybenzylalkohol (**2**), wobei das Dendron **3** erhalten wird (s. Abb. 1.2.1.3c). Durch Umwandlung des Benzylalkohols **3** in ein Benzylbromid wird das Dendron für eine weitere Williamson-Ethersynthese aktiviert. In einem letzten Schritt kann das Benzylbromid-Dendron an einem geeigneten Kern geknüpft werden, um ein Poly(phenylenether)-Dendrimer zu erhalten.

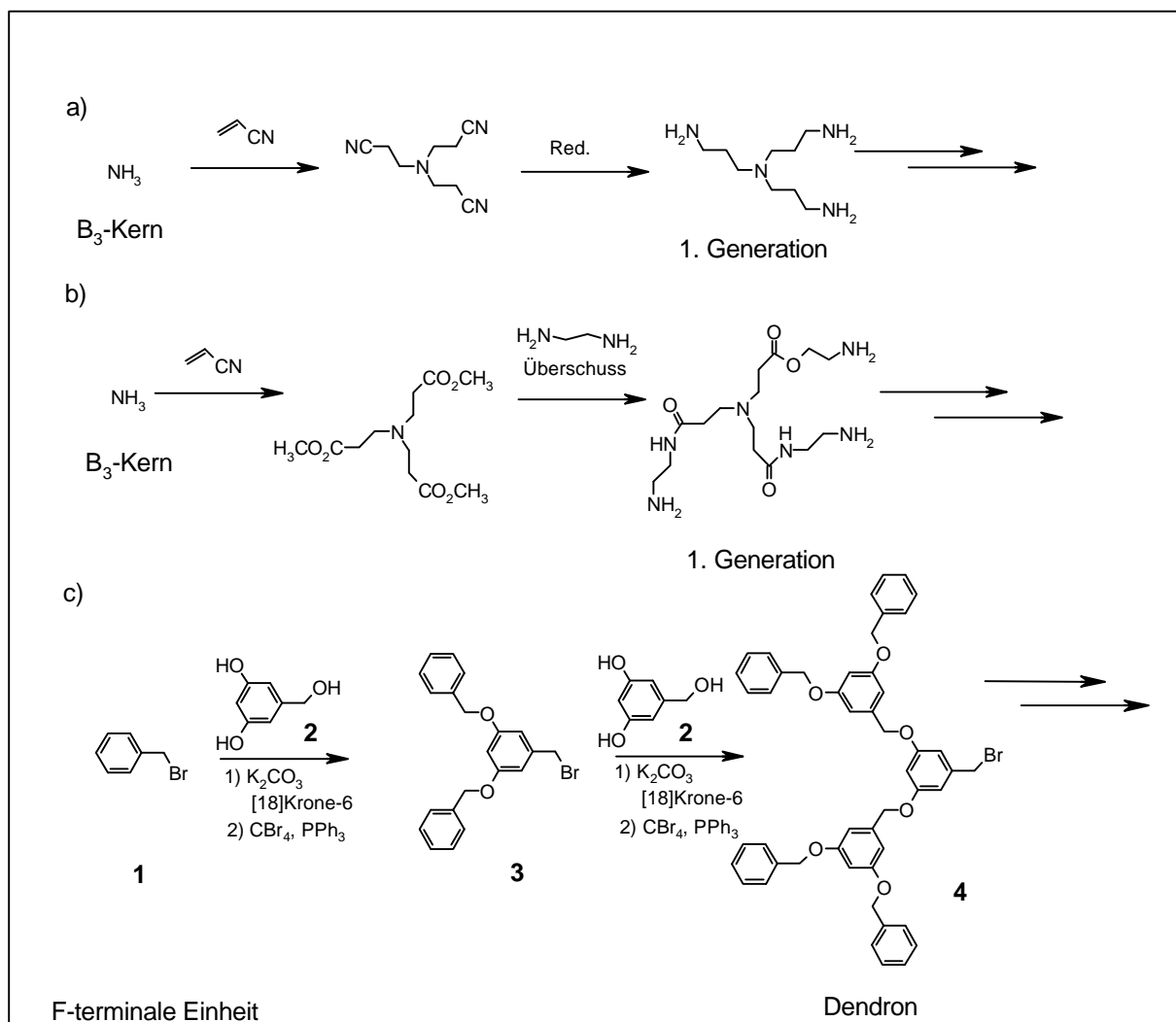


Abb. 1.2.1.3: Syntheseschema der von VÖGTLE, TOMALIA bzw. FRÉCHET entwickelten Poly(propylenimin)- (a), Poly(amidoamin)-Dendrimere (b) bzw. Poly(phenylenether)-Dendrimere (c)

1.2.2 Form und Formstabilität von Dendrimern

Neben ihrer Monodispersität bei hohen Molekularmassen und ihrem regelmäßigen Verzweigungsmuster sind Chemiker vom Anfang der Forschung auf dem Gebiet der Dendrimere an von der dreidimensionalen Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften wie z. B. Löslichkeit und Viskosität fasziniert worden. Die erste theoretische Arbeit zur Form von Dendrimern wurde von DE GENNES und HERVET präsentiert [57]. Die Autoren haben nicht nur eine maximale erreichbare Generationszahl für Dendrimere postuliert, sondern auch das Konzept der Dichte innerhalb der Dendrimersstruktur eingeführt. Danach sollten wegen des exponentiellen Wachstums der Endgruppen mit steigender

Generationszahl die Dichte in der Nähe der Oberfläche des Dendrimers am höchsten sein, was zur bevorzugten Ausbildung einer globulären Struktur und der Ausrichtung der Endgruppen an der Oberfläche des Dendrimers führen sollte. Annahme dieser Berechnungen war, daß alle Monomere eine ausgestreckte Konformation haben. Eine Reihe späterer Arbeiten sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur konnten diese ideale Struktur aber nicht bestätigen. Berechnungen wie z. B. die von LESCANEK und MUTHUKUMAR [58] zeigten, daß die Dichte von flexiblen Dendrimern in der Nähe des Kerns am höchsten ist, was nur durch das Zurückfalten von flexiblen Dendrimern zu erklären ist. Die erwartete globuläre Form ist dadurch nicht gegeben.

Für die Benutzung der Dendrimere als Nanopartikel, mit denen man Nanoarchitekturen herstellen kann, ist aber eine definierte Form unerlässlich. Dazu muß das Gerüst der Dendrimere „versteift“ werden. Ein erstes Konzept zur Versteifung und Stabilisierung der globulären Form eines Dendrimers wurde von MEIJER et al. anhand von Poly(propylenimin)-Dendrimern präsentiert [59-62]. Dazu modifizierten sie eine fünfte Generation des o. g. Dendrimers mit Boc-geschütztem Phenylalanin. Sie erhielten die sogenannte „*dendritic box*“, deren Außenschale mittels Wasserstoff-Brücken-Bindungen der Phenylalanin-Gruppen versteift wurde. So konnten innerhalb des Dendrimers Farbstoffmoleküle bzw. Spinproben eingelagert werden [60]. Dieses Konzept ist jedoch nur für Dendrimere mit globulärer Form und nur für bestimmte Generationen anwendbar.

Ein weiteres Konzept zur Darstellung von formstabilen Dendrimern ist deren Aufbau aus „inhärent“ steifen Molekülresten als Zweige. Den „inhärent“ steifen Molekülresten ist gemeinsam, daß sie zwischen zwei Verzweigungspunkten der Dendrimernarme keine konformativ bedingte Rückfaltung erlauben. Beispiele für solche „inhärent“ steifen Molekülreste, mit deren Hilfe Dendrimere aufgebaut wurden, sind in Abbildung 1.2.2.1 abgebildet. Dabei kann man zwei Sorten von „inhärent“ steifen Zweigen unterscheiden. Zum einen solche, die keine Rotation um die Verbindungsachse zwischen den Verzweigungspunkten erlauben, bzw. solche, die eine Rotation erlauben. Beispiele für Dendrimere der ersteren Sorte sind die „verzweigten Triangulene“ von de MEIJERE et al. [63] und die Iptycene von HART et al. [64, 65]. Zwei Verzweigungspunkte sind hierbei durch mehr als zwei Bindungen verbunden und schließen somit eine Rotation um die Verbindungslinie aus. Daher besitzen diese Dendrimere nur eine einzige Konformation. Folge davon ist, daß diese Dendrimere eine definierte Form und im Falle des größten Iptycens, des aus 19 Benzolringen aufgebauten Nonadecaiptycens, einen Durchmesser von 2,5 nm haben, was zu

einer erleichterten Kristallisierbarkeit und der Analyse der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse führt [66-68].

Eine zweite Möglichkeit, „inhärent“ steife Dendrimere aufzubauen, erhält man wenn zwei Verzweigungspunkte mit frei rotierenden, linearen und steifen Molekülresten verbunden werden. Kandidaten für solche Molekülreste sind die in Abbildung 1.2.2.1 dargestellten ethinylverbrückten Phenylgruppen und die direkt verbrückten Phenylgruppen. Beispiel für Erstere können die Poly(phenylen-ethinylendendrimere von MOORE et al. genannt werden [69-72]. Dabei dienen die Phenylgruppen als Verzweigungspunkte, und die an beiden Enden mit den Phenylgruppen verbundenen Ethinylgruppen bilden die linearen und steifen Verbindungen.

Das weitere Wachstum des Dendrimers von den *meta*-Positionen der Phenylringe aus erniedrigt jedoch die Steifigkeit und damit auch die Formstabilität dieser Dendrimere. Grund dafür ist die freie Drehbarkeit um die linearen Verbindungselemente. Dies ermöglicht im Extremfall, daß alle Zweige eines Dendrimers sich in einer Ebene befinden, und somit kann das Dendrimer alle Formen von diskotisch bis globulär annehmen. Dies wurde auch durch die Ausbildung von hexagonalen Mesophasen dieser Dendrimere bestätigt, die eher einer diskotischen als einer globulären Struktur zugeordnet werden können [73]. Im Gegensatz zu aliphatischen Dendrimeren biegen sich die Arme dieser Dendrimere nicht ins Innere des Dendrimers zurück.

Ähnlich verhält es sich auch mit den direkt verknüpften Phenylgruppen aus Abbildung 1.2.2.1 die eine Rotation um die C-C σ -Bindung erlauben. Ein Beispiel für Dendrimere dieser Art sind die Polyphenylen-Systeme von MILLER und NEENAN [43, 74, 75]. Wegen ihrer 1,3,5 Verzweigung am Benzol, ähnlich wie bei den vorher erwähnten Poly(phenylen-ethinylenden), sind diese Dendrimere nur bedingt steif und formstabil, was sich in der Bildung von Mesophasen im Falle der unsubstituierten Dendrimere widerspiegelt.

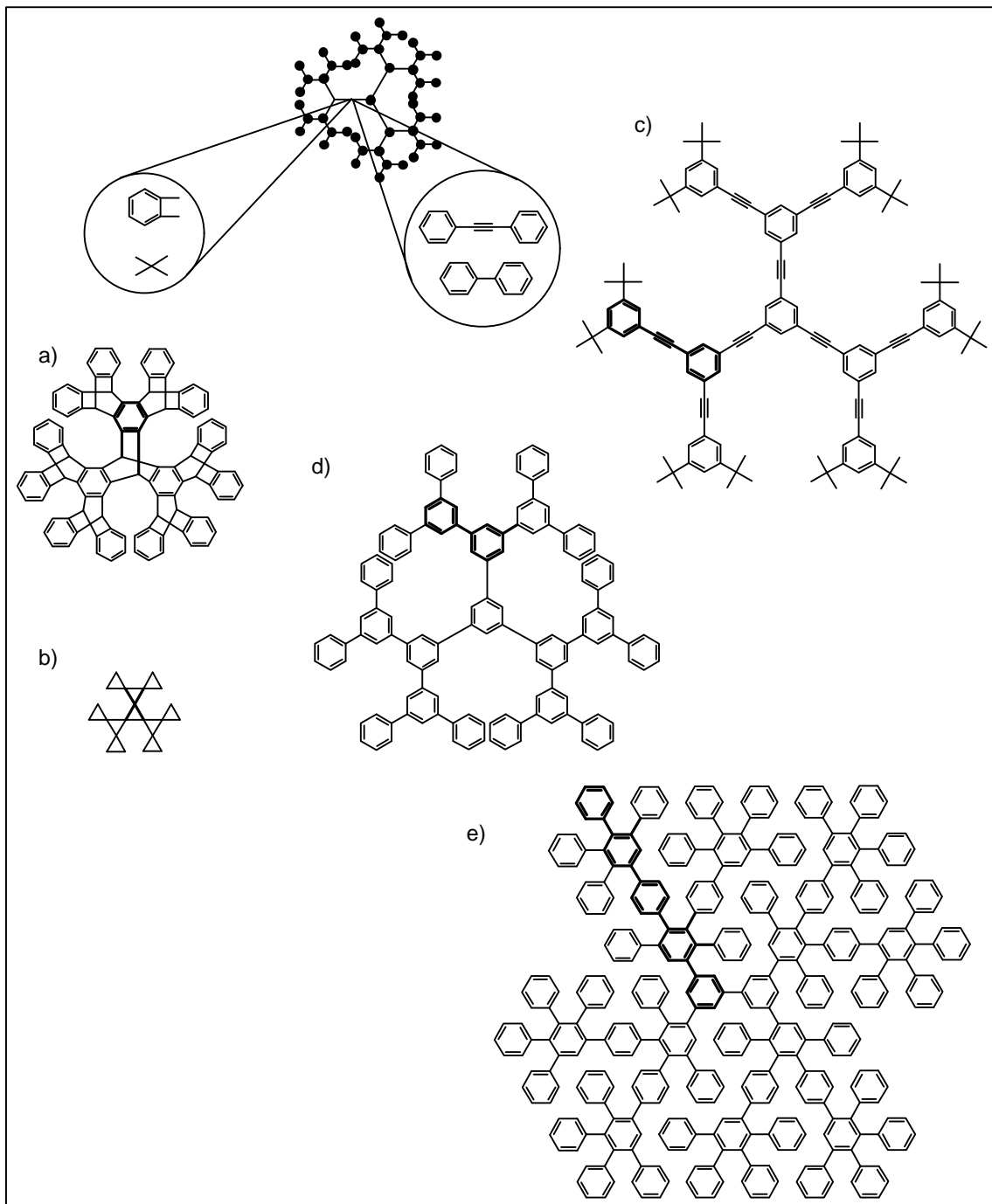


Abb. 1.2.2.1: *Inhärent steife Dendrimere*: a) „verzweigte Triangulene“ von de MEIJERE et al. [63]; b) *Iptycene* von HART et al. [64, 65]; c) *Poly(phenylen-ethinylendendrimere* von MOORE et al. [69-72]; d) *Polyphenylen-Dendrimere* von MILLER und NEENAN [43, 74, 75]; *Polyphenylen-Dendrimere* von MÜLLEN et al. [76-80]

Eine Verbesserung der dendritischen Polyphenylen-Systeme von Miller und Neenan in Bezug auf Steifigkeit und Formstabilität wurde durch das in unserem Arbeitskreis vorgestellte Konzept zur Synthese von Polyphenylen-Dendrimern erhalten [76-80](s. Abb. 1.2.2.1e). Bei

Betrachtung der Struktur dieses Typs von Dendrimer kann man zwei Merkmale erkennen, die zur Erhöhung der Steifheit und Formstabilität führen: (a) statt eines 1,3,5-Verzweigungsmusters am Benzol wird eine 1,3,4-Verzweigung benutzt, und (b) jede zweite Phenylengruppe innerhalb des Dendrimers wird von weiteren vier Phenylengruppen umgeben. Die 1,3,4-Verzweigung hat gegenüber der 1,3,5-Verzweigung den Vorteil, daß sich bei der Rotation um einen Verbindungsweig, also der C-C σ -Bindung, zwischen zwei Verzweigungspunkten der *para*-Substituent, wegen seiner Kolinearität, seine Position entlang der Verbindungslinie nicht verändert (s. Abb. 1.2.2.1e). Die Struktur des Dendrimers ist somit aus vom Kern aus wachsenden linearen Polyphenylenen aufgebaut, welche an jedem zweiten Phenylring in *meta*-Position mit einem weiteren verzweigten Polyphenylen substituiert sind. Die Form des Dendrimers wird durch die Länge und die Orientierung dieser linearen Polyphenylenstränge im Raum gegeben (s. Abb. 1.2.2.1e). Weiterhin ist zu erwarten, daß wegen der hohen Anzahl der Benzolringe eine hohe Dichte an Benzolringen entsteht, welches eine Konformationsänderung behindert. Dadurch können sich die einzelnen Zweige nicht mehr so leicht bewegen, und das Dendrimer sollte als ganzes steifer sein.

1.3 Funktionalisierte Dendrimere

Wenn in der Anfangsphase die Herstellung und Charakterisierung einer Vielzahl von dendritischen Molekülen im Vordergrund stand, verlagerte sich im Laufe der Zeit der Schwerpunkt der Dendrimerforschung in Richtung der Ausnutzung von spezifischen Eigenschaften für bestimmte Anwendungen. So hat man schon vom Anfang ihrer Erforschung Anwendungen in der medizinischen Chemie, Wirt-Gast Chemie oder der Katalyse vorausgesehen [42, 81-86].

Dabei werden besonders zwei Eigenschaften von Dendrimern ausgenutzt:

- die Trägerung einer großen Zahl von aktiven Gruppen an der Oberfläche,
- die Ortisolation aktiver Gruppen durch kovalente oder nicht-kovalente Umgebung mit den Armen von Dendrimern.

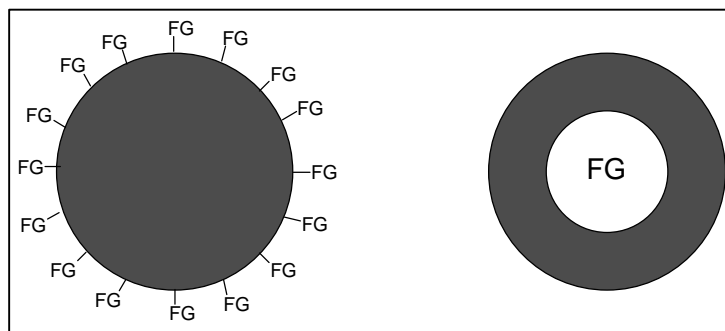


Abb. 1.3.1: *Prinzipieller Aufbau von außen- und innenfunktionalisierten Dendrimeren*

Im Falle der Benutzung von Dendrimeren als Träger spielen die Kombination einer hohen Anzahl von diskreten Funktionalitäten in einem Molekül bei gleichzeitiger hoher lokaler Dichte eine entscheidende Rolle. So können z. B. in der medizinischen Chemie Dendrimere mit einer Vielzahl identischer Liganden zu einer verstärkten Bindung zum Substrat führen [87]. Andere medizinische Anwendungen liegen im Feld der Abbildung. So wurden dendritische Gadolinium Chelate als Kontrastmittel für die abbildende Kernspintomographie angewendet, um die Sensitivität zu erhöhen und damit die Menge an benötigtem Kontrastmittel zu senken [88]. In der Katalyse erschließen Dendrimere durch ihre nanoskopische Dimensionen bei gleichzeitig guter Löslichkeit die Lücke zwischen der homo- und der heterogenen Katalyse. So können lösliche Dendrimere mit definierten katalytischen Zentren hergestellt werden, die aus der homogenen Reaktionsmischung durch Trenntechniken wie z. B. Ultrafiltration oder Dialyse abgetrennt werden können [89].

Wie zuvor erwähnt, können Dendrimere auch zur Ortisolation von aktiven Gruppen genutzt werden. Eine Möglichkeit ist Dendrone, kovalent an aktive Kerne anzuknüpfen. Beispiele dafür sind Porphyrindendrimere, die besonders auf ihre Redox- und katalytischen Eigenschaften untersucht wurden [90-93]. Dabei werden im Falle von mit Dendronen umgebenen Eisenporphyrinen der Eisen(II)-Zustand gegen Lösungsmiteleinwirkung stabilisiert. Andererseits weisen Mangan(III)-Porphyrine durch Umhüllung mit Dendronen bei Katalyse der Epoxidation von Alkenen Regio- und Größenselektivität auf. Moleküle können aber auch nichtkovalent in Form von Wirt-Gast-Verbindungen in die Dendrimere eingelagert und damit von der Umgebung abgeschirmt werden. So verhindern Dendrimere zum Beispiel die Löschung von fluoreszenten Farbstoffen [60].

1.4 Polyphenylen-Dendrimere

Das erste vollaromatische Polyphenylen-Dendrimer wurde 1990 von MILLER und NEENAN präsentiert [43]. Über einen konvergenten Zugang koppelten sie Arylboronsäuren zu Arylbromiden unter Bedingungen der SUZUKI-Reaktion und synthetisierten so die ersten zwei Generationen eines Polyphenylen-Dendrimers aufgebaut aus 1,3,5-substituierten-Benzol Wiederholungseinheiten (s. Abb. 1.4.1).

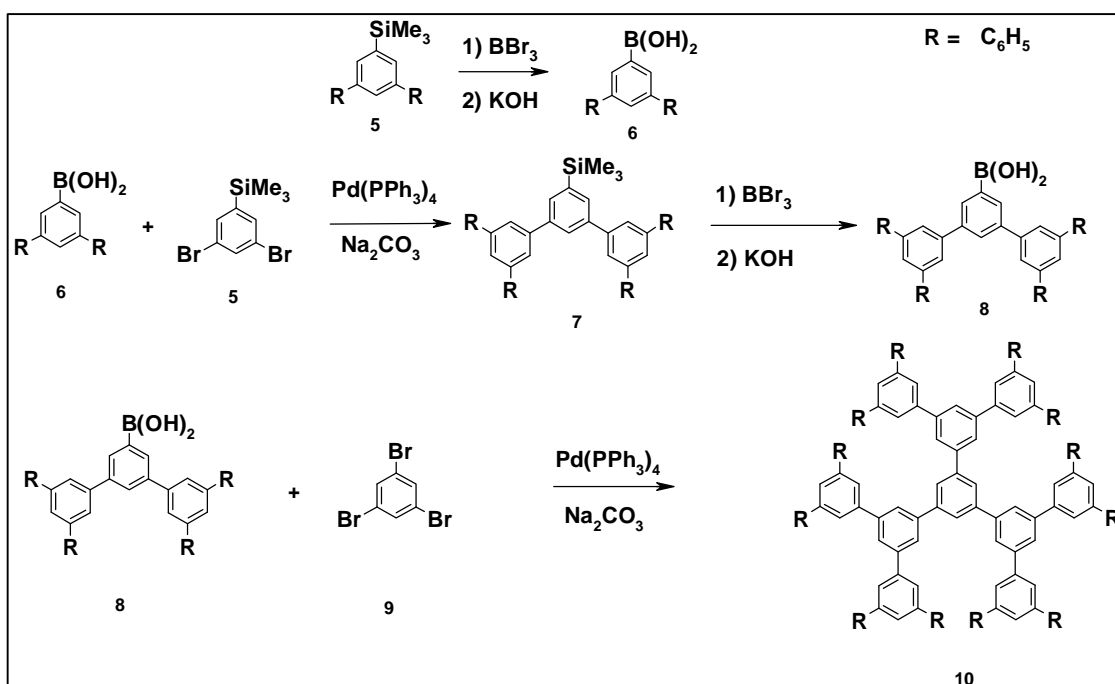


Abb. 1.4.1: Konvergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern nach MILLER und NEENAN

Die Synthese dieses Dendrimertyps startet mit der Kupplung von 3,5-Dibromo-1-(trimethylsilyl)benzol an Phenylboronsäure, und man erhält die erste Generation des Dendrons **5** (Abb. 1.4.1). Die Trimethylsilyl-Funktion wird mit Hilfe von Bromtribromid und nach anschließender Hydrolyse zu dem entsprechenden boronsäurefunktionalisiertem Dendron **6** konvertiert. Nach Wiederholung dieser Reaktionssequenzen erhalten MILLER und NEENAN die entsprechenden Dendrone zweiter Generation **7** und **8**. Um Dendrimere zu erhalten, werden, die hergestellten Dendrone dann an 1,3,5-Tribrombenzol (**9**) gekoppelt. So z. B. stellten sie das Dendrimer **10** aus der Boronsäure **6** und 1,3,5-Tribrombenzol (**9**) her (Abb. 1.4.1). Die Gesamtausbeute beträgt 31% und ist begrenzt durch die unvollständige Reaktion jedes einzelnen Reaktionsschrittes, sowie durch Nebenreaktionen während der SUZUKI-Kupplung und der nachfolgenden Boronsäuresynthese.

Grundlage der Synthese der erstmals von F. MORGENROTH synthetisierten hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimere ist die DIELS-ALDER-Cycloaddition eines Phenylacetylen mit einem Tetraphenylcyclopentadienon [76-80]. Diese Reaktion, die zuerst 1933 von DILTHEY et al. vorgestellt wurde, erfolgt in zwei Schritten [94, 95]. Zuerst reagiert in einer reversiblen [2+4]-Cycloaddition ein aromatisches Ethinyl als Dienophil und ein Tetraphenylcyclopentadienon als Dien zu einem Norbornadien-7-on. Diese auch in manchen Fällen isolierbare Zwischenstufe [96-100] verliert bei höheren Temperaturen irreversibel Kohlenmonoxid, und es entsteht dabei ein substituiertes Benzol.

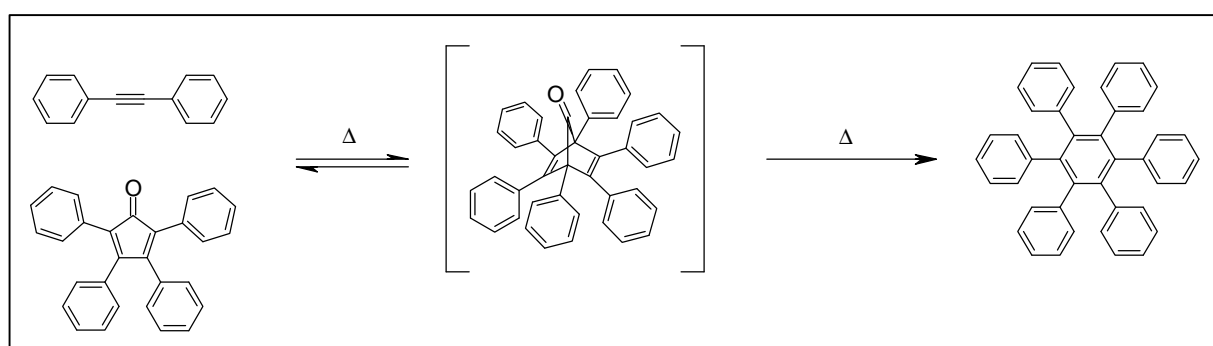


Abb. 1.4.2: DIELS-ALDER-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon und Diphenylacetylen zum Hexaphenylbenzol

Die Vielfältigkeit dieser DIELS-ALDER-Cycloaddition wurde durch die Arbeiten von OLIGARUSO [101-104] bzw. Ried [105-108] eindrucksvoll belegt. Sie synthetisierten und untersuchten dabei die Eigenschaften einer Vielzahl von verzweigten Oligophenylenen, die mittels metallorganischer Reaktionen wie z. B. der ULLMANN-Kupplung [109, 110] oder cobaltkatalysierten Cyclotrimerisierung [111] nicht zu erhalten sind. Es zeigte sich auch, daß mittels der Cycloaddition von geeigneten Tetraphenylcyclopentadienonen mit geeigneten Ethinylen nanometergroße definierte Strukturen hergestellt werden können, wie z. B. die Albatrossene **11** oder das verdrehte Decaphenylantracen **12** von PASCAL [112-116] sowie die Vorläufer der großen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von MÜLLEN [117-121] (Abb. 1.4.3).

Der große Vorteil dieser Reaktion zeigt sich darin, daß sie frei von Nebenreaktionen verläuft, und als Nebenprodukt nur das flüchtige Kohlenmonoxid entsteht, was die Aufarbeitung und Reinigung erleichtert. Diese Reaktion ist gegenüber einer Vielzahl von Substituenten, auch

sterisch anspruchsvollen, tolerant, und diese Substituenten können leicht über die Edukte eingeführt werden.

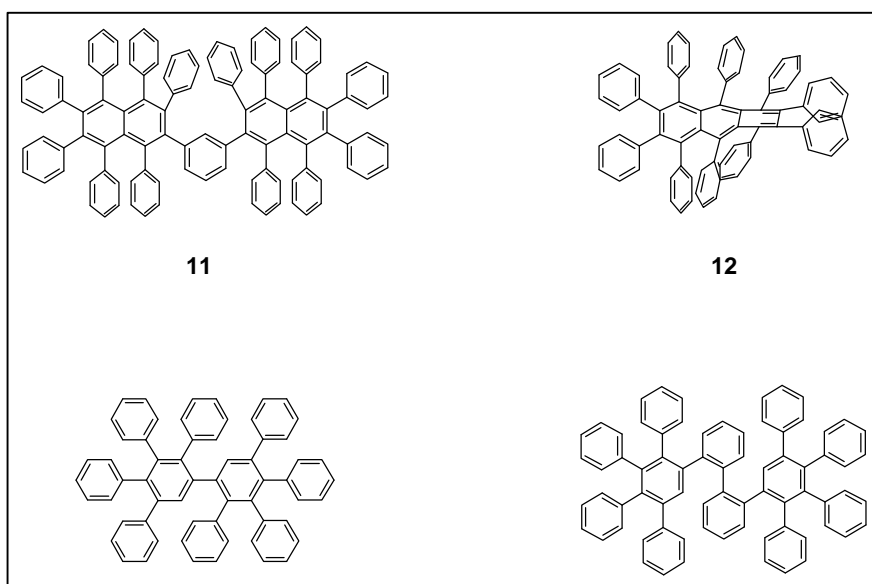


Abb. 1.4.3: Mittels Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienonen und Ethynilen synthetisierte Oligophenylene

Zur Synthese von Dendrimeren sind, wie in der Einleitung beschrieben, Monomere der Form $A(B)_n$ nötig, wobei n größer oder gleich zwei und B nach dem Wachstumsschritt eine für den weiteren Dendrimerwachstum aktivierbare Funktion ist. Der für die divergente Synthese der hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimere von F. MORGENROTH benutzte Baustein ist der AB_2 -Baustein **13**, Dieser AB_2 -Baustein vereinigt in einem Molekül beide Komponenten der Cycloaddition: - das Cyclopentadien als Dienkomponente und zwei Ethynleinheiten als „Ene“. Das Verhältnis von 2:1 der Ethinylgruppen zur Cyclopentadieneinheit hat zur Folge, daß jedes Monomer selbst auch ein Verzweigungspunkt darstellt. Als Schutzgruppen für die Ethinyl-Funktionen werden Tri-*iso*-propylsilylgruppen (TiPS) benutzt.

Wie F. MORGENROTH zeigen konnte, gehen mit dieser Schutzgruppe substituierte Ethinyle auch bei höheren Temperaturen keine Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienonen ein [80]. Somit wurde das AB_2 -Monomer **13** in einem Additionsschritt zuerst an ein unsubstituiertes Ethinyl z. B. an den Kern **14** addiert. Nach der Isolierung wurden die TiPS-Gruppen mit Hilfe von Fluorid-Ionen, in Form z. B. von Tetrabutylammoniumfluorid, quantitativ abgespalten, so daß das entstandene Dendrimer freie Ethinylgruppen besitzt, die eine weitere Addition von AB_2 -Monomer erlauben (s. Abb. 1.4.4). F. MORGENROTH gelang es auf dieser Weise, die ersten drei Generationen einer auf den Biphenyl-Kern **14** aufbauenden Dendrimerreihe

monodispers herzustellen. Mittels Kraftfeldrechnungen und Lichtstreuexperimenten wies er die Steifigkeit und Größe dieser Dendrimere nach [80].

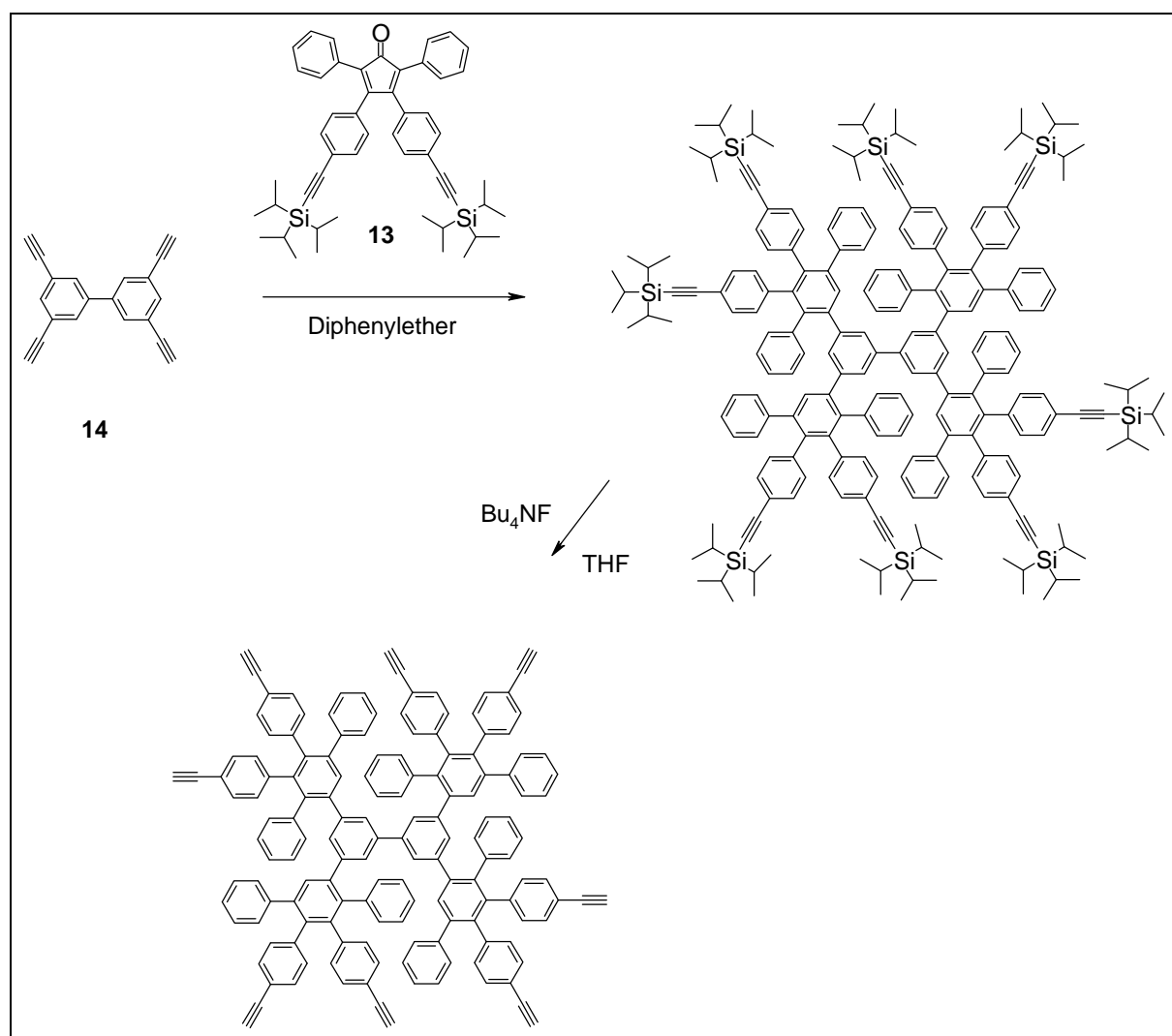


Abb. 1.4.4: Synthese der auf den Biphenyl-Kern **14** aufbauenden Polyphenylen-Dendrimere nach F. MORGENROTH

Daß die divergente Synthese nicht nur auf den Kern **14** beschränkt ist, konnten F. MORGENROTH und besonders A. J. BERRESHEIM im Rahmen ihrer Dissertationen eindrucksvoll belegen [80, 122]. So hat F. MORGENROTH ausgehend vom Kern **15** die ersten beiden Generationen eines tetraedrischen Dendrimers **19** synthetisiert (s. Abb. 1.4.5). A. J. BERRESHEIM präsentierte drei weitere Arten von Polyphenylen-Dendrimern, die ausgehend von Kernen unterschiedlicher Multiplizität und Form über den beschriebenen Additions/Aktivierungs-Protokoll synthetisiert wurden. Er stellte auch fest, daß eine monodisperse Synthese dieser Polyphenylen-Systeme nur bis zur vierten Generation möglich ist. Mittels Kraftfeldrechnungen konnte A. J. BERRESHEIM die Abhängigkeit der Form des

Dendrimers von der Art des Kerns nachweisen. Ebenfalls konnte er mit Hilfe von Lichtstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie die Größe der Dendrimere bestimmen. Eine Abbildung der Kerne und der entsprechenden Simulation der zweiten Generation der jeweiligen Dendrimere ist in Abbildung 1.4.5, zu sehen.

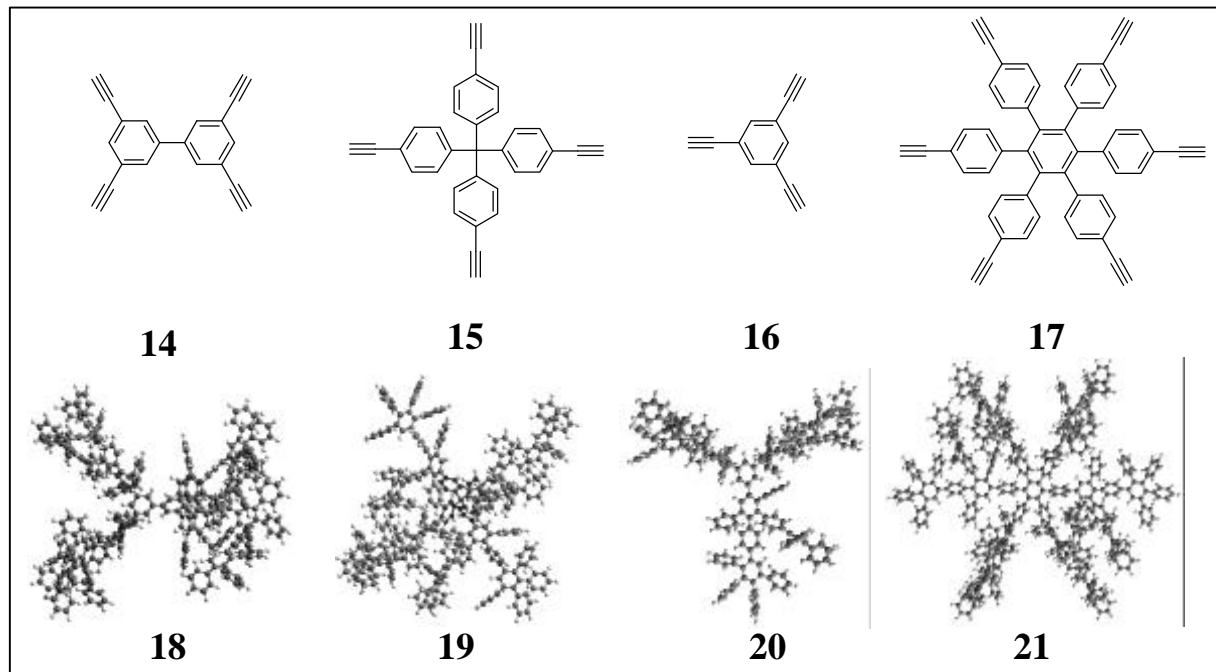


Abb. 1.4.5: Variation der Form der Dendrimere durch die Art des Kerns (abgebildet sind die Dendrimerkerne und der auf sie aufbauenden zweite Generation Polyphenylen-Dendrimere (Kraftfeld-Simulation))

Die Variation der Form des Dendrimers ist nicht nur durch die Wahl des Kerns möglich, sondern auch durch Variation der Multiplizität des Verzweigungsbausteine. So präsentierte A. J. BERRRESHEIM den AB_4 -Baustein **22**, welches zur Synthese von Polyphenylenen mit einer extremen Dichte der Phenylgruppen angewandt werden kann (Abb. 1.4.6) [122, 123]. Aufgrund dieser hohen Dichte und des hohen Verzweigungsgrades war eine monodisperse Synthese nur bis zur zweiten Generation möglich.

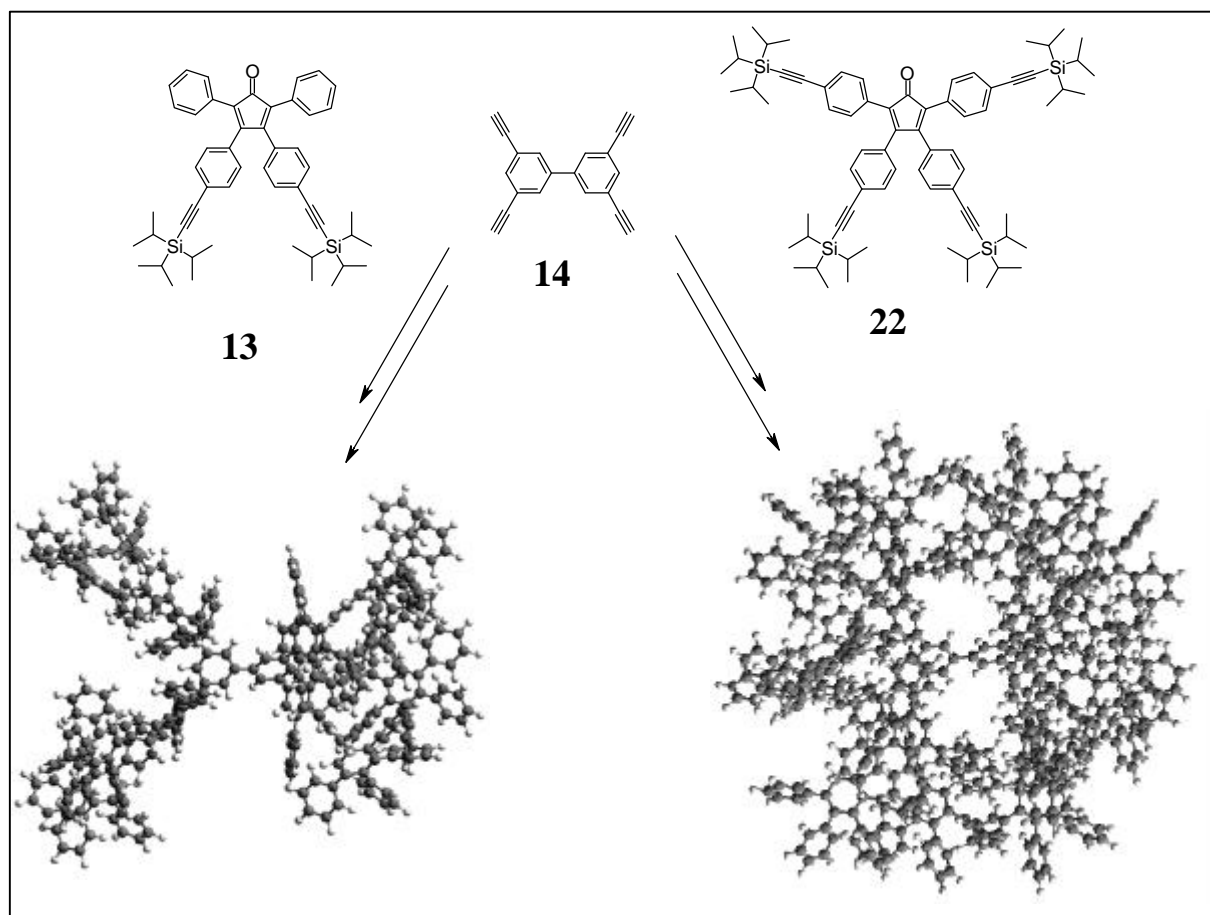


Abb. 1.4.6: Polyphenylen-Dendrimere mit einer unterschiedlichen Dichte an Benzolringen aber der gleichen Größe, synthetisiert mit Dendrimerbausteinen verschiedener Multiplizität.

1.5 Nomenklatur von Dendrimeren

Durch ihre regelmäßige Struktur erlauben Dendrimere zum einen eine attraktive und anschauliche zeichnerische Darstellung, aber eine eindeutige Benennung aufgrund der IUPAC-Regeln gestaltet sich schwierig und unhandlich. Dies gilt sowohl für den, der das Molekül benennen soll, als auch für den, der aus der Nomenklatur die Struktur des Dendrimers erkennen soll. Viele Arbeitsgruppen benutzen deswegen Trivialnamen oder entwickeln arbeitskreisspezifische Bezeichnungen für die von ihnen selbst hergestellten Verbindungstypen, wie z. B. die von MILLER ET AL. [124], TOMALIA ET AL. [125] oder FRÉCHET ET AL. [126]. Ein Vorschlag für eine systematische Benennung von Dendrimeren wurde 1993 von NEWKOME gemacht [127]. Aufgrund der Vielzahl von Dendrimertypen mit einer noch größeren Anzahl an Strukturen muß diese Nomenklatur sehr viele Parameter berücksichtigen, die sie für einen regelmäßigen Gebrauch, wie z. B. für die im Rahmen dieser

1. Einleitung und Zielsetzung

Arbeit vorgestellten Dendrimere, zu umständlich macht. Deshalb wird in dieser Arbeit eine im Arbeitskreis benutzte vereinfachte und auf die in dieser Arbeit zugeschnittene Nomenklatur verwendet (s. Abb. 1.5.1). Dabei steht die erste Silbe für den Kern, die zweite für die Generation und die dritte für die Endgruppen und deren Anzahl. Gegebenenfalls, wenn Moleküle auf dieser Weise nicht eindeutig bestimmt werden können, werden den Namen Zusätze zugefügt, die im Zusammenhang mit den entsprechenden Molekülen erläutert werden.

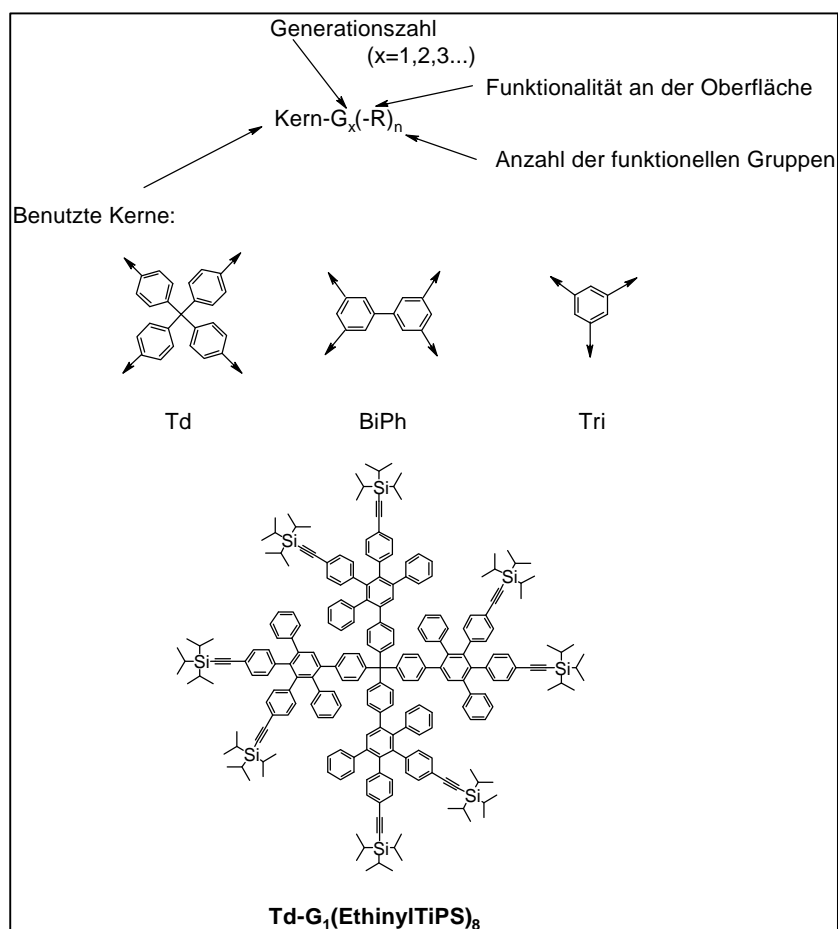


Abb. 1.5.1 Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Dendrimere

1.6 Zielsetzung

Trotz der Vielfalt an Dendrimertypen und der im letzten Jahrzehnt stark angestiegenen Anzahl der damit verbundenen Publikationen ist es erstaunlich, wie wenig an steifen Dendrimern geforscht wurde. Dies liegt zum einen an der begrenzten Anzahl an Molekülbausteinen, die die Darstellung von steifen Dendrimern erlauben und an der Schwierigkeit, diese Dendrimere zu funktionalisieren. Lediglich die hochsteifen Triangulene von DE MEIJERE et al. [63] und Iptycene von HART et al. konnten bis zur jeweils zweiten Generation synthetisiert und charakterisiert werden. Eine Funktionalisierung fand nur im Falle des letzteren, durch die Synthese eines wasserlöslichen Tritypticens von WEBSTER statt [128]. Eine größere Anzahl an funktionellen Derivaten wurde nur von den Polyphenylen-Ethinylen-Dendrimern von MOORE et al. dargestellt. Sie synthetisierten sie z. B. Carboxy- [129], Oligoethylen- [73] sowie Perylen-substituierte Dendrimere [130-132] und untersuchten die Eigenschaften der erhaltenen Dendrimere. Während die Carboxy- und Oligoethylensubstituenten zur Wasserlöslichkeit der Dendrimere führten, konnten Perylene, die an ein Poly(phenylen-ethylen)-Dendron geknüpft waren, durch Anregung der peripheren Phenylgruppen in einem Antenneneffekt zur Fluoreszenz angeregt werden. Anhand der oligoethylensubstituierten Poly(phenylen-ethylen)-Dendrimere konnte aber auch die Formvariabilität dieser Dendrimere nachgewiesen werden, da sich diese Moleküle in der flüssigkristallinen Phase zu Scheiben planarisieren [73]. Trotz ihrer frühen Synthese und Charakterisierung wurde im Falle der von MILLER und NEENAN synthetisierten Polyphenylen-Dendrimere bisher nur ein teilfluoriertes Analogon präsentiert [75]. Neuerdings haben KIMURA et al. Untersuchungen zu den Abschirmungseigenschaften von mit Polyphenylen-Dendronen funktionalisierten Kernen vorgestellt. So stellten sie polyphenylendendron-funktionalisierte Cobaltphthalocyanine bzw. Bisterpyridylruthenate her [133, 134] und beobachteten die Aggregation des zentralen Komplexes im Falle der Cobaltphthalocyanine bzw. den Einfluss der Elektronentransfer-Prozesse im Falle der Ruthenat-Komplexe.

Wie im letzten Absatz deutlich wurde, besteht weiterhin die Notwendigkeit der Suche nach nanometergroßen Dendrimern, die eine leichte Funktionalisierbarkeit und damit Variation der Eigenschaften bei einer definierten Form erlauben. Generelle Zielsetzung dieser Arbeit ist also die Synthese von formstabilen Dendrimern, deren Funktionalisierung und Charakterisierung.

Eine erhöhte Formstabilität zeigten laut Molekularmechanikrechnungen besonders die in unserem Arbeitskreis von F. MORGENROTH [80] und A. J. BERRESHEIM [122] synthetisierten Polyphenylen-Dendrimere. Während die von ihnen untersuchten Dendrimere Mobilität zulassende Kerne wie **14**, **16** und **17** besitzen, die eine Formstabilität des gesamten Moleküls verhindern, sollten laut diesen Rechnungen besonders die vom steifen tetraedrischen Kern **15** ausgehenden Dendrimere eine mit der Zeit in erster Näherung invariable globuläre Form besitzen. Daher ist die monodisperse Synthese der ethinylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere ausgehend vom tetraedrischen Kern **15** ein erstes Ziel dieser Arbeit. Schwerpunkt dabei soll die Optimierung der von F. MORGENROTH entwickelten Synthese sein, durch welche größere Mengen für die weitere Funktionalisierung und Charakterisierung bereitstehen.

Parallel zur divergenten Synthese soll ein neuer konvergenter Ansatz präsentiert werden. Während die divergente Synthese nur die Einführung von einer Sorte von Endgruppen in einem letzten Reaktionsschritt erlaubt, können durch den konvergenten Ansatz räumlich unterschiedlich funktionalisierte Dendrimere z. B. an zwei entgegengesetzten Hälften hergestellt werden.

Der größte und wichtigste Teil der Arbeit widmet sich der Oberflächenfunktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere und ihrer Charakterisierung. In Kapitel 2.2 wird zuerst auf die prinzipiellen Möglichkeiten der Synthese von oberflächenfunktionalisierten Dendrimern eingegangen. Dabei sollen zwei Arten von Funktionalisierungen untersucht werden:

- über die Addition von funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen und
- über die polymeranalogue Umsetzung von funktionalisierten Dendrimern.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Bestimmung der Größe und der Mobilität des tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimengerüsts. Daher werden nach einer kurzen Präsentation von Berechnungen zur Form, Größe und Dynamik des Polyphenylen-Gerüsts mit Hilfe von Kraftfeld-Methoden eine Reihe von experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung dieser Eigenschaften vorgestellt. Zur Bestimmung der Größe werden im realen Raum abbildende Methoden, wie die Transmissionselektronenmikroskopie sowie die Rasterkraftfeldmikroskopie, und im reziproken Raum abbildende Methoden wie die Lichtstreuung und die Positronenannihilationsspektroskopie genutzt. Die Dynamik der Molekülstruktur der Dendrimere wird mittels Festkörper-Kernresonanzspektroskopie-

Untersuchungen wie auch Rasterkraftfeldmethoden bestimmt. All diese Untersuchungen werden an unsubstituierten bzw. methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern durchgeführt.

Eine weitere Zielsetzung ist die Modifizierung der Eigenschaften der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere durch ihre Oberflächenfunktionalisierung. In Kapitel 2.4 wird daher die Synthese einer Reihe von mit *n*-Dodecyl-Ketten substituierten Polyphenylen-Dendrimern unterschiedlicher Größe und Form vorgestellt. Es entstehen dadurch nanometergroße Moleküle mit einem steifen inneren Kern und einer weichen Außenschale. Die weiche Außenschale soll dabei die Rolle eines „Weichmachers“ haben, welcher dem harten Kern eine gewisse Mobilität ermöglicht und so den Weg zur eventuellen Selbstorganisation erlaubt. Daher wird der Schwerpunkt der Charakterisierung dieser Dendrimere die Selbstorganisation im Volumen und auf der Oberfläche liegen.

Moleküle mit hartem Kern und weicher Schale sind auch Sternpolymere mit einem Kern aus Polyphenylen-Dendrimern und Armen aus flexiblen linearen Polymeren. Zur Synthese dieser Sternpolymere werden zuerst Dendrimerinitiatoren entwickelt. Nach anschließender Polymerisation der Dendrimer-Initiatoren mit Styrol, *t*-Butylacrylat bzw. ϵ -Caprolacton werden die mechanischen Eigenschaften dieser Stern-Polymere untersucht.

Da die Kraftfeld-Berechnungen der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere die Existenz von stabilen Hohlräumen voraussagen (s. Kap. 2.3.2), könnten Gastmoleküle in sie eindringen. Eine Möglichkeit, dies zu untersuchen, ist die Herstellung von wasserlöslichen Polyphenylen-Dendrimern und die Untersuchung der Einlagerung von hydrophoben Proben im wässrigen Medium. Zu diesem Zweck werden carbonsäuresubstituierte Polyphenylen-Dendrimere entwickelt und angewendet. Anschließend erfolgt eine Untersuchung der Wirt-Eigenschaften dieser Moleküle durch die spektroskopische Analyse geeigneter Sondenmoleküle.

2 Hauptteil

2.1 Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

Eine erste Aufgabe dieser Dissertation ist die Synthese von ethinylsubstituierten Dendrimeren verschiedener Größe, die Ausgangspunkt für die Darstellung von funktionalisierten Dendrimeren sind und eine Reihe von Untersuchungen zur Charakterisierung und Anwendung ermöglichen. Aus der Reihe möglicher Kerne wurde das tetraethinylsubstituierte Tetraphenylmethan **15** als Ausgangspunkt für die Dendrimersynthese ausgewählt, da sich dessen hohe Steifigkeit auf das gesamte Dendrimer auswirkt. Weiterhin erlaubt die tetraedrische Anordnung der Ethinylgruppen am Kern das Wachstum der Dendrimerarme in Richtung der Ecken eines Tetraeders und führt somit zu einem gleichmäßigen dreidimensionalen Wachstum des Dendrimers.

Zwei Synthesewege werden im folgendem aufgezeigt: eine divergente Methode und eine konvergente Methode. Als erstes soll auf die divergente Synthese von tetraedrischen Dendrimeren eingegangen werden. Nachdem die Synthese der ersten Generation der ethinylsubstituierten und der ersten beiden Generationen der tri-*iso*-propylsilylsubstituierten tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, **Td-G₁(-EthTiPS)₈** und **Td-G₂(-EthTiPS)₁₆** von F. MORGENROTH präsentiert wurde, sollen zwei weitere neue Generationen der ethinylsubstituierten tetraedrischen Dendrimere als Vorstufen für funktionelle Dendrimere vorgestellt werden. Im zweiten Teil wird im Rahmen dieser Arbeit eine neu entwickelte konvergente Synthese präsentiert, die die Funktionalisierung mit unterschiedlichen Arten von Substituenten an der Oberfläche des Dendrimers erlaubt.

2.1.1 Divergente Synthese

Startpunkt der divergenten Synthese der tetraedrischen Dendrimere ist die Addition des AB₂-Monomers **13** an den tetrafunktionellen Kern Tetra-(4-ethinylphenyl)methan (**15**). Der tetraedrische Kern **15** wird in drei Schritten ausgehend von Tetraphenylmethan **25** synthetisiert (Abb. 2.1.1.1) [80]. Dabei wird in einem ersten Schritt das Tetraphenylmethan **25** mittels Jodierung mit Jod und [Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol zum Tetra-(4-jodphenyl)methan **26** umgesetzt [135]. Durch die palladiumkatalysierte Kupplung von **26** mit

2. Hauptteil

Trimethylsilylacetylen erhält man das Tetrakis-[4-(2-trimethylsilylethin-1-yl)-phen-1-yl]-methan (**27**), das nach Behandlung mit Tetrabutylammoniumfluorid den tetraedrischen Dendrimerkern **15** ergibt.

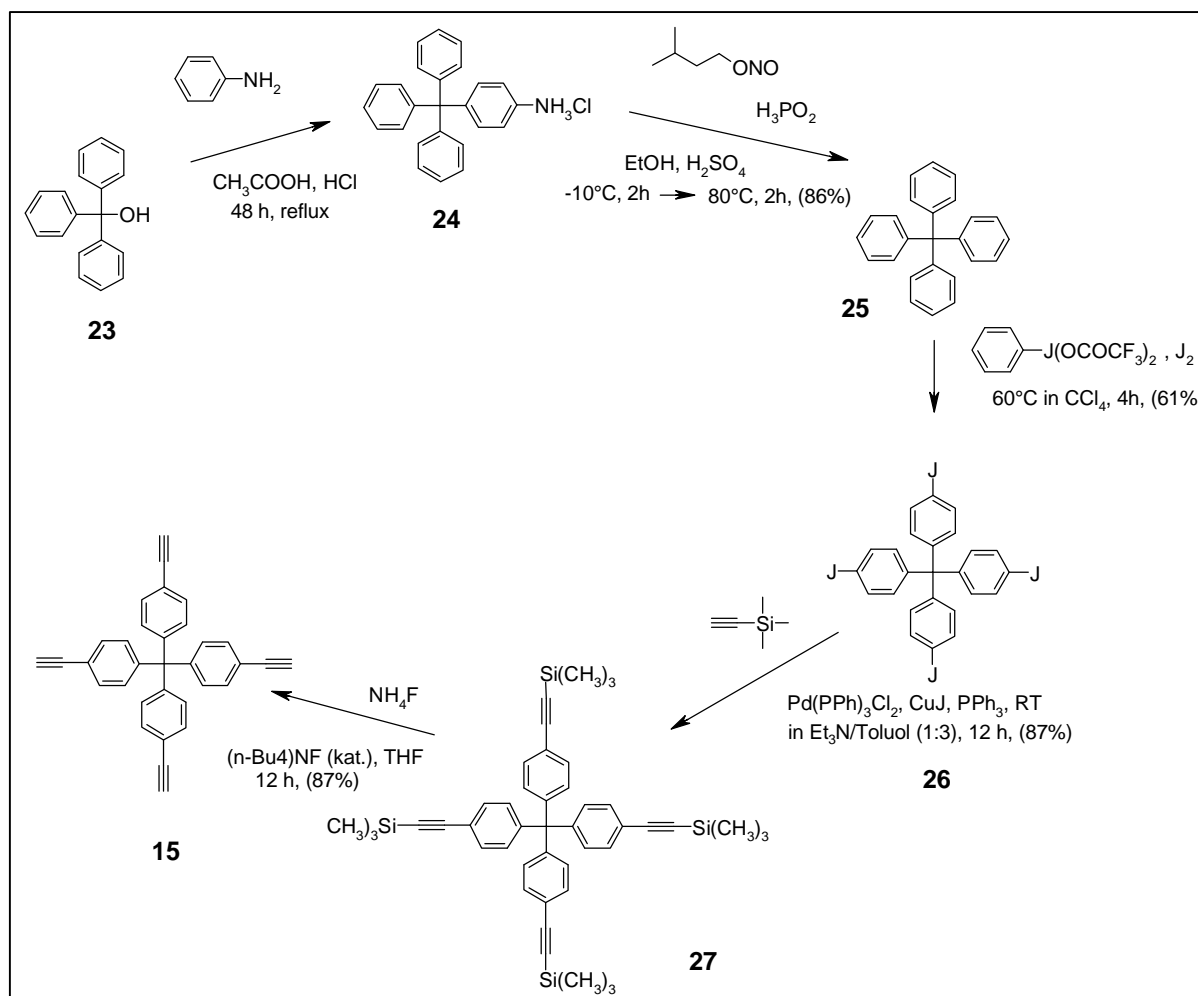


Abb. 2.1.1.1: Synthese von Tetra-(4-ethinylphenyl)-methan **15**

Die Schwierigkeiten der Herstellung dieses Dendrimerkerns in größerem Maßstab sind weniger von chemischer, als von kostentechnischer Natur. Einer der Kostenfaktoren ist das im Handel erhältliche Tetraphenylmethan (**25**) (100 DM/g). Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das Tetraphenylmethan nach einer Vorschrift von GRIMM et al. [136] aus den billigen Ausgangsstoffen Triphenylmethanol (**23**) und Anilin synthetisiert. Das aus der säurekatalysierten Substitution des Anilins mit dem Triphenylmethanol (**23**) erhaltene Aminorivat setzt man nach Diazotierung mit Isoamylnitrit und Deazotierung mit unterphosphoriger Säure zum Tetraphenylmethan (**25**) um. Auf diese Weise konnten pro Reaktion 100 g Tetraphenylmethan (**25**) hergestellt werden (Gesamtausbeute 86%).

F. MORGENROTH benutzt für die Synthese der ersten beiden Dendrimergenerationen des tri-*iso*-propylsilylethynylsubstituierten tetraedrischen Dendrimers **Td-G₁(-EthTiPS)₈** und **Td-G₂(-EthTiPS)₁₆** einen Überschuß des AB₂-Bausteins **13**, den er in einem Gemisch von Tetraethylenglycol und Diphenylether gelöst auf 195°C erhitzt. Das von ihm entschützte Dendrimer **Td-G₁(-Eth)₈** bzw. der Kern **15** wird gelöst ebenfalls in einem Lösungsmittelgemisch von Tetraethylenglycol und Diphenylether über 12 h mittels einer Spritzenpumpe zutropft. Das langsame Zutropfen ist nötig, da das einfache Heizen des Reaktandengemisches nur zur teilweisen Umsetzung führte. Ein Erhöhen der Reaktionstemperatur empfahl sich nicht, da bei höheren Temperaturen die Tri-*iso*-propylsilylgruppen abgespalten worden wären [80].

Zur Untersuchung der optimalen Bedingungen für die DIELS-ALDER-Cycloaddition wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. So standen als Lösungsmittel neben dem von F. MORGENROTH beschriebenen Diphenylether, 1-Methylnaphtalin und Tetraethylenglycol mit Siedepunkten über 200°C auch die niedriger siedenden Lösungsmittel *o*-Xylol (Sp. 142°C) und 1,4-Dichlorbenzol (Sp. 173°C) zur Verfügung. Es stellte sich heraus, daß während bei den von F. MORGENROTH benutzten Lösungsmittel Reaktionszeiten von bis zu 24h nötig sind, um die Reaktion zu vervollständigen, im Falle von *o*-Xylol bzw. 1,4-Dichlorbenzol die Eliminierung von Kohlenmonoxid mit dem Sieden des Lösungsmittels einsetzt, was sich auch im starken Schäumen des Lösungsmittels bemerkbar macht. Ein Zutropfen des Lösungsmittels ist nicht mehr notwendig. Die Reaktanden werden gemeinsam auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels erhitzt. Diese Beobachtungen legen die Erklärung nahe, daß zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der DIELS-ALDER-Cycloaddition und zur Eliminierung des Kohlenmonoxids das Sieden des Lösungsmittels nötig ist. Vorteile des niedriger siedenden Lösungsmittels sind nicht nur eine schnellere und schonendere Reaktionsführung, sondern auch das leichtere Entfernen des Lösungsmittels, welches im Falle des *o*-Xylols schon am Rotationsverdampfer geschehen kann.

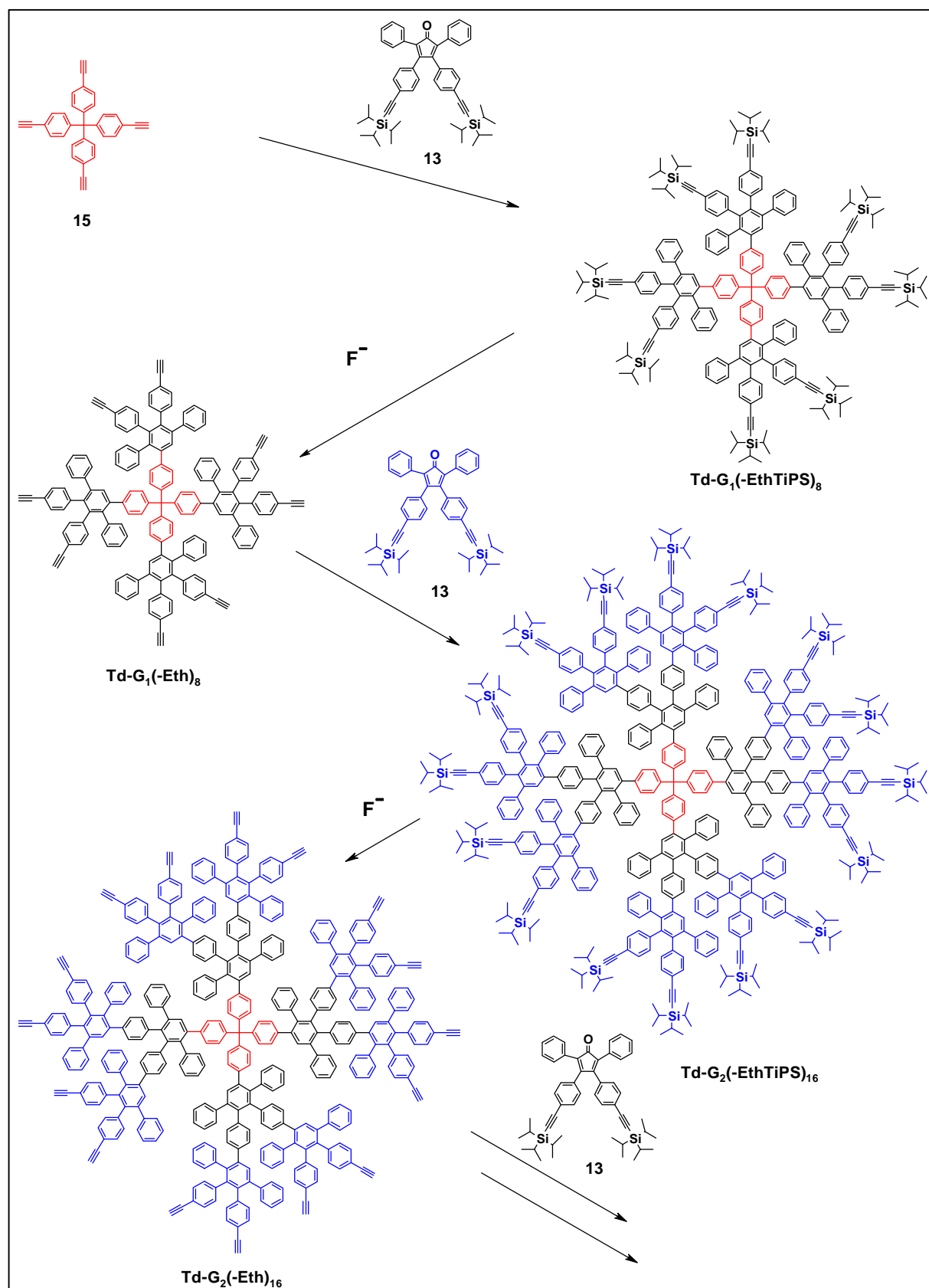


Abb. 2.1.1.2: Divergente Synthese der tetraedrischen ethinyl- und TiPSethinylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere

Der Aktivierungsschritt wurde bei den von F. MORGENROTH synthetisierten Dendrimern mit einem Überschuß an Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran durchgeführt [80]. Das überschüssige Tetrabutylammoniumfluorid konnte nach der Reaktion durch die Trennung des Rohgemisches über einer Kieselgelsäule getrennt werden. Um die aufwendige Kieselgeltrennung zu vermeiden, wird in dieser Arbeit Ammoniumfluorid im Beisein von nur katalytischen Mengen an Tetrabutylammoniumfluorid benutzt. Ein Unterschied in der Reaktivität ist nicht zu beobachten. Das Produkt konnte so nach Extraktion des überschüssigen Ammoniumfluorids mit Wasser und Abrotieren des Lösungsmittels in sauberer Form erhalten werden.

Nach dieser verbesserten Vorschrift wurden für die weitere Funktionalisierung und Charakterisierung sowohl die ersten drei Generationen der ethinylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, **Td-G₂(-Eth)₁₆**, und **Td-G₃(-Eth)₃₂** als auch ihre TiPSsubstituierten Analoga **Td-G₁(-EthTiPS)₈**, **Td-G₂(-EthTiPS)₁₆**, und **Td-G₃(-EthTiPS)₃₂** hergestellt. Die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte liegen alle zwischen 85% und 95%, und die Verluste sind auf das wiederholte Ausfällen des Dendrimers in Ethanol, um die unreaktierten Cyclopentadienonreste zu entfernen, zurückzuführen. Da der Anteil der Verluste mit kleineren Ansätzen zunimmt, lohnt sich für Ansätze unter zwei Gramm eine säulenchromatographische Reinigung, da dadurch nicht nur die Ausbeute erhöht wird, sondern auch eine schnellere Aufarbeitung gegenüber dem Ausfällen, welches längere Filtrationszeiten benötigt, möglich ist. Versuche zur Synthese von monodispersen ethinyl- und TiPSethinylsubstituierten tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimern höher als der dritten Generation scheiterten aufgrund der von A. J. BERRESHEIM beschriebenen in-situ Entschützung von Ethinylgruppen während des Additionsschrittes, die zu polydispersen „überreagierten“ Produkten führen [122]. Grund dafür ist die mit der Generation zunehmende Dichte innerhalb der Dendrimernarme, die zur Abspaltung von TiPS-Gruppen und der Weiterreaktion der so frei gewordenen Ethinylgruppen führt.

Um sich einen Eindruck von dem schnellen Größen- und Massenwachstum der Dendrimere zu machen, muß erwähnt werden, daß im Falle des AB₂-Monomers **13** jedes Monomer mit 406,5 g/mol (AB₂-Monomer (745 g/mol) minus CO (28 g/mol) minus zwei TiPS-Schutzgruppen (2x 156 g/mol)) zum Wachstum des Dendrimers beiträgt. Damit führt die Addition von vier AB₂-Monomeren zum Kern **15** zu einem Massenwachstum von 1.626 g/mol. Beim Wachstum von der ersten zur zweiten Generation verdoppelt sich das

Massenwachstum zu 3252,0 g/mol (Addition von acht AB₂-Monomeren). Zum Vergleich: Die dritte Dendrimergeneration von MILLER und NEENAN hat eine Molekularmasse 1676,2 g/mol [15]. Somit können durch relativ wenige Schritte einheitliche Dendrimere mit Molekularmassen von über 10.000 g/mol hergestellt werden.

Die Charakterisierung der erhaltenen Dendrimere erfolgte mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie. In Abbildung 2.1.1.3 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₁(-EthTiPS)₈** abgebildet. Im Falle von **Td-G₁(-EthTiPS)₈** beobachtet man als intensivstes Signal den Massenpeak ionisiert mit einem Natrium-Kation (3.310,0 g/mol beobachtet; 3.309,4 g/mol berechnet). Weiterhin ist bei 2.469,0 g/mol ein weiteres Signal zu beobachten, das $\frac{3}{4}$ des Massenpeaks entspricht. K. MARTIN konnte in unserem Arbeitskreis nachweisen, daß dieses Signal von der Laserintensität abhängig ist. Somit ist es wahrscheinlich, daß in der Matrix aus dem rigiden Tetraphenylmethan-Zentrum des Dendrimers unter Einwirkung des Laserlichts ein Dendrimerarm abgespalten wird, was zur Entstehung eines sterisch weniger gespannten Triphenylkation-Dendrimers führt (Abb. 2.1.1.4). Das Abspalten eines Dendrimerarms im Massenspektrometer wird praktisch bei allen Dendrimern des tetraedrischen Typs, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, zu beobachten sein. Ein weiteres im Verhältnis zum Massenpeak wenig intensives Signal bei 3.874,6 g/mol kann aufgrund der Massendifferenz zum Massenpeak (560 g/mol) einer in-situ Entschützung mit anschließender Überreaktion eines weiteren Cyclopentadienon-Moleküls **13** zugeordnet werden [122]. Alle Versuche, diese Überreaktion zu beseitigen, z. B. durch Erniedrigung der Temperatur, Wechsel des Lösungsmittels, führten nicht zur Verringerung des Signals. Dieses für andere Dendrimere ab der vierten Generation beobachtete Phänomen kann daher nur durch das „Abbrechen“ einer Schutzgruppe, aufgrund der hohen Dichte um den Tetraphenylkern, während des Additionsschrittes erklärt werden. Die Beobachtung dieser Nebenprodukte in der ¹H-NMR-Spektroskopie war im Gegensatz zur MALDI-TOF-Massenspektrometrie nicht möglich, was auf die Überlappung der aromatischen Protonensignale und auf die geringe Menge an Nebenprodukt zurückzuführen ist. Trotz dieser geringen Nebenreaktionen, die weniger als 5% der Menge des erwünschten Produkts ausmachen und zum anderen um weniger als 10% von der Molekularmasse des Produkts abweichen, sollten die zu untersuchenden Eigenschaften: Größe, Mobilität und Form nicht beeinflußt werden.

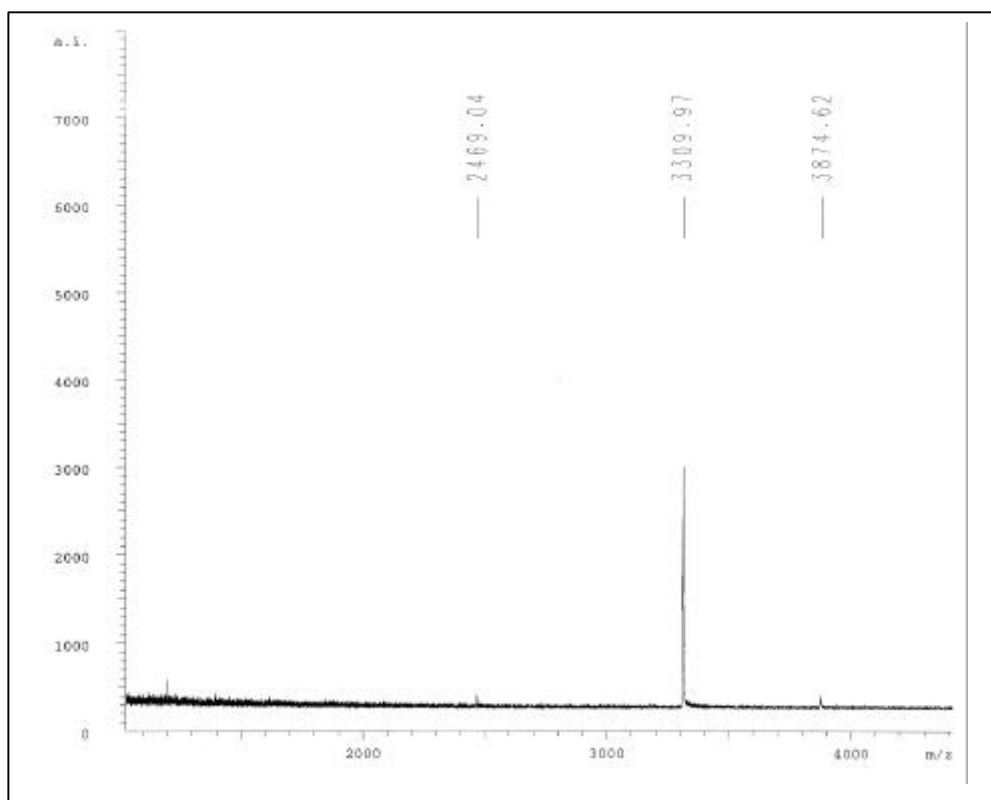


Abb. 2.1.1.3: MALDI-TOF-Massenspektrum des ethynylsubstituierten Dendrimers **Td-G₁(-EthTiPS)₈** (Matrix: Dithranol; Salz: Natriumtriflat)

Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wurde das tetraethynylsubstituierte Tetraphenylmethan **15** als Kern ausgesucht, da es aufgrund seiner Steifigkeit wie auch seiner tetraedrischen Anordnung seiner Ethynyl-Substituenten das Wachstum der Dendrimerarme in Richtung der Ecken eines Tetraeders erlaubt. Dies führt zu einer gleichmäßigen dreidimensionalen Ausdehnung des Dendrimers im Raum. In seiner Dissertation über den Einfluß des Kerns auf die spätere Form des Dendrimers zeigte A. J. BERRESHEIM anhand von Molekülmechanik-Rechnungen, daß die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern ausgehend vom 1,3,5-Triethynylbenzol-Kern (**16**) eher zu einer „scheibenförmigen“ Form dieser Dendrimere führt [122]. In Kap. 2.4 sollen nun experimentelle Beweise für die Abhängigkeit der Form vom Kern anhand der Selbstorganisation von alkylsubstituierten Dendrimern präsentiert werden. Daher wurden nach den Vorschriften von A. J. BERRESHEIM die Dendrimere **Tri-G₁(-EthTiPS)₆**, **Tri-G₁(-Eth)₆** und **Tri-G₂(-EthTiPS)₁₂** synthetisiert. Als Ausgangsstoff für die Synthese von funktionalisierten Dendrimern mit trigonalem Kern wurde zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit das Dendrimer **Tri-G₂(-Eth)₁₂** durch die Entschützung von **Tri-G₂(-EthTiPS)₁₂** mit Ammoniumfluorid und Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran hergestellt (s. Abb. 2.1.1.5). Das Dendrimer

Tri-G₂(-Eth)₁₂ konnte nach säulenchromatographischer Trennung in 88% Ausbeute als farblose Substanz erhalten werden. Die Reinheit und die Vollständigkeit der Umsetzung von **Tri-G₂(-Eth)₁₂** wurde wie im Falle der tetraedrischen Dendrimere mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht.

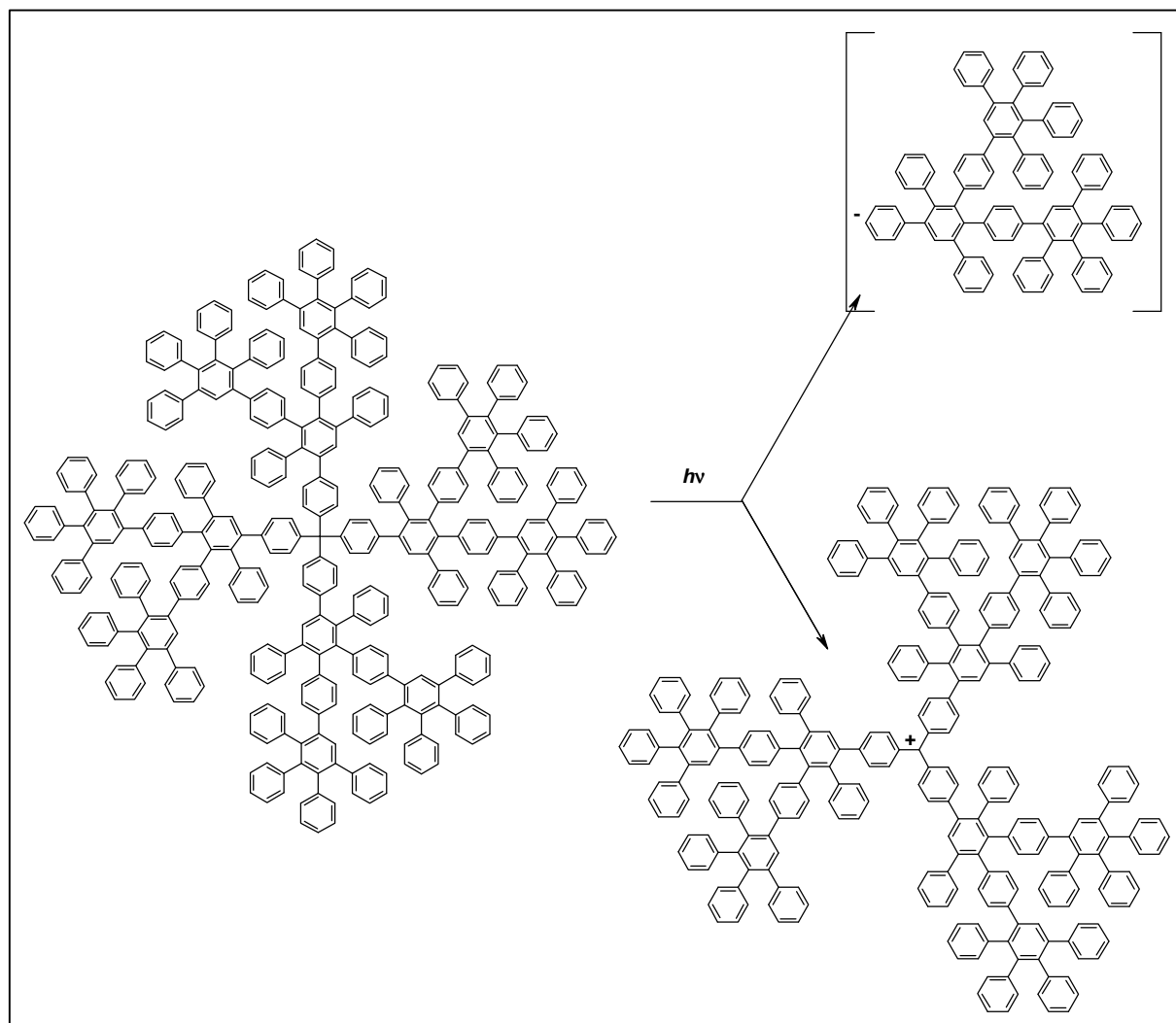


Abb. 2.1.1.4: Spaltung der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere, hier am Beispiel von **Td-G₂(-H)₁₆**, unter Einwirkung des Laserlichts des MALDI-TOF-Massenspektrometers. Es entsteht ein dendritisches Triphenylmethankation, das $\frac{3}{4}$ der Molekularmasse des Dendrimers entspricht.

Wie im Falle der anderen Dendrimere beobachtet man im MALDI-TOF-Massenspektrum den erwarteten Massenpeak bei 3787 g/mol und keine Bildung von Nebenprodukten, die z. B. auf eine unvollständige Reaktion hin deuten würden. Im Gegensatz zu den tetraedrischen Dendrimern zeigen die Dendrimere ausgehend vom Kern **16** keine Abspaltung eines Dendrimerarms während der Untersuchung in der MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Im

NMR-Spektrum erkennt man im aromatischen Bereich weiterhin die wie im Falle der tetraedrischen Dendrimere tieffeldverschobenen Signale der einzelnen Signale der zentralen Benzolringe der Pentaphenylbenzol-Wiederholungseinheiten und im aliphatischen Bereich die Signale der zwölf Protonen der Ethinylfunktionen. Insgesamt unterscheidet sich die Synthese der trigonalen Dendrimere nicht von denen, der tetraedrischen Dendrimere. Die erhaltenen Dendrimere sind unabhängig vom Kern in derselben Qualität und Reinheit und mit demselben synthetischem Aufwand zu erhalten.

Wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, ist die divergente Methode zur Synthese von hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimeren aus zwei Gründen sehr nützlich. Sie erlaubt nicht nur die Bereitstellung größerer Mengen ethinylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere, die Ausgangsstoffe für die funktionellen Dendrimere sind, sondern ist auch die einzige Synthesemöglichkeit für Polyphenylen-Dendrimere der dritten und vierten Generation, wie im nächsten Kapitel zur konvergenten Synthese gezeigt wird.

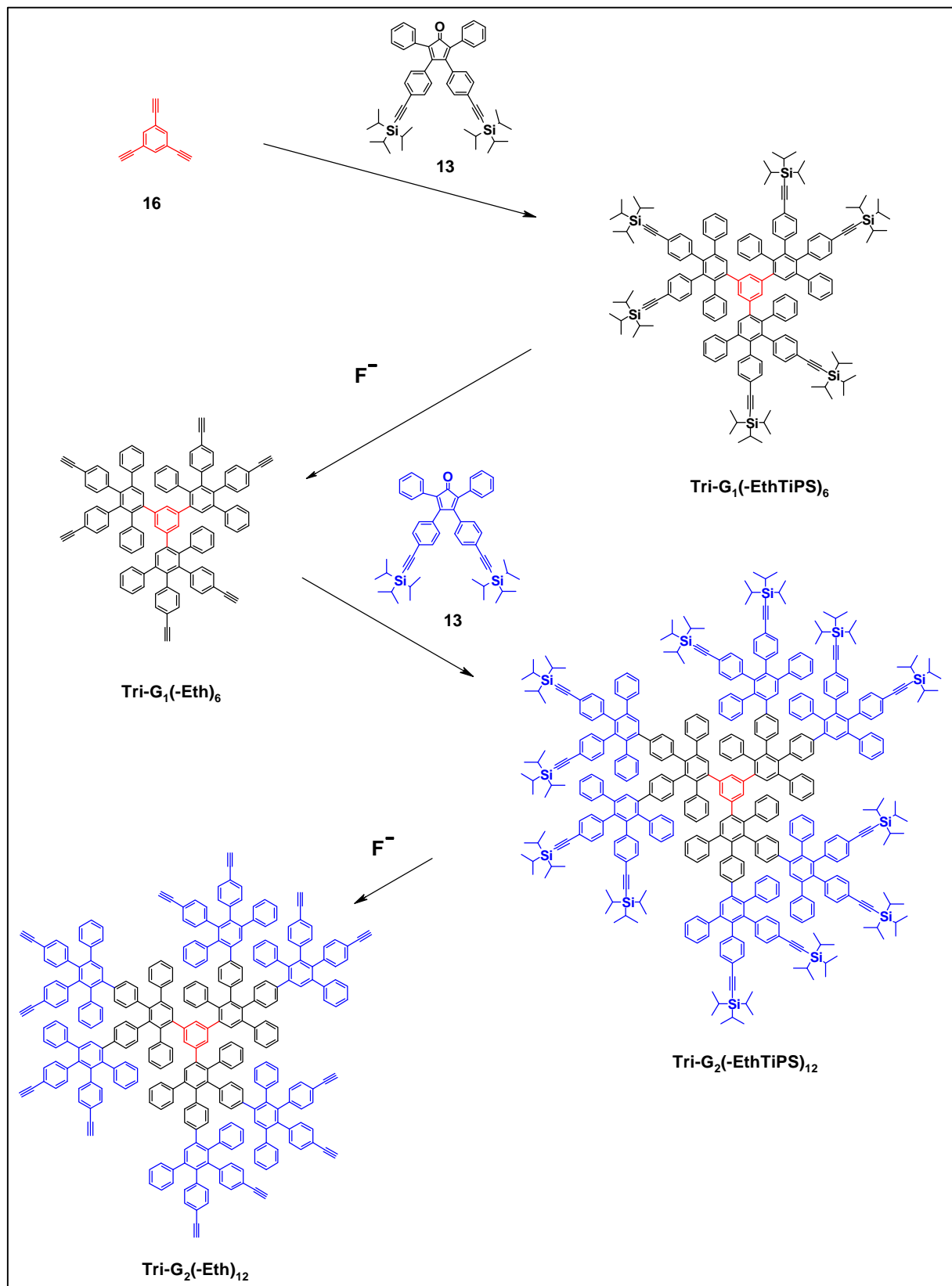


Abb. 2.1.1.5: Divergente Synthese der ethinyl- und TiPSethinylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere die vom Kern **16** ausgehen

2.1.2 Konvergente Synthese

Die divergente Synthese erlaubt die schnelle Synthese von Polyphenylen-Dendrimern in hohen Ausbeuten bis zur vierten Generation. Es stellt sich also die Frage, wozu eine konvergente Synthese derselben Dendrimere nötig ist. Ein großer Nachteil der divergenten Synthese von Polyphenylen-Dendrimern ist jedoch, daß in einem Wachstumsschritt nur eine Sorte von funktionalisiertem Tetraphenylcyclopentadienon addiert werden kann. Um an die Oberfläche von Dendrimern verschiedene Arten von Funktionen einführen zu können, kann man in einem ersten Reaktionsschritt ein Gemisch unterschiedlich funktionalisierter Tetraphenylcyclopentadienone an ein ethinylsubstituiertes Dendrimer addieren. Dies führt aber zu einer statistischen Verteilung der Funktionen bezüglich deren Anzahl und Lage auf der Oberfläche der Dendrimere. Um auf der Oberfläche der Dendrimere Funktionen, bezüglich ihrer Position wie auch ihrer Anzahl gezielt einführen zu können, muß man daher auf einen konvergenten Ansatz zurückgreifen. Bei diesem von FRÉCHET [45-47] vorgestellten Ansatz, werden Dendrone mit unterschiedlichen Arten von Funktionalitäten an selektiv geschützte Kerne addiert. Daher wurde in dieser Arbeit ein neuer konvergenter Weg zur Synthese von hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimern entwickelt.

Die konvergente Synthese der hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimere beruht auf zwei alternierenden orthogonalen Reaktionen: (i) zum einen auf der DIELS-ALDER-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienonen an phenylsubstituierte Ethinyle und (ii) zum anderen auf der doppelten KNOEVENAGEL-Kondensation von Benzilen an 1,3-Diphenylacetone (s. Abb. 2.1.2.1).

Ausgangspunkt der Synthese ist das 4,4'-Diethinylbenzil (**28**), welches zwei ethinylische dienophile Einheiten und eine Ethandionfunktion, das an einer doppelten KNOEVENAGEL-Reaktion teilnehmen kann, enthält. Hergestellt wird es aus Bis-4,4'-(Tri-*iso*-propylsilyl)ethinylbenzil, dessen Tri-*iso*-propylsilylschutzgruppen mittels Kaliumfluorid in DMF abgespalten werden. Das Produkt wird in 70 % Ausbeute nach Kristallisation aus Methyl-*tert*-butylether als gelbe Nadeln erhalten.

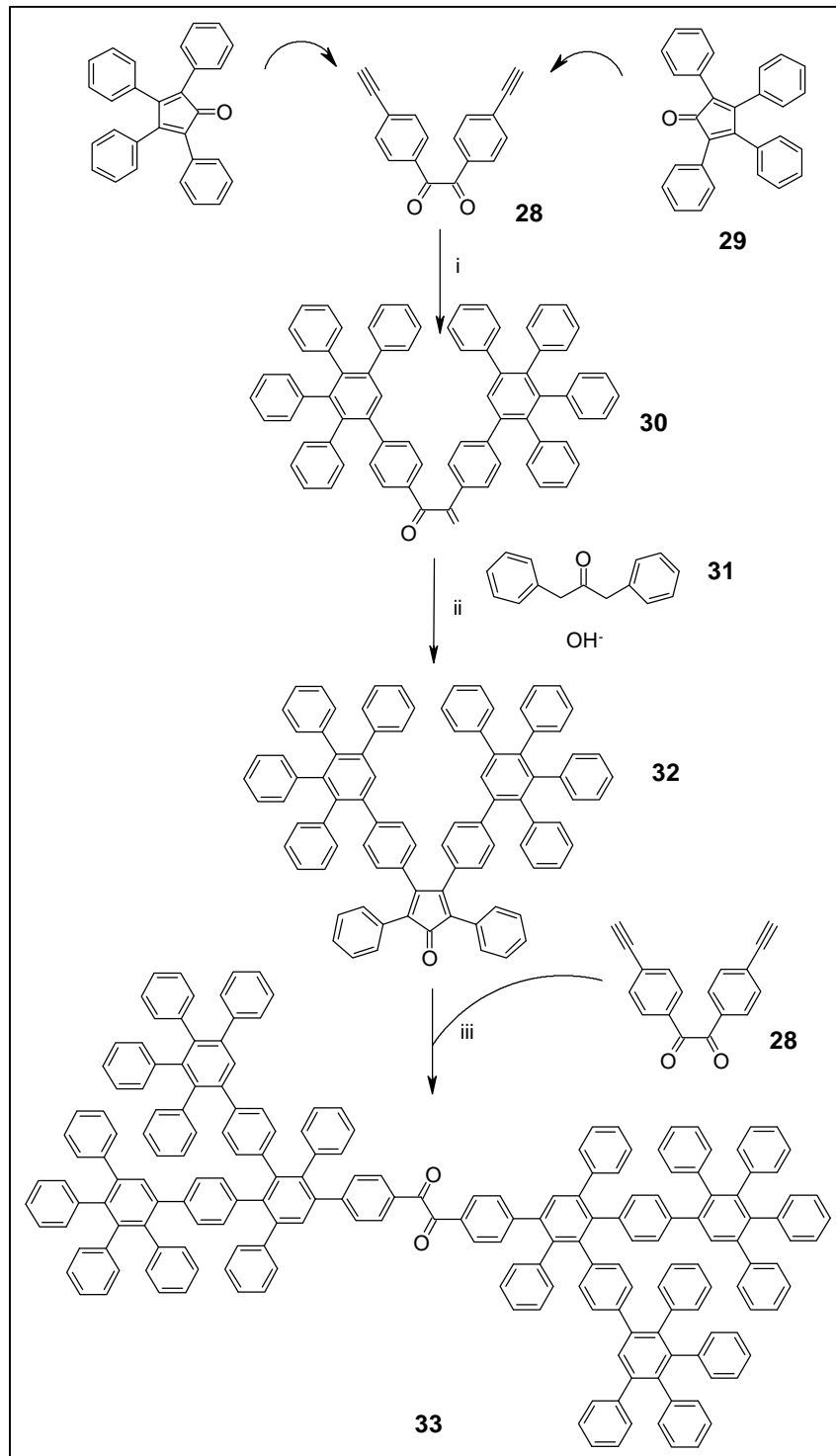


Abb. 2.1.2.1: Konvergente Synthese von hochverzweigten Polyphenylen-Dendronen; i) *o*-Xylol, Rückfluß, ii) Dioxan, 100°C, iii) *o*-Xylol, Rückfluß

Die zweifache DIELS-ALDER-Cycloaddition eines Überschusses von Tetraphenylcyclopentadienen **29** an **28** erfolgt unter Rückfluß in siedendem *o*-Xylol. Nach Beendigung der Reaktion trennt man das Produkt vom überschüssigen

Tetraphenylcyclopentadienon durch mehrmaliges Ausfällen in Ethanol und isoliert so das Benzil-Dendron **30** in 91% isolierter Ausbeute als ein schwach gelbes amorphes Pulver.

Die KNOEVENAGEL-Kondensation von **30** zum entsprechenden Cyclopentadienon-Dendron **32** mit dem 1,3-Diphenylaceton (**31**) erfolgt unter Benutzung eines kleinen Überschusses des Diphenylacetons am besten bei 80°C in Dioxan als Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumhydroxid als Base. Weitere gegen Basen stabile Lösungsmittel wie z. B. Toluol sind für diese Reaktion ebenfalls geeignet. Bedingung ist allerdings, daß beide Reaktanden bei der Reaktionstemperatur vollkommen gelöst sind. Die Isolierung des Cyclopentadienon-Dendrons **32** erfolgt durch Fällung in Ethanol. Man erhält das Cyclopentadienon als ziegelroter amorpher Feststoff in 85% isolierter Ausbeute.

Eine weitere Generation eines Benzil-Dendrons ist **33**, welches ähnlich wie **30** durch die Addition eines kleinen Überschusses des Cyclopentadienon-Dendrons **32** an 4,4'-Diethinylbenzil (**29**) in unter Rückfluß kochendem o-Xylol hergestellt wird. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt die Isolierung wie im Falle der anderen Dendrone durch mehrmaliges Ausfällen in Ethanol. Man erhält das Benzil-Dendron **33** als amorphes gelbes Pulver in 89%-iger Ausbeute.

Zur Herstellung einer weiteren Generation des Cyclopentadienon-Dendrons muß das Benzil-Dendron **33** mit 1,3-Diphenylaceton (**31**) basenkatalysiert reagieren. Die Durchführung dieser Reaktion in Dioxan mit Tetrabutylammoniumhydroxid als Base führte, laut FD-Massenspektrometrie, nur zu einer geringen Menge des erwünschten Produkts und großen Mengen an Nebenprodukten, die durch Polykondensation der Reaktanden entstanden sind. Variationen des Lösungsmittels, z. B. Toluol oder N,N-Dimethylformamid, oder der Base wie z. B. Lithiumhydroxid in N,N-Dimethylformamid statt Tetrabutylammoniumhydroxid haben zu keiner wesentlichen Zunahme der Menge an Produkt gegenüber den Nebenprodukten geführt. Eine präparative chromatographische Trennung erschien laut Dünnschichtchromatographie ebenfalls nicht möglich, was durch die geringen Unterschiede bezüglich der Affinität zu Kieselgel aufgrund der großen Polyphenylen-Substituenten der Dendrone zu erklären ist. Der geringe Umsatz des Benzil-Dendrons **33** zum Cyclopentadienon-Dendron kann durch die große sterische Hinderung der Polyphenylen-Arme, die bevorzugt eine anti-Konformation der Polyphenylen-Substituenten des Benzils und somit auch der vicinalen Carbonyle einnehmen, erklärt werden (s. Abb. 2.1.2.1). Aufgrund

der Größe der Polyphenylen-Arme ist eine schnelle Reorientierung in eine günstige Konformation nicht möglich, die für einen nukleophilen Angriff von **31** und der nachfolgenden Cyclisierung zum Cyclopentadienon nötig wäre.

Die vierfache Cycloaddition eines Überschusses des Cyclopentadienon-Dendrons **32** an 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl **14** bzw. Tetra-(4-ethinylphenyl)methan **15** in Diphenylether bei 200 °C führt zu den Dendrimern **18** und **19** (s. Abb. 2.1.2.2). Die Produkte werden mittels Ausfällen aus Ethanol erhalten (89% bzw. 85% isolierte Ausbeute). Die Moleküle **9** und **10** entsprechen der zweiten Generation der entsprechenden divergent hergestellten Dendrimern **Biph-G₂(-H)₁₆** bzw. **Td-G₂(-H)₁₆**.

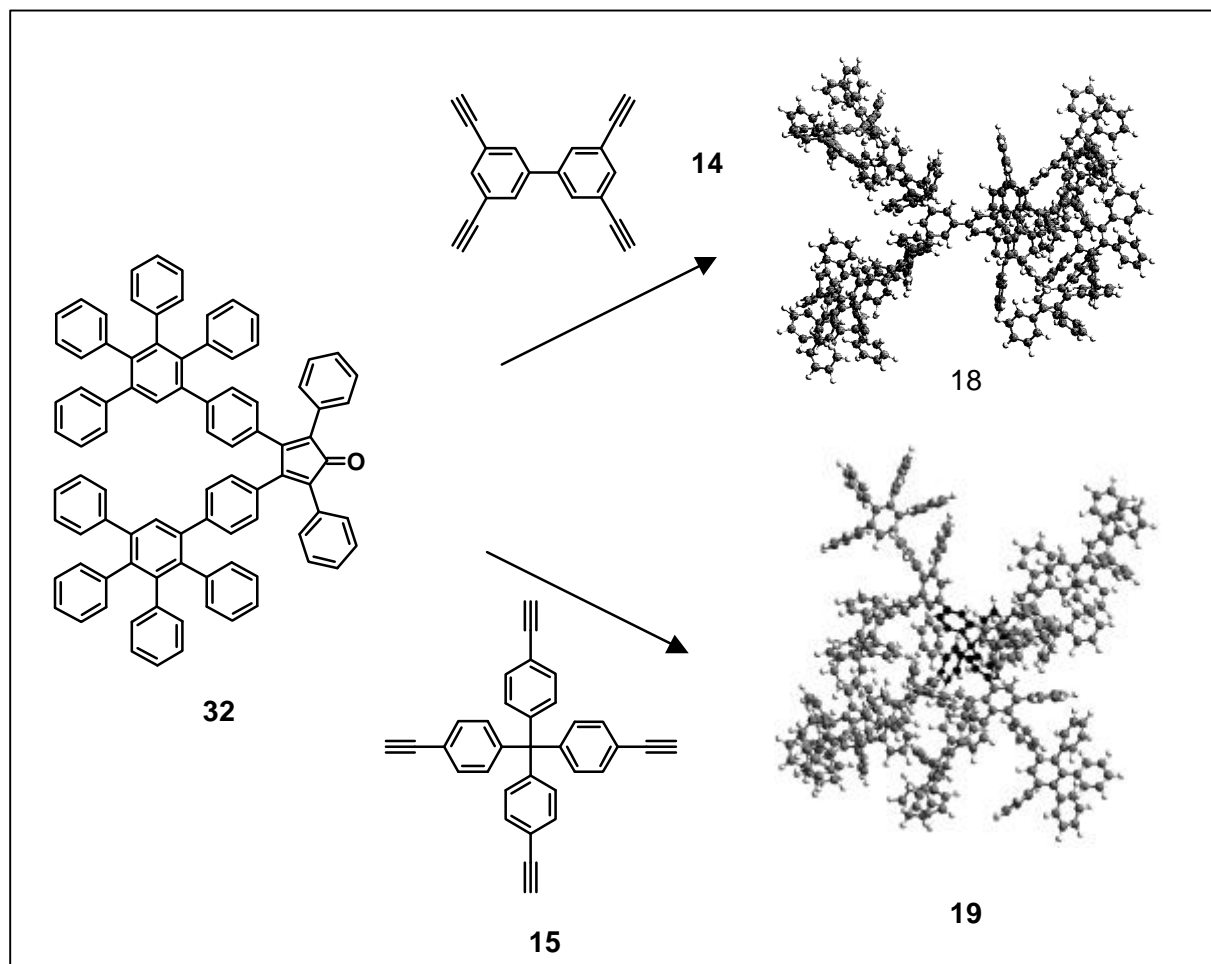


Abb. 2.1.2.2: Konvergente Synthese der zweiten Generation unsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₂(-H)₁₆** (**19**) und **Biph-G₂(-H)₁₆** (**18**)

Sowohl Dendrone als auch Dendrimere sind sehr gut in einigen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol oder Dichlormethan löslich. In anderen Lösungsmitteln wie Ethanol,

Methanol oder Hexan besitzen sie geringe Löslichkeiten, was Ihre Aufarbeitung durch Ausfällen erleichtert.

Wenn man sich die Reaktionszeit vom Cyclopentadienon-Dendron **32** an den biphenylischen Kern **14** betrachtet, ist der mit 48 h bei 200 °C etwa fünf mal länger als die Cycloaddition vom Tetraphenylcyclopentadienon **29** z. B. an **Td-G₁(-Eth)₁₆**, das nur 5 h bei 140 °C benötigt (s. Kap. 2.1.1). Erklärt werden kann diese Beobachtung durch die Größe der Reaktanden **32** bzw. **29**. Beide Reaktanden haben in Form der Cyclopentadienone gleich große reaktive Zentren. Während bei **29** die Substituenten, die Phenylgruppen, im Verhältnis zum reaktiven Zentrum relativ klein sind, hat das Dendron **32** viel größere Substituenten im Vergleich zum reaktiven Zentrum. Dadurch kommt es viel öfter zu produktiven Kollisionen zwischen **29** und **Td-G₁(-Eth)₁₆**, während **32** durch seine sterisch anspruchsvollen Substituenten eine viel längere Zeit bis zu einer geeigneten Position und damit zur Möglichkeit einer erfolgreichen Reaktion mit dem entsprechenden Ethinyl benötigt.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Reaktionszeit, die das Cyclopentadienon-Dendron **32** zur Addition an die Kerne **14** bzw. **15** braucht. Während für die vollständige Umsetzung von Kern **14** 48h benötigt werden, sind für Kern **15** Reaktionszeiten von über einer Woche notwendig. Weiterhin beobachtet man, daß während die ersten drei Ethinylsubstituenten sowohl bei Kern **14** als auch bei **15** schnell abreagieren, so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der vierten Gruppe von der Flexibilität des Kerns ab. Während der biphenylische Kern **14** die Rotation um die Einfachbindung erlaubt und somit die Rotation der noch unreaktierten Ethinylgruppe in eine günstige Position ermöglicht, ist im Falle des tetraedrischen Kerns **15** ein „Ausweichen“ nicht möglich, was sich in den höheren Reaktionszeiten niederschlägt (s. Abb. 2.1.2.1).

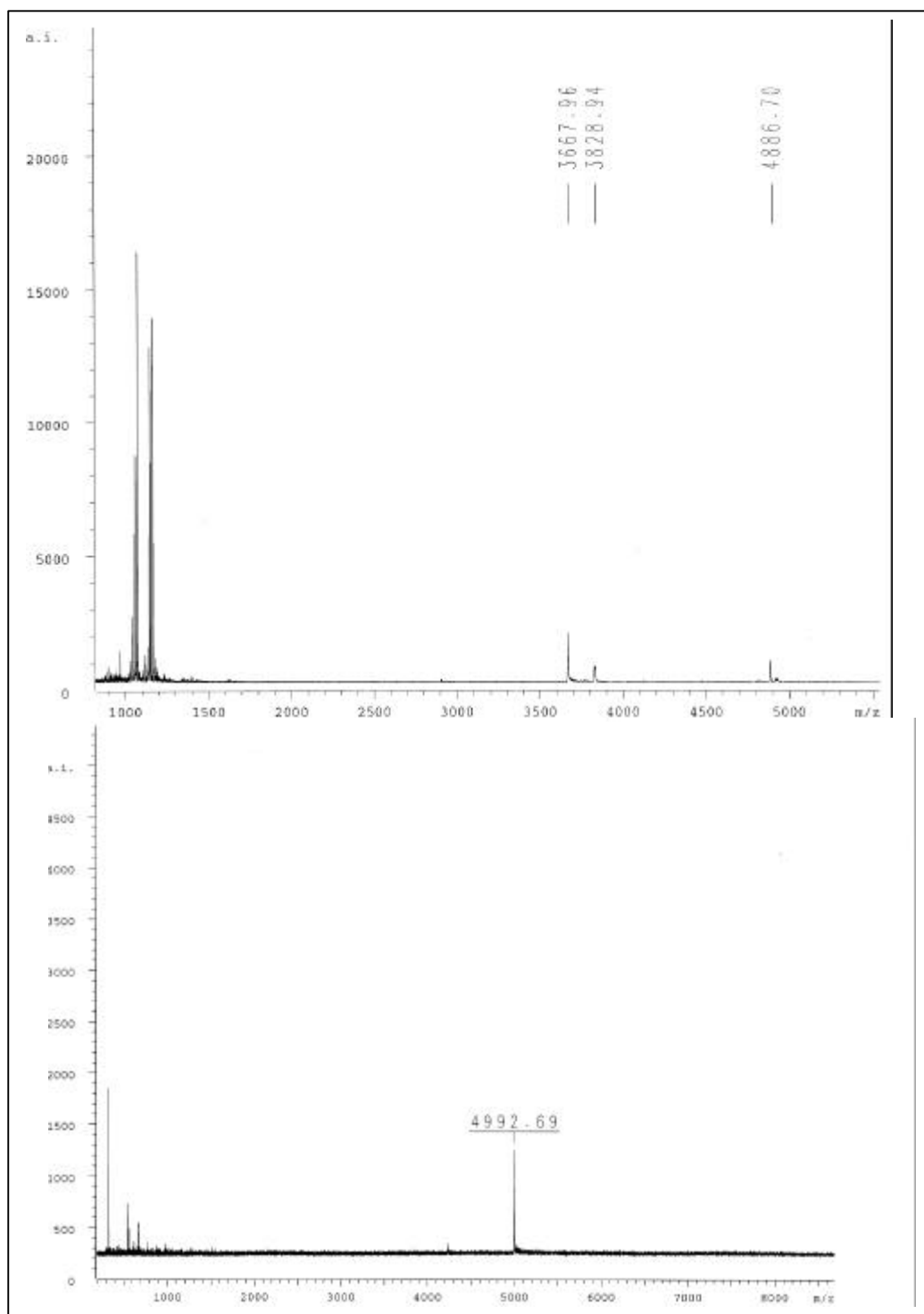


Abb. 2.1.2.3: MALDI-TOF-Massenspektren, aufgenommen während der konvergenten Synthese des Dendron **32** an den tetraedrischen Kern **15**: (a) nach 48h (Matrix: Dithranol, Salz: Kaliumtriflat) und (b) nach 7 Tagen (Matrix: Dithranol, Salz Silbertriflat)

2.1.2 Zusammenfassung zur Synthese des Dendrimergerüsts

Die DIELS-ALDER-Reaktion zwischen ethinylsubstituierten Polyphenylenen und substituierten Tetraphenylcyclopentadienonen erlaubt die einfache und schnelle Synthese von hochverzweigten ethinylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren bis zur dritten Generation und Molekularmassen von über 10.000 g/mol. Diese Dendrimere bilden weiterhin die Ausgangsbasis für funktionelle Dendrimere unterschiedlicher Größe und Form. Zwei Ansätze zur Synthese wurden vorgestellt: ein divergenter und ein neu entwickelter konvergenter Ansatz:

- Der divergente Ansatz erlaubt die schnelle Synthese von großen Mengen ethinylsubstituierter hochverzweigter Dendrimere bis zur dritten Generation ausgehend von einem beliebigen Kern. Vorteile dieser Variante liegen in der Synthese höherer Generationen und der vielfachen Verwendbarkeit der ethinylsubstituierten Dendrimere.
- Der konvergente Ansatz startet die Synthese der Dendrimere von der Oberfläche aus. Im Gegensatz zum divergenten Ansatz erlaubt er, aufgrund der sterischen Hinderung der reaktiven Zentren nur die Herstellung von Dendrimeren bis zur zweiten Generation. Vorteil gegenüber der divergenten Synthese ist die Möglichkeit der Addition von Dendronen, die mit Funktionen unterschiedlicher Art versehen sind, an Dendrimer-Kerne und somit die Herstellung von Dendrimeren mit unterschiedlichen Funktionen an ihrer Oberfläche [137].
- Die Dendrimere der auf den Tetraeder-Kern **15** aufbauenden Serie zeigen gegenüber anderen Kernen eine geringe Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten. Dies kann mit der höheren Steifigkeit dieser Moleküle erklärt werden, die in Kap. 2.3.2 experimentell belegt wird. Nichtsdestotrotz sollten diese Nebenprodukte auf Grund ihrer geringen Konzentration und Massendifferenz praktisch keinen Effekt auf Größe, Form und Steifigkeit haben.

2.2 Oberflächenfunktionalisierung von Dendrimern

Nach der Vorstellung der divergenten und konvergenten Synthese von Polyphenylenen soll nun, bevor die Synthese und die Eigenschaften einzelner funktionalisierter Dendrimere vorgestellt wird, eine allgemeine Einführung zur Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern präsentiert werden. Wie in der Einleitung beschrieben, sind zwei Orte der Funktionalisierung möglich: zum einen auf der Oberfläche der Dendrimere, zum anderen im Inneren. Durch die Funktionalisierung der Oberfläche kann man die Wechselwirkungen der Dendrimere mit der Umgebung, z. B. die Löslichkeit, gezielt beeinflussen. Weiterhin können Moleküle an der Oberfläche der Dendrimere befestigt werden und deren Eigenschaften, z. B. Aggregation oder Permeabilität durch Membranen, durch die Trägerung am Dendrimer verändern. Funktionen im Inneren werden durch das Dendrimergerüst von der Umgebung abgeschirmt.

Eine systematische Untersuchung von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern gibt es bis jetzt noch nicht. In der Literatur sind nur zwei Beispiele für oberflächenfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere des MILLERSchen Typs zu finden. So synthetisierten MILLER und NEENAN ein in der letzten Generation perfluoriertes Polyphenylen-Dendrimer, das wegen seiner höheren Hydrophobizität sowie Volatilität von Interesse ist [75]. Weiterhin präsentierten WANG et al. ein an der Oberfläche thiophen- und α -bromthiophenfunktionalisiertes MILLER'sches Polyphenylen-Dendrimer, das noch weiterer Untersuchung bedarf [138]. In einer zu dieser parallelen Arbeit in unserem Arbeitskreis synthetisierte A. HERRMANN auf der Oberfläche und im Inneren mit Perylen-Farbstoffen versehene Polyphenylen-Dendrimere des MÜLLENSchen Typs, die mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie auf intramolekulare Wechselwirkungen der Farbstoffe untersucht wurden [139-142]. Man beobachtete die Excimer-ähnliche Wechselwirkung zwischen benachbarten Perylen-Funktionen. Um den Abschirmungseffekt von dendritischen Polyphenylenen zu untersuchen, wurden Porphyrin- und Ruthenium(II)bisterphenyl-innenfunktionalisierte MILLERSche Polyphenylen-Dendrimere von KIMURA et al. präsentiert [133, 134]. Sie untersuchten die Redox- und photophysikalischen Eigenschaften dieser innenfunktionalisierten Dendrimere in Abhängigkeit der Größe des umgebenden Polyphenylen-Dendrimers.

Bei der Darstellung von funktionalisierten Dendrimeren mit einheitlichem Molekulargewicht gelten für den Funktionalisierungsschritt ähnlich wie für den Dendrimerwachstumsschritt die gleichen Bedingungen: die Reaktion muß mit sehr hohen Ausbeuten und frei von Nebenreaktionen verlaufen. Deswegen sollen im folgenden zwei Funktionalisierungsmethoden vorgestellt werden: (a) erstens, da die DIELS-ALDER-Cycloaddition, wie in Kap. 2.1.1 gezeigt, diesen Bedingungen genügt, ist es naheliegend, geeignet funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone in einem letzten Wachstumsschritt an ethinylsubstituierte Dendrimere zu addieren; (b) zweitens können funktionalisierte Dendrimere in polymeranalogen Reaktionen zu weiteren funktionalisierten Dendrimeren umgesetzt werden.

a. Topologisch definierte Funktionalisierung mittels Addition von funktionalisierten Cyclopentadienonen

Der Vorteil der DIELS-ALDER-Cycloaddition liegt in der einfachen Durchführung der Reaktion: man erhitzt die Reaktanden gemeinsam in einem inerten Lösungsmittel. Diese Reaktionsbedingungen eröffnen den Weg zu einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Einzige Bedingung ist die thermische Stabilität der Substituenten. Positiv ist ebenfalls, daß eine definierte Anzahl an funktionellen Gruppen an definierte Plätze der Oberfläche des Dendrimers eingeführt werden können, da z. B. an **Td-G₁(-Eth)₈**, das acht Ethinylgruppen hat, bei vollständiger Umsetzung acht funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone addiert werden können. Wenn jedes Tetraphenylcyclopentadienon so wie in Abbildung 2.2.1.1 gezeigt zwei Funktionen hat so erhält man im Falle der Addition an den Kern **15** ein Dendrimer mit acht, an **Td-G₁(-Eth)₈** mit 16 und an **Td-G₂(-Eth)₁₆** mit 32 funktionellen Gruppen.

Damit sich diese Funktionen stets an der Oberfläche der Dendrimere befinden, müssen sie sich am besten in der Verlängerung der sich neu bildenden Phenyl-Phenyl-Bindungen liegen. Dies ist nur möglich, wenn sich der funktionelle Rest in *para*-Position an den Phenylgruppen in der 3- Position des Cyclopentadienonrings befindet (s. Abb. 2.2.1.1). Bei der Addition des einfach substituierten Tetraphenylcyclopentadienons an eine Ethinylbindung können aber zwei Konfigurationsisomere auftreten: eines wo die Funktion in der Verlängerung der neugebildeten Phenyl-Phenyl-Bindung liegt und ein zweites, wo der funktionelle Rest an einem Phenylring der in *meta*-Position zur neugebildeten Bindung liegt. Die einfachste

2. Hauptteil

Möglichkeit diese Konfigurationsisomerie zu umgehen, ist sowohl die 3-als auch die 4-Position des Cyclopentadienonrings des Tetraphenylcyclopentadienons zu funktionalisieren.

Tetraphenylcyclopentadienon und seine Derivate werden durch die Kondensation von entsprechend substituierten Benzilen und 1,3-Diphenylaceton hergestellt [101, 143-148]. Die Reaktion verläuft dabei über die doppelte basenkatalysierte KNOEVENAGEL-Kondensation des Benzils an das Diphenylaceton. Über die Eliminierung von Wasser wird das Gleichgewicht der Reaktion dabei in Richtung des Produkts verschoben. Folglich ist eine weitere Bedingung für die Einführung von Substituenten auf diesem Wege deren Stabilität gegen Basen.

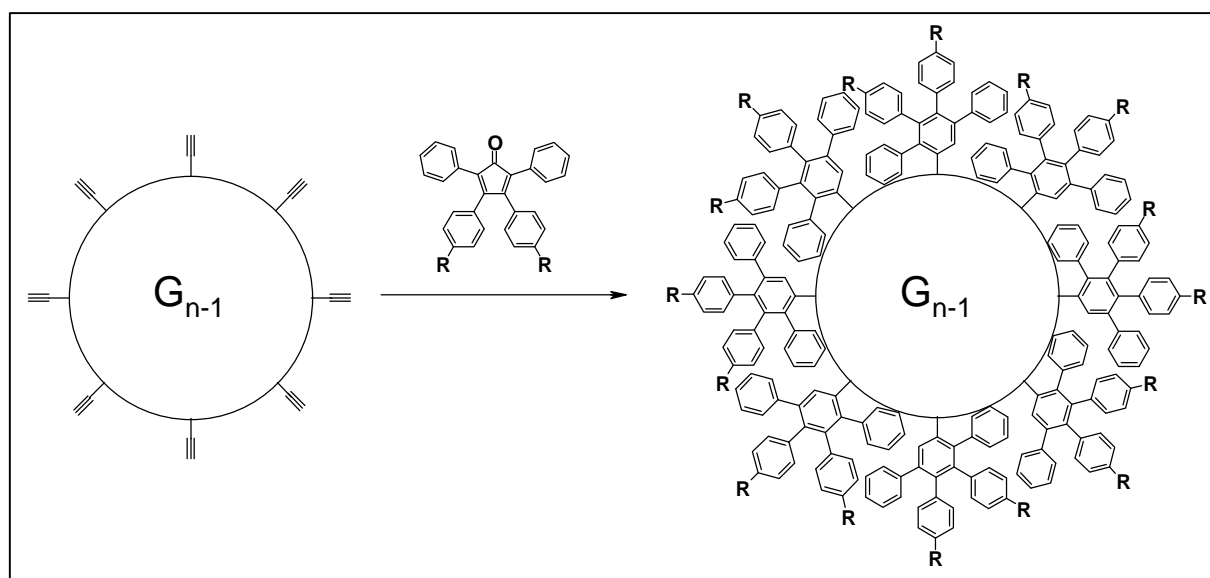


Abb. 2.2.1.1 Topologisch definierte Funktionalisierung mittels Addition von funktionalisierten Cyclopentadienonen

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun die Synthese einer Reihe von oberflächenfunktionalisierten Dendrimere vorgestellt werden:

- Mit Hilfe unsubstituierter, methyl- und methylthiosubstituierter Dendrimere werden die charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. Ausdehnung, Form oder Mobilität der Polyphenylen-Dendrimergestelle untersucht.
- Dodecylsubstituenten an Polyphenylen-Dendrimeren sollen die Mobilität von Polyphenylen-Dendrimeren so weit erhöhen, daß sich diese Dendrimere zweidimensional auf Oberflächen und dreidimensional im Volumen anordnen.
- Methoxy-, Hydroxymethyl- und Bromsubstituenten an Polyphenylen-Dendrimeren sollen als multifunktionelle Initiatoren für Sternpolymere wie Träger für die bei der Polymerisation von Ethylen verwendeten Zirconocen-Katalysatoren dienen.

- Cyansubstituenten an Polyphenylen-Dendrimeren können schließlich einen Zugang zu wasserlöslichen Polyphenylen-Dendrimeren bieten, die im Gegensatz zu anderen flexiblen Dendrimeren Hohlräume definierter Größe aufweisen, in dem sich Gastmoleküle einlagern können.

b. Polymeranaloge Reaktionen funktionalisierter Dendrimere

Obwohl eine Vielzahl von Funktionen über Tetraphenylcyclopentadienone eingeführt werden, gibt es Funktionen, die über diesen Weg nicht herzustellen sind. Dies liegt unter anderem daran, daß zur Synthese der funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienone stark basische Bedingungen nötig sind, gegen die nicht jede Funktion stabil ist. Weiterhin ist selbst das Tetraphenylcyclopentadienon-Gerüst gegen eine längere Einwirkung von Basen wie gegen Säuren empfindlich. Deshalb müssen funktionalisierte Dendrimere polymeranalog umgesetzt werden, um weitere Funktionalitäten zu erhalten. Bedingung für diese polymeranalogen Reaktionen ist, daß sie praktisch vollständig und frei von Nebenreaktionen ablaufen, da die Abtrennung von nicht vollständig reagierten Produkten aufgrund der minimalen Unterschiede von Edukt und Produkt nicht möglich ist.

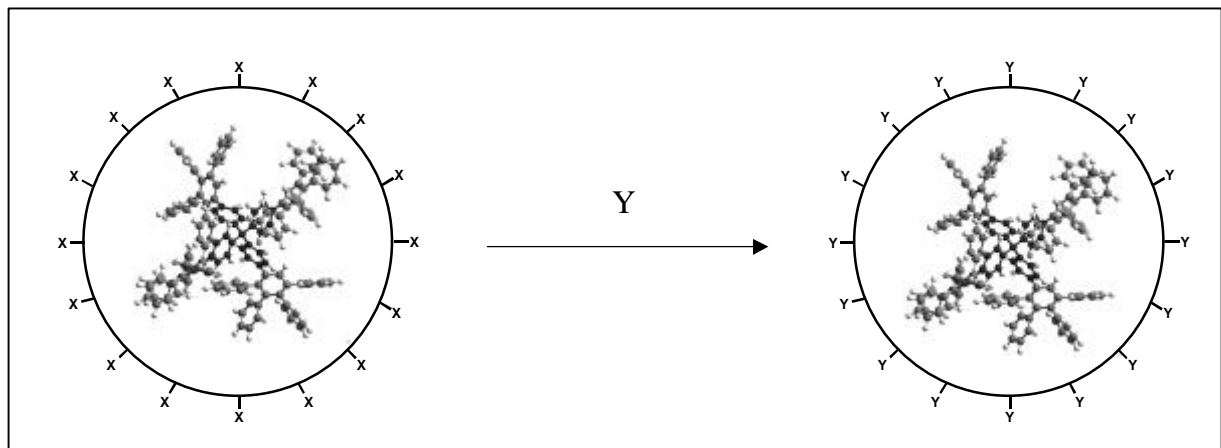


Abb. 2.2.2.1: Schematische Abbildung der polymeranalogen Synthese an Dendrimeren

Im dieser Arbeit werden mehrere solcher Reaktionen präsentiert:

- Erstens wird die Demethylierung eines methoxyfunktionalisierten Dendrimers vorgestellt. Die erhaltenen hydroxysubstituierten Dendrimere werden dann in einer weiteren polymeranalogen Reaktion mit einem Säurebromid, das als Initiator für die ATRP-Polymerisation dient, verestert. Dieses dient dann weiterhin zur Initiierung von

Sternpolymeren mit einer weichen aus linearen Polymeren bestehenden Schale und einem steifen Polyphenylen-Kern.

- Zweitens werden durch die basische Hydrolyse eines cyanofunktionalisierten Dendrimers Polyphenylen-Dendrimere, die an der Oberfläche mit Wasserlöslichkeit vermittelnden Carbonsäurefunktionen substituiert sind, hergestellt. In Kap. 2.6.4 werden dann die Wirt-Gast Eigenschaften dieses Dendrimers in wässrigen Lösungen vorgestellt.

Wie im Falle der Addition von Tetraphenylcyclopentadienonen an ethinylsubstituierte Dendrimere, gibt es als Folge der Einführung über polymeranaloge Reaktionen eine Abhängigkeit von eventuellen Nebenreaktionen mehr oder weniger definierte Anzahl an Funktionen, die aber definierte Positionen an der Oberfläche des Dendrimers einnehmen.

Nach dieser allgemeinen Einleitung zur Herstellung von funktionalisierten Dendrimern wird das nächste Kapitel sich den Eigenschaften des Polyphenylen-Gerüsts zuwenden. Im Mittelpunkt stehen dabei die Untersuchungen zur Größe, Form und Formstabilität dieses Typs von Dendrimer. Dabei wird auch auf die Synthese der unsubstituierten und für die Festkörper-NMR-Dynamik-Messungen methylysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere eingegangen.

2.3 Untersuchungen zur Größe, Form und Formstabilität von Polyphenylen-Dendrimeren

Betrachtet man zweidimensionale Zeichnungen von Dendrimeren, die in der Literatur oder in Vorträgen vorgestellt werden, so fällt auf, daß sie oft in einer hochsymmetrischen, den Leser ansprechenden Form dargestellt werden. Dabei liegen die Generationen schalenförmig um den Kern, die Endgruppen befinden sich alle auf der Oberfläche des Dendrimers. Für den Betrachter entsteht so der Eindruck, daß Dendrimere sphärische Nanopartikel sind. Da die Architektur der Dendrimere Einfluß auf ihre physikalischen Eigenschaften hat, besteht seit Anfang der Dendrimerforschung ein großes Interesse an der Aufklärung der realen Struktur dieser Moleküle. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Bestimmung der Form, der Formpersistenz und der damit verbundenen Dynamik sowie der Lage der Endgruppen an den Enden der Dendrimeräste [44].

Während in der ersten theoretischen Arbeit von DE GENNES über die Form von Dendrimeren eine ideale globuläre Form, mit der höchsten Dichte in der Nähe der Oberfläche und der Ausrichtung aller Endgruppen an der Oberfläche postuliert wurde [57], konnten spätere theoretische und experimentelle Arbeiten diese Ergebnisse nicht bestätigen. So berechneten z. B. LESCANEC und MUTHUKUMAR [58], daß die Dichte innerhalb eines vollständig flexiblen Dendrimers in der Nähe des Kerns am höchsten ist, was sich nur durch das Zurückfalten von flexiblen Dendrimerarmen erklären läßt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch MANSFIELD und KLUSHIN [149], BORIS und RUBINSTEIN [150] und MURAT und GREST [151]. Letztere konnten mittels Molekulardynamik-Rechnungen nicht nur das Zurückfalten der Dendrimerarme in „flexiblen“ Dendrimeren berechnen, sondern auch eine enge Verbindung zwischen Lösungsmittelpolarität und Trägheitsradius nachweisen.

Erste Untersuchungen unter Anwendung der mit der differentiellen Viskosimetrie gekoppelten Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden von MOUREY ET AL. durchgeführt [152]. Sie beobachteten, daß die intrinsische Viskosität bei Poly(phenylenether)-Dendrimeren des FRÉCHET-Typs in etwa linear mit der Dendrimer-Generation anwächst. Zusätzlich wurde ein Maximum der intrinsischen Viskosität als Funktion der Molekularmasse gefunden. Beide Trends können mit dem oben erwähnten Modell des „Dendrimers mit zurückgefalteten Endgruppen“ von LESCANEC und MUTHUKUMAR erklärt werden [58]. Ergebnisse dieser Untersuchungen an Poly(amidoamin)-Dendrimeren sollen laut TOMALIA ET

AL. bessere Übereinstimmung mit dem zum DE GENNES-Modell aufweisen [153-155]. Dies konnte aber durch ^{13}C -NMR-Relaxationsuntersuchungen nicht bestätigt werden [156, 157]. Ergebnisse derartiger Messungen zeigen, daß die Kettenenden eine höhere Mobilität gegenüber dem Inneren des Dendrimers haben. Zu gleichen Ergebnissen kommen auch WOOLEY ET AL. bei der Untersuchung von FRÉCHET-Dendrimern [158]. Sie zeigten mit Hilfe der REDOR-(*rotational-echo double-resonance*)-NMR, daß Rückfaltung auch im festen Zustand stattfindet. Weitere Meßmethoden, wie z. B. die Fluoreszenzdepolarisation [159], Fluoreszenzlöschung [160, 161], SAXS [162] oder SANS [163, 164] bestätigen die flexible Natur von Dendrimern mit aliphatischem Gerüst. Ein weiterer indirekter Beweis für die hohe Mobilität von aliphatischen Dendrimern ist die Selbstorganisation der von PERCEC ET AL. synthetisierten alkyl- und perfluoroalkylsubstituierten Polyarylether-Dendronen [165-167]. Diese Dendrimere bilden Mesophasen, die auf die Segregation des Dendrons von seinen Endgruppen zurückzuführen sind. Somit haben aliphatische Dendrimere eine zufällige variable Form, ähnlich wie lineare Polymere, die von Parametern wie Lösungsmiteigenschaften, pH oder der Wechselwirkung mit Oberflächen abhängen.

Dendrimere mit aliphatischen Anteilen im Gerüst sind also aufgrund ihrer hohen Mobilität und der Vielzahl an Konformationsisomeren nicht formtreu. Es stellt sich nun die Frage, wie es mit der Formstabilität im Falle der in der Einleitung eingeführten „inhärent“ steifen Dendrimere aussieht. Leider beschränken sich die Untersuchungen in Bezug auf Größe und Formstabilität dieser Dendrimere, ausgenommen die Kristallstrukturuntersuchungen der niedrigen Generationen der Iptycene [64, 65] und Triangulene [63], auf molekularmechanische Rechnungen. Ein Grund könnten Schwierigkeiten bei der Visualisierung der nanometergroßen Partikel sein, da ihre Größe am unteren Auflösungslimit von Methoden wie der Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie oder von Streumethoden wie der Lichtstreuung liegen. Andere Methoden wie die Röntgenstreuung benötigen kristalline oder flüssigkristalline Proben, welche in der Regel nicht zugänglich sind.

Im folgenden werden Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der steifen, hochverzweigten Polyphenylen-Dendrimere anhand der unsubstituierten und methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere präsentiert. Dazu wird zuerst die Synthese dieser Dendrimere und deren Charakterisierung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie vorgestellt. Im Falle der unsubstituierten Dendrimere

werden auch makromolekulare Analysemethoden, wie die Gelpermeationschromatographie und die Dampfdruckosmose angewendet.

Der Schwerpunkt der weiteren Abschnitte liegt nun auf der Untersuchung dendrimerspezifischer Eigenschaften wie Größe, Form und Formstabilität, wobei:

- in Kap. 2.3.1 die Synthese der für die Untersuchungen benutzten unsubstituierten bzw. methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere präsentiert wird,
- in Kap. 2.3.2 molekularmechanische Rechnungen vorgestellt werden, um einen bildlichen Eindruck über die Größe, Form und Dynamik der Dendrimere zu erhalten,
- in Kap. 2.3.3 direkte Visualisierungsmethoden, wie die Elektronenmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie, und indirekte Methoden, wie die Lichtstreuung und die Positronenannihilationspektroskopie, im Vordergrund stehen,
- in Kap. 2.3.4 anhand einer Reihe von Festkörper-NMR- und Rasterkraftmikroskopie-Methoden die hohe Steifigkeit der Dendrimere nachgewiesen wird und
- in Kap. 2.3.5 kristalline Modelle präsentiert werden, mit Hilfe deren Kristallstrukturen weitere Rückschlüsse über Größe und Form gezogen werden können.

2.3.1 Synthese der für die Untersuchungen benutzten Polyphenylen-Dendrimere

2.3.1.1 Unsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere

Die Synthese der unsubstituierten Dendrimere erfolgt durch die DIELS-ALDER-Cycloaddition des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons **29** an die ethinylsubstituierten Dendrimere. Dabei erfolgt die Reaktion durch die Zugabe eines Überschusses an **29** an die ethinylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, **Td-G₂(-Eth)₁₆** bzw. **Td-G₃(-Eth)₃₂**, in siedendem o-Xylol. Nach 12 h sind die Edukte zu den Produkten **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** vollständig umgesetzt und können nach einmaligem Fällen in Pentan und Waschen des Präzipitats mit weiterem Pentan vom überschüssigen

Tetraphenylcyclopentadienon als sauberes, amorphes Pulver mit isolierten Ausbeuten von durchgehend 90 % erhalten werden. Die erste Generation der unsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-H)₈**, hergestellt durch die Addition von Tetraphenylcyclopentadienon an den tetraedrischen Kern **15**, fiel im Gegensatz zu den anderen drei Dendrimern höherer Generation als Niederschlag schon während der Reaktion als weißes praktisch unlösliches Pulver aus.

Die erhaltenen Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln unterschiedlich löslich: Während alle unsubstituierten Dendrimere praktisch unlöslich in Wasser, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen sind, ist deren Löslichkeit in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Toluol stark von der Generation abhängig. So ist das tetraedrische Dendrimer **Td-G₁(-H)₈** in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, so daß NMR-Spektren bzw. Massenspektren nicht aufgenommen werden konnten. **Td-G₂(-H)₁₆** ist in organischen Lösungsmitteln schon besser löslich, aber im Vergleich mit **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄**, die sich bis zu 40 Gew.-% in z. B. chlorierten Lösungsmitteln lösen, ist die Löslichkeit merklich geringer. Eine Erklärung für das Ansteigen der Löslichkeit mit der Generation, also mit steigender Größe und somit auch Verzweigung, ist die Mobilität der Dendrimere. Ebenfalls werden die Hohlräume zwischen den Dendrimerarmen mit zunehmender Generation größer. Dadurch können Lösungsmittel besser zwischen die Dendrimerarme eindringen, was zu einer positiven Solvationsentropie führt und die Solvataion begünstigt. Außerdem wechselwirken diese schwach polaren Lösungsmittel mit den leicht polarisierbaren Benzolringen der Dendrimere. Dies führt zu einer negativen Solvationsenthalpie, die proportional zu der Anzahl der wechselwirkenden Benzolringen des Dendrimers ist, was die Solvataion mit zunehmender Größe begünstigt. Weiterhin erklärt es auch die leichte Einlagerung und schwierige Entfernung der Lösungsmittelmoleküle, wie A. J. BERRESHEIM zeigen konnte [122]. So können besonders leicht polarisierbare Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol oder Benzaldehyd, leicht in die Moleküle eingelagert werden

Weiterhin muß erwähnt werden, daß **Td-G₄(-H)₆₄** mit 303 Benzolringen gegenüber **Td-G₃(-H)₃₂** mit 143 mehr als doppelt, gegenüber **Td-G₂(-H)₁₆** mit 64 knapp fünfmal und gegenüber **Td-G₁(-H)₈** mit 24 mehr als zwölfmal so viele Benzolringe enthält. Ebenfalls ist das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte **Td-G₄(-H)₆₄** bis dato das größte einheitlich hergestellte Oligophenylen, welches in der Literatur bekannt ist.

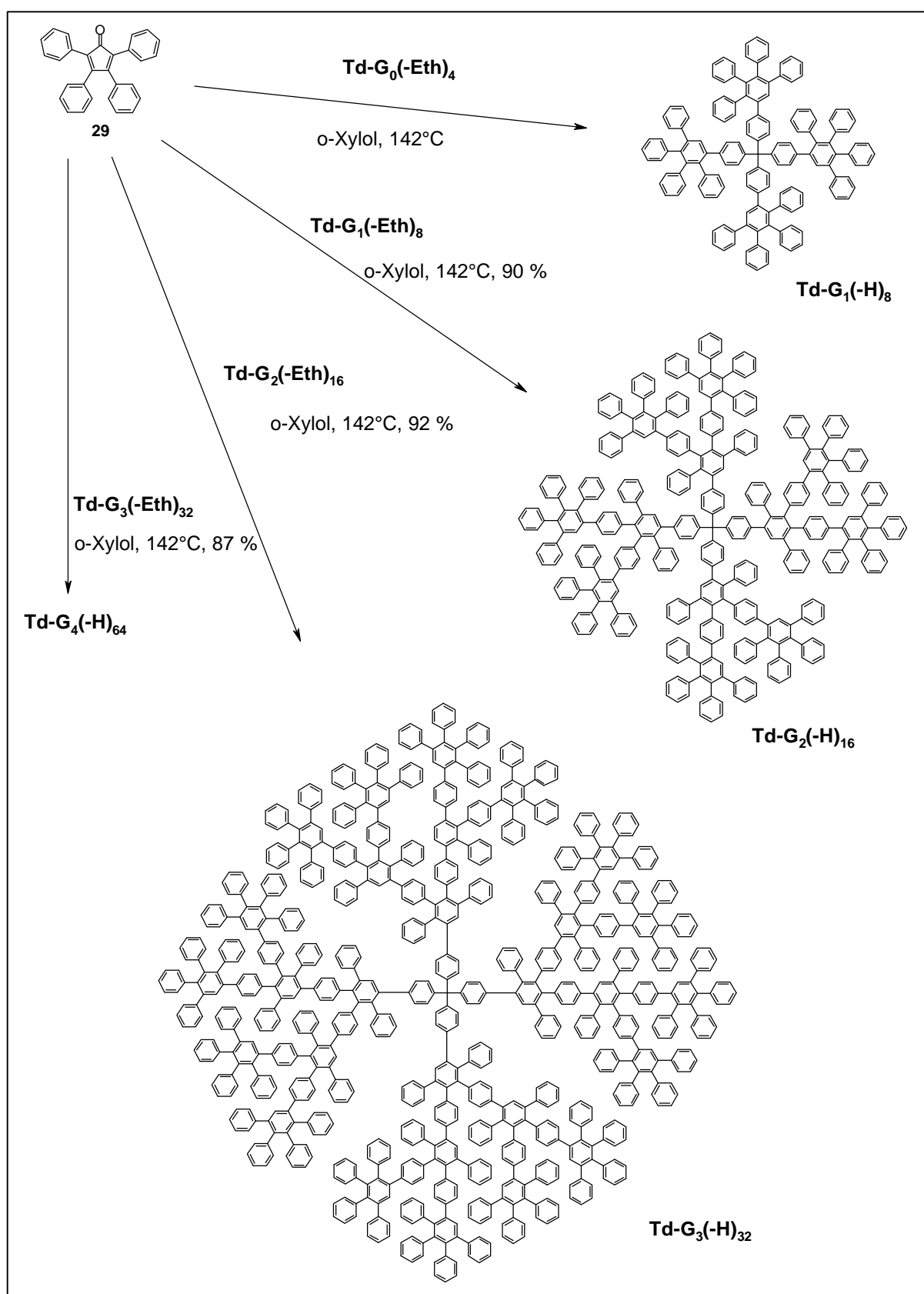


Abb. 2.3.1.1.1 Synthese der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-H)₈**, **Td-G₂(-H)₁₆**, und **Td-G₃(-H)₃₂**

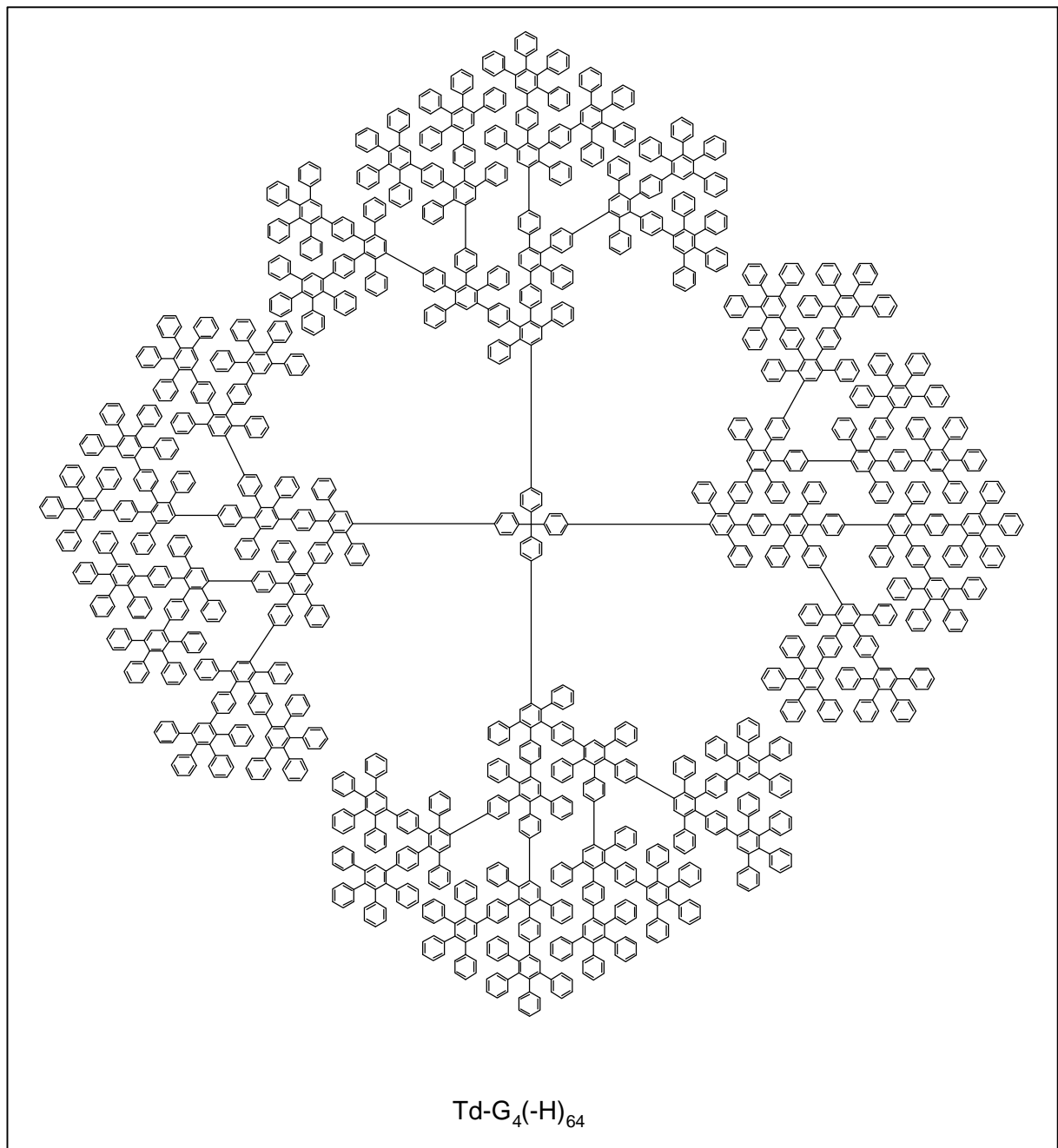


Abb. 2.3.1.1.2: *Zweidimensionale-Formel von $\text{Td-G}_4(-\text{H})_{64}$*

Die Charakterisierung dieser Dendrimere erfolgte sowohl mit molekularen Analysemethoden, wie der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie, wie auch makromolekularen Methoden wie z. B. der Gelpermeationschromatographie (GPC), der Dampfdruckosmose oder der Lichtstreuung.

Die massenspektrometrische Analyse, durchgeführt mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie, zeigt einheitliche Produkte. Beispielhaft für alle unsubstituierten

2. Hauptteil

Dendrimere sei das Massenspektrum von **Td-G₄(-H)₆₄** in Abb. 2.3.1.1.3. Das intensivste Signal im Spektrum bei 23.193,5 g/mol kann dem Addukt eines Dendrimers mit einem Kalium-Ion zugeordnet werden (berechnete Masse 23.189 g/mol). Des weiteren sind im Massenspektrum eine Reihe von Clustern, d. h. Anlagerungen von Dendrimermolekülen, die jeweils einem Vielfachen der Molekularmasse der Dendrimere plus einem Kalium-Ion entsprechen, erkennbar. Bemerkenswert sind auch zwei Signale niedrigerer Intensität bei 17.352,3 g/mol und 40.619,7 g/mol, die dem $\frac{3}{4}$ und $1\frac{3}{4}$ der Molekularmasse zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um die Masse eines durch die Lasereinstrahlung entstandenen Triphenylmethan-Kation-Dendrimers bzw. um die Masse eines durch Anlagerung eines solchen dendritischen Kations an ein Dendrimer entstandenen Clusters.

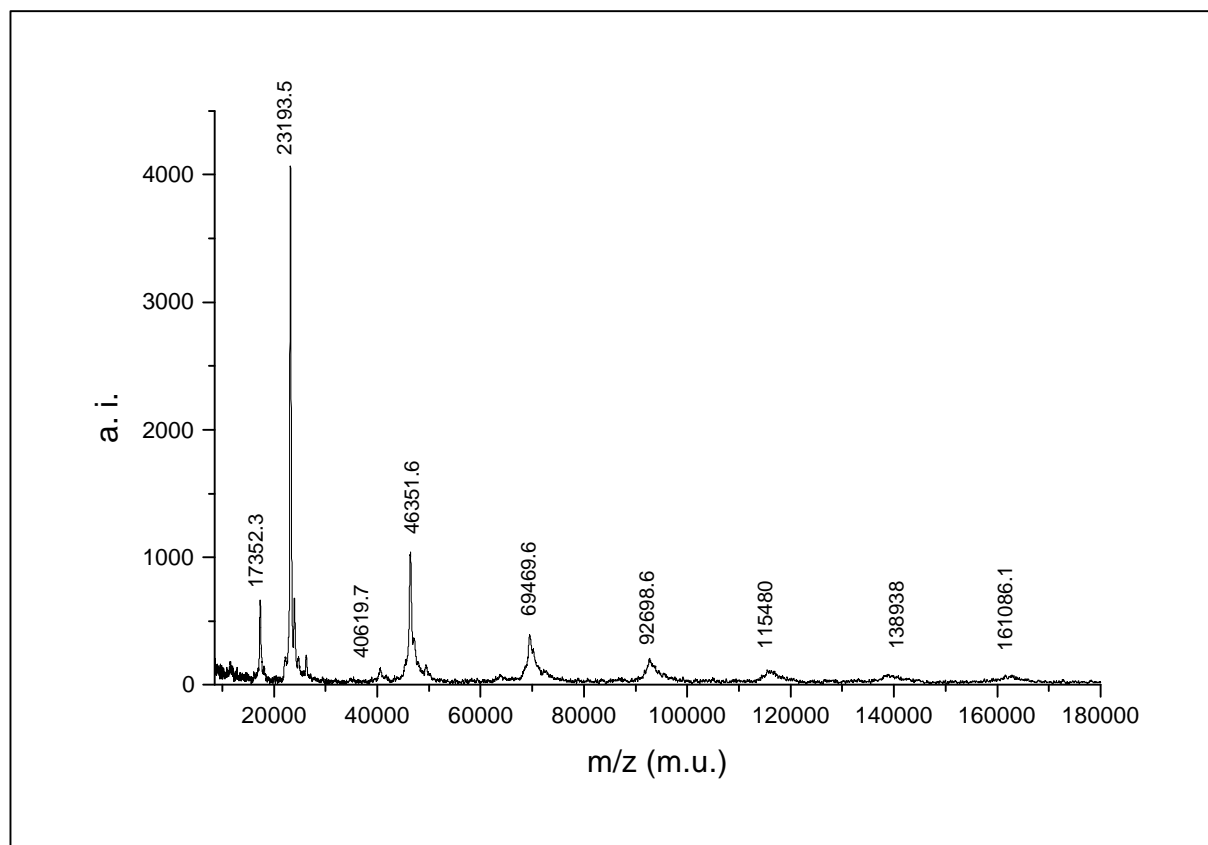


Abb. 2.3.1.1.3: MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₄(-H)₆₄** (Matrix: Dithranol; Salz : Kalium)

Wegen der großen Anzahl unterschiedlicher aromatischer Wasserstoffe gibt die ¹H-NMR-Spektroskopie nur spärlich Informationen über die Strukturperfektion und Reinheit der synthetisierten Dendrimere. Wie in Abb. 2.3.1.1.4 zu sehen ist, kann man jedoch im Falle von **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** bei tieferem Feld als $\delta = 7,25$ ppm Singulets beobachten, welche den einzelnen Wasserstoffen an den zentralen Ringen der

Pentaphenylbenzol-Einheiten eindeutig zugeordnet werden können (s. Abb. 2.3.1.1.1). Die Tieffeldverschiebung der Singulettsignale dieser Protonen kann durch die zusätzliche entschirmende Wechselwirkung der Ringströme der benachbarten Phenylgruppen erklärt werden. Sie wurde auch im Falle des Pentaphenylbenzols von C. KÜBEL beobachtet [168]. In diesem Molekül liegt zum Vergleich die Verschiebung des NMR-Signals des Protons am zentralen Benzolring bei $\delta = 7,47$ ppm.

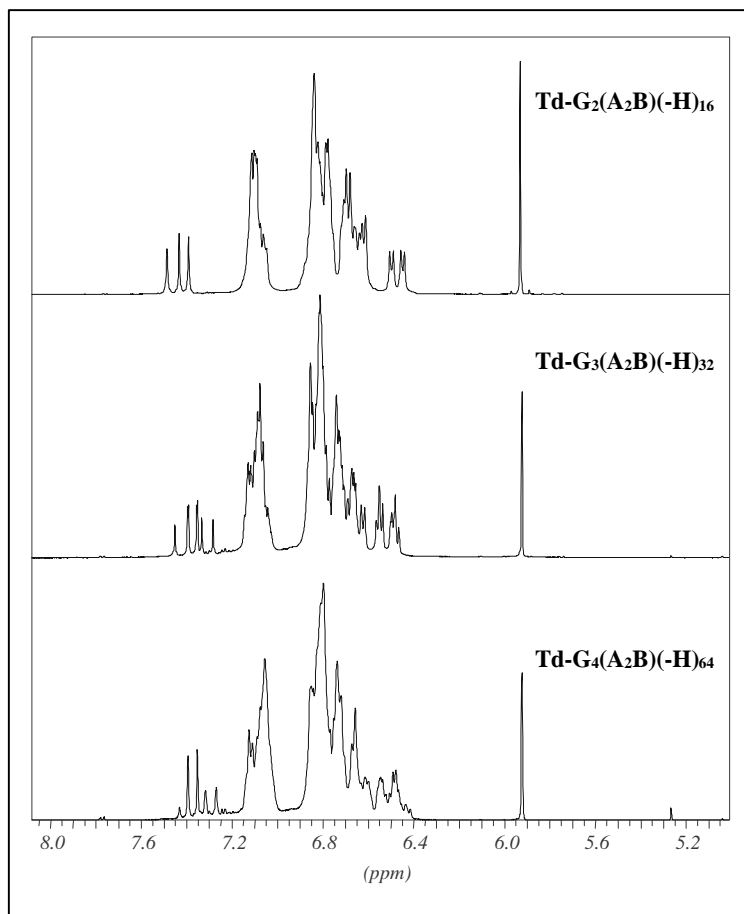


Abb. 2.3.1.1.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** (500 MHz, $d_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 303 K)

Diese Singulettsignale spiegeln den schalenförmigen Aufbau der Dendrimere wieder. So ist im Falle des NMR-Spektrums von **Td-G₂(-H)₁₆** ein Singulett bei $\delta = 7,49$ ppm für die vier äquivalenten Wasserstoffen der ersten Generation zu beobachten (Abb. 2.3.1.1.4). Die Signale bei $\delta = 7,43$ ppm und $\delta = 7,39$ ppm entsprechen den acht Protonen der zweiten Generation von Pentaphenylbenzol-Einheiten, wie es F. MORGENROTH anhand von **Td-G₂(-EthTiPS)₁₆** zeigen konnte [80]. Die zwei verschiedenen Signale für die zweite Generation können durch die chemische Struktur erklärt werden. Die beiden Unterverzweigungen in der zweiten Generation sind nicht äquivalent. Im Bezug auf den Kern befindet sich eine

Tetraphenylbenzol-Einheit – im übertragenen Sinne – *para*- und die andere in *meta*-Position. Das Spektrum von **Td-G₃(-H)₃₂** enthält sieben Singulett-Signale, die zum Teil überlappen und den 28 Wasserstoffen der drei Dendrimer-Generationen entsprechen.

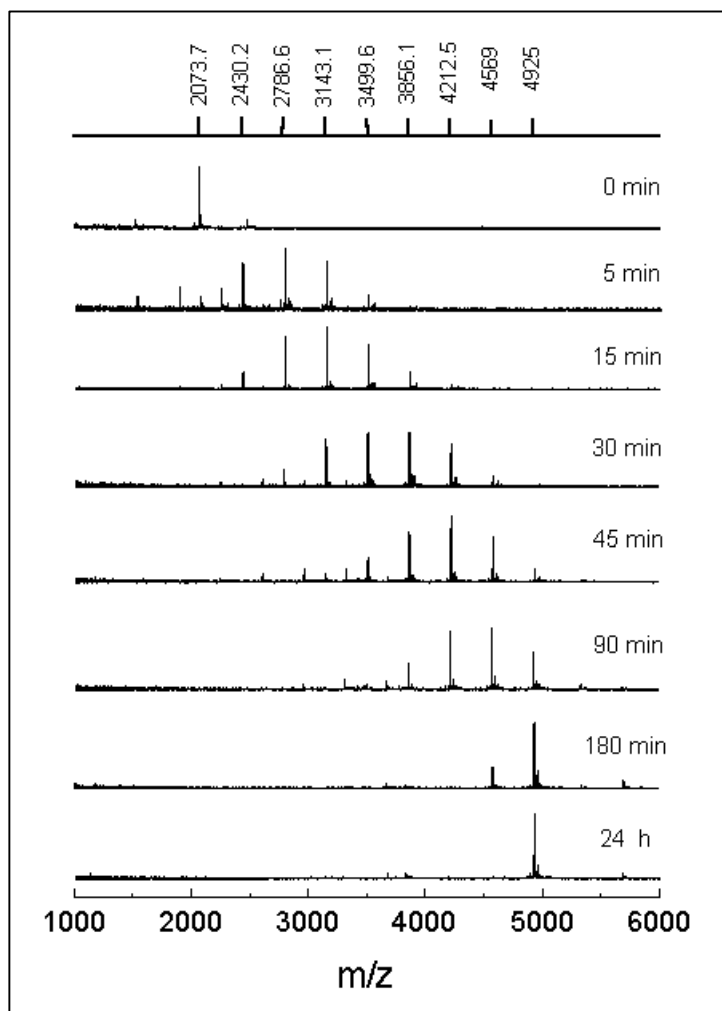


Abb. 2.3.1.1.5: Zeitabhängig aufgenommene MALDI-TOF-Massenspektren der Umsetzung von **Td-G₁(-Eth)₈** mit Tetraphenylcyclopentadienon **29**

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Umsetzung von **Td-G₁(-Eth)₈** mit einem Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon **29** werden während der Reaktion zeitabhängig Proben entnommen und mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. In den einzelnen MALDI-TOF-Massenspektren beobachtet man dabei wie sich die einzelnen Tetraphenylcyclopentadienone nacheinander an die acht Ethinyle von **Td-G₁(-Eth)₈** addieren (Abb. 2.3.1.1.5). Aus der Verteilung der Produkte erkennt man, daß mit zunehmender Reaktionszeit die ersten Tetraphenylcyclopentadienon-Moleküle sehr schnell reagieren. So sind nach 5 Minuten im Durchschnitt schon zwei Tetraphenylcyclopentadienone an das Dendrimer addiert. Nach weiteren 25 Minuten werden

durchschnittlich die nächsten zwei Tetraphenylcyclopentadienone addiert, und nach drei Stunden sind nur noch die siebenfach und achtfach addierten Produkte zu detektieren. Nach 24 Stunden ist der Umsatz vollständig. Man kann aus diesen Beobachtungen schlußfolgern, daß trotz der hohen Reaktivität der einzelnen Cycloadditionen und des Überschusses an Tetraphenylcyclopentadienon für die Reaktion aller funktionellen Gruppen eines Dendrimers beträchtliche Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen und die Reaktivität mit zunehmendem Umsatz abnimmt (Abb. 2.3.1.1.5).

Eine weitere, nun makromolekulare Methode zur Bestimmung der Molekularmasse und der Dispersität der Dendrimere ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Wie aus Tabelle 2.3.1.1.6 ersichtlich ist, sind die erhaltenen Molekularmassen, geeicht mit Polystyrol als Standard, kleiner als die nominalen Massen, und die Differenzen zwischen berechneter und experimentell erhaltener Molekularmasse nehmen mit steigender Molekularmasse zu. Gleiche Beobachtungen werden auch von FRÉCHET et al. und TOMALIA et al. gemacht [169]. So bestimmte FRÉCHET die Molekulargewichte von Poly(phenylenether)-Dendrimern zum einen mit Hilfe der GPC durch Kalibration mit einem Polystyrolstandard und unabhängig davon mit Hilfe eines Kleinwinkel-Lichtstredetektors. Während die Molekulargewichte, die aus der Lichtstreuung bestimmt wurden, sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmten, waren die aus der Kalibration mit dem Polystyrolstandard erhaltenen Werte mit zunehmender Masse kleiner als die berechneten. Diese Eigenschaft von dendritischen Makromolekülen führt FRÉCHET auf die mit der Molekularmasse zunehmende Dichte und Kompaktheit zurück [54, 169]. Gleiche Beobachtungen machen auch MILLER und NEENAN anhand ihrer Polyphenylen-Dendrimere [75]. Ein von ihnen synthetisiertes auf der Oberfläche perfluoriertes Polyphenylen-Dendrimer wird bei kürzeren Elutionsvolumina detektiert als der Polystyrolstandard, der der gleichen berechneten Molekularmasse entspricht. Anscheinend hat die Probe eine niedrigere gemessene Molekularmasse als der Polystyrolstandard. Den gleichen Effekt beobachtet auch TOMALIA an Polyamidoamin-Dendrimern und führt die apparent niedrigere beobachtete Molekularmasse auf die globuläre und kompakte Form seiner Moleküle zurück [153].

Die Dispersität, ausgedrückt durch das Verhältnis M_w/M_n , liegt für **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆** bei Werten zwischen 1,03 und 1,05, die charakteristisch für Dendrimere wie den oben erwähnten Poly(phenylenether)-Dendrimern sind. Die Abweichung von eins ist durch die longitudinale Diffusion der Moleküle entlang der GPC-Säule zu erklären. Dies führt

2. Hauptteil

zu einer geringen Verteilung der Dendrimere gleicher Molekularmasse entlang der GPC-Säule und ist nicht auf eine Polydispersität der Moleküle zurückzuführen.

	Dampfdruck- osmose M_n	GPC M_n	GPC M_d	M_w/M_n	Gemessen (MALDI-TOF MS) [M+Ag ⁺ , g/mol]	Berechnete Masse [g/mol]
Td-G₂(A₂B)(-H)₁₆	4900	3900	4000	1,035	4984	4882
Td-G₃(A₂B)(-H)₃₂	9500	7900	8150	1,029	11113	10978
Td-G₄(A₂B)(-H)₆₄	13800	13780	14500	1,052	23324	23170

Tabelle 2.3.1.1.6: Molekulargewichte (in g/mol) gemessen über Dampfdruckosmose, Gel-Permeations-Chromatographie und MALDI-TOF Massenspektrometrie für **Td-G₂(A₂B)(-H)₁₆**, **Td-G₃(A₂B)(-H)₃₂** und **Td-G₄(A₂B)(-H)₆₄**

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Molekularmasse von Dendrimern ist die Dampfdruckosmose. Das Prinzip dieser Methode liegt in der Erniedrigung des Dampfdruckes des Lösungsmittels einer Lösung bei einer vorgegebenen Meßtemperatur, was die Bestimmung der zahlenmittleren Molekularmasse von Polymeren bis 20.000 g/mol erlaubt [170]. In Tabelle 2.3.1.1.6 sind neben den aus der Massenspektrometrie und aus der GPC bestimmten Massen auch die mit Hilfe der Dampfdruckosmose gemessenen Molekularmassen von **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** aufgeführt. Während die Molekularmasse für **Td-G₂(-H)₁₆** sehr gut mit der berechneten Molekularmasse übereinstimmt, liegt sie im Falle von **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** um 13 % bzw. 40% unterhalb der berechneten und aus der MALDI-TOF-Massenspektrometrie erhaltenen Werte. Erklärt werden können diese Abweichungen durch das Prinzip dieser Methode. Die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels ist nicht direkt zur Größe der Moleküle korreliert, sondern zu der Anzahl der gelösten Moleküle im Lösungsmittel. Da man die Molalität der gemessenen Lösungen kennt, kann somit die Molmasse der gelösten Moleküle bestimmt werden. Wenn aber Moleküle unterschiedlicher Molekularmasse im Lösungsmittel existieren, so gehen in die mittlere Molekularmasse die Molekulargewichte aller Moleküle gleich gewichtet ein. Dies führt im Falle der Dendrimere dazu, daß Spuren von niedermolekularen Verunreinigungen, wie z. B. Lösungsmittelreste, zu Abweichungen der Molekularmasse führen. Wenn man sich nun die Struktur der Dendrimere in Abbildung 2.3.2.1 anschaut, so erkennt man, daß zwischen den Dendrimern Hohlräume existieren, die mit steigender Generation anwachsen. Somit

können höhere Generationen aus vorangegangenen Reaktionen mehr Lösungsmittel einlagern als niedrigere. Dies führt bei der Messung der Molekularmasse mit Hilfe der Dampfdruckosmose zu einer Zunahme der Abweichungen bei größeren Generationen.

Der Vergleich der benutzten Methoden zur Bestimmung der Molekularmasse der Dendrimere ergibt, daß die genauesten Ergebnisse die MALDI-TOF-Massenspektrometrie liefert. Mit ihrer Hilfe können nicht nur die Molekularmasse und die Reinheit bestimmt werden, sondern auch eventuelle Defekte zweifelsfrei erkannt werden. Die GPC und die Dampfdruckosmose geben im Vergleich zur Massenspektrometrie nur ungenaue Ergebnisse. Dies liegt zum einen daran, daß die GPC eine relative Methode ist, wo ein Kalibrierungsstandard nötig ist. Von der Güte dieses Standards hängt dennoch auch die Genauigkeit der Molekularmassenbestimmung ab. Die Dampfdruckosmose ist andererseits stark durch kleinste Mengen an Lösungsmittelmolekülen beeinflussbar. Beide Methoden geben nur geringe Informationen über die Monodispersität der Dendrimere, da eventuelle Defekte nur zu geringen Abweichungen der Masse führen.

2.3.1.2 Methylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere

Aufgrund der zahlreichen, sich überlappenden aromatischen Signale sind Untersuchungen zur Spin-Relaxation und zur Dynamik des Dendrimergerüsts erschwert. Deshalb ist es sinnvoll, Substituenten als Sonden in das Molekül einzuführen, deren NMR-Signale außerhalb des aromatischen Bereiches liegen. Ein Substituent, der diesen Bedingungen genügt, ist die Methyl-Gruppe.

Am einfachsten stellt man methylsubstituierte Dendrimere über die Cycloaddition methylsubstituierter Tetraphenylcyclopentadienone, wie z. B. 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**34**), an ethinylsubstituierte Dendrimere dar. Das Tetraphenylcyclopentadienon **34** wird durch die Kondensation von 4,4'-Dimethylbenzil **35** mit 1,3-Diphenylaceton **31** unter basischen Bedingungen in Ethanol hergestellt. Das Produkt **34** fällt dabei kristallin als roter Feststoff aus der Reaktion aus und kann nach der Filtration in 94% Ausbeute erhalten werden.

Die methylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** werden durch die Cycloaddition eines Überschusses von methyliertem Tetraphenylcyclopentadienon **34** an den tetraedrischen Kern **15** bzw. die ethinylsubstituierte Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, und **Td-G₂(-Eth)₁₆** in siedendem *o*-Xylol erhalten. Während **Td-G₁(-Me)₈** schon während der Reaktion ausfällt, ähnlich wie **Td-G₁(-H)₈**, werden **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** erst durch Fällen in Pentan als farblose amorphe Pulver mit isolierten Ausbeuten größer als 85 % gewonnen.

Td-G₁(-Me)₈, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie charakterisiert. Während die Masse von **Td-G₁(-Me)₈** mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie bestimmt wurde, sind die Molekularmassen von **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert. Die gemessenen Molekularmassen entsprechen den berechneten Werten und zeugen von der vollständigen Umsetzung zu den Produkten.

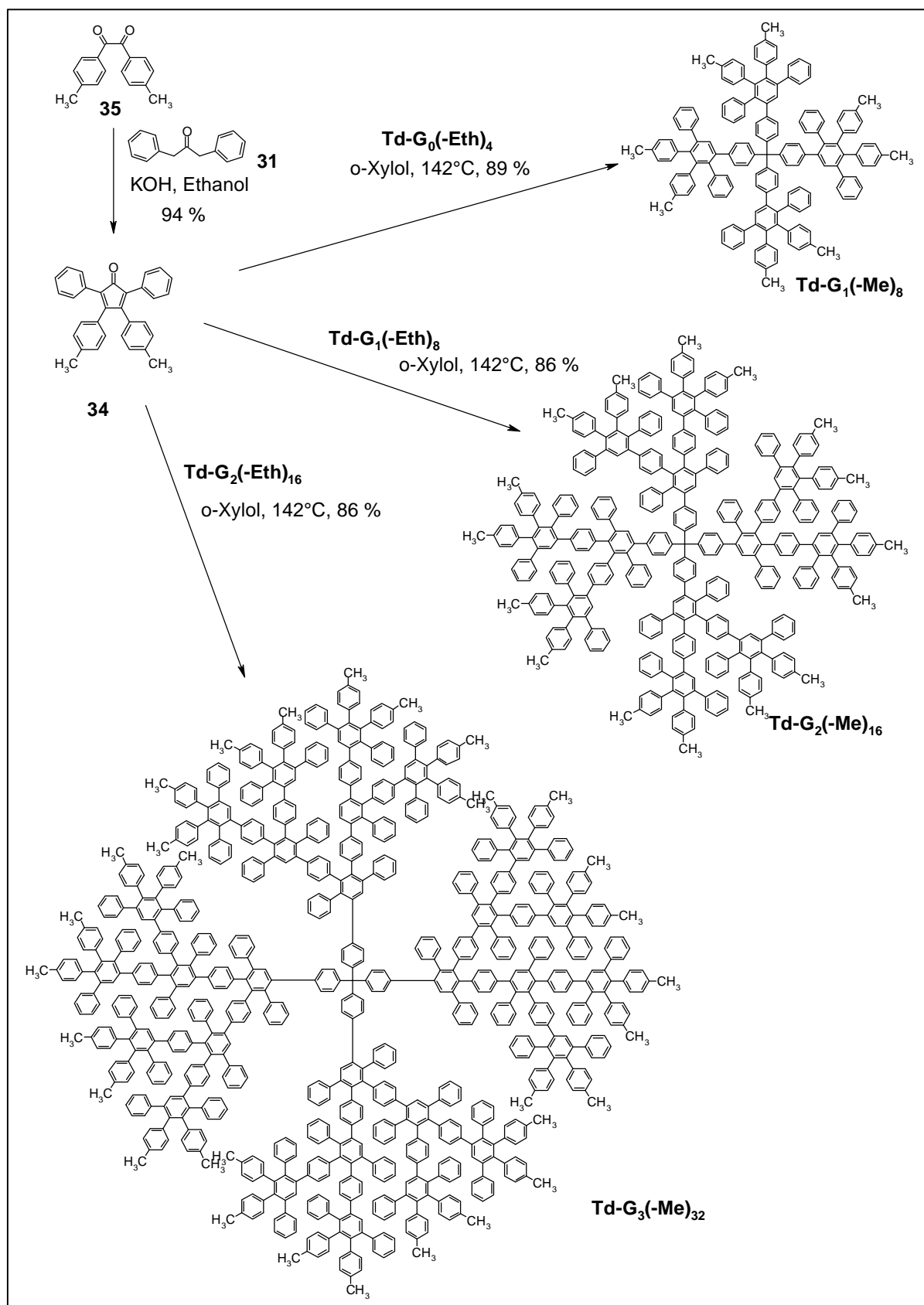


Abb. 2.3.1.2.1: Synthese der methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂**

Abb. 2.3.1.2.2 zeigt die NMR-Spektren der drei methylierten Dendrimere. Man kann zwei Bereiche unterscheiden: einen aromatischen zwischen $\delta = 6,0$ und $7,5$ ppm, der dem Polyphenylen-Gerüst zugeordnet werden kann und ein aliphatischer zwischen $\delta = 2,0$ und $2,5$ ppm in dem die Signale der Methylprotonen liegen. Wenn man die aromatischen Bereiche der NMR-Spektren der unsubstituierten und methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere vergleicht, beobachtet man eine große Ähnlichkeit. So können auch im Falle der methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere aufgrund der Überlappung der meisten Signale der aromatischen Protonen nur ein geringer Teil der Signale den entsprechenden Strukturen zugeordnet werden. Bei Verschiebungen größer als $\delta = 7,2$ ppm befinden sich die Singulett-Signale, die dem Proton der zentralen Benzolringe der Pentaphenylbenzole entsprechen. Wie im Falle der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere widerspiegeln sie den schalenförmigen Aufbau der Polyphenylen-Dendrimere. Aufgrund der tetraedrischen Symmetrie der Moleküle erwartet man für die Protonen der Methylgruppen im Falle von **Td-G₁(-Me)₈** zwei, für **Td-G₂(-Me)₁₆** vier und für **Td-G₃(-Me)₃₂** acht Signale. Tatsächlich beobachtet man bei $\delta = 2,13$ und $\delta = 2,09$ ppm zwei Signale für **Td-G₁(-Me)₈**. Das Spektrum von **Td-G₂(-Me)₁₆** weist dagegen statt den erwarteten vier Signalen nur drei auf, da die Verschiebungen der Protonen zweier Methylgruppen sich überlappen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums von **Td-G₃(-Me)₃₂** kann man nur noch die Überlappung der erwarteten acht Signale beobachten.

Abschließend muß angemerkt werden, daß sowohl die Synthese der unsubstituierten als auch der methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere sich besonders durch die Einfachheit der Durchführung auszeichnen. Ausgehend vom Kern **15** kann jede Generation innerhalb von zwei Wochen in Mengen größer als 50 g monodispers hergestellt werden. Dabei muß erwähnt sein, daß monodisperse Moleküle mit Molekularmassen von über 10.000 g/mol im Falle z. B. von **Td-G₃(-Me)₃₂** in sechs Synthesestufen hergestellt werden können.

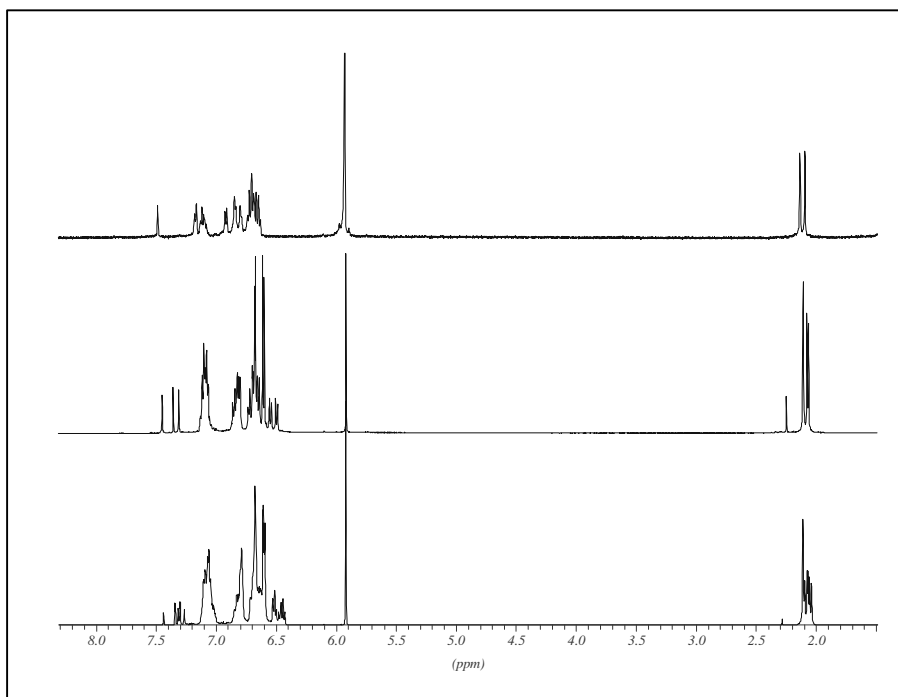


Abb. 2.3.1.2.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der methylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** (500 MHz, $d_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 303 K)

Nach der Vorstellung der Synthese und erster Charakterisierungen der unsubstituierten und methylsubstituierten Dendrimere werden im folgenden einerseits ausführliche Untersuchungen zur Größe und Form dieser Dendrimere und andererseits zu ihrer Dynamik gemacht. Dabei werden unterschiedliche Analysemethoden zur Bestimmung der Größe wie die Rasterkraftmikroskopie, die Elektronenmikroskopie, die Lichtstreuung und die Positronenannihilationspektroskopie angewendet. Im Falle der Dynamik wird auf spezielle Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie und der Pulse-Force-Mode-Rasterkraftmikroskopie zurückgegriffen.

2.3.2 Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen

Computergestützte Rechnungen erlauben einen ersten Eindruck über die dreidimensionale Struktur und Form wie auch der Dynamik von Dendrimeren. Erst in den letzten zehn Jahren sind Computer-Simulationsprogramme auch für organische Chemiker wichtig geworden, da mit steigender Rechenleistung kompliziertere und damit auch genauere Berechnungen von größeren Molekülen und Molekülverbänden gemacht werden konnten [171].

Eine Vorhersage der Form von Polymeren gestaltet sich aber schwierig, da Polymere eine Vielzahl von Konformeren einnehmen können, welche in ihrer Form oft stark voneinander abweichen und weiterhin stark von externen Faktoren abhängig sind, wie z. B. Lösungsmittel, Temperatur oder Konzentration. Im Falle der Polyphenylene ist die Beweglichkeit auf die, die Phenylen-Ringe verbindende Bindung beschränkt, so daß eine viel geringere Anzahl an Konformeren möglich ist. Dadurch läßt sich leichter eine Voraussage über die dreidimensionale Form dieser Verbindungen treffen.

Aufgrund der großen Anzahl der Atome wurden die im weiteren näher behandelten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-H)₈**, **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄**, mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen optimiert. Die Molekülmechanik ist eine der einfachsten und schnellsten Methoden zur Molekülstrukturberechnung [171]. Ähnlich einem Molekülbaukasten werden im Falle dieser Methode die Atome durch Kugeln und die Bindungen durch Federkräfte beschrieben. Jeder Atomsorte wird dabei ein bestimmter VAN DER WAALS-Radius und jedem Atompaar eine definierte Standardbindungslänge sowie eine definierte Kraftkonstante zugeordnet. Mit diesem einfachen Modell können nun Geometrien und ihre relativen Energien bestimmt werden. Da in einem durch Federkräfte verbundenem System die Energie eine Funktion der Position der Atome ist, kann eine bestimmte Lage der Atome im Molekül zu einer niedrigsten Energie des Systems führen, das dann als optimierte Molekülstruktur bezeichnet wird. Aufgrund der Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Atomen kann aus rechentechnischen Gründen nur ein Teil der Wechselwirkungen in die Berechnung der optimalen Struktur der Moleküle herangezogen werden. Da aber in Proteinen andere Wechselwirkungen dominieren als z. B. in Aromaten, wurden unterschiedliche Kraftfelder für unterschiedliche Anwendungen entwickelt. Wie F. MORGENROTH, C. KÜBEL und A. J. BERRESHEIM zeigen konnten, eignet sich für die Simulation von unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern das MM2 (85)-Kraftfeld und für die Energieoptimierung der Conjugate Gradient 200-Algorithmus, das beispielsweise im Programmpaket Cerius² enthalten ist [78, 80, 122]. Das Problem der Optimierung von Molekülstrukturen ist, daß ein Molekül nicht nur ein Konformer mit einem Energieminimum hat, sondern auch weitere lokale Energieminima besitzt. Zur Suche nach dem Konformer mit der niedrigsten Energie muß daher eine Moleküldynamik durchgeführt werden. In der Moleküldynamik werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für das entsprechende Molekül oder System auf der Grundlage des Kraftfeldes, das zur Optimierung der Struktur verwendet wurde, gelöst. Daher werden zur Vermeidung von lokalen Energieminima während der Energieoptimierung die

Polyphenylen-Dendrimer-Moleküle im Falle der ersten zwei Generationen einer molekulardynamischen Simulation unterworfen. Die energieoptimierten Strukturen der höheren Generationen beruhen jeweils auf den optimierten Modellen der nächstniedrigen Generation.

In Abb. 2.3.2.1 sind die optimierten Strukturen der vier Generationen der tetraedrischen Dendrimere dargestellt. Es fällt auf, daß die Dendrimerarme unabhängig von der Generationenzahl des Dendrimers in Richtung der Ecken eines Tetraeders zeigen. Mit steigender Generation werden diese Arme breiter und können in erster Näherung als konusförmig beschrieben werden. Diese Verbreiterung reicht aber nicht aus, daß sich benachbarte Dendrimerarme berühren und so die für Dendrimere postulierte globuläre Struktur mit geschlossener Oberfläche bei höheren Generationen erreicht wird. Wenn man die ersten beiden Generationen betrachtet, entsteht der Eindruck, daß besonders die niedrigeren Generationen eine globuläre Struktur einnehmen. Wichtig für Anwendungen ist die Lage der Enden der Dendrimerarme, an denen potentielle Funktionen liegen könnten. Wie den Molekulardynamik-Simulationen zu entnehmen ist, sind alle Endgruppen an der „Oberfläche“ der Dendrimere situiert und eine „Rückfaltung“ wie im Falle aliphatischer Dendrimere ist nicht zu beobachten.

Die von A. J. BERRESHEIM gezeigte Zunahme der Dichte der Benzolringe innerhalb der Dendrimerarme ist auch im Falle der tetraedrischen Dendrimere gültig und erklärt die Begrenzung der monodispersen Synthese dieses Typs von Polyphenylen-Dendrimeren auf die vierte Generation [122]. Im Gegensatz zu den von A. J. BERRESHEIM präsentierten Polyphenylen-Dendrimeren, die als Kerne das 3,3',5,5'-substituierte Biphenyl **14** und das 1,3,5-substituierte Benzol **16** haben, weist die erste Generation des Dendrimers, das auf den tetraedrischen Kern **15** aufbaut, eine erhöhte Dichte in der ersten Generation auf. Es entsteht der Eindruck, daß sich die Benzol-Ringe wegen der hohen Dichte um den Methan-Kern gegenseitig an der Rotation behindern. Außerhalb der mit Benzolringen dicht gefüllten Dendrimerarme, befinden sich ab der zweiten Generation zwischen den vier Dendrimerarmen Hohlräume, die die Einlagerung von Gastmolekülen erlauben könnten.

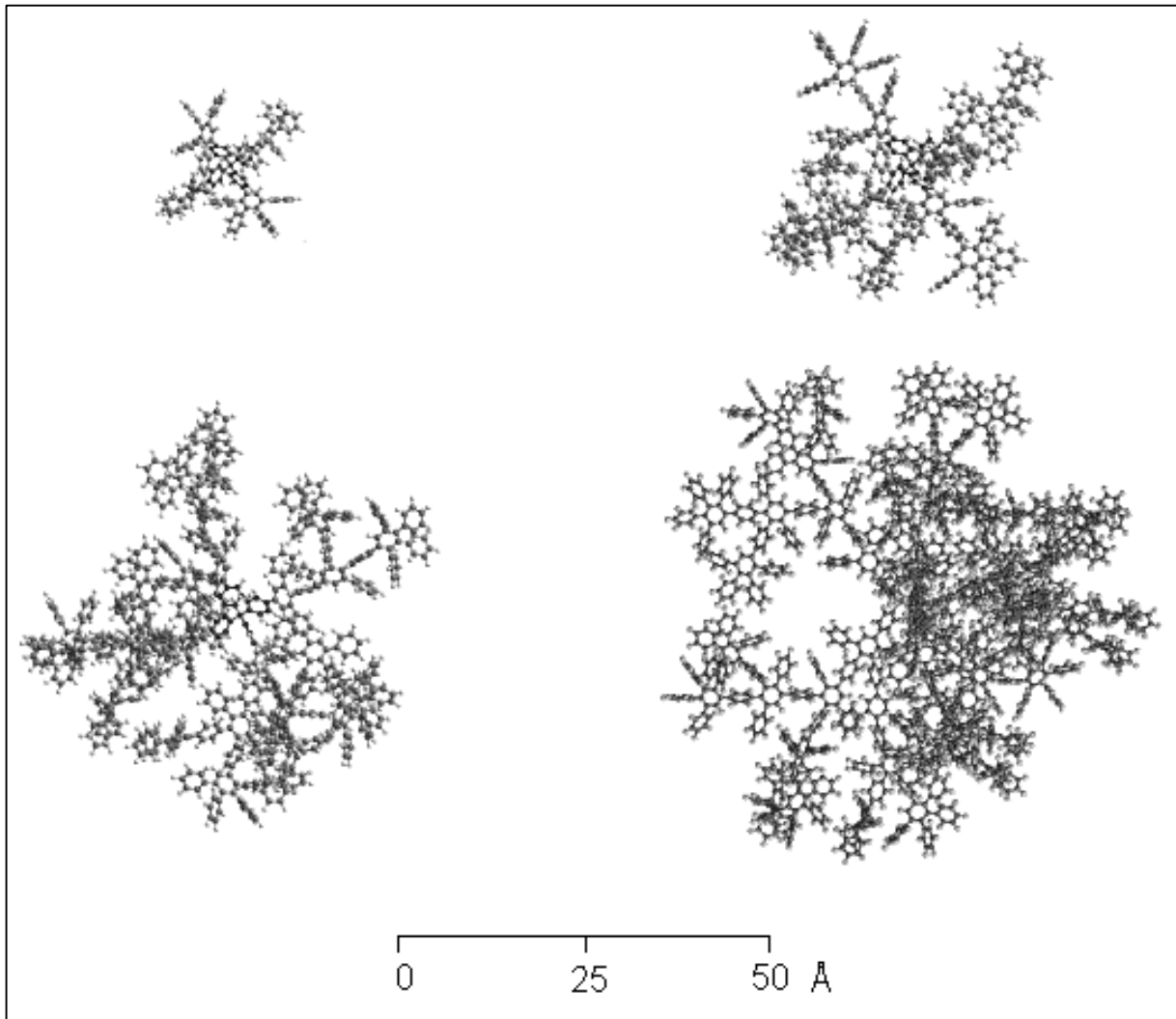


Abb. 2.3.2.1 Mit Hilfe eines Kraftfeldes optimierte Strukturen der ersten vier Generationen der tetraedrischen Dendrimere

Bemerkenswert ist die stärkere Globularität der tetraedrischen Dendrimere im Vergleich zu den eher planaren auf 1,3,5-substituierten Benzol-Kernen aufbauenden Polyphenylen-Dendrimeren (s. Abb. 1.4.5). Durch die hohe Dichte der Phenylringe im Tetraphenylmethan-Kern **15** ist die Mobilität im Kern gegenüber der auf den 3,3',5,5'-substituierten Biphenyl-Kern aufbauenden Dendrimeren behindert. Damit kommen die tetraedrischen Dendrimere am ehesten globulären und somit isotropen Strukturen nahe.

In Tab. 2.3.2.2 sind die Durchmesser der unterschiedlichen Generationen der tetraedrischen Dendrimere, die aus der Geometrieoptimierung erhalten wurden, vorgestellt. Der Durchmesser wird als das Doppelte der längsten Ausdehnung eines Dendrimersarms, ausgehend vom Methan-Kern, definiert.

Dendrimer	Durchmesser in nm
Td-G₁(-H)₈	2,3
Td-G₂(-H)₁₆	3,7
Td-G₃(-H)₃₂	5,0
Td-G₄(-H)₆₄	6,3

Tab. 2.3.2.2: Durchmesser (= 2x Länge eines Dendrimerarms) der mit Hilfe der molekularmechanischen Simulationen berechneten Dendrimere

Die Moleküldynamik erlaubt gemeinsam mit der Optimierung der Strukturen, die Bestimmung der Form der Moleküle. Weiterhin ist es mit ihrer Hilfe möglich, zeitliche Veränderungen einzelner Molekülreste zu verfolgen, und somit den Einfluß der Bewegung dieser Molekülreste auf die Form der Dendrimere zu studieren.

Ausführliche Moleküldynamikrechnungen an den in dieser Arbeit vorgestellten tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimeren wurden von P. BROCORENS durchgeführt [172]. Dabei kamen zuerst molekularmechanische Rechnungen mit Hilfe eines universellen Kraftfeldes aus dem Cerius² Molekül Modellierungs-Paket ohne Beachtung von Lösungsmittelleffekten zur Anwendung. Für die Energieoptimierung wurden im Falle der ersten Generation 250 nach dem Zufallsprinzip erhaltene Konformere ausgesucht und energieminiert. Wegen des hohen rechnerischen Aufwandes konnten für die höheren Generationen wiederum nur Rotationskonformere um ausgewählte Bindungen als Konformere in Betracht gezogen und energieminiert werden.

Die stabilsten Konformere wurden weiterhin einer NVT-Moleküldynamik-Simulation unterzogen. Dabei wurden die Moleküle zuerst auf eine Temperatur von 300 K „erwärmt“, danach wurde die Geometrie bei 300 K 10 ps äquilibriert. Zuletzt wurde bei dieser Temperatur 350 ps lang die in Abbildung 2.3.2.3 angezeigte Änderung der Winkel, θ_1 , θ_2 , θ_3 und θ_4 verfolgt.

Das stabilste Konformer von **Td-G₁(-H)₈** ist durch die Annäherung von jeweils zwei Paaren von Tetraphenylbenzol-Einheiten charakterisiert (Abb. 2.3.2.3) [172]. Die Asymmetrie der

2. Hauptteil

Struktur hat zur Folge, daß sich jeweils zwei Dendrimerarme gegenseitig behindern. Man bemerkt dies an der Amplitude der Drehungen der Pentaphenylbenzol-Einheiten, die für die Winkel θ_3 und θ_4 40° bzw. für die Winkel θ_1 und θ_2 90° beträgt (Abb. 2.3.2.3b). Da die Dendrimerarme in ihrer Rotation behindert sind, ist nur eine geringe Änderung der Form zu erwarten, was auch beobachtet wird. Außer der „Wipp“-Bewegung der ganzen Dendrimerarme ist eine weitere intramolekulare Bewegung die „Wipp“-Bewegung der Phenylgruppen der Pentaphenylbenzol-Einheiten, die sogenannte Winkelbewegung. Experimentelle Belege für diese Winkelbewegungen werden in Kap. 2.3.4.1 durch Festkörper-NMR-Untersuchungen erbracht. Da auch diese Bewegungen nicht zu einer Änderung der Gesamtform der Moleküle führen, kann man die Struktur dieser Moleküle als formstabil bezeichnen.

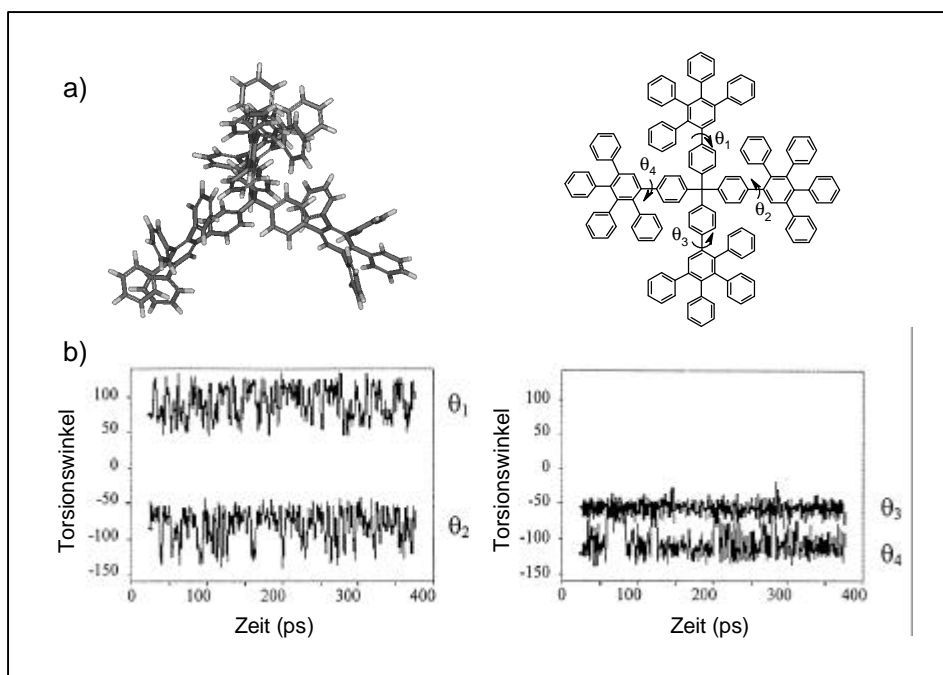


Abb. 2.3.2.3: 2D- und 3D- Modelle der ersten Generation des Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₁(-H)₈** (a). Darunter ist die zeitliche Veränderung der Torsionswinkel θ_1 , θ_2 , θ_3 und θ_4 abgebildet.

Während sich die Energien der Konformere von **Td-G₁(-H)₈** in einer Bandbreite von weniger als 5 kcal/mol bewegen, beträgt die maximale Energiedifferenz der Konformere von **Td-G₂(-H)₁₆** 21 kcal/mol und hängt stark von der Konformation der ihr zugrundeliegenden **Td-G₁(-H)₈**-Einheit ab. Bei Betrachtung des stabilsten Konformers in Abbildung 2.3.2.4 beobachtet man die Ausbildung einer Struktur, die als zwei über ihre Spitze verbundene, dicht mit Benzolringen gepackte Konusse beschrieben werden kann. Weiterhin nimmt das Wachstum

der Dendrimerarme von der ersten zur zweiten Generation einen asymmetrischen Verlauf. Während die Länge von 2,3 nm im Falle von **Td-G₁(-H)₈** zu 4,0 nm bei **Td-G₂(-H)₁₆** zunimmt, ändert sich die Breite nur von 2,3 nm zu 2,6 nm.

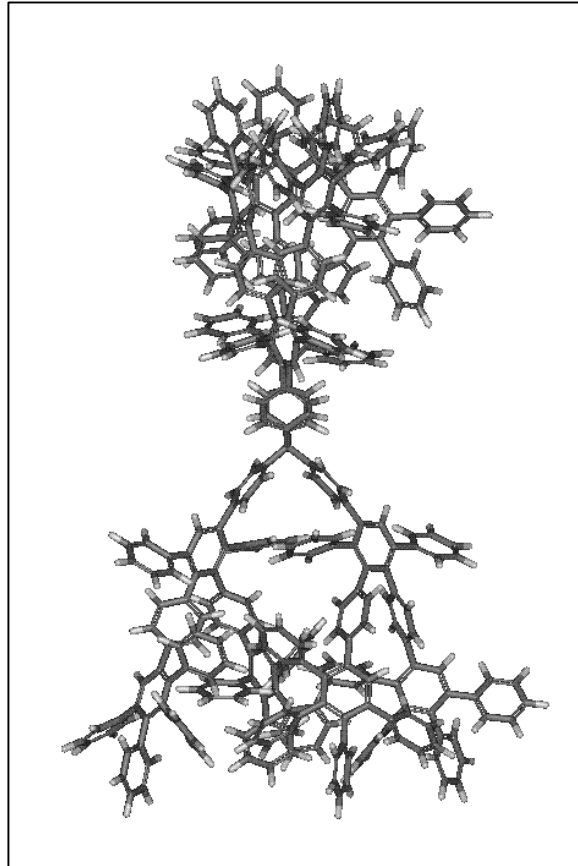


Abb. 2.3.2.4: *Stabilste Molekülkonformation des zweite Generation Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₂(-H)₁₆***

Verglichen mit den Polyphenylen-Dendrimern, deren Kerne **16** und **14** sind, besitzen die tetraedrischen Dendrimere eine höhere Formpersistenz, was sich in der geringen Änderung der Form während der Moleküldynamik manifestiert. Eine Erklärung erhält man, wenn man die Energiedifferenzen der jeweils stabilsten Geometrien betrachtet (zwischen 7 und 21 kcal/mol statt 4,5 kcal/mol im Falle der Dendrimere, die auf den 1,3,5-substituierten Benzol aufgebaut sind, wenn man annimmt, daß die Anzahl der Benzolringe in den tetraedrischen nicht viel größer als in den trigonalen Dendrimern ist). Der größere Wert für diese Barrieren bedeutet, daß zur Überführung einer Konformation in eine andere größere Energien nötig sind.

Ein unerwartetes Ergebnis dieser Molekülmechanikrechnungen ist die Annäherung von jeweils zwei Dendrimerarmen. Dies müßte sich aber auch beispielsweise in einer

Veränderung der Verschiebung der NMR-Signale widerspiegeln. Da die Bildung solcher Komplexe im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet wird, ist anzunehmen, daß diese Verbiegungen auf das Fehlen von Lösungsmiteleinflüssen, die in die Rechnungen nicht einbezogen wurden, zurückzuführen ist. Interessant sind diese Ergebnisse wegen der geringen Energie, die zum Verbiegen der Dendrimerarme benötigt wird. Wie in Kapitel 2.4 gezeigt, können bei Anwendung geeigneter Kräfte, wie z. B. den Adsorptionskräften von Dodecylsubstituenten an Graphit, diese Energien von bis zu etwa 20 kcal/mol überwunden werden. Dies führt zum Verbiegen der Dendrimere und zur Veränderung derer Form.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die molekülmechanischen Rechnungen einen ersten Eindruck von der Form der tetraedrigen Dendrimere geben. Man beobachtet, daß mit steigender Generationenzahl die Größe zunimmt. Weiterhin behält jede der vier Generationen die tetraedrische Form des Kerns bei. Es treten große Lücken zwischen den einzelnen Dendrimerarmen auf, und die Moleküle wachsen in allen drei Dimensionen gleichmäßig. Im Gegensatz zur Theorie der Dichte aliphatischer Dendrimere steigt die Dichte in den tetraedrigen Dendrimeren nicht vom Kern zur Oberfläche an, sondern lokalisiert sich im Kern und in den Dendrimerarmen, was auch die Begrenzung des monodispersen Wachstums erklärt. Moleküldynamische Rechnungen belegen die geringe Mobilität der tetraedrigen Dendrimere, was auf die Dichte Packung der Benzolringe zurückzuführen ist. All diese theoretischen Berechnungen helfen beim Verständnis der Eigenschaften dieser Moleküle, auf welche in den nächsten Kapiteln näher eingegangen wird.

2.3.3 Untersuchungen zur Größe und Form von Polyphenylen-Dendrimeren

2.3.3.1 Nicht-Kontakt-Rasterkraftfeldmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*), 1986 von G. BINNING erstmals präsentiert [173], ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie für nichtleitende Oberflächen. Kernstück der AFM ist eine feine Spitze aus Silizium oder Siliziumnitrid, die sich in einem geringen Abstand (in der Regel 0,5 bis 20 nm) über der Probenoberfläche befindet. Mit Hilfe eines piezoelektrischen Antriebs kann diese Spitze mit einer Genauigkeit von 0,001 nm in der Höhe und 0,01 nm entlang der Probe bewegt werden, so daß eine rasterförmige Abtastung der Oberfläche möglich ist. Um den Kontakt der Spitze mit der Oberfläche zu gewährleisten, wird die Spitze mit Hilfe einer Feder auf die Probe gedrückt. Beim Abrastern der Oberfläche der Probe wird die Spitze aufgrund des Oberflächenprofils ausgelenkt. Als Nachweis der Auslenkung nutzt man in kommerziellen Geräten die Auslenkung eines Laserstrahls, der auf die Feder gerichtet ist. Man mißt dabei die Veränderung des Reflexionswinkel α des reflektierten Laserstrahls mit einer Photodiode. Man kann danach die Höheninformation entweder aus der Auslenkung des Laserstrahls oder durch die Nachregelung des Piezoantriebs in Richtung z gewinnen, so daß die Auflagekraft der Feder konstant bleibt [174].

Die von BINNING entwickelte AFM ist eine „Kontakt-AFM“, bei der die Spitze direkt auf der Probe liegt. Nachteil dieser Methode zur Abbildung von Oberflächen ist, daß man mit der Spitze schwach gebundene Moleküle oder Partikel auf der Oberfläche bewegen kann. So wird die Oberfläche während der Messung beeinflußt und die Abbildung verfälscht.

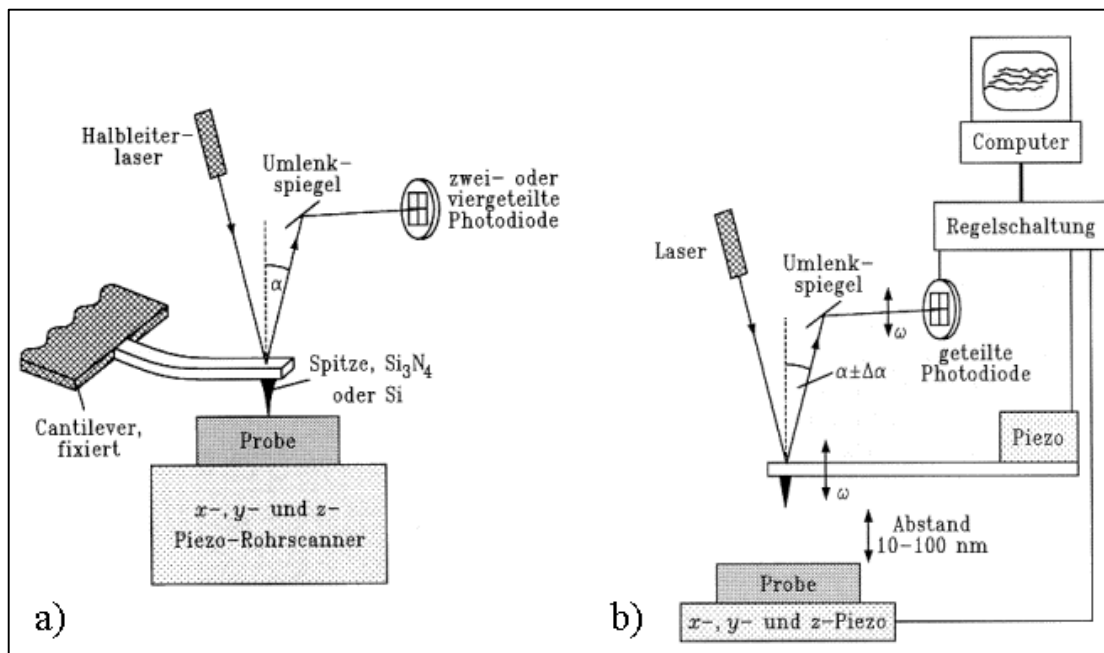


Abb.2.3.3.1.1: Schematischer Aufbau des Kontakt- und Nicht-Kontakt-AFM [174]

Eine weitere Variante der AFM ist das Nicht-Kontakt-AFM (NC-AFM). Der Unterschied zur Kontakt-AFM besteht darin, daß sich die federnd aufgehängte Spitze in einem Abstand zwischen 2 bis 20 nm über der Probenoberfläche befindet. In diesem Abstand bestehen zwischen Probe und Spitze anziehende VAN-DER-WAALS-Kräfte. Man mißt im Falle der NC-AFM nicht die Anziehungskraft direkt, sondern mit Hilfe von Schwingungen der Spitze den Kraftgradienten des VAN-DER-WAALS-Potentials, also dessen zweite Ableitung nach dem Abstand r . Dabei schwingt die Spitze weit entfernt von der Oberfläche mit einer Eigenfrequenz ω_0 und einer Amplitude A , die von der Federkonstante abhängt. Wenn die Spitze sich einer Oberfläche nähert, wird das Spitzenpotential mit der Eigenfrequenz ω_0 von dem van-der-Waals-Potential überlagert. Dies führt zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz $\delta\omega_0 = \omega - \omega_0$, und die Amplitude der Schwingung nimmt ebenfalls ab. Die Schwingungsamplitude und -frequenz sind somit ein Maß für den Abstand der Spitze von der Oberfläche. Die Messung der Amplitude erfolgt dabei, wie bei dem Kontakt-AFM, mit Hilfe eines Laserstrahls. Unterschiede zwischen dem Kontakt-AFM und dem NC-AFM liegen im Rückkopplungskreis. Beim Kontakt-AFM wird der z -Abstand mit Hilfe des Piezoantriebs so variiert, daß die Kraft an der Spitze konstant bleibt. Im Falle der Nicht-Kontakt-AFM bleibt der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant, und man mißt die Schwingungsamplitude. Der Vorteil der NC-AFM liegt in der Möglichkeit, sehr weiche Proben zerstörungsfrei zu

untersuchen. Allerdings ist die laterale Auflösung des NC-AFM mit einem nm aufgrund des größeren Abstandes zur Probe geringer [174].

Aufgrund der Auflösung im Nanometerbereich wurde die AFM bisher zur Untersuchung von Dendrimern auf einer Reihe von Oberflächen wie z. B. Glimmer [175-177], Graphit [176-178] oder Glas [176] benutzt. So konnten HELLMANN et al. mit Hilfe der AFM die Aggregation eines dritten Generation Polyether-Dendrimers auf Glimmer beobachten, nachdem sie diese mit Benzol gespült hatten [175]. Weiterhin untersuchten SHEIKO et al. die Adsorption und Aggregation von Carbosiloxan-Dendrimern auf Glimmer, Glas und Graphit, nachdem diese aus einer Hexan-Lösung schleuderbeschichtet wurden [176]. Aus dem Histogramm der Höhenverteilung der Dendrimeraggregate auf Glas konnte die Höhe von einzelnen Dendrimern erhalten werden. HUCK et al. untersuchten Filme von Aggregaten der fünften Generation von Metalldendrimern auf Glimmer und Graphit [177]. Die Höhe, die mittels des AFM gemessen wurde, entsprach der Hälfte des berechneten Durchmessers, was mit der Verflachung der sphärischen Metalldendrimere auf der Oberfläche erklärt wurde.

Im Arbeitskreis von Prof. F. DE SCHRYVER wurden zum ersten Mal von H. ZHANG unsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere mittels der AFM abgebildet. Dabei wurde das von mir hergestellte Dendrimer **G₄-Td(-H)₆₄** auf seine Größe mittels NC-AFM untersucht. In Abb. 2.3.3.1.2 sind drei NC-AFM Abbildungen von mit unterschiedlichen Konzentrationen in Dichlormethan gelösten **G₄-Td(-H)₆₄** schleuderbeschichteten Glimmerplättchen gezeigt [179]. In Abb. 2.3.3.1.2a sind einzelne helle Punkte zu beobachten, die bei Benutzung einer $1,47 \times 10^{-8}$ M Lösung entstehen. Die Höhe dieser Punkte beträgt $4,9 \pm 0,3$ nm und die Breite 75 ± 4 nm. Ihre Einheitlichkeit und ihre enge Höhenverteilung läßt den Rückschluß zu, daß die Punkte einzelnen nicht-aggregierten Polyphenylen-Dendrimern zugeordnet werden können. Die Breite der weißen Punkte ist jedoch viel zu groß. Daher stellt sich die Frage, wie genau diese Messungen sind [179]. Dazu muß erwähnt werden, daß die Spitze des Dendrimers eine endliche Krümmung hat, die sich im Bereich von etwa 100 nm bewegt. Daher ist der Durchmesser der gemessenen Objekte, wenn sie kleiner als der Radius der Spitze ist, größer als der wirkliche Durchmesser dieser Objekte. Die Standardformel, die die reale mit der gemessenen Größe verbindet, lautet nach MÖLLER et al. [176]:

$$L = 4\sqrt{R \cdot r} \quad \text{Gl. 1}$$

wobei L der gemessene Durchmesser, R der Krümmungsradius der Spitze, und r der reale Radius der Objekte ist. Um nun die Breite der im Falle von **G₄-Td(-H)₆₄** beobachteten

Durchmesser zu erklären, wurden sphärische Goldpartikel, deren Größe mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wurde, als Eichsubstanzen herangezogen. Mit ihrer Hilfe konnte der Radius der für die Messung benutzten Spitzen auf 114 ± 43 nm bestimmt werden. Wenn man jetzt den Radius dieser Spitze und die gemessenen Werte für die Dendrimere in die obige Formel einsetzt, erhält man für die reale Breite der weißen Punkte einen Wert von 12 ± 8 nm, was eher dem Wert von 6 nm, der aus molekulardynamischen Simulationen erhalten wird, entspricht. Weiterhin stimmen die mit dieser Spitze bestimmten Höhen der Goldpartikel mit denen aus der Elektronenmikroskopie überein. Somit ist die gemessene Höhe der beobachteten Partikel gleich mit deren realen Höhe von 4,9 nm. Bezüglich der Genauigkeit der Bestimmung von Partikeln läßt sich somit sagen, daß vertikale Größen viel genauer gemessen werden können als laterale Größen.

Die Differenz der Höhe von 4,9 nm gegenüber den 6 nm, die man mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation für **G₄-Td(-H)₆₄** erhält, kann durch die Lage der Dendrimere auf der Oberfläche erklärt werden. So ist die wahrscheinlichste Lage diejenige, bei der drei Dendrimerarme des Tetraeders auf der Glimmroberfläche liegen, während sich der vierte Dendrimerarm von der Oberfläche weg richtet. Damit ist die Höhe des Dendrimers, schematisch die Höhe eines Tetraeders, kleiner als der Durchmesser, und die berechnete Höhe entspricht mit 4,9 nm der gemessenen Höhe.

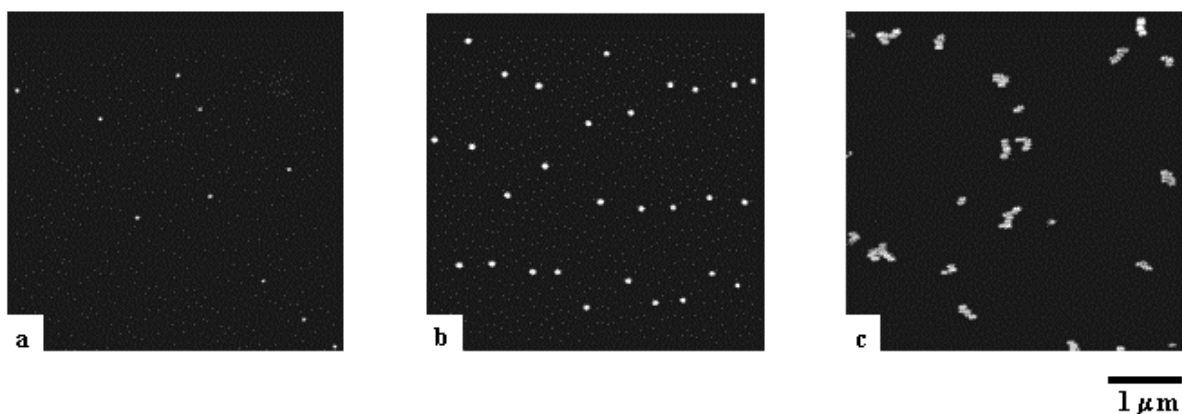


Abb. 2.3.3.1.2: NC-AFM Abbildungen von **G₄-Td(-H)₆₄** auf Glimmer, nach Schleuderbeschichtung mit einer Lösung von **G₄-Td(-H)₆₄** in Dichlormethan der Konzentration a) $1,47 \times 10^{-8}$ M, b) und c) $7,4 \times 10^{-6}$ M

Abbildung 2.3.1.2.1.2b und .2c zeigen AFM-Bilder von Glimmer, das mit $7,4 \times 10^{-6}$ M Lösungen von **G₄-Td(-H)₆₄** schleuderbeschichtet wurde. Die Konzentration der geschleuderten Lösung ist in diesem Fall 500 mal größer als die Konzentration, die für die

Abbildung 2a benutzt wurde. Die beiden Bilder der gleichen Probe zeigen unterschiedliche Formen der Aggregation der Dendrimere. In Abbildung 2b sieht man runde Aggregate mit einer Höhe von $5,9 \pm 0,4$ nm. In Abbildung 2c sind dagegen auch kettenförmige Aneinanderreihungen an kleinen Dendrimercluster gezeigt. Die Höhe dieser Cluster liegt zwischen 4,5 und 11,4 nm, was für die Überlagerung von bis zu drei Dendrimeren spricht. Bemerkenswert ist aber, daß sowohl im Falle von Abbildung 2b als auch 2c große Bereiche der Glimmeroberfläche nicht bedeckt sind, während die einzelnen Dendrimermoleküle schon Aggregate bilden. Aus dieser Beobachtung kann man schließen, daß zwischen einzelnen Dendrimermolekülen anziehende Wechselwirkungen existieren, die die Bildung solcher Aggregate begünstigen. Sie müssen stärker sein als die Wechselwirkung zur Glimmeroberfläche, da sonst die Bildung mehrerer Lagen von Dendrimermolekülen nicht erklärt werden kann. Woher stammt diese starke Wechselwirkungskraft zwischen den Dendrimeren? Benzolringe haben im allgemeinen keinen Dipolmoment, aber aufgrund ihrer π -Elektronen eine hohe Polarisierbarkeit. Daher können sich induzierte Dipolmomente leicht bilden. Beim Aufeinandertreffen von zwei Polyphenylen-Dendrimeren führen diese induzierten Dipolmomente zu attraktiven Dispersionskräften [180]. Aufgrund der großen Anzahl von Benzolringen der Dendrimere müssen die induzierten Dipolmomente und daher auch die Dispersionskräfte zwischen den Molekülen intensiv sein, was die beobachtete starke Neigung zur Aggregation erklärt. Weitere Untersuchungen, die zur Zeit im Arbeitskreis DE SCHRIVER durchgeführt werden, sollen Informationen über die Stärke und genaue Art dieser Wechselwirkungen geben.

2.3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Da Dendrimere Dimensionen von einigen Nanometern haben, ist die optische Mikroskopie als Abbildungsmethode aufgrund der Wellenlänge des Lichtes (400 bis 750 nm) zur Visualisierung nicht geeignet. Unter Verwendung der Elektronenstrahlung können Wellenlängen in der Größenordnung von Pikometern erzielt werden. Die Verbindung zwischen dem Teilchencharakter und dem Wellencharakter dieser Partikel ist dabei durch die 1930 entwickelte DE-BROGLIE-Beziehung gegeben:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad \text{Gl. 2}$$

wobei h die Plancksche-Konstante, m_e die Masse und v die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Diese Beziehung ist die Voraussetzung dafür, daß man auch mit Elektronen ebenso wie mit Licht Abbildungen herstellen kann, also z. B. mit einem Elektronenmikroskop.

Das für die folgenden Untersuchungen verwendete Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nutzt als Elektronenquelle eine Glühkathode aus einem Wolframdraht, an der eine negative Hochspannung liegt [174, 181]. Die von ihr emittierten Elektronen werden in Richtung einer Anode beschleunigt. Um Kollisionen mit Luftmolekülen zu vermeiden, muß der Weg, den die Elektronen nehmen, im Vakuum sein. Die Beschleunigungsspannungen liegen im Falle des TEM's im Bereich von 60-200 kV, was Wellenlängen der Elektronen von 0,005 bis 0,002 nm entspricht. Der erhaltene Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Linsen kontrolliert. Sie fokussieren den Elektronenstrahl ähnlich wie konvexe optische Linsen Lichtstrahlen. Die Reihenfolge der Linsen im TEM ist die gleiche wie im optischen Mikroskop. Dabei unterscheidet man zwischen Kondensor-, Objektiv- und Projektor-Linsen. Das Präparat liegt zwischen den Polschuhen des Objektivs. Der Elektronen-Strahl wird im Präparat moduliert und als vergrößerte Abbildung auf einem fluoreszierenden Schirm betrachtet oder auf einem photographischem Film aufgezeichnet (s. Abb. 2.3.3.2.1).

Aufgrund der hohen Absorption als auch der Streuung der Elektronen im Präparat ist im Falle der TEM eine aufwendige Präparation notwendig. Zum einen sollte wegen der starken Wechselwirkung von Elektronen mit Materie die Dicke der Präparate unterhalb 100 nm liegen, da sie sonst mit der angegebenen Hochspannung nicht durchstrahlt werden können. Außerdem müssen die Präparate für Elektronen ausreichenden Kontrast besitzen, der gegebenenfalls durch Schwermetallverbindungen (z. B. OsO_4), die ein starkes Streuvermögen haben, verstärkt werden muß.

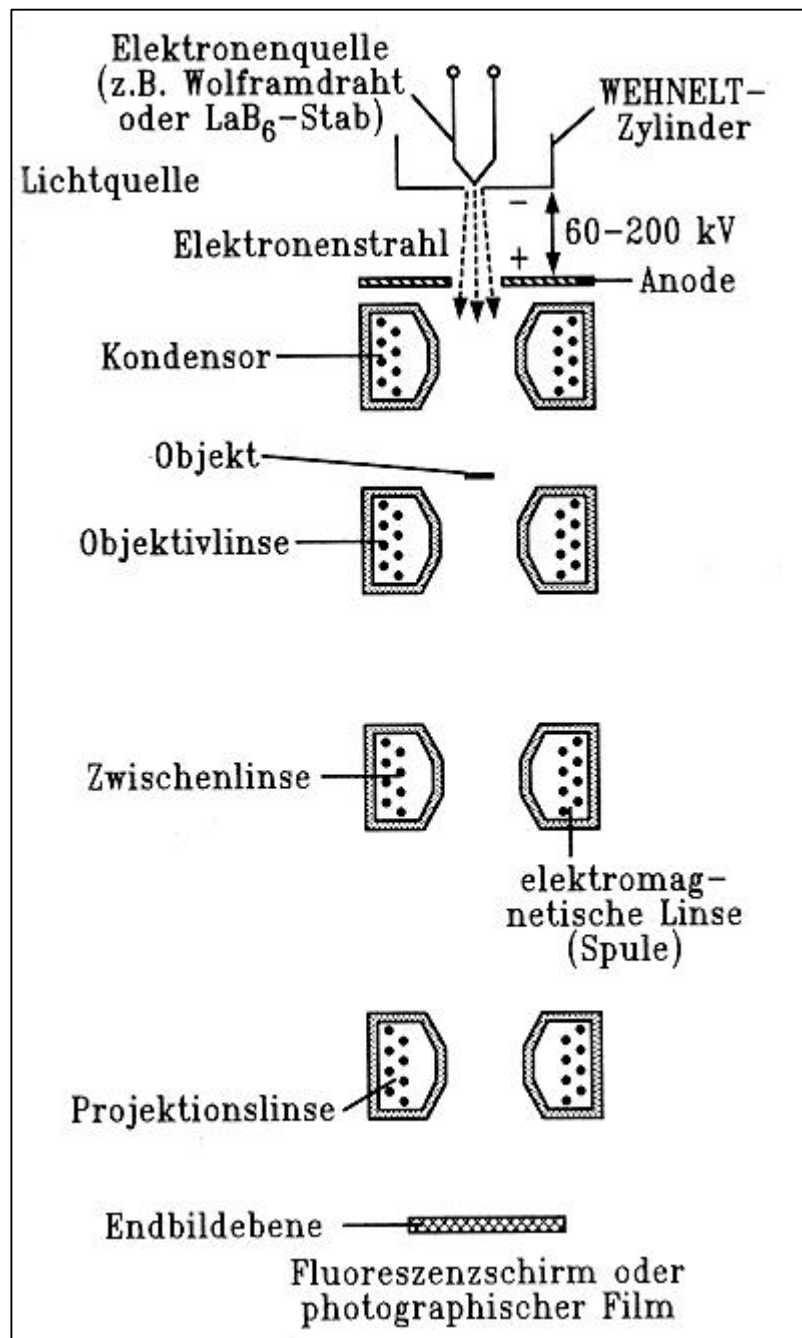


Abb. 2.3.3.2.1: Schematische Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskops

Ein weiteres Präparationsverfahren, das Matrizenabdruckverfahren ist besonders zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen geeignet. Dabei wird mit Hilfe aufgebracht Materialien (z. B. Cellulosenitrat) ein Oberflächenabdruck des Präparats gewonnen, der anschließend elektronenmikroskopisch untersucht werden kann. Ein Oberflächenabdruck kann auch durch Bedampfung des Präparates mit Metallen (z. B. Platin, Wolfram) und Kohlenstoff erhalten werden. Durch Schrägbedampfung erhält man einen sogenannten Topographie-Kontrast, aus dem die Größe der Objekte abgeschätzt wird.

Zahlreiche Dendrimere wurden als Feststoffe mit Hilfe der Elektronenmikroskopie untersucht, aber auf Grund ihrer geringen Größe sind TEM-Abbildungen von isolierten Dendrimeren nur selten [182-184]. So gelang es JACKSON et al. , Polyamidoamin-Dendrimeren mit Natriumphosphowolframat als Kontrastierungsmittel von der Umgebung zu unterscheiden. Die ab der fünften Generation visualisierten Dendrimere wiesen Durchmesser von 4,3 nm (für G5) bis 14,7 nm (für G10) auf.

In Zusammenarbeit mit G. LIESER wurden in unserem Institut elektronenmikroskopische Untersuchungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie an der dritten und vierten Generation der tetraedrischen Dendrimere **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** bzw. der von A. J. BERRESHEIM im Rahmen seiner Dissertation präsentierten vierten Generation der biphenylischen Dendrimere **Biph-G₄(-H)₆₄** durchgeführt [122]. Dies war besonders interessant, da mit der TEM nicht nur die Größe der Dendrimere gemessen werden konnte, sondern auch versucht wurde, die Form verschiedener Dendrimere, für die laut molekulardynamischen Simulationen unterschiedliche Formen vorausgesagt wurden (s. Abb. 2.3.3.2.2), experimentell zu bestätigen. So sollte **Biph-G₄(-H)₆₄** eine eher hantelförmige Abbildung geben, dagegen die von mir synthetisierten Dendrimere eher eine sphärische Form haben.

Um einzelne Dendrimermoleküle abbilden zu können, wurden Lösungen der Dendrimere in Dichlormethan mit den aus der AFM bekannten Konzentration von 10^{-8} bis 10^{-9} mol/l auf Glimmer schleuderbeschichtet. Das beschichtete Glimmerplättchen konnte danach in einer Hochvakuumapparatur mittels Elektronenstrahlverdampfung zuerst mit einer Wolfram/Tantal Legierung in einem Winkel zwischen 30 oder 45° schräg-, und anschließend mit Kohle senkrechtbedampft werden. Die Wahl fiel auf die schwerflüchtige Wolfram/Tantal-Legierung aufgrund der geringsten Größe des Bedampfungskorns im Bereich von einigen zehntel Nanometern, die bei dieser Metallbeschichtung erhalten werden kann [185]. Zum Schluß wurde der das Dendrimere enthaltende Metall- und Kohlenstoffilm vom Glimmersubstrat auf einer Wasseroberfläche abgeschwommen und auf 600 mesh Kupfer-Netze transferiert. Um die Korrosion des Films durch die Umgebung zu vermeiden, wurden die Proben entweder sofort vermessen oder unter Vakuum gelagert. Die zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Proben benutzte Wellenlänge des Elektronenstrahls betrug $\lambda = 4$ pm, was einer Beschleunigungsspannung von 80 kV entsprach.

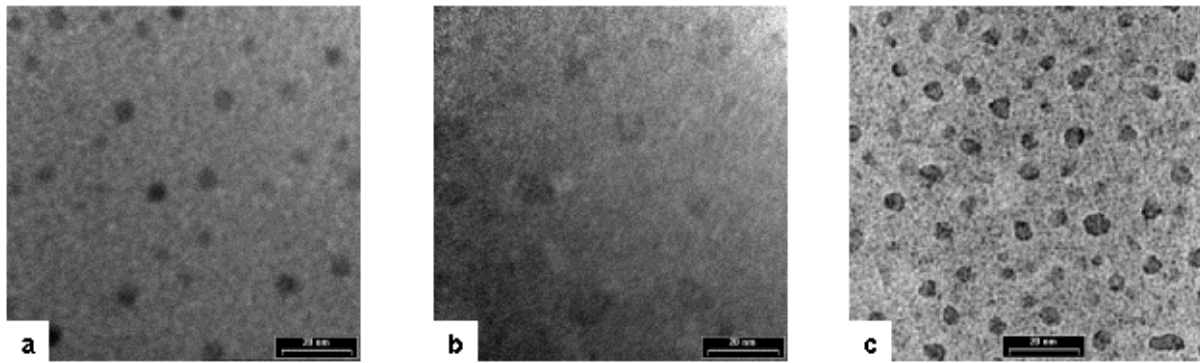


Abb. 2.3.3.2.2 *Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Td-G₃(-H)₃₂ (a), Td-G₄(-H)₆₄ (b) und Biph-G₄(-H)₆₄ (c).*

Ausschnitte aus typischen elektronenmikroskopischen Aufnahmen von **Td-G₃(-H)₃₂**, **Td-G₄(-H)₆₄** und **Biph-G₄(-H)₆₄** sind in Abbildung 2.3.3.2.2 zu sehen. Zunächst einmal kann man die Dendrimere sehr gut von der Umgebung unterscheiden. Weiterhin sieht man, daß **Td-G₃(-H)₃₂** und eine große Anzahl der **Td-G₄(-H)₆₄**-Moleküle wie erwartet als sphärisch angesehen werden können. Weitere **Td-G₄(-H)₆₄**-Moleküle, wie auch praktisch alle **Biph-G₄(-H)₆₄**-Moleküle, haben eher irreguläre Formen. Allerdings muß man bei der Betrachtung der Bilder berücksichtigen, daß die Form der abgebildeten Moleküle eine zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Objekte in Richtung des Elektronenstrahls darstellt. Nach der Präparation durch Schleuderbeschichtung nehmen die Dendrimere zufällige Orientierungen auf der Glimmeroberfläche ein, und der äußere Umriß sieht, abhängig von der Projektion, unterschiedlich aus. Bei Betrachtung von über 250 Molekülen je Spezies entsteht der Eindruck, daß Dendrimere mit einem tetraedrischen Kern einen größeren Querschnitt gegenüber dem einkommenden W/Ta-Strahl aufweisen und gleichmäßiger bedampft werden können als die biphenylischen Dendrimere, deren Ränder eher von der Legierung beschattet sind. Dies kann durch die hohe Dichte von Phenylgruppen sowohl im Zentrum als auch in den Armen der tetraedrischen Dendrimere erklärt werden. Biphenylische Dendrimere haben eher in den Dendrimernarmen eine höhere Dichte. Die reguläre sphärische Form der Abbildungen der tetraedrischen Dendrimere zeugen von deren kugelförmigen Struktur. Das biphenylische Dendrimere dagegen hat durch die Möglichkeit der Einnahme von unterschiedlichen Konformationen um den Biphenylkern eine von der Projektion abhängige unterschiedliche Form (s. Abb. 2.3.3.2.2). Weiterhin ist wichtig, daß ähnlich zu den aus AFM-Messungen erhaltenen Abbildungen die TEM-Abbildungen, trotz der hohen Verdünnung, Aggregationen von zwei bis drei Polyphenylen-Dendrimern zeigen, die mit einer „Verhakung“ der

Dendrimere erklärt werden kann. Diese beruht wahrscheinlich auch auf der durch die Dispersionskräfte zwischen den Molekülen hervorgerufene Attraktion. Kurz nach der Schleuderbeschichtung und bevor das Lösungsmittel verdampft ist, können die Dendrimere auf der Oberfläche diffundieren. Mit zunehmender Konzentration wächst die Wahrscheinlichkeit, daß einige Dendrimere sich treffen, was die Aggregation erklärt. Wenn aber die Wege bis zum Zusammentreffen von zwei Dendrimeren zu groß sind, dann verdampft das Lösungsmittel schneller, und die einzelnen Dendrimere bleiben auf der Oberfläche fixiert.

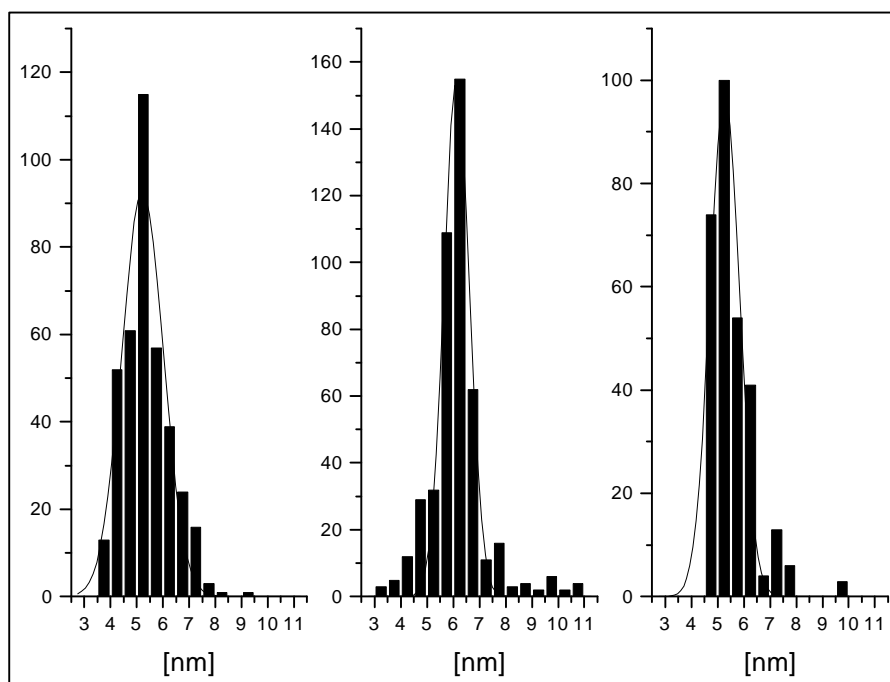


Abb. 2.3.3.2.3: Histogramm der gemessenen Durchmesser aus Abbildung 2.3.3.2.2 für **Td-G₃(-H)₃₂** (a), **Td-G₄(-H)₆₄** (b) und **Biph-G₄(-H)₆₄** (c).

Die Größe der Dendrimere wird aus der statistischen Auswertung der Durchmesser von Kreisen, die um die Abbildung der Moleküle gezeichnet werden, erhalten. In Abb. 2.3.3.2.3 sind die Histogramme der gemessenen Durchmesser für die drei vermessenen Dendrimere dargestellt. Schwierigkeiten beim Bestimmen der Durchmesser entstanden im Falle der Dendrimere vierter Generation, da eine Unterscheidung von Überlagerungen von zwei Dendrimeren schwierig war. Dies und die Vielfalt an möglichen Orientierungen der Moleküle führten zu einer Zunahme der Halbwertsbreite der GAUSS-Kurven, die über die Histogramme gelegt werden kann. Die durchschnittlichen Werte von **Td-G₃(-H)₃₂**, **Td-G₄(-H)₆₄** und **Biph-G₄(-H)₆₄** sind mit 5,2 nm, 6,1 nm und 5,3 nm in guter Übereinstimmung mit den aus AFM-

Messungen erhaltenen Ergebnissen bzw. den Berechnungen aus molekularmechanischen Simulationen.

Zusammenfassend stellt man fest, daß Polyphenylen-Dendrimere sehr gut mit Hilfe der TEM vermessen werden können. Weiterhin konnte die Größe der Dendrimere bestimmt werden, die, wie im Falle der AFM, sehr gut mit den simulierten Werten übereinstimmt. Dies ist ein weiteres Indiz für die hohe Steifigkeit der im Rahmen dieser Arbeit von mir synthetisierten tetraedrischen Polyphenylen Dendrimere. Anhand der selektiven Anlagerung der W/Ta-Legierung bzw. der beobachteten kernabhängigen Form der Dendrimere konnte die mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen vorausgesagte Kernabhängigkeit der Form im Falle der in unserem Arbeitskreis entwickelten Polyphenylen-Dendrimere nun auch zum ersten Mal experimentell bestätigt werden. Die Ausbildung einer inhärenten Form kann auch als weiterer indirekter Hinweis für die Steifigkeit dieser Moleküle gedeutet werden.

2.3.3.3 Lichtstreuungsexperimente

Neben den oben beschriebenen direkt abbildenden Methoden sind Streumethoden wie die Lichtstreuung, die Röntgenstreuung oder die Neutronenstreuung zur Untersuchung von Form, Größe, Struktur aber auch Dynamik von Molekülen von Bedeutung. In der makromolekularen Chemie hat sich besonders die Lichtstreuung als eine Standard-Methode für die Untersuchung von Molekülen und Partikeln mit Größen von einigen Nanometern bis Mikrometern bewährt. Dabei unterscheidet man zwei Arten von Lichtstreuungsexperimenten: (a) die elastische oder statische und (b) die quasielastische oder dynamische Lichtstreuung. Mit der statischen Lichtstreuung mißt man die über einem längeren Zeitraum gemittelte Überschußstreuintensität der Lösung des gelösten Makromoleküls gegenüber dem reinen Lösungsmittel. Die Streuung des Lichts beruht dabei im Falle von Makromolekülen auf den lokalen und zeitlich auftretenden Dichte-, Konzentrations- und Orientierungsfluktuationen der Lösung und den damit verbundenen Fluktuationen der Polarisierbarkeit. Die wichtigste Meßgröße, die man mit der statischen Lichtstreuung erhält, ist das gewichtsgemittelte Molekulargewicht. Weiterhin liefert sie Informationen über Größe und Gestalt der Makromoleküle sowie als thermodynamischen Parameter den zweiten Virialkoeffizienten und damit eine Aussage über die intermolekularen Wechselwirkungen [174, 186, 187].

Im Vergleich zu den Bewegungsmoden der Moleküle dauert die Registrierzeit der Streustrahlung beim statischen Lichtstreuexperiment viel länger. Es werden folglich nur Mittelwerte über alle möglichen Konformationen der Moleküle erfaßt. Die dynamische Lichtstreuung dagegen erlaubt es nun, Translations-, Rotations- und intermolekulare Bewegungen von Makromolekülen in Lösung zu untersuchen [174]. Da diese Transporteigenschaften mit der Form und Größe der Makromoleküle zusammenhängen, kann die dynamische Lichtstreuung zur indirekten Bestimmung von strukturellen Eigenschaften genutzt werden. Aufgrund der Zeitskala der Bewegungen können dynamische Lichtstreuungsmethoden aufgeteilt werden in: Prozesse, die langsamer als 10^{-6} s dauern. Sie werden mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) untersucht, während schnellere Prozesse mit elektrooptischen Filtermethoden, wie der FABRY-PEROT-Interferometrie, untersucht werden.

Das grundlegende Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ist der Doppler-Effekt. Dabei sieht ein Beobachter, der eine Welle aussendende, bewegte Quelle betrachtet, eine Frequenzverschiebung der Welle, die von der Geschwindigkeit der Quelle abhängt. Aufgrund der unterschiedlichen Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegungen von Molekülen im Lösungsmittel erhält man ein ganzes Spektrum von Frequenzverschiebungen gegenüber der eingestrahlten Frequenz. Dieses Spektrum wird optisches Doppler-Shift-Spektrum $S(q, \omega)$ genannt und besteht aus einer Reihe von Lorentz-Funktionen:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{p} \sum_{k,m} P_{k,m}(X, m) \frac{G_{km}(q, M)}{\Delta \omega^2 + G_{km}^2(q, M)} \quad \text{Gl. 3}$$

wobei $q = (4p/I) \sin \mathbf{q}/2$ der Streuvektor, \mathbf{q} der Beobachtungswinkel, $P_{km}(X, m)$ der dynamische Formfaktor, $G_{km}(q, M)$ das Argument des Doppler-Shift-Spektrums, k bzw. m Koeffizienten, die durch die Polarisation des eintretenden und gestreuten Strahls gegeben sind. M ist die Molmasse einer Komponente der Probe. Für kugelförmige Moleküle ist $X = qR_k$ (R_k , Radius der Kugel), $G_{km} = q^2 D$ (D , Translations-Diffusionskoeffizient) und $k = m = 0$. Durch experimentelle Bestimmung des optischen Spektrums $S(q, \omega)$ können mit einem geeigneten Interferometer (z. B. dem Fabry-Perot-Interferometer) die Bewegungen von Molekülen verfolgt werden. Da die Geschwindigkeit von Molekülen gegenüber der Lichtgeschwindigkeit sehr klein ist (etwa 10 Größenordnungen), ist die interferometrische Bestimmung des optischen Spektrums $S(q, \omega)$ experimentell schwierig.

Deshalb bestimmt man statt der Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ die Autokorrelationsfunktion $g_1(q,t)$. Sie wird definiert als:

$$g_1(q,t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_s(q,t_i) \cdot I(q,t_i + t_0) \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei mißt $I_s(q,t_1)$ die Streuintensität zum Zeitpunkt t_1 und $I_s(q,t_i+t_0)$ dieselbe Intensität t_0 Zeiteinheiten (im Bereich von μs) später. Der Zusammenhang zwischen dem optischen Spektrum $S(q, \mathbf{w})$ und der Autokorrelationsfunktion $g_1(q,t)$ ist durch das WIENER-KONCHINE-Theorem gegeben:

$$S(q, \mathbf{w}) = \int_0^{\infty} g_1(q,t) \exp(-i\mathbf{w}t) dt \quad \text{Gl. 5}$$

Durch eine FOURIER-Transformation kann seinerseits die Autokorrelationsfunktion $g_1(q,t)$ aus dem optischen Spektrum $S(q, \mathbf{w})$ berechnet werden:

$$g_1(q,t) = \sum_{k,m} P_{km}(X, m) \exp(-G_{km}(q, M)t) \quad \text{Gl. 6}$$

Diese Gleichung läßt sich vereinfachen, und man erhält:

- bei isotroper Streuung (vv) eine reine Translationsdiffusionsgleichung:

$$g_1(q,t) = P_{00}(X) \exp(-q^2 D t) \quad k=m=0 \quad \text{Gl. 7}$$

- bei anisotroper Streuung (vh) eine Gleichung, die sowohl Translations- als auch Rotationsdiffusionsanteile enthält:

$$g_1(q,t) = P_{20}(X) \exp[-(q^2 D + 6D_R)t] \quad \text{Gl. 8}$$

Für die reine Translationsdiffusion ist die obere Gleichung der Autokorrelationsfunktion $g_1(q,t)$ eine exponentielle Kurve der Relaxationsrate $G=q^2 D$, die experimentell mit Hilfe eines Photokorrelationsspektrometers aufgenommen werden kann (Abb. 2.3.3.3.1). Nach Aufnahme von $g_1(q,t)$ wird sie mit einer Kurve angefitet. Dabei erhält man im Falle einer exponentiellen Kurve den Faktor $G = q^2 D$, aus dem bei Kenntnis des Streuvektors q der translatorische Diffusionskoeffizient D berechnet werden kann.

Die Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius R_h und dem Diffusionskoeffizienten D ist für kugelförmige Moleküle durch die STOKES-EINSTEIN-Beziehung gegeben:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad \text{Gl. 9}$$

Dabei sind k_B die Boltzmann-Konstante, η der Viskositätskoeffizient der Lösung und T die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wird.

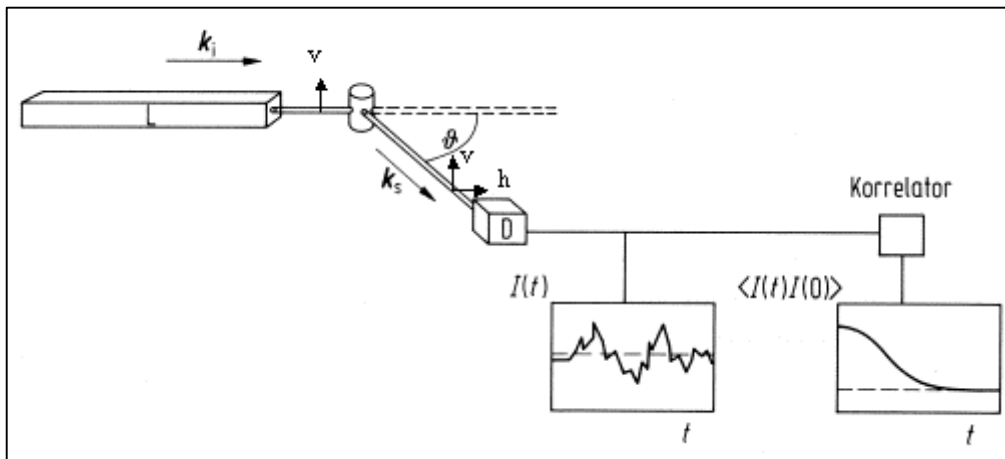


Abb. 2.3.3.3.1 Schematischer Aufbau der dynamischen Lichtstreuung [186]

In Abbildung 2.3.3.3.2 sind beispielhaft die Autokorrelationsfunktionen der polarisierten Intensität von **Td-G₃(-H)₃₂** in Tetrachlorethan dargestellt. Jede der drei Kurven, die bei unterschiedlichen Streuwinkeln aufgenommen wurden, kann sehr gut mit einer exponentiellen Kurve beschrieben werden, was einer reinen Translationsdiffusion entspricht.

Die Rotationsdiffusion, die man aus der anisotropen Streuung erhält, ist viel schneller als die Translationsdiffusion. Dies spricht für eine annähernd kugelförmige Gestalt der untersuchten Dendrimere, was die molekulardynamischen Rechnungen aus Kap. 2.3.2 bestätigen. Aus den Autokorrelationsfunktionen der isotropen Streuung kann weiterhin der Diffusionskoeffizient mit $D = 6,31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnet werden. Da die untersuchte Lösung von **Td-G₃(-H)₃₂** verdünnt ist, wird der Viskositätskoeffizient von reinem Tetrachlorethan ($\eta = 0,01844 \text{ Pa}$) in die Gleichung 10 eingesetzt. Man erhält für den hydrodynamischen Radius einen Wert von 1,84 nm, was einem Durchmesser von 3,68 nm entspricht und gut mit den berechneten Werten für den Radius 2,5 nm übereinstimmt. Der für diesen Radius berechnete Rotationsdiffusionskoeffizient kann nach der Formel

$$D_R = \frac{3kT}{4\pi r^3 \eta} \quad \text{Gl. 10}$$

berechnet werden und beträgt für **Td-G₃(-H)₃₂**, gelöst in Tetrachlorethan $8,69 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, so daß die Orientierungsdynamik nur mit der Fabry-Perot Interferometrie erfaßt werden kann. Dies steht auch in guter Übereinstimmung mit der Linienbreite von 0,5 GHz, die man aus der depolarisierten Lichtstreuung erhält.

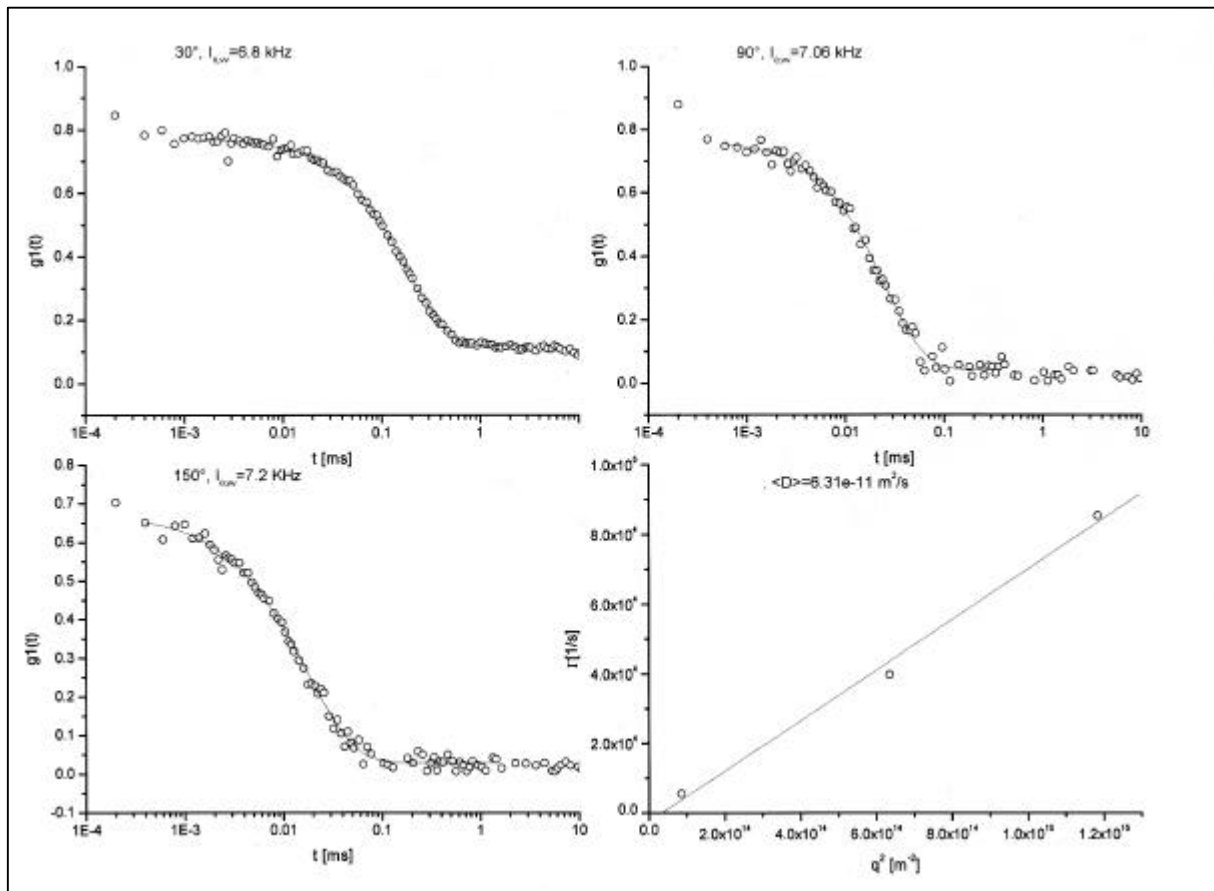


Abb. 2.3.3.3.2: Autokorrelationsfunktionen bei 30° , 90° und 150° einer 2-Gew.-%-igen **Td-G₃(-H)₃₂** Lösung in Tetrachlorethan und Auftragung des exponentiellen Faktors der drei Kurven in Abhängigkeit des Streuvektors zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten

Weiterhin wurden verdünnte Lösungen von **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** in Toluol mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Dabei konnten die hydrodynamischen Radien der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere bestimmt werden (Tab. 2.3.3.3.3):

	berechneter Radius (nm)	hydrodyn. Radius (nm)
Td-G₂(-H)₁₆	1,85	1,5 +/- 0,4
Td-G₃(-H)₃₂	2,5	2,2 +/- 0,6
Td-G₄(-H)₆₄	3,15	2,9 +/- 0,1

Tab. 2.3.3.3.3 *Berechnete Radien und mit Hilfe der Lichtstreuung gemessene hydrodynamische Radien von unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren*

Diese Werte stimmen im Rahmen der Abweichung sehr gut mit den von A. J. BERRESHEIM gemessenen Durchmessern für die auf dem 3,3',5,5'-Biphenyl-Kern aufgebauten unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere überein, nämlich 1,9, 2,4 und 3,0 nm für die Radien der zweiten, dritten und vierten Generation.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen von Lichtstreuuntersuchungen an anderen Dendrimertypen sind aufgrund der geringen Anzahl von Publikationen auf diesem Gebiet nur bedingt möglich. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich an der Schwierigkeit, Lichtstremessungen an Partikeln am unteren Limit der Detektionsgröße dieser Methode durchzuführen [188]. Die wenigen publizierten Untersuchungen bestätigen die erwartete Größe oder Molekularmasse und deren Abhängigkeit von den Generationen der vermessenen Dendrimere [54, 55, 189] [53, 153]. So konnte FRÉCHET et al. mit Hilfe der mit der GPC gekoppelten Kleinwinkel-Lichtstreuung die Molekularmasse und die Homogenität der von ihnen synthetisierten Poly(phenylenether)-Dendrimere bestimmen [54, 55]. Durch Vergleich der Werte der Molekularmassen aus der GPC, die sie zum einen durch den Vergleich mit einem engverteilten Polystyrolstandard und zum anderen aus der Lichtstreuung erhalten, konnten sie weiterhin zeigen, daß der Vergleich mit dem Polystyrolstandard mit zunehmender Molekularmasse zu geringe Molekulargewichte ergibt, was sie mit der zunehmenden Dichte im Vergleich zu Polystyrol erklären. Dagegen stimmen die gewichtsgemittelten Molekulargewichte für die größeren Dendrimere (fünfte und sechste Generation), die man aus der Lichtstreuung erhält, im Rahmen der Abweichung mit den berechneten Molekulargewichten überein. Ähnliche Untersuchungen, durchgeführt von TOMALIA et al. an Polyamidoamin-Dendrimere, zeigten auch eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Molekulargewichte für die höheren Generationen [53, 153]. Während die bis jetzt genannten Untersuchungen eher zur Bestimmung der Molekularmasse der Dendrimere verwendet wurden, präsentierten RIETVELD et al. Lichtstremessungen zur Bestimmung der Größe an Poly(propylenimin)-Dendrimere [188]. Wie im Falle der Polyphenylen-Dendrimere konnte man zeigen, daß der Radius dieser Moleküle von der Generation abhängt und das die Dendrimere monodispers sind. Weiterhin hängt der Radius auch davon ab, ob das Lösungsmittel in dem die Poly(propylenimin)-Dendrimere gelöst sind, ein „gutes“ oder „schlechtes“ Lösungsmittel ist. In „guten“ Lösungsmitteln wie z. B. Methanol ist der Radius dieser Dendrimere größer, da die Lösungsmittelmoleküle zwischen die Dendrimere eindringen können. In „schlechten“ Lösungsmitteln wie Wasser sind dagegen die Radien der

Moleküle kleiner. Alle Messungen zeigen aber eine hohe Übereinstimmung des gemessenen Radius mit den theoretisch berechneten, was wahrscheinlich durch die globuläre Struktur dieser Moleküle erklärt werden kann.

Die erhaltenen Durchmesser für die Polyphenylen-Dendrimere stimmen nicht nur gut mit den berechneten Durchmessern überein, sondern auch mit den Durchmessern, die aus AFM und TEM Experimenten erhaltenen wurden. In Tabelle 2.3.3.3.4 sind die mit Hilfe der drei experimentellen Methoden bestimmten Durchmesser bzw. mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen berechneten Durchmesser für die Polyphenylen-Dendrimere aufgeführt. Wenn man nun z. B. die Durchmesser von **Td-G₄(-H)₆₄** betrachtet, kann man erkennen, daß die Durchmesser unabhängig von der Methode fast gleiche Werte haben. Das ist um so erstaunlicher, als in der AFM und der TEM die Dendrimere ohne und in der Lichtstreuung mit Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Man kann daraus nur schlußfolgern, daß der Wechsel des umgebenden Mediums, Luft im Falle der AFM und TEM und Toluol im Falle der Lichtstreuung, keinen Einfluß auf die Größe und die Form des Dendrimers haben. Im Falle flexibler Dendrimere, wie der vorhin erwähnten Poly(propylenimin)-Dendrimere oder der Polyamidoamin-Dendrimere, hängen die Größe und die Form stark vom umgebenden Medium ab. So wurde im AFM von Polyamidoamin-Dendrimern auf Glimmer eine Verflachung dieser Dendrimere beobachtet [190, 191]. Somit kann man sagen, daß zur Ausbildung einer definierten Form eines Dendrimers, nicht nur die Verzweigung der Wiederholungseinheiten nötig ist, sondern daß diese nicht flexibel sein dürfen.

Dendrimer	Durchmesser in nm			
	berechnet	AFM	TEM	Lichtstreuung
Td-G₁(-H)₈	2,3	/	/	/
Td-G₂(-H)₁₆	3,7	/	/	3,0
Td-G₃(-H)₃₂	5,0	/	5,2	4,4
Td-G₄(-H)₆₄	6,3	6,0	6,1	5,8

Tabelle 2.3.3.3.4: Zusammenfassung der mit molekularmechanischen Methoden berechneten und mit Hilfe der AFM, TEM und dynamischen Lichtstreuung gemessenen Durchmesser der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere

Die erhaltenen Werte für den hydrodynamischen Radius gelten für verdünnte Lösungen. Für höhere Konzentrationen hängt der Diffusionskoeffizient auch von der Konzentration ab, da

die Dendrimere nicht nur mit Lösungsmittelmolekülen wechselwirken, sondern auch zunehmend untereinander.

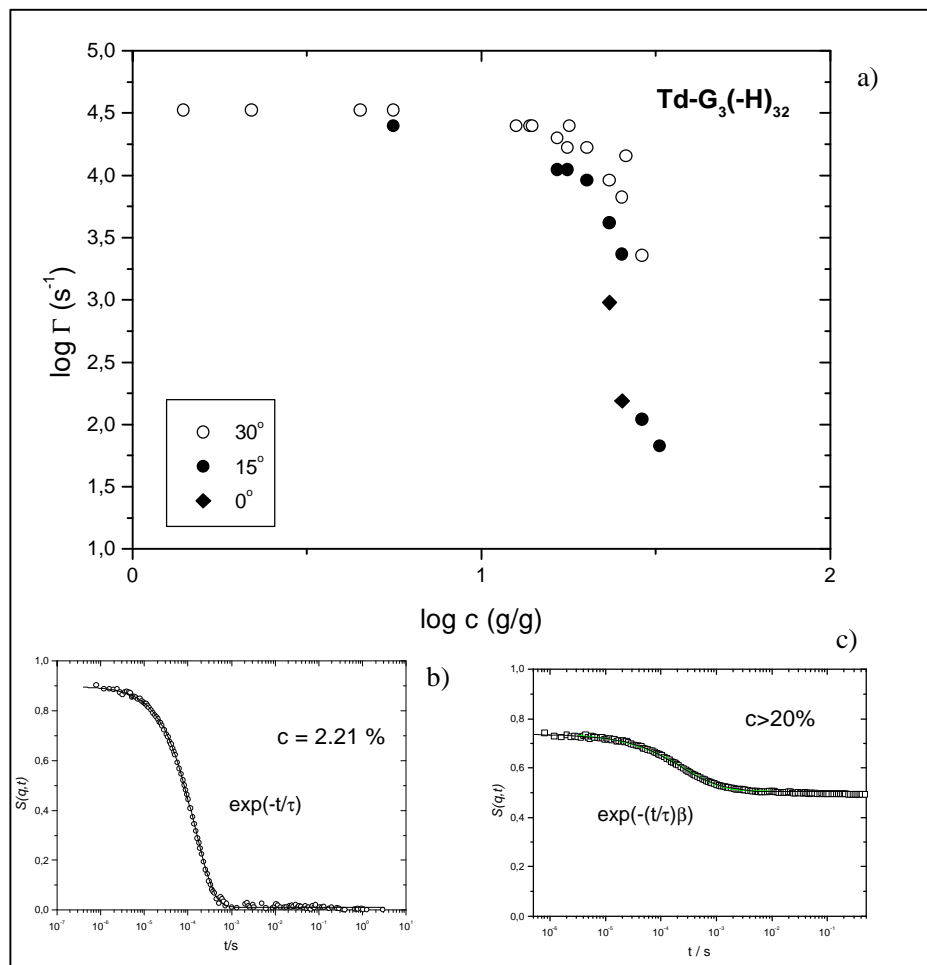


Abb. 2.3.3.3.5 a) Abhängigkeit des exponentiellen Faktors einer $\text{Td-G}_3(-\text{H})_{32}$ Lösung in Tetrachlorethan nach der Konzentration; b) und c) Autokorrelationsfunktionen dieser Lösung bei 2,21-Gew.% und bei einer Konzentration, die höher als 20-Gew.% beträgt

Prof. G. FYTAS hat daher mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung anhand des tetraedrischen Dendrimers $\text{Td-G}_3(-\text{H})_{32}$ in Tetrachlorethan das Verhalten des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht (s. Abb. 2.3.3.3.5). Für niedrige Konzentrationen, d. h. von 1-20-Gew. % beobachtet man eine reine translatorische Diffusion mit einem dynamischen Formfaktor $P(q,t) = e^{-q^2Dt}$ abhängig vom Streuvektor q und somit vom Streuwinkel. Wie beschrieben, kann man daraus den hydrodynamischen Radius des Dendrimers bestimmen.

In einem Konzentrationsbereich zwischen 20 und 30-Gew-% beobachtet man eine starke Abnahme der kollektiven Dynamik der Moleküle. Außerdem sieht man eine Abweichung des

Strukturfaktors $S(q,t)$ vom einfachen exponentiellen Abfall der reinen translatorischen Diffusion, mit einem Faktor $S(t) \propto e^{-(t/\tau)^b}$, wobei der Verteilungsparameter b einen Wert von 0,5-0,6 hat. Dies kann auf eine Verteilung der Relaxationen aufgrund des zunehmenden Kontaktes von Dendrimermolekülen zurückgeführt werden. Der Übergang von der Translationsdiffusion zur kollektiven Dichtefluktuation wird auch durch die Abnahme der Abhängigkeit vom Streuvektor q charakterisiert. Während bei der Translationsdiffusion eine q^2 -Abhängigkeit existiert, ist die Relaxationsrate der kollektiven Dendrimercluster q -unabhängig. Dieser erste nicht-exponentielle Prozess kann strukturellen Relaxationen bei der Bildung von molekularen Gläsern zugeordnet werden, wie sie auch z. B. bei *o*-Terphenyl beobachtet wurden [192, 193]. Weiterhin weisen die Relaxationsraten dieser Prozesse eine Abhängigkeit von der Temperatur und von der Konzentration auf. Bei Relaxationszeiten $t > 0,1$ s beobachtet man einen sehr langsamen Prozeß, der auf große Aggregate zurückzuführen ist. Gleichzeitig steigt in diesem Konzentrationsbereich auch die Viskosität. Nähere Untersuchungen zum zweiten Relaxationsprozeß sind im Gange.

Diese Beobachtungen deuten auf die Bildung eines frustrierten, glasförmigen nicht-kristallinen Systems hoher Viskosität hin. Bemerkenswert ist das Verhältnis der Moleküle beim Einsetzen der Glasbildung: Das Gewichtsverhältnis von 25 Gew-% entspricht einem Molverhältnis von einem Dendrimermolekül zu 200 Lösungsmittelmolekülen. Dieses enorme Verhältnis kann man nur durch große Hohlräume innerhalb der Dendrimere, in denen sich Lösungsmittelmoleküle einlagern, erklären.

Weitere Untersuchungen zur Analyse des Glasbildungsprozesses, was ein allgemein offenes wissenschaftliches Problem ist, werden zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit von Prof. FYTAS durchgeführt.

2.3.3.4 Positronenannihilationsspektroskopie

Beim Betrachten der molekulardynamischen Simulationen der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere in Abb. 2.3.1.1 (Kap. 2.3.1.1) fallen große Hohlräume zwischen den Dendrimerarmen auf. In der Lösung sind diese Hohlräume mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Dagegen können im Feststoff Dendrimerarme benachbarter Dendrimere in die Hohlräume eindringen, was eine gewisse Flexibilität der Dendrimerarme voraussetzt. Wenn die Dendrimerarme eine hohe Steifigkeit besitzen, wie für die Polyphenylen-Dendrimere gezeigt, bleiben diese Hohlräume erhalten.

Zur experimentellen Untersuchung von Hohlräumen in Nanoobjekten gibt es nur wenige geeignete Methoden. Klassische Methoden wie die Röntgenspektroskopie, erlauben die Abschätzung von Hohlräumen nur in kristallinen Substanzen, nicht jedoch bei amorphen Materialien.

Eine alternative Methode, die schon häufig zur Bestimmung des freien Volumens von amorphen Materialien benutzt wurde, ist die Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) [194]. Diese Methode macht sich die besonderen Eigenschaften von Positronen (e^+), also dem Antiteilchen der Elektronen, zunutze. Die Positronen, hergestellt durch den β^+ -Zerfall z. B. von ^{22}Na -Isotopen, verhalten sich im Festkörper ähnlich wie ein Proton und können daher als ein leichteres Isotop des Wasserstoffs angesehen werden. Tritt ein Positron in einen Festkörper, verliert es sehr schnell seine Energie (10^{-12} s), bis es thermische Energie erreicht. Mit dieser thermischen Energie diffundiert das Positron wie ein Proton in den Festkörper hinein, bis es auf ein Elektron trifft. Beim Antreffen des Elektrons können zwei Prozesse stattfinden: Es findet eine Vernichtung des Positrons durch das Elektron unter Aussendung zweier γ -Quanten der Energie 511 keV (Zerfallslebensdauer 10^{-10} s) statt, oder das Positron kann, ebenso wie ein Proton, ein Elektron einfangen und ein wasserstoffähnliches System bilden, ein sog. *Positronium*.

Das Positronium hält sich bevorzugt in Hohlräumen auf [195, 196]. Dort bleibt es relativ lange stabil (üblicherweise mehrere Nanosekunden), bis das Positron anihiliert wird. Dabei ist die Lebensdauer des Positroniums über die Formel:

$$t = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2p} \sin \left(\frac{2pR}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad \text{Gl. 11}$$

direkt mit dem freien Volumen, in dem es sich befindet, korreliert (t ist die Lebensdauer des Positroniums in ns, R der Radius der Hohlräume gemessen in Å, und ΔR ist die Elektronenschichtdicke = 1,66 Å beträgt). Durch Messung der Spektren der Lebenszeiten von Positronien können Informationen über die Größenverteilung der Poren im freien Volumen erhalten werden.

Die PAS wurde bislang zur Bestimmung von Größe und Verteilung der freien Volumina zahlreicher Polymere benutzt [197-200]. Jedoch ist eine Untersuchung von dendritischen Molekülen bis jetzt nicht durchgeführt worden. Deshalb wurden in Zusammenarbeit mit K. SÜVEGH und T. MAREK aus dem Arbeitskreis Prof. A. VÉRTES zum ersten Mal Dendrimere mittels der PAS auf ihre Hohlräume hin untersucht.

In Abb. 2.3.3.4.1 sind die Lebensdauerverteilungen der Positronien dreier Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₂(-H)₁₆**, **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄**, der dritten und vierten Generation von kommerziell erhältlichen Polyamidoamin-Dendrimeren (Abb. 1.2.1.3) und zum Vergleich eines Polystyrolpräparats dargestellt. Alle Proben wurden vor der Verwendung getrocknet, zu Scheiben gepreßt und anschließend zur Messung an den Positronenemitter befestigt. Die Positronienlebensdauer wurde als Zeit zwischen dem Entstehen des Positrons (registriert durch die Emission eines γ -Quants aus der Natrium-Quelle) und der Annihilation des Positroniums (registriert durch die Emission des Annihilations- γ -Quants) definiert.

In allen Spektren beobachtet man eine Verteilung der Lebensdauer der Positronien. Dies kann durch die Verteilung der Größe der Hohlräume erklärt werden, da, wie aus Gleichung 11 zu erkennen, eine Beziehung zwischen der Größe der Hohlräume und der Lebensdauer der Positronien existiert. Bemerkenswert im Falle der PAS-Diagramme der Dendrimere ist aber der Anstieg der niedrigsten Lebensdauer der Positronien mit der Generation der Dendrimere. Die Hohlräume, die diesen kleinsten Lebensdauern zugeordnet werden können, sind wahrscheinlich die, die sich zwischen den Dendrimern befinden, da sie, wie in Abb. 2.3.2.1 zu erkennen, am stärksten von der Größe der Dendrimere abhängen. Die größeren Hohlräume sind dagegen nicht nur von der Größe, sondern auch von der Packungsdichte der Dendrimermoleküle abhängig. Liegen die Moleküle näher aneinander, werden auch die Hohlräume kleiner und die Lebensdauer der Positronien geringer. Wenn dagegen die

Hohlräume größer werden, verlängert sich die Lebensdauer der Positronien. Die breite symmetrische Verteilung der Hohlräume spricht dafür, daß keine Ordnung in der Lage der Dendrimere existiert, wie es für amorphe Substanzen z. B. auch amorpher Polymere typisch ist [198].

Schwieriger zu erklären ist dagegen die längste Lebensdauer der Positronien und die aus den Lebensdauern berechneten Radien der Hohlräume. Im Falle der längsten Lebensdauer der Positronien kann man keine Tendenz wie im Falle der kürzesten Lebensdauer erkennen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die entsprechenden Hohlräume von externen Faktoren wie z. B. der Kompression bzw. der Ordnung der Moleküle im Dendrimerpulver abhängen und daher weniger Funktion der Größe der Dendrimere sind.

Weiterhin sind die aus den Lebensdauern berechneten Werte für die Größe der Hohlräume, mit 2,7 Å, 2,8 Å, 2,9 Å für die Minima bzw. 3,7 Å, 4,1 Å und 3,9 Å für die Maxima ~~vi~~ zu klein. Das deutet darauf hin, daß die Formel im Falle der Dendrimere so nicht anzuwenden ist, da wahrscheinlich auch andere Faktoren einen Einfluß auf die Lebensdauer der Positronien haben können, wie z. B. die Wechselwirkung der Phenylringe der Dendrimere mit den Positronien. Die Bestimmung der realen Größe der Hohlräume ist Gegenstand weiterer Untersuchungen im Arbeitskreis VÉRTES.

Wenn man weiterhin die Lebensdauer der Positronien in Polyphenylen-Dendrimeren mit denen in Polyamidoamin-Dendrimeren vergleicht, beobachtet man in Polyamidoamin-Dendrimeren eine viel kürzere Lebensdauer. Dies deutet auf sehr kleine Hohlräume in den Polyamidoamin-Dendrimeren hin, die noch kleiner sind als in Polystyrol. Wahrscheinlich können sich die aliphatischen Ketten unter dem Einfluß von Druck so nah anordnen, daß nur geringste Hohlräume erhalten bleiben. Weiterhin könnte das Fehlen der Knäuelbildung in den Polyamidoamin-Dendrimeren die geringeren Hohlräume im Vergleich zu den Polystyrol-Polymerketten erklären, da die Knäuelbildung in linearen Polymerketten eine dichteste parallele Anordnung verhindert.

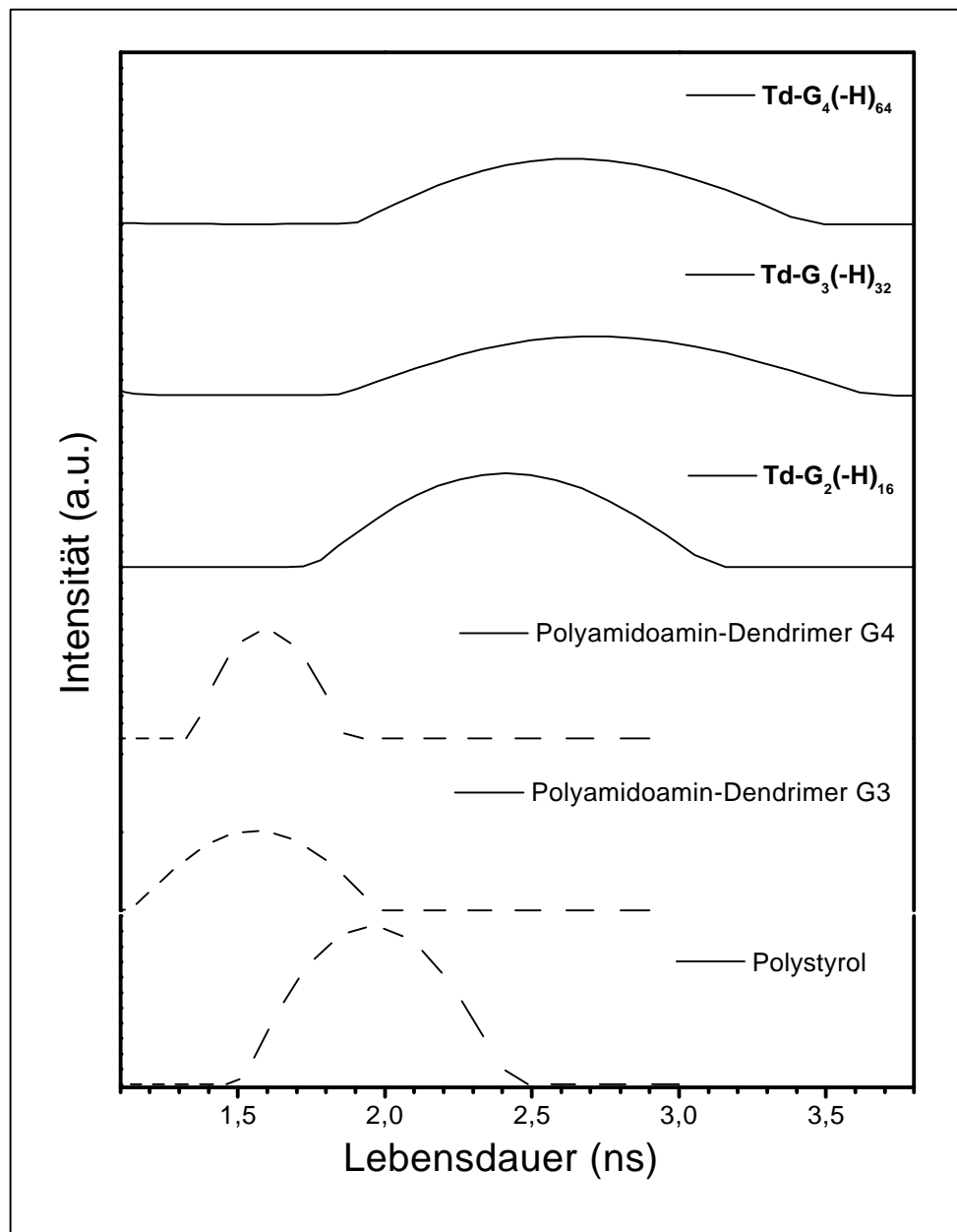


Abb. 2.3.3.4.1: Lebensdauer der mit Hilfe der Positronenannihilationsspektroskopie gemessenen Positronien in Polyphenylen-Dendrimern, Polyamidoamin-Dendrimern und Polystyrol

Wenn man nun die Ergebnisse der PAS der beiden Dendrimertypen und die des Polystyrols zusammenfaßt, kann man erkennen, daß die Lebensdauer der Positronien in diesen Materialien unterschiedlich lang ist. In Polyamidoamin-Dendrimern besitzen Positronien die kürzesten und in Polyphenylen-Dendrimern die längsten Lebensdauern. Da die Lebensdauer mit der Größe der Hohlräume korreliert ist, ist anzunehmen, daß Polyphenylen-Dendrimere die größten Hohlräume besitzen. Wie vorher erwähnt, ist dies nur zu erklären, wenn man annimmt, daß Polyphenylen-Dendrimere eine gewisse Steifigkeit besitzen, so daß sie eine

Existenz der Hohlräume zulassen. Im Gegensatz dazu können die Hohlräume von Polyamidoamin-Dendrimeren durch Kompression beseitigt werden, da diese einen flexiblen Charakter haben. Weiterhin hängt die Größe der kleinsten Hohlräume auch von der Generation, also der Größe der Dendrimere ab. Daraus folgt, daß sich diese Hohlräume zwischen den Dendrimerarmen befinden müssen. Eine Aussage über die Größe dieser Hohlräume ist aber anhand der bis jetzt erhaltenen Informationen nicht möglich.

2.3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden drei unterschiedliche Methoden zur Untersuchung der Größe von Polyphenylen-Dendrimeren vorgestellt:

- die direkte Visualisierung der Polyphenylen-Dendrimere erfolgte mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie,
- der Transmissionsmikroskopie,
- und als indirekte Methode mit der dynamischen Lichtstreuung.

Die mit Hilfe dieser Methoden erhaltenen Werte für die Durchmesser der Polyphenylen-Dendrimere entsprechen sehr gut den aus Kraftfeldrechnungen berechneten Durchmessern. Wie in Tabelle 2.3.3.3.4 zu sehen war, sind die gemessenen und berechneten Durchmesser unabhängig von der Methode, ob auf einer Oberfläche oder in Lösung, nahezu gleich. Dies spricht dafür, daß der Erhalt der Größe unabhängig vom umgebenden Medium ist, was für einen starren Aufbau des Dendrimergerüsts spricht.

Sowohl aus der TEM als auch aus der Lichtstreuung erhält man Informationen über die Lichtstreuung zur Form der Dendrimere. Sie bestätigen, daß die tetraedrischen Dendrimere eine regelmäßige und in erster Näherung globuläre Form haben.

Mit Hilfe der konzentrationsabhängigen Lichtstreuung und der Positronenannihilationspektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß die Dendrimere im Feststoff, und in aggregierter Form in der Lösung stabile Hohlräume besitzen. Dies bestätigen ebenfalls Kraftfeld-Rechnungen, die Hohlräume zwischen den Dendrimerarmen postulieren.

2.3.4 Untersuchungen zur Dynamik von Polyphenylen-Dendrimern

Nachdem sich die vorherigen Kapitel mit der Struktur und der Größe der Dendrimere beschäftigten, stellt sich die Frage, wie sich diese Eigenschaften mit der Zeit ändern. Antwort darauf erhält man mit Hilfe von Untersuchungen zur molekularen Dynamik. Diese geben Aufschluß darüber, wie schnell sich einzelne Molekülteile bewegen, und sind für potentielle Anwendungen von großer Wichtigkeit. So spielt die Dynamik der Dendrimerarme für die Lokalisierung der darauf befindlichen funktionalen Reste eine wichtige Rolle: Haben Dendrimerarme eine hohe Mobilität, können z. B. Katalysatoren an der Oberfläche der Dendrimere miteinander wechselwirken und somit die katalytische Wirksamkeit negativ beeinflussen. Auch können Fluorophore durch die Mobilität des Dendrimergerüsts mit der Zeit in Kontakt treten und zur Fluoreszenzlöschung führen. Andererseits sind funktionale Kerne, die von einer Dendrimerhülle umgeben werden, durch die Mobilität der Dendrimerzweige weniger von der Umgebung, z. B. von Lösungsmittelmolekülen oder weiteren Reaktanden, abgeschirmt.

Zur Untersuchung der Dynamik von Polymeren kann man auf etablierte Methoden der Polymerphysik zurückgreifen [186]. Diese Methoden können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: Relaxations- und Streumethoden [187]. Beispiele für erstere sind mechanische, dielektrische und magnetische Relaxationsexperimente, während letztere durch die dynamische Lichtstreuung und Neutronenstreuung repräsentiert werden [201]. Mit ihrer Hilfe können molekulare Bewegungen, die auf einer Zeitskala von 10^{-9} bis 10^4 Sekunden stattfinden, analysiert werden.

Trotz der Vielzahl synthetisierter Dendrimere beschränken sich die meisten Untersuchungen zu ihrer Charakterisierung auf die Bestimmung der Form und der Position ihrer Endgruppen und beziehen sich weniger auf deren molekulare Dynamik. Die wenigen bekannten Arbeiten zur Untersuchung der Dynamik von Dendrimern beschränken sich auf NMR-Relaxationsexperimente in Lösung. Gemessen werden dabei die ^{13}C -Spin-Gitter- (T_1) bzw. -Spin-Spin-Relaxationen (T_2) in Abhängigkeit der Dendrimergeneration [59, 157, 202]. Sie belegen, daß die Dendrimere mit zunehmender Generationszahl an der Oberfläche dichter werden.

Wie molekulardynamische Rechnungen schon in Kap. 2.3.2 zeigten, sollten Polyphenylen-Dendrimere eine langsame Dynamik aufweisen. Um dies auch experimentell zu belegen, werden in diesem Kapitel eine Reihe von Methoden vorgestellt, mit denen sich unterschiedliche Aspekte der molekularen Dynamik beleuchten lassen:

- Zunächst werden in Kapitel 2.3.4.1 Festkörper-NMR-Untersuchungsmethoden präsentiert, die die Dynamik der Dendrimere auf unterschiedlichen Zeitskalen beleuchten.
- Weiterhin wird in Kapitel 2.3.4.2 eine neue Variante der Rasterkraftfeldmikroskopie, die Pulse-Force-Mode-Atomic-Force-Microscopy (PFM-AFM), vorgestellt, mit deren Hilfe nicht nur einzelne Moleküle abgebildet, sondern auch ihre einzelmolekulare Steifigkeit, d.h. die Veränderung der Form des Moleküls unter dem Einfluß eines äußeren Stimulus, bzw. die Adhäsion einzelner Moleküle zu der Spitze des AFMs, geprüft werden kann.

2.3.4.1 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie-Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimeren

Während die Kernresonanzspektroskopie (NMR) von Flüssigkeiten oder gelösten Feststoffen eine weithin etablierte Methode zur Strukturaufklärung ist, gewinnt die NMR-spektroskopische Untersuchung von Feststoffen zunehmend an Bedeutung. Die Schwierigkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie liegen darin, daß insbesondere winkelabhängige homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die in Lösung aufgrund der schnellen Bewegungen der gemessenen Moleküle herausgemittelt werden, im Festkörper zu starken Linienverbreiterungen und somit zu einer geringen Auflösung führen. Entscheidende Verbesserungen wurden zum einen schon in den 50er Jahren durch die Einführung des „Magic-Angle Spinning“ (MAS), d. h. der schnellen mechanischen Rotation der Probe in einem „magischen“ Winkel ($\theta_{\text{MAS}} = 54,7^\circ$) um den magnetischen Feldvektor, was zur Herausmittlung des Anisotropiefaktors führt, [203] und zum anderen durch Manipulationen am Kernspin, wie z. B. Hochleistungs-Entkopplung oder Multipulstechniken, erzielt [204]. Außerdem wurden zwei- und höher-dimensionale NMR-Techniken eingeführt, die nicht nur die Separation von verschiedenen Wechselwirkungen erlauben, sondern durch die Korrelation

verschiedener Wechselwirkungen die Gewinnung weiterer Informationen, die aus eindimensionalen Spektren nicht zu erhalten wären, ermöglichen [205].

Eine Reihe von Entwicklungen auf dem Gebiet der NMR-Technik, die entscheidend zum Verständnis der Festkörperstruktur und -dynamik von Polymeren beigetragen haben, wurden insbesondere von der Arbeitsgruppe um H. W. SPIESS erarbeitet [205]. Mit Hilfe neu entwickelter Methoden konnten in dieser Arbeitsgruppe von K. SAALWÄCHTER und M. WIND eine Reihe von Experimenten zur molekularen Dynamik von Dendrimern im Festkörper durchgeführt werden. Es werden Bewegungen auf unterschiedlichen Zeitskalen untersucht:

- Für Bewegungen schneller als 10^{-5} s wurde die REPT-HMQC-NMR-Spektroskopie verwendet.
- Für Bewegungen, die langsamer als 10^{-3} s sind, wurden die statische zweidimensionale ^{13}C -Austausch NMR-Spektroskopie sowie der eindimensionale ^{13}C -Austausch unter MAS (CODEX) genutzt.

Als Modelle für Dynamik-Untersuchungen kamen die methylierten tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** bzw. **Td-HexG₁(-H)₈** zur Anwendung, deren Synthese in Kap 2.3.1.2 und 2.3.5.1 beschrieben wird. Dabei haben die Methylgruppen an den ersten drei Generationen die Rolle von Sonden, die sich an der Oberfläche der Dendrimere befinden und deren Signale sich von denen des Polyphenylen-Gerüsts spektroskopisch trennen lassen. Des Weiteren sind die Relaxationszeiten methylierter Polyphenylen-Dendrimere gegenüber denjenigen ihrer unmethylierten Analoga deutlich verkürzt, was eine höhere Repetitionsrate der NMR-Datenaquisition erlaubt und damit zu einer verbesserten Signalausbeute führt. Das **Td-HexG₁(-H)₈** wird als kristallisierbares Analogon zu **Td-G₁(-Me)₈** untersucht (s. Abb. 2.3.4.1.1).

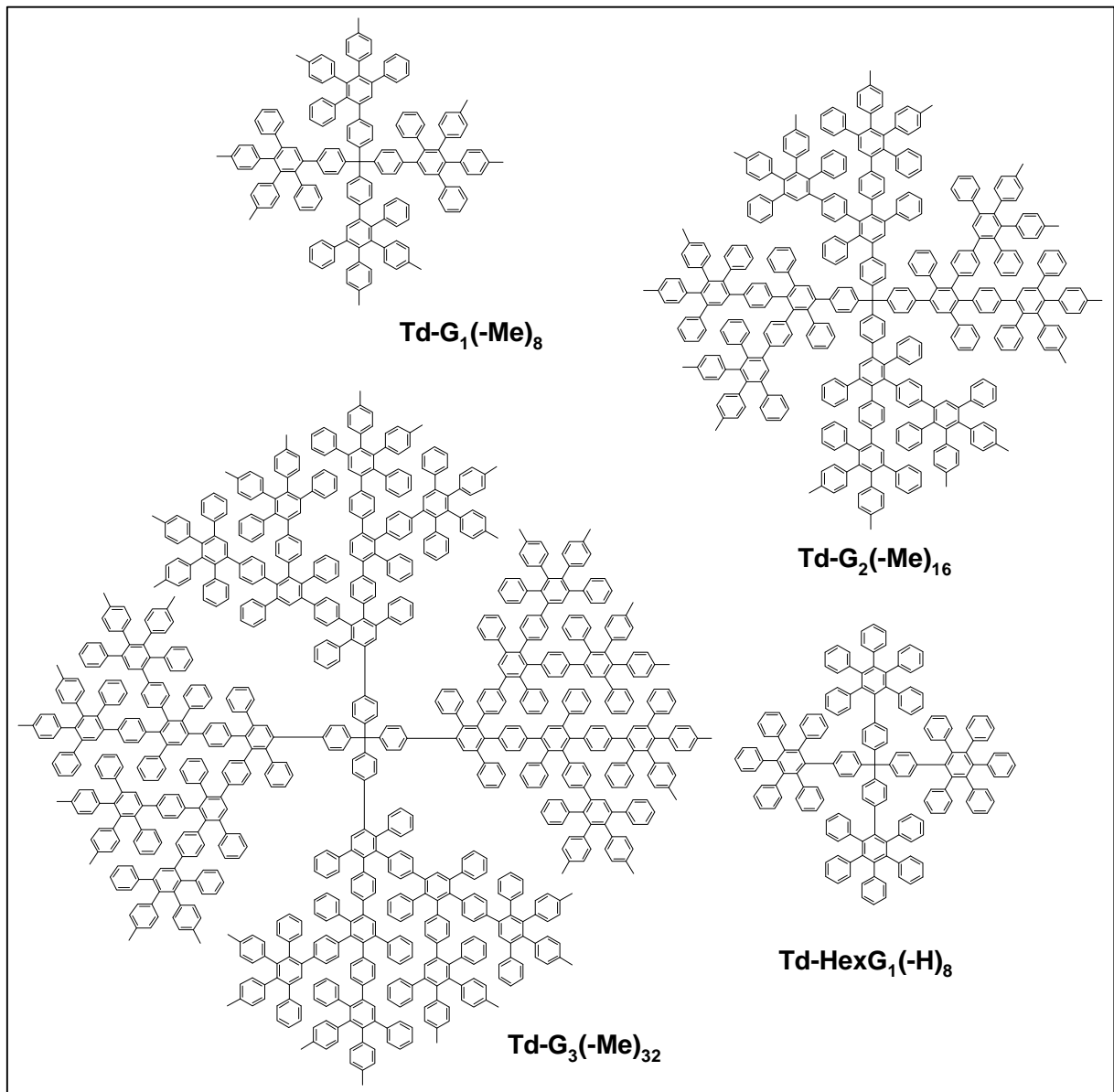


Abb. 2.3.4.1.1: Strukturen derjenigen Dendrimere, deren Dynamik mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

A. REPT-HMQC-NMR-Spektroskopie

Eine neue von K. SAALWÄCHTER entwickelte Methode zur Bestimmung der schnellen Dynamik ($t < 10^{-5}$ s) ist die *recoupled polarization transfer heteronuclear multiple-quantum correlation* NMR-Spektroskopie (REPT-HMQC) [206]. In einem zweidimensionalen MAS-NMR-Experiment wird die hochaufgelöste ^{13}C -Verschiebung mit einer ^{13}C - ^1H -Mehrquantenmode korreliert. Die spektroskopische Information der Mehrquantendimension

ist die dipolare Kopplung der Kohlenstoffkerne mit den Wasserstoffkernen, die aus der Analyse des Seitenbandenmusters abgeleitet werden kann.

Da die dipolare Kopplung sowohl Funktion des im Falle einer C-H-Gruppe bekannten intramolekularen Abstandes als auch einer möglichen schnellen Mittelung (im kHz-Bereich) ist, kann die quantitative Bestimmung der C-H-Kopplungskonstante Aufschluß über die Geometrie einer möglichen schnellen Bewegung geben. Für verschiedene Bewegungsmodelle kann die gemittelte Kopplungskonstante berechnet werden. Die entsprechenden Seitenbandenmuster sind in Abb. 2.3.4.1.2 für drei mögliche Bewegungsformen einer Phenylgruppe bei einer MAS-Rotationsfrequenz von 25 kHz dargestellt: (a) eine schnelle Rotation der Phenylgruppe um die *para*-Substitutionsachse, (b) ein schneller 180°-Flip bzw. (c) ein auf der Zeitskala der Methode starrer Phenylring.

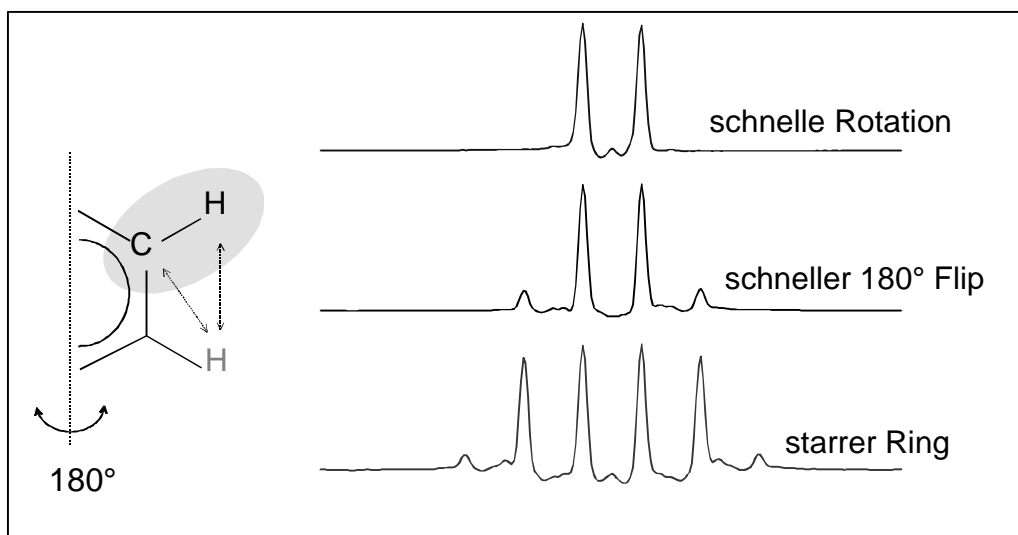


Abb. 2.3.4.1.2: Simulation der Seitenbandenmuster von Phenylsubstituenten bei einer MAS-Rotationsfrequenz von $\nu_R = 25 \text{ kHz}$ und einer Wiedereinkopplungszeit von $t_{RCPL} = 2 t_R$. Die beiden inneren Signale werden Zentralbanden (Seitenbanden 1. Ordnung) genannt.

In Abb. 2.3.4.1.3 ist ein heteronukleares MQ-MAS-Spektrum von **Td-G₁(-Me)₈** gezeigt. Dabei können in der ¹³C-Verschiebungs-Dimension drei spektrale Bereiche unterschieden werden: (a) quaternäre Kohlenstoffe zwischen 135 und 145 ppm, (b) tertiäre Kohlenstoffe zwischen 125 und 135 ppm und (c) zwischen 20 und 30 ppm sind die an die Phenylgruppen gebundenen Methylgruppen zu beobachten [207]. Simulation des Seitenbandenmusters der tertiären Kohlenstoffe liefert unter Annahme einer starren Ringkonformation eine CH-Kopplungskonstante von 22 kHz. Die experimentellen Zentralbanden sind aber um 7 % gegenüber denjenigen der Simulation überhöht. Ursache für diese Überhöhung können zum

einen sogenannte „Remote-Kopplungen“, d.h. dipolare Wechselwirkungen räumlich benachbarter, phenylischer Protonen sein, sie können zum anderen aber auch auf die molekulare Dynamik dieser Benzolringe auf der Zeitskala des Experimentes zurückgehen. Da die Remote-Kopplungen in der lokalen Struktur der Dendrimere intrinsisch verankert sind, sollte ihr Einfluß auf eine der hier betrachteten CH-Kopplungen für sämtliche Polyphenylene jeweils identisch sein. Remote-Kopplungen können durch die Vermessung von kristallinen Modellsubstanzen, wie z. B. Hexatolylbenzol, bestimmt werden. Nach Abzug der Erhöhung durch die Remote-Kopplung verbleibt eine weitere Restüberhöhung, die der Dynamik der Benzolringe zugeschrieben werden kann. Im Gegensatz zu der Überhöhung, die ihren Ursprung in der „Remote-Kopplung“ hat, ist die Überhöhung aufgrund der Dynamik temperatur- und strukturabhängig und gibt direkt den Anteil mobiler Phenylringe auf der Zeitskala des Experimentes an [206]. So beträgt der Anteil mobiler Phenylringe im Falle von **Td-G₂(-Me)₁₆** bei 220 K 6 %, bei 295 K 15 % und bei 360 K 22 %. Das ist ein weiterer Hinweis, daß auf der Zeitskala des Experimentes ($t < 10^{-5}$ s) bei diesem Molekül Dynamik stattfindet.

Ein Vergleich der Seitenbandenmuster in Abhängigkeit von der Dendrimergeneration ergibt bei Raumtemperatur eine Überhöhung der Zentralbanden um 7 % für **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** hat einen Anteil von 15 %, **Td-G₃(-Me)₃₂** von 16 % mobiler Phenylringe. Die Zunahme der Beweglichkeit mit der Dendrimergeneration ist konsistent mit den aus Moleküldynamik-Simulationen erhaltenen Strukturvorschlägen (s. Abb. 2.3.2.1). Darin kann man erkennen, daß im Falle von **Td-G₁(-Me)₈** die Phenylgruppen so dicht beieinander liegen, daß sie sich in ihrer Beweglichkeit gegenseitig behindern. Bei den höheren Generationen liegen die Phenylgruppen der zweiten bzw. dritten Schale verschiedener Dendrimerarmer nicht so nah beieinander, so daß in diesem Fall deren Reorientierung weniger stark behindert ist.

Der Anteil mobiler Phenylringe bei Raumtemperatur ist gering (<16 %). Eine Aussage über die Art der Bewegungen ist mit dieser Methode nicht möglich. Wahrscheinlich handelt es sich um Winkelbewegungen, d. h. „Wipp“-Bewegungen der äußeren Phenylgruppen der Pentaphenylbenzol-Einheiten um die C-C σ -Bindungen. Um weitere Informationen über diese Bewegungen zu erhalten, wurde eine NMR-Methode implementiert, die für langsamere Dynamik sensitiv ist (CODEX). Erste Hinweise auf die Existenz langsamer Reorientierungen wurden aber bereits durch die klassische, statische zweidimensionale Austauschspektroskopie erhalten.

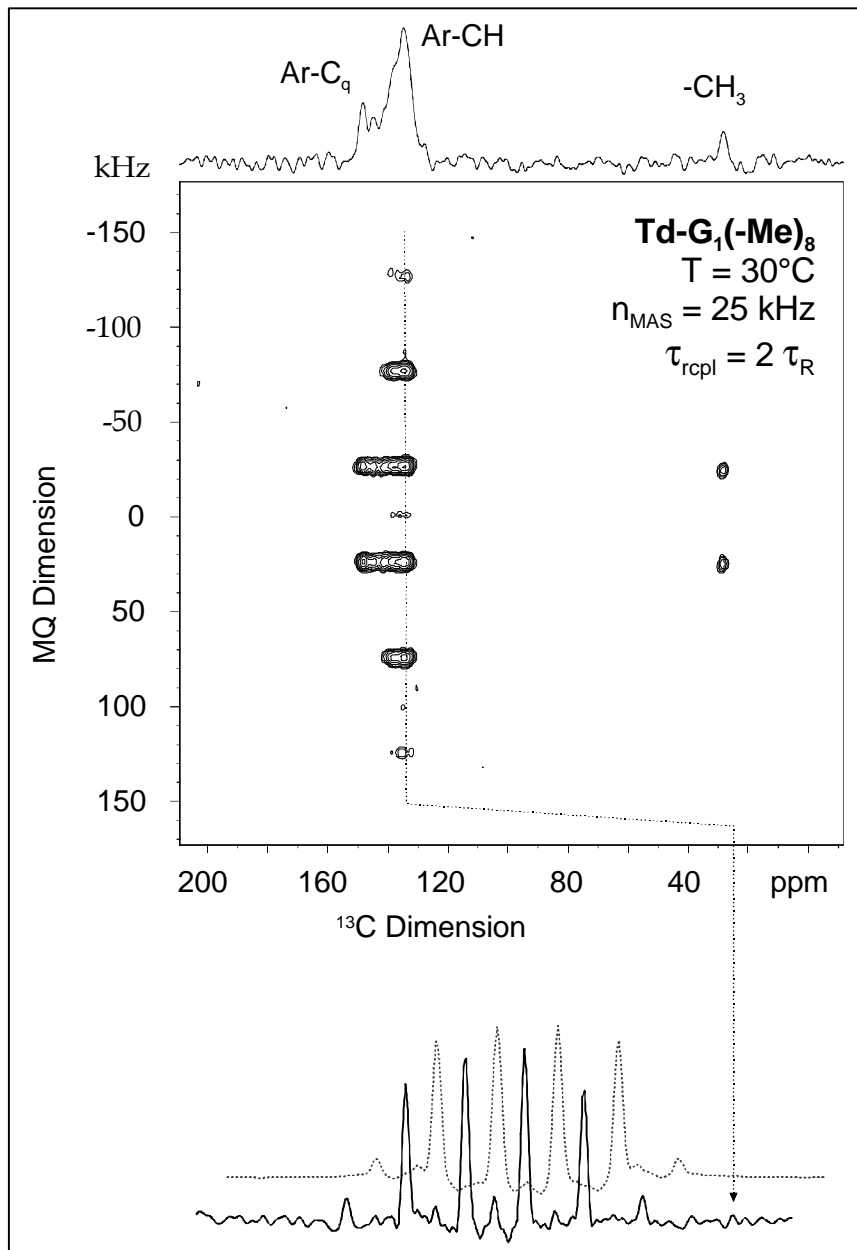


Abb. 2.3.4.1.3: MQ-MAS-NMR-Spektrum von **Td-G₁(-Me)₈**. Man beobachtet eine gute Übereinstimmung des experimentellen Seitenbandenspektrums mit der Simulation unter Annahme eines starren Phenylrings.

B. Statische zweidimensionale ¹³C-Austausch-Spektroskopie

Zur Detektion dynamischer Prozesse, deren Korrelationszeiten auf einer Zeitskala zwischen 10^{-3} und 10^2 Sekunden liegen, eignet sich insbesondere die zweidimensionale Austauschspektroskopie [205, 208]. Diese Methode nutzt die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung vom angelegten, externen magnetischen Feld. Das Grundprinzip der ¹³C-Austausch-Spektroskopie ist die Messung der Verschiebung ein und desselben

2. Hauptteil

molekularen Segmentes zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten t_1 und t_2 und die Detektion der langsamen Dynamik über eine Änderung der NMR-Frequenz. Im Austauschspektrum wird die ^{13}C -Verschiebung beim Zeitpunkt t_1 mit derjenigen zum Zeitpunkt t_2 korreliert. Die Differenz der beiden Zeiten wird als die Mischzeit t_{mix} bezeichnet. Für den Fall wohldefinierter Reorientierungen erhält man zweidimensionale Spektren in Form ellipsoider Höhenmuster, aus denen der Winkel, mit dem sich das Molekül bewegt, abgeleitet werden kann (Abb. 2.3.4.1.4).

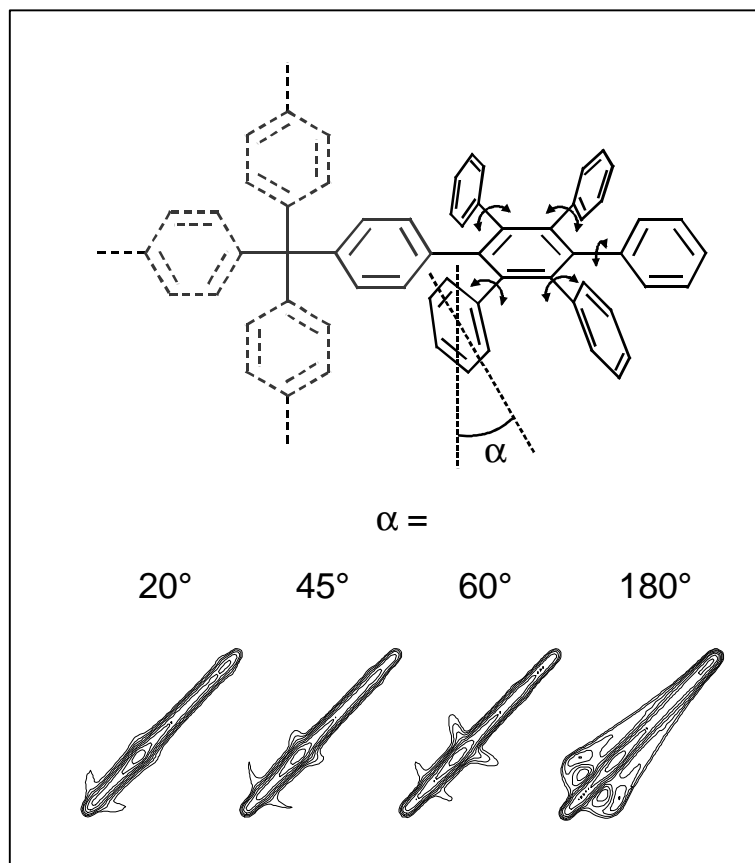


Abb. 2.3.4.1.4: Simulation der statischen zweidimensionalen ^{13}C -Austausch-Spektren von Phenylsubstituenten bei Phenylgruppen mit unterschiedlicher Position von stabilen Rotationsisomeren auf der Grundlage des angedeuteten Bewegungsmodells.

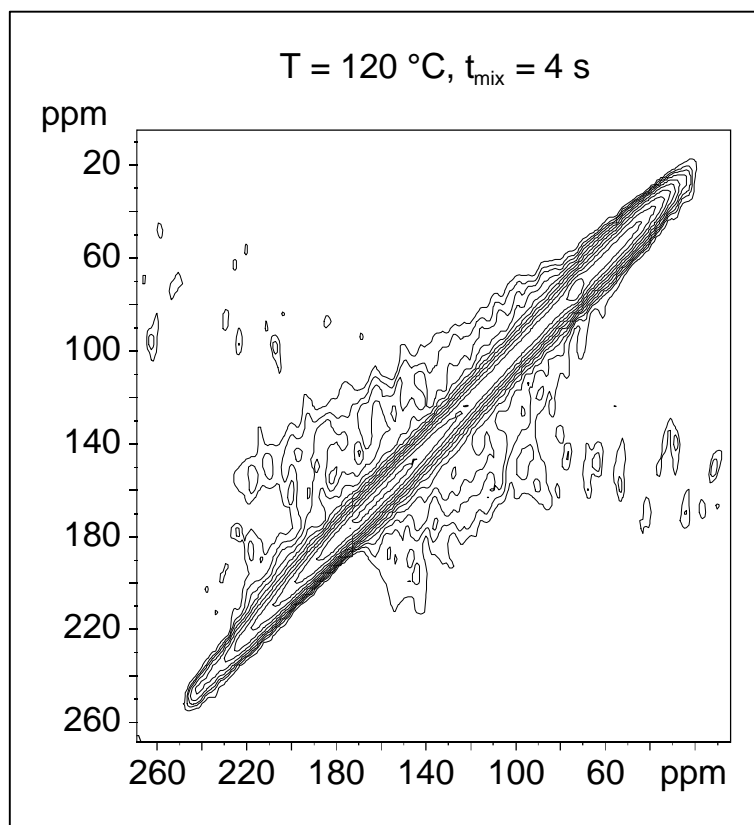


Abb. 2.3.4.1.5: Statisches zweidimensionales ^{13}C -Austausch-Spektrum von **Td-HexG₁(-H)₈**

In Abbildung 2.3.4.1.5 ist beispielsweise das zweidimensionale Austauschspektrum von **Td-HexG₁(-H)₈** bei einer Mischzeit von vier Sekunden abgebildet. Es fällt auf, daß sich der größte Teil der Intensität auf der Diagonale befindet. Die Außerdiagonalintensität ist sehr gering, so daß sich ein Großteil der Phenylringe auch auf einer Zeitskala von mehreren Sekunden (!) offensichtlich nicht bewegt. Untersuchungen an **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** zeigen gegenüber **Td-HexG₁(-H)₈** in nahezu analogen Spektren lediglich eine geringfügig erhöhte Mobilität. Das Fehlen komplexer Austauschmuster schließt das überwiegende Vorliegen umfassender Bewegungsprozesse, die über die andiskutierte Dynamik hinausgehen, wie beispielsweise die Reorientierung ganzer Armsegmente, aus. Somit zeigen die statischen zweidimensionalen ^{13}C -Austausch-Spektren eindeutig, daß das Dendrimergerüst eine hohe Starrheit aufweist.

C. Eindimensionale ^{13}C -Austausch-Spektroskopie (CODEX)

Ein großer Nachteil der zweidimensionalen Austauschspektroskopie ist, daß die Intensität im Spektrum von immobilen Beiträgen dominiert wird und somit Bewegungen, die mit geringen

Ortsänderungen einhergehen, nur unzureichend zu detektieren sind. Um z. B. eventuelle geringe Bewegungen von Phenylgruppen an den Polyphenylen-Dendrimeren zu beobachten, benötigt man daher sehr lange Meßzeiten, die im Falle z. B. des oben abgebildeten Spektrums von **Td-HexG₁(-H)₈** bei über zwölf Stunden liegen. Kinetische Untersuchungen der Dynamik sind somit über diese Methode praktisch nicht möglich. Eine besser geeignete NMR-Technik zur Bestimmung von langsamer Dynamik wurde 1999 von SCHMIDT-ROHR et al. in Form des CODEX-(centerband-only-detection of exchange)-NMR-Experimentes präsentiert [209]. Darin wird, um alleinig die Signale mobiler Molekülsegmente zu erhalten, der Intensitätsverlust des Signals bei einer Mischzeit t_{mix} gegenüber dem bei der Mischzeit $t_{\text{mix}}=0$ ermittelt (s. Abb. 2.3.4.1.6).

Man kann so durch Aufnahme von Spektren als Funktion der Mischzeit t_{mix} eine Zunahme der Austauschintensität E beobachten. Aus der Auftragung der Intensität E , gegeben durch das Verhältnis von Austauschintensität und Referenzintensität, gegen die Mischzeit t_{mix} erhält man nicht nur die Korrelationszeit der Bewegungen, sondern bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit sollte es zudem möglich sein, auch die Aktivierungsenergie dieser Prozesse zu bestimmen. Weiterhin berechnet man aus dem Plateau der Intensität (E), das für lange Mischzeiten t_{mix} erhalten wird, zum einen den Anteil der mobilen Fraktionen f_m und zum anderen die Anzahl der zugänglichen unterscheidbaren Molekülpositionen M der mobilen Prozesse. Dabei hängt das Intensitätsverhältnis E mit f_m über folgende Formel zusammen:

$$E = f_m(M-1)/M \qquad \text{Gl. 12}$$

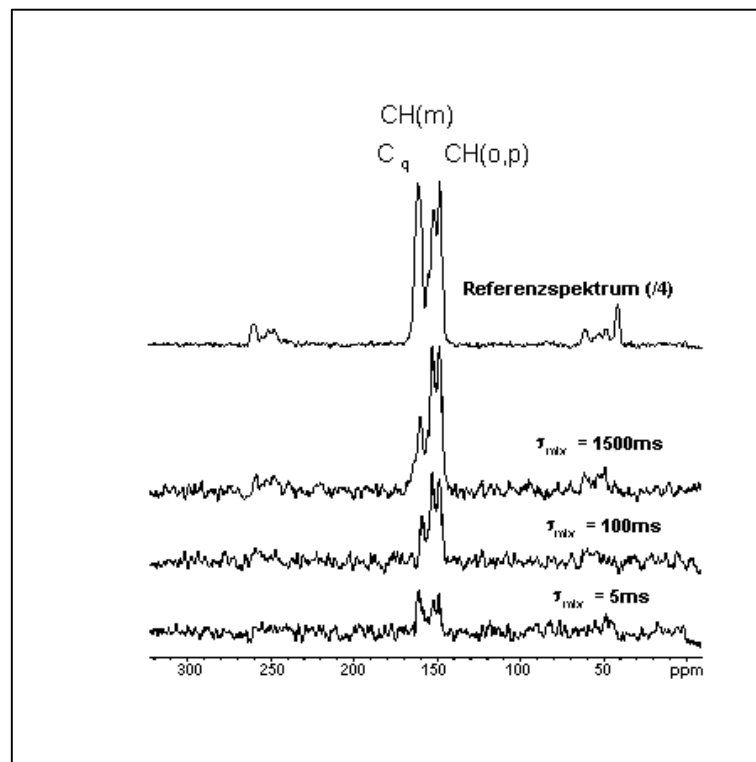


Abb. 2.3.4.1.6: CODEX-NMR-Spektren von **Td-G₂(-Me)₁₆** bei $T = 363\text{K}$ und einer MAS-Rotationsfrequenz von $\nu_r = 7,5\text{ kHz}$.

In Abb. 2.3.4.1.7 ist die Aufbaukurve der CODEX-Austauschintensität als Funktion der Mischzeit für die ternären *o*- und *p*-Kohlenstoffe von **Td-G₂(-Me)₁₆** dargestellt. Die erhaltenen Intensität-Mischzeit-Datenpaare können durch eine gestreckte Exponentialfunktion angefitet werden. Ein Parameter dieser Kurve, die Korrelationszeit τ_c , definiert als die Mischzeit, bei der das Intensitätsverhältnis den Wert e^{-1} hat, beträgt bei Raumtemperatur 992 ms. Dies entspricht durchschnittlich etwa einer Bewegung der Phenylgruppen pro Sekunde. Der Wert von $\beta=0,44$ des Exponents der gestreckten Exponentialfunktion deutet eine breite Korrelationszeitenverteilung an, was vor dem Hintergrund der Komplexität des Moleküls und der möglichen konzertierten Bewegung der äußeren Phenylgruppen interpretiert werden kann.

Weiterhin strebt die Aufbaukurve für lange Mischzeiten asymptotisch gegen den Wert von E gleich 0,51. Ein Plateauwert kleiner oder gleich 0,5 kann unter der Annahme, daß sämtliche detektierten Signale Molekülpositionen zuzuordnen sind, welche potentiell zur Bewegung beitragen können ($f_m=1$), nur durch einen definierten Sprungprozeß zwischen **zwei** unterscheidbaren Molekülpositionen erklärt werden ($M=2$). Eine Reorientierung, die mehrere Positionen einnimmt ($M>2$), wäre dann mit einem höheren Plateauwert verknüpft.

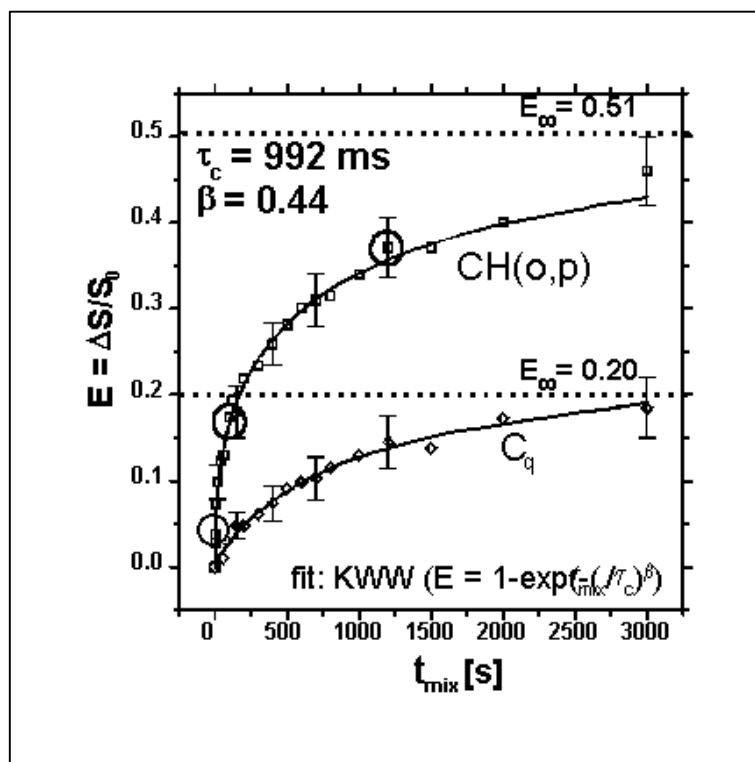


Abb. 2.3.4.1.7: CODEX-Austauschintensität gegen Mischzeit für die ternären *o*- und *p*-Kohlenstoffe ($d = 148\text{ppm}$) sowie die quaternären Kohlenstoffe ($d = 160\text{ ppm}$) von **Td-G₂(-Me)₁₆** (vgl. Abb. 2.3.4.1.6). Angefittet wurden die Daten mit einer gestreckten Exponentialfunktion.

Da das detektierte Signal sämtliche mono- und disubstituierten Benzolringe der Pentaphenyleinheiten der ersten und zweiten Dendrimerschale umfaßt, sind diese offensichtlich sämtlich in die Bewegung involviert ($E = 0,5$, vgl. Gl. 12). Die Aufbaukurve der phenylischen *meta*-Kohlenstoffe ($\delta = 154\text{ ppm}$) zeigt analoges Verhalten. Dem Sprungprozeß muß eine Reorientierung ungleich 180° zugrundeliegen, da für einen π -Flip der Tensor der quaternären Kohlenstoffe in sich selbst abgebildet würde und diese somit keine Austauschaktivität zeigen dürften. Tatsächlich kann aber ein mischzeitabhängiger Austauschaufbau der quaternären Kohlenstoffe auf einen Endwert von $E = 0,2$ gemessen werden. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen konsistent mit dem nach Gleichung 12 berechneten Wert von 0,23. Es ergibt sich ein Gesamtbild, nach dem sämtliche einfach und zweifach substituierten Benzolringe der Pentaphenylbenzol-Einheiten aller Dendrimerschalen in den Bewegungsprozeß involviert sind. Untersuchungen der verbleibenden Dendrimergenerationen ergänzen diese Vorstellung. Bei der Zuordnung dieser Prozesse muß man aber beachten, daß man es hier nicht mit einer einzelnen, wohldefinierten Bewegung zu

tun hat, sondern daß man eine Verteilung dieser Bewegungen beobachtet: Manche der Bewegungen erfolgen schneller, andere langsamer.

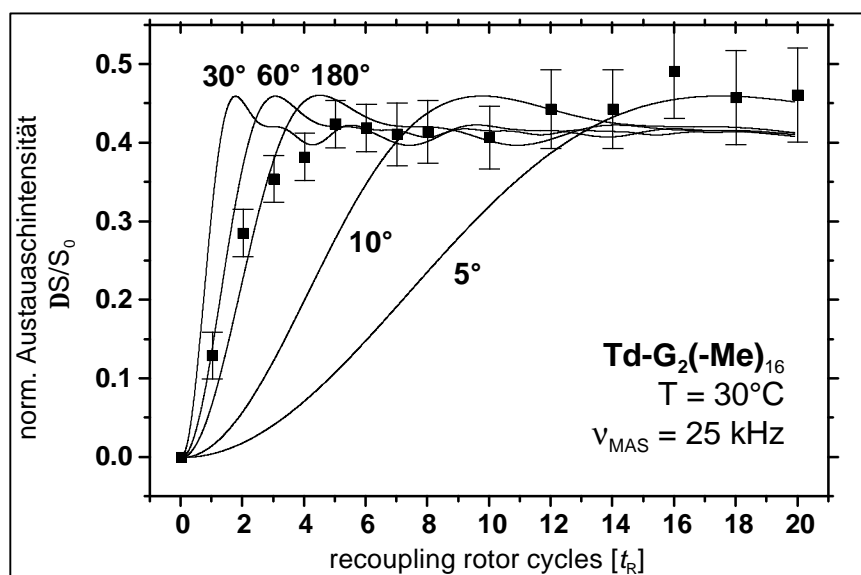


Abb. 2.3.4.1.8: Aufbaukurve der CODEX-Austauschintensität gegen die Anzahl an Wiedereinkopplungszyklen von $\text{Td-G}_2(-\text{Me})_{16}$ sowie entsprechende Simulationen definierter Winkelbewegungen auf der Grundlage des in Abb. 2.3.4.1.4 eingeführten Bewegungsmodells.

Die CODEX-Austauschintensität kann auch als Funktion der Wiedereinkopplungszeit detektiert werden. Die Größe der Winkelbewegungen der Phenylgruppen können dann durch Vergleich mit Simulationen, die auf dem in Abbildung 2.3.4.1.4 eingeführten Bewegungsmodell definierter konzentrierter Reorientierungen beruhen, abgeschätzt werden. Man erkennt, daß die Phenylringe am wahrscheinlichsten Winkelbewegungen mit Amplituden von etwa 100-150° durchführen. Das kann verstanden werden, wenn man bedenkt, daß die Phenylgruppen aufgrund der anderen benachbarten Phenylgruppen keine freie Drehbarkeit haben. Dies führt daher zu einer konzentrierten „Wipp-Bewegung“ um die mit dem zentralen Benzol verbindende σ -Bindung. Entscheidend ist, daß eine Reorientierung der peripheren Phenylsubstituenten durch die über den zentralen Benzolring vorgegebene Ebene hinaus offensichtlich nicht stattfindet.

Temperaturabhängige Messungen führen bei einer Auswertung der erhaltenen Korrelationszeiten nach ARRHENIUS auf eine scheinbare Aktivierungsenergie von $17,5 \pm 0,1$ kJ/mol für die Phenylreorientierung (Abb. 2.3.4.1.9).

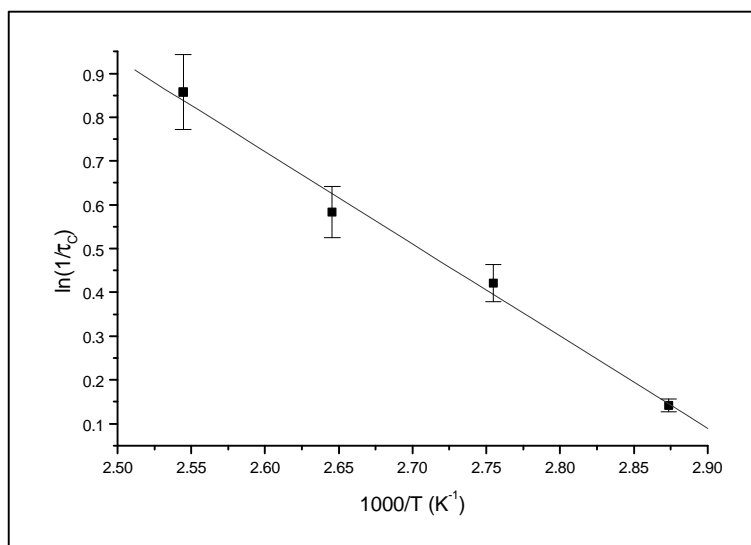


Abb. 2.3.4.1.9: Abhängigkeit der Korrelationszeit der Phenylgruppenreorientierung von **Td-G₂(-Me)₁₆** von der Temperatur. Die aus der Steigung berechnete scheinbare Aktivierungsenergie beträgt $17,5 \pm 0,1$ kJ/mol.

Da es sich aber hier nicht um einen molekularen Elementarprozeß, sondern vielmehr um eine komplexe, konzertierte Bewegung handelt, ist eine solche Beschreibung der energetischen Aktivierung nach ARRHENIUS im Grunde unzulässig: Der Exponent von $\beta=0,44$ der gestreckten Exponentialfunktion, welche den Austausch aufbau beschreibt, ist mit einer Verteilung von Korrelationszeiten verknüpft, deren Breite mit etwa 2,5 Dekaden bestimmt werden kann [210]. Diese breite Verteilung kann mit einer kooperativen Bewegung der Phenylringe assoziiert werden: Ein Phenylring einer Hexaphenylbenzoleinheit kann keine unabhängige Bewegung ausführen, sondern induziert eine Bewegung der anderen phenylischen Substituenten, was mit einer komplexen Aktivierung und einer Korrelationszeitenverteilung assoziiert wäre. Des weiteren können die Korrelationszeiten einzelner Phenylringe auch aufgrund ihrer (augenblicklichen) strukturellen Umgebung, beispielsweise in unterschiedlichen Dendrimerschalen, variieren.

In Abb. 2.3.4.1.10 sind die Korrelationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** gezeigt. Man beobachtet eine geringe Temperaturabhängigkeit. Sämtliche zugrundeliegende Aufbaukurven der Austauschintensität können analog des für **Td-G₂(-Me)₁₆** diskutierten Bewegungsmodells interpretiert werden.

Wenn man die Korrelationszeiten der unterschiedlichen Dendrimere vergleicht, beobachtet man, daß diese mit steigender Generation abnehmen. Dies deutet auf eine Zunahme der Beweglichkeit mit jeder zusätzlichen Schale, da jede zusätzliche Schale eines Dendrimers auf ein vorheriges Dendrimer aufgebaut wird. Analog zur Diskussion der schnellen Dynamik kommt es im **Td-G₁(-Me)₈** zu einer sterischen Beeinflussung der Phenylringe verschiedener Dendrimerarme, was zu vergleichsweise langen Korrelationszeiten für die Phenylreorientierungen führt. Die äußeren Schalen der Dendrimere höherer Generationen beeinflussen sich aber laut Abb. 2.3.2.1 weit weniger, was ihre höhere Mobilität erklärt. Im Falle von **Td-HexG₁(-H)₈** beobachtet man die längsten Korrelationszeiten, was durch die Existenz eines zusätzlichen Phenylrings am zentralen Benzolring und somit einer zusätzlichen Behinderung in der Beweglichkeit zu erklären ist.

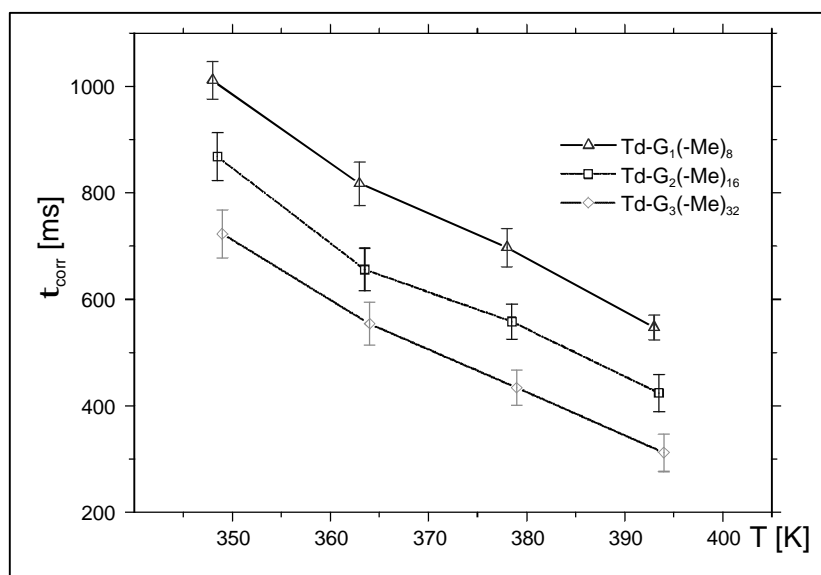


Abb. 2.3.4.1.10: Korrelationszeitenvergleich der Dendrimere **Td-G₁(-Me)₈**, **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₃(-Me)₃₂** in Abhängigkeit von der Temperatur. Man beobachtet eine geringe Zunahme der Beweglichkeit mit wachsender Generation.

An dieser Stelle ist es nun angebracht, die Informationen, die man aus den drei Festkörper-NMR-Experimenten erhält, zusammen zu betrachten. Daher seien kurz die Ergebnisse dieser Experimente zusammengefaßt:

- Die schnelle Dynamik, untersucht mit Hilfe der REPT-HQMC Festkörper-NMR-Spektroskopie, zeigt für Prozesse mit Korrelationszeiten schneller als 10^{-5} s, daß der größte Teil der Moleküle steif ist. In diesen Molekülen existieren aber geringe Anteile an schneller Dynamik, die mit der Temperatur und der Größe der Dendrimere

zunehmen. Eine Aussage über die Art dieser Prozesse ist mit Hilfe dieser Methode nicht möglich.

- Durch Untersuchungen der langsamen Dynamik mit Hilfe der statischen zweidimensionalen ^{13}C -Austauschspektroskopie, welche sensitiv auf Prozesse mit Korrelationszeiten zwischen 10^{-3} s und 10^2 s ist, können komplexe Bewegungsformen, wie beispielsweise Reorientierungen ganzer Dendrimerarme auf der Zeitskala des Experimentes ausgeschlossen werden. Die Dynamik von Molekülteilen ist lokal und sehr langsam ($t_c \cong 1$ s).
- Um langsame Prozesse, die mit einer geringen Änderung der Lage der Atome einhergehen, zu beobachten, wurde die CODEX-NMR-Spektroskopie angewendet. Mit ihrer Hilfe können die Bewegungen als definierte, lokale Reorientierungen der Phenylgruppen, die die zentralen Benzolringe in den Pentaphenylbenzol-Einheiten umgeben, zwischen zwei unterscheidbaren Molekülpositionen zugeordnet werden. Die Amplitude dieser Bewegungen beträgt etwa $100\text{-}150^\circ$. Die Korrelationszeit dieser Bewegungen, die bei Raumtemperatur im Bereich von Sekunden liegt, nimmt mit der Temperatur und mit steigender Generation in geringem Maße zu.

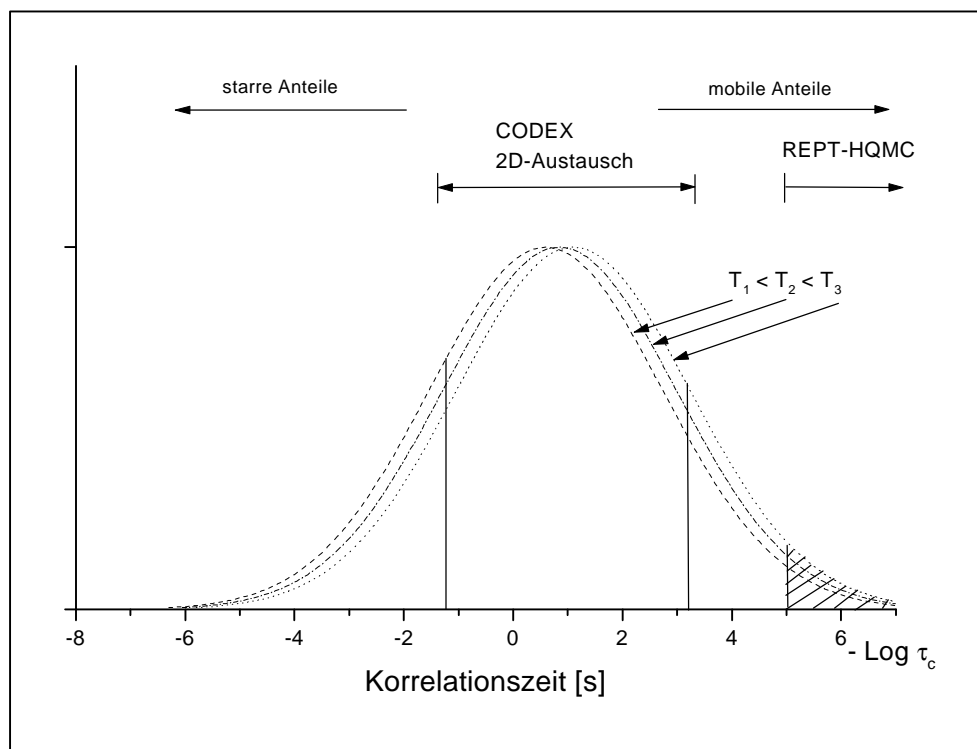


Abb. 2.3.4.1.11: Schematische Darstellung der Winkelbewegungen der Phenylgruppen. Man beobachtet, daß die verschiedenen NMR-Methoden nur Teile dieser Bewegungen detektieren. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich diese Kurve zu kürzeren Korrelationszeiten.

Eine Verbindung zwischen den Ergebnissen kann bei Betrachtung der Abbildung 2.3.4.1.11 gemacht werden. Darin erkennt man, wie sich die Verteilung eines Bewegungsprozesses auf die Zugänglichkeit mit Hilfe eines NMR-Experiments auswirkt. Wie man aus der Abbildung erkennt, kann für die schnelle Dynamik mit Hilfe der REPT-HQMC-NMR nur ein ganz geringer Anteil der Bewegung detektiert werden. Ein Hinweis dafür, daß es ein Ausläufer einer langsamen Dynamik ist, ist die Zunahme dieses Anteils mit der Temperatur. Dadurch werden langsamere Prozesse schneller und geraten in das Zeitfenster dieser Methode. Der größte Teil der Bewegungen kann dafür mit der Austausch- und der CODEX-Spektroskopie detektiert werden, mit denen man auch die Form und die mittlere Korrelationszeit dieser Verteilung bestimmt. Da man im CODEX-Experiment ausschließlich Korrelationszeiten größer 1 ms mißt, ist eine quantitative Extrapolation auf Zeitskalen außerhalb des Experimentes (z. B. auf $t < 10^{-5}$ s) nicht möglich. Die Ergebnisse von CODEX- und REPT-NMR-Messungen bleiben dennoch für sich genommen quantifizierbar.

Um die Dynamik der Dendrimere einordnen zu können, sollen nun die Korrelationszeiten der Polyphenylen-Dendrimere mit anderen Polymeren und Dendrimeren verglichen werden. So erfolgt die Reorientierung der Phenylengruppen von Bisphenol-A-Polycarbonat bei Raumtemperatur mit 10^7 Hz [211]. Weiterhin ergeben Messungen zu den Polycarbonaten, durchgeführt mit Hilfe von ^{13}C -Festkörper-Linienbreiten-NMR-Untersuchungen, daß diese Reorientierungen stark temperaturabhängig sind, so daß sich z. B. bei 190 K die Bewegungen auf 10^3 Hz verlangsamen. Ursache dieser starken Verlangsamung der Bewegung der Phenylengruppen ist die Lage der Polymerketten in geordneten amorphen Bereichen. Bei einem anderen Beispiel, dem von M. WILHELM mit Hilfe der 2D-Austauschspektroskopie vermessenen kristallinen Polyethylterephthalat, findet die Rotation der Phenylengruppen mit etwa 10 Hz statt, was etwa zehnmals schneller ist als die Rotation der Phenylgruppen in **Td-G₂(-Me)₁₆** [210]. Eine der wenigen Veröffentlichungen zu der Dynamik von Dendrimeren ist die Arbeit von TIRRELL und TOMALIA, die anhand von Poly(amidoamin)-Dendrimeren nicht nur die Abhängigkeit der NMR-Relaxationen von der Generationenzahl, sondern auch von der Art der Bewegungen untersucht [156]. Im Falle der von ihnen untersuchten Dendrimere können lokale Segmentbewegungen mit Korrelationszeiten der zugehörigen Kohlenstoffe von 10^{-11} bis 10^{-8} s identifiziert werden. Die Korrelationszeiten sind weiterhin von der Lage der Kohlenstoffe abhängig: Näher zum Kern liegende Kohlenstoffe bewegen sich langsamer als periphere. Die Bewegungen der Dendrimerarmer konnten aufgrund des Zeitfensters der

Relaxationsuntersuchungen nicht bestimmt werden, so daß mit Hilfe dieser Methode eine Aussage über die Formstabilität dieser Dendrimere nicht gemacht werden konnte.

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Prozessen ist die Dynamik der Polyphenylen-Dendrimere sehr langsam. Sie beschränkt sich ausschließlich auf die lokale Winkelbewegung der Phenylgruppen. Da diese Bewegungen keinen Einfluß auf die Position und auf die Ausdehnung der Dendrimerarme haben, kann somit gesagt werden, daß im Festkörper dieser Typ von Dendrimer seine Form nicht verändert und daher formpersistent ist.

2.3.4.2 Pulse-Force-Mode Rasterkraftfeldmikroskopie

Eine weitere Methode, um dynamische Eigenschaften von Dendrimern zu untersuchen, ist die 1997 von O. MARTI entwickelte Pulse-Force-Mode Rasterkraftfeldmikroskopie (PFM-AFM) [212]. Mit dieser Variante der AFM erhält man nicht nur topografische Abbildungen, sondern auch Informationen über die molekulare Steifigkeit und die Adhäsionseigenschaften von einzelnen oder aggregierten Dendrimern auf Oberflächen. Die PFM-AFM zeichnet sich besonders in der Abbildung von weichen Proben aus, wie z. B. Polymeren oder biologischen Molekülen, da praktisch keine Zerstörung der Probe durch laterale Kräfte erfolgt. Angewendet wurde die PFM-AFM-Technik bisher zur Messung der lokalen Variation der Adhäsion, Steifigkeit und der elektrostatischen Oberflächenkräfte von Polymerfilmen sowie selbstorganisierten Monolagen [213-217].

Das PFM-AFM baut auf die in Kap. 2.3.2.1 vorgestellte Nicht-Kontakt-AFM auf. Der Unterschied zur Nicht-Kontakt-AFM liegt darin begründet, daß an das Piezoelement, welches die z-Richtung der Probe regelt, eine sinusförmige Modulation angelegt wird, die eine Amplitude zwischen 10 und 500 nm und eine wählbare Frequenz zwischen 100 Hz und 2 kHz hat. Dadurch wird die Probe von der AFM-Spitze zyklisch kontaktiert und entfernt. Die Kraft, die auf die Feder der Spitze wirkt, wird durch die Auslenkung der Spitze gemessen und mit Hilfe eines Laserstrahls abgelesen. In Abb. 2.3.4.2.1 ist die zeitabhängige Kraft, die während einer Zyklusperiode auf die AFM-Spitze wirkt, abgebildet. In einer ersten Phase, wo die Spitze sich in Richtung der Probe bewegt, nimmt die Kraft zu. Aus der Ableitung gegen die Zeit kann eine Aussage über die Steifheit der Moleküle, also der Veränderung der Form des Moleküls unter dem Einfluß eines äußeren Stimulus, analog zum Elastizitätsmodul bei makroskopischen Körpern, getroffen werden. Beim Rückzug der Spitze von der Probe bleibt

die Spitze noch weiterhin am Molekül haften, und aus dem Minimum kann auf die Adhäsionskraft des Moleküls an die Oberfläche geschlossen werden [213].

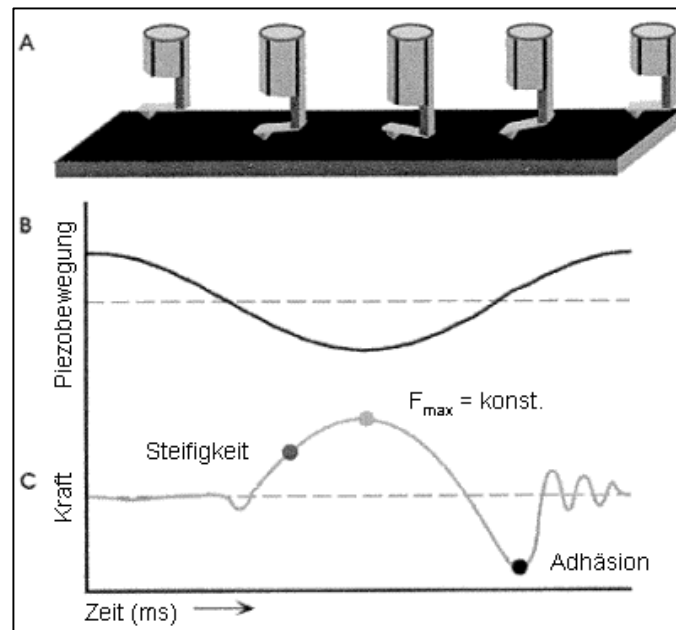


Abb. 2.3.4.2.1: Prinzip der Pulse Force Mode Rasterkraftmikroskopie [213]. Die Spitze gerät periodisch in Kontakt mit der Probe (A und B). Man erhält die in C dargestellte Funktion der auf die Spitze wirkenden Kraft in Abhängigkeit der Zeit.

Mit Hilfe der PFM-AFM Technik wurde in Zusammenarbeit mit H. ZHANG aus dem Arbeitskreis Prof. F. DE SCHRYVER, parallel zu den Größenmessungen mit Hilfe der NC-AFM, (s. Kap. 2.3.4.2.1) erstmals die Steifigkeit und die Adhäsion von einzelnen globulären Nanopartikeln anhand des von mir hergestellten $\mathbf{G}_4\text{-Td}(\text{-H})_{64}$ untersucht.

Abb. 2.3.4.2.2 zeigt die PFM-AFM-Abbildungen der Topographie (A), Steifigkeit (B) bzw. Adhäsion von einzelnen $\mathbf{G}_4\text{-Td}(\text{-H})_{64}$ -Dendrimern auf Glimmer. Die Höhe der einzelnen Dendrimere, erhalten aus den topografischen Bildern (Abb. 2.3.4.2.2a), entspricht mit $5,0 \pm 0,5$ nm den Werten, die mit Hilfe der NC-AFM bereits gefunden wurden. In Abbildung 2.3.4.2.2B und .2C sind die Aufnahmen zu sehen, die gleichzeitig mit den topografischen Bildern aufgenommen wurden. In Abbildung 2.3.4.2.2B entsprechen die dunklen Bereiche einem kleinen Steifigkeitssignal und helle Bereiche einem großen, während in Abbildung 2.3.4.2.2C dunkle Bereiche ein niedriges Adhäsionssignal und helle Bereiche ein hohes Adhäsionssignal darstellen.

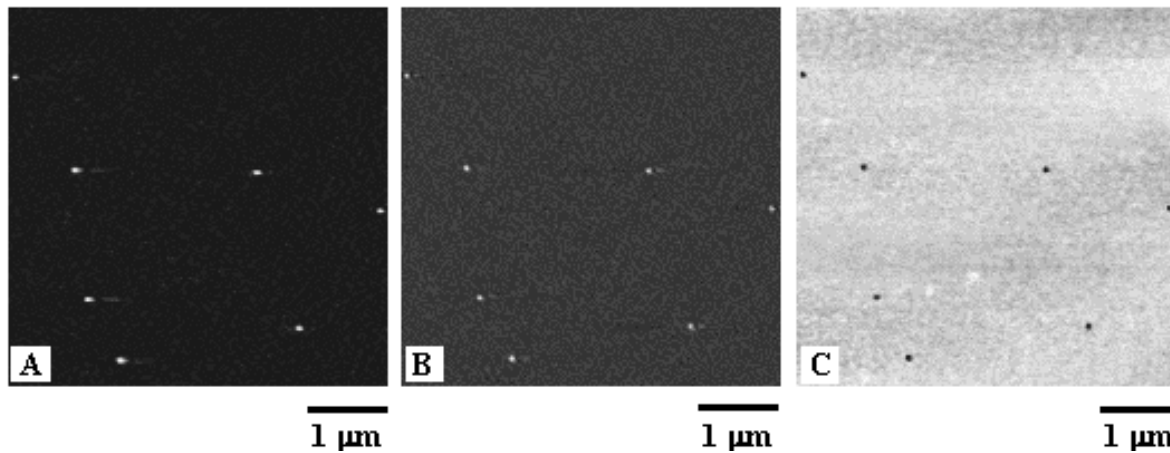


Abb. 2.3.4.2.2: PFM-AFM Topographie- (A), Steifheit- (B) und Adhäsions- (C) -Abbildungen einzelner $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$ Dendrimere auf Glimmer. Die Höhe der weißen Punkte beträgt 4,8 nm, bzw. von $-0,057\text{V}$ (dunkel) zu $0,103\text{V}$ (hell), und von $1,270\text{V}$ (dunkel) zu $1,756\text{V}$ (hell).

In Abb. 2.3.4.2.2B erkennt man, daß $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$ eine höhere Steifigkeit gegenüber der Glimmeroberfläche besitzt. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: wenn Glimmer unter atmosphärischen Bedingungen abgebildet wird, befindet sich auf seiner Oberfläche ein dünner Wasserfilm [218]. Da Glimmer hydrophil ist, während $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$ hydrophob, absorbiert der Glimmer eher Wasser aus der Luft. Das weist darauf hin, daß man auf der Glimmeroberfläche nicht die Steifigkeit von reinem Glimmer, sondern die des Wasser/Glimmer-Ensembles mißt, welches aufgrund der hydrophilen Kräfte zwischen der Spitze und dem Wasserfilm niedriger ist.

Eine weitere Bestätigung der erhöhten Steifigkeit von $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$ ist, daß die mit Hilfe der NC-AFM (4,9 nm) und der PFM-AFM (5,0 nm) gemessene Höhe des Dendrimers mit dem aus Kraftfeld-Rechnungen berechneten Durchmesser (4,9 nm) in gutem Einklang steht. Eine geringe Übereinstimmung würde dagegen bedeuten, daß die AFM-Spitze, die mit einer Kraft auf das Molekül drückt, es auch verformt und somit auf eine geringe Steifigkeit des Moleküls deutet. Dies wird oft für organische und biologische Materialien beobachtet, die eine Veränderung ihrer Form erlauben.

In Abb. 2.3.4.2.2C kann man leicht erkennen, daß das Adhäsionssignal der Moleküle viel kleiner im Vergleich zu dem des Glimmers ist. Auch dieser Effekt ist nicht erstaunlich, wenn man die Natur der Oberflächengruppen auf dem Glimmer, dem Dendrimer und der Spitze betrachtet. Der Glimmer und die Silizium-Spitze sind beide hydrophil, was zu einer höheren

Adhäsionskraft führt. Im Gegensatz dazu ist die Adhäsionskraft zwischen den hydrophoben Gruppen der Dendrimeroberfläche und den hydrophilen Gruppen der Spitze relativ klein. Gleichzeitig erhöhen hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen der Spitze und dem Wasserfilm auf der Glimmeroberfläche die Adhäsionskräfte weiter.

Obwohl nur qualitativer Natur, widerspiegeln die PFM-AFM Experimente an **G₄-Td(-H)₆₄** zum ersten mal den erwarteten steifen und hydrophoben Charakter von Polyphenylen-Dendrimeren. Im Gegensatz zu den Festkörper-NMR-Untersuchungen, die den Erhalt von Informationen über Bewegungen im Molekül erlauben, gibt diese Methode Antwort über die Reaktion dieser Moleküle unter Einfluß einer Kraft. Wie zu sehen ist besitzt **G₄-Td(-H)₆₄** eine hohe inhärente Steifigkeit gegenüber der Kraft der Spitze. Dies ist, wie nun auch die Festkörper-NMR-Untersuchungen bestätigen, auf eine erhöhte Dichte innerhalb des Dendrimers zurückzuführen. Weiterhin zeigten die Festkörper-NMR-Untersuchungen, daß die einzelnen Bewegungen, die im Dendrimer durchgeführt werden, Winkelbewegungen der äußeren Phenylgruppen der Pentaphenylbenzol-Wiederholungseinheiten sind. Diese haben aber keinen Einfluß auf die gesamte Form der Dendrimeren und erlauben auch kein Nachgeben des Dendrimergerüsts unter der Kraft der AFM-Spitze. Somit sind die Ergebnisse, die aus der AFM und der Festkörper-NMR erhalten werden, konsistent, obwohl sie unterschiedliche Bereiche der Dynamik des Dendrimers beleuchten. Konsequenz der Steifigkeit ist, daß diese Moleküle dadurch auch eine persistente Form haben. Begrenzt wird diese Aussage nur durch die Zeitfenster dieser Methoden, die sich im Millisekunden bis in dem Sekundenbereich befinden. Ob bei längerer Einwirkung einer Kraft eine Deformation stattfindet, kann daher nicht gesagt werden.

Eine weitere Konsequenz der Steifigkeit ist, daß die Funktionen wie z. B. im Falle der methylsubstituierten Dendrimeren, gezielt eingeführt werden können, topologisch definierte Positionen auf dem Dendrimer einnehmen, d. h., daß der Abstand der Funktionen untereinander definiert und wenig variabel ist, was die Anwendung dieser Dendrimeren für Untersuchungen zur intramolekularen Energietransferprozessen von an der Oberfläche befestigten Chromophoren erlaubt. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in einer parallelen Dissertation von A. HERRMANN beschrieben. Aufgrund der hohen Steifigkeit und der daraus resultierenden Formpersistenz wie auch der leichten Funktionalisierbarkeit dieser nahezu globulären Moleküle ähneln sie daher eher Metall- und Halbleiternanopartikeln und weniger Polymerknäueln.

Um ausführlichere Informationen über die genaue Struktur von Molekülen zu erhalten hat sich die Kristallstrukturanalyse als die Methode der Wahl etabliert. Voraussetzung ist aber die Existenz geeigneter Kristalle. Da aber Polyphenylen-Dendrimere nicht zur Kristallisation neigen, werden im nächsten Kapitel einige Modellspezies, deren Struktur nur gering von denen der Dendrimere abweichen sollten, zusammen mit ihren Kristallstrukturen präsentiert.

2.3.5 Kristallisierbare Modelle für Polyphenylen-Dendrimere

Eine Fragestellung, die seit den Anfängen der Untersuchung von Dendrimern Forscher beschäftigt, ist die nach der Form, der Lage der Dendrimere oder ganz allgemein nach der molekularen Struktur dieser Makromoleküle. Klassische strukturanalytische Methoden wie z. B. die NMR-Spektroskopie, welche im Falle von niedermolekularen Verbindungen eine Vielzahl von Informationen über die Struktur liefert, beantworten nur in geringem Maße die oben gestellten Fragen. Eine geeignetere Methode zur Untersuchung des internen Aufbaus von Molekülen wie auch der Anordnung der Moleküle im Festkörper ist die Kristallstrukturanalyse. Bedingung für diese Analysemethode ist das Vorhandensein von geeignet großen Einkristallen.

Aufgrund ihrer Flexibilität, aber auch wegen der praktisch unendlich vielen Konformationsisomere, die Dendrimere einnehmen können, wurden aus der Vielzahl der existierenden Dendrimere bis jetzt nur sehr wenige, alle ausschließlich zur ersten Generation gehörend, kristallisiert. Zu erwähnen sind neben den Iptycenen von HART et al. [64-66] und den Polycyclopropen-Dendrimern von DE MEIJERE [63] im besonderen siliziumhaltige [219-223] und metallhaltige Dendrimere [224-227]. Ebenfalls konnte MEIJER ein Boc-Glycin derivatisiertes Poly-(Propylenimin)-Dendrimer kristallisieren und dessen Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufklären [228]. Die Kristallisierbarkeit dieses Dendrimers ist durch die Reduzierung der Konformationsisomere des Moleküls mittels interner Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht. A. J. BERRESHEIM zeigte in seiner Dissertation die Kristallstruktur der ersten Generation eines Polyphenylen-Dendrimers mit Ursprung im Hexaphenylbenzol-Kern **17** [122].

Andererseits wurden zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese und Kristallisation von Oligophenylenen und aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffen in unserem Arbeitskreis [117-121] und, wie schon in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, auch von PASCAL JR. et al. [112-116] durchgeführt. Dabei erhielten die Autoren Informationen, nicht nur über die Struktur der Moleküle, sondern auch über deren Packungsverhalten.

Zur Untersuchung der Struktur der Polyphenylen-Dendrimere, die auf dem tetraedrischen und biphenylischen Kern **15** bzw. **14** aufgebaut sind, werden die Ergebnisse zweier neuer

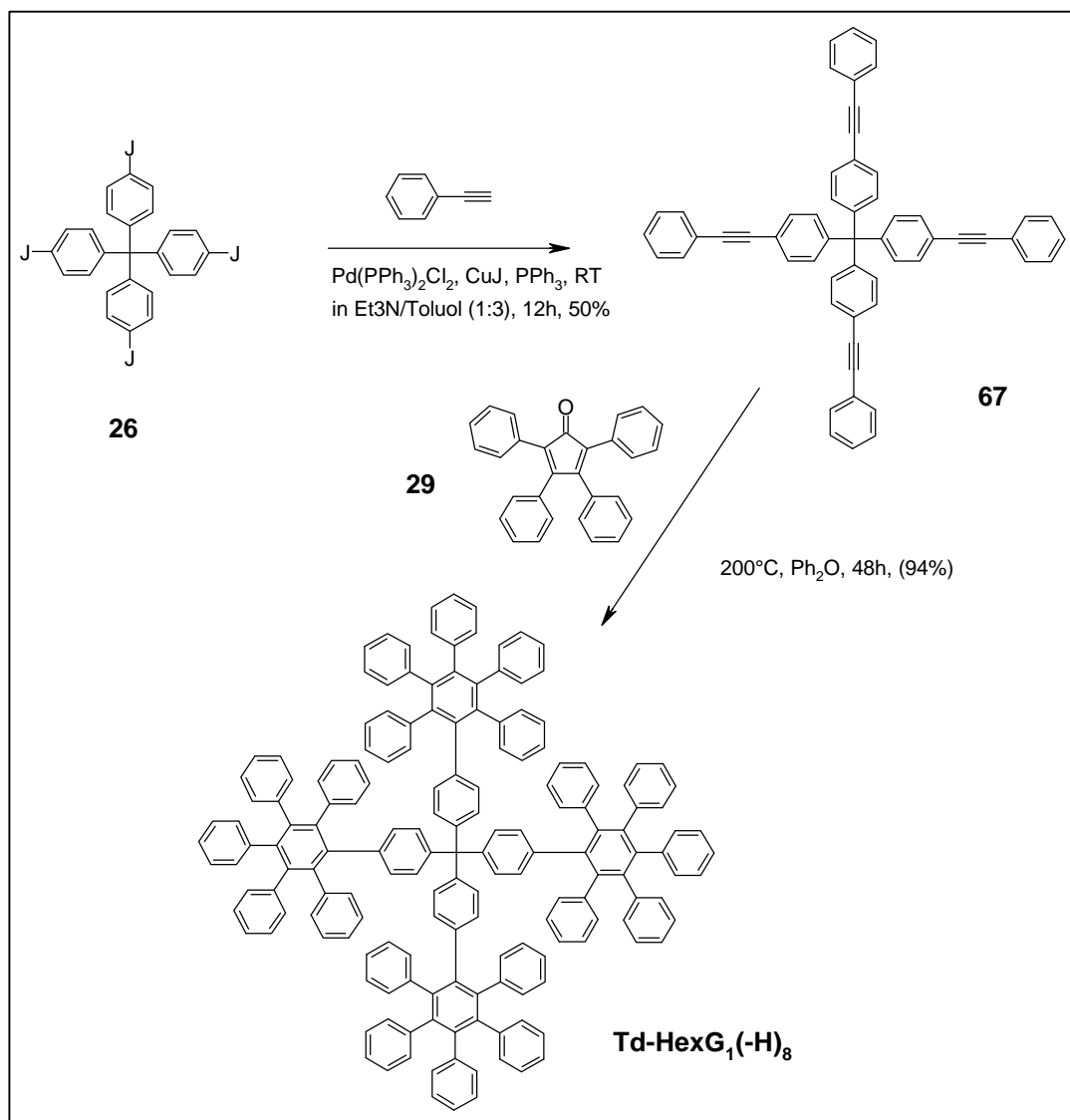
Kristallstrukturanalysen vorgestellt. Eines dieser beiden Kristallstrukturen weist eine bis jetzt für nanometergroße Moleküle unbekannt hohe Symmetrie auf.

2.3.5.1 Synthese eines kristallisierbaren Modells für tetraedrische Dendrimere

Da sowohl das von F. MORGENROTH synthetisierte unsubstituierte Dendrimer **Biph-G₁(-H)₈** [80], als auch das in dieser Arbeit vorgestellte tetraedrische Dendrimer **Td-G₁(-H)₈** in den für Dendrimere geeigneten Lösungsmitteln schlecht bzw. gar nicht löslich sind und somit auch einer Kristallisation nicht zugänglich waren, lag es nahe, strukturähnliche Analoga auf ihr Löslichkeitsverhalten und ihre Kristallisierbarkeit hin zu untersuchen. Aufgrund seines symmetrischen Aufbaus wurde das Polyphenylen **Td-HexG₁(-H)₈** in Betracht gezogen (s. Abb. 2.3.5.1.1). Es enthält im Gegensatz zu **Td-G₁(-H)₈** an den pentaphenylsubstituierten Benzolen statt des Wasserstoffes noch einen weiteren Phenylring. Eine bessere Kristallisierbarkeit ist dabei zu erwarten, da die Symmetrie der Moleküle erhöht wird. Im Falle von **Td-HexG₁(-H)₈** wäre sogar eine tetraedrische Symmetrie zu erwarten. Die höhere Symmetrie führt dazu, daß das Molekül mehrere gleichartige Stellen hat, um mit anderen Molekülen in Kontakt zu treten. Dies erhöht auch die Wahrscheinlichkeit der fehlerfreien Einlagerung der Moleküle ins Kristallgitter.

Die Synthese dieses Polyphenylens erfolgt, ähnlich dem entsprechenden Dendrimer, durch die DIELS-ALDER-Cycloaddition mit einem Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon an Tetra-(4-phenylethynylphen-1-yl)-methan (**67**) (s. Abb. 2.3.5.1.1). Wegen der höheren sterischen Hinderung der Ethinylgruppen durch die beidseitige Substitution mit Phenylgruppen muß diese Reaktion bei 220 °C in Diphenylether durchgeführt werden. Die Addition ist nach 24 Stunden komplett, und das überschüssige Tetraphenylcyclopentadienon und das Lösungsmittel werden nach einmaligem Fällen aus Pentan und Waschen des erhaltenen Präzipitats mit weiterem Pentan in 94 %-iger Ausbeute erhalten.

Das Tetra-(4-phenylethynylphen-1-yl)-methan (**67**) wurde seinerseits durch die palladiumkatalysierte Ethinylierung von Tetra-(4-iodphen-1-yl)-methan (**26**) mit Phenylacetylen erhalten. Die mäßigen Ausbeuten von 50 % sind durch hohe Verluste bei der säulenchromatographischen Trennung des Katalysators vom Produkt zu erklären. Eine alternative Kristallisation führte nicht zur Abtrennung der Katalysatorreste vom Produkt.

Abb. 2.3.5.1.1: Synthese von **Td-HexG₁(-H)₈**

Das Produkt ist im Gegensatz zum dendritischen Analogon **Td-G₁(-H)₈** in chlorierten Lösungsmitteln und Tetrahydrofuran löslich. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels FD-Massenspektrometrie und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie. Das ¹H-NMR Spektrum von **Td-HexG₁(-H)₈** ist in Abbildung 2.3.5.1.2 gezeigt. Man beobachtet dabei neben einer Überlagerung zahlreicher aromatischer Signale im Bereich zwischen $\delta = 6,65$ ppm und $\delta = 6,90$ ppm, die den peripheren Phenylringen zugeordnet werden können, zwei stark hochfeldverschobene Dubletts bei $\delta = 6,38$ ppm und $\delta = 5,88$ ppm. Aufgrund der Aufspaltung können diese Signale den Protonen a bzw. b der Phenylringe (s. Abb. 2.3.5.1.3), die am Methankern gebunden sind, zugeordnet werden. Eine so starke Hochfeldverschiebung kann nur durch die zusätzliche Existenz von Magnetfeldern um die Protonen erklärt werden. Solche zusätzliche Magnetfelder entstehen durch Ringströme benachbarter Phenylringe.

Wenn ein Proton nun zur Mitte eines Phenylrings gerichtet ist, dann erfährt es ein zusätzliches abschirmendes magnetisches Feld, welches das NMR-Signal dieses Protons hochfeld verschiebt [203]. In Abb. 2.3.5.1.4 ist die Struktur von **Td-HexG₁(-H)₈**, erhalten aus der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, dargestellt. Darin kann man erkennen, daß die b-Protonen der 1,4-Phenylengruppe in Richtung der Mitte der *ortho* zur Phenylengruppe liegenden Phenylringe gerichtet sind. Man kann weiterhin der Kristallstruktur entnehmen, daß die beiden b-Protonen derselben Phenylengruppe nicht gleich entfernt gegenüber ihren benachbarten Phenylgruppen sind. Dies müßte im NMR-Spektrum zu unterschiedlichen Verschiebungen der b-Protonen führen. Da dies nicht der Fall ist, müssen unter den Bedingungen des NMR-Experiments, also in Lösung, die benachbarten Phenylringe gleich weit von den jeweiligen b-Protonen entfernt sein, so wie es in Abbildung 2.3.5.1.3 dargestellt ist. Ähnliche Beobachtungen macht auch PASCAL et al. an seinem aromatischen Riesen-Propeller-Molekülen **Tri-HexG₁(-H)₆** [115]. Die Verschiebung der Protonen des zentralen Rings betragen in diesem Falle $\delta = 6,25$ ppm. Auch er führt die Hochfeldverschiebung dieser Protonen auf ihre Abschirmung von der Umgebung durch die *ortho* zum Kern-Benzol liegenden Phenylringe zurück (s. Abb. 2.3.5.1.3).

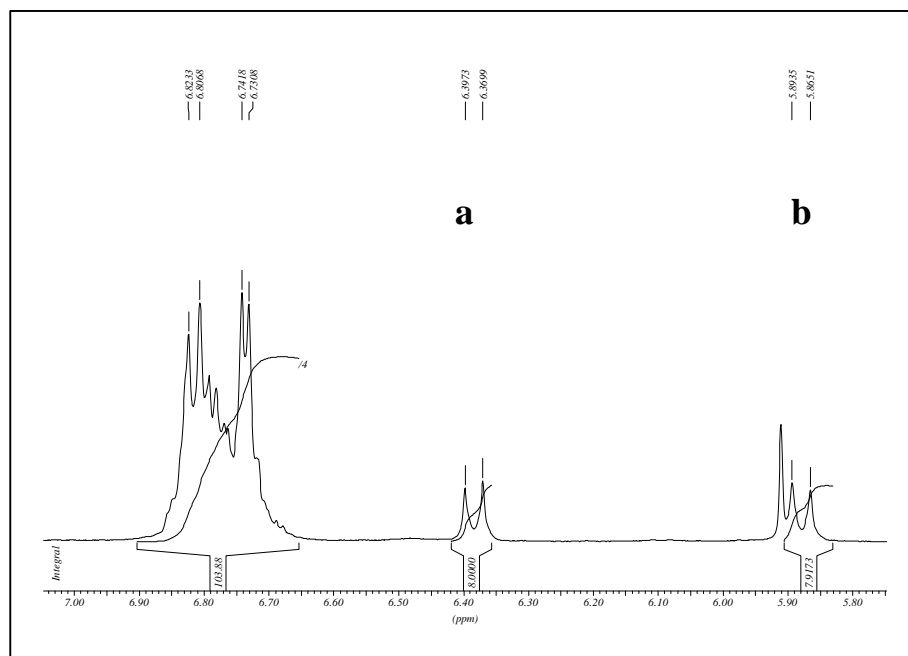


Abb 2.3.5.1.2 ¹H-NMR Spektrum von **Td-HexG₁(-H)₈** (300 MHz, 303 K, *d*₂-C₂H₂Cl₄)

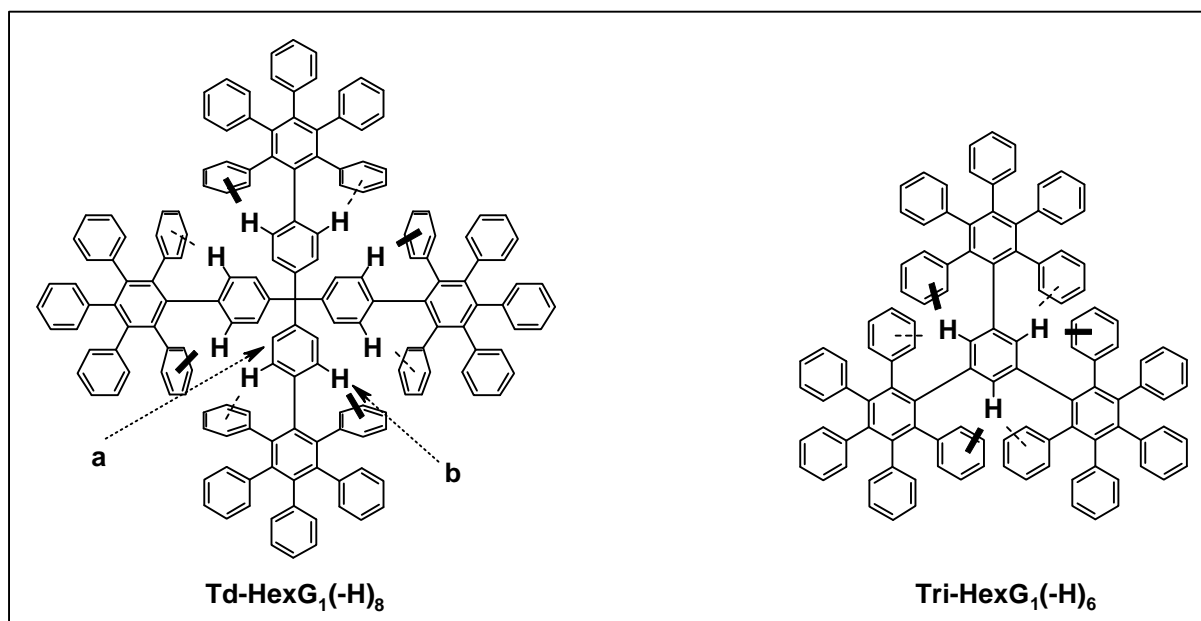


Abb. 2.3.5.1.3: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der Protonen der Kerne mit den benachbarten Phenylgruppen im Falle von **Td-HexG₁(-H)₈** und **Tri-HexG₁(-H)₆**

Die Kristallisation von **Td-HexG₁(-H)₈** erfolgte aus einem Gemisch von Dichlormethan und Heptan. Dabei wurde so viel Dichlormethan der Mischung zugegeben, bis sich **Td-HexG₁(-H)₈** vollständig gelöst hat. Durch die langsame bevorzugte Verdampfung des Dichlormethans konnten innerhalb eines Tages millimeterlange nadelförmige Einkristalle erhalten werden, die mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse untersucht wurden.

In Abb. 2.3.5.1.4 ist die Projektion der Kristallstruktur von **Td-HexG₁(-H)₈**, die von V. ENKELMANN an unserem Institut gelöst wurde, dargestellt. Die Packung der Moleküle im Kristall entsprechen einer innenzentrierten tetragonalen Zelle. Die Gitterparameter dieses Dichlormethan-Solvats sind bei 185 K $a=b=21,808(1)$ Å und $c=18,649(1)$ Å. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden 6130 Reflexe gemessen, von denen 3835 als beobachtet eingestuft wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (SIR97). Die angegebenen Koordinaten geben einen Zustand der Verfeinerung wieder, in dem die Lage der Lösungsmittelmoleküle noch nicht vollständig bestimmt ist. Der R-Wert beträgt hier 10%.

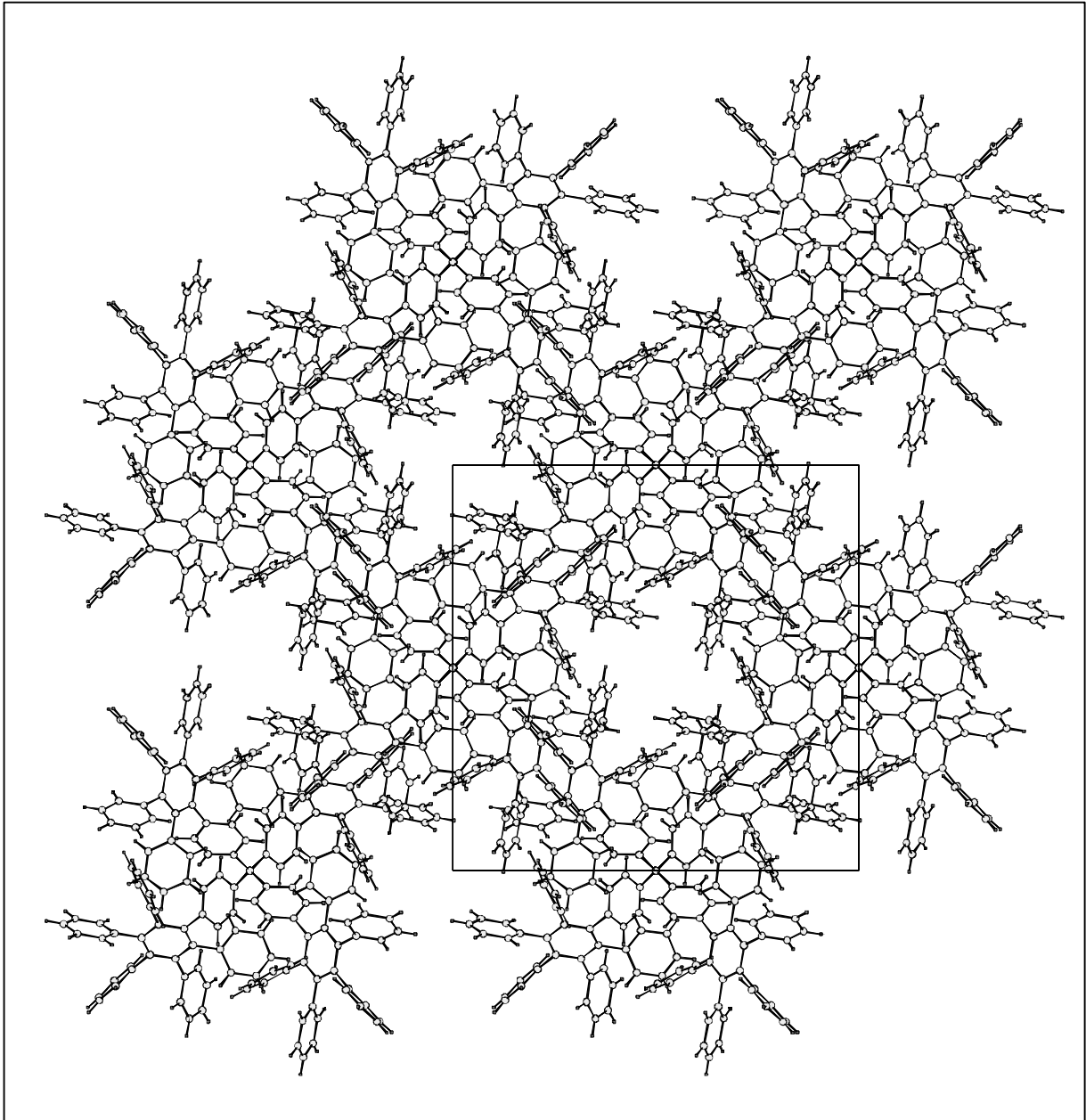


Abb. 2.3.5.1.4: *a-b* Projektionsebene der Kristallstruktur von **Td-HexG₁(-H)₈**

Wenn man von der geringen Abweichung der Länge der *c* Seite von der *a* und *b* Seite absieht, entspricht die Kristallstruktur von **Td-HexG₁(-H)₈** einem verzerrten innenzentrierten kubischen Gitter. Entsprechende Kristallstrukturen sind von den Kugelpackungen von Metallen, wie z. B. Wolfram, bekannt [229]. Somit verhalten sich die **Td-HexG₁(-H)₈** annähernd wie starre kugelförmige Moleküle bei der Kristallisation. Jedes Molekül ist wie im Falle des Wolfram-Gitters von acht weiteren Molekülen umgeben. Charakteristisch für eine innenzentrierte kubische Packung des Wolframs ist, daß 32 % des Gesamtvolumens des Kristalls nicht von den Atomen besetzt ist. Da die Moleküle im Kristall einen Durchmesser von 2,85 nm haben, müssen unter Annahme einer perfekten Kugelform Hohlräume mit einem

Durchmesser von 2,36 nm existieren. Tatsächlich werden solche Hohlräume beobachtet, die aufgrund ihrer Größe mit Dichlormethan-Molekülen gefüllt sind. Da man keine Reflexe für das Dichlormethan im Kristall beobachtet, ist es anzunehmen, daß diese sich wie eine Flüssigkeit in den Hohlräumen frei bewegen. Dies ist aufgrund der Größe dieser Hohlräume nicht verwunderlich. Die Existenz so großer Hohlräume wie auch die Kristallisation in einem Gitter, das typisch für Metalle ist, deutet darauf, daß die **Td-HexG₁(-H)₈** Moleküle starr sind. Sie verändern ihre Form nicht, um den Raum so effektiv wie möglich auszunutzen, wie das Beispiel von **Biph-HexG₁(-H)₈** im nächsten Kapitel zeigen wird [230]. Meiner Kenntnis nach wurde eine ähnliche Gitter-Packung für so große Moleküle wie **Td-HexG₁(-H)₈** bis jetzt noch nicht beobachtet.

Es ist denkbar, daß statt der Lösungsmittelmoleküle andere kleinere Moleküle in diese Hohlräume eingelagert werden können. Beispiele für solche Moleküle könnten Adamantan, Tetraphenylmethan oder gar Fulleren sein. Die Schwierigkeit solcher Co-Kristallisationsversuche liegt darin, daß nicht nur die Größe der beiden Molekülsorten eine Rolle spielt, sondern daß sowohl das Dendrimer wie auch die zur Einlagerung vorgesehenen Moleküle nicht eine perfekte Kugelform haben. Daher ist das Oberflächen-Potential der Moleküle, das zu attraktiven Wechselwirkungen führen soll, nicht richtungsunabhängig, wie im Falle der Wolframatome, so daß beide Arten von Molekülen nur unter Annahme bestimmter Positionen zusammen kristallisieren. Des weiteren können die Moleküle unterschiedliche Löslichkeitsverhalten haben, so daß zuerst eine Sorte kristallisiert und danach getrennt die andere. Versuche zur Co-Kristallisation der drei vorher erwähnten Moleküle mit **Td-HexG₁(-H)₈** führten daher bis jetzt nicht zum Erfolg. Zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit beobachtete V. ENKELMANN, daß mit Adamantan solche Co-Kristallate gezüchtet werden können. Hinweise darauf geben diffraktometrische Untersuchungen. Aufgrund der zu geringen Größe benötigen diese Kristalle noch weitere Zeit zum Wachstum, um sie mit Hilfe der Einkristallröntgenstreuung untersuchen zu können und die Co-Kristallisation zu beweisen.

Die Konformation des Einzelmoleküls ist in Abb. 2.3.5.1.5 dargestellt. Um die tetragonale Symmetrie sichtbar zu machen, sind die vier Dendrimerarme unterschiedlich gefärbt. Man erkennt vier Hexaphenylbenzol-Einheiten, die über ein Kohlenstoff verbunden sind. Dabei behalten die Hexaphenylbenzol-Untereinheiten die vom kristallinen Hexaphenylbenzol bekannte propellerförmige Anordnung der äußeren Phenylringe um den zentralen Benzolring.

Die Hexaphenylbenzole ordnen sich tetraedrisch um den Methankern. Wegen der Größe können die Hexaphenylbenzol-Einheiten sich nicht frei um die Methan-Kohlenstoff-Phenyl-Einfachbindung drehen, was zu einer „Verhakung“ der Hexaphenylbenzol-Einheiten führt. Das zentrale Methankohlenstoff liegt im Kristall auf einer speziellen Lage, und zwar auf einer vierzähligen Drehinversionsachse.

Es gibt nur wenige Moleküle, die eine gleiche Molekülsymmetrie und -Packung aufweisen. Beispiele dafür sind Tetra-thiomethylmethan oder das Pentaerythrit [229, 231]. Im Vergleich zu **Td-HexG₁(-H)₈** sind aber diese Moleküle viel kleiner, so daß ein Vergleich sich nur auf die Symmetrie beschränken kann.

An dieser Stelle ist auch angebracht, etwas über die Qualität der Molekülmechanik-Rechnungen, für die unter anderem diese Modells substanz **Td-HexG₁(-H)₈** hergestellt wurde zu sagen. Wenn man die Durchmesser, die man aus der Kristallstruktur für **Td-HexG₁(-H)₈** und den Kraftfeld-Rechnungen für **Td-G₁(-H)₈** erhält, vergleicht, 2,85 nm für den Kristall und 2,3 nm für die berechneten Modelle, kann man im Falle der Modelle von einer um etwa 20 % zu geringen Ausdehnung sprechen. Das würde heißen, daß z. B. im Falle von **Td-G₄(-H)₆₄** der Durchmesser bis zu 7,5 nm betragen könnte. Trotz der Untertreibung der Größe der Dendrimere kann man sowohl im Kristall als auch in der Rechnung den schaufelradförmigen Aufbau der Hexa- bzw. Pentaphenylbenzolarme gut erkennen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Strukturen beider Moleküle ist deren Form. Während im Kristall eine hochsymmetrische Struktur erhalten wird, ist die Form der Dendrimere, die man aus den Rechnungen für den energieminimalen Konformer erhält, wegen des Verbiegens der Dendrimerearme eher verflacht. Die Gründe für diese Verflachung liegen in der Berechnung der Moleküle im Vakuum, was zu Überbetonung der intramolekularen Kräfte führt. Trotz dieser fehlenden Übereinstimmung geben die Modelle im wesentlichen die Struktur der Dendrimere gut wieder und erlauben daher die Annahme, daß auch die Struktur und Form der höheren Dendrimere denen der berechneten entspricht.

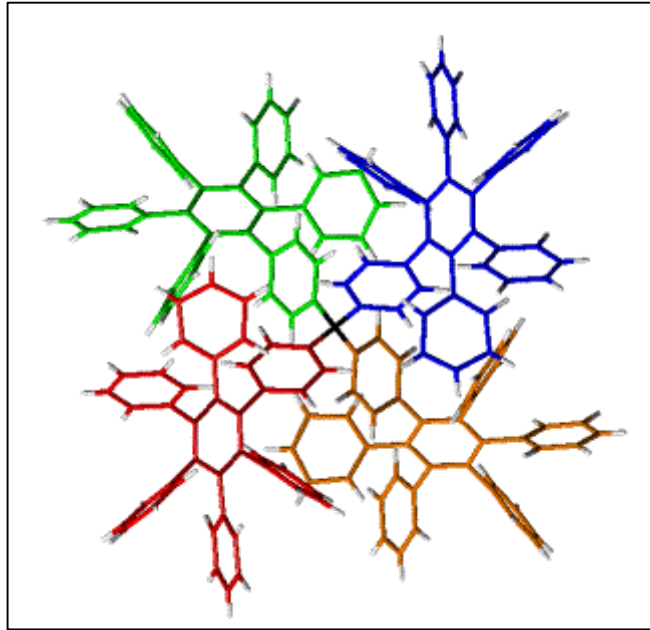
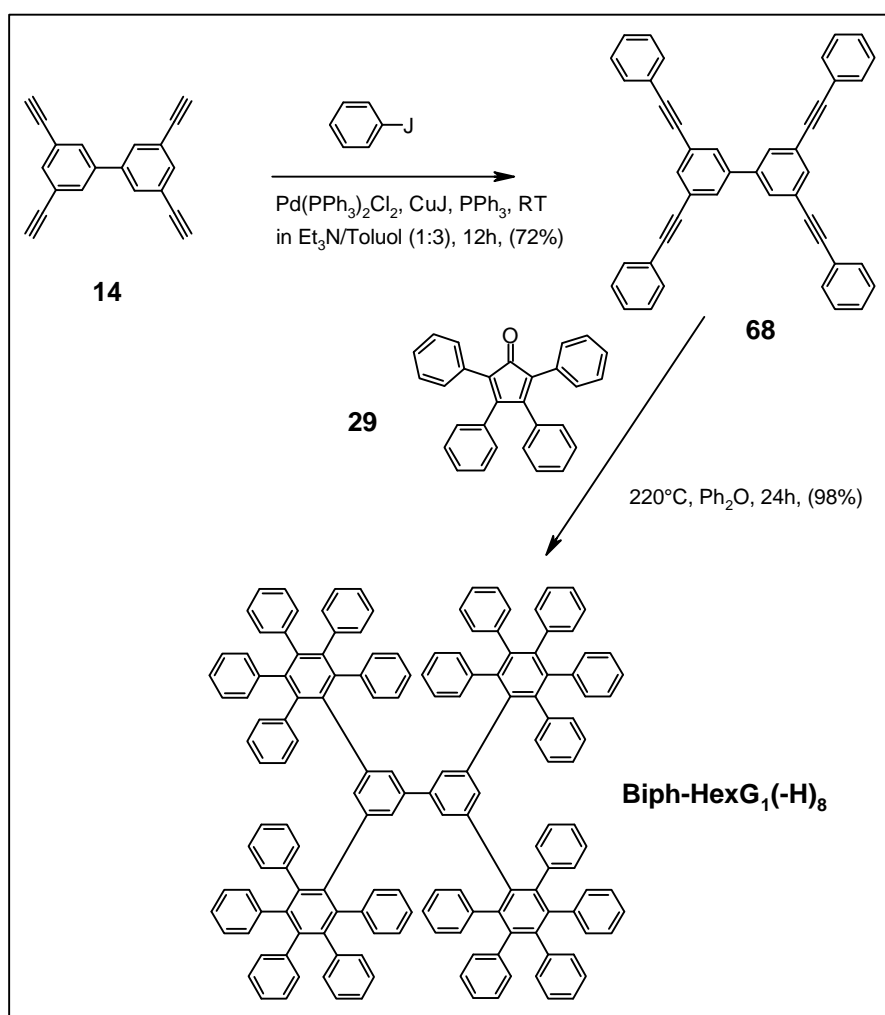


Abb. 2.3.5.1.5: Konformation eines einzelnen **Td-HexG₁(-H)₈** Moleküls im Kristall

2.3.5.2 Synthese eines kristallisierbaren Modells für Dendrimere, die auf den Biphenyl-Kern 14 aufgebaut sind

Nachdem alle Kristallisationsversuche der ersten Generation des biphenylischen Dendrimers **Biph-G₁(-H)₈** scheiterten (die Substanz fällt als amorphes Pulver aus der Lösung), wurde wie im Falle von **Td-HexG₁(-H)₈** **Biph-HexG₁(-H)₈** als Modellsubstanz in Betracht gezogen. Im Gegensatz zur ersten Generation des entsprechendem Dendrimers, enthält sie statt des Wasserstoffes am pentaphenylsubstituiertem Benzol eine weitere Phenylgruppe. Dies führt zu einer höheren Symmetrie des Moleküls, und zwar C_{2v} , und damit auch zu einer leichteren Kristallisierbarkeit, wie es im Falle von **Td-HexG₁(-H)₈** gezeigt wurde.

Abb. 2.3.5.2.1 Syntheschema von **Biph-HexG₁(-H)₈**

Die Synthese von **Biph-HexG₁(-H)₈** geht vom Kern 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenyl (**14**) aus. Die Ethinylsubstituenten von **14** werden mittels einer palladiumkatalysierten Kupplung mit Jodbenzol phenyliert. Man erhält in 72 %-iger Ausbeute 3,3',5,5'-Tetra-(4-phenylethynyl)-biphenyl **68**. Die DIELS-ALDER-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon an **68** erfolgt in 220°C heißem Diphenylether. Nach 24h Reaktionszeit erhält man durch Ausfällen in Pentan das Produkt in 98% Ausbeute als amorphes Pulver. Ähnlich wie **Td-HexG₁(-H)₈** ist auch **Biph-HexG₁(-H)₈** gut in chlorierten Lösungsmitteln, Toluol oder Tetrahydrofuran löslich.

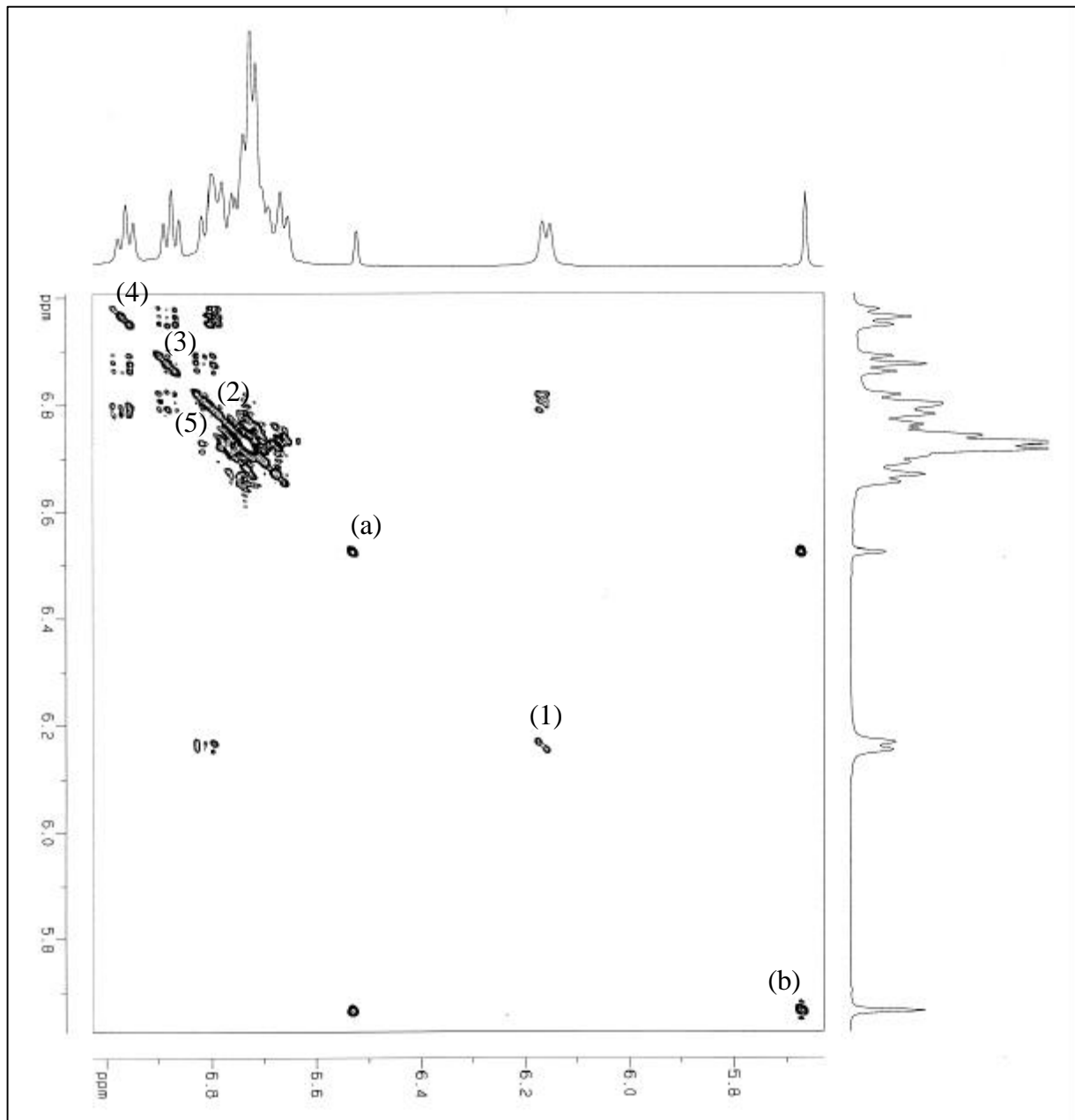


Abb. 2.3.5.2.2: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von **Biph-HexG₁(-H)₈** (d_8 -Tetrahydrofuran, 30 °C, 500 MHz)

Für die ^1H -NMR-Spektren von **Biph-HexG₁(-H)₈** erwartet man, nach der Betrachtung der Spektren von **Td-HexG₁(-H)₈**, neben einem breiten Signal für die aromatischen Protonen der Pentaphenylbenzol-Reste zwei Singulett-Signale in einem Integrations-Verhältnis 2:1, die den aromatischen Protonen des Biphenyl-Kerns entsprechen. Tatsächlich beobachtet man zwei stark tieffeldverschobene Singulett-Signale bei $\delta = 5,67$ ppm für die b-Protonen und $\delta = 6,53$ ppm für die a-Protonen und ein breites Signal für die übrigen der aromatischen Protonen. Zusätzlich zu diesen Signalen beobachtet man aber ein Dublett bei $\delta = 6,16$ ppm und zwei Triplett-Signale bei

$\delta = 6,86$ ppm und $\delta = 6,96$ ppm, die laut Integration jeweils acht Protonen entsprechen (s. Abb. 2.3.5.2.2). Um diese Signale zuordnen zu können, wurde ein ^1H - ^1H -COSY-NMR-Experiment durchgeführt. Im Spektrum, das man aus dem Experiment erhält, erkennt man, daß das Dublett bei $\delta = 6,16$ ppm (1) mit einem Signal bei $\delta = 6,80$ ppm koppelt (2), das seinerseits mit einem Tripletts bei $\delta = 6,87$ ppm (3) koppelt. Dieses Signal seinerseits ist mit dem Tripletts bei $\delta = 6,94$ ppm verbunden (4). Schließlich koppelt dieses Tripletts mit einem Dublett bei $\delta = 6,80$ ppm (5), das sich unter dem Tripletts (2) befindet. Diese Signale entsprechen also einem ABCDE-Aufspaltungsmuster, bestehend aus drei Tripletts und zwei Dubletts. Die Ursache dieser Aufspaltung kann in Abbildung 2.3.5.2.3 gesehen werden. So befindet sich je ein *ortho*-Proton (z. B. 1) der *ortho* zum Kernbenzol (A) liegenden Phenylgruppen (z. B. C) über dem Ringstrom der Kernbenzole (A). Dies führt zu einer zusätzlichen Abschirmung dieser Protonen, was zu einer Hochfeld-Verschiebung führt. Zusätzlich erfolgt auch eine Desymmetrisierung der Phenylringe, was die ABCDE-Aufspaltung erklärt. Andererseits wird die Hochfeld-Verschiebung der a- und b-Protonen der Kernbenzole (A) durch die Ringströme der *ortho*-Phenylringe der Pentaphenylbenzol-Einheiten induziert. Ähnliche Verschiebungen beobachtet auch PASCAL et al. an seinen an seinem aromatischen Riesen-Propeller-Molekülen **Tri-HexG₁(-H)₆** [115] (s. Abb. 2.3.5.1.2). Sie berichten auch von der Existenz eines Dubletts bei $\delta = 5,68$ ppm neben dem Singulett bei $\delta = 6,25$ ppm. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß wenn man eine Hälfte von **Biph-HexG₁(-H)₈** mit einem Pentaphenylbenzol-Rest ersetzt, das von PASCAL präsentierte **Tri-HexG₁(-H)₆**-Molekül erhält.

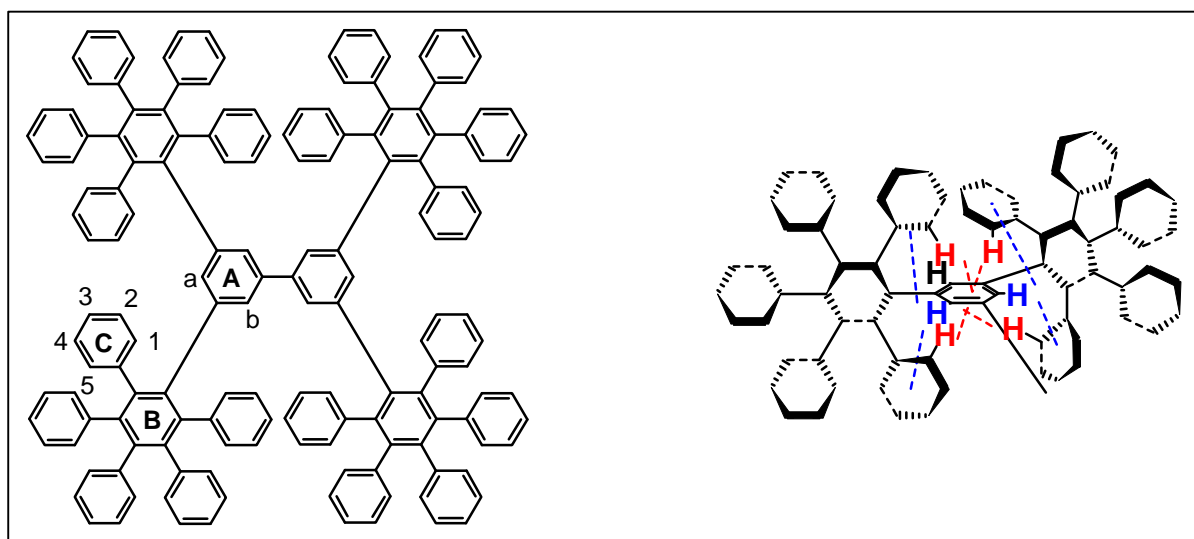


Abb. 2.3.5.2.3: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der Protonen der Kerne mit den benachbarten Phenylgruppen im Falle von **Biph-HexG₁(-H)₈**

Es stellt sich nun die Frage, wie die *ortho*-Phenylgruppen über den Kernbenzolen fixiert werden. Zum einen sind sie, wenn man auch den Kernbenzol (A) hinzurechnet, Teil eines Hexaphenylbenzolrestes. Darin liegen die peripheren Phenylringe wie die Blätter eines Propellers um den Zentralring herum mit einem Torsions-Winkel von 60° gegenüber dem zentralen Benzolring [232]. Eine Rotation um die Phenyl-Zentralring-Bindung ist wegen der gegenseitigen Behinderung der peripheren Phenylringe nicht möglich. Andererseits beeinflussen sich die Pentaphenylbenzol-Arme auch gegenseitig, da die *ortho*-Phenylgruppen (C) der Zentralringe (B) zweier Pentaphenylbenzol-Einheiten bei der Rotation um die Zentralring (B)-Kernbenzol (A)-Bindung aneinander nicht vorbeidrehen können. Dies wird auch von der Kristallstruktur dieser Moleküle bestätigt, die in Abbildung 2.3.5.2.5 abgebildet ist.

Die Kristallisation von **Biph-HexG₁(-H)₈** erfolgte aus einem Dichlormethan/Heptan Gemisch. Durch das schnellere Verdampfen des Dichlormethans im Verhältnis zum Heptan erhält man mit der Zeit eine gesättigte Lösung von **Biph-HexG₁(-H)₈** in Heptan, woraus dann **Biph-HexG₁(-H)₈** auskristallisiert. Nach etwa zwei Tagen konnten so millimeterlange Nadeln, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind, erhalten werden. Die so erhaltenen Kristalle sind sehr empfindlich und verwittern bei Herausnahme aus dem Lösungsmittel innerhalb weniger Minuten. Das deutet darauf hin, daß die Kristalle Chlathrate sind, d. h. daß sie Lösungsmittelmoleküle enthalten [233]. Dies ist für Molekülkristalle nicht ungewöhnlich, da im Gegensatz zu Ionenkristallen die dominierenden Bindungen nicht die intermolekularen, sondern die intramolekularen kovalenten Bindungen sind [234]. Da kovalente Bindungen eine Richtungsabhängigkeit aufweisen, bestimmen sie die Form der Moleküle. In Abhängigkeit von der Form entstehen bei der Kristallisation der Moleküle somit Hohlräume, die in der Regel mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. Zur Kristallstrukturanalyse wurde deshalb ein Kristall mit etwas Mutterlauge in einer Kapillare bei 185 K vermessen.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden 17,364 Reflexe gemessen, von denen 4988 als beobachtet eingestuft wurden (Abb. 2.3.5.2.4). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (SIR97). Die angegebenen Koordinaten geben einen Zustand der Verfeinerung wieder, in dem die Lage der Lösungsmittelmoleküle noch nicht vollständig bestimmt ist. Der R-Wert beträgt aufgrund der noch zu bestimmenden Position der Dichlormethanmoleküle 15 %.

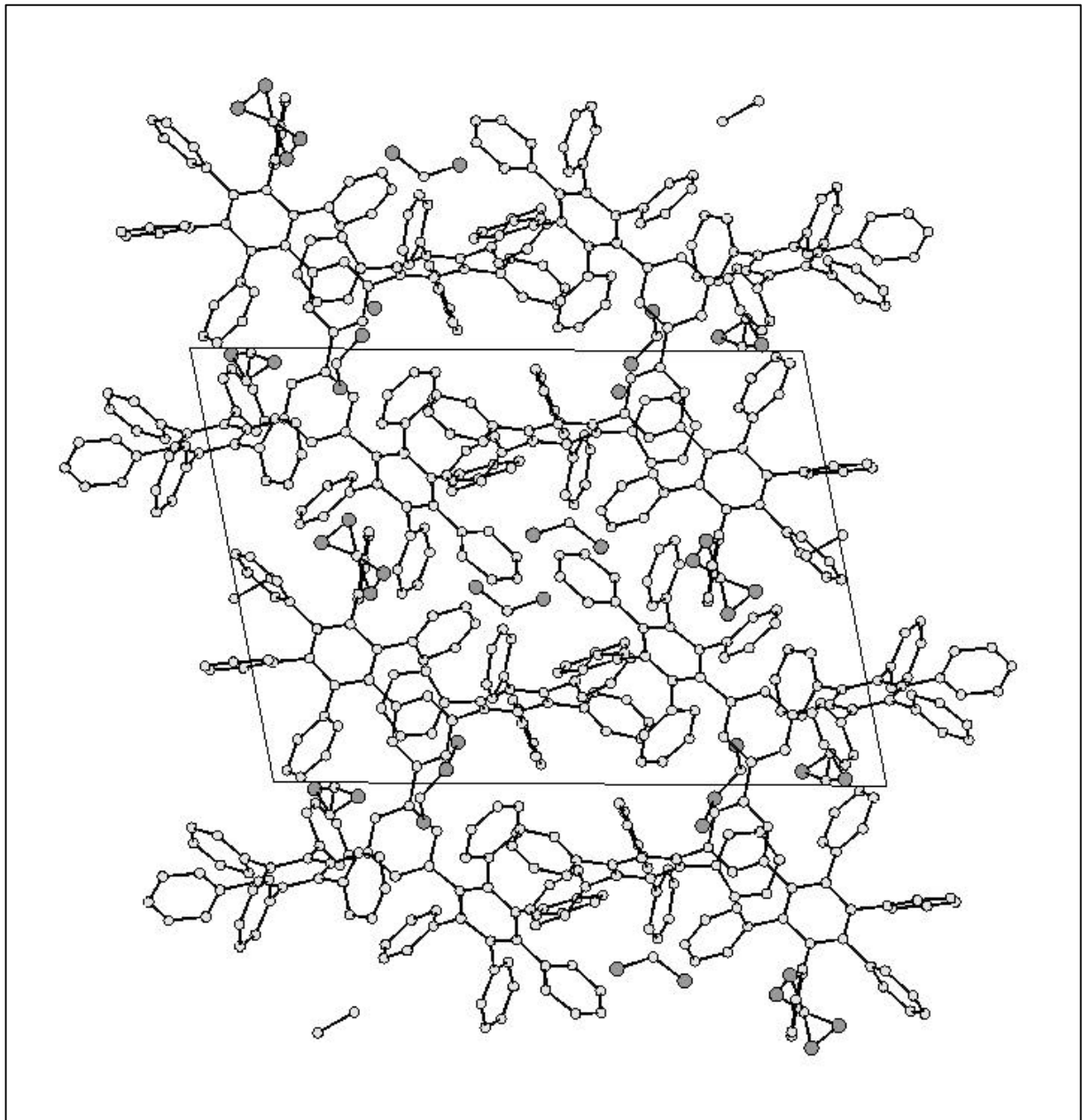


Abb. 2.3.5.2.4: *b-c* Projektionsebene der Kristallstruktur von **Biph-HexG₁(-H)₈**

Aufgrund der höchstmöglichen C_{2v} Symmetrie von **Biph-HexG₁(-H)₈** ist als Kristallstruktur mit höchster Symmetrie ein orthorombisches Gitter theoretisch möglich [229]. Man beobachtet jedoch ein triklinisches Kristallsystem bei 185 K mit den Gitterparametern $a = 17,733(3) \text{ \AA}$, $b = 18,561(3) \text{ \AA}$ und $c = 23,655(5) \text{ \AA}$ bzw. für die Winkel $\alpha = 75,785(9)^\circ$, $\beta = 80,236(9)^\circ$ und $\gamma = 65,219(9)^\circ$. Weiterhin beobachtet man für das Dendrimer keine Symmetrie im Kristall (Abb. 2.3.5.2.5). Dies kann leicht erklärt werden, wenn man bedenkt, daß die Moleküle nach dem Raumerfüllungspostulat im Kristall so dicht wie möglich gepackt werden wollen [230]. Ursache dafür ist, daß dadurch mehr Kontakt zwischen den Molekülen

existiert und somit die Moleküle auch besser wechselwirken können. Wegen der fehlenden Symmetrie sind die maximalen Abstände der Moleküle zwischen den Enden der Dendrimerarme unterschiedlich lang. Sie betragen 22,4 Å bzw. 20,1 Å. Wie schon das NMR-Spektrum gezeigt hat, sind die Kern-Ringe durch die *ortho*-Phenylgruppen von der Umgebung abgeschirmt. In den Hohlräumen zwischen den Molekülen befinden sich sechs Dichlormethan-Moleküle pro Dendrimermolekül. Deren Lage ist gegenüber den Dichlormethanmolekülen im **Td-HexG₁(-H)₈** Kristall fixiert.

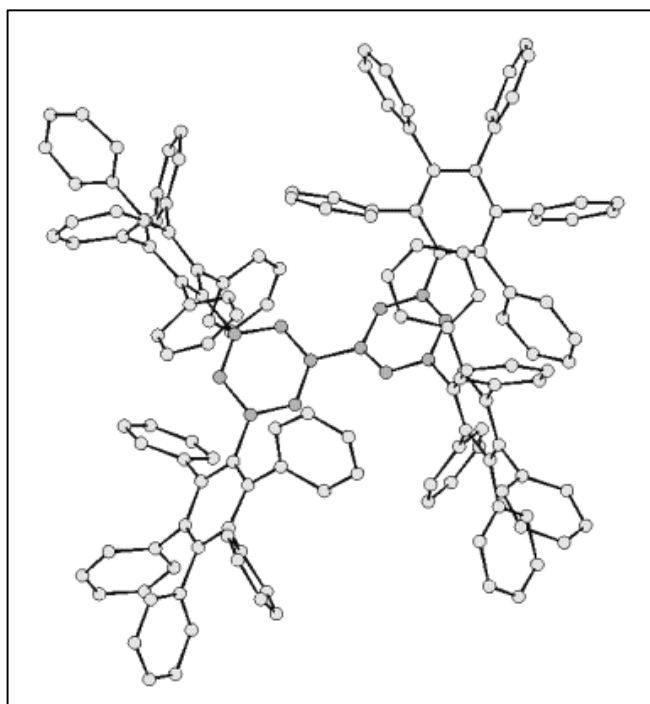


Abb. 2.3.5.2.5: Konformation eines Einzelmoleküls in der Kristallstruktur von **Biph-HexG₁(-H)₈**

In Abbildung 2.3.5.2.6 sind die in dieser Arbeit synthetisierten Moleküle **Td-HexG₁(-H)₈** und **Biph-HexG₁(-H)₈** bzw. das von PASCAL et al. synthetisierte **Tri-HexG₁(-H)₆** [115] bzw. von A. J. BERRESHEIM präsentierte Molekül **Hex-G₁(-H)₁₂** [122] gezeigt. Den ersten drei Molekülen ist gemeinsam, daß sie aufgrund ihrer Struktur Modelle für die ersten Generation der in Abbildung 1.4.5 abgebildeten Dendrimere sein können. Im Falle der ersten Generation des Dendrimers, das vom Kern **21** ausgeht, **Hex-G₁(-H)₁₂** konnte das Dendrimer selbst kristallisiert werden. In Tabelle 2.3.5.2.7 sind einige Eigenschaften dieser Kristalle zusammengefaßt:

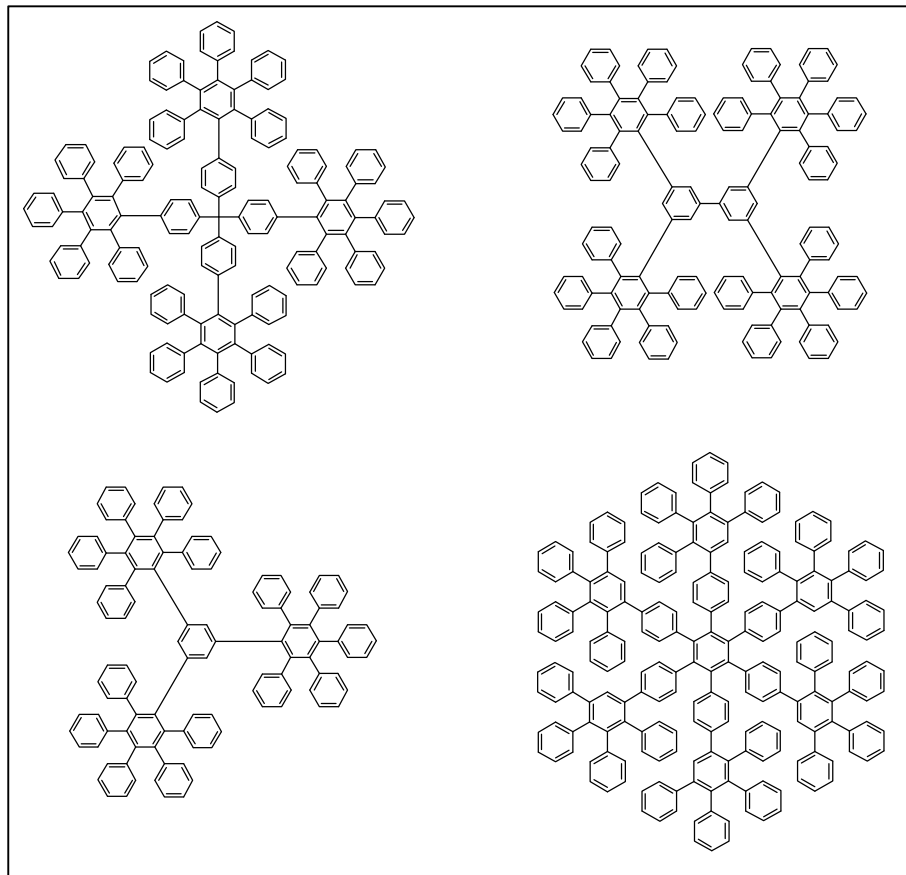


Abb. 2.3.5.2.6: Struktur der Modelle **Td-HexG₁(-H)₈**, **Biph-HexG₁(-H)₈**, **Tri-HexG₁(-H)₆** [115] und des Dendrimers **Hex-G₁(-H)₁₂** [122]

	Td-HexG₁(-H)₈	Biph-HexG₁(-H)₈	Tri-HexG₁(-H)₆	Hex-G₁(-H)₁₂
Anzahl der Benzole	24	22	16	36
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
Symmetrie	S_4	C_1	D_3	C_i
Durchmesser (nm)	2,85	2,2	2,1	3,1

Tabelle 2.3.5.2.7: Kristall-Eigenschaften der Modelle **Td-HexG₁(-H)₈**, **Biph-HexG₁(-H)₈**, **Tri-HexG₁(-H)₆** [115] und des Dendrimers **Hex-G₁(-H)₁₂** [122]

Darin kann man erkennen, daß unabhängig von der Anzahl der Benzolringe die Moleküle unterschiedliche Raumgruppen und Symmetrien annehmen können. Ursache dafür ist die unterschiedliche Form der Kerne. Während **Biph-HexG₁(-H)₈** bzw. **Hex-G₁(-H)₁₂** triklinen Raumgruppen einnehmen, haben die Kristalle von **Tri-HexG₁(-H)₆** und **Td-HexG₁(-H)₈** symmetrischere Raumgruppen und zwar trigonal bzw. tetragonal. Ursache für die unterschiedlich hohe Symmetrie dieser Moleküle ist deren Mobilität. Während der Biphenyl-

Kern von **Biph-HexG₁(-H)₈** eine Verdrehung der Molekülreste zueinander und somit unter Symmetrieverlust eine dichtestmögliche Packung erlaubt, ist in **Hex-G₁(-H)₁₂** und **Tri-HexG₁(-H)₆** nur noch eine Rotation um die mit dem Kern verknüpfende σ -Bindung der propellerförmig gelegenen Seitengruppen möglich. Dies erklärt die höhere Symmetrie von **Tri-HexG₁(-H)₆** im Kristall. **Hex-G₁(-H)₁₂** sollte eine ähnlich hohe Symmetrie im Kristall aufweisen, aber wegen des Fehlens einer Benzolgruppe an jeder Seitengruppe ist die Symmetrie auf einen Inversionspunkt erniedrigt. Dies erklärt auch die sehr langsame Kristallisation dieses Moleküls (~1 Jahr) im Gegensatz zu den anderen Molekülen. Schließlich weist **Td-HexG₁(-H)₈** zum einen die am wenigsten raumerfüllende Packung gegenüber den anderen Molekülen und auch durch die vierzählige Drehachse eine hohe Symmetrie im Kristall. Dies kann nur durch die geringen Ausweichmöglichkeiten der Seitengruppen erklärt werden. Es führt dazu, daß sich diese Moleküle wie starre Kugeln verhalten.

Inwiefern sind nun die synthetisierten Moleküle als Modelle für die Dendrimere geeignet? Von der Struktur her ist der einzige Unterschied zwischen **Td-HexG₁(-H)₈**, **Biph-HexG₁(-H)₈** und **Tri-HexG₁(-H)₆** und den entsprechenden erste Generation Dendrimeren das Fehlen einer Phenylgruppe pro Seitenarm. Als Konsequenz fällt als erstes auf, daß die Löslichkeit im Falle der Dendrimere viel geringer ist als die der Modellsubstanzen. Dies läßt auf starke intermolekulare Wechselwirkungen im Falle der Dendrimere schließen, deren Ursache bis jetzt noch nicht bekannt ist. Weiterhin ist, wie aus den NMR-Spektren zu entnehmen ist (s. Abb. 2.3.5.1.2 und 2.3.5.2.2), das Innere von **Td-HexG₁(-H)₈**, **Biph-HexG₁(-H)₈** und **Tri-HexG₁(-H)₆** stärker gegenüber der Umgebung abgeschirmt als das Innere der entsprechenden ersten Generation der Dendrimere. Dies kann man aus dem Fehlen der hochfeldverschobenen NMR-Signale unterhalb $\delta = 6,50$ ppm schließen. Ansonsten gibt es keine Unterschiede zwischen den NMR-Spektren der Modellsubstanzen und denen der Dendrimere.

Die wichtigste Aussage, die sich mit Hilfe der Modelle machen läßt, ist, daß die Form der Dendrimere wesentlich von der Form des gewählten Kerns des Dendrimers abhängt. Weiterhin kann mit Hilfe dieser Modell-Moleküle die Güte der Molekularmechanik-Rechnungen überprüft werden. Es wäre aber auch wünschenswert, höhere Generationen dieser Dendrimere zu kristallisieren. Ein Versuch zur Synthese und Kristallisation solcher Moleküle soll im folgenden präsentiert werden.

2.3.5.3 Versuche zur Synthese kristallisierbarer Modelle für Dendrimere zweiter Generation

Nachdem es gelungen war, die beiden vorgestellten Moleküle zu synthetisieren, zu kristallisieren und deren Struktur mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse zu bestimmen, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, nach einem Modell für die zweite Generation der Polyphenylen-Dendrimere zu suchen. Die Suche nach einer Modellverbindung war notwendig, da sich die entsprechenden Dendrimere zweiter Generation nicht kristallisieren lassen. Wie im Falle der Dendrimere erster Generation sollte die Symmetrie der Dendrimere durch den Ersatz des Wasserstoffs an den Pentaphenylbenzol-Substituenten mit einem weiteren Phenylring erhöht werden. Somit würden die kristallisierbaren Dendrimere den Molekülen **Td-HexG₂(-H)₁₆** und **BiPh-HexG₂(-H)₁₆** aus Abb. 2.3.5.3.1 entsprechen.

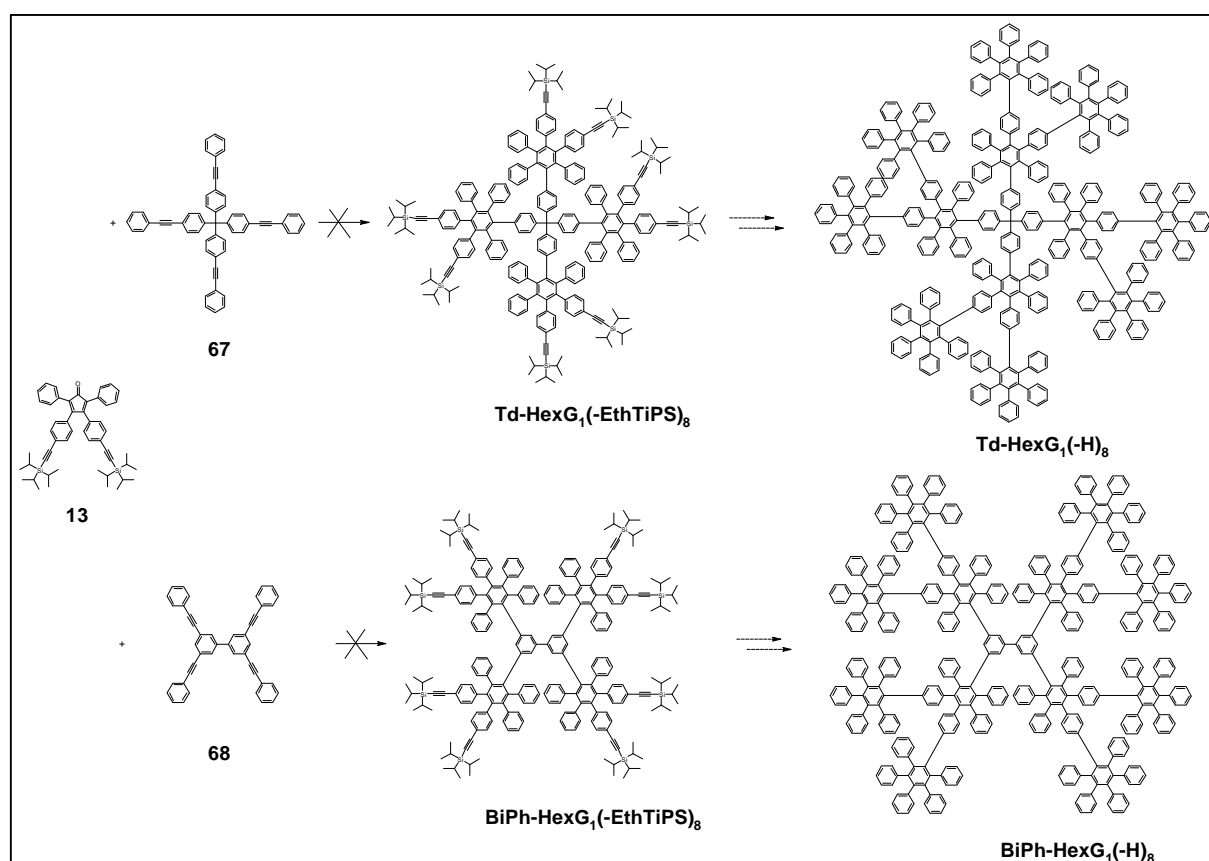


Abb. 2.3.5.3.1: Divergente Synthese von **Td-HexG₂(-H)₁₆** und **BiPh-HexG₂(-H)₁₆**

Ein erster Zugang zu diesen Molekülen sollte ein divergenter Ansatz sein. Dabei werden an die phenylierten Kerne **67** bzw. **68** das AB₂-Monomer **13** addiert. Anschließend sollten die Produkte desilyliert werden. Die erhaltenen Ethinylgruppen mit Jodbenzol zu den entsprechenden Phenylethinylgruppen umgesetzt und in einem letzten Schritt durch die

Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon die Produkte **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** erhalten werden.

Die Umsetzung der phenylierten Kerne **67** bzw. **68** mit dem AB₂-Monomer **13** bei 220 °C in Diphenylether ergab neben dem Produkt Moleküle, die durch eine Überreaktion des Produkts mit weiterem AB₂-Monomer aufgrund der *in-situ*-Desilylierung entstehen. Bei der Absenkung der Reaktionstemperatur auf 190 °C, um so die Abspaltung der Tri-*iso*-propylsilylgruppen zu verhindern, beobachtet man nicht nur eine Verlangsamung der Reaktion, sondern auch weiterhin die Existenz von überreagiertem Produkt neben nur teilweise umgesetztem Produkt. Der Versuch einer chromatographischen Trennung des Produktgemischs führte nicht zur Separation der Produkte **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** von den Nebenprodukten. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde auf eine weitere Optimierung des divergenten Ansatzes verzichtet und die Synthese eines konvergenten Ansatzes in Angriff genommen.

Dabei sollten die oben erwähnten zweite Generation Dendrimere **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** durch die DIELS-ALDER-Cycloaddition des Cyclopentadienon-Dendrons **71** an die phenylierten Kerne **67** und **68** addiert werden. Das Cyclopentadienon-Dendron **71** könnte ähnlich dem Cyclopentadienon Dendron **32**, welches zur konvergenten Synthese benutzt wurde, synthetisiert werden. Dabei sollte in einem ersten Reaktionsschritt das Benzil **70** durch die Cycloaddition von 4,4'-Di-(4-phenylethynyl)-benzil **69** und Tetraphenylcyclopentadienon **29** hergestellt werden. Anschließend würde man das Benzil **69** in einer doppelten KNOEVENAGEL-Kondensation mit 1,3-Diphenylaceton **31** zum Cyclopentadienon-Dendron **71** umsetzen.

Der erste Schritt, die Cycloaddition des Tetraphenylcyclopentadienons an 4'-Di-(4-phenylethynyl)-benzil **69**, durchgeführt in Diphenylether bei 200°C, verlief ohne Schwierigkeiten. Das Benzil **70** fiel rein als eine gelbe amorphe Substanz aus der Reaktionslösung aus. Im Gegensatz zum Benzil-Dendron **30** ist dieses Molekül praktisch in allen gängigen Lösungsmitteln, auch bei erhöhter Temperatur, nicht löslich. Eine weitere Umsetzung zum entsprechenden Cyclopentadienon **71** war aufgrund dieser geringen Löslichkeit daher nicht möglich.

Nachdem auch der konvergente Ansatz zu keinem Erfolg führte, mußte im Bezug auf die Struktur des zu kristallisierenden Modells für die Dendrimere zweiter Generation ein

Kompromiß eingegangen werden. Als eine solche Zwischenlösung sollten die Moleküle **Td-HexG₁-G₁(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₁-G₁(-H)₁₆** synthetisiert werden (Abb. 2.3.5.3.3). Im Gegensatz zu den Molekülen **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** haben diese Moleküle in der zweiten „Schale“ pentaphenylsubstituierte Benzole. Ebenso wie **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** sollten diese Moleküle keine Konfigurationsisomere aufweisen, denn durch Rotation der äußeren Pentaphenylbenzole können alle Konformere ineinander überführt werden und dadurch eher zur Kristallisation neigen.

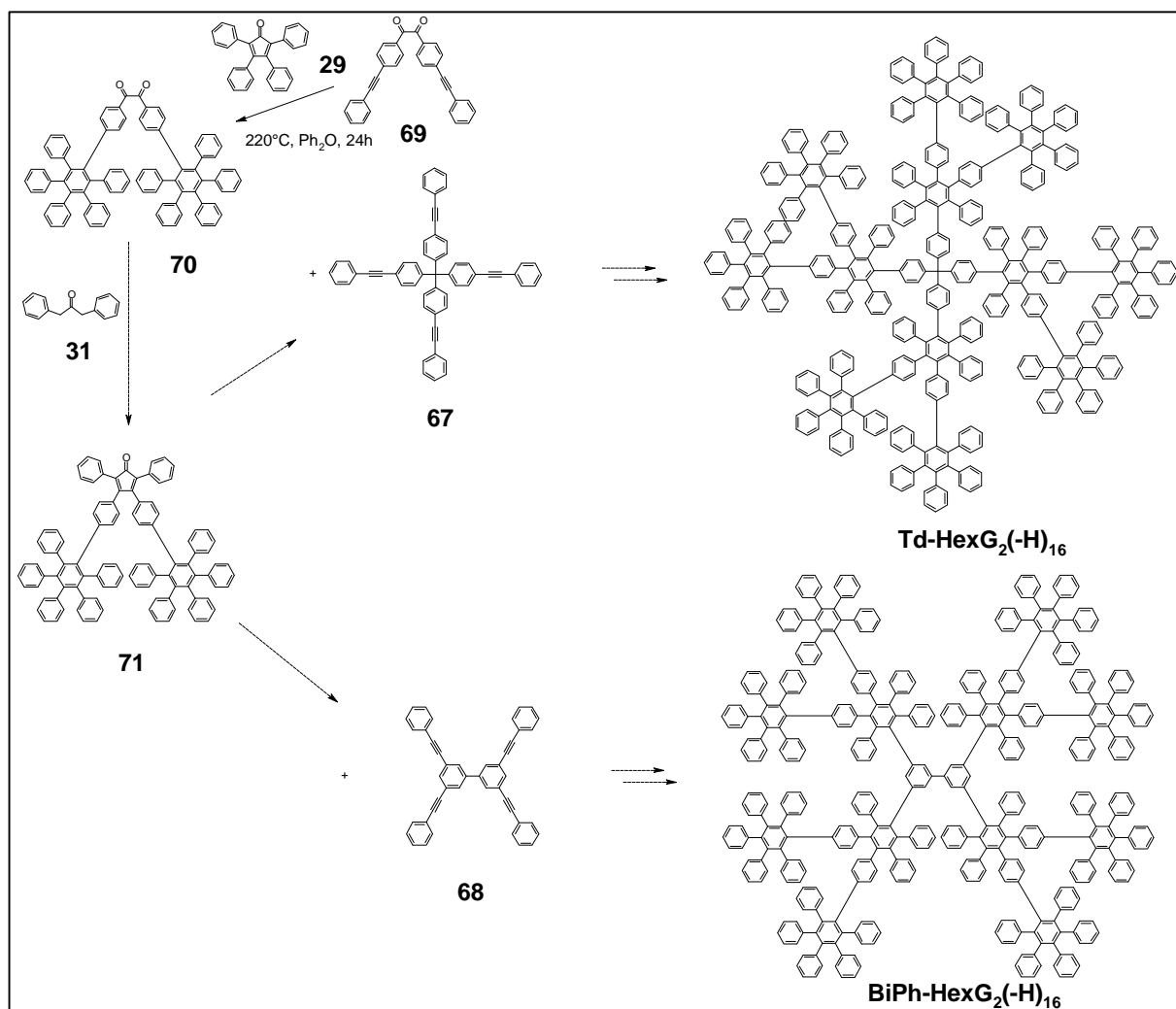


Abb. 2.3.5.3.2: Konvergente Synthese von **Td-HexG₂(-H)₁₆** und **Biph-HexG₂(-H)₁₆**

Die Moleküle **Td-HexG₂(-H)₁₆** bzw. **Biph-HexG₂(-H)₁₆** wurden durch die DIELS-ALDER-Cycloaddition des Cyclopentadienon Dendrons **32** an die phenylierten Kerne **67** bzw. **68**, durchgeführt bei 220°C in Diphenylether, hergestellt. Während im Falle des tetraedrischen Kernes **67** auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit nur eine teilweise Reaktion beobachtet wird, ist die Reaktion mit dem biphenylischen Kern **68** nach einem Tag vollständig. Die unterschiedliche Reaktivität kann, wie im Falle der konvergenten Synthese der Dendrimere (s.

Kap. 2.1.2), durch die Form der Kerne erklärt werden. Die sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienon-Dendrone benötigen für die DIELS-ALDER-Cycloaddition Platz, welcher im Falle des biphenylischen Kerns durch die Möglichkeit der Rotation in eine für die Addition günstige Konformation gegeben ist. Das Produkt **Biph-HexG₁-G₁(-H)₁₆** wurde durch Fällen in Pentan in 73 %-iger Ausbeute erhalten. Die Analyse erfolgte mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie.

Die Kristallisationsversuche des Moleküls **Biph-HexG₁-G₁(-H)₁₆** aus den für die kleineren Moleküle **Td-HexG₁(-H)₈** und **Biph-HexG₁(-H)₈** benutzten Lösungsmittelgemischen Dichlormethan/Heptan führten nur zur Entstehung eines amorphen Pulvers. Weitere Ansätze zur Kristallisation mit höhersiedenden Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorethan oder Chlorbenzol, laufen zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit noch.

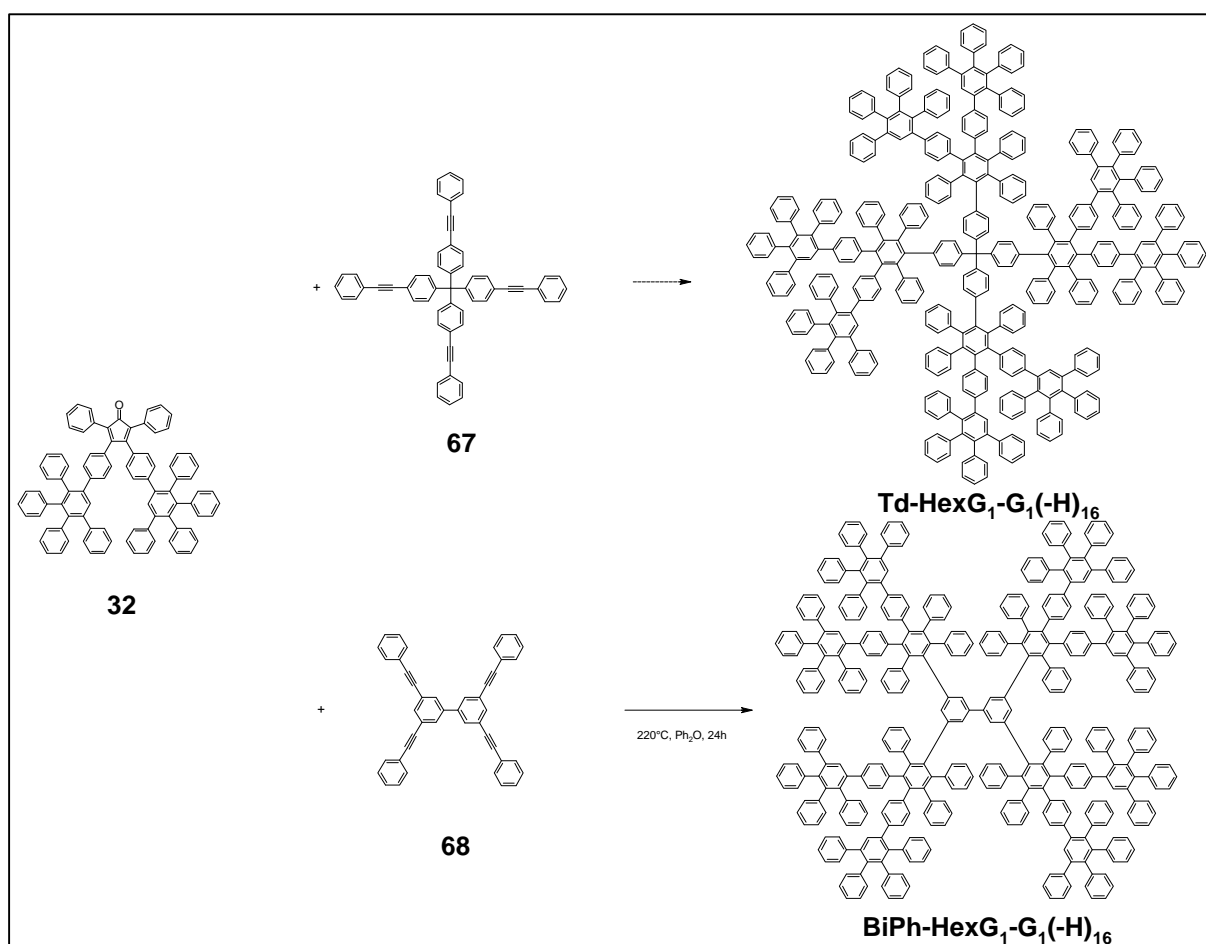


Abb. 2.3.5.3.3: Syntheseschema von **Biph-HexG₁-G₁(-H)₁₆**

2.4 Zwei- und dreidimensionale Selbstorganisation von dodecyl substituierten Polyphenylen-Dendrimeren

Nach den Untersuchungen der unsubstituierten und methylsubstituierten Dendrimere, die einen Einblick in die inhärenten Eigenschaften der Dendrimere geben, werden im weiteren diese Eigenschaften durch Modifizierung der Oberfläche der Dendrimere gezielt geändert. Als erstes wird die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren, die mit linearen Alkylketten substituiert sind, präsentiert. Wie des weiteren gezeigt wird, weisen diese Dendrimere eine Tendenz zur Bildung flüssigkristalliner Phasen auf, die zu einer Selbstorganisation sowohl im Volumen als auch auf Graphitoberflächen führt.

Üblicherweise bilden stäbchenförmige oder scheibenförmige Moleküle, an denen flexible Ketten geknüpft sind, flüssig-kristalline Phasen. Diese flexiblen Ketten, meist Alkylketten, ermöglichen die Mobilität, während die Ordnung von der Packung der anisometrischen Einheiten abhängt. Weiterhin werden flüssigkristalline Phasen auch von amphiphilen Molekülen entweder in der reinen Phase (thermotrope Mesophasen) oder in Lösung (lyotrope Systeme) gebildet. In diesem Falle werden die supramolekularen Aggregate durch die attraktiven Kräfte zwischen den polaren bzw. apolaren Gruppen der Amphiphile gebildet, die sich in organisierten Strukturen ordnen.

Für die Polymerchemie sind Flüssig-Kristalle aus zwei Gesichtspunkten von Interesse: zum einen beeinflussen sie die Viskosität, zum anderen erlauben sie die Ausbildung von Ordnung auch in der festen Phase [25]. Dazu können die mesogenen Einheiten (wie z. B. Biphenyl- oder Terphenyl-Einheiten) entweder in die Hauptkette eingeführt werden, um Hauptketten-Flüssigkristalline-Polymere (MCLCP) zu bilden, oder werden als Seitenketten an die Hauptkette geknüpft, um Seitenketten-Flüssigkristalline-Polymere (SCLCP) zu bilden.

Der Einsatz von Dendrimeren zur Herstellung von flüssigkristallinen Materialien ist schon seit den Anfängen der Dendrimereforschung ein Ziel gewesen [153]. Zuerst wurden solche Dendromesogene von Gruppen um PERCEC [235-237], SHIBAEV [238] und FREY [239] vorgestellt. Diese Dendromesogene, die durch das Anknüpfen von klassischen stäbchenförmigen Mesogenen, wie z. B. Cyanobiphenyle an die Außenseite oder das Innere von flexiblen Dendrimeren, wie z. B. Carbosilan-Dendrimere, ähnlich den Seitenketten-Flüssigkristallinen-Polymeren, hergestellt wurden, sind besonders durch die Bildung von

smektischen Phasen charakterisiert. Die Ausbildung der Mesophasen geht in diesen Dendrimeren auf die eingeführten Mesogene zurück, die durch ihre parallele Anordnung zur Deformation des Dendrimergerüsts führen.

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von Dendromesogenen wurde von PERCEC et al. anhand von Keil- oder Konus-förmigen alkylsubstituierten Poly(phenylenether)-Dendronen entwickelt [166]. Durch Variation der Größe der Dendrone und der Anzahl und Größe der Alkylsubstituenten konnten praktisch alle Organisationsformen von amphiphilen Molekülen, wie z. B. lamellare, hexagonale oder kubische Phasen, erzielt werden. Ursache dieser Organisation ist die Segregation der polaren Dendrone und der hydrophoben Alkylketten.

Daher lag es nahe, alkylsubstituierte Dendrimere auf eine eventuelle Selbstorganisation hin zu untersuchen. LATTERMANN et al. konnten durch die Modifizierung von Poly(propylenimin)-Dendrimeren mit 3,4-Bisdodecyloxybenzoyl-Gruppen die Bildung von hexagonalen kolumnaren Mesophasen beobachten [240]. Dabei sind die Kolumnen aus einem zylindrischen inneren Kern des zu einer Scheibe verflochten Dendrimers, das von einer apolaren Schale von Alkylgruppen umgeben ist, aufgebaut. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von MEIJER et al. und PERCEC et al. an palmitoylfunktionalisierten Poly(-propylenimin)-Dendrimeren gemacht [237, 241]. Steifere Dendrimere, wie z. B. die von MEIJER et al. entwickelten alkylsubstituierten Stilbenoid-Dendrimere [242, 243] oder die von MOORE et al. präsentierten methylnetraethylglycolsubstituierten Poly(phenylenethynyl)-Dendrimere, haben die Tendenz, bevorzugt kolumnare Mesophasen zu bilden [73]. All diesen Dendrimeren ist es gemein, daß ihr Gerüst zu einer scheibenförmigen anisometrischen Struktur deformiert werden kann, so daß die Bildung kolumnarer Phasen leicht zu verstehen ist. Sie sind entweder anisometrisch oder können leicht zu anisometrischen Molekülen deformiert werden.

1996 präsentierte TSCHERSKE et al. nicht-anisometrische Moleküle, bestehend aus Di- und Trialkoxybenzoatester des tetraedrischen Pentaerithrols [244, 245]. Das Besondere an diesen Molekülen ist, daß sie aufgrund der sterischen Dichte um den zentralen Kohlenstoffkern herum nicht planarisierbar sind. Daher ist es erstaunlich, daß sie flüssigkristalline Phasen bilden. Mit Hilfe der Röntgenstreuung konnte TSCHERSKE der Mesophase eine hexagonale kolumnare Struktur zuordnen, die er auf die Segregation des Kernes von den Alkylketten zurückführt.

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, besitzen tetraedrische Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Formtreue wie auch Steifigkeit und haben eine den von TSCHERSKE synthetisierten Pentaerithrol-Derivaten ähnliche isometrische Form. Es stellt sich nun zum einen die Frage, ob die Einführung von Alkylsubstituenten an die Polyphenylen-Dendrimere aufgrund der Phasenseparation ebenfalls zu flüssigkristallinen Mesophasen führen würde. Ursache für die Phasenseparation wäre die unterschiedliche Polarität der Alkylketten und des aromatischen Gerüsts. Wie die Kristallisation und die AFM Aufnahmen in Kap. 2.3.5.1 und 2.3.3.1 zeigen, tendieren Polyphenylen-Dendrimere zur Aggregation. Ursache für diese Tendenz ist die Bildung dispersiver Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülen, die aufgrund der starken Polarisierbarkeit des aromatischen Gerüsts entstehen. Die Alkylketten zeigen ihrerseits eine Tendenz miteinander zu wechselwirken. Diese anziehenden Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen bzw. dem aliphatischen Bereich von alkylsubstituierten Dendrimern könnte zur Segregation des aromatischen vom aliphatischen Anteil führen, was die Ausbildung von Mesophasen, die typisch für amphiphile Moleküle sind, begünstigen würde. Da die Polyphenylen-Dendrimere aufgrund ihrer Formstabilität nicht planarisierbar sind, stellt sich weiterhin die Frage was für eine Struktur diese Mesophasen haben können.

Daher wird des weiteren zuerst die Synthese dreier Generationen von alkylsubstituierten tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimern präsentiert. Im Gegensatz zu den eher isometrischen tetraedrischen Dendrimern sind Dendrimere ausgehend vom 1,3,5-substituierten Benzol-Kern **16** (s. Abb. 1.4.5) eher planar. Um nun den Einfluß der Variation des Kerns auf die Form des Dendrimers zu beweisen, wird weiterhin die Synthese der ersten drei Generationen des auf diesen Kern aufbauenden Dendrimers präsentiert.

In einem zweiten Teil dieses Kapitels wird zuerst die dreidimensionale Organisation der Dendrimere im Volumen, sowie danach die zweidimensionale Organisation auf Oberflächen untersucht. Dabei sollen mit Hilfe der Röntgenstreuung und der AFM besonders der Einfluß des Kerns auf die Packungsordnung auf Graphitoberflächen visualisiert werden. Weiterhin werden Informationen über die Größe und die Form dieser Dendrimere erhalten.

2.4.1 Synthese der dodecylsubstituierten Dendrimere

Ausgangspunkt der Synthese der n-dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere sind die Tetraphenylcyclopentadienone 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon

(60) bzw. dessen Isomer 2,5-Bis(4-dodecylphenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon **(61)** (s. Abb. 2.4.1.1). Während das Erstere die Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere an den Enden der Dendrimerräste ermöglicht, werden die Alkylketten im Falle des Tetraphenylcyclopentadienons **61** gegen das Innere des Dendrimers gerichtet sein. Damit sollten im Falle der Selbstorganisation auf Oberflächen der Einfluß der Position der Alkylketten auf die Ordnung der Dendrimere untersucht werden. Dies ist interessant, da Alkylketten an den Enden der Dendrimerräume die Aggregation der aromatischen Anteile untereinander verhindern müßten, während bei seitwärts substituierten Dendrimeren diese Behinderung nicht existiert. Im letzteren Fall ist eine bessere Wechselwirkung und Organisation der Dendrimere zu erwarten.

Die Synthese der beiden Tetraphenylcyclopentadienone erfolgt durch die basenkatalysierte KNOEVENAGEL-Kondensation von 4,4'-Didodecylbenzil (**57**) mit 1,3-Diphenylaceton (**31**) im Falle von **60** bzw. Benzil (**59**) und 1,3-Bis-(4-dodecylphenyl)-aceton (**58**) im Falle von **61**. Als Lösungsmittel wird *tert*-Butanol und als Base Tetrabutylammoniumhydroxid verwendet. Die Ausbeuten nach der säulenchromatographischen Reinigung betragen 77 % bzw. 63 % der Theorie, was auf die Adsorption der dodecylsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienone auf dem als stationäre Phase benutzten Kieselgel zurückzuführen ist.

Die Synthesen von 4,4'-Didodecylbenzil (**57**) und 1,3-Bis-(4-dodecylphenyl)-aceton (**58**) erfolgten nach dem im Arbeitskreis MÜLLEN von J. D. BRAND und M. WEHMEIER optimierten Methoden [121, 246]. Dabei geht die Darstellung des 4,4'-Didodecylbenzil (**57**) vom käuflichen 1,2-Diphenylethan (**49**) aus. Das erhaltene 4,4'- α,β -Tetrabrom- α,β -diphenylethan (**50**) wird anschließend mit Cu(I)-Cl in Pyridin zum 4,4'-Dibromstilben (**51**) umgesetzt, bei dem mittels einer Nickel-katalysierten Kumada-Kupplung die Bromatome mit Dodecylketten ersetzt werden [247]. Eine weitere Bromierung von **52** und nachfolgende Eliminierung der Brom-Atome mit Kalium-*tert*-Butylat führt zum 4,4'-Didodecyltolan (**54**), welches durch Oxidation mit Jod in Dimethylsulfoxid das gewünschte 4,4'-Didodecylbenzil (**57**) liefert.

Das 1,3-Bis-(4-dodecylphenyl)-aceton (**58**) wird ausgehend vom käuflich erwerblichen Dodecylbenzol (**55**) dargestellt. Durch Brommethylierung des Dodecylbenzols mit Natriumbromid und *para*-Formaldehyd erhält man das 4-(Brommethyl)-dodecylbenzol (**56**), welches mit Eisenpentacarbonyl unter Phasentransferkatalyse das erwünschte 1,3-Bis-(4-dodecylphenyl)-aceton (**61**) ergibt.

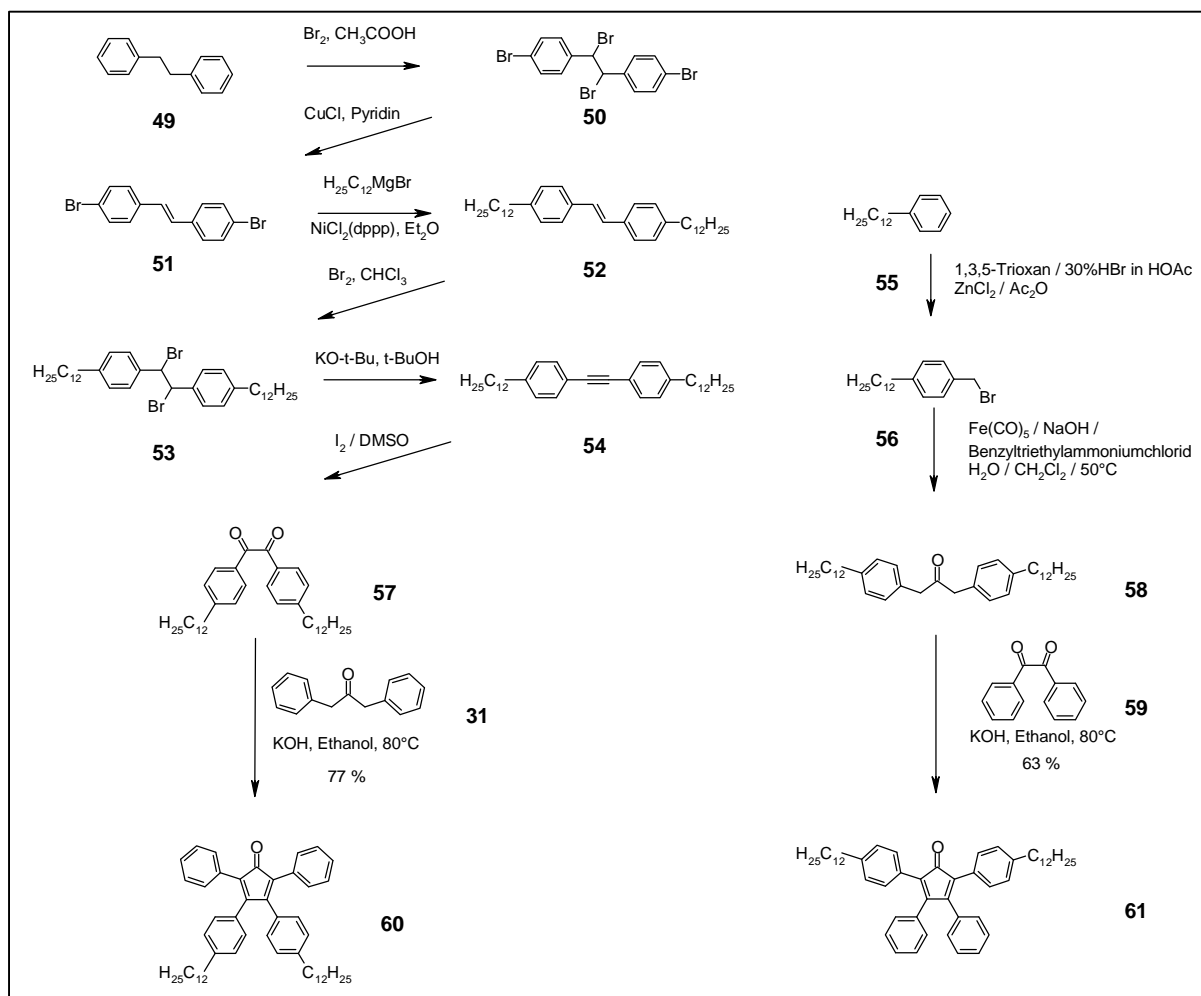


Abb. 2.4.1.1: Darstellung der *n*-dodecylsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienone **60** bzw. **61**

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Selbstorganisation von dodecylsubstituierten Dendrimern vom Kern bzw. der Form der Dendrimere, wurden in dieser Arbeit die Tetraphenylcyclopentadienone **60** bzw. **61** an ethinylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere, ausgehend von den tetraedrischen Kernen Tetra-(4-ethinylphenyl)-methan **15** bzw. 1,3,5-Triethinylbenzol **16** addiert (s. Abb. 2.4.1.2 und .3). Die Addition des Tetraphenylcyclopentadienons **60** an den tetraedrischen Kern **15** bzw. die ethinylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, und **Td-G₂(-Eth)₁₆** erfolgte bei 142°C in *o*-Xylol. Nach 24-stündiger Reaktionszeit erhält man die ersten drei Generationen der tetraedrischen dodecylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈**, **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂**. Im Gegensatz zu anderen funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern sind dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere nicht nur gut in Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Toluol löslich, sondern auch in Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Pentan,

und polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol. Eine Aufarbeitung durch Ausfällung in Ethanol, wie im Falle anderer Polyphenylen-Dendrimere, ist somit nicht möglich. Die Isolation der Produkte wurde säulenchromatographisch durchgeführt. Die Dendrimere **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈**, **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂** wurden in 87 % Ausbeute für die ersten beiden und 50 % für das letztere erhalten. Die geringeren Ausbeuten im Falle von **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂** sind auf die Adsorption des Dendrimers auf dem Kieselgel während der säulenchromatographischen Trennung zurückzuführen.

Die dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere, die als Kern ein 1,3,5-substituiertes Benzol haben, werden analog durch die Addition von 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**60**) an 1,3,5-Triethinylbenzol (**16**) für die erste dodecylsubstituierte Generation, **Tri-G₁(-Eth)₆** für die zweite und **Tri-G₂(-Eth)₁₂** für die dritte Generation erhalten (s. Abb. 2.4.1.3). Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden die dodecylsubstituierten Dendrimere **Tri-G₁(-C₁₂H₂₅)₆**, **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(-C₁₂H₂₅)₂₄** in Ausbeuten von 72 %, 82 % bzw. 71 % isoliert.

Addiert man das isomere dodecylsubstituierte Tetraphenylcyclopentadienon **61** statt des Tetraphenylcyclopentadienons **60** an das ethinylsubstituierte Dendrimer **Td-G₁(-Eth)₈** erhält man (s. Abb. 2.4.1.4) das zu **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** isomere **Td-G_{2,2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆** in 78 % Ausbeute.

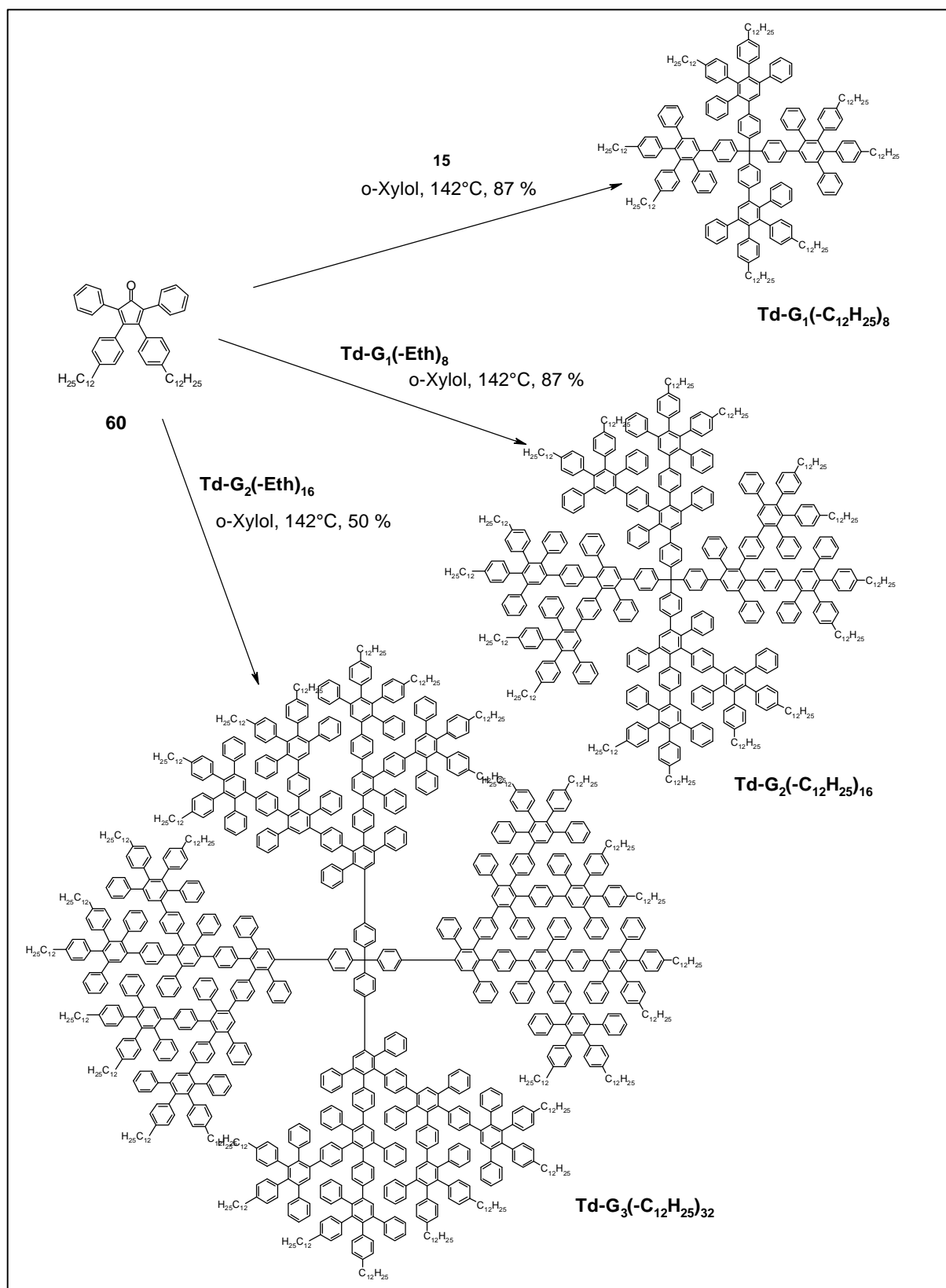


Abb. 2.4.1.2: Synthese der tetraedrischen *n*-dodecylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈**, **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂**

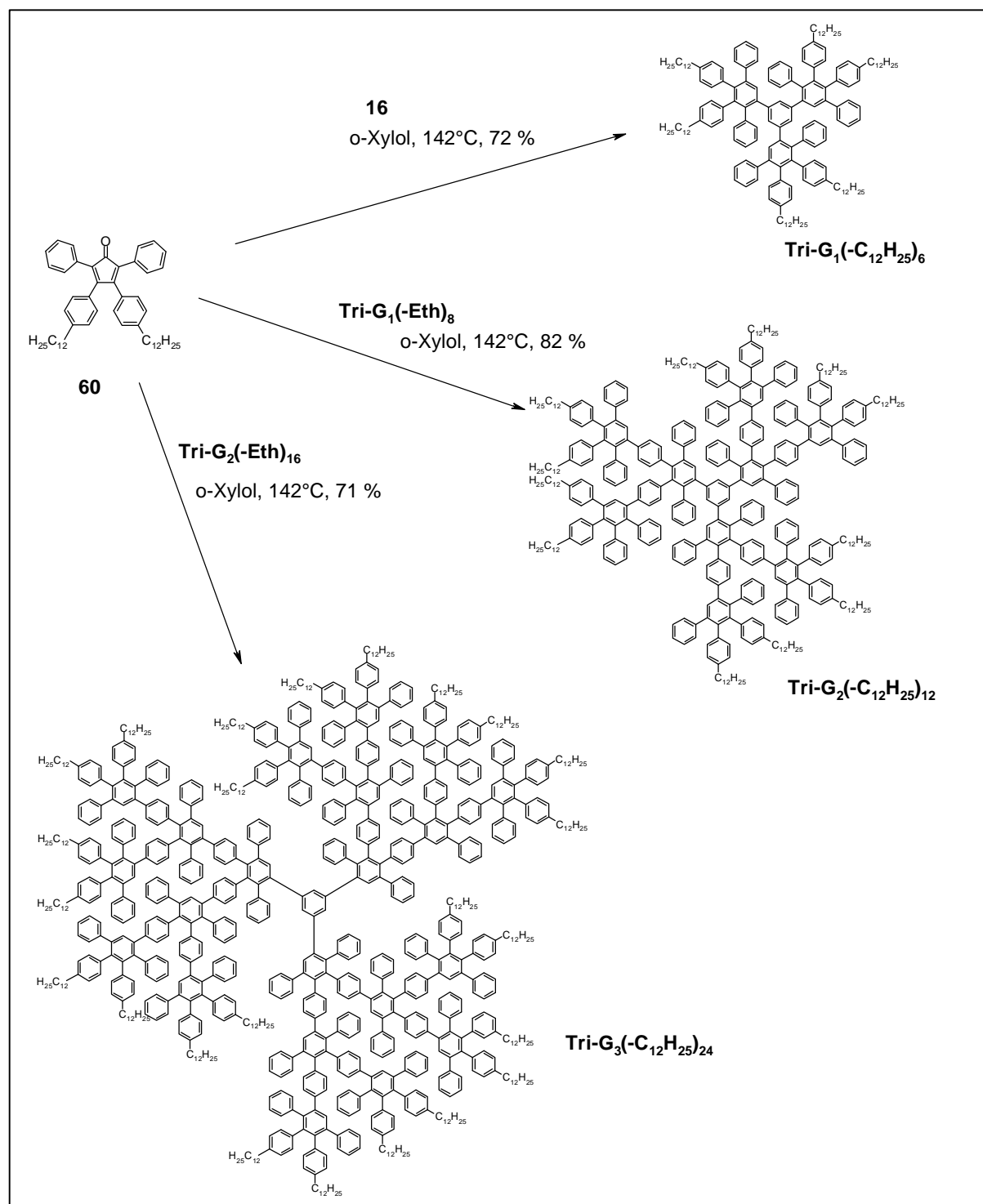


Abb. 2.4.1.3: Synthese der *n*-dodecylsubstituierten Dendrimere **Tri-G₁(-C₁₂H₂₅)₆**, **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(-C₁₂H₂₅)₂₄**

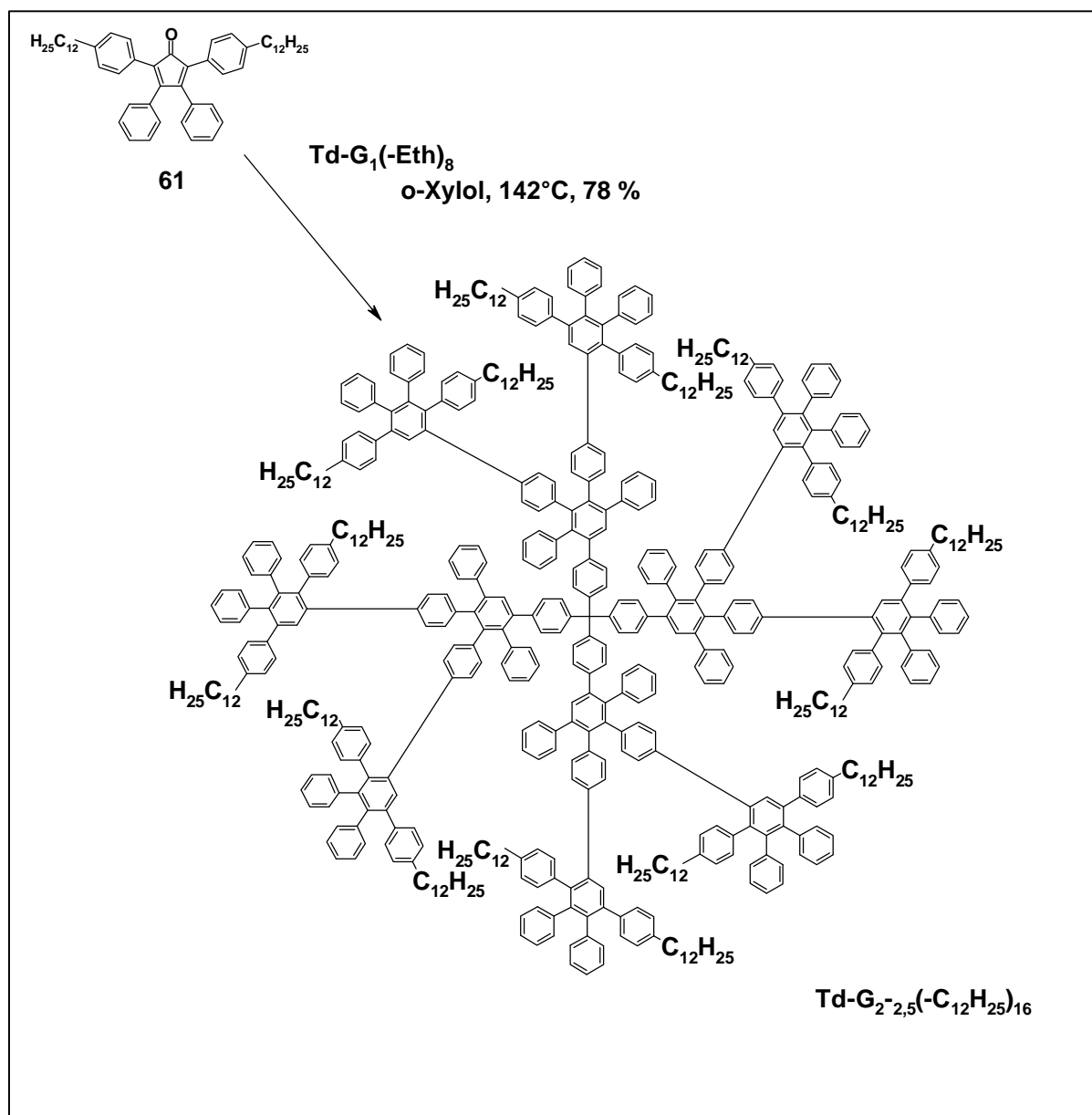


Abb. 2.4.1.4: *Synthese des tetraedrischen n-dodecylsubstituierten Dendrimers, $\text{Td-G}_{2-2,5}(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$*

Die Reinheit bzw. die Struktur dieser Dendrimere werden mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die erhaltenen Massenspektren zeugen von der vollständigen Umsetzung zu den Produkten. Für die Kontrolle der Reaktion ist es ausgesprochen günstig, daß Proben, die direkt aus der Reaktionslösung genommen werden, mit Hilfe der Massenspektrometrie auf die Vollständigkeit der Umsetzung überprüft werden können. Falls dies nicht der Fall ist, kann man die Reaktionsmischung weiterreagieren lassen und gegebenenfalls noch weiteres Tetraphenylcyclopentadienon zugeben. Die durch Säulenchromatographie gereinigten

Dendrimere zeigen im NMR-Spektrum die erwarteten Signale. So beobachtet man im aromatischen Bereich die gleichen Signale, die auch im Falle z. B. der methylsubstituierten Dendrimere beobachtet werden. Zusätzlich sind im aliphatischen Bereich die für die Dodecyl-Kette charakteristischen Signale zu erkennen. Das Integrationsverhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Signalen entspricht dem molaren Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen. Bezüglich des Aufwandes kann man sagen, daß die Synthese jedwelcher Generation in zwei Wochen durchgeführt werden kann. Lediglich die Synthese des alkylierten Tetraphenylcyclopentadienons ist aufwendiger, und benötigt längere Präparationszeiten.

Nach der Synthese der Dendrimere steht im nächsten Kapitel die Charakterisierung der Dendrimere im Vordergrund. Als Erstes soll die Charakterisierung der Dendrimere im Volumen durchgeführt werden, um eventuelle flüssigkristalline Phasen zu beobachten.

2.4.2 Selbstorganisation dodecylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere im Volumen

Die Charakterisierung von flüssigkristallinen Phasen erfolgen mittels der Differentialkalorimetrie (DSC- *differential scanning calorimetry*), der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenbeugung. Weiterhin wurden zur Prüfung der thermischen Stabilität der Substanzen thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt.

Mit Hilfe der Differentialkalorimetrie erhält man Informationen über thermische Übergänge exothermer und endothermer Natur und über deren Enthalpiewerte. Man mißt dabei den Wärmefluß zwischen einer Referenzsubstanz und der Probe in Funktion der Temperatur. Informationen über die Art der unterschiedlichen Phasen und der Phasenübergänge erhält man mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenbeugung.

Amphiphile Moleküle können in reinem Zustand in einer Reihe unterschiedlicher Mesophasen existieren [244]. Ursache dafür ist eine Segregation polarer und apolarer Molekülteile in distinkte Mikrodomänen, die wegen der kovalenten Verknüpfung der Molekülteile nicht zur makroskopischen Phasenseparation führen können. Statt dessen sind die Domänen durch Phasengrenzflächen auf molekularer Ebene getrennt. Diese Grenzflächen sind durch eine mittlere Grenzflächenkrümmung charakterisiert, die von der mittleren

lateralen Fläche des polaren und apolaren Molekülteils abhängt [248]. So führen nicht-gekrümmte planare Grenzflächen zur Ausbildung lamellarer (smektischer) Mesophasen (S_A) (s. Abb. 2.4.2.1). Im Falle einer gegebenen Krümmung der Grenzfläche erhält man zylindrische Aggregate, in denen sich eine Komponente im Kontinuum der anderen Komponente befindet. Ausgedehnte nichtverzweigte Kolumnen können sich in kolumnare Mesophasen (Col) organisieren. Verzweigte Kolumnen entstehen an der Grenzfläche zwischen der lamellaren und der kolumnaren Phase. Es bilden sich drei-dimensionale Netzwerke, die sich in unterschiedliche bikontinuierliche kubische Mesophasen (Cub_V) organisieren können. Wenn die Grenzfläche eine sehr starke Krümmung aufweist, entstehen Sphäroide, die sich in diskontinuierliche kubische Gitter ordnen (Cub_I). Die Mikrostruktur dieser unterschiedlichen thermotropen flüssigkristallinen Mikrophasen können mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie beobachtet werden. Dabei sind smektische wie kolumnare Phasen aufgrund der durch die Doppelbrechung entstehenden typischen Texturen leicht zu identifizieren. Im Gegensatz zu allen anderen Mesophasen sind kubische Phasen optisch isotrop [25, 249]. Wenn eine Zuordnung mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie nicht möglich ist, kann die Röntgenstreuung eine eindeutige Zuordnung des Phasentyps erlauben.

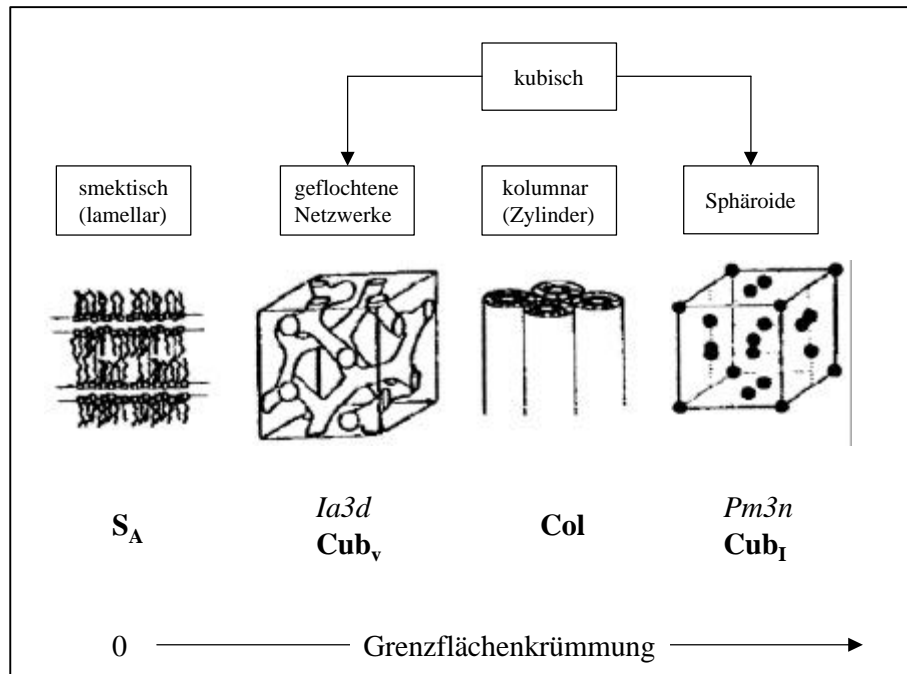


Abb. 2.4.2.1: Thermotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle (S_A = smektische A-Phase; Col = kolumnare Mesophase; Cub_V = bikontinuierliche kubische Mesophasen bestehend aus geflochtenen Netzwerken verzweigter Zylinder; Cub_I = diskontinuierliche kubische Phase bestehend aus Sphäroiden) nach [244]

2. Hauptteil

In der Röntgenstreuung nutzt man aus, daß die mit Hilfe der BRAGGschen-Gleichung (Gl. 13) aus dem Beugungswinkel des Röntgenstrahls berechneten Reflexpositionen umgekehrt proportional zur Gitterkonstante sind und für jede Phase ein bestimmtes Verhältnis untereinander aufweisen [174]. In Tabelle 2.4.2.2 sind die Reflexpositionen und -verhältnisse für die oben vorgestellten Mesophasen vorgestellt

$$\text{BRAGGsche Gleichung: } n\lambda = 2d \sin \Theta \quad \text{Gl. 13}$$

Struktur	Reflexpositionen	Verhältnisse der Reflexpositionen
lamellar	$d_l = l / a_{lam}$	1,2,3,4,5,...
hexagonal	$d_{hk} = 2(h^2 + k^2 + hk)^{1/2} / \sqrt{3}a_{hex}$	1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3, $\sqrt{12}$, $\sqrt{13}$
kubisch	$d_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / a_{kub}$	1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3, ...

Tabelle 2.4.2.2: Reflexpositionen und Verhältnisse der Reflexpositionen für die Mesophasen von amphiphilen Molekülen [174].

Im Allgemeinen ist der 100 Reflex am intensivsten. Es gilt weiterhin, daß je mehr Reflexe zu beobachten sind und je schmaler diese sind, desto höher ist die Ordnung der Mesophase. Nach dieser Einführung zu den benutzten Charakterisierungsmethoden werden nun die Ergebnisse der Untersuchungen an den dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren vorgestellt.

In Abbildung 2.4.2.3 ist anhand der TGA-Messung von **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** ein typisches Beispiel für die dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere vorgestellt. Man beobachtet, daß diese Verbindungen bis etwa 200 °C thermisch stabil sind. Oberhalb dieser Temperatur findet ein in zwei Stufen verlaufender thermischer Abbau statt. Bis etwa 490 °C erfolgt erst ein Massenverlust von ca. 30-36 %. Da der Massenanteil der Alkylgruppen 33 % beträgt, während der aromatische Anteil 67 % ausmacht, kann man den ersten Massenabbau durch die Abspaltung der Alkylketten vom aromatischen Gerüst erklären. Ein weiterer weniger steil ablaufender Abbau findet bis etwa 680 °C, welcher auf den teilweisen Abbau des aromatischen Gerüsts zurückgeführt werden kann.

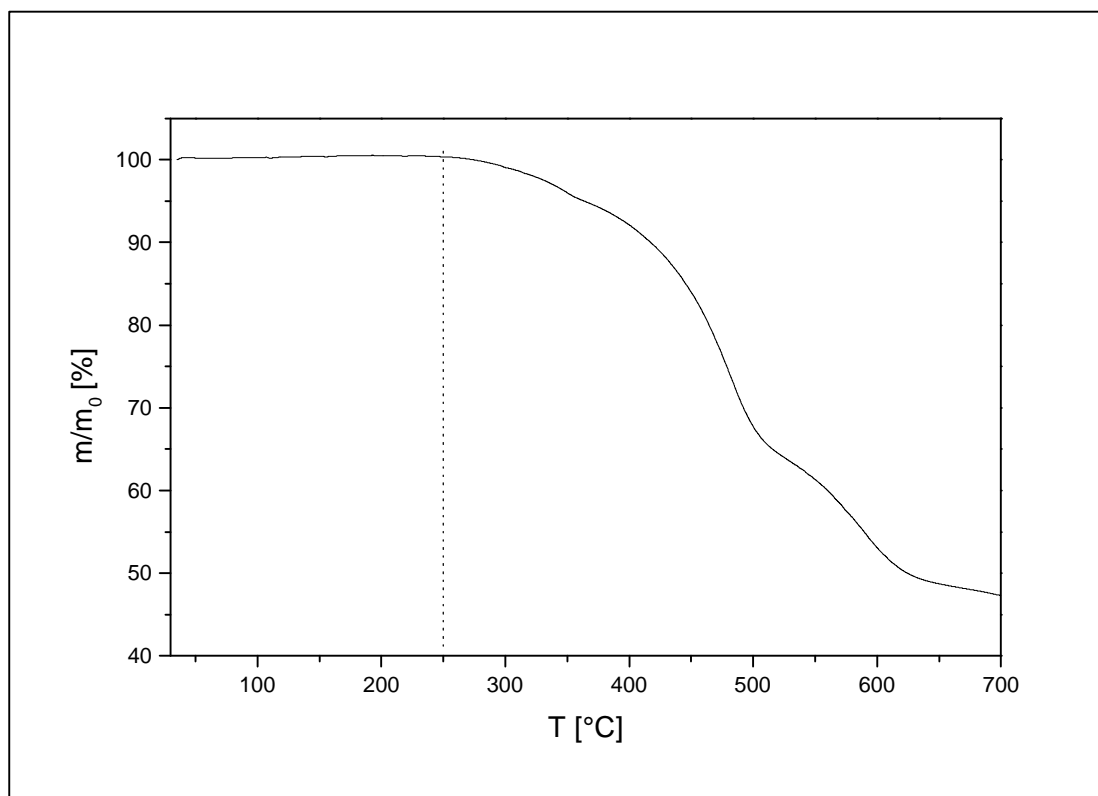


Abb. 2.4.2.3: TGA-Messung von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**

Die DSC-Kurven der ersten drei Generationen der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere sind in Abb. 2.4.2.4 für die tetraedrische Serie und in Abb. 2.4.2.5 für die trigonale Serie abgebildet und in Tabelle 2.4.2.6 zusammengefaßt.

Dabei beobachtet man in Abb. 2.4.2.4 für die tetraedrischen Dendrimere zwei Phasenübergänge. Der erste Phasenübergang unterhalb von 0 °C, sehr wenig ausgeprägt, und mit Schmelzenthalpien von durchschnittlich 10 kJ/mol, kann vermutlich Schmelzvorgängen im Bereich der Alkylketten zugeordnet werden. Ein Nachweis des Überganges mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie konnte aber nicht erzielt werden. Während dieser Übergang im Falle von **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈** nur im ersten Heizzyklus beobachtet wird, können sie bei **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆** und **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** auch bei mehrfachen Heizzyklen beobachtet werden. Der zweite Phasenübergang ist, wie im folgenden gezeigt wird, dem Übergang vom flüssig-kristallinen zum isotropen Zustand zuzuordnen. Wie im Falle des ersten Übergangs ist die zweite Phasenumwandlung im Falle von **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈** nur im ersten Heizzyklus zu beobachten. Dieser zweite Übergang, den man auch im Polarisationsmikroskop verfolgen kann, kann durch das Schmelzen der amorphen Substanz beim ersten Erhitzen und Erstarrung ohne Rekristallisation der isotropen Schmelze erklärt werden. Im Falle von **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**

findet der Übergang reversibel bei 350 °C, und im Falle von **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** konnte bis 400 °C kein Übergang beobachtet werden, was aufgrund des Anstiegs der Isotropisierungstemperatur von der ersten zur zweiten Generation um 150 °C und der daraus resultierenden Extrapolation für **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** auf 500 °C weit über der Zersetzungstemperatur liegen sollte.

Im Falle der trigonalen Serie beobachtet man nur einen Phasenübergang bei hohen Temperaturen. Dieser Phasenübergang, der der Umwandlung von der flüssig-kristallinen zur isotropen Phase entspricht, findet im Vergleich zu den tetraedrischen Dendrimern bei viel niedrigeren Temperaturen statt (s. Tab. 2.4.2.6). So findet im Falle von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** der Phasenübergang um 100 °C tiefer als bei **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**, was auf eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Form deutet. Während die tetraedrischen Dendrimere in erster Näherung eine kugelförmige Form haben (s. Kap. 2.3.2), besitzen die trigonalen Dendrimere eine eher flache Form (s. Abb. 1.4.5). Dies erlaubt letzteren ein leichteres aneinander vorbeigleiten und erniedrigt die Energie zur Veränderung der Position der Dendrimere während des Schmelzprozesses. Diese Annahme wird auch durch den Vergleich der Schmelzenthalpien von **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆** und **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** bestätigt. Für das Schmelzen von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** wird fünfmal weniger Energie gebraucht, obwohl die Masse nur 37 % kleiner ist als diejenige von **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**. Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur und -enthalpie von der Größe kann man beim Vergleich von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** erkennen. So werden für das größere Dendrimere höhere Temperaturen und größere Energien zur Überwindung der Wechselwirkung zwischen den Dendrimermolekülen benötigt.

Das Verhältnis der Alkylgruppen zum aromatischen Anteil wird in den Enthalpien des ersten Phasenübergangs der tetraedrischen Serie widerspiegelt. So nimmt diese von der ersten Generation **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈** nach **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** von 12,2 zu 7,6 kJ/mol ab. Der Anteil des aliphatischen Anteils nimmt gleichzeitig von 38 % über 36 % nach 31 % ab. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, daß es sich bei dem ersten Übergang um das Schmelzen der Alkylketten handelt.

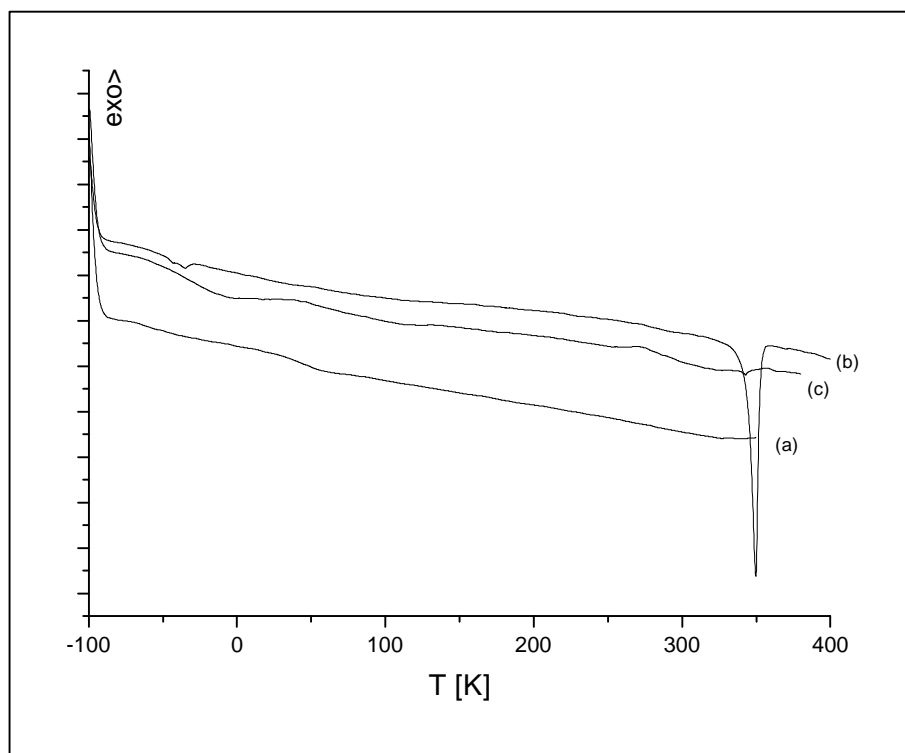


Abb. 2.4.2.4: DSC-Kurven der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈** (a), **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆** (b), **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** (c)

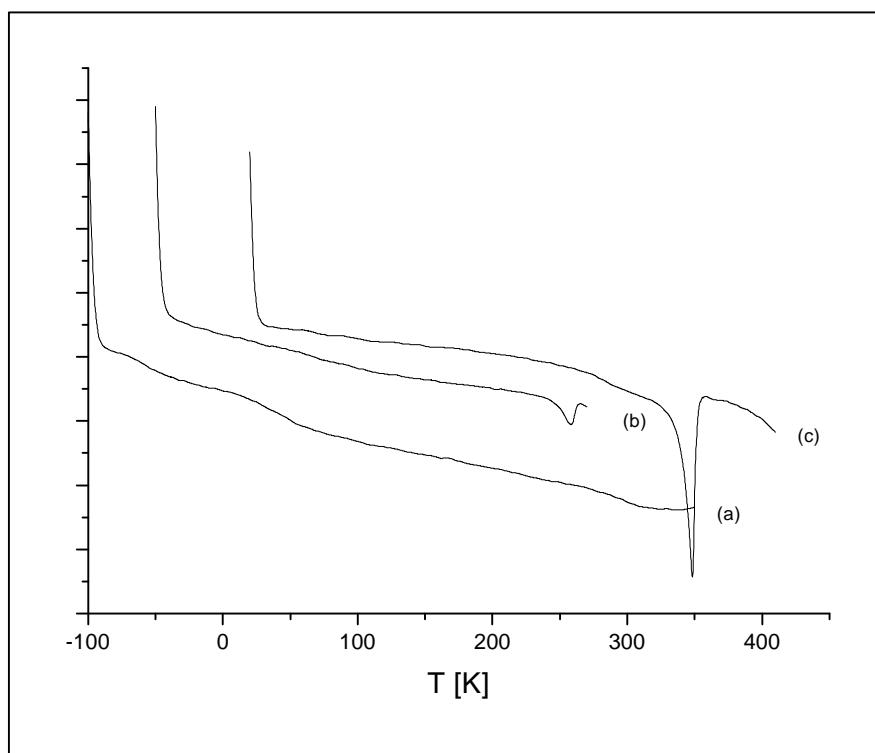


Abb. 2.4.2.5: DSC-Kurven der trigonalen Polyphenylen-Dendrimere **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆** (a), **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** (b) und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** (c)

Zur Untersuchung des Phasenüberganges vom flüssig-kristallinem zum isotropen Zustand, aber auch zur Beobachtung der Bildung von charakteristischen Texturen, dient die Untersuchung mittels der Polarisationsmikroskopie. Bei der ersten Untersuchung zeigen die Proben bei Raumtemperatur zunächst keine Doppelbrechung. Nach dem Erhitzen bis zum Erreichen der isotropen Phase und der anschließenden Abkühlung beobachtet man im Falle der tetraedrischen Dendrimere keine Ausbildung doppelbrechender Texturen. Im Falle der trigonalen Serie beobachtet man beim Abkühlen dagegen bei der zweiten und dritten Generation, die in Abb. 2.4.2.7 gezeigten Texturen. Da eine Zuordnung anhand dieser Texturen nicht möglich ist, wurde die Röntgenstreuung zur näheren Untersuchung der Phasen herangezogen.

Verbindung	T_{C-LC} (°C) (cryst liq.cryst)	ΔH (kJ/mol)	T_m (°C) (liq.cryst iso)	ΔH (kJ/mol)
Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈	50	12,2	/	/
Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆	-35	10,9	349	148,6
Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂	-55	7,6	/	/
Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆	/	/	/	/
Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂	/	/	257	32,5
Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄	/	/	348	191,3

Tabelle 2.4.2.6: Übergangstemperaturen und –enthalpien der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈**, **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**, **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂**, **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆**, **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄**

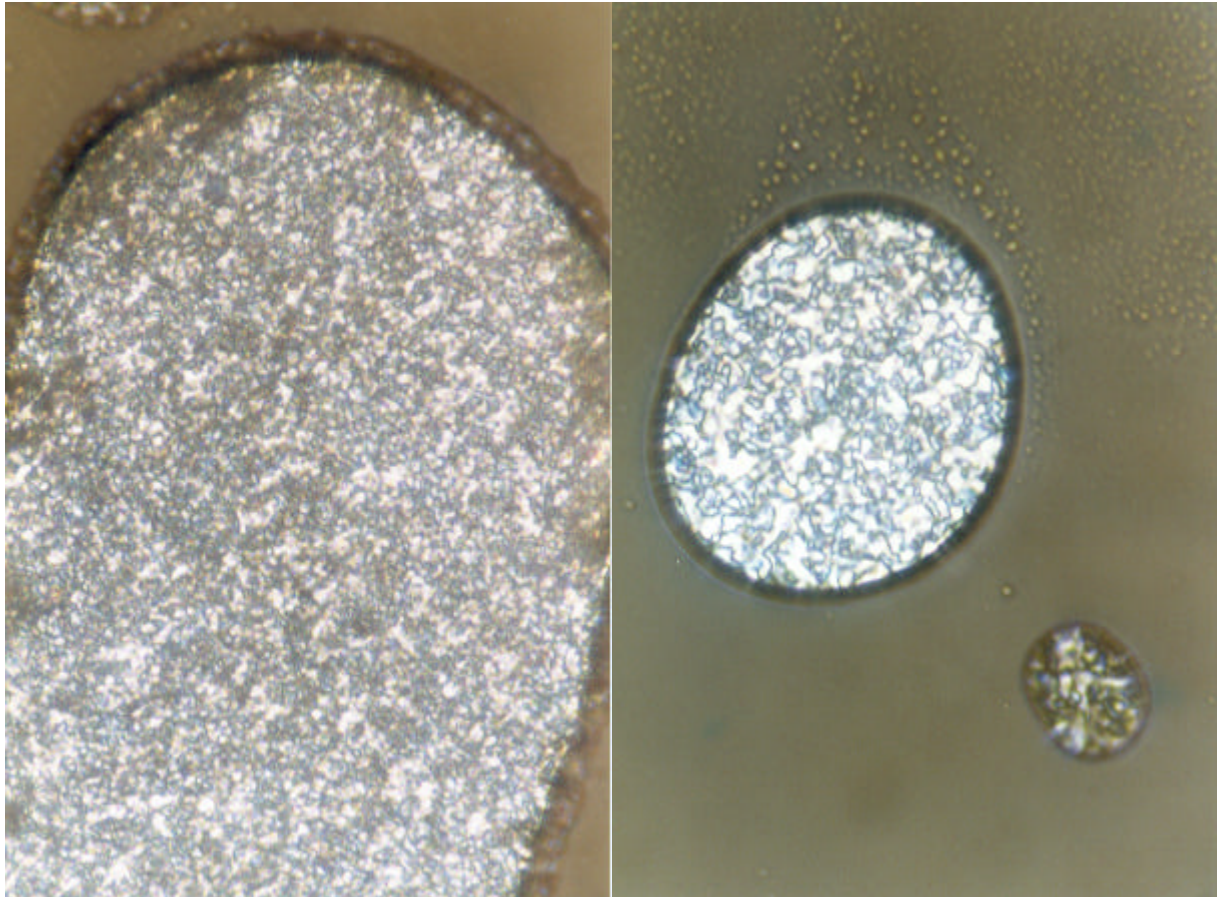


Abb. 2.4.2.7: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** (links) und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** (rechts) (500-fache Vergrößerung)

Die Diffraktogramme der trigonalen Dendrimere sind in Abbildung 2.4.2.9 zu sehen. Man beobachtet für die drei Generationen mindestens ein Reflex, dessen Intensität von Dendrimer zu Dendrimer unterschiedlich hoch ist. Während dieser Reflex bei $0,272 \text{ nm}^{-1}$ für **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und bei $0,181 \text{ nm}^{-1}$ für **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** intensiv und schmal ist, ist der erste Reflex bei $0,385 \text{ nm}^{-1}$ für **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆** nur schwach zu beobachten. Weiterhin erkennt man bei $0,476 \text{ nm}^{-1}$ für **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** ein wenig intensives und bei $0,328 \text{ nm}^{-1}$ für **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** einen stärkeren zweiten Reflex. Dies ist schon ein erstes Indiz für die Ordnung der untersuchten Dendrimere im Volumen: während **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆** kaum eine Ordnung aufweist, haben **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** mit steigender Generation eine ausgeprägtere Ordnung. Ein weiteres Indiz für die Ausbildung weitreichender Ordnung ist die Existenz von weiteren Reflexen. Aus dem Verhältnis der Position dieser Reflexe von $\sqrt{3}$ und aus deren Intensität kann auf eine geordnete kolumnare hexagonale Phase im Falle von **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** geschlossen werden (s. Abb. 2.4.2.8). Unter Annahme der kolumnaren hexagonalen Anordnung kann man aus den ersten Reflexen für die Abstände

zwischen den Kolumnen für **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆**, **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄** 3,00, 4,25 bzw. 6,38 nm berechnen. Dies stimmt sehr gut mit dem Durchmesser dieser Dendrimere unter Annahme des Interdigitierens der Alkylgruppen zweier benachbarter Kolumnen überein.

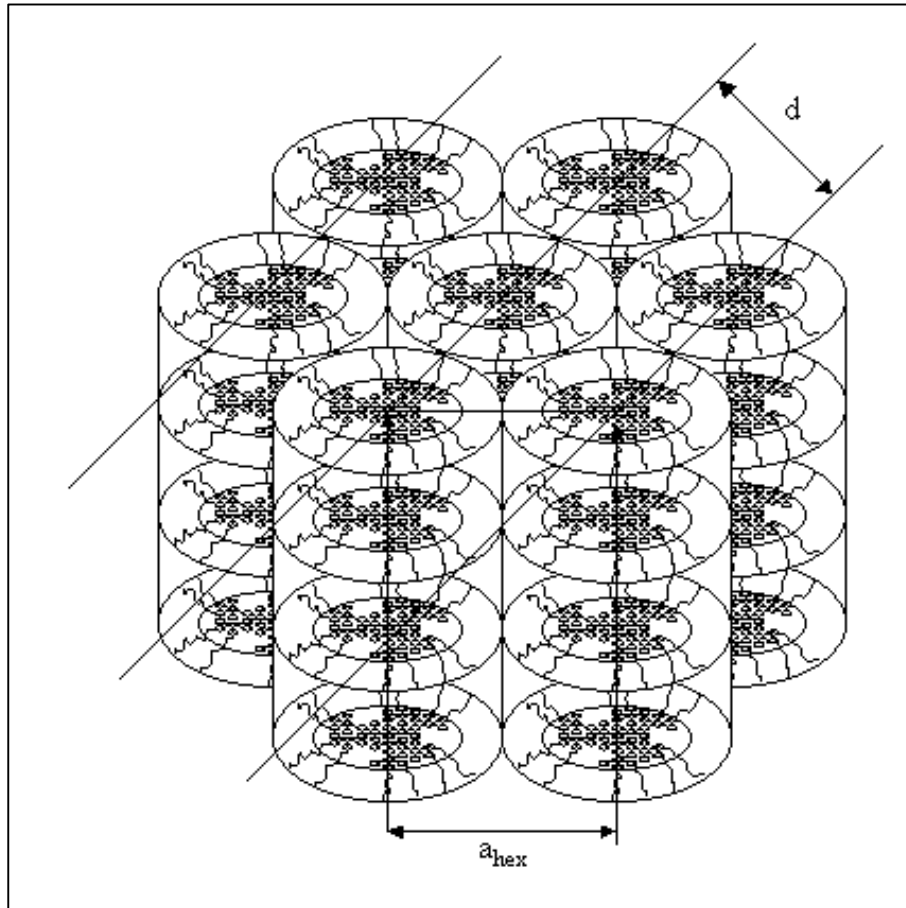


Abb. 2.4.2.8 Schema der kolumnaren hexagonalen Anordnung der Dendrimere der trigonalen Serie ($d = 100$ -Reflex; $a_{hex} =$ Gitterkonstante)

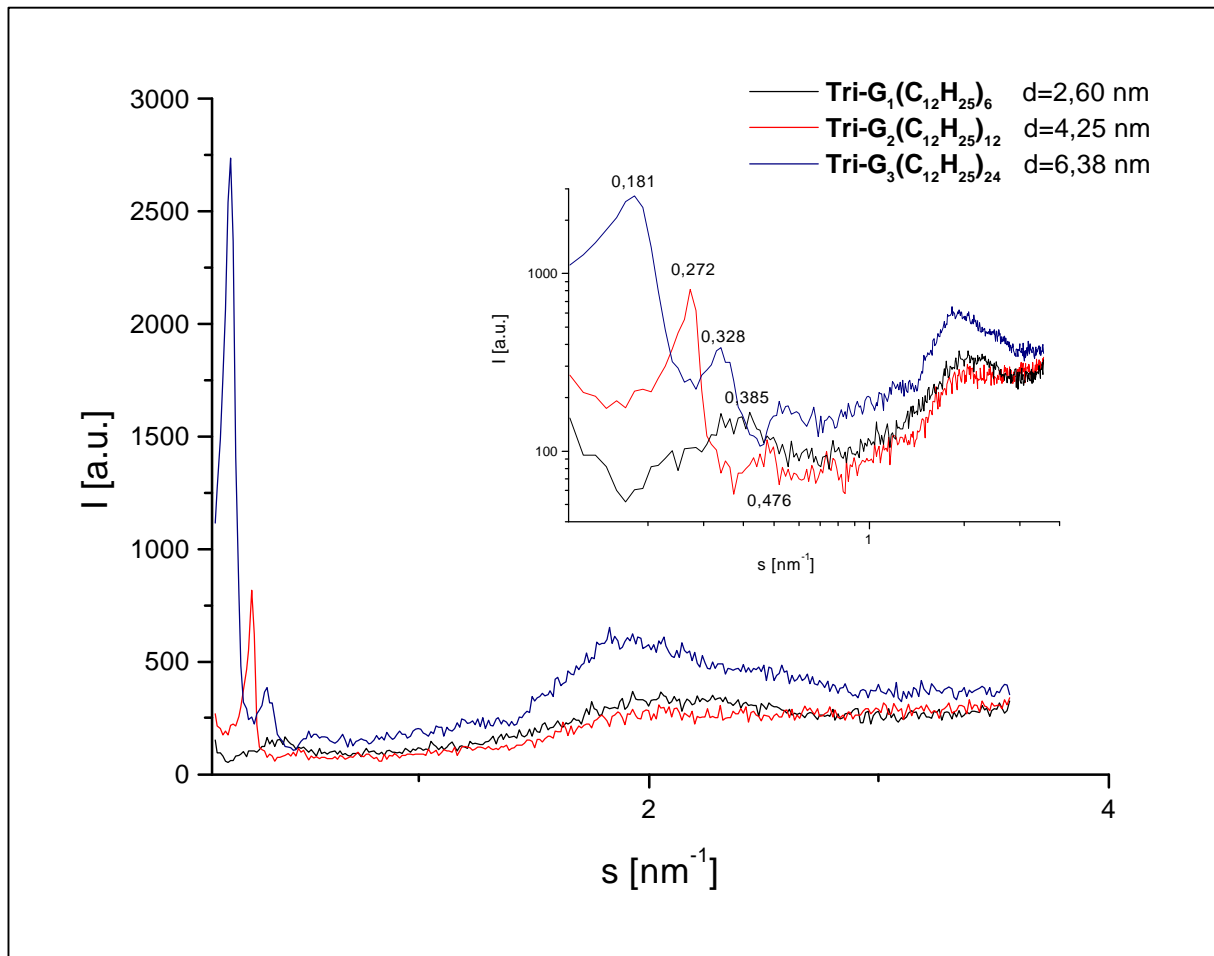


Abb. 2.4.2.9: Diffraktogramm der trigonalen Dendrimere **Tri-G₁(C₁₂H₂₅)₆**, **Tri-G₂(C₁₂H₂₅)₁₂** und **Tri-G₃(C₁₂H₂₅)₂₄**

Ein anderes Bild bieten die drei Generationen der Dendrimere der tetraedrischen Serie: In Abb. 2.4.2.10 sind (wie im Falle der Dendrimere der trigonalen Serie) abhängig von der Generation unterschiedlich intensive Reflexe im Diffraktogramm zu beobachten. **Td-G₁(C₁₂H₂₅)₈**, weist ein ganz schwaches Signal bei 0,317 nm⁻¹ auf, was auf eine sehr schwache Ordnung dieser Dendrimere deutet. Bestätigt wird dies auch durch die vorher erwähnten Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie. Bei der zweiten und dritten Generation der tetraedrischen Dendrimere beobachtet man jeweils zwei Signale unterschiedlicher Intensität und Signalbreite, bei 0,227 nm⁻¹ ein intensives und 0,441 nm⁻¹ ein weniger intensives für **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**, und bei 0,181 nm⁻¹ bzw. 0,351 nm⁻¹ eines für **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂**, was auf eine weitreichendere Ordnung deutet. Das Verhältnis der Positionen dieser Signale beträgt in etwa 2, was auf eine lamellare Organisation deutet (s. Abb. 2.4.2.11). Bemerkenswert ist, daß **Td-G₃(C₁₂H₂₅)₃₂** weniger geordnet ist als **Td-G₂(C₁₂H₂₅)₁₆**, wie aus der Intensität der Signale zu sehen ist. Die aus den jeweils intensivsten Signalen berechneten Werte für die Schichtdicke

2. Hauptteil

der Lamellen, entsprechen mit 3,15, 4,41 bzw. 5,52 nm dem Durchmesser der jeweiligen Dendrimere. Dies spricht dafür, daß die Schichten der flüssig-kristallinen Phasen monomolekular sind.

Ein Vorschlag für die Lage der Dendrimere in dieser lamellaren Phase ist in Abbildung 2.4.2.11 zu erkennen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß diese lamellare Ordnung nur auf kleine Domänen beschränkt ist, wie die geringe Intensität der höheren Reflexe es andeutet. Die Lamellen sind alternierend aus aliphatischen und aromatischen Schichten aufgebaut. Die Separation erfolgt aufgrund der bevorzugten Wechselwirkung der aliphatischen Alkylketten und der in der Einleitung besprochenen Wechselwirkungen des aromatischen Gerüsts. Am wahrscheinlichsten orientieren sich die Alkylketten je zweier Dendrimerarmer in eine Richtung. Ob dabei auch eine Deformation des aromatischen Gerüsts stattfindet, wie es molekularmechanische Rechnungen (s. Abb. 2.3.2.4) zeigen, kann anhand dieser Ergebnisse nicht gesagt werden.

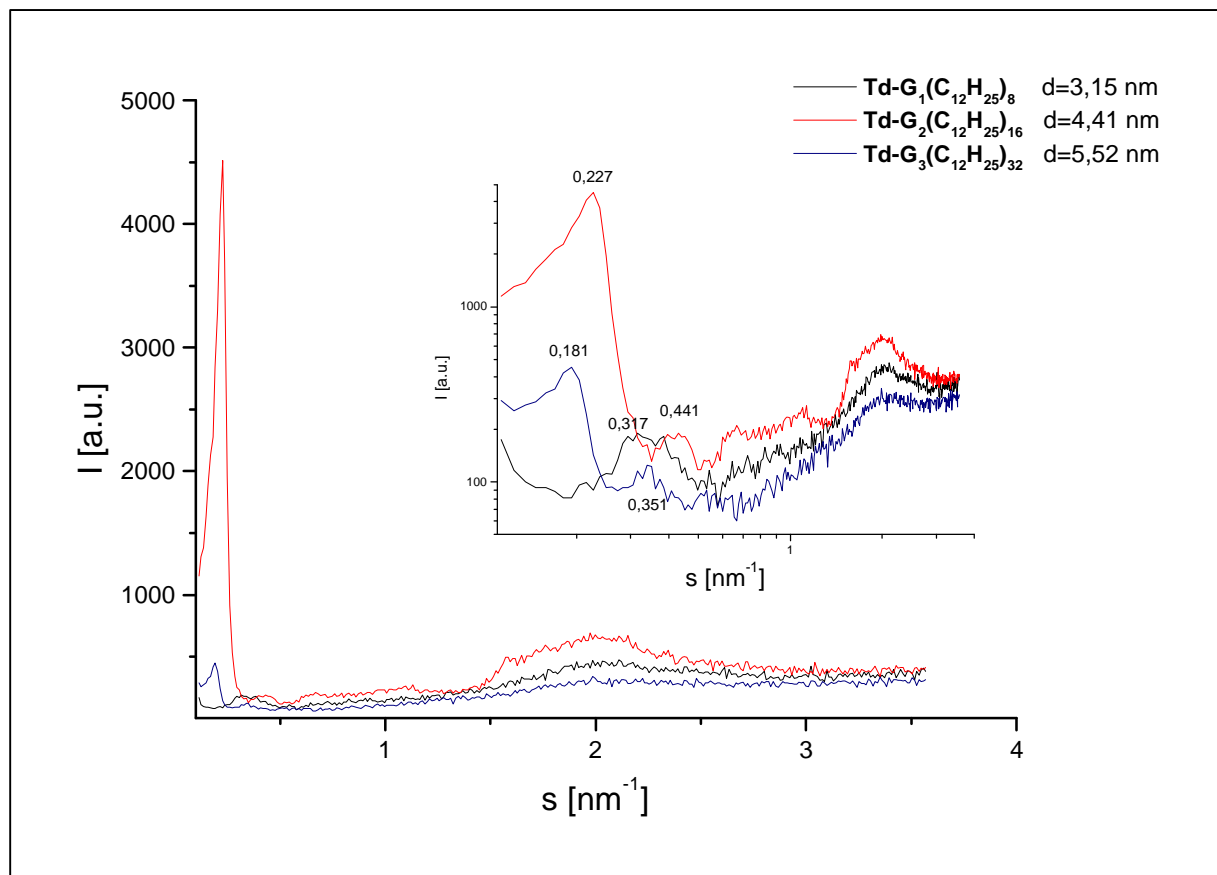


Abb. 2.4.2.10: *Diffraktogramm der tetragonalen Dendrimere $\text{Td-G}_1(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_8$, $\text{Td-G}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ und $\text{Td-G}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{32}$*

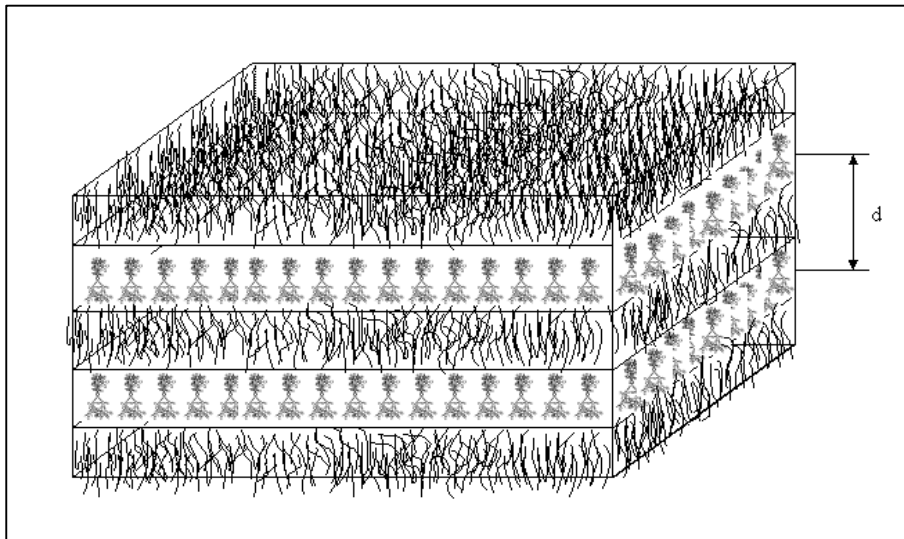


Abb. 2.4.2.11: *Schema der lamellaren Anordnung der Dendrimere der tetragonalen Serie ($d = 100$ -Reflex)*

Wenn man die Ergebnisse der Röntgenstreuung, der Polarisationsmikroskopie und der DSC zusammenfaßt, kommt man zu folgenden Ergebnissen:

- Die Ordnung der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere hängt stark von der Generation und damit der Größe der Dendrimere ab. Während die zweite und dritte Generation eine auch weitreichendere Ordnung aufweist, ist im Falle der ersten Generation nur eine lokale Ordnung zu beobachten. Die die Ordnung beeinflussende Größe ist aber wahrscheinlich nicht die Generation, sondern das Verhältnis zwischen der Anzahl und der Größe der Alkylgruppen und der Größe des aromatischen Gerüsts. Dies müßte in Fortführung dieser Arbeit weiter untermauert werden.
- Ein weiterer, die Ordnung beeinflussender Faktor, ist die Form des Dendrimers bzw. im Falle der Polyphenylen-Dendrimere der Kern des Dendrimers. Die zweite und dritte Generation der trigonalen Dendrimere weisen eine hexagonale kolumnare Packung auf, die auch von anderen Dendrimern, die ein scheibenförmiges Dendrimergerüst haben, bekannt ist [73, 242, 243]. Dabei reihen sich aufgrund der Segregation des aromatischen vom aliphatischen Molekülteil die scheibenförmigen aromatischen Dendrimergerüste übereinander in einer Kolumne an, die in einem Bad aliphatischer Ketten schwimmen. Die hexagonale kolumnare Struktur wird auch durch die Ausbildung charakteristischer Texturen belegt.

Die tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere weisen aufgrund ihrer Struktur eine lamellare Ordnung auf. Diese, für isometrische Moleküle bis jetzt noch nicht bekannte Ordnung, kann ebenfalls auf die Segregation des Dendrimergerüsts von den

Alkylketten zurückgeführt werden. Dabei verhindert die tetraedrische Form der Dendrimere eine kolumnare Packung der Dendrimere. Die einzige Möglichkeit ist dann, daß sich die aromatischen Gerüste gegenseitig berühren, während die Alkylketten nach oben und unten eine aliphatische Schicht bilden. Es entsteht eine Art Sandwich-Anordnung mit abwechselnd einer aromatischen und einer aliphatischen Schicht.

- Das ursprüngliche Ziel der Substitution der Polyphenylen-Dendrimere mit Alkylsubstituenten war die Bestimmung der Größe dieser Partikel. Die erhaltenen Größen, sowohl für die trigonale als auch für die tetraedrische Serie, widerspiegeln sehr gut die mit anderen experimentellen bzw. theoretischen Methoden bestimmten Werte.

Nach der Besprechung der dreidimensionalen Struktur der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere, wird im nächsten Kapitel die Organisation dieser Moleküle auf Oberflächen beschrieben.

2.4.3 Selbstorganisation dodecylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere auf Oberflächen

Die Untersuchung von Makromolekülen auf Oberflächen hat eine zweifache Bedeutung: Aus wissenschaftlicher Sicht ist die Wechselwirkung von Makromolekülen untereinander und mit der Oberfläche von Interesse, da mit ihr fundamentale Phänomene, wie z. B. die Selbstorganisation oder die Adhäsion verstanden werden können. Weiterhin besteht aus materialwissenschaftlicher Sicht ein stetes Interesse an der Herstellung von hochorganisierten Materialien kleinster Dimensionen. Üblicherweise werden kleine funktionelle Einheiten über den in der Einleitung beschriebenen *top-down* Ansatz z. B. mittels der Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt. Je kleiner aber die Strukturen werden, desto aufwendiger sind diese lithographischen Techniken. Die Alternative ist der *bottom-up* Ansatz, bei dem durch die spontane Organisation von Molekülen größere Einheiten entstehen.

Für die Selbstorganisation von niedermolekularen Molekülen gibt es zahlreiche Beispiele. So bilden Thiole und Disulfide auf Gold-Oberflächen [250-252] oder Fettsäuren auf Oberflächen wie Silizium, Graphit, Glimmer oder Gold hochgeordnete, reguläre Strukturen [253, 254]. Im Vergleich dazu bilden nur wenige Makromoleküle periodisch geordnete Strukturen auf

Oberflächen [255, 256]. Beispiele für die Organisation von Dendrimeren auf Oberflächen sind bis heute nur wenige bekannt und beschränken sich auf deren eher ungeordnete Aggregation [190, 191, 257]. Im weiteren soll nun eine neue Form von Selbstorganisation von Dendrimeren anhand dodecylsubstituierter steifer Polyphenylen-Dendrimere auf Graphitoberflächen vorgestellt werden.

Erste Untersuchungen zur Organisation von unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren auf Oberflächen zeigen, wie in Kap. 2.3.1.2.1 beschrieben, daß die unsubstituierten Dendrimere zur ungeordneten Aggregation neigen. Wahrscheinlich sind die Dendrimer-Dendrimer-Wechselwirkungen zu stark und die Dendrimer-Oberflächen-Wechselwirkungen zu schwach, als daß eine Reorganisation zu einer thermodynamisch stabileren Struktur möglich wäre.

Um diese starke intermolekulare Wechselwirkung zu erniedrigen und um eine Stärkung der Adhäsion mit der Oberfläche zu erhalten, ist es am sinnvollsten, funktionelle Gruppen an der Oberfläche einzuführen, die die Interaktion des Polyphenylen-Gerüsts untereinander behindert und bevorzugt eine Adsorption mit der Oberfläche einget. Erste Versuche mit thiomethylethersubstituierten Dendrimeren, wie z. B. **Td-G₂(-SMe)₁₆**, die auf Gold schleuderbeschichtet wurden, führten, laut AFM-Visualisierung nicht zum gewünschten Erfolg. Man beobachtete wie im Falle der unsubstituierten Dendrimere Aggregate. Dies zeigt, daß die Thiomethylgruppen nicht genügend stark mit der Goldoberfläche wechselwirken. Da die Demethylierung der thiomethylsubstituierten Dendrimere nicht erfolgreich war, konnte die Adsorption von thiolsubstituierten Dendrimeren, die stärker als die thiomethylsubstituierten an Gold binden sollten, nicht untersucht werden.

Eine funktionelle Gruppe, die eine ausgeprägte Bindung zu Graphit-Oberflächen aufweist, ist die Alkylgruppe. Deren Adsorptionsenergie auf Graphit beträgt 7 kJ/mol pro Methylen-Einheit, also im Falle einer Dodecylkette etwa 80 kJ/mol [258]. Daher wurden dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Form und Generation, wie in Kap. 2.4.1 schon gezeigt, synthetisiert. Nach der Schleuderbeschichtung auf Graphit wurden diese Dendrimere mit Hilfe der AFM in Zusammenarbeit mit S. LOI aus dem Arbeitskreis Prof. BUTT untersucht.

Des weiteren sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen anhand von fünf der synthetisierten dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere, und zwar **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈**,

Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆, **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂**, **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** und **Td-G_{2-2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆** (Abb. 2.4.1.2, .3 und .4), vorgestellt werden. Ausgesucht wurden diese fünf Dendrimere nach deren spezifischen Charakteristika: Die ersten drei Dendrimere unterscheiden sich durch die Zahl der Generationen und daraus folgend der Größe der Dendrimere und der Anzahl der Dodecylketten. Der entscheidende Unterschied von **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** gegenüber seinem tetraedrischen Analogon ist seine planare Form (s. Abb. 1.4.5). Beim Polyphenylen-Dendrimer **Td-G_{2-2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆** befinden sich im Gegensatz zum Isomeren **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** die Dodecylketten nicht an den Enden der Dendrimerarme, sondern seitlich wie in Abbildung 2.4.1.4 zu sehen ist. Somit kann der zusätzliche Einfluß der Wechselwirkung benachbarter Polyphenylen-Dendrimere auf die Organisation dodecylsubstituierter Dendrimere untersucht werden.

Zur Herstellung der Dendrimerschichten werden Tropfen der Dendrimerlösung mittels Schleuderbeschichtung auf einer frisch geschnittenen hochgeordneten pyrolytischen Graphitoberfläche (HOPG) verteilt. Die Konzentrationen der Dendrimerlösungen in Dichlormethan betragen zwischen $2,74 \times 10^{-5}$ M und $2,74 \times 10^{-7}$ M. Die so präparierten Oberflächen werden mit Hilfe eines kommerziellen AFM-Gerätes mit Silizium-Spitze im sogenannten tapping-Modus, bei dem die Spitze die Probenoberfläche nicht berührt, aufgenommen (Federkonstante 42 N/m und Resonanzfrequenz 330 kHz).

In Abbildung 2.4.3.1 ist eine AFM-Aufnahme einer mit einer $2,74 \times 10^{-5}$ M konzentrierten Dendrimerlösung von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** schleuderbeschichteten HOPG-Oberfläche dargestellt. Man beobachtet die Bildung von regulären Mustern, deren Form von der Konzentration der aufgetragenen Lösung abhängt. Dabei sind zwei Arten von Packungsstrukturen zu unterscheiden. Der größte Teil der Oberfläche ist mit einer streifen- oder wurmförmigen Struktur von 11 nm Dicke bedeckt (Typ A). Diese Streifen liegen in drei Vorzugsrichtungen, die jeweils 60° voneinander verdreht sind. Bei näherer Betrachtung der einzelnen Streifen sieht es so aus, als wenn einzelne Dendrimere in einer „Zick-zack-Reihe“ angeordnet sind. Eine zweidimensionale Fourier-Transformation der Abbildung zeigt sechs Reflexe bei Winkeln von $60 \pm 4^\circ$, die einem Abstand von $6,0 \pm 0,2$ nm entsprechen. Dies deutet darauf hin, daß die einzelnen Dendrimere an den Ecken eines hexagonalen Gitters liegen, das eine Gitterkonstante von $6,9 \pm 0,3$ nm hat. Die Fläche der Einheitszelle beträgt 41 nm^2 . Die maximale Fläche, die ein Dendrimer benötigt, kann leicht berechnet werden, wenn man weiß, daß ein lineares Decaphenylen, an dessen Enden zwei Dodecylketten sind, grob 7 nm lang ist.

Bei hexagonal dichtester Packung haben Kreise mit einer 7 nm großem Durchmesser eine Fläche von 42 nm^2 . Dies entspricht sehr gut der Fläche der Einheitszelle [259]. Die restliche Fläche (Typ B) besteht aus einer komplett homogenen Schicht konstanter Höhe und wenigen Löchern. Zeitabhängige Aufnahmen derselben Stelle zeigen, daß sich eine Position der Streifen verändert, was auf die Bewegung der Dendrimere schließen läßt.

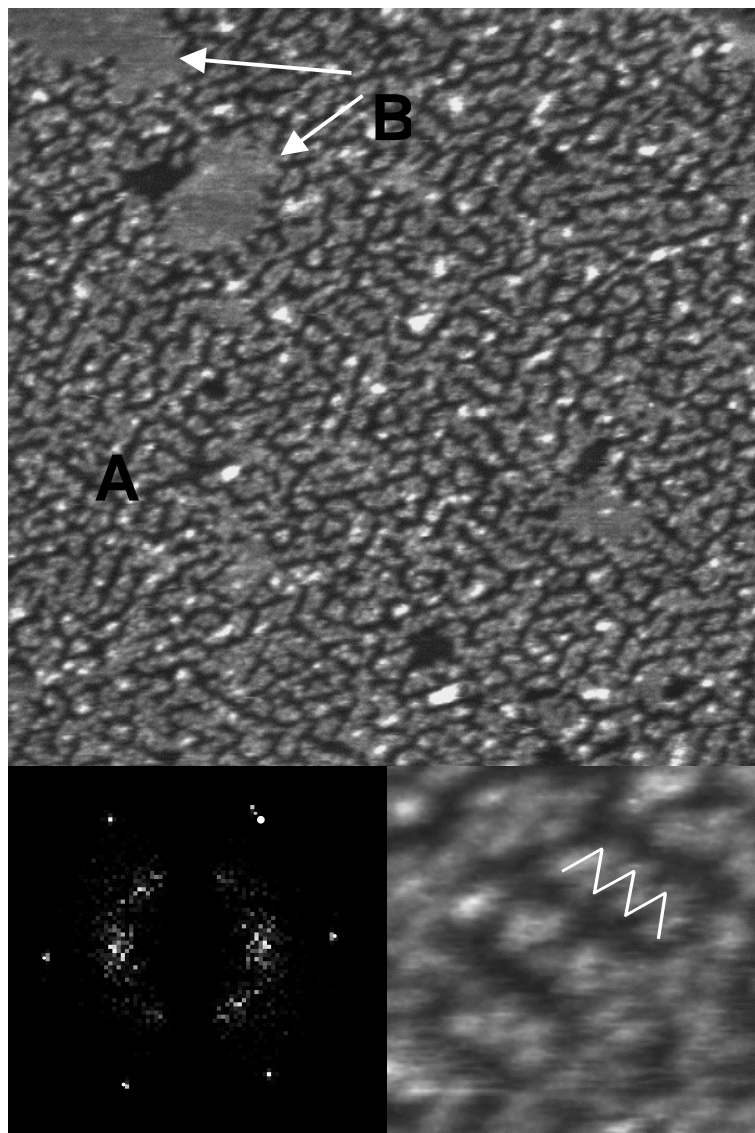


Abb. 2.4.3.1: AFM-Abbildung (tapping mode) einer Monolage des Dendrimers **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆**, hergestellt durch Schleuderbeschichtung aus einer $2,74 \times 10^{-5} \text{ M}$ Dichlormethan-Lösung. Die Buchstaben A und B bezeichnen eine organisierte (A) und eine homogene (B) Packung einzelner Dendrimere (Seitengröße 410 nm, Höhe 1,5 nm; helle Regionen sind hochgelegen, dunkle Regionen tiefgelegen, Eichungslinie 100 nm). Darunter sind ein $51 \times 51 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt und eine zweidimensionale Fourier-Transformation abgebildet.

2. Hauptteil

Die Dicke der Schichten wurde auf drei Weisen bestimmt: aus dem Querschnitt der AFM-Bilder, die Löcher enthalten, aus dem Querschnitt der AFM-Bilder, bei denen die Dendrimerschicht entfernt wurde, und aus ellipsometrischen Messungen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2.4.3.2 dargestellt. Mit Werten von bis zu 1,5 nm deuten sie auf eine „Verflachung“ der Dendrimere hin.

	Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆	Td-G_{2-2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆	Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂
Querschnitt ^a [nm]	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,2
Querschnitt ^b [nm]	0,7 ± 0,3	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3
Ellipsometrie [nm]	1,5 ± 0,7	1,6 ± 1,3	1,7 ± 1,1

Tabelle 2.4.3.2: Dicke der Dendrimerschicht berechnet aus dem Querschnitt der Bilder (a), nach dem Entfernen der Dendrimerschicht (b) und aus der Ellipsometrie

Bemerkenswert ist auch, daß diese Werte nur in Luft und nur auf HOPG zu beobachten sind. Wenn man die beschichteten Graphitplättchen in Ethanol eintaucht, werden die einzelnen „Streifen“ zerstört, und die Dendrimere erhalten ihre dreidimensionale Struktur wieder zurück. Die durchschnittliche Höhe in diesem Fall beträgt 7 nm. Wahrscheinlich erniedrigt Ethanol die Adsorptionsenergie der Moleküle auf der Graphitunterlage. Wenn man statt Dichlormethan Dichlorbenzol als Lösungsmittel nimmt, beobachtet man auch keine Bildung von regelmäßigen Strukturen, sondern die Bildung von Clustern definierter Höhe (~ 5 nm), während der Rest der Graphitoberfläche von einer ungeordneten Schicht bedeckt ist (Abb. 2.4.3.3). Eine mögliche Interpretation dieser Bilder ist, daß das Lösungsmittel stärker als die Dendrimere an das Graphit bindet und eine Ausbildung geordneter Strukturen nicht erlaubt.

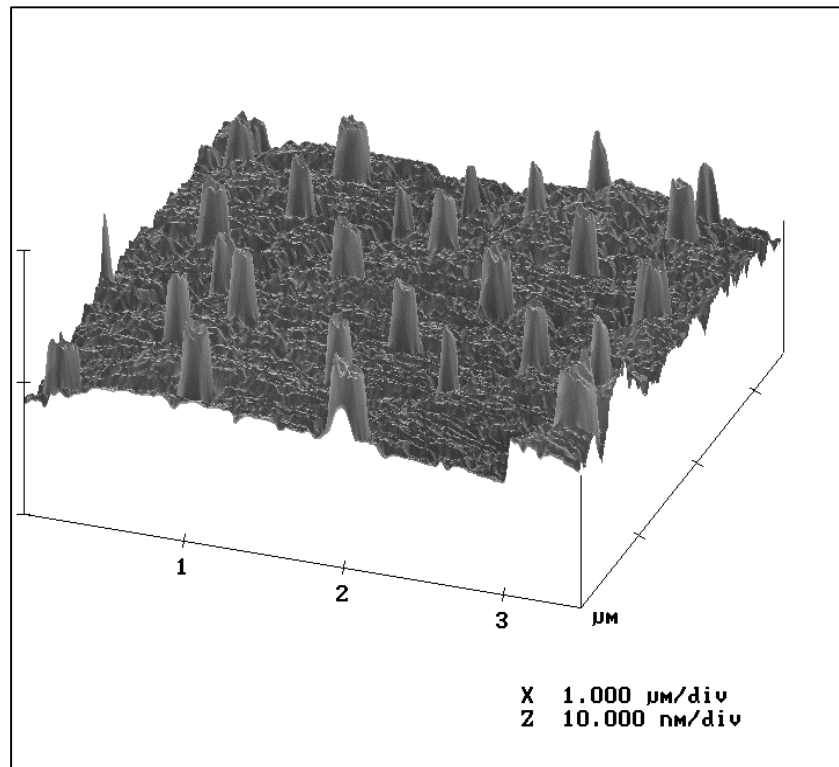


Abb. 2.4.3.3: AFM-tapping-mode-Abbildung einer Probe des Dendrimers **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** hergestellt durch Schleuderbeschichtung einer $2,74 \times 10^{-5}$ M Lösung von *o*-Dichlorbenzol auf Graphit ($2,7 \times 2,7 \text{ mm}^2$, 10 nm Höhe)

Wenn man eine auf 0,002 mg/ml verdünnte Lösung von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** in Dichlormethan auf HOPG aufträgt, bietet sich ein ganz anderes Bild (Abb. 2.4.3.4). Man beobachtet, daß der größte Teil der Oberfläche mit einer ungeordneten Schicht bedeckt ist. Bemerkenswert sind aber die Regionen mit parallelen Reihen, die parallel oder in einem Winkel von 60° oder 120° zueinander liegen und in einem Abstand von $5,9 \pm 0,7$ nm voneinander getrennt sind. Typischerweise sind diese Regionen 50-100 nm breit und 70-800 nm lang. Die Bildung solcher Nanostäbe ist bis heute nur für dendritische Makromoleküle bekannt [178, 260]. Eine Selbstorganisation von runden, nanometergroßen, nahezu globulären Molekülen zu solchen „Streifen“ ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Die Menge an solchen Stäbchen auf einer Graphitoberfläche variiert allerdings stark von einer Probe zur anderen. Man beobachtet sie in 11 von 17 Versuchen. In zwei Versuchen war sogar die ganze Oberfläche mit solchen „Stäbchen“ bedeckt. Andere Regionen zeigten entweder ungeordnete Strukturen oder die bei höheren Konzentrationen beobachteten „zick-zack-förmigen“ Streifen (s. Abb. 2.4.2.12).

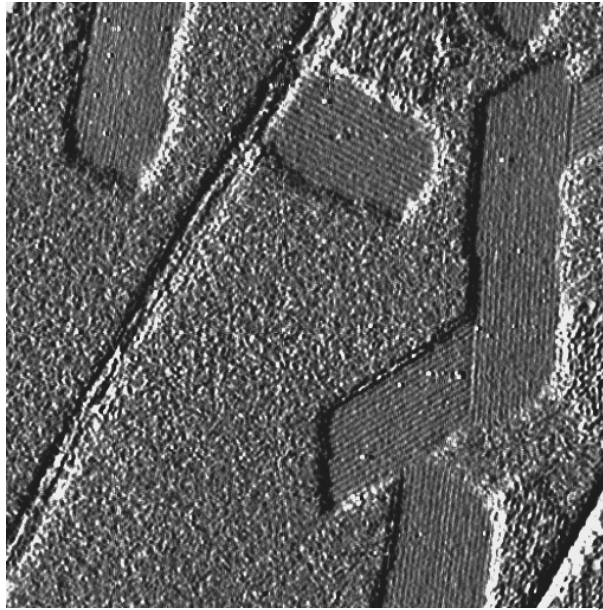


Abb. 2.4.3.4 AFM-tapping mode-Abbildung einer mit einer $2,74 \times 10^{-7}$ M Lösung von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** in Dichlormethan schleuderbeschichteten Graphitoberfläche (639 nm)

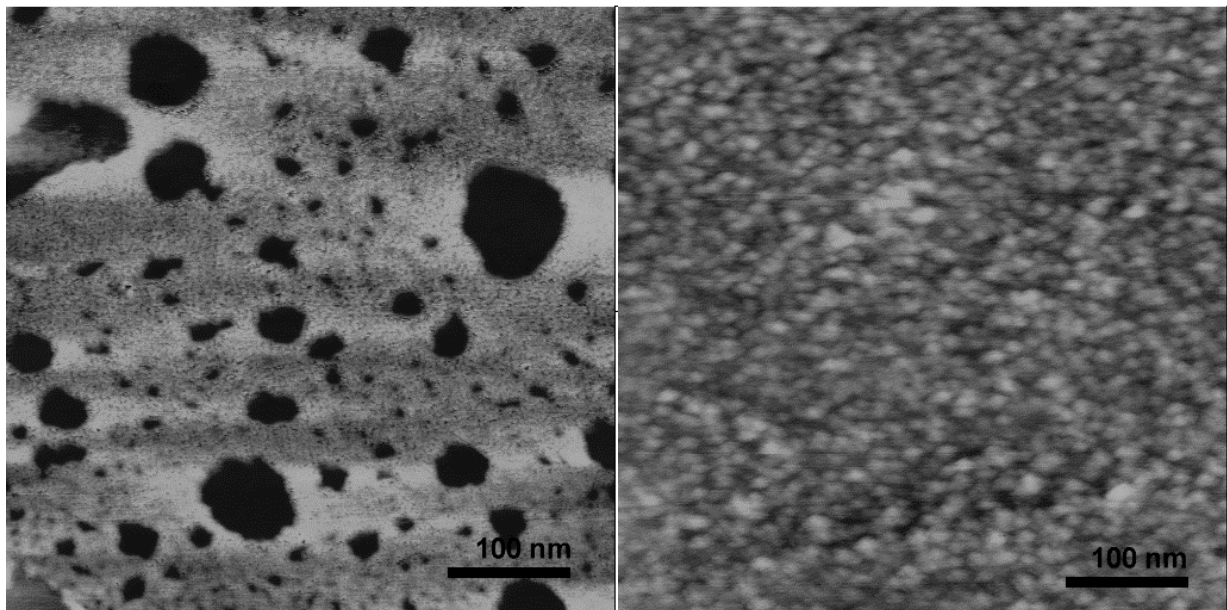


Abb. 2.4.3.5: AFM-Abbildung (tapping mode) von auf Graphit schleuderbeschichteten Lösungen der Dendrimere **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈** (links) und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂** (rechts) in Dichlormethan (Konzentration: $2,74 \times 10^{-5}$ M)

In Abbildung 2.4.3.5 sind die AFM-Abbildungen der ersten und dritten Generation der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈** und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂** abgebildet. Im Gegensatz zu dem zweite Generation-Dendrimer **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** beobachtet man im Falle von **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈** und **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂** keine ausgeprägte Organisation.

Bei **Td-G₁(-C₁₂H₂₅)₈** beobachtet man unorganisierte „ölfilmförmige“ Anordnungen der Moleküle. Wahrscheinlich liegt das an dem hohen aliphatischen Anteil, der eine Wechselwirkung der aromatischen Kerne verhindert und so die Selbstorganisation nicht erlaubt. Ein gegensätzliches Bild bietet die AFM-Abbildung des dritte Generation dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₃(-C₁₂H₂₅)₃₂**. Man beobachtet ungeordnete kornförmige Formationen, die aufgrund ihrer Größe sowohl Monomeren als auch Aggregaten zugeordnet werden können. Die Erklärung zur fehlenden Selbstorganisation dieser Moleküle ist in diesem Fall der zu geringe aliphatische Anteil, der die Ausbildung einer aliphatischen Phase nicht erlaubt.

Dendrimer **Td-G_{2-2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆** unterscheidet sich von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** nur in der Position der Alkylgruppen. Man beobachtet bei der Abbildung von HOPG-Oberflächen, die mit einer 0,02 mg/ml konzentrierten Dendrimerlösung in Dichlormethan schleuderbeschichtet sind, keine regelmäßigen Strukturen wie im Falle der „zick-zack-förmigen“ Streifen von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆**. Man kann jedoch einzelne Dendrimere erkennen. Die gemessene Höhe beträgt zwischen 0,8 und 1,6 nm wie aus Tabelle 2.4.3.2 zu ersehen ist, was auch auf eine „Verflachung“ dieser Dendrimere schließen läßt. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß es für die Bildung von geordneten Strukturen günstiger ist, wenn die Alkylgruppen sich am Ende der Dendrimerarme befinden.

AFM-Abbildungen von HOPG-Oberflächen schleuderbeschichtet mit einer niedrig (0,002 mg/ml) konzentrierten Dendrimerlösung von **Td-G_{2-2,5}(-C₁₂H₂₅)₁₆** in Dichlormethan zeigen wie im Falle von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** die Bildung von parallelen Stäbchen mit einem Abstand von 6 nm, die aber mit der Zeit verschwinden (Abb. 2.4.3.6). Wahrscheinlich können sich die Dendrimere bei dieser Konzentration frei bewegen und sich leichter zu diesen „Stäbchenstrukturen“ anordnen.

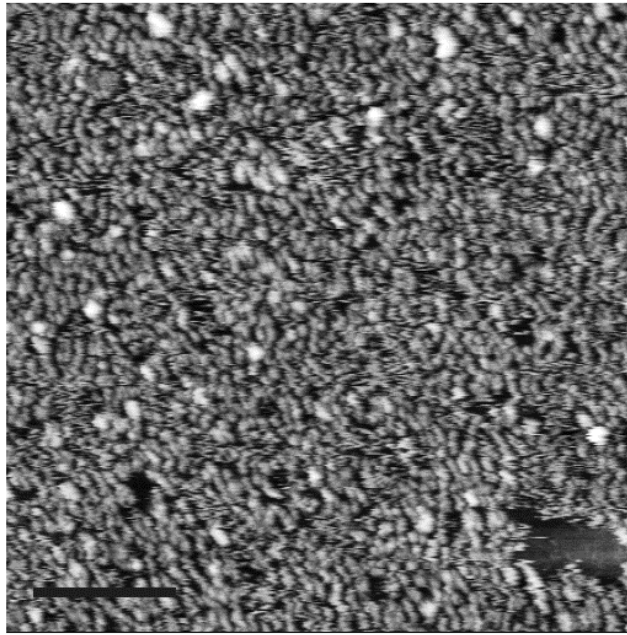


Abb. 2.4.3.6: AFM-Abbildung einer Monolage des Dendrimers $\text{Td-G}_{2-2,5}(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ auf Graphit ($2,74 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Dichlormetan; $440 \times 440 \text{ nm}^2$, 5 nm Höhe, Eichungslinie 100 nm)

$\text{Tri-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{12}$ hat im Gegensatz zu den tetraedrischen Dendrimern [122] eine eher planare, propellerähnliche Struktur (Abb. 1.4.5), dessen Höhe laut molekularmechanischen Rechnungen etwa 2 nm beträgt. In Abb. 2.4.3.7 ist eine AFM-Abbildung einer $0,002 \text{ mg/ml}$ konzentrierten Dendrimerrösung in Dichlormethan gezeigt. Man beobachtet eine ausgeprägte zweidimensionale kristallförmige Anordnung der Moleküle. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle betragen $a = 7,4 \pm 0,4 \text{ nm}$, $b = 10,1 \pm 0,3 \text{ nm}$ und einem Winkel von $121 \pm 2^\circ$. Diese Gitter sind entweder parallel, 60° oder 120° zueinander angeordnet. Die Einheitszellenfläche beträgt 63 nm^2 . Der Durchmesser der $\text{Tri-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{12}$ -Dendrimere beträgt etwa $6,5 \text{ nm}$, was einer Kreisfläche von 35 nm^2 bei hexagonal dichtester Packung entspricht. Dies deutet auf die Existenz von zwei Dendrimermolekülen pro Einheitszelle, was auch die eher elliptische Form der Spots in der AFM-Abbildung erklärt. Diese supramolekulare Anordnung erfolgt auf unterschiedlichen Ebenen: zuerst eine Paarung von zwei Dendrimern, die dann sich in einem zwei-dimensionalen hexagonalen Gitter anordnen, was schon für kleinere Moleküle beobachtet wurde [261, 262]. Diese zweidimensionalen kristallinen Strukturen sind über längere Zeiten stabil. Jedoch beobachtet man an den Rändern dieser Domänen Reorganisationen der Dendrimere, so daß einzelne kristalline Regionen größer werden, andere kleiner oder verschwinden.

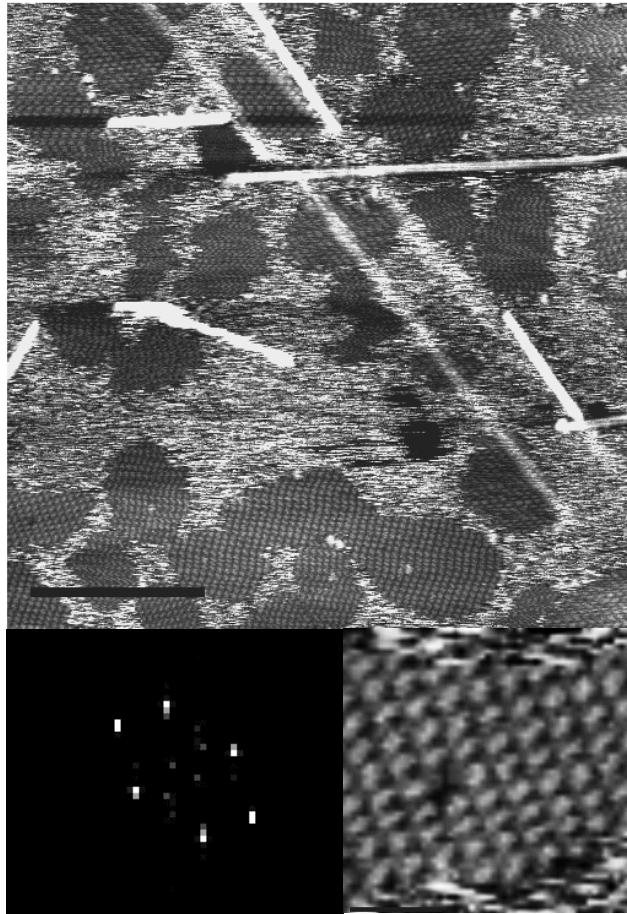


Abb. 2.4.3.7: AFM-tapping mode-Abbildung des trigonalen Dendrimers **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** auf Graphit (Konzentration: $2,74 \times 10^{-7}$ M; $700 \times 700 \text{ nm}^2$, 2 nm Höhe, Eichungslinie 100 nm). Oben Abbildung des zwei-dimensionalen Kristalls. Unten: Ausschnitt aus dem Kristallgitter (rechts) und 2D-Fourier-Transformation dieses Ausschnittes.

Wie kann man nun die experimentellen Ergebnisse der Adsorption und Selbstorganisation der alkylierten Polyphenylen-Dendrimere bewerten? Als erstes fällt auf, daß die Dicke der Monolagen der alkylierten Dendrimere wesentlich kleiner ist als der Durchmesser der gerechneten bzw. experimentell bestimmten Durchmesser der unsubstituierten Dendrimere. So ist der aus der Lichtstreuung erhaltene Durchmesser eines zweite Generation Dendrimers 4,4 nm, der aus den molekülmechanischen Rechnungen 3,7 nm und der für die vierte Generation mit Hilfe der AFM auf Glimmer gemessene Durchmesser 6,0 nm, was auf ein zweite Generation Dendrimer extrapoliert, einem Durchmesser von 3,5 nm entspricht. Die Höhe der alkylierten Dendrimere auf Graphit beträgt jedoch durchgehend unter 1,5 nm. Diese Höhe bedingt aber, daß die Dendrimere ihre tetraedrische Form verlieren, wozu die Dendrimerarme sich entweder biegen müssen oder das Dendrimer eine flache Konformation einnehmen muß. Laut den Rechnungen von P. BROCORENS besitzen verflachte Konformere

eine niedrige Energie, und die Energien zwischen den einzelnen Barrieren beträgt 20 kJ/mol [172].

Weiterhin ist es von linearen Oligophenylenen bekannt, daß sie nicht vollkommen steife Stäbchen sind, sondern auch eine „Verbiegung“ entlang der Kette erlauben. Das Maß dieser Verbiegung ist die Persistenzlänge. Sie wird definiert als der charakteristische Abstand bei dem die Richtungskorrelation zweier Tangenten der Kontur des Polymers um einen Faktor $1/e$ reduziert wird [263]. Für Oligophenylene wurden abhängig von der Substitution Werte zwischen 13 und 28 nm gefunden [264-266]. Diese Werte, die in etwa dem zwei bis vierfachen des Durchmessers der vierten Generation der Dendrimere entsprechen, zeigen, daß wenn man sich die Dendrimere lediglich aus linearen Oligophenyl-Ketten aufgebaut vorstellt, eine „Verbiegung“ dieser Dendrimere möglich ist. Wenn man zusätzlich Energie zum „Verbiegen“ der Oligophenyl-Ketten aufwendet, so müssen die Persistenzlängen kürzer werden. Laut H. J. BUTT wird bei Anwendung von 10 kJ/mol ein 3 nm langes Oligophenyl um 2 nm „verbogen“ [259, 267].

Die Energie, die für diesen Prozess nötig ist, ist im Falle der alkylsubstituierten Dendrimere vorhanden. Sie kommt von der Adsorptionsenergie der Dodecylketten, die pro Kette 80 kJ/mol beträgt [258]. Auch wenn man in Betracht zieht, daß nicht alle Methylene-Gruppen der Alkylkette auf der Graphitoberfläche liegen, so ist die Adsorptionsenergie der Alkylketten pro Dendrimerearm mindestens 200 kJ/mol, was wesentlich größer als die Konformationsenergie, die zur „Verbiegung“ des Polyphenyl-Gerüsts notwendig ist, benötigt wird. Diese Beobachtung wird auch dadurch bestätigt, daß die alkylsubstituierten Polyphenyl-Dendrimere in Ethanol ihre Form zurückgewinnen und die gemessenen Höhen dann 7 nm betragen, wie AFM-Aufnahmen es zeigen. Ebenfalls beträgt die Höhe der einzelnen Dendrimere auf Graphit, wenn sie aus einer Chlorbenzol-Lösung schleuderbeschichtet werden, 5 nm, was nur durch die geringere Adsorption der Moleküle erklärt werden kann. Somit beeinflußt die Oberfläche im Falle der Auftragung dodecylsubstituierter Polyphenyl-Dendrimere die Form der Dendrimere auf Graphit.

Bemerkenswert ist auch die Mobilität der alkylsubstituierten Dendrimere auf Graphit. Aufgrund der hohen Adsorptionsenergie ist es unwahrscheinlich, daß einzelne Dendrimere die Oberfläche verlassen. Eine laterale Diffusion der Alkylketten benötigt nur geringe Energien, so daß eine laterale Mobilität stattfinden kann. Dies ermöglicht eine Umpositionierung der

adsorbierten Dendrimere zu thermodynamisch günstigeren Positionen und erlauben so die „Reparatur“ defekter Stellen auf der Oberfläche.

Zur Erklärung der Selbstorganisationsmuster sei in einer ersten Näherung angenommen, daß die Dendrimere Scheiben mit einem Durchmesser von 4 nm sind, die im Inneren einen aromatischen Kern besitzen und am Rande mit Alkylketten umgeben sind [259]. Da die aromatischen Kerne steif sind, können zwei solcher Scheiben sich nicht weiter annähern als ihre aromatischen Kerne es erlauben. Die thermodynamisch stabilste und dichteste Anordnung, welche Scheiben auf einer Oberfläche aber auch im Volumen (s. Kap. 2.4.2a) einnehmen können, ist eine hexagonale Struktur wie in Abb. 2.4.3.8 dargestellt. Dieses Modell erklärt die Strukturen des Typs A, aber nicht die Bildung von Dimeren im Falle von **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** oder die linienförmige Anordnung von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆**.

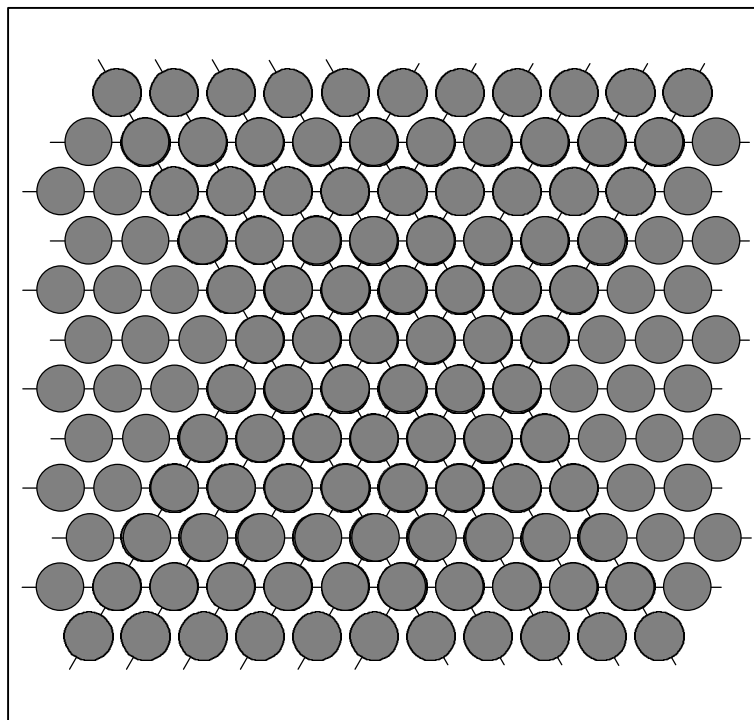


Abb. 2.4.3.8: Modell der hexagonalen Anordnung von Polyphenylen-Dendrimeren

Da die treibende Kraft für die Selbstorganisation die hohe Adsorptionsenergie der Alkylketten auf die Graphitoberfläche ist, ist es anzunehmen, daß die Entstehung von Dimeren und Linien zu einer höheren Oberflächendichte der Dendrimere führen muß. Das wird dadurch bestätigt, daß die Fläche, die **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** einnimmt, 63 nm² beträgt. Die Fläche, die ein Dendrimer benötigt, ist mit 31,5 nm² kleiner als die für eine kreisförmige Scheibe erwartete Fläche von 35 nm² und auch kleiner als diejenige, die die **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** Dendrimere in

den Strukturen des Typs A benötigen. Andererseits ist es auch wahrscheinlich, daß die Bildung der Dimere aufgrund der dispersiven Kräfte zwischen den aromatischen Dendrimergerüsten, wie schon im Falle der Organisation im Volumen oder der Kristallisation gezeigt wurde (s. Kap. 2.4.2 und 2.3.4.1), erfolgt. Man kann daraus Schlußfolgern, daß die Bildung von Dimeren und Linien durch die attraktiven Kräfte zwischen den aromatischen Dendrimergerüsten begünstigt wird (Abb. 2.4.3.9).

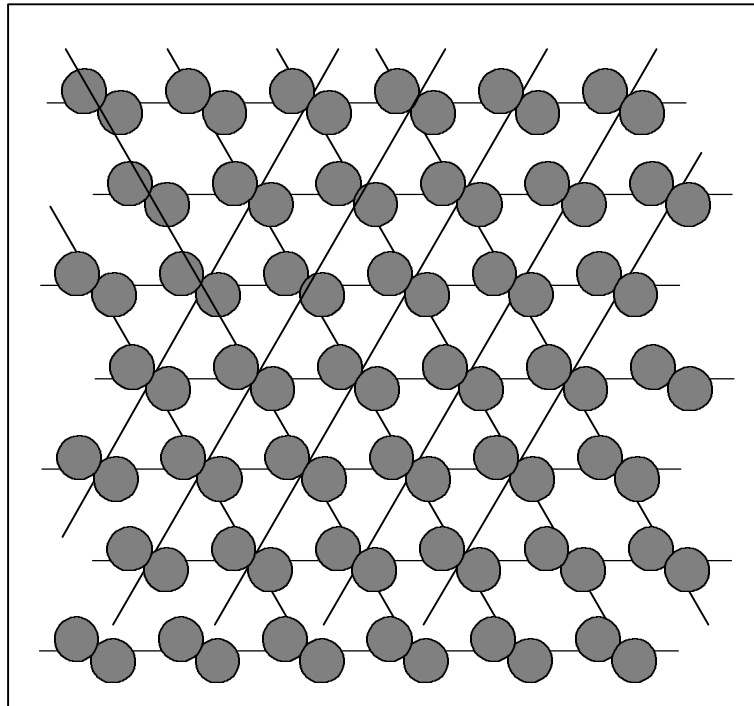


Abb. 2.4.3.9: *Modell der zweidimensionalen Anordnung von **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** Polyphenylen-Dendrimeren. Jedes Dendrimer befindet sich dabei an den Ecken eines Sechsecks. Durch Annäherung zweier Dendrimere entsteht eine „zick-zack-ähnliche“ Anordnung der Moleküle.*

Warum aggregieren aber nicht mehr als zwei Dendrimere? Bei der Aggregation von zwei Dendrimeren werden die Alkylketten beiseite geschoben, so daß jetzt eine höhere Dichte an Alkylketten um die Dendrimere entsteht, so daß die Aggregation mit einem weiteren Dendrimer erschwert wird.

Die Bildung von Linien im Falle von **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** kann analog zur lamellenförmigen Anordnung im Volumen erklärt werden. Dabei findet eine Mikrophasenseparation der Alkylketten und des aromatischen Gerüsts statt (Abb. 2.4.3.10). Weiterhin bleibt die Frage offen, warum die Winkel von 0°, 60° und 120° bei der Bildung der Dendrimermuster bevorzugt werden. Da das Graphit eine hexagonale Anordnung der Kohlenstoffe aufweist, ist

es wahrscheinlich, daß die Orientierung der Dendrimere auf der Graphitoberfläche davon beeinflußt werden. Eine endgültige Antwort kann aber anhand der präsentierten Experimente nicht gegeben werden.

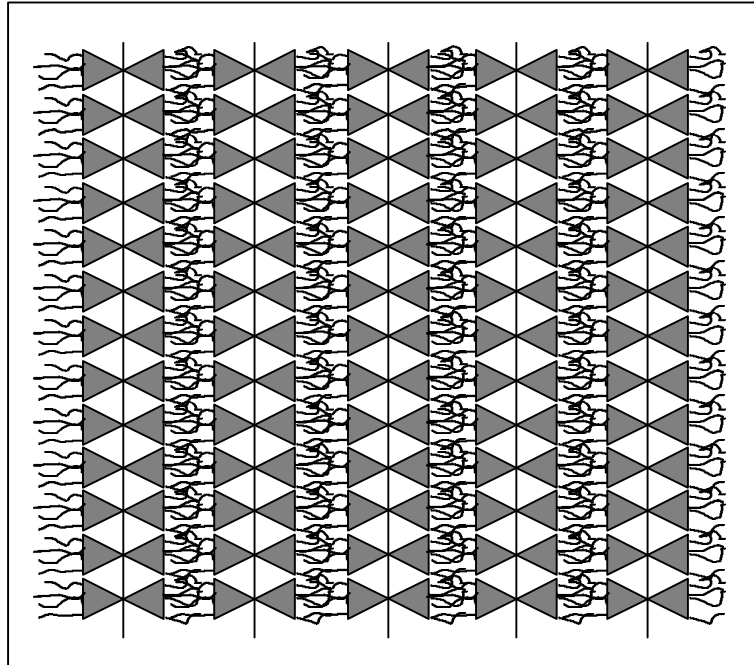


Abb. 2.4.3.10 Modell der linienförmigen Anordnung des tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimers $\text{Td-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$. Es findet eine Segregation des Dendrimengerüstes (grau), das sich entlang einer Linie anordnet, und der aliphatischen Ketten statt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere nicht nur eine von der Form abhängige dreidimensionale Ordnung aufweisen, sondern auch die Tendenz zu einer bis jetzt für Dendrimere nicht beobachteten zweidimensionalen Selbstorganisation auf Graphit zeigen. Dies kann man mit einer erhöhten Steifigkeit der Polyphenylen-Dendrimere erklären, die nur eine geringe Veränderung der Form erlauben. Deswegen beobachtet man - wie im Falle der dreidimensionalen Ordnung - unterschiedliche Organisationsformen, wie die Bildung von hexagonalen Strukturen, linearen lamellenförmigen Strukturen oder von Dimeren.

Wünschenswert für die Untersuchung der flüssigkristallinen Phasen von Dendrimern wäre auch die Variation der Länge der Alkylsubstituenten. Es wird erwartet, daß eine höhere Stabilität der Mesophasen erhalten werden kann, was zur Ausbildung von noch weiterreichender Selbstorganisation führen sollte. Eine Möglichkeit dafür ist die Einführung von unterschiedlich langen Ketten an die Tetraphenylcyclopentadienone. Dazu müßten aber

für jede Kettenlänge neue Tetraphenylcyclopentadienone synthetisiert werden, was, wie in Kap 2.2.1 erklärt, ziemlich aufwendig ist. Eine andere Möglichkeit ist, an das Dendrimer lineare Polymere anzuheften. Die Herstellung solcher Dendrimer-Sternpolymer-Hybride ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

2.5 Dendrimer-Sternpolymer-Hybride

Unter den verzweigten Polymeren haben Sternpolymere eine herausgehobene Stellung, da sie einen einzigen Verzweigungspunkt besitzen, der Ursprung für alle linearen Arme ist. Aus wissenschaftlicher Hinsicht sind sie daher nützliche Modelle zur Untersuchung der Auswirkung von Verzweigungen auf Eigenschaften wie der Löslichkeit oder der Rheologie. So weisen Stern-Blockcopolymere mit Polystyrol-Polybutadien-Armen eine verbesserte Verarbeitbarkeit sowie mechanische Eigenschaften auf, die über denen analoger linearer Verbindungen liegen [268]. Andererseits haben Sternpolymere auch das Interesse der Industrie geweckt, die sie entweder als Additive oder im Volumen für eine Reihe von Anwendungen, wie z. B. zur Herstellung druckabhängiger Klebstoffe oder zur Veränderung der Viskosität einsetzt [269].

Trotz des einfachen Aufbaukonzepts ist eine definierte Synthese von Stern-Polymeren auch noch heute eine Herausforderung [270]. Grundsätzlich gibt es zwei Methoden zur Herstellung von Sternpolymeren: die „graft-to“-Methode bei der endfunktionalisierte Polymere an einen plurifunktionellen Initiator geknüpft werden und die „graft-from“-Methode bei der die Sternarme von einem aktiven multifunktionellen Initiator ausgehend wachsen. Nachteil der „graft-to“-Methode ist die Schwierigkeit, die linearen Polymerketten an alle Initiatorfunktionen zu knüpfen. Ursache dafür ist, daß mit zunehmender Anzahl von am Initiator geknüpften Polymerketten, diese Ketten weitere, noch nicht reagierte Funktionen umhüllen und ihre Reaktion so erschweren. Deshalb ist für die Herstellung von Stern-Polymeren mit einer genauen Anzahl von Armen die „graft-from“-Methode zu bevorzugen.

Zur Herstellung von Stern-Polymeren mit einer genauen Anzahl von Armen sind erstens geeignete strukturell wohldefinierte Initiatormoleküle mit einer bestimmten Anzahl an Initiatorfunktionen nötig. Weiterhin sind Polymerisationsreaktionen nötig, die nur durch diese Initiatormoleküle gestartet werden können und einen „lebenden“ Charakter haben. Letzteres erlaubt die Herstellung von Dendrimerarmen mit einer niedrigen Dispersität. Die am besten untersuchte lebende Polymerisation, die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren, eignet sich für die Synthese von wohldefinierten Dendrimeren wegen der geringen Löslichkeit der plurifunktionellen carbanionischen Initiatormoleküle nur in geringem Maße [271].

Eine weitere kürzlich entwickelte „lebende“ Polymerisation ist die radikalische „lebende“ Polymerisation [272-274]. Dabei ist der lebende Charakter dieser Reaktion durch die Existenz einer niedrigen Konzentration von aktiven wachsenden Ketten, die in dynamischem Gleichgewicht mit den sogenannten „schlafenden“ Spezies sind, gegeben. Ein Beispiel für diese Art von Polymerisation ist die von K. MATYJASZEWSKI entwickelte Atomübertragungspolymerisation (ATRP - *atom transfer radical polymerization*), die ausgehend von Alkylhalogeniden als Initiatoren Vinylmonomere mit Hilfe von Kupfer-(I)-halogeniden und Bipyridylderivaten als Liganden polymerisiert [275]. Dabei erfolgt die ATRP durch den sukzessiven Austausch zwischen dem Halogenatom am Kettenende der „schlafenden“ Spezies und dem Übergangsmetallkomplex (CuX , $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) aktiviert durch Bipyridyle oder substituierte Bipyridyle.

Ein weiteres Beispiel einer lebenden Polymerisation ist die ringöffnende Polymerisation (ROP – *ring opening polymerization*) von Lactonen, wie z. B. ϵ -Caprolacton [276, 277]. In diesem Falle starten Alkohole die ringöffnende Polyesterifikation von Lactonen im Beisein katalytischer Mengen an Zinn-(II)-Octanoat. Der Katalysator hat dabei die Rolle des Aktivators der schlafenden Hydroxyl-Funktionen an den Kettenenden.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von unimolekularen mizellaren Systemen unterschiedlicher Art. Neben carbonsäurefunktionalisierten Dendrimeren sind auch Sternpolymere auf ihre unimolekularen mizellaren Eigenschaften untersucht worden [278]. Um gute Modelle für unimolekulare Mizellen zu sein, müssen Sternpolymere aber eine höhere Anzahl an Dendrimerarmen besitzen. Aufgrund der Schwierigkeit, strukturell definierte plurifunktionelle Initiatoren zu synthetisieren, ist die Anzahl der in der Literatur bekannten Stern-Polymere mit einer definierten Anzahl von Armen nur gering. So präsentierte MATYJASZEWSKI ein Sechs-Arme-Sternpolymer des Polystyrols, das ausgehend von Hexakis(bromomethyl)benzol mittels der ATRP-Polymerisation von Styrol synthetisiert wurde [279]. Ausgehend von einem octafunktionellem Calix[8]aren-Initiator konnte GNANOU ebenfalls mittels der ATRP-Polymerisation Acht-Arm-Polystyrol-Sternpolymere synthetisieren [270]. Durch nachträgliche Abspaltung der Sternarme konnte GNANOU sowohl die niedrige Polydispersität der Arme, als auch deren achtfache Verknüpfung mit dem Initiator nachweisen.

Aufgrund ihrer großen Zahl von Endgruppen und ihrer Monodispersität eignen sich Dendrimere besonders als Initiatoren für die Herstellung von Sternpolymeren. Ein erstes Stern-Dendrimer-Hybrid mit bis zu 128 Polybutadienarmen wurde von ROOVERS et al. synthetisiert [280]. PAKULA et al. konnten anhand dieses Sternpolymers das Verhalten von dicht gepackten Mizellen mit definierten, geordneten Positionen der Massenzentren der Moleküle im Festkörper nachweisen [281]. Ähnliche Beobachtungen haben auch VASILENKO et al. an Polyisopren-Sternpolymeren mit einem Polysilan-Dendrimer-Kern gemacht [282]. Durch die Kombination der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton und der Atomübertragungspolymerisation von Methacrylaten konnten HEDRICK et al. amphiphile Dendrimer-Triblock-Sternpolymere herstellen [278]. Diese wurden als Template zur Herstellung von Materialien mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante eingesetzt [283]. All diesen Stern-Dendrimer-Hybriden ist gemeinsam, daß sie flexible dendritische Kerne mit flexiblen Polymerketten kombinieren. Es stellt sich nun die Frage, wie würden steife Kerne, wie z. B. Polyphenylen-Dendrimere, die Eigenschaften von Stern-Polymer-Hybriden beeinflussen.

Polyphenylen-Dendrimere zeichnen sich durch hohe Steifigkeit, definierte stabile Form, definierte Position der Endgruppen, wie auch durch eine große Variabilität der funktionellen Gruppen aus. Daher sind sie ideale Kandidaten für plurifunktionelle Initiatoren zur Herstellung von Stern-Dendrimer-Hybriden. Im folgenden werden zwei Typen von Stern-Dendrimer-Hybriden vorgestellt: das erste, ein Polystyrol bzw. *tert*-Butylacrylat-Polyphenylen-Dendrimer-Stern, hergestellt mittels der ATRP-Polymerisation von Vinylmonomeren, das zweite ein Poly(ϵ -Caprolacton)-Polyphenylen-Dendrimer-Stern, synthetisiert durch die ringöffnende Polymerisation. Dazu müssen zuerst geeignete Initiatoren für die Polymerisation an die Dendrimere geknüpft werden, z. B. tertiäre Bromide für die ATRP-Polymerisation oder Hydroxymethyl-Gruppen für die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Tertiäre Bromide könnten leicht über Esterverbindungen an die Dendrimere eingeführt werden, wie in Kapitel 2.5.1 vorgestellt wird (siehe auch Abb. 2.5.1.1). Dazu benötigt man hydroxyfunktionalisierte Dendrimere, die leicht aus methoxyfunktionalisierten Dendrimeren, wie z. B. dem methoxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimer **Td-G₂(-OMe)₁₆**, hergestellt werden können.

Für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton ist eine zweite Initiatorgruppe nötig, die Hydroxymethylgruppe, die über ein funktionalisiertes Tetraphenylcyclopentadienon eingeführt wird. Die Synthese dieses Initiators wird in Kapitel 2.5.2 gezeigt.

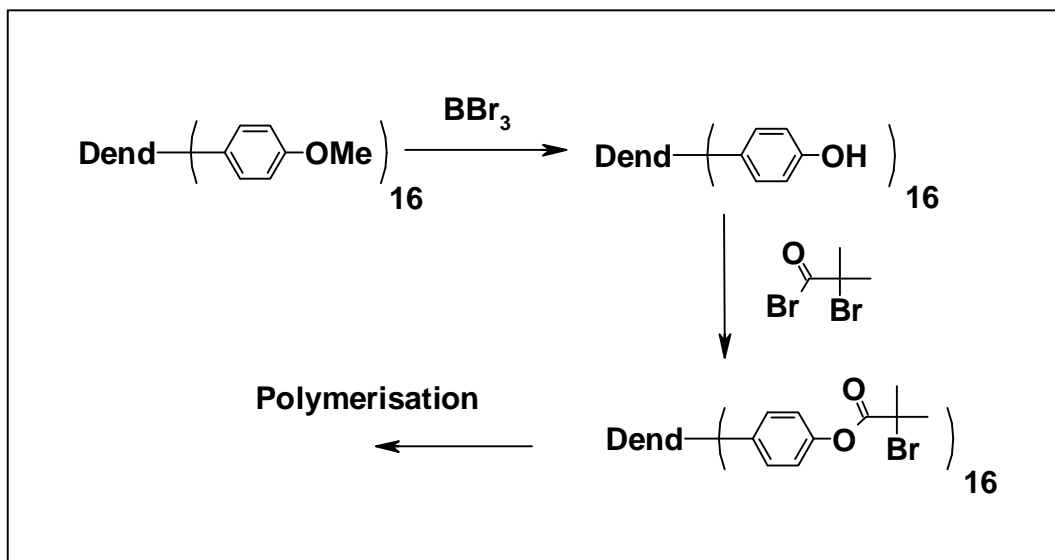


Abb. 2.5.1.1: Schematische Darstellung der Synthese des mit 16 Initiatorfunktionen substituierten Polyphenylen-Dendrimers $\text{Td-G}_2(-\text{OCO}(\text{CH}_3)_2\text{Br})_{16}$

2.5.1 16-Arm-Styrol und *tert*-Butylacrylat-Stern-Polymere ausgehend von Polyphenylen-Dendrimeren

2.5.1.1 Synthese des dendritischen ATRP-Polymerisations-Initiators

Erster Schritt zur Synthese eines Polyinitiators zur ATRP-Polymerisation von Styrol und *tert*-Butylacrylat ist die Herstellung eines geeignet funktionalisierten Dendrimerträgers an den Initiatorreste geknüpft werden. Ein Verknüpfungspunkt der Wahl ist die Esterfunktion, da sie in hohen Ausbeuten aus den leicht einzuführenden Hydroxyl- und Carboxyfunktionen hergestellt werden kann. Als Startpunkt bietet sich in diesem Falle ein hydroxyfunktionalisiertes Dendrimer, das aus $\text{Td-G}_2(-\text{OH})_{16}$ synthetisiert werden kann, an.

Ihrerseits können methoxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimere aus methoxyfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen hergestellt werden. Das zu dieser Synthese benötigte 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**36**) wird in einer doppelten basenkatalysierten KNOEVENAGEL-Kondensation, analog zum unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon, aus dem 4,4'-Bis(methoxy)benzil (**37**) und

2. Hauptteil

1,3-Diphenylacetone (**31**) hergestellt. Das Produkt **36**, das nach Abkühlen der Reaktion aus der Reaktionslösung ausfällt, wird durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt und als solches für die weitere Reaktion eingesetzt. Die isolierte Ausbeute beträgt 88%.

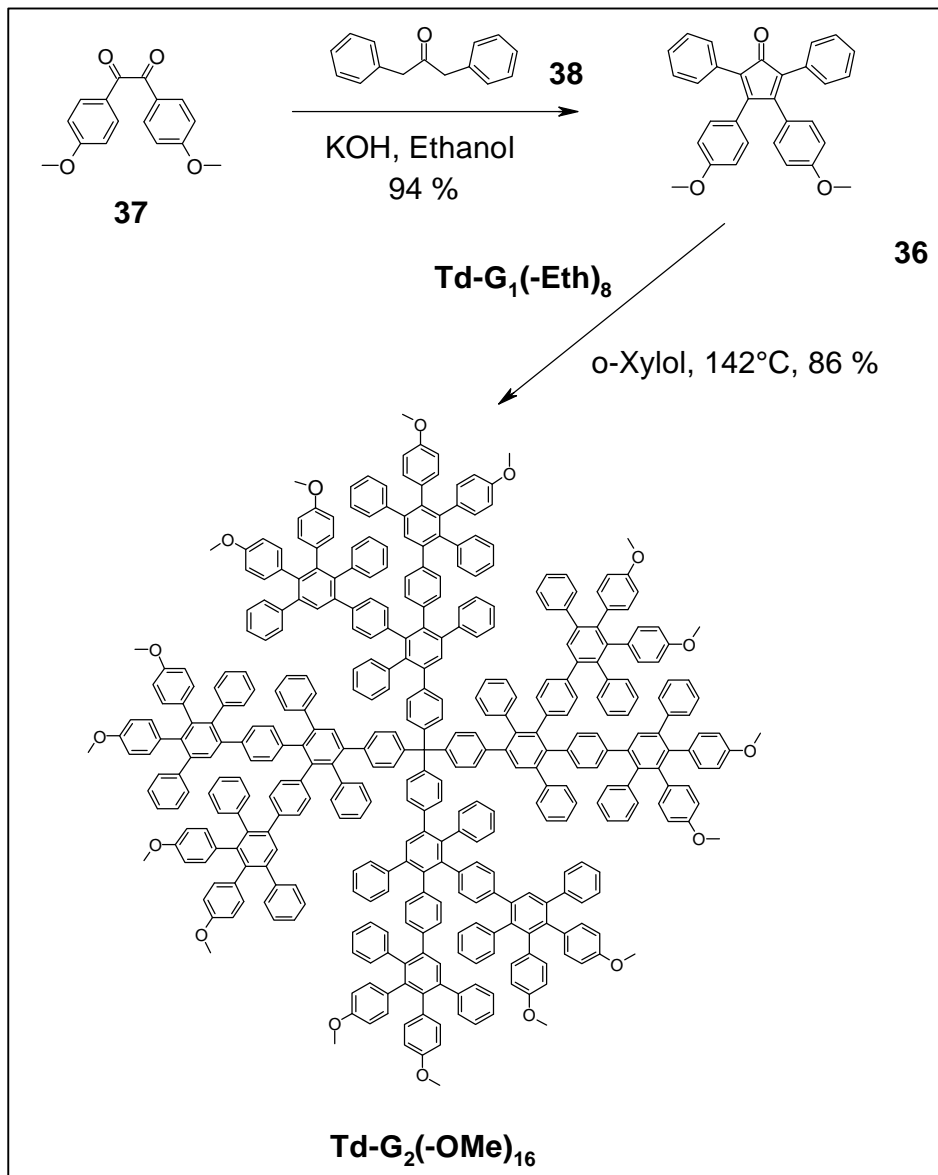


Abb. 2.5.1.2: Synthese des methoxysubstituierten Dendrimers **Td-G₂(-OMe)₁₆**

Das Tetraphenylcyclopentadienon **36** wird anschließend in einer DIELS-ALDER-Cycloaddition mit **Td-G₁(-Eth)₈** umgesetzt. Nach 24 h Reaktion kann das Produkt **Td-G₂(-OMe)₁₆** durch Ausfällen in Methanol als weißes amorphes Pulver in 97% Ausbeute isoliert werden. Da zur weiteren Umsetzung die Entfernung von kleinsten Spuren des Tetraphenylcyclopentadienons nötig ist, wird das erhaltene Produkt zwei Tage lang mit Methanol extrahiert. Dieses, in Tetrahydrofuran sowie in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln gut lösliche Dendrimer, wurde mit Hilfe der MALDI-TOF-Spektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie

untersucht. Das Massenspektrum weist den erwarteten Massenpeak bei 5388 g/mol bzw. das für tetraedrische Polyphenylen-Dendrimere charakteristische $\frac{3}{4}$ des Massenpeaks bei 4027 g/mol auf. Das NMR-Spektrum weist ein dem Spektrum von **Td-G₂(-Me)₁₆** ähnliches Signal auf. Im aromatischen Bereich beobachtet man die für das aromatische Gerüst typischen breiten Signale. Lediglich drei Singulett-Signale können den einzelnen Protonen der zentralen Benzolringe der Pentaphenylbenzol-Einheiten zugeordnet werden, eine der ersten Schale und zwei der zweiten Schale. Im aliphatischen Bereich sind drei Singulett-Signale, die den Methoxygruppen in gleicher Weise wie die Signale der Methylgruppen in **Td-G₂(-Me)₁₆** zugeordnet werden können.

Der nächste Reaktionsschritt zur Herstellung des Initiator dendrimers, ist die polymeranaloge Abspaltung der Methylreste vom methoxysubstituiertem Polyphenylen-Dendrimer **Td-G₂(-OMe)₁₆** (s. Abb. 2.5.1.3). Dazu müssen die Methoxygruppen der Dendrimere mit geeigneten Reagenzien abgespalten werden. Zahlreiche Reagenzien, wie z. B. Bortribromid, Bromwasserstoff in absoluter Essigsäure, Trimethylsilyljodid oder Natriumthioethylat, um nur einige zu benennen, werden zur Spaltung benutzt [284]. All diesen Reaktionen ist gemeinsam, daß der Sauerstoff am Phenylring erhalten bleibt, während die Methylgruppe als Halogenid oder als Thioether abgespalten wird. Zur Abspaltung der Methyl-Gruppen von **Td-G₂(-OMe)₁₆** hat sich Bortribromid als ein sehr effizientes und reaktives Reagenz herausgestellt [285]. Bortribromid ist eine Flüssigkeit, die selbst eine starke Lewisäure ist und mit Wasser stark exotherm zu Borsäure reagiert. Im Gegensatz zu anderen starken Lewisäuren (z. B. Eisen-(III)-chlorid) ist sie jedoch kein Oxidationsmittel. Zur Sicherung der Vollständigkeit der Reaktion von **Td-G₂(-OMe)₁₆** mit Bortribromid wird letzteres in fünffachem Überschuß pro Methoxy-Gruppe eingesetzt. Nach 24 Stunden sind alle Methylgruppen abgespalten, und man erhält nach Neutralisation mit Salzsäure und Abfiltrieren des amorphen farblosen Pulvers das sechzehnfach hydroxylsubstituierte **Td-G₂(-OH)₁₆** in 94 % isolierter Ausbeute. Das erhaltene **Td-G₂(-OH)₁₆** ist in Tetrahydrofuran und Aceton gut, in Dichlormethan und Ethanol nur wenig löslich. Weiterhin zeigt **Td-G₂(-OH)₁₆** eine gute Löslichkeit in stark basischen wäßrigen Lösungen, wie es für phenolische Hydroxyfunktionen zu erwarten ist.

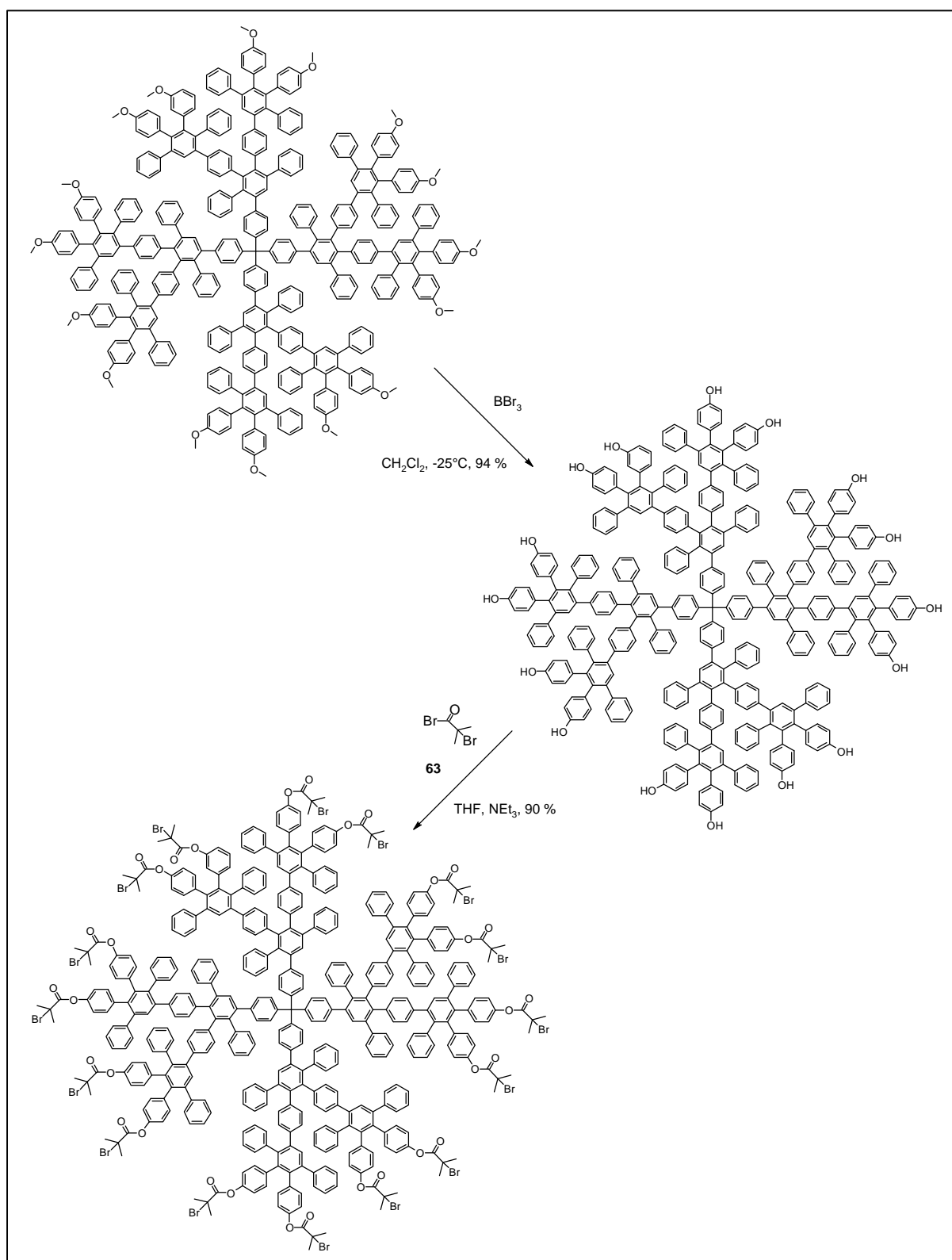


Abb. 2.5.1.3 Polymeranaloge Etherspaltung von **Td-G₂(-OMe)₁₆** und Veresterung von **Td-G₂(-OH)₁₆** zum sechzehnfachen ATRP-Initiator **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆**

Die Charakterisierung der Dendrimere erfolgte mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der ¹H-NMR-Spektroskopie. Die MALDI-TOF-Massenspektro-

2. Hauptteil

metrie ergab ausschließlich den erwarteten Massenpeak bei 5163,3 g/mol. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Dimethylsulfoxid und in Abbildung 2.5.1.4 abgebildet, zeigt im aromatischen Bereich des Spektrums die für Polyphenylen-Dendrimere charakteristische Überlagerung von Signalen, wie auch die für den schalenförmigen Aufbau charakteristischen Singulets. Weiterhin sind bei $\delta = 9,03$ und $8,94$ ppm zwei Signale zu beobachten, die den 16 phenolischen Hydroxylprotonen zugeordnet werden können.

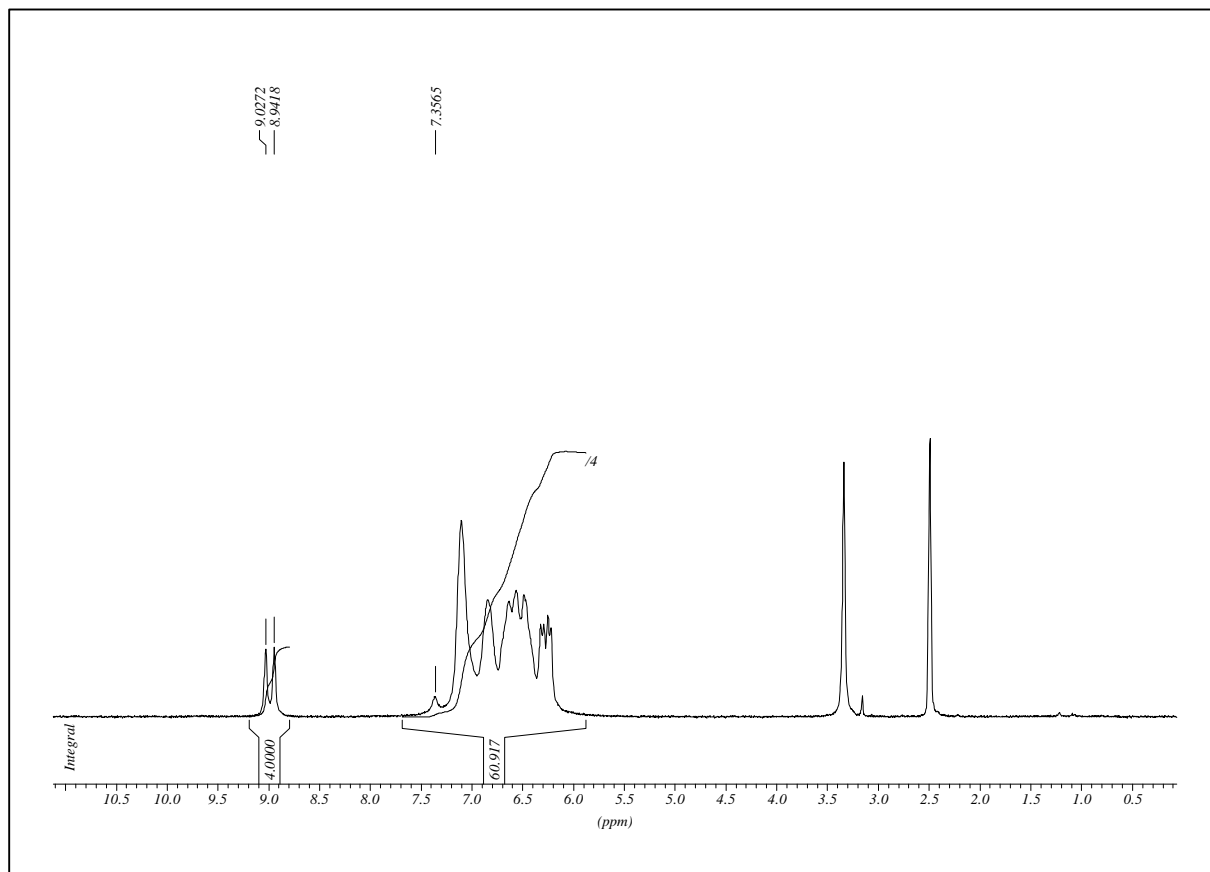


Abb. 2.5.1.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Td-G₂(-OH)₁₆** (250 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 298 K)

Im nächsten Reaktionsschritt sollen nun die Polymerisationsinitiatoren an den Polyphenylen-Kern angeknüpft werden. Für die ATRP-Polymerisation von Styrol oder *t*-Butylacrylsäure sind tertiäre Bromderivate als Initiatoren am besten geeignet [275]. Eine einfache Möglichkeit, tertiäre Bromderivate an die Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimern einzuführen, ist die Veresterung von hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern mit *iso*-Brombuttersäurebromid (**63**). In Abbildung 2.5.1.3 ist die Umsetzung von **Td-G₂(-OH)₁₆** mit *iso*-Brombuttersäurebromid (**63**) zu sehen. Zur Sicherung der Vollständigkeit der Reaktion wurden pro Hydroxy-Gruppe drei Äquivalente des Säurebromids eingesetzt und vier Tage lang in Tetrahydrofuran reagieren gelassen. Das Produkt **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** wird

2. Hauptteil

nach Ausfällen aus Methanol in 90 %-iger isolierter Ausbeute als farbloses Pulver erhalten. Es ist in Toluol, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran löslich.

In Abb. 2.5.1.5 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** zu sehen. Neben dem mit Kalium ionisierten Massenpeak bei 7565,65 g/mol (berechnet 7565,27 g/mol) beobachtet man um den Massenpeak herum weitere Peaks, die um 80 bzw. Vielfache von 80 g/mol vom Massenpeak entfernt sind. Eine Erklärung für diese Verteilung könnte die Schwäche der Brom-Kohlenstoff Bindung sein. Dabei wird wahrscheinlich beim Bestrahlen mit dem Laserlicht des Massenspektrometers die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Brom homolytisch getrennt. Dies erklärt die um Vielfache von 79 bzw. 81 g/mol, der Atommasse von Brom, niedrigeren Molekularmassen der beobachteten Signale gegenüber dem Massenpeak von **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆**. Weiterhin sind die um Vielfache von 80 g/mol größeren Molekularmassen im Massenspektrum durch die intermolekulare Addition von Bromradikale an die Dendrimere entstanden.

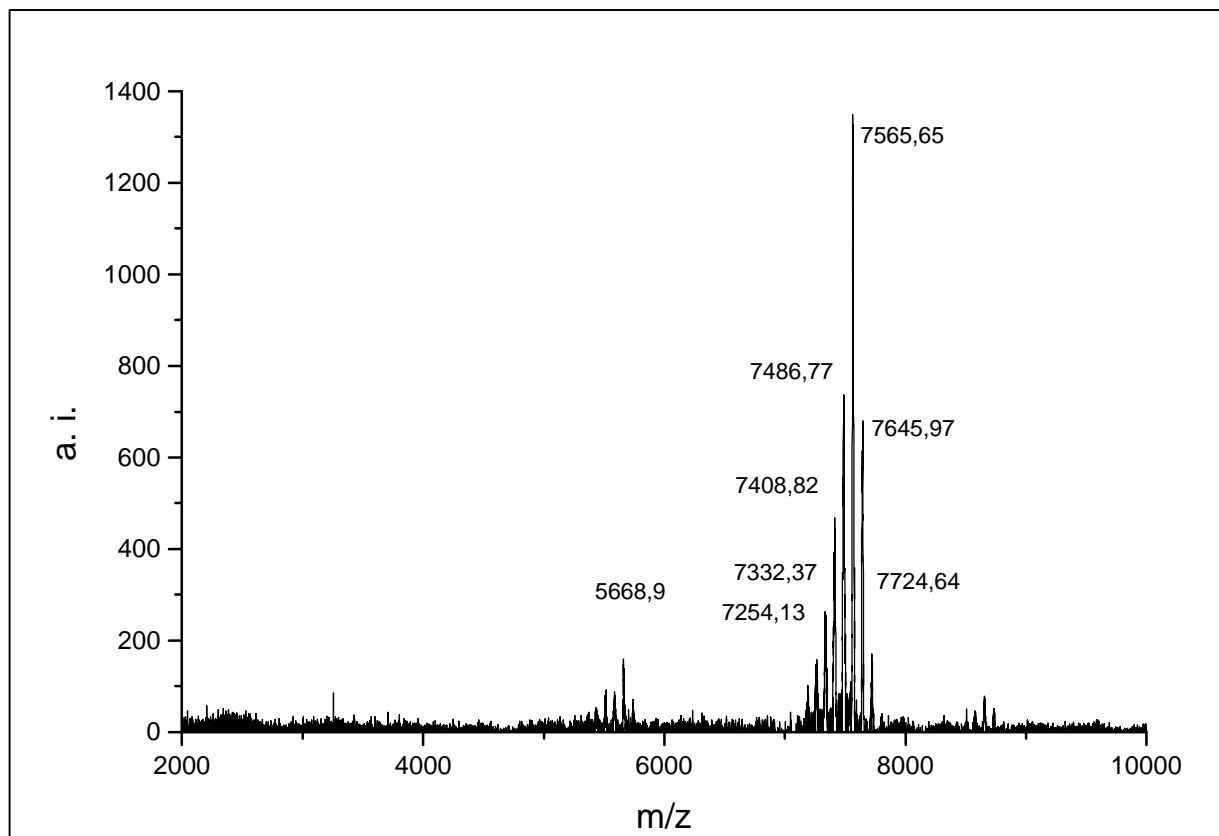


Abb. 2.5.1.5: MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** (Matrix: Dithranol, Kaliumtriflat)

2. Hauptteil

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2.5.1.6) von **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** ähnelt im aromatischen Bereich demjenigen von **Td-G₂(-Me)₁₆** und **Td-G₂(-OMe)₁₆**. Die bei $\delta = 1,95$ bzw. $\delta = 1,94$ ppm befindenden zwei Singulets sind den Methylgruppen zuzuordnen.

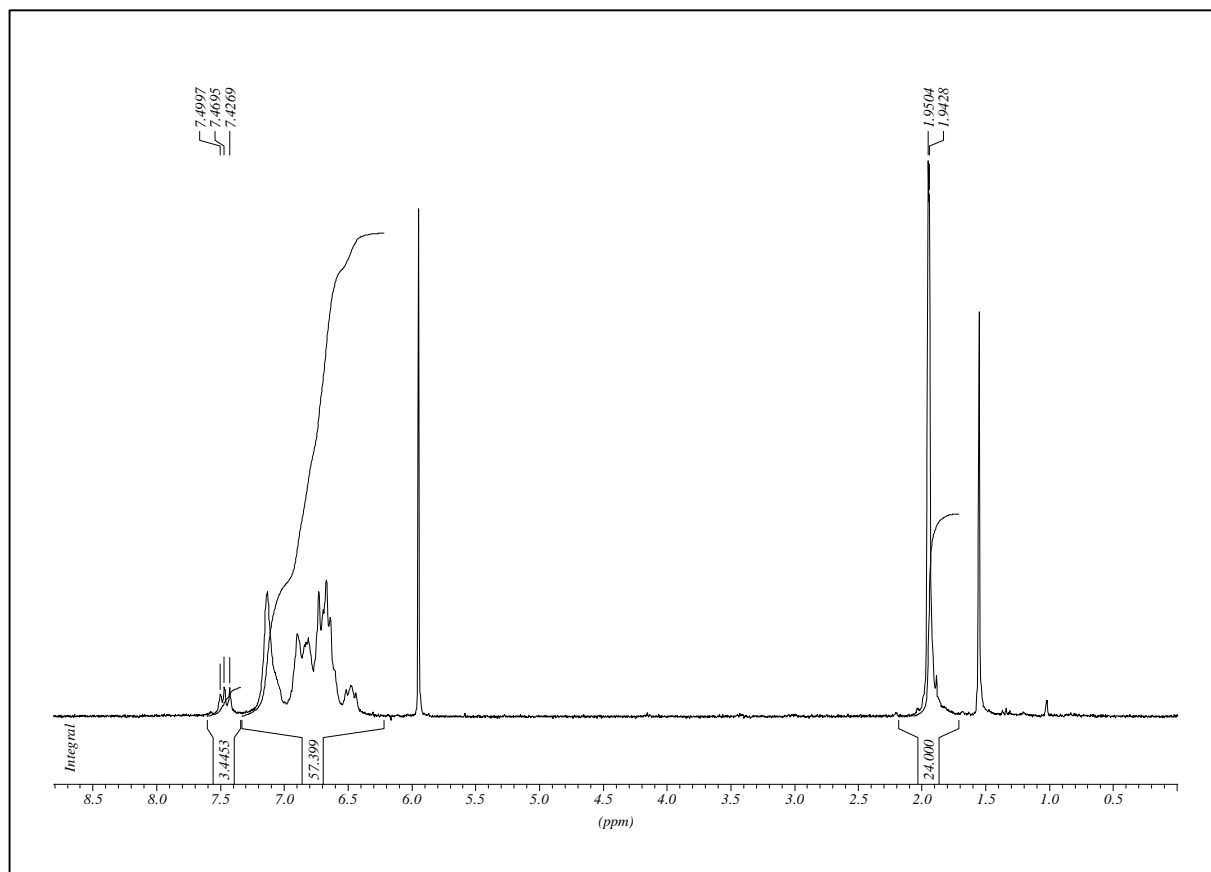


Abb. 2.5.1.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Stern-ATRP-Initiator **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆**. (250 MHz, $d_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 298 K)

2.5.1.2 Synthese und Eigenschaften der Styrol bzw. tert-Butylacrylat-Polyphenylen-Dendrimer-Stern-Polymere

Die Synthese des Polystyrol-Sterns erfolgte bei 100 °C in *o*-Dichlorbenzol. Als Katalysator wurde ein Kupfer-(I)- und Kupfer-(II)-bromid-Gemisch (20:1) eingesetzt. Letzteres hat die Rolle eines Deaktivators aktiver Radikale. Durch die Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit wird der lebende Charakter der Polymerisation gewährleistet. Als Ligand zur Stabilisierung des Übergangmetallkomplexes wurde im Verhältnis 2:1 zum Kupfer-(I)-Komplex 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl eingesetzt. Die Alkylgruppen des Liganden haben die Aufgabe der Solubilisierung der Übergangmetallspezies in der organischen Lösung. Zu diesem Initiator-Katalysatorgemisch im Lösungsmittel wurde das

Styrol in einem Verhältnis von 640 mol pro mol Initiatorfunktion zugegeben. Nach 20 Stunden Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch ausgefällt. Die gravimetrisch bestimmte Konversion betrug 20% des eingesetzten Styrols. Ein so niedriger Wert ist nötig, da bei Werten über 20 % die Kontrolle der Molekularmasse verlorengeht und gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit der irreversiblen Kupplung von Radikal-Kettenenden unterschiedlicher Sterne wächst [270]. Das Polymer wird in Form eines farblosen amorphen Pulvers erhalten, das in Tetrahydrofuran, chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

In Abbildung 2.5.1.8 sind die mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) erhaltenen Eluogramme des Initiators **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** und des Polystyrolpolymers dargestellt. Für den dendritischen Initiator erhält man eine monomodale Verteilung mit einer zahlenmittleren Molekularmasse, die einem $M_n = 5.850$ g/mol und einer Polydispersität $D = 1,03$ entspricht. Das bestätigt die in der MALDI-TOF-Massenspektrometrie beobachtete Monodispersität des Dendrimer-Initiators. Die Molekularmasse, die man aus der GPC erhält, ist, aufgrund der kompakten Form dieser Moleküle gegenüber dem Polystyrolstandard im Verhältnis zur Molekularmasse aus der Massenspektrometrie etwas kleiner. Im Gegensatz dazu weist die Molmassenverteilung des Polystyrol-Sternpolymers eine bimodale Verteilung auf. Das dieser Verteilung entsprechende Molekulargewicht beträgt $M_n = 146.400$ g/mol und die Polydispersität $D = 1,34$. Während das intensivste Signal einem einzelnen Sternpolymer entspricht, kann das zweite, weniger intensive Signal zwei und in geringem Maße drei verknüpften Sternpolymeren zugeordnet werden. Diese Verknüpfung tritt durch die Rekombination zweier aktiver Radikalkettenenden auf. Dafür spricht auch die zahlenmittlere Molekularmasse des Monomer-Signals, mit $M_n = 113.600$ g/mol für das Monomere und $M_n = 268.700$ g/mol für die verknüpften Sterne. Die Polydispersität für die einzelnen Spezies beträgt $D = 1,06$ für das monomere Sternpolymer und $D = 1,17$ für die restlichen gekoppelten Sternpolymere. Diese niedrigen Polydispersitäten deuten schon darauf hin, daß zum einen die einzelnen Sternarme geringe Polydispersitäten haben müssen und zum anderen der größte Teil der Initiatorfunktionen der Dendrimerarme gestartet haben müssen.

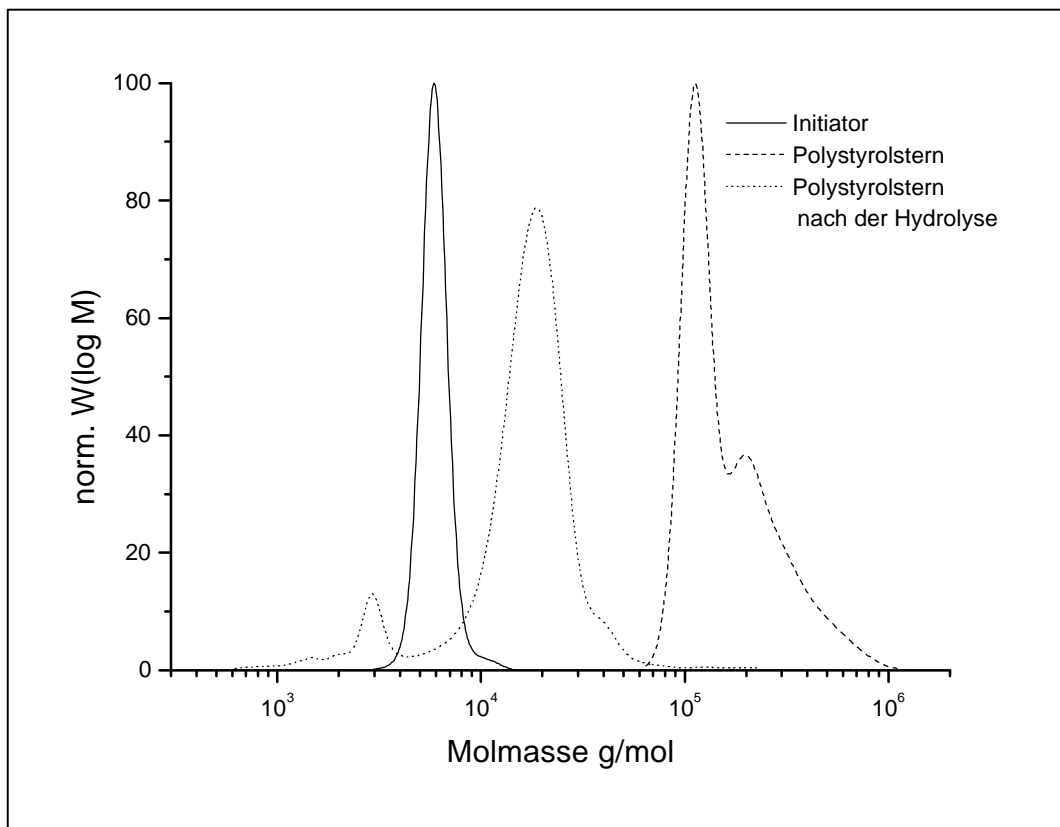


Abb. 2.5.1.8: GPC-Molmassenverteilung des Initiators $\text{Td-G}_2(-\text{OCO}(\text{CH}_3)_2\text{Br})_{16}$ bzw. des Polystyrol-Polyphenylen-Dendrimer-Sterns vor und nach der Hydrolyse

Es stellt sich nun die Frage, wie viele Initiatoren gestartet haben, und was für eine Molekularmasse und Dispersität die einzelnen Sternarme haben? Da die Polystyrolarme über Estergruppen an den Dendrimerkern gebunden sind, ist es naheliegend, die Sternarme durch basische Hydrolyse vom Dendrimerkern zu trennen. Durch Vergleich der Masse vor und nach der Hydrolyse kann die Anzahl der Sternarme berechnet und die Sternstruktur bewiesen werden [270]. Daher wurde das Polystyrol-Polyphenylen-Dendrimer-Sternpolymer mit Kaliumhydroxid in DMF bei 80 °C 48 h lang hydrolysiert. Die Molmassenverteilung des GPC ist in Abbildung 2.5.1.8 zu sehen. Man sieht ein intensives Signal mit der Molekularmasse $M_n = 16.000 \text{ g/mol}$ und der Polydispersität von $D = 1,18$ und ein kleineres Signal der Molekularmasse $M_n = 2.300 \text{ g/mol}$ und der Polydispersität $D = 1,13$. Anhand der Molekularmasse kann das erste Signal den linearen Polystyrolketten zugeordnet werden. Das wird auch durch die kleine Schulter bei $M_n = 32.000 \text{ g/mol}$ bestätigt, was den dimerisierten Ketten der verknüpften Sterne entspricht. Das weniger intensive Signal bei $M_n = 2.300 \text{ g/mol}$ entspricht dem Dendrimerkern, der nach der Hydrolyse erhalten wird. Aus dem Verhältnis der Molekularmasse des Sternpolymers und des nach der Hydrolyse erhaltenen linearen

Polystyrol erhält man einen erstaunlich niedrigen durchschnittlichen Wert von 7,1 Armen pro Dendrimer. Dieser Wert müßte heißen, daß nur etwa die Hälfte der Initiatorfunktionen am Dendrimer starten konnten. Man muß aber bedenken, daß die erhaltenen Werte für die Molekularmassen der Polymersterne aufgrund der kompakten Struktur gegenüber dem als Standard genommenem linearem Polystyrol eher zu niedrig sind, was auf eine höhere reale Anzahl an gestarteten Polymerketten deutet. Von der gleichen „Unterschätzung“ der Molekularmassen in GPC-Experimenten berichten auch GNANOU et al. an Calixaren-Stern-Polymeren [270] und MILLER et al. an Methylmethacrylat-Stern-Polymeren [286]. Der Versuch der Überprüfung der Molekularmasse des Sterns mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergab keine verwertbaren Signale, was wahrscheinlich auf die zu hohe Masse des Polymers zurückzuführen ist. Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des Verhältnisses der addierten Monomere zum Dendrimer, liegt in der NMR-Analyse.

Im Spektrum in Abbildung 2.5.1.9 ist neben den für Polystyrol typischen Signalen bei $\delta = 4,40$ ppm das Signal der mit einem Brom-Atom am gleichen Kohlenstoff benachbarten Wasserstoffe der Kettenenden zu erkennen [270]. Aus dem Verhältnis der Integrale dieses Signals zu denen der H_d -Protonen der Wiederholungseinheit erhält man, da pro Kette ein an Brom benachbarter Wasserstoff existiert, ein Verhältnis von 198 H_d -Protonen pro Polymerkette, was durchschnittlich 198 Styrolmonomeren pro Initiatorfunktion entspricht. Die aus der NMR berechnete mittlere Molekularmasse für ein Sternmolekül beträgt somit 336.000 g/mol ($198 \times 16 \times \text{Molekularmasse}(\text{Styrol}) + \text{Molekularmasse}(\text{Initiator})$), was praktisch dem dreifachen der aus der GPC berechneten Molekularmasse entspricht. Die dann berechnete Anzahl von startenden Initiatoren beträgt 21. Obwohl diese Zahl über der Anzahl der real existierenden Initiatorfunktionen liegt, beweist sie, daß praktisch alle Initiatorfunktionen gestartet haben und die GPC die Molekularmassen von Sternmolekülen stark untertreibt. Das zu hohe Verhältnis kann dadurch erklärt werden, daß die Intensität des terminalen Wasserstoffs im Vergleich zu den anderen Signalen und zum Rauschen im Spektrum sehr gering ist. Dadurch ist der Fehler der Bestimmung des Integrationsverhältnisses sehr groß.

Wenn man nun die Molekularmassen der Dendrimere, die man aus der GPC und der NMR erhält, vergleicht, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: die GPC untertreibt, während die NMR die Molekularmasse der Stern-Polymere übertreibt. Da aber die NMR auf die Anzahl, während die GPC auf die hydrodynamische Größe des Stern-Polymers anspricht, muß die Molekularmasse genauer von der NMR-Spektroskopie angegeben werden. Unter

Berücksichtigung des großen Fehlers der NMR-Messung, kann man sagen, daß alle Initiatorfunktionen gestartet haben. Danach beträgt das Molekulargewicht des Stern-Polymers berechnet aus dem Molekulargewicht der hydrolysierten Polystyrolketten $M_n = 16 \times 16.000 \text{ g/mol} = 256.000 \text{ g/mol}$. Die geringere Molekularmasse des Stern-Polymers, die aus der GPC erhalten wird, kann durch die größere Dichte dieser Moleküle erklärt werden. Der gleiche Effekt konnte auch im Falle der unsubstituierten-Polyphenylene beobachtet werden (s. Kap. 2.3.1.1).

Ein weiterer Beweis für die Existenz eines Stern-Polymers ist seine geringere Polydispersität ($D = 1,06$ für die Monomeren Stern-Polymere) gegenüber der Verteilung der Molekularmasse seiner Arme ($D = 1,13$). Dies ist nicht überraschend, da FLORY theoretisch bewiesen hat, daß Stern-Polymere bestehend aus Armen mit „einer höchstwahrscheinlichen Verteilung“ der Kettenlängen eine niedrigere Molmassen-Verteilung aufweisen, die der Formel

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1 + (1/f) \quad \text{Gl. 14}$$

entsprechen, wobei f der Funktionalität des Stern-Polymers entspricht [287]. Wenn man nun für $M_w/M_n = 1,06$ einsetzt erhält man für $f = 16,66$ was sehr gut mit der Anzahl der Initiatoren am Polyphenylen-Dendrimer übereinstimmt.

Die Herstellung eines weiteren Sternmoleküls, des *tert*-Butylacryl-Polyphenylen-Dendrimer-Sternpolymers, erfolgte analog dem Polystyrolstern. Dabei wird zum Initiator **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** das Katalysatorgemisch Kupfer-(I)- und Kupfer-(II)-bromid (20:1) und Permethyl-diethylentriamin als Ligand zugegeben. Das *tert*-Butylacrylat wird zu diesem in Anisol gelösten Gemisch in einem Verhältnis von 520 mol pro mol Initiatorfunktion zugegeben. Nach 12 Stunden Reaktionszeit bei 70 °C wird die Reaktion unterbrochen. Die zu diesem Zeitpunkt erfolgte Konversion des Monomers beträgt 15 %. Man erhält das Sternpolymer in Form eines gelben amorphen Pulvers.

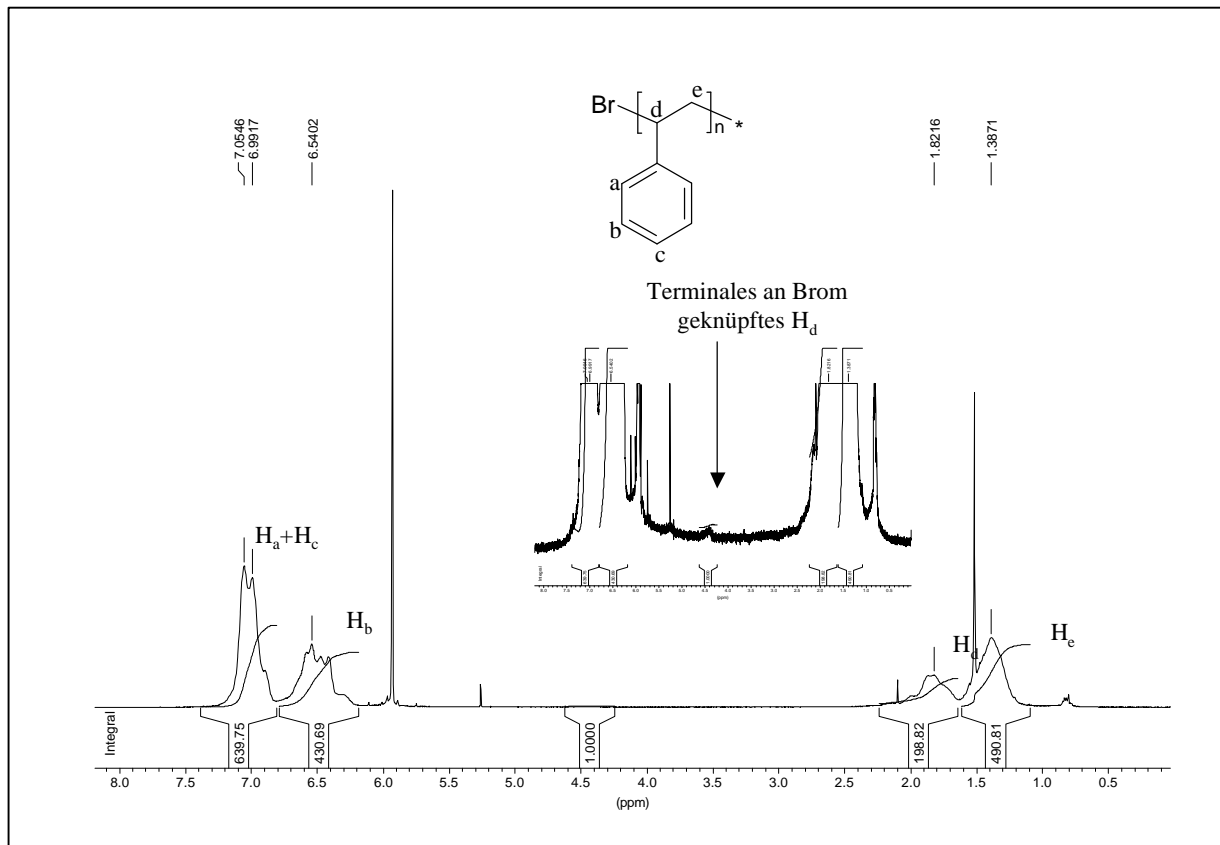


Abb. 2.5.1.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PolyStyrol-Polyphenylen-Dendrimer-Sterns in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (500 MHz, 303 K)

Wie aus der GPC-Kurve in Abbildung 2.5.1.10 zu sehen ist, erhält man für den *tert*-Butyl-Stern-Polymer eine monomodale Verteilung mit $M_n = 77.000 \text{ g/mol}$ und einer Polydispersität von $D = 1,10$. Wenn man nun mit Hilfe der Dispersität die Funktionalität des Stern-Polymers berechnet, erhält man einen Wert für $f = 10$. Dieser Wert ist niedriger als die Anzahl der Initiatoren. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß kleine Fehler in der Bestimmung der Dispersität zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Funktionalität führen. Wie bei den Polystyrol-Stern-Polymeren zu sehen war, entspricht eine Dispersität von 1,06 einer Funktionalität von 16. Bei 10 gestarteten Ketten würde dies einem Polymerisationsgrad von 60 Monomereinheiten pro Kette entsprechen.

Die Monomodalität der GPC-Kurve besagt weiterhin, daß anders als im Falle der Polystyrol-Stern-Polymeren, bei den *tert*-Butyl-Stern-Polymeren keine Verknüpfung zwischen zwei wachsenden Molekülen, zu beobachten ist. Um dies zu beweisen, wäre auch eine Trennung der linearen Polymerketten, wie im Falle der Polystyrol-Stern-Polymeren, nützlich. Leider ist dies im Falle der *t*-Butylacrylate nicht möglich, da bei der basischen Hydrolyse nicht nur die

linearen Polymer-Ketten vom Initiator getrennt werden, sondern auch eine Abspaltung der *t*-Butyl-Seitengruppen erfolgt.

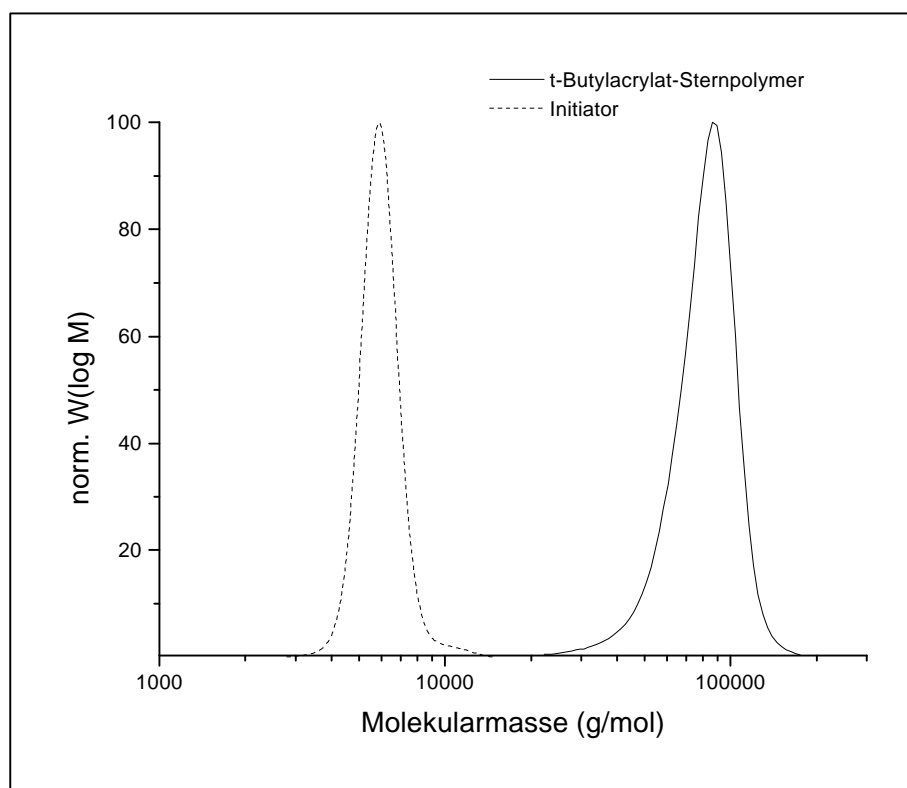


Abb. 2.5.1.10: GPC-Molmassenverteilung des Initiators $\text{Td-G}_2(-\text{OCO}(\text{CH}_3)_2\text{Br})_{16}$ bzw. des *Poly(tert-Butylacrylat)-Polyphenylen-Dendrimer-Sterns*

In Abbildung 2.5.1.11 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *t*-Butylacrylat-Stern-Polymers abgebildet. Neben den für die *Poly(t-Butylacrylat)*-Ketten typischen Protonen-Signalen beobachtet man, wie im Falle der Polystyrol-Sterne, bei $\delta = 3,57$ ppm ein Signal, das den mit einem Brom-Atom benachbarten Wasserstoffatomen der Kettenenden zugeordnet werden kann. Da jedem gestarteten Initiator ein Kettenende der wachsenden Polymerkette entspricht, muß das Verhältnis der Integrale dieses Signals zu denen des aromatischen Gerüsts, zwischen $\delta = 6,30$ und $7,80$ ppm, gleich 61 zu 4 (pro Dendrimerarm) entsprechen. Angesichts der sehr geringen Intensität dieser Signale, die sich im Rauschbereich des NMR-Spektrums befindet, ist ein Verhältnis von 55 zu 4 sehr nahe dem erwarteten Verhältnis, was eine eindeutige Zuordnung dieses Signal dem mit Brom benachbarten Wasserstoffatomen zuläßt. Dies erlaubt weiterhin die Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades der Polymerketten. Sie ist gleich mit dem Integrationsverhältnis der Protonen der Kettenenden und den H_c Protonen der Wiederholungseinheit. Man erhält somit einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 63,5 Monomeren pro gestarteter Kette. Es stellt sich weiterhin die

Frage, ob alle Initiatoren gestartet haben. Eine Beantwortung, wie im Falle der Polystyrol-Stern-Polymere mit Hilfe des Verhältnisses der Molekularmasse des Sterns zu denen der abgespaltenen Arme, ist nicht möglich. Ein Indiz ist aber das Fehlen der aliphatischen Signale des Dendrimerinitiators bei $\delta = 1,95$ ppm. Somit hat wohl auch bei den *t*-Butylacrylat-Stern-Polymeren der größte Teil der Initiatoren gestartet.

Das aus den NMR-Spektren berechnete Molekulargewicht beträgt also unter der Annahme, daß alle Initiatoren gestartet haben, 135.000 g/mol. Dieser Wert der Molekularmasse entspricht fast dem doppelten der Molekularmasse, die mit Hilfe der GPC bestimmt wurde. Erklärt werden kann dies, wie im Falle der Polystyrol-Stern-Polymere, durch die größere Dichte der *t*-Butylacrylat-Stern-Polymere gegenüber dem als Standard genommenen Polystyrol.

Aus all diesen Beobachtungen läßt sich schlußfolgern, daß die Molekularmasse der *t*-Butyl-Stern-Polymere näher an dem aus der NMR-Spektroskopie bestimmtem Molekulargewicht von 135.000 g/mol liegt. Weiterhin ist es sehr wahrscheinlich, daß alle Initiatoren gestartet haben, wofür auch die niedrige Polydispersität des Polymers spricht.

Untersuchungen zur Dynamik dieser Sternpolymere wurden von PROF. T. PAKULA in unserem Institut durchgeführt. In Abbildung 2.5.1.12 sind die Ergebnisse der dynamischen Mechanik-Messungen präsentiert. Dabei wurden zur Bestimmung der Frequenzabhängigkeit der Speicher- und Verlustmodule G' und G'' die Proben mit Hilfe eines Rheometers Scherdeformationen ausgesetzt. Zwei für Polymere typische Relaxationsprozesse sind diesen Spektren zu entnehmen: Einer bei hohen Frequenzen, der der Segment-Relaxation der Polymerketten beim Glasübergang entspricht, und einer bei niedrigen Frequenzen, welcher der Kettenrelaxation im Fließbereich entspricht. Dazwischen liegt das Kautschuk-Plateau, ein Frequenzbereich, welcher die Elastizität der Proben charakterisiert. Dieses Plateau ist für die beiden gemessenen Proben relativ eng. Dies spricht für eine geringe Verhakung der einzelnen linearen Ketten. Eine dritte Relaxation bei niedrigen Frequenzen, die ähnlich zu Polybutadien-Sternpolymeren bei einer hohen Anzahl von Armen zu beobachten ist, kann den mechanischen Spektren nicht entnommen werden, was auch mit der relativ zu den 128 Armen der Polybutadien-Sternpolymere geringen Anzahl an Ketten zu erklären ist [281]. Weitere Untersuchungen zur eventuellen Organisation dieser Sternpolymere wie auch zur

2. Hauptteil

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Kettenlängen sind zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit im Gange.

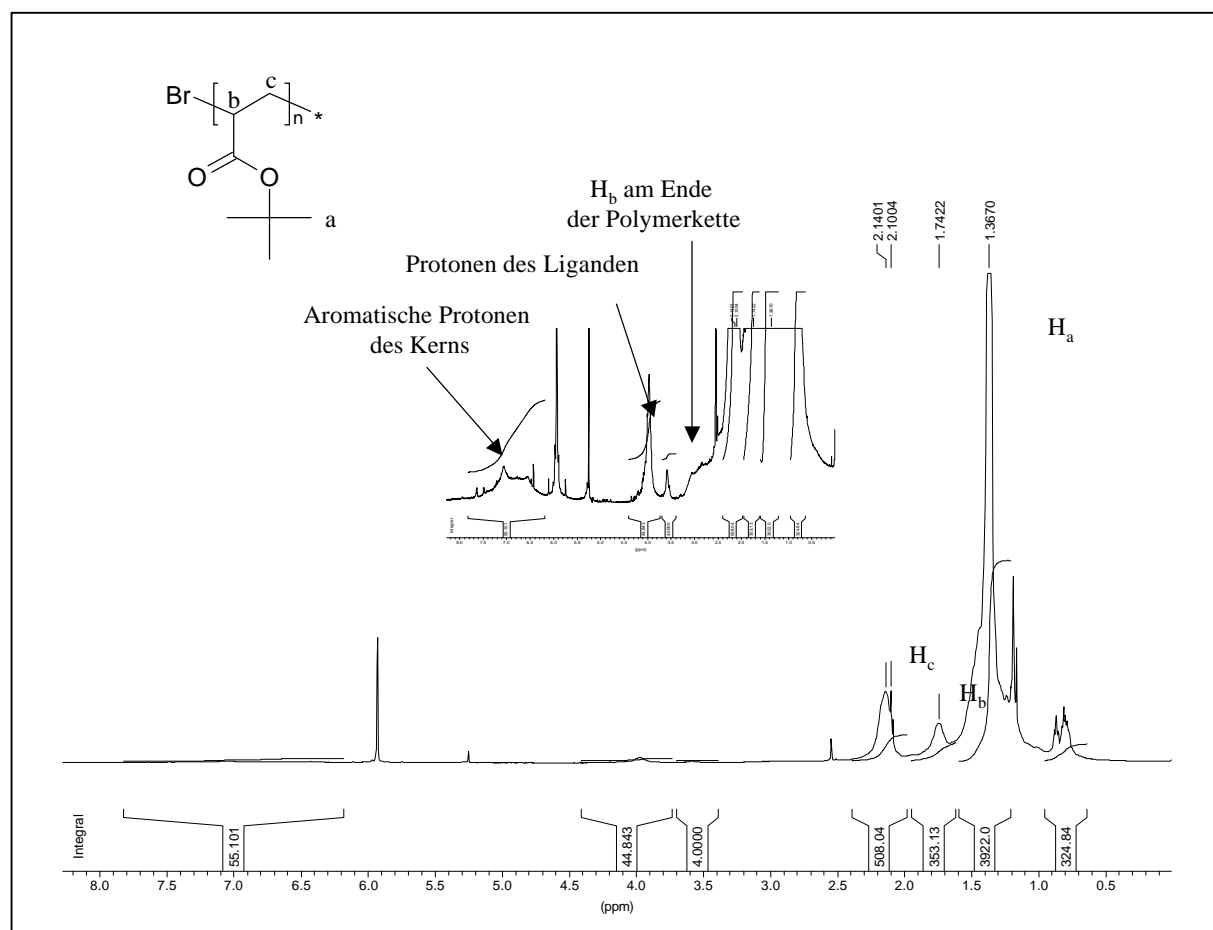


Abb. 2.5.1.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Poly(*tert*-Butylacrylat)-Polyphenylen-Dendrimer-Sterns in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (500 MHz, 303 K)

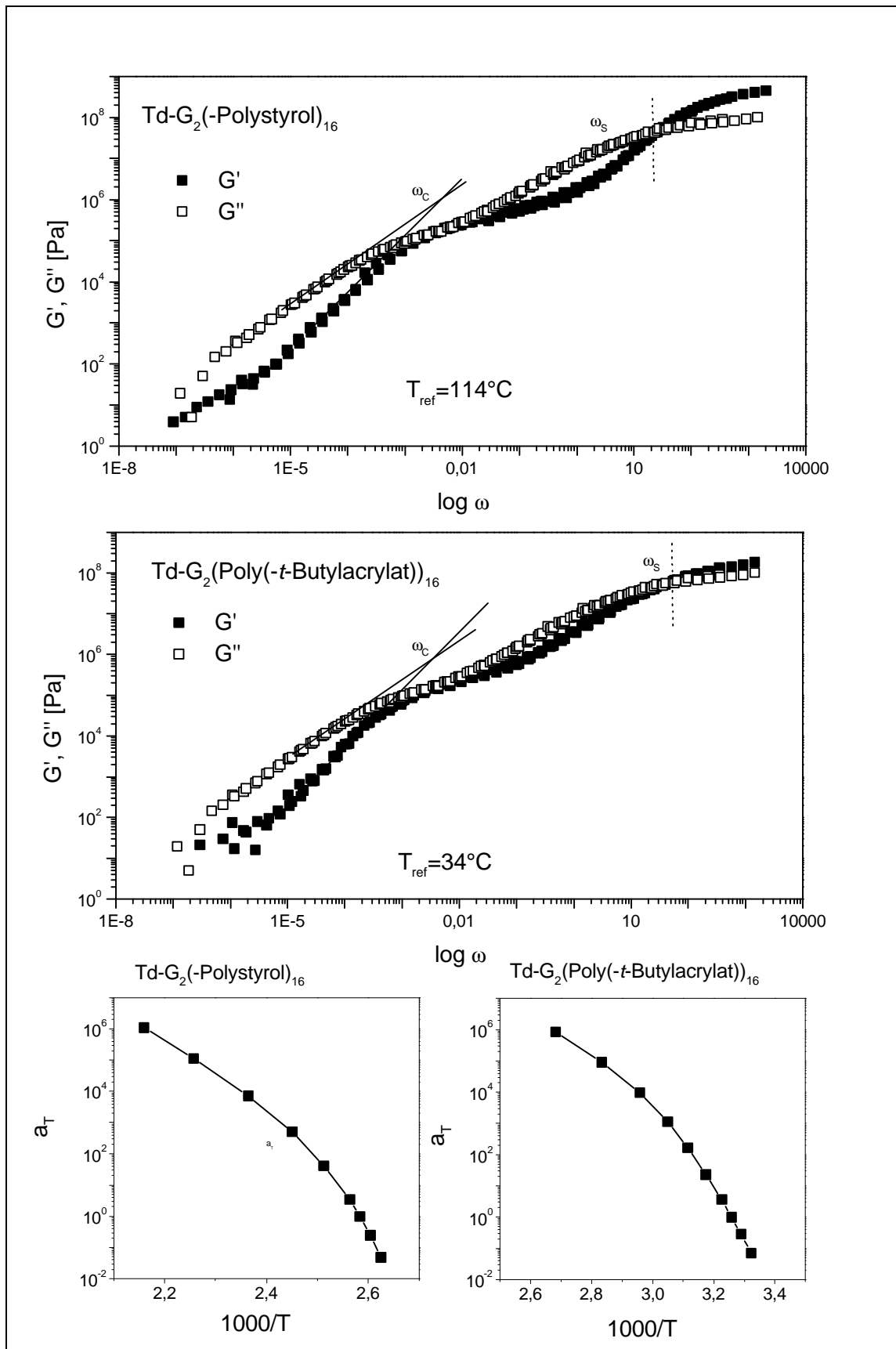


Abb. 2.5.1.12: Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' und Verlustmoduls G'' und Temperaturabhängigkeit des shift Faktors (nötig für die Konstruktion der Master-Kurven) der Stern-Polymere $\text{Td-G}_2(-\text{Polystyrol})_{16}$ und $\text{Td-G}_2(\text{Poly}(\text{tert-Butylacrylat}))_{16}$

2.5.2 16-Arm- ϵ -Caprolacton-Stern-Polymere ausgehend von Polyphenylen-Dendrimeren

2.5.2.1 *Synthese des dendritischen Initiators zur ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton*

Die zweite Initiatorfunktion, die für die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton notwendig ist, ist die Hydroxymethylfunktion, da die phenolischen Hydroxyfunktionen nicht reaktiv genug für den Start der Polymerisation sind [276, 277]. Um Hydroxymethylgruppen an Aromaten einzuführen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Eine ist, Brommethylderivate in Hydroxymethylderivate umzusetzen. Dazu müssen zuerst Brommethylderivate hergestellt werden.

Erste Versuche, methylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere mit Hilfe von N-Bromsuccinimid an den Methylgruppen zu bromieren, führten nicht nur zu polydispersen Produkten, sondern auch zu unterschiedlichen Bromierungsgraden der einzelnen Methylgruppen. Die Bromierung der Methylgruppen 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**34**) mit N-Bromsuccinimid führte nicht zum erwünschten brommethylierten Tetraphenylcyclopentadienon, welches in einem nächsten Schritt an ein ethyliertes Dendrimer addiert hätte werden sollen.

Nachdem die α -Bromierung aromatischer Methylgruppen nicht den erwünschten Erfolg brachte, wurde die Synthese von α -hydroxymethylsubstituierten Dendrimeren als Alternative in Erwägung gezogen. Ein erstes Zwischenprodukt auf dem Weg zur Darstellung dieser Dendrimere ist das α -hydroxymethylierte Tetraphenylcyclopentadienon 3,4-Bis(4-hydroxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**45**). Durch die Addition dieses Tetraphenylcyclopentadienons an ethinylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere sollten die α -hydroxymethylsubstituierten Dendrimere herstellbar sein.

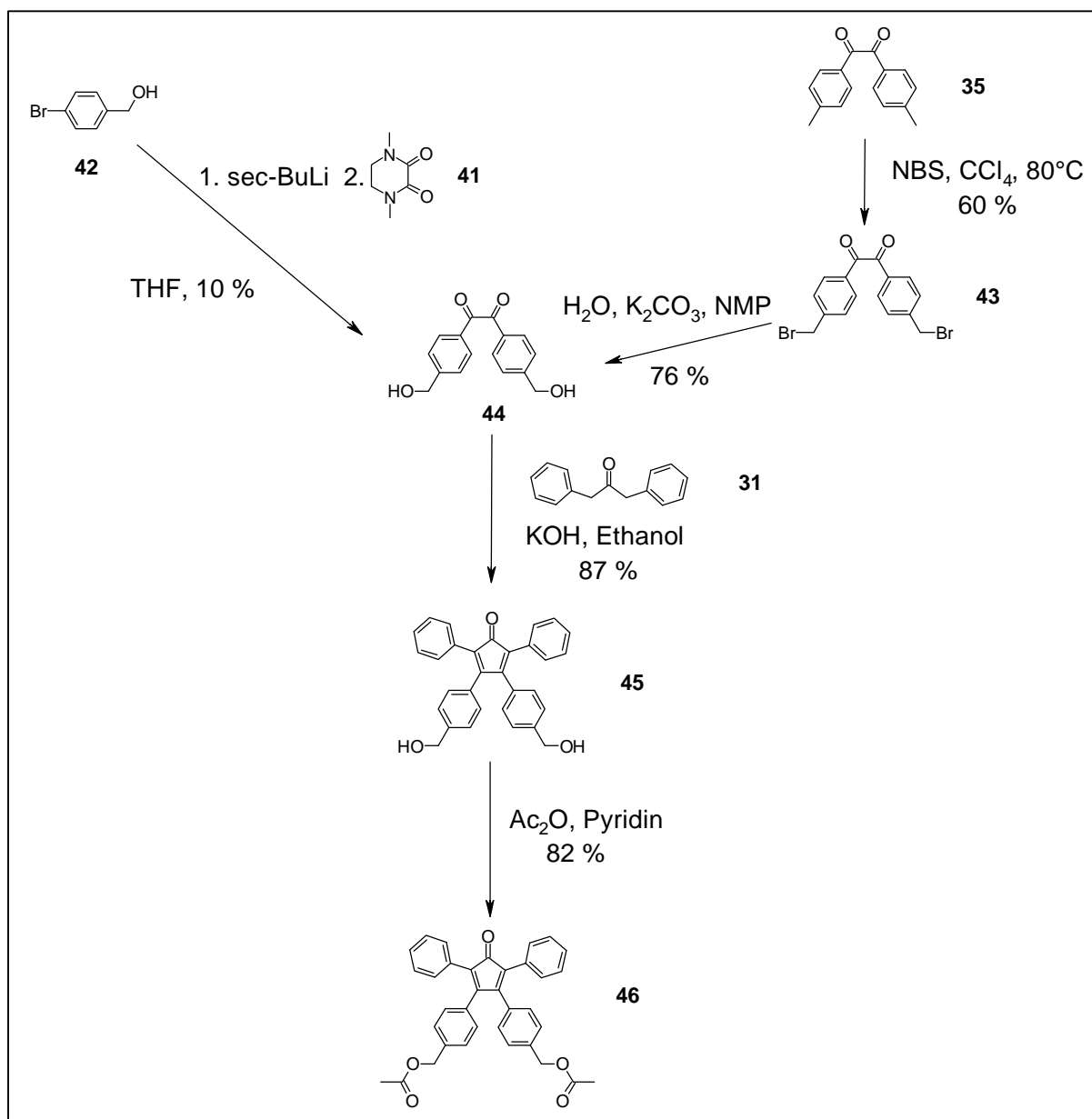


Abb. 2.5.2.1: Synthese des acetyloxymethylsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons **46**

Ein erster Ansatz zur Darstellung vom α -hydroxymethylierten Tetraphenylcyclopentadienon **45** ist die Synthese von 4,4'-Dihydroxymethylbenzil (**44**) aus 4-Brombenzylalkohol (**42**) nach der MUELLER-WESTERHOFF Methode [288] und anschließende KNOEVENAGEL-Kondensation des erhaltenen Benzils mit 1,3-Diphenylacetone (**31**). Dabei wurde im ersten Schritt das 4-Brombenzylalkohol (**42**) mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium lithiiert und das lithiierte Produkt zu einer Lösung von 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (**41**) in Tetrahydrofuran zugegeben. Nach Isolierung des hydroxymethylsubstituierten Benzils **44** lagen die erhaltenen Ausbeuten um die 10 % der Theorie. Die enttäuschend geringen Ausbeuten sind auf die zwei Möglichkeiten des doppelt lithiierten 4-Brombenzylalkohols, mit dem 1,4-Dimethylpiperazin-

2,3-dion (**41**) zu reagieren, zurückzuführen: an dem Phenyllithiumreaktionszentrum bzw. an der lithiierten Benzyloxy-Position. Das Schützen der Benzyloxy-Gruppe, z. B. mit 2H,3H-Dihydropyran oder Triphenylchlormethan, führte nicht zur Erhöhung der Ausbeute des gewünschten Produktes. Somit mußte ein anderer Weg zur Synthese des 4,4'-Dihydroxymethylbenzils gefunden werden.

Ausgangspunkt dieser neuen Synthesevariante ist das 4,4'-Dimethylbenzil (**35**), das mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan zum 4,4'-Dibrommethylbenzil (**43**) umgesetzt wurde [289]. Nach Umkristallisation aus Aceton konnte die reine Substanz in 60 %-iger Ausbeute erhalten werden. Eine KNOEVENAGEL-Kondensation des 4,4'-Dibrommethylbenzils (**43**) mit 1,3-Diphenylacetone (**31**) zu einem brommethylierten Tetraphenylcyclopentadienon war wegen der Nebenreaktion der Brommethylgruppen mit der Kondensationsbase Kaliumhydroxid nicht möglich. So müssen zuerst die Brommethylgruppen in Hydroxymethylgruppen umgewandelt werden. Die Umwandlung erfolgte mit Wasser in N-Methylpyrrolidon, woraus das 4,4'-Dihydroxymethylbenzil (**44**) in 76 % Ausbeute isoliert werden konnte.

Die anschließende Kondensation des 4,4'-Dihydroxymethylbenzils (**44**) mit 1,3-Diphenylacetone (**31**) wurde in Methanol, mit Kaliumhydroxid als Base, durchgeführt. Nach der Reaktion konnte das 3,4-Bis(4-hydroxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**45**) aus der Reaktionslösung mit 87 % Ausbeute auskristallisiert werden.

Weiterhin sollte das hydroxymethylsubstituierte Tetraphenylcyclopentadienon **45** an ein ethinylsubstituiertes Dendrimer addiert werden. Dazu wurde **45** mit **Td-G₁(-Eth)₈** in siedendem o-Xylol 24 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Nach der Aufarbeitung durch Ausfällen in Methanol und Analyse mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie erhielt man ein polydisperses Produkt, dessen Massenpeaks keiner definierten Struktur zugeordnet werden können. Lediglich einige Molekularmassendifferenzen lassen auf die teilweise Addition von **45** an **Td-G₁(-Eth)₈** schließen. Scheinbar erfolgen während der Addition auch nicht näher identifizierbare Nebenreaktionen, die das Entstehen des gewünschten hydroxymethylierten Produktes nicht erlauben.

Eine Ursache der Entstehung von Nebenprodukten könnte die leichte Abspaltbarkeit der polaren Hydroxylgruppen während der Cycloaddition von den Hydroxymethylgruppen sein.

Um die Polarität zu reduzieren, müßten daher die Hydroxylgruppen geschützt werden. Zuerst wurde versucht, mit Thionylchlorid bzw. Triflatanhydrid das Hydroxyl in das entsprechende Chlormethylderivat bzw. Triflatmethylderivat umzuwandeln. Nach der Reaktion entstanden in beiden Reaktionen nur nicht näher identifizierbare polymerisierte Produkte. Dies deutet auf eine hohe Reaktivität der Chlor- bzw. Triflatderivate.

Deswegen wurde auf eine weniger reaktive Schutzgruppe zurückgegriffen, die Acetylgruppe. Die Acetylierung von 3,4-Bis(4-hydroxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**45**) mit Acetanhydrid ergab in 82 % Ausbeute das 3,4-Bis(4-acetyloxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**46**). Die Addition von acetyloxymethylsubstituiertem Tetraphenylcyclopentadienon **46** mit **Td-G₁(Eth)₈** ergab nach 24-stündiger Reaktion in o-Xylol das mit Acetylgruppen geschützte hydroxymethylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimer **Td-G₂(-CH₂OAc)₁₆**, welches nach Ausfällen aus Ethanol in 77 % isolierter Ausbeute erhalten wurde. In einer polymeranalogen Reaktion konnte dann mit Kaliumhydroxid als Base die Acetylschutzgruppe von **Td-G₂(-CH₂OAc)₁₆** vollständig abgespalten werden. Das hydroxymethylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimer **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** wurde nach der Isolierung in 93 % Ausbeute erhalten. Dieses Dendrimer ist in Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid gut löslich.

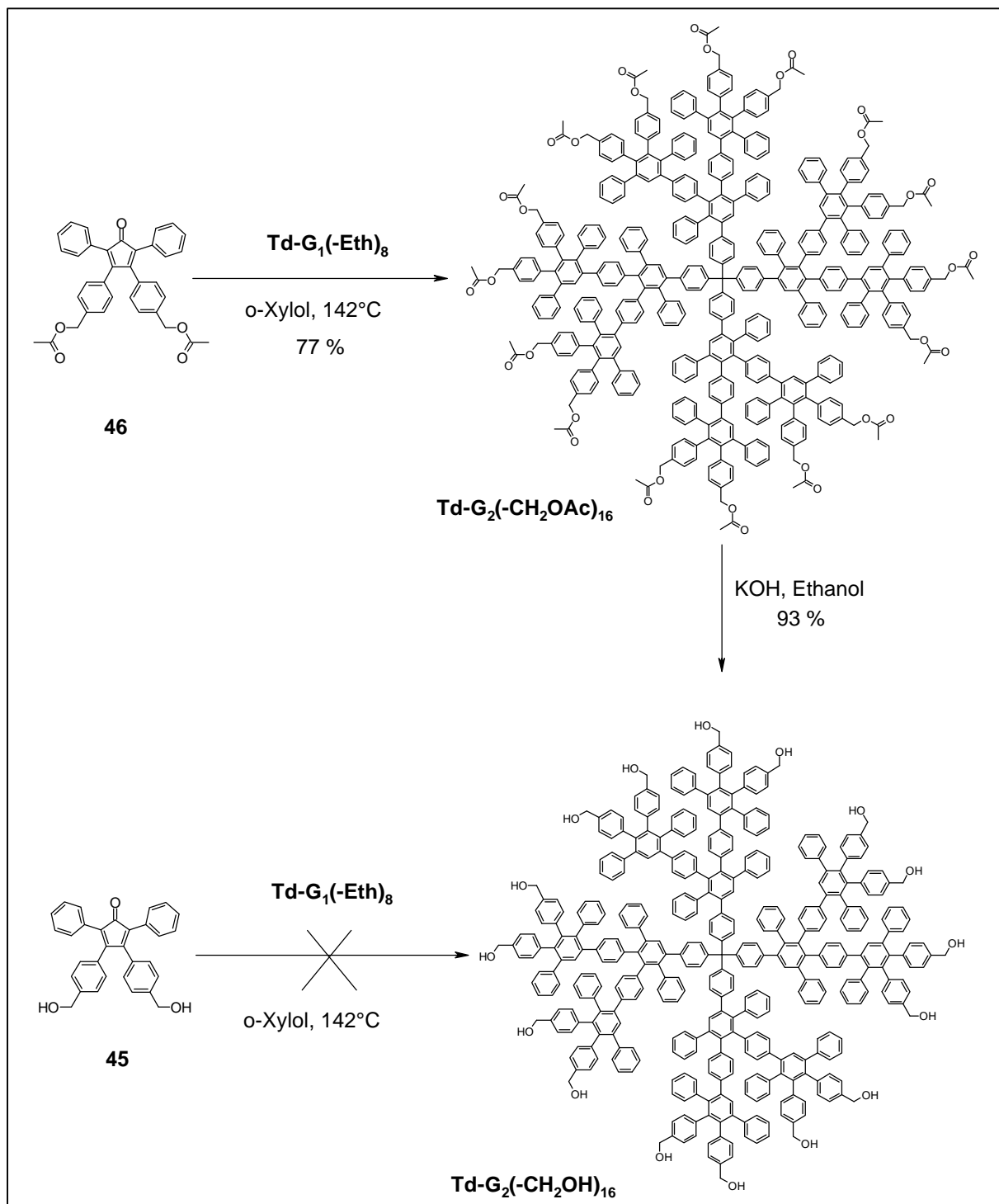


Abb. 2.5.2.2: Synthese des acetyloxymethyl- bzw. hydroxymethylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₂(-CH₂OAc)₁₆** und **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆**

Die Charakterisierung aller Stufen geschah mit Hilfe der Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie. Beispielhaft ist das MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** in Abbildung 2.5.2.3 abgebildet. Man beobachtet ein Massensignal, das dem Molekülpeak des Dendrimers plus einem Kalium-Ion entspricht (erwartet 5.405,9 g/mol).

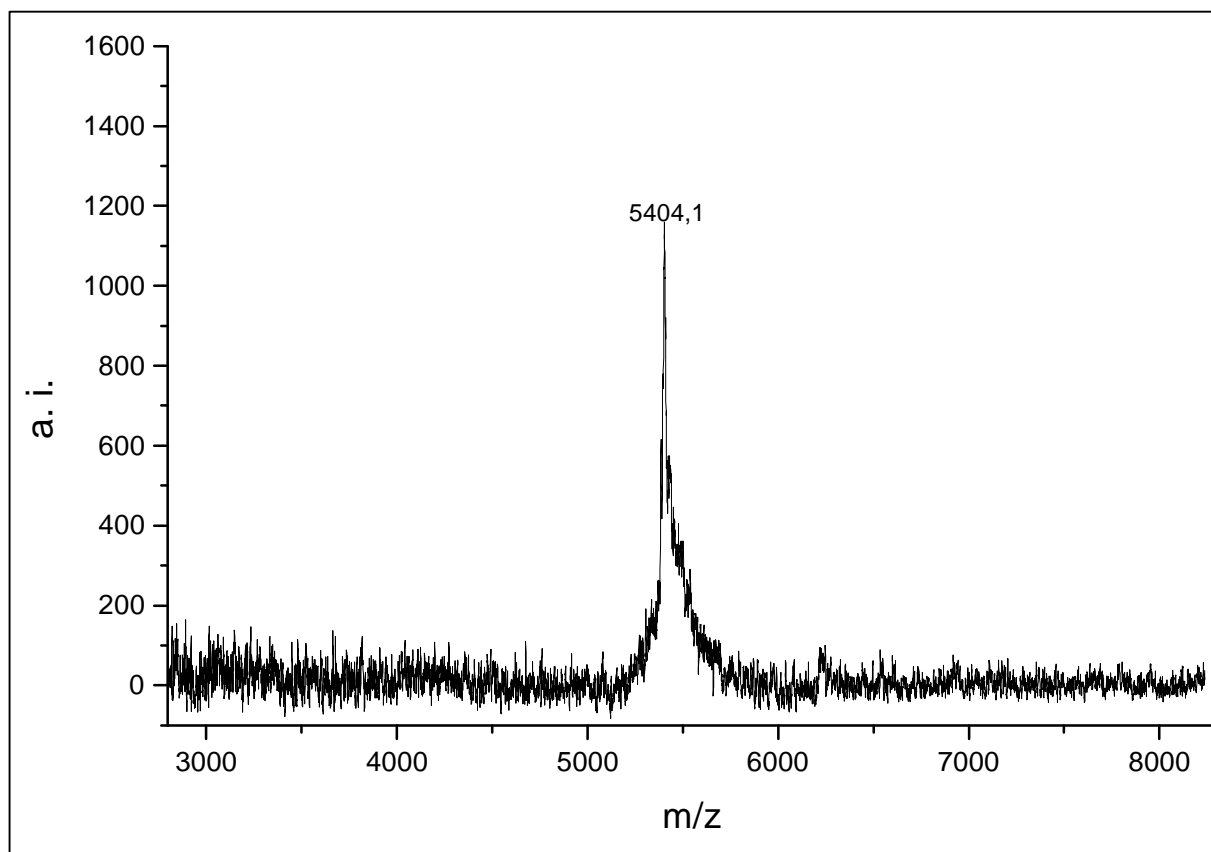


Abb. 2.5.2.3: MALDI-TOF-Massenspektrum des hydroxymethylsubstituiertem Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** (Matrix:Dithranol; Salz Kaliumtriflat)

In Abbildung 2.5.2.4 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** abgebildet. Man beobachtet neben den Signalen, die für das aromatische Gerüst charakteristisch sind, zwei Signale bei $\delta = 5,04$ ppm und $\delta = 5,02$ ppm, die aufgrund der Signalintegration den Hydroxyl-Protonen zugeordnet werden können, und bei $\delta = 4,25$ ppm ein breites Signal, das den methylenischen Protonen entspricht.

Wie aus dem Massenspektrum und dem NMR-Spektrum zu sehen ist, konnten reine Proben vom Dendrimer **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** hergestellt werden. Im Gegensatz zu anderen Dendrimern, ist der Aufwand zur Herstellung dieses Moleküls, aufgrund der vielen Syntheseschritte, die zur Herstellung des hydroxymethylsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons nötig sind, aber relativ hoch. Nichtsdestotrotz ist es der erste Zugang zu einem Polyphenylen-Dendrimer, das mit 16 benzyliischen Funktionen substituiert ist.

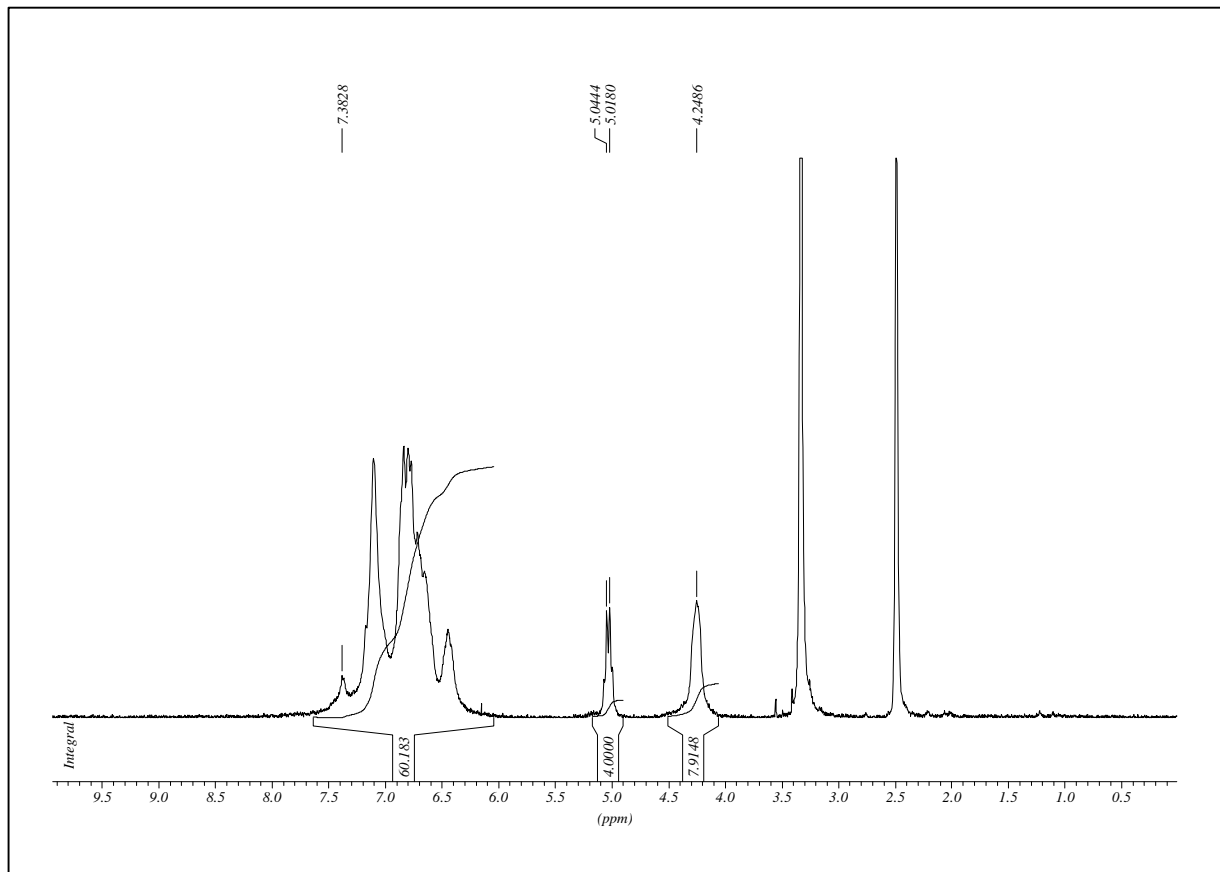


Abb. 2.5.2.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Td-G}_2(-\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ (250 MHz, d_6 -Dimethylsulfoxid, 303 K)

2.5.2.2 Synthese und Eigenschaften der ϵ -Caprolacton-Polyphenylen-Dendrimer-Stern-Polymere

Die Synthese des Poly(ϵ -caprolacton)-Stern-Polymers erfolgte in Zusammenarbeit mit V. SINIGERSKY durch die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Als Initiator wird das 16-fach hydroxymethylsubstituierte tetraedrische Polyphenylen-Dendrimer $\text{Td-G}_2(-\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ verwendet. Die Synthese der Stern-Polymere wird durch Zugabe von katalytischen Mengen des Katalysators Zinn-(II)-octanoat zur Mischung des Initiators mit dem Monomer im Verhältnis von 25:1, 100:1 bzw. 1000:1 (Monomere pro Initiatorfunktionen) durchgeführt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 150 °C werden nach dem Fällen des Reaktionsgemisches in Methanol die Sternpolymere als farblose, amorphe Substanzen erhalten.

Die Analyse dieser Sternpolymere erfolgte mit Hilfe der GPC und der $^1\text{H-NMR}$. In Tabelle 2.5.2.5 sind die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen und der NMR-Messungen vorgestellt.

Während für **G₂εCL25** ein im Verhältnis zum eingesetzten Monomer gering höheres Molekulargewicht in der GPC beobachtet wird, erhält man im Falle von **G₂εCL100** und **G₂εCL1000** viel zu geringe Molekularmassen. Dies kann zum einen durch die dichtere Struktur dieser Dendrimere im Vergleich zu dem als Polymerstandard genommenem Polystyrol erklärt werden. Zum anderen steigt mit wachsender Molekularmasse die Viskosität der Reaktionsmischung an, was zur Verhinderung der freien Diffusion der Monomere zu den Reaktionszentren führt. Dies kann auch die Zunahme der Dispersität von 1,37 und 1,36 für **G₂εCL25** und **G₂εCL100** bzw. 2,0 für **G₂εCL1000** erklären: Während für **G₂εCL25** und **G₂εCL100** praktisch das ganze Monomer abreagiert, findet im Falle von **G₂εCL1000** nur eine teilweise Umsetzung statt. Eine weitere Möglichkeit, die Molekularmasse zu bestimmen, ist die NMR-Spektroskopie.

Polymer	Eingesetztes Monomer/Initiator Verhältnis (mol:mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Durchschn. reales Monomer/Initiator Verhältnis- (mol:mol)	
				GPC	NMR
G₂εCL25	25x16:1	58.200	1,37	29:1	22,1:1
G₂εCL100	100x16:1	99.500	1,36	52:1	115,1:1
G₂εCL1000	1000x16:1	207.400	2,02	112:1	/

Tab. 2.5.2.5: *Monomer/Initiator-Verhältnis und erhaltene Molekulargewichte für die Poly(ε-caprolacton)-Sternpolymere*

In Abb. 2.5.2.7 ist beispielhaft für alle oben genannten Dendrimere das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **G₂εCL25** zu sehen. Im aliphatischen Bereich bis $\delta = 4,5$ ppm erkennt man die Signale der Protonen der Caprolacton-Polymerkette. Im aromatischen Bereich zwischen $\delta = 6,3$ ppm und $7,6$ ppm sind weiterhin die Signale der Protonen von **G₂εCL25** zu erkennen. Tieffeldverschoben kann man in diesem Bereich trotz der geringen Intensität des Dendrimer-Kerns sehr gut die drei Singulets, die den einzelnen Protonen der zentralen Benzolringe der Pentaphenylbenzol-Einheiten zuzuordnen sind, beobachten. Die zum Dendrimer-Initiator gehörenden benzyllischen Protonen sind durch die Singulets bei $\delta = 4,83$ bzw. $4,88$ ppm repräsentiert. Aus dem Integrationsverhältnis dieser Signale zu denen der α -Protonen der Caprolacton-Kette (s. Abb. 2.5.2.7) kann der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Ketten berechnet werden. Er beträgt im Falle von **G₂εCL25** $22,2$, was nah am eingesetzten Molverhältnis des Monomers zum Initiator (25) liegt. Im Falle von **G₂εCL100** beträgt der Polymerisationsgrad $115,1$. Dieser höhere Wert im Verhältnis zum eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis kann durch Wiegefehler, die aufgrund des großen Unterschiedes der Masse der eingesetzten Edukte und der viskosen Beschaffenheit des ϵ -Caprolactons, was eine genaue Dosierung verhindert, zustandekommen. Im Falle des Stern-Polymers **G₂εCL1000** konnte dieses Verhältnis nicht berechnet werden, da aufgrund des sehr geringen Molverhältnisses des Initiators zum eingesetzten Monomer keine Signale im aromatischen Bereich mehr detektiert werden können. Eine dritte Methode zur Bestimmung der Molekularmassen der Stern-Polymere, die MALDI-TOF-Massenspektrometrie, ergab keine verwertbaren Signale. Dies ist zum einen auf die hohen Molekularmassen und zum anderen auf den komplexeren Aufbau dieser Polymere gegenüber linearen Polymeren zurückzuführen.

Wenn man nun die Werte der Molekularmassen, die mit Hilfe der GPC-Untersuchungen und den NMR-Messungen erhalten wurden, vergleicht, beobachtet man stark abweichende Ergebnisse. Erklärt werden kann dieser Unterschied durch die unterschiedliche Art der Bestimmung der Molekularmassen dieser Methoden. Während die GPC eine Relativmethode ist, die einen externen Standard zur Bestimmung der Molekularmasse braucht, erlaubt die NMR-Spektroskopie die absolute Bestimmung des Polymerisationsgrades bei Kenntnis der Endgruppen und nicht zu hohen Molekularmassen. Daher sind die Werte der Molekularmassen aus der NMR-Spektroskopie glaubwürdiger als die Werte aus den GPC-Kurven.

2. Hauptteil

Weiterhin stellt sich die Frage, ob alle Initiatoren gestartet haben. Wenn man die Lage der benzylichen Protonen im Initiator **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** mit denen des Polymer-Sterns **G₂εCL₂₅** vergleicht, beobachtet man, daß diese Signale im Stern-Polymer verschoben sind. Initiatorfunktionen, die nicht gestartet haben, sollten ihre Verschiebung nicht verändern. Da im Stern-Polymer die Signale aller benzylichen Protonen nach $\delta = 4,88$ und $4,83$ ppm verschoben sind, kann man schlußfolgern, daß alle Initiatoren gestartet haben. Eine weitere Aussage über die Verteilung der einzelnen Ketten ist nicht möglich, da eine basische Hydrolyse, wie im Falle der Polystyrol-Stern-Polymeren, auch zur Spaltung der einzelnen Ketten führen würde.

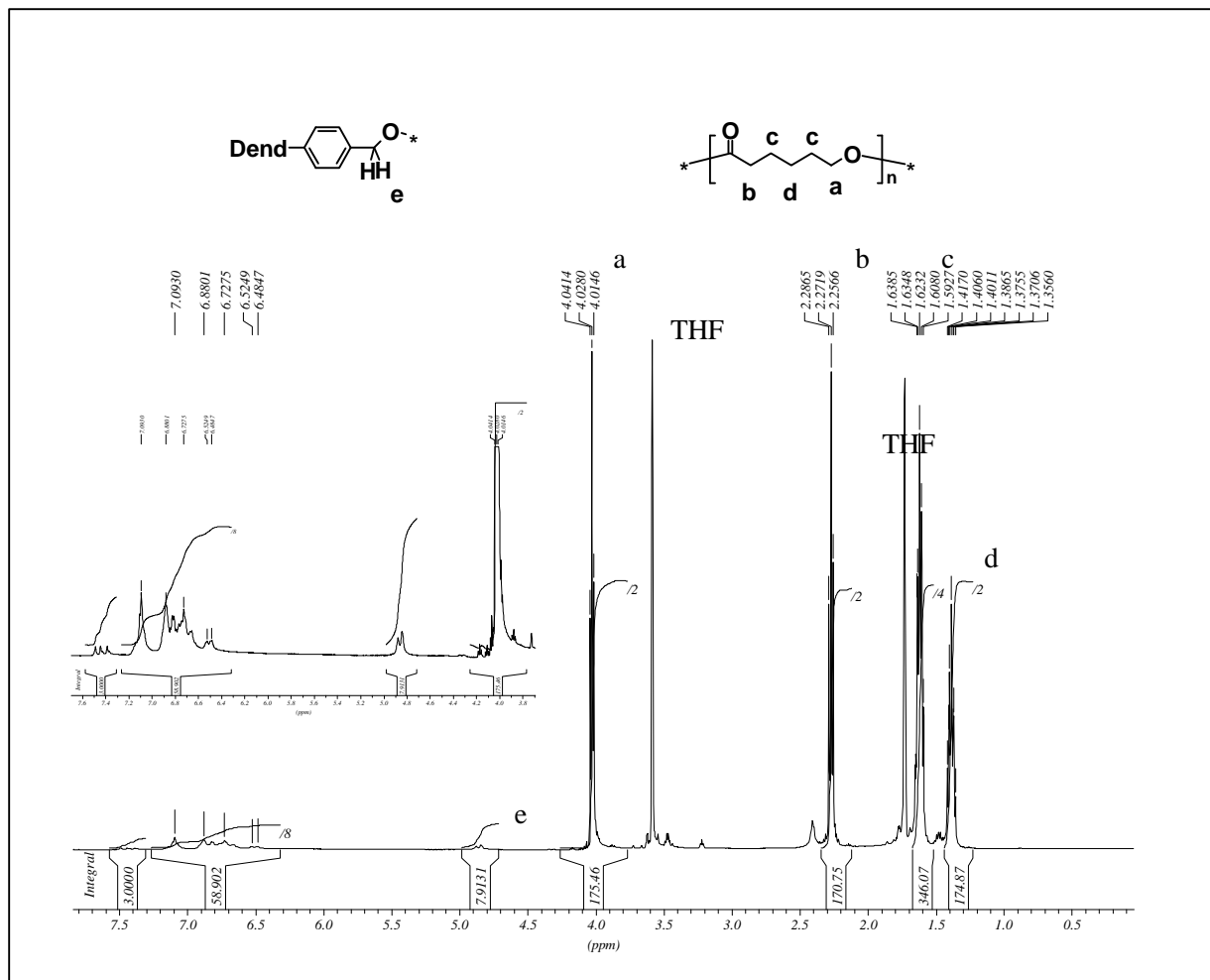


Abb. 2.5.2.7: ¹H-NMR-Spektrum des Poly(ε-Caprolacton)-Polyphenylen-Dendrimer-Sterns **G₂εCL₂₅** in d₈-Tetrahydrofuran (500 MHz, 303 K)

Somit läßt sich Schlußfolgern, daß eine Synthese von Stern-Dendrimer-Hybrid-Polymeren auf Basis von ε-Caprolacton und hydroxymethylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren mit

Hilfe der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton möglich ist. Die Molekularmasse der Sternpolymere kann durch das Monomer/Initiator-Verhältnis, insbesondere für die niedrigen Generationen, kontrolliert werden. Weiterhin starten alle Initiatorfunktionen des Dendrimers. Eine Aussage über die Verteilung der einzelnen Polymerketten der Sternpolymere ist nicht möglich.

Erste Messungen zur Untersuchung von Phasenübergängen der Caprolacton-Polymere wurden mit Hilfe der DSC ausgeführt. Man beobachtet lediglich ein Phasenübergang bei 59 °C, der dem Schmelzen der kristallinen Seitenketten zugeordnet werden kann. Zur Untersuchung der Struktur der Poly(ϵ -caprolacton)-Sterne wurden die Sternpolymere **G₂ ϵ CL25** und **G₂ ϵ CL100**, und zum Vergleich das lineare Poly(ϵ -caprolacton) **Bz ϵ CL100** (M_n = 6.500 g/mol; D = 1,35) von PROF. PAKULA mit Hilfe der Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung untersucht (s. Abb. 2.5.2.8). In den Weitwinkelstreuexperimenten der Sternpolymere und bei ihren linearen Analoga beobachtet man bei 4,13 Å, 4,02 Å und 3,73 Å Signale, die die gleiche Lage und ähnliche Linienbreiten haben. Die beobachteten Abstände entsprechen den Abständen, die für kristallisierte Caprolactonketten gemessen wurden [276, 277]. Die Linienbreite der Signale des Sternpolymers **G₂ ϵ CL100** sind praktisch gleich mit dem des linearen **Bz ϵ CL100**, was dafür spricht, daß der größte Teil der Ketten im Sternpolymer kristallisiert ist. Lediglich bei **G₂ ϵ CL25** beobachtet man eine geringere Intensität der Signale, die auf eine schlechtere Kristallisation der Ketten deutet. Dieser Effekt ist zu erwarten, da bei kürzeren Längen der Sternarme der Einfluß der Form des Dendrimers zunimmt. Dieser Effekt des Dendrimers ist um so stärker, je steifer die als Kern benutzten Dendrimere sind. Steife Dendrimere erlauben im Gegensatz zu flexiblen Dendrimern nicht die Annäherung der Initiatorfunktionen in einem Initiator-Dendrimer untereinander. Das erlaubt auch nicht die Annäherung der Wiederholungseinheiten der Polymerkette in der Nähe des Dendrimers, in diesem Falle dem ϵ -Caprolacton, aneinander und somit ihre Kristallisation. Flexible Dendrimer-Initiatoren ermöglichen dagegen eine leichtere Annäherung der Polymerketten und somit eine Kristallisation nach weniger Wiederholungseinheiten. Im Falle der Caprolacton-Sternpolymere beobachtet man einen Einfluß des Kerns bei einer Kettenlänge von 25 Wiederholungseinheiten. Daher ist es anzunehmen, daß bis etwa 20 Wiederholungseinheiten die Kristallisation der Ketten verhindert ist.

Bei Betrachtung der Kleinwinkelstreuexperimente beobachtet man bei 25 °C, also unterhalb der Schmelztemperatur der Caprolactonketten, Signale, die Abständen von 14,7 nm für **G₂εCL25**, 16,65 nm für **G₂εCL100** und 13,37 nm für das lineare **BzεCL100** entsprechen. Die geringe Intensität der Signale deutet auf eine geringe Ordnung auf der Nanometerskala. Da die Elektronendichte im Polyphenylen-Dendrimer-Kern unterschiedlich zu den Caprolacton-Ketten ist, sollten diese Signale im Falle der Stern-Polymere die Abstände der Polyphenylen-Dendrimer-Kerne zueinander widerspiegeln. Dagegen spricht, daß man diese Abstände auch im linearen Poly(ε-Caprolacton) beobachtet. Somit können diese Abstände nur Größen von Poly(ε-Caprolacton)-Nanokristallen zugeordnet werden. Bestätigt wird dies auch durch die Beobachtung, daß bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt der Poly(ε-Caprolacton)-Ketten diese Signale verschwinden. Dies deutet darauf hin, daß auf der Nanometerskala, bedingt durch das mizellare Verhalten der Sterne, keine Ordnung existiert. Grund dafür, daß sich die Sternpolymere im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Dendrimeren nicht organisieren, ist zum einen die leichte Kristallisierbarkeit der Ketten, die einer Selbstorganisation der Sternpolymere entgegenwirkt, zum anderen die Länge der Ketten, die eine Wechselwirkung der Polyphenylen-Kerne verhindert. Es entsteht so eine amorphe Nanostruktur, die durch die Kristallisationswechselwirkungen der Poly(ε-Caprolacton)-Ketten beeinflusst wird.

Zusammen mit den Streuexperimenten wurden auch Viskositätsmessungen in der Schmelze für die synthetisierten linearen und Stern-Polymere durchgeführt. Die erhaltenen Werte für die Viskosität sind in Tabelle 2.5.2.9 präsentiert. Als erstes erkennt man, daß wie erwartet die Viskosität der Stern-Polymere mit der Molekularmasse zunimmt. Zum Vergleich wurden auch die Viskositäten dreier linearer Poly-(ε-Caprolacton)-Polymere **BzεCL25**, **BzεCL100** und **BzεCL1000** herangezogen.

	M _n (g/mol)	M _w /M _n	η (Pa s)
G₂εCL25	58.200	1,37	75,6
G₂εCL100	99.500	1,36	183,7
G₂εCL1000	207.400	2,02	1.266
BzεCL25	6.000	1,35	1,2631
BzεCL100	14.600	1,68	18,834
BzεCL1000	39.300	1,24	25.000

Tab. 2.5.2.9: *Viskosität und Molekulargewichte für die Poly(ϵ -Caprolacton)-Sternpolymere bzw. deren lineare Analoga*

Wenn man nun die Viskositäten gegen das Molekulargewicht graphisch aufträgt (s. Abb. 2.5.2.10), kann man leicht erkennen, daß die Viskositäten der Stern-Polymere bei gleicher Molekularmasse viel niedriger sind als die der linearen Analoga. Der Unterschied beträgt etwa zwei Zehnerpotenzen. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß durch die Anknüpfung der Kettenenden der linearen Ketten an einem Kern diese in der Schmelze nicht so leicht Knäuel bilden können und somit auch leichter aneinander vorbeigleiten. Im Gegensatz dazu bilden lineare Ketten sogenannte physikalische Verknüpfungen, die ein leichtes Nebeneinandervorbeigleiten der Ketten nicht erlauben.

Untersuchungen an anderen Stern-Polymeren zeigen ähnlich wie die hier vorgestellten Caprolacton-Stern-Polymere eine starke Abhängigkeit von der Länge der Polymerketten. So konnte ROOVERS an 32-Arm Polybutadien-Stern-Polymeren eine Zunahme von $4,95 \cdot 10^2$ Pa s bei einem Molekulargewicht von $1,69 \cdot 10^5$ g/mol über $6,58 \cdot 10^4$ Pa s bei $5,58 \cdot 10^5$ g/mol zu $1,7 \cdot 10^7$ Pa s bei $13,3 \cdot 10^5$ g/mol beobachten [290]. Somit entspricht der Wert der Viskosität der Polybutadien-Stern-Polymere, von der Größenordnung her, denen der Caprolacton-Stern-Polymere. Im Gegensatz zu den Caprolacton-Stern-Polymeren variiert die Viskosität der Polybutadien-Stern-Polymere wenig mit der Anzahl der Arme. Dieses Verhalten der Caprolacton-Stern-Polymere ist auch für Dendrimere, wie z. B. den Polyamidoamin-Dendrimere, bei denen man auch eine niedrigere Viskosität der Dendrimere gegenüber den linearen Analoga beobachtet charakteristisch [291]. Während die Viskosität im Falle der Dendrimere mit zunehmender Molekularmasse immer weniger zunimmt und sogar in manchen Fällen, wie z. B. den Poly(phenylenether)-Dendrimere von FRÉCHET et al., nach einem Durchgang durch ein Maximum, wieder abnimmt, verhalten sich die Caprolacton-Stern-Polymere eher linearen Polymeren ähnlich, deren Viskosität mit zunehmendem Molekulargewicht immer mehr zunimmt [292]. Dies kann auf die zunehmende Bildung von Knäueln der linearen Ketten zurückgeführt werden, was bei Dendrimere aufgrund ihrer hohen Verzweigung nicht stattfinden kann.

Somit liegt das Verhalten von Stern-Dendrimer-Hybrid-Polymeren zwischen denjenigen von Dendrimere, wie an der Abhängigkeit der Viskosität von der Verzweigung zu sehen war,

2. Hauptteil

und demjenigen von Stern-Polymeren, die eine zunehmende Viskosität mit dem Molekulargewicht aufweisen.

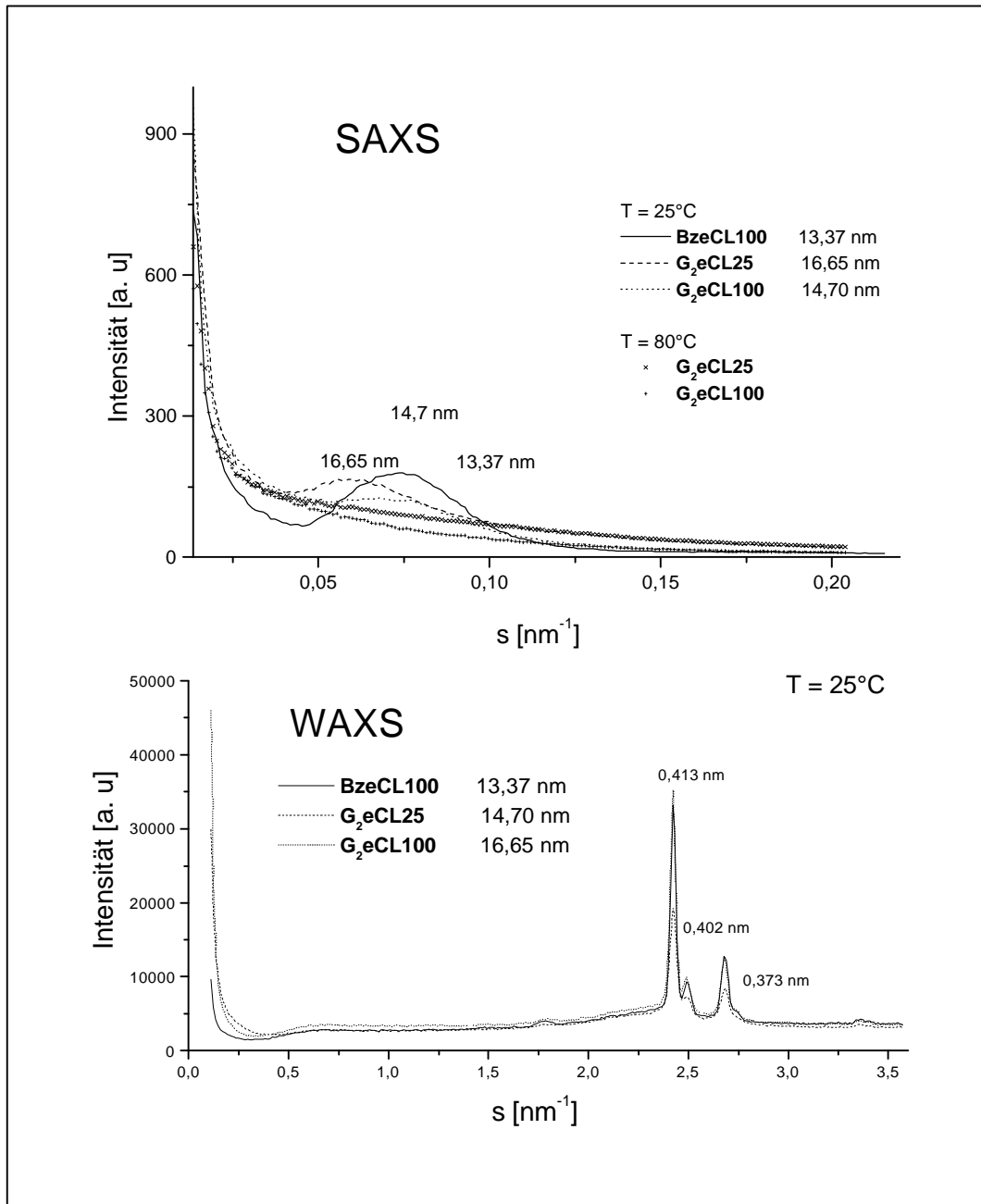


Abb. 2.5.2.8: Röntgenklein- (oben) und -weitwinkelstreuungskurven (unten) der Sternpolymere **G₂eCL25** und **G₂eCL100** bzw. des linearen Polymers **BzeCL100**.

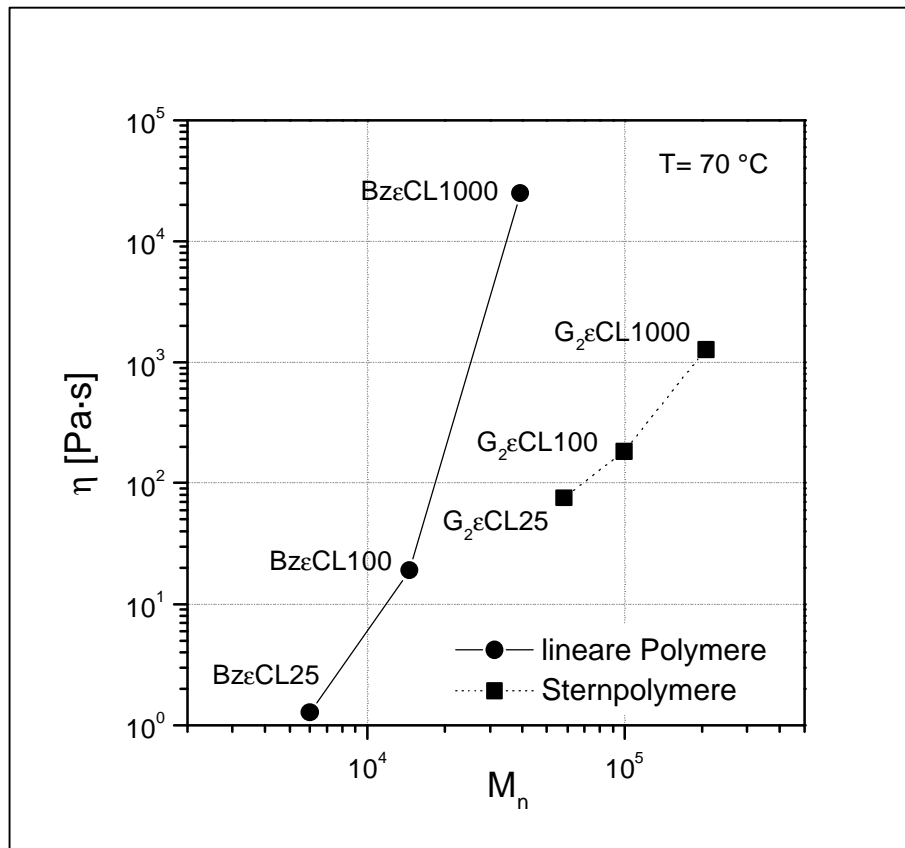


Abb. 2.5.2.10: Abhängigkeit der Viskosität von der Molekularmasse für die Sternpolymere $G_2\epsilon CL_{25}$, $G_2\epsilon CL_{100}$ bzw. $G_2\epsilon CL_{1000}$ und den linearen Polymeren $Bz\epsilon CL_{25}$, $Bz\epsilon CL_{100}$ bzw. $Bz\epsilon CL_{1000}$

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit Hilfe der Polyphenylen-Dendrimer-Initiatoren $Td-G_2(-OCO(CH_3)_2Br)_{16}$ bzw. $Td-G_2(-CH_2OH)_{16}$ Stern-Dendrimer-Hybrid-Polymere unterschiedlicher Größe und niedriger Dispersität hergestellt werden können. Im Falle des Polystyrol-Polyphenylen-Dendrimer-Stern-Polymers kann der Sternaufbau durch die Spaltung der Ketten vom Kern nachgewiesen werden. Weiterhin kann für die Stern-Polymere der Start aller Initiatoren nachgewiesen werden. Streuexperimente, bzw. dynamisch-mechanische Messungen, bestätigen den Stern-Polymercharakter dieser Moleküle. Deren Eigenschaften liegen zwischen denen der Dendrimere und denen flexibler Sternpolymere. Eine Selbstorganisation der Stern-Polymere konnte aber aufgrund der zu geringen Anzahl an Polymerarmen nicht beobachtet werden.

2.6 Wasserlösliche Polyphenylen-Dendrimere und ihre Gast-Komplexierungseigenschaften

Seit ihrer Einführung werden Dendrimere als potentielle Kandidaten für Anwendungen in der Wirt-Gast-Chemie betrachtet [44, 153, 293]. Dies liegt daran, daß man sich erhofft, mit Hilfe von Dendrimeren pharmazeutische Wirkstoffe transportieren zu können.

Erste Untersuchungen zu Dendrimeren, die andere Moleküle einlagern können, wurden von TOMALIA et al. durchgeführt [294]. Dabei konnte mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Relaxationsmessungen nachgewiesen werden, daß sich Gast-Moleküle, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure oder Acetylsalicylsäure, in Chloroform als Lösungsmittel in Poly(amidoamin)-Dendrimere einlagern.

Da für pharmazeutische Anwendungen Wasserlöslichkeit ein wichtiger Parameter ist, sind mizellare Systeme basierend auf an der Oberfläche säurefunktionalisierten Dendrimeren als Wirtmoleküle von besonderem Interesse. NEWKOME et al. hat als unimolekulare Mizelle ein 36-fach carboxy-endfunktionalisiertes Alkan-Dendrimer zur Einlagerung zahlreicher lipophiler Proben wie z. B. Pinacyanolchlorid, Phenolblau oder Diphenylhexatrien benutzt [183]. Die Dendrimer-Gast-Wechselwirkungen dieser Proben können mit Hilfe der UV- und Fluoreszenz-Spektroskopie beobachtet werden. Eine andere unimolekulare Mizelle, aufgebaut auf ein Poly(phenylenether)-Dendrimer, wurde von FRÉCHET et al. präsentiert [295]. Diese Dendrimere erhöhen nicht nur die Solubilität von aromatischen Molekülen, wie z. B. Pyren in Wasser, sondern ermöglichen auch die Herstellung eines recycelbaren Systems: Durch Fällung des Pyren-geladenen Dendrimers in Wasser mit Essigsäure, gefolgt von der Resolvatisierung in Tetrahydrofuran und Entfernung des Dendrimers mit Hilfe einer basischen wäßrigen Lösung, konnte das Pyren vollständig aus der wäßrigen Phase in die Tetrahydrofuran-Phase überführt werden.

Topologische Einlagerungen von Gästen in Kern-Schale-Moleküle wurden von MEIJER et al. präsentiert [62]. „Topologische Einlagerung“, ein von MACIEJEWSKI 1982 eingeführter Begriff [296], bezieht sich hier auf die Einlagerung von Gast-Molekülen in definierte Kavitäten im Inneren eines Wirts-Moleküls. MEIJER et al. modifizierten dafür ein fünfte Generation Poly(propylenimin)-Dendrimer mit sperrigen Substituenten, typischerweise N-*t*-BOC-geschütztes L-Phenylalanin. Sie erhielten dadurch eine globuläre Struktur mit einem

weichen flexiblen Kern und einer harten Schale. Dieses Molekül nannten sie „dendritic box“, da es leicht kleine Moleküle im Inneren einlagern kann. Dabei erfolgt die Einlagerung der Gäste, die zu tertiären Aminen eine Affinität aufweisen müssen, durch die Reaktion des Poly(propylenimin)-Dendrimers mit einem aktivierten Ester von *N-t*-Boc-L-Phenylalanin im Beisein der Gastmoleküle. Eingehend wurde die Einlagerung in die „dendritic box“ von Bengalrosa untersucht. Der eingeschlossene Farbstoff zeigt eine starke Fluoreszenz bei $\lambda = 600$ nm, während der freie Farbstoff bei dieser Wellenlänge gelöscht wird.

Die in der Literatur beschriebenen Dendrimer-Mizellen haben mit Ausnahme des von WEBSTER synthetisierten wasserlöslichen Iptycen-Dendrimers, welches für die Einlagerung von Molekülen viel zu klein ist, kein steifes Gerüst. Daher sind sowohl die Lokalisation des Gastes als auch die Aufklärung der Natur des Wirts-Gast-Komplexes schwierig [128]. Dies ist aber von Bedeutung, um eine gezielte Untersuchung von Wechselwirkungen, wie z. B. Energietransferprozessen mehrerer Farbstoffmoleküle innerhalb eines Dendrimermoleküls, zu untersuchen.

Im Gegensatz zu aliphatischen Dendrimeren besitzen steife Dendrimere Hohlräume, die bezüglich ihrer Größe wie auch ihrer Lage im Dendrimer definiert sind. So können Gastmoleküle bestimmte Positionen im Molekül einnehmen. Im Falle der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere konnte mit Hilfe von AFM- und NMR-Untersuchungen gezeigt werden, daß Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Steifigkeit besitzen, so daß stabile Hohlräume, deren Existenz mit Hilfe molekularmechanischer Rechnungen und der Positronenannihilationspektroskopie bewiesen wurde, im Dendrimer existieren. Wie in Abbildung 2.3.2.1 zu sehen ist, befinden sich diese Hohlräume zwischen den Dendrimerarmen. Aufgrund der tetraedrischen Anordnung der vier Dendrimerarme der tetraedrischen Serie der Polyphenylen-Dendrimere, existieren laut der Visualisierung aus Abb. 2.3.2.1 vier Hohlräume, die Gast-Moleküle aufnehmen können.

Da die unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere keine Wasserlöslichkeit aufweisen, müssen hydrophile Funktionen auf der Oberfläche eingeführt werden. Diese können entweder kationischer, anionischer oder neutraler Natur sein. Beispiele für erstere sind Ammonium-Derivate, für die zweite Art seien Sulfon- und Carboxysäuren genannt und für letztere Oligoethylenketten. Erste wasserlösliche Polyphenylen-Dendrimere wurden von F. MORGENROTH hergestellt, indem Pyridyl-Funktionen an der Oberfläche der Dendrimere

eingeführt wurden [297]. Allerdings waren diese Dendrimere nur im stark sauren Medium mit einer moderaten Löslichkeit von 6 g/l löslich. Um Dendrimere auch in neutralem Medium lösen zu können, versuchte F. MORGENROTH, mittels polymeranaloger Lithiierung eines bromfunktionalisierten Dendrimers und anschließender Umsetzung mit Kohlendioxid ein carboxysubstituiertes Dendrimer herzustellen [297]. Die Konversion der lithiierten Gruppen zu Carboxyfunktionen verlief jedoch schlecht, so daß kein wasserlösliches Material erhalten wurde.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von wasserlöslichen Dendrimeren, durchgeführt in Zusammenarbeit mit Z. SHIFRINA, ist die statistische Sulfonierung von unsubstituierten aromatischen Polyphenylen-Dendrimeren. Dabei wird rauchende Schwefelsäure in Chloroform als Sulfonierungsmittel verwendet. So können z. B. bei Zugabe von 800 Äquivalenten Schwefelsäure zwischen 46 und 57 Sulfonsäuregruppen pro **Td-G₂(-H)₁₆** Molekül eingeführt werden. Dies führt zu einer guten Löslichkeit in Wasser. Der Nachteil dieser Synthesemethode ist, daß die Lage der Sulfonsäuregruppen nicht kontrolliert werden kann. Daher ist es wahrscheinlich, daß sich diese nicht nur an der Oberfläche befinden, sondern auch im Inneren. Deswegen beeinflussen sie auch die Polarität der Hohlräume des Dendrimers. Weiterhin können sulfonierte Dendrimere selbst mit weiteren Dendrimer-Molekülen reagieren und so zu Dendrimer-Oligomeren führen. Tatsächlich wurde eine Dimerisierung und Trimerisierung bei der Analyse mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) beobachtet.

Da die Sulfonierung nicht den optimalen Weg zur Herstellung von wasserlöslichen Dendrimeren, die für die Untersuchung von Einlagerungsprozessen geeignet sind, bietet, muß ein anderer selektiverer Weg zur Einführung von hydrophilen Funktionen gefunden werden. Eine solche Möglichkeit bieten cyanofunktionalisierte Dendrimere, die sich zu Säuren verseifen lassen.

2.6.1 Synthese von cyanosubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren

Ein eleganter Weg, um Cyan-Funktionen in eine aromatische Verbindung einzuführen, ist die Substitution der Bromatome eines Bromaromaten mittels Kupfer-(I)-cyanid in der sogenannten ROSENMUND-VON-BRAUN-Cyanierung [298]. Erste Versuche, diese Reaktion polymeranalog an bromsubstituierten Dendrimeren, wie z. B. **Td-G₂(-Br)₁₆**, durchzuführen,

ergaben kein einheitliches Produkt. Man beobachtete im Falle von **Td-G₂(-Br)₁₆** den Austausch von durchschnittlich 14-15 Bromatomen gegen Cyanoreste. Die restlichen 1-2 Bromatome werden gegen Wasserstoffe ausgetauscht.

Um die Debromierung zu umgehen, muß die Cyanierung daher eine Stufe früher ausgeführt werden, d. h. am bromsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon **47**. Der Vorteil dieser Substitution ist, daß eventuell debromierte Nebenprodukte mit Hilfe der Säulenchromatographie abgetrennt werden können, im Gegensatz zu einer Synthese am Dendrimer.

Die Cyanierung von 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**47**) erfolgte mit einem Überschuß an Kupfer-(I)-cyanid in siedendem DMF (s. Abb. 2.6.1.1). Nach 48 h erfolgte die Aufarbeitung durch Zugabe von Propylamin, um das Kupfer-(I)-cyanid zu zerstören, und anschließendes Waschen mit einer wäßrigen Natriumcyanid-Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels beobachtet man im FD-Massenspektrum neben dem erwünschten Produkt 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**62**) auch einfach und zweifach debromierte Produkte. Die Entfernung dieser Nebenprodukte gestaltete sich schwierig, konnte aber durch eine zweifache Säulenchromatographie mit Ethylacetat und einer weiteren mit Dichlormethan realisiert werden. 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**62**) wurde danach als roter kristalliner Feststoff in 90 % Ausbeute erhalten.

Da die Cyanogruppen der Tetraphenylcyclopentadienone eine Dreifach-Bindung enthalten, stellte sich die Frage, ob sie nicht auch als Diene an der DIELS-ALDER-Cycloaddition mit der Cyclopentadienon-Einheit teilnehmen können. Das würde zu Pyridin-haltigen phenylierten hyperverzweigten Polymeren führen. Dazu wurde das Tetraphenylcyclopentadienon **62** in Diphenylether bei 240°C gerührt. Auch nach drei Tagen beobachtete man keine Umsetzung. Somit sind die Cyanobindungen als Diene in einer Cycloaddition nicht geeignet und sollten somit bei der Cycloaddition von **62** an ethinylsubstituierte Dendrimere keine Nebenreaktionen hervorrufen.

Das cyanosubstituierte Tetraphenylcyclopentadienon **62** wurde zur Darstellung von cyanofunktionalisierten Dendrimern an den tetraedrischen Kern **15** bzw. die ethinylsubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-Eth)₈**, und **Td-G₂(-Eth)₁₆** addiert. Die Reaktion

erfolgte wie im Falle der vorherigen Funktionalisierungen in siedendem o-Xylol. Die erhaltenen Dendrimere **Td-G₁(-CN)₈**, **Td-G₂(-CN)₁₆** und **Td-G₃(-CN)₃₂** konnten nach Ausfällung aus Ethanol in 87 %, 91 % bzw. 89 % Ausbeute isoliert werden.

Die Charakterisierung der cyanosubstituierten Dendrimere erfolgte mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie sowie NMR- und IR-Spektroskopie. Während das MALDI-TOF-Massenspektrum den erwarteten Molekularmassenpeak bzw. den für tetraedrische Dendrimere charakteristischen $\frac{3}{4}$ Molekularmassenpeak aufweist, konnten im ¹H-NMR-Spektrum die Singulets der Wasserstoffe den pentaphenylsubstituierten Benzol-Einheiten der Dendrimere zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von **Td-G₂(-CN)₁₆** als Beispiel auch für die anderen beiden cyanofunktionalisierten Dendrimere weist neben zahlreichen für das aromatische Dendrimer charakteristischen Banden die für aromatische Nitrile erwartete Absorption bei 2200 cm⁻¹ auf (s. Abb. 2.6.1.2).

Wie im Falle der anderen DIELS-ALDER-Cycloadditionen von funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen zeichnet sich die Synthese der cyanofunktionalisierten Dendrimere durch ihre Einfachheit und ihre hohen Ausbeuten aus. Es können beliebig große Mengen der Dendrimere hergestellt werden, die zudem eine hohe Reinheit aufweisen. Die Aufarbeitung ist ihrerseits auch einfach, so daß die Synthese von großen Mengen Dendrimer jeder Generation innerhalb von zwei Wochen erfolgen kann.

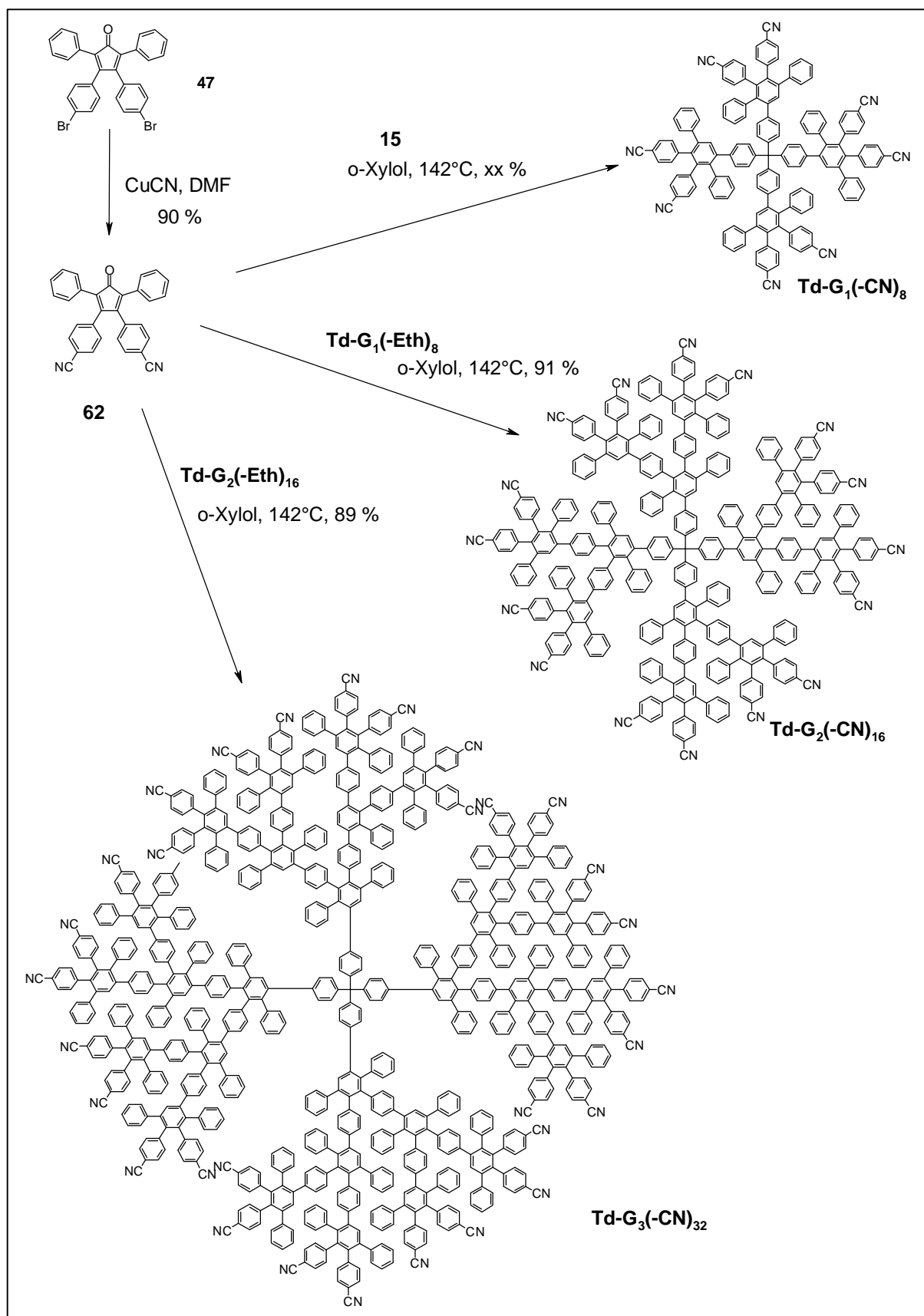


Abb. 2.6.1.1: Synthese der cyanosubstituierten Dendrimere **Td-G₁(-CN)₈**, **Td-G₂(-CN)₁₆** und **Td-G₃(-CN)₃₂**

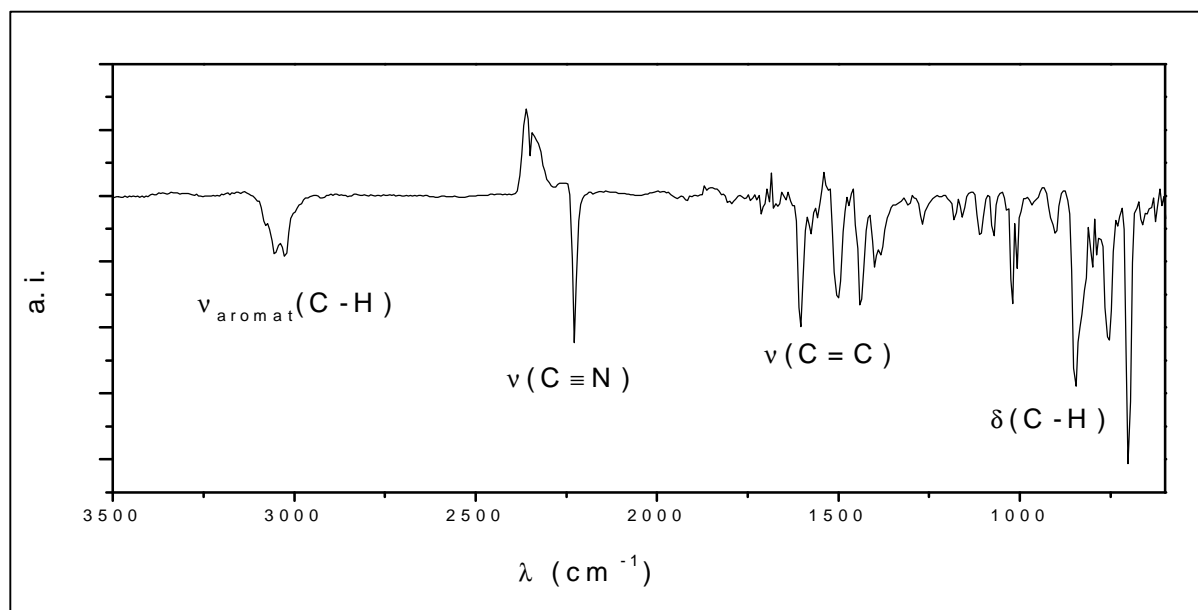


Abb. 2.6.1.2: IR-Spektren des cyanofunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₂(-CN)₁₆**

2.6.2 Synthese von carboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren

Der nächste Schritt zur Herstellung der carboxy-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere ist die polymeranaloge Hydrolyse von cyanosubstituierten Dendrimeren wie die der vorher erwähnten **Td-G₁(-CN)₈**, **Td-G₂(-CN)₁₆** und **Td-G₃(-CN)₃₂**. Erste Versuche, diese Moleküle mit Kaliumhydroxid in einem unter Rückfluß siedendem Tetrahydrofuran/Ethanol-Gemisch zu hydrolysieren, führten auch nach längerer Reaktionszeit nur zu partiell hydrolysierten Produkten, die während der Reaktion aus der Reaktionslösung ausfielen. Erfolgreicher war die Hydrolyse mit Kaliumhydroxid in Tetraethylenglykol bei 180°C. Nach drei Tagen Reaktionszeit konnten die entsprechenden Dendrimere **Td-G₁(-COOH)₈**, **Td-G₂(-COOH)₁₆** und **Td-G₃(-COOH)₃₂** durch Fällen aus einer Salzsäure-Lösung in Ausbeuten von 89 %, 93 % bzw. 90 % als farblose Pulver erhalten werden.

Die Säureform aller drei Dendrimere ist in Methanol, Ethanol oder Dimethylsulfoxid gut, in Tetrahydrofuran gering und in Wasser praktisch nicht löslich. Das Kaliumsalz der Carboxy-Dendrimere ist dagegen bis zu Konzentrationen von 10 g/l in Wasser löslich. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Säurefunktionen auf der Oberfläche der tetraedrischen Dendrimere ähneln diese Dendrimere Mizellen, die aus Amphiphilen, wie z. B. Natriumdodecylsulfat, aufgebaut sind. Im Gegensatz zu Amphiphilen sollten die

carboxysubstituierten Dendrimere keine kritische Mizellenkonzentration besitzen. So sind sie bis zu Konzentrationen von 10^{-6} mol/l in Wasser löslich (zum Vergleich liegt die kritische Mizellenkonzentration von Natriumdodecylsulfat bei 10^{-2} mol/l) und behalten ihre Mizellenform, d.h. einen hydrophoben Inneren umgeben von einer hydrophilen Hülle, was durch die Einlagerung von Farbstoffen, wie in Kap. 2.6.4 gezeigt, nachgewiesen werden kann. Die Einlagerung der Farbstoffe bei sehr niedrigen Mizellenkonzentrationen beweist also, daß sich carboxyfunktionalisierte Dendrimere wie unimolekulare Mizellen verhalten. Oberhalb der Konzentration von 10^{-3} mol/l neigen die Dendrimere zur Aggregation, was sich durch eine Trübung der wäßrigen Lösung der Dendrimere bemerkbar macht. Eine Erklärung für diese Aggregation kann zur Zeit nicht gegeben werden. Wahrscheinlich kommen bei höheren Konzentrationen die Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Teilen der Moleküle zur Geltung. Man muß bedenken, daß die dendritischen Mizellen nur 16 Carboxyfunktionen an der Oberfläche aufweisen. Wenn man aber den Platzbedarf für eine Carboxyfunktion betrachtet, der etwa $0,7 \text{ nm}^2$ beträgt, so sollte eine aus Fettsäuren aufgebaute Mizelle der gleichen Größe wie das Dendrimer (3,7 nm) 245 Carboxygruppen an der Oberfläche zeigen. Bei der geringen Beladungsdichte mit Carbonsäurefunktionen ist es also nicht verwunderlich, daß die hydrophoben Teile der Dendrimere miteinander wechselwirken können.

Die Charakterisierung der Dendrimere erfolgte mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie, der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der IR-Spektroskopie. Als Beispiel sind die Massenspektren für **Td-G₂(-COOH)₁₆** und **Td-G₃(-COOH)₃₂** abgebildet (s. Abb. 2.6.2.2 und 2.6.2.3). Man beobachtet in beiden Fällen mehrere Signale, deren Differenz 38 g/mol beträgt. Erklärt werden kann dies durch einen *in-situ*-Austausch von Protonen durch Kalium-Ionen des als Ionisierungshilfe benutzten Kaliumtriflates. Man erhält so für **Td-G₂(-COOH)₁₆** eine Molekülmasse von 5584,1 g/mol (berechnet 5590,1 g/mol) und für **Td-G₃(-COOH)₃₂** 12344,8 g/mol (berechnet 12306,5 g/mol).

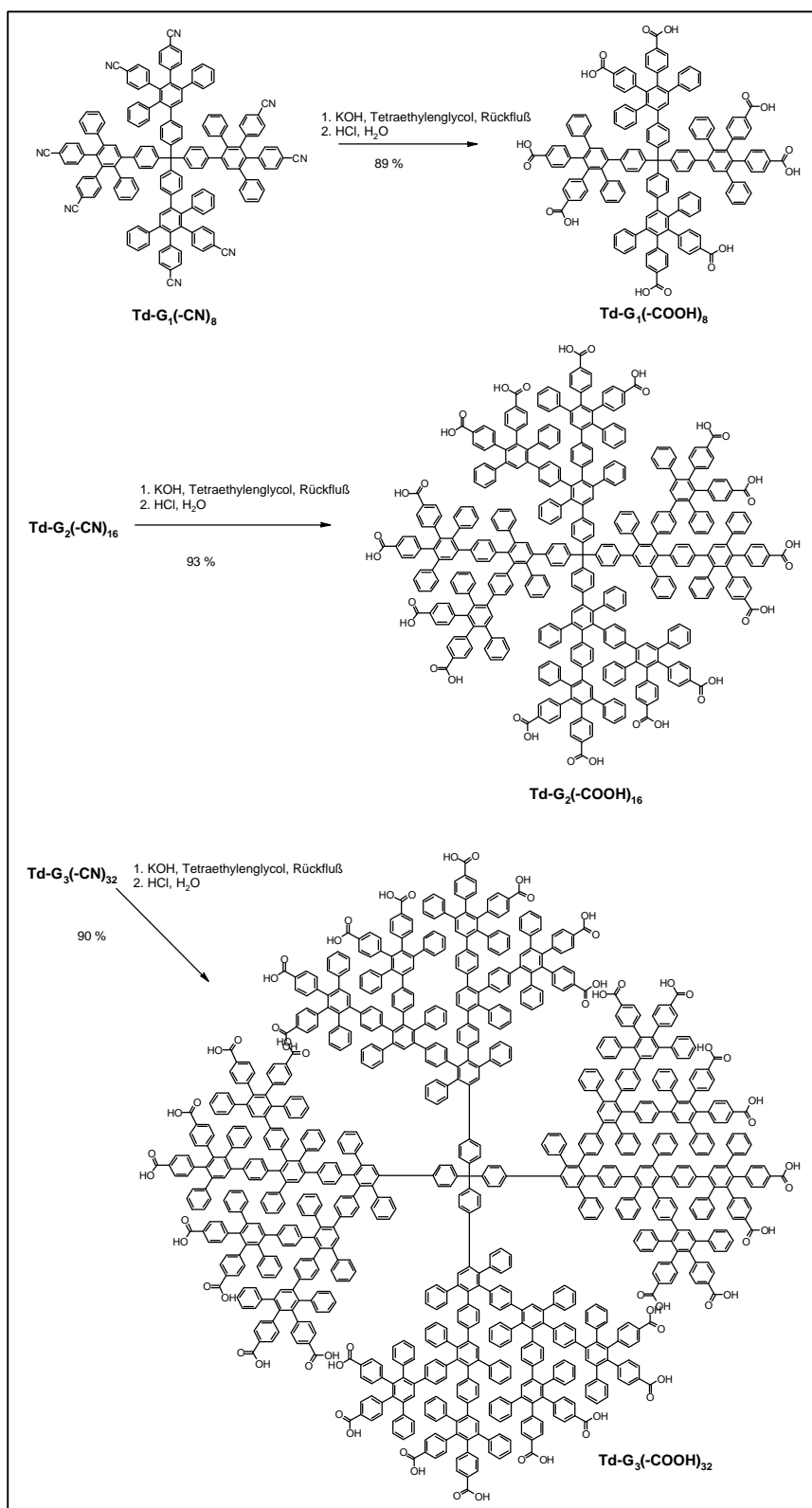


Abb. 2.6.2.1: Synthese der carbonsäurefunktionalisierten Dendrimere **Td-G₁(-COOH)₈**, **Td-G₂(-COOH)₁₆** und **Td-G₃(-COOH)₃₂**,

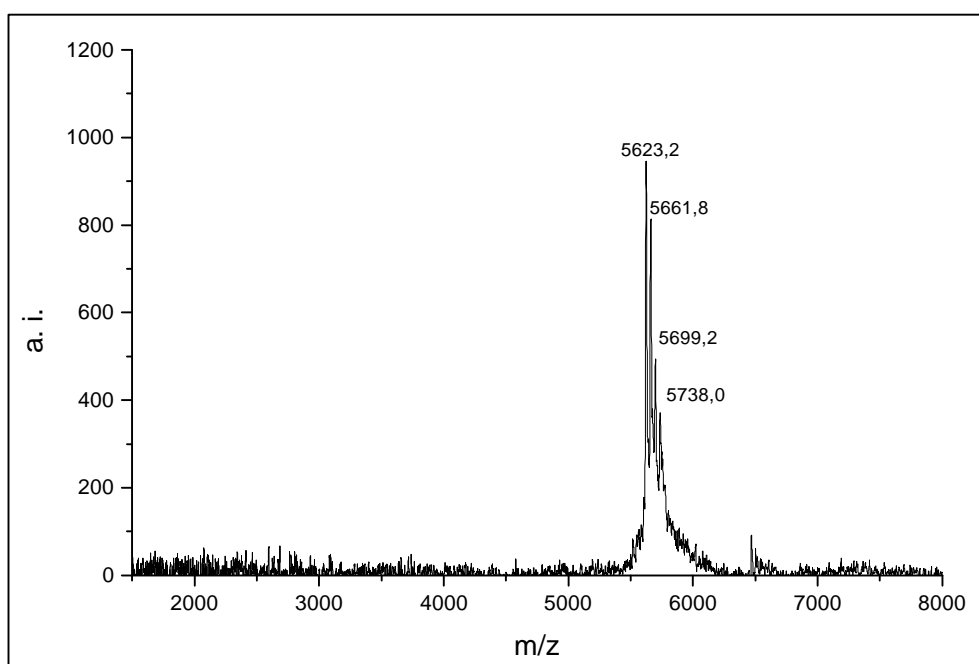


Abb. 2.6.2.2: MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₂(-COOH)₁₆** (Matrix: Dithranol, Salz: Kaliumtriflat).

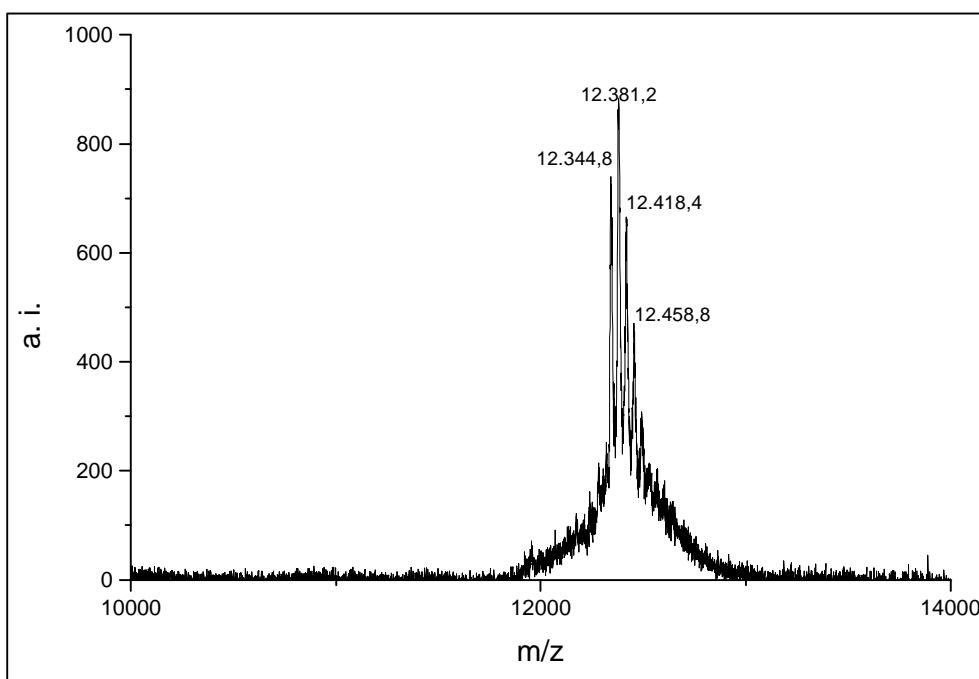


Abb. 2.6.2.3: MALDI-TOF-Massenspektrum von **Td-G₃(-COOH)₃₂ x** (Matrix: Dithranol, Salz: Kaliumtriflat)

In Abb. 2.6.2.4 ist beispielhaft das IR-Spektrum von **Td-G₂(-COOH)₁₆** abgebildet. In diesem Spektrum erkennt man bei 1691 cm^{-1} leicht die für aromatische Carbonsäuren

charakteristische Bande. Die Vollständigkeit der Umsetzung vom Nitril zur Carbonsäure wird durch das Fehlen der Nitril-Valenzschwingung bei 2200 cm^{-1} bestätigt.

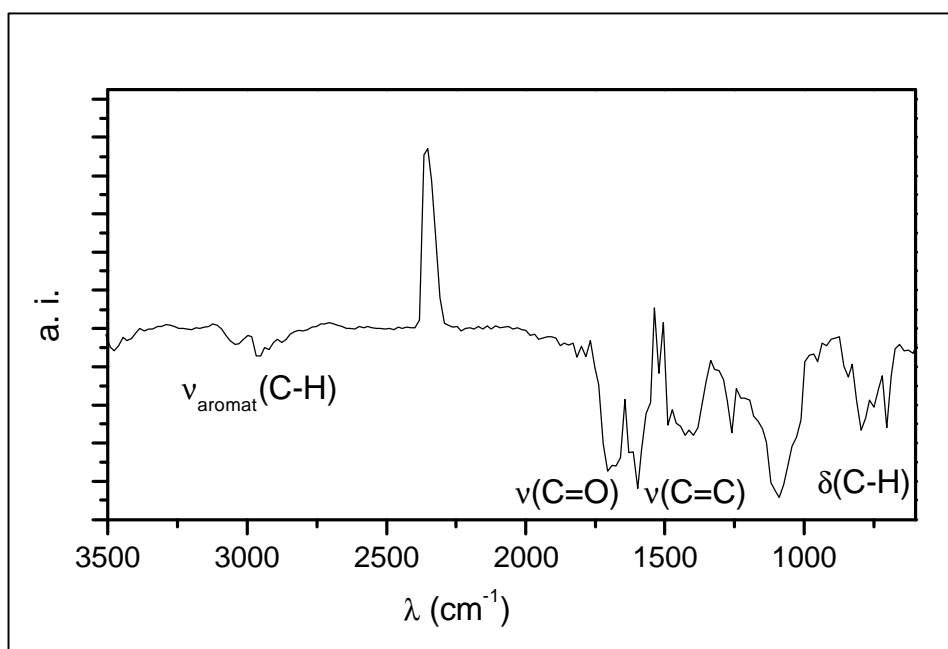


Abb. 2.6.2.4: IR-Spektren der carboxy-funktionalisierten Dendrimere **Td-G₂(-COOH)₁₆** (KBr-Pressling)

Wie im Falle der Cycloaddition zeichnet sich die Verseifung durch die Einfachheit der Reaktionsausführung und Aufarbeitung aus. Es können so in kurzer Zeit große Mengen der carboxy-funktionalisierten Dendrimere hergestellt werden. Die vollständige Umsetzung wird durch den hohen Überschuss der Base gewährleistet. Einzig die Entfernung von Wasser gestaltet sich nach der Filtration als schwierig, da es zu Wechselwirkungen der polaren Carboxy-funktionen mit den Wassermolekülen kommt. Somit sind lange Trocknungszeiten (ca. eine Woche) im Vakuum nötig, um das Wasser zu entfernen. Für die Untersuchung der Wirteigenschaften dieser Moleküle im wässrigen Medium sollte das verbleibende Wasser aber keinen Einfluß haben.

2.6.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von **G₂-Td(-COOH)₁₆**

In Kapitel 2.3.2.1 wurden Untersuchungen zur Visualisierung und Bestimmung der Größe von **G₄-Td(-H)₆₄**-Molekülen mit Hilfe der Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) vorgestellt. Mit Hilfe dieser Methode konnten aus sehr verdünnten Lösungen Abbildungen erhalten werden, welche abhängig von der Konzentration kreisförmige Objekte ergeben, die

anhand ihrer Höhe einzelnen Dendrimern zugeordnet werden können. Bei Erhöhung der Konzentration werden Aggregate beobachtet, die durch Aggregation mehrerer Dendrimere entstehen. Weiterhin wurden in Kapitel 2.6.4.2 Untersuchungen mit Hilfe der Pulse-Force-Mode-Rasterkraftmikroskopie (PFM-AFM) zur Adhäsion und Steifigkeit von **G₄-Td(-H)₆₄**-Molekülen dargestellt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnte eine erhöhte Steifigkeit gegenüber der Glimmer-Unterlage und eine geringere Adhäsionskraft gegenüber der AFM-Spitze festgestellt werden. Man kann sich nun fragen, wie sich eine Funktionalisierung auf Größe, Steifigkeit und Adhäsionskraft auswirkt. Daher wurde parallel zum unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimer **G₄-Td(-H)₆₄** auch das carboxyfunktionalisierte Dendrimer **G₂-Td(-COOH)₁₆** mit Hilfe der NC- und PFM-AFM-Methode vermessen.

In Abbildung 2.6.3.1 ist die NC-AFM Aufnahme eines aus einer Tetrahydrofuran Lösung von **G₂-Td(-COOH)₁₆** ($3,2 \times 10^{-8}$ M) schleuderbeschichteten Glimmerplättchen zu sehen. In der Aufnahme erkennt man einzelne sphärische Objekte, deren Höhen zwischen 6,1 und 15,5 nm liegen. Die simulierten Durchmesser von Dendrimern der zweiten Generation betragen 3,7 nm (s. Kap. 2.3.5). Daraus kann man schließen, daß die Dendrimere aus Aggregaten bestehen, welche eine Höhe aufweisen, die etwa zwei bis fünf Dendrimermolekülen entspricht. Bei einer Filmpräparation des **G₄-Td(-H)₆₄** unter gleichen Bedingungen erhält man keine Aggregate. Erklärt werden kann diese höhere Tendenz zur Aggregation durch die Existenz von Carbonsäurefunktionen an der Oberfläche. Da Carbonsäuren über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisieren können, ist es auch wahrscheinlich, daß Dendrimermoleküle aufgrund dieser Bindungen zu einer stärkeren Aggregation neigen. Die größere Anzahl an Carboxyfunktionen verstärkt diesen Effekt und führt durch die in erster Näherung gleichmäßige Verteilung über die Oberfläche zur Ausbildung eines Netzwerkes oder von Clustern. Zur Überprüfung der Hypothese der Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen wäre es sinnvoll, Dendrimere mit nur einer Carbonsäurefunktion herzustellen. Ein Beweis wäre danach die Bildung von Dimeren bei der Schleuderbeschichtung auf Glimmer und deren anschließende Charakterisierung durch die AFM-Methode.

Eine Neigung zur Aggregation wurde auch für andere carboxysubstituierte Dendrimere beobachtet. So berichtet TOMALIA et al. bei TEM-Aufnahmen von Poly(amidoamin)-Dendrimern, die an den Enden mit Natriumcarboxylat-Funktionen versehen sind, von der Beobachtung einzelner Dendrimere als auch der Bildung von Aggregaten. Dabei muß man

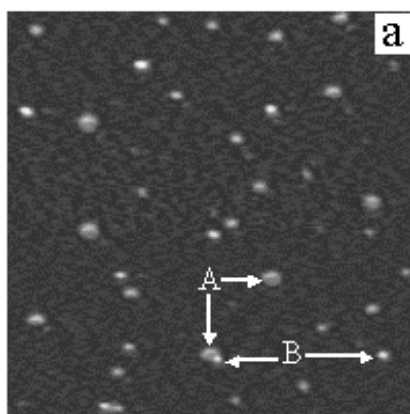
2. Hauptteil

beachten, daß die Wasserstoffbrückenbindungen durch den Ersatz der Protonen der Carbonsäuren durch Natrium-Atome unterdrückt werden sollten [53]. TEM Aufnahmen der von NEWKOME et al. entwickelten „Mizellansäuren“, an den Enden mit Carbonsäure versehenen Alkan-Dendrimeren, weisen eine von der Größe des Gegenions abhängige Tendenz zur Aggregation auf [183]. So neigen, wie TEM-Aufnahmen zeigen, Ammoniumcarboxylate ebenfalls zur Aggregation, während Tetramethylammoniumderivate die Aggregation verhindern. Diese Ergebnisse zeigen, daß Aggregate von Dendrimeren auftreten, wenn die Oberflächenfunktionen so beschaffen sind, daß H-Brücken ausgebildet werden können.

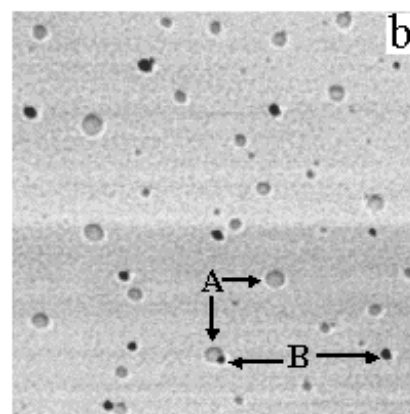


1 μm

Abb. 2.6.3.1: NC-AFM Abbildung von $\text{G}_2\text{-Td(-COOH)}_{16}$ -Aggregaten, die mittels Schleuderbeschichtung einer $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ Tetrahydrofuran Lösung auf Glimmer aufgetragen wurden. Die Höhe zwischen den hellen und den dunklen Stellen entspricht 11,5 nm.



1 μm



1 μm

Abb. 2.6.3.2: PFM-AFM Topographie (a) bzw. Adhäsions (b) -Abbildung des Gemisches von $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$ und $\text{G}_2\text{-Td(-COOH)}_{16}$ -Aggregaten auf Glimmer. Die Höhen entsprechen 13,94 nm und von 0,732 V (dunkel) zu 1,557 V (hell). A und B entsprechen $\text{G}_2\text{-Td(-COOH)}_{16}$ bzw. $\text{G}_4\text{-Td(-H)}_{64}$,

Messungen zur Adhäsion der **G₂-Td(-COOH)₁₆**-Moleküle erfolgten mit Hilfe der Pulse-Force-Mode AFM-Technik, deren Prinzip in Kap. 2.6.4.2 vorgestellt wurde. In Abbildung 2.3.1.3.2.3 ist die Aufnahme der Topographie bzw. der Adhäsions eines mit **G₂-Td(-COOH)₁₆** und **G₄-Td(-H)₆₄** gemischt schleuderbeschichteten Glimmers gegenübergestellt. Die Auftragung der Dendrimere auf den Glimmer erfolgte mittels zweimaligem Schleuderbeschichten: zuerst wurde eine $3,2 \times 10^{-8}$ M Lösung von **G₂-Td(-COOH)₁₆** in Tetrahydrofuran aufgetragen, dann die $7,4 \times 10^{-7}$ M **G₄-Td(-H)₆₄**,

In der Topographie-Abbildung (Abb. 2.6.3.2a) beobachtet man einzelne helle Objekte, die Dendrimere zugeordnet werden. Eine Unterscheidung nach Art der Dendrimere kann nicht erfolgen. Ein anderes Bild bietet sich im Falle der Adhäsions-Abbildung (Abb. 2.6.3.2b). Man beobachtet dort zwei Sorten von Punkten: hellere und dunklere. Dies kann auf zwei Sorten von Adhäsionssignalen zurückgeführt werden. Die unterschiedlichen Signale sind mit den Buchstaben A und B markiert, wobei A eine höhere Adhäsion als B aufweist, aber beide eine niedrigere Adhäsionskraft im Vergleich zur Glimmeroberfläche haben. Bei Betrachtung der Adhäsions-Wechselwirkung zwischen der Silizium-Spitze und dem Dendrimer ist es leicht, A **G₂-Td(-COOH)₁₆** und B **G₄-Td(-H)₆₄**-Aggregaten zuzuordnen. Wenn man die vollkommen hydrophobe Oberfläche von **G₄-Td(-H)₆₄**-Aggregaten (B Objekte) betrachtet, dann sind die **G₂-Td(-COOH)₁₆**-Aggregate relativ hydrophil. Verglichen mit der Glimmeroberfläche sind aber beide Dendrimere immer noch stark hydrophob. Die **G₂-Td(-COOH)₁₆**-Aggregate weisen demnach stärkere Adhäsions-Wechselwirkungen aufgrund ihrer hydrophilen Funktionen gegenüber der Silizium-Spitze als die **G₄-Td(-H)₆₄**-Aggregate auf. Somit ist eine Unterscheidung chemisch unterschiedlich funktionalisierter Dendrimere möglich.

Die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen zeigen eindrucksvoll, daß einzelne carboxysubstituierte Dendrimere visualisierbar und auf molekularer Ebene unterscheidbar sind. Dies bedeutet, daß die PFM-AFM-Technik, ähnlich der chemischen Kraft-Mikroskopie (Chemical Force Microscopy), die Unterscheidung verschieden funktionalisierter Dendrimere ermöglicht [299-302]. Letztendlich kann auf molekularer Ebene gezeigt werden, daß durch die Einführung von Funktionen an der Oberfläche von Dendrimeren die Eigenschaften dieser Partikel geändert werden können.

2.6.4 Einlagerungseigenschaften

Nach der Vorstellung der Synthese der carboxyfunktionalisierten Dendrimere sowie der Charakterisierung bezüglich der Struktur, Größe und monomolekularen Eigenschaften sollen des weiteren die Wirt-Eigenschaften dieser Dendrimere untersucht werden. Wie schon erwähnt, haben Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Steifigkeit, so daß stabile Hohlräume im Dendrimer existieren. Diese Hohlräume befinden sich zwischen den Dendrimerarmen. Aufgrund der tetraedrigen Anordnung der vier Dendrimerarme im Falle der tetraedrigen Serie existieren laut der Visualisierung aus Abb. 2.3.2.1 vier Hohlräume, die eventuell Farbstoff-Moleküle aufnehmen können. Anhand der ersten drei Generationen der carboxysubstituierten tetraedrigen Polyphenylen-Dendrimere sollen nun mehrere Fragestellungen in bezug auf eine Farbstoffinkorporierung beantwortet werden:

- Findet eine Einlagerung der Sonden in wäßrigen Dendrimerlösungen statt?
- Wenn ja, wie viele Farbstoffmoleküle lagern ein und wo befinden sich diese?
- Ist es möglich, die Dimension der Dendrimere mit Hilfe der Sonden zu untersuchen?

Dazu werden konzentrationsabhängige UV- und Fluoreszenzexperimente an wäßrigen Lösungen von spektroskopischen Sonden im Beisein der Kaliumsalze der hexadecarboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimere durchgeführt.

Eine erste spektroskopische Sonde ist das Pinacyanolchlorid (PC). Diese wird häufig zur Untersuchung von Aggregationsphänomenen in mizellaren Systemen verwendet (s. Abb. 2.6.4.1) [183, 303]. In Gegenwart von anionischen Mizellen beobachtet man bei wäßrigen PC-Lösungen eine bathochrome Veränderung der Farbe von violett nach blau [304, 305]. Dieses Phänomen, das Solvatochromie genannt wird, findet statt, wenn die Polarität des Lösungsmittels einen Einfluß auf den angeregten Zustand hat. Im Falle von PC führt eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden, was einer negativen Solvatochromie entspricht [306]. In Abwesenheit von Amphiphilen absorbieren wäßrige Lösungen von PC bei $\lambda_{\max} = 554$ und 600 nm (s. Abb. 2.6.4.2), im Beisein von Natriumdodecylsulfat bei Konzentrationen, die höher als die kritische Mizellenkonzentration sind ($> 10^{-2}$ M), verschieben sich die maximalen Absorptionsbanden nach 564 und 610 nm. Unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration von Natriumdodecylsulfat erscheint zusätzlich eine weitere Absorptionsbande bei 478 nm, deren Ursprung nicht geklärt ist.

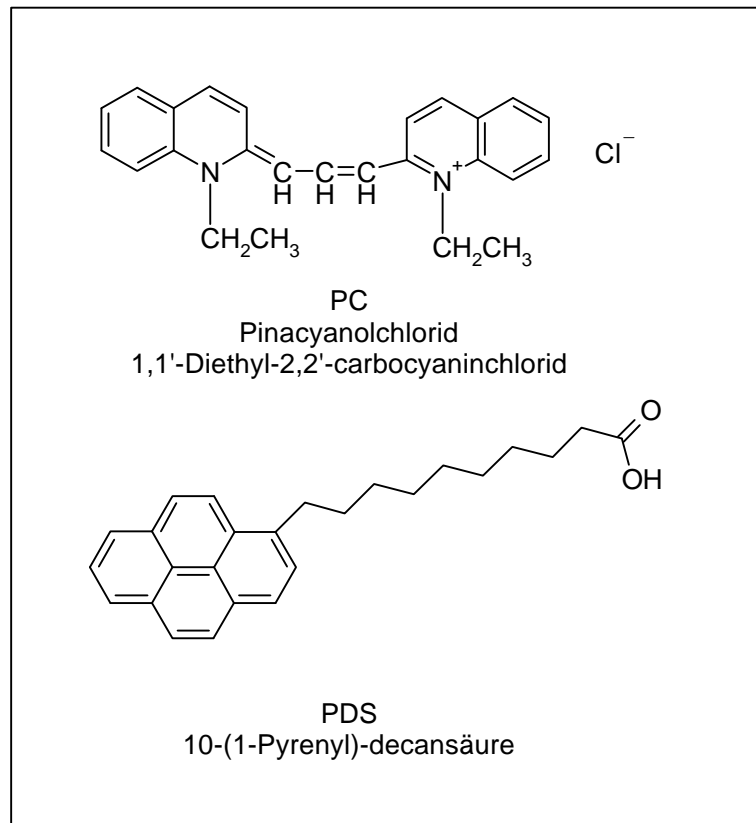


Abb. 2.6.4.1: *Spektroskopische Sonden zur Untersuchung der mizellaren Eigenschaften carbonsäuresubstituierter Polyphenylen-Dendrimere.*

Abbildung 2.6.4.2 zeigt das UV-Spektrum einer $2,5 \cdot 10^{-6}$ M wässrigen Lösung von **Td-G₁(-COOK)₈**, der in steigenden molaren Verhältnissen Pinacyanolchlorid zugegeben wurde. Man kann sehen, daß das Dendrimer im untersuchten Bereich zwischen $\lambda = 420$ und 750 nm keine Absorption aufweist. Somit ist die auftretende Absorption ausschließlich auf den Farbstoff zurückzuführen. Man erkennt, daß mit steigendem Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis die Absorptionsintensität zunimmt. Die Auftragung der Absorptionsintensität gegen das Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis zeigt (s. Abb. 2.6.4.2b), daß die Absorption direkt proportional zu diesem Verhältnis ist, was für eine einfache Additivität der Absorption der Farbstoffmoleküle spricht. Dies bedeutet, daß die Farbstoffmoleküle keine Wechselwirkung mit den Dendrimern eingehen, was das Fehlen einer Verschiebung der Lage der Absorptionsbanden bestätigt.

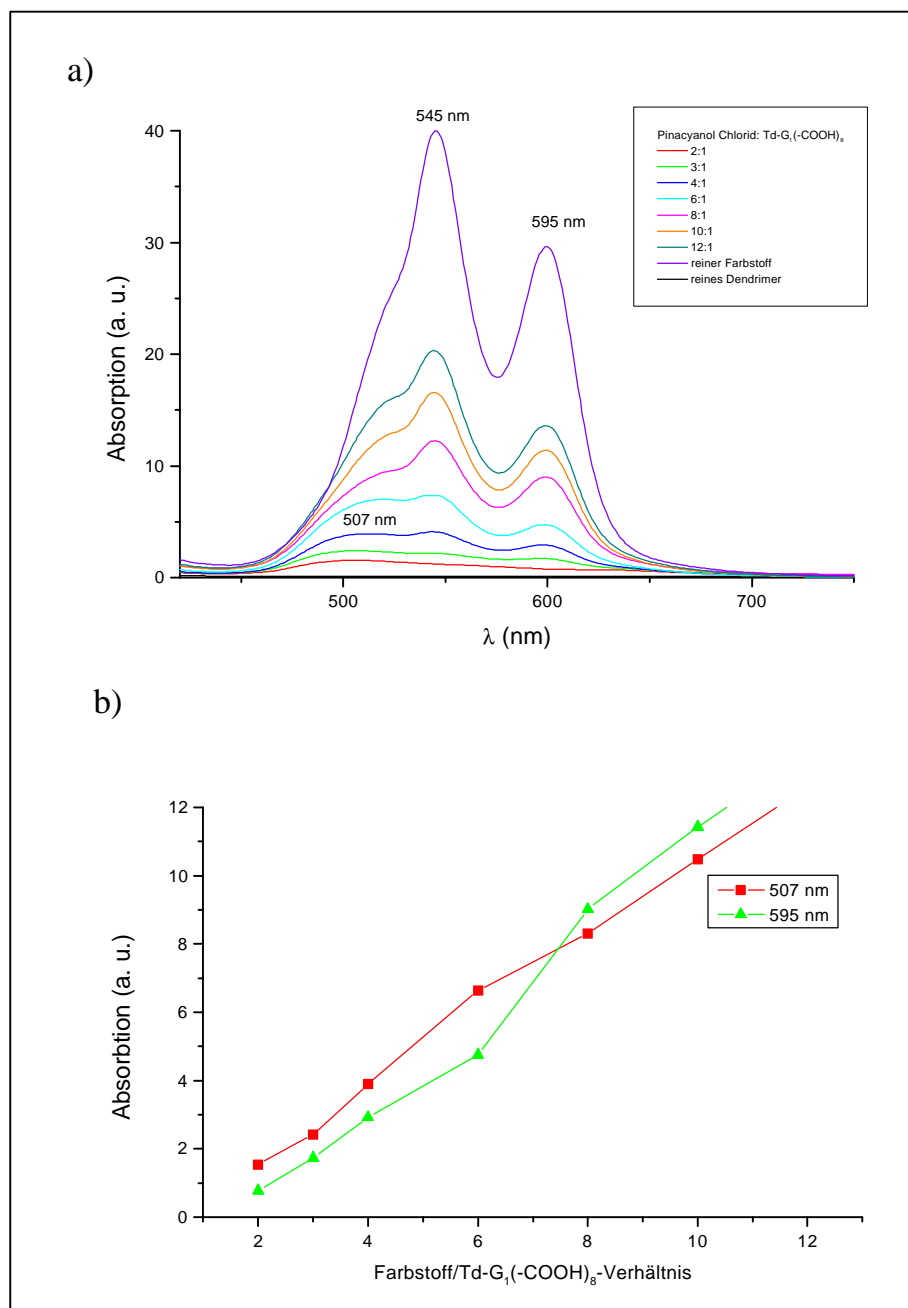


Abb. 2.6.4.2: UV-Absorptionsspektrum einer wässrigen PC-Lösung in Gegenwart von **Td-G₁(-COOK)₈** ($2,5 \cdot 10^{-6}$ M) (a); Auftragung der Absorptionsintensität gegen das molare Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis bei 507 und 595 nm (b)

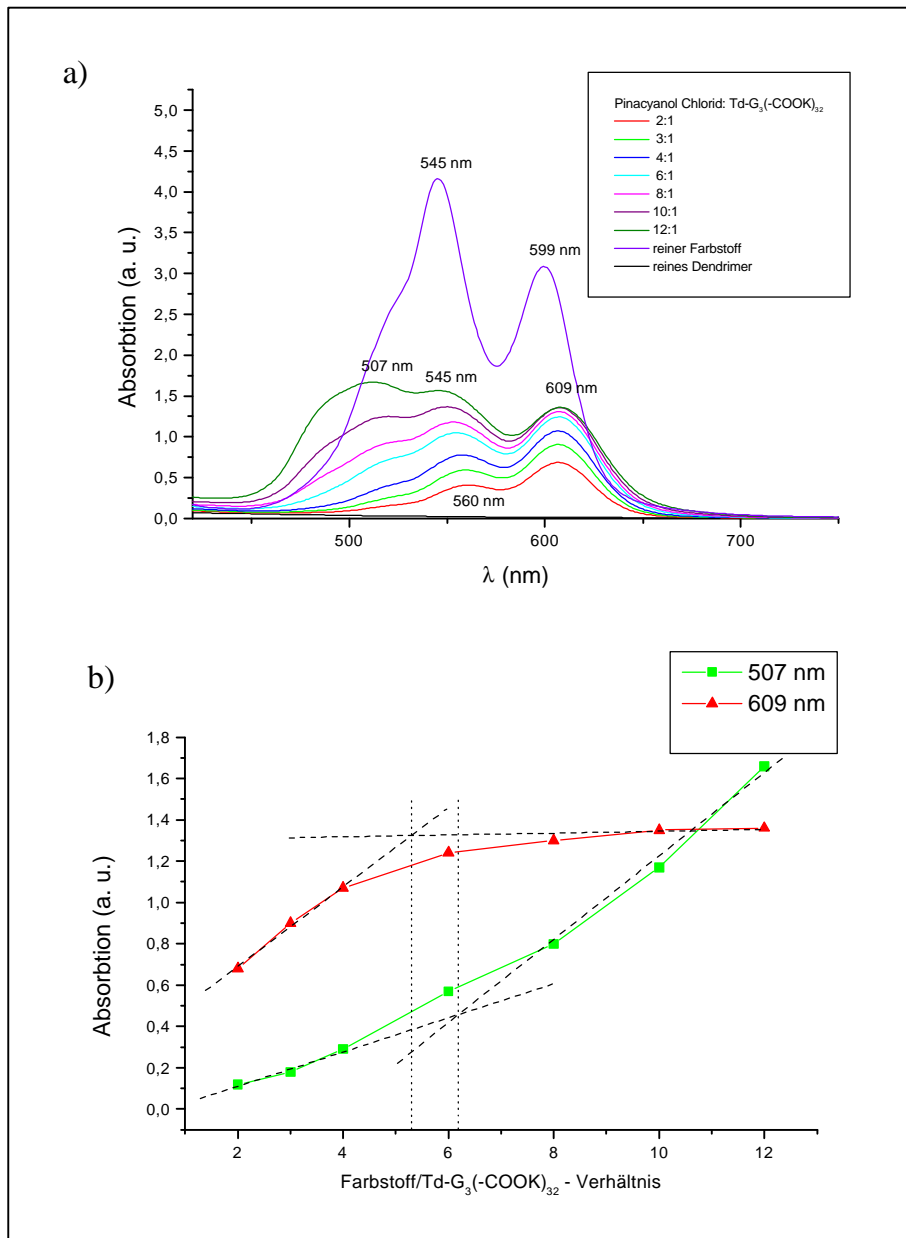


Abb. 2.6.4.3: UV-Absorptionsspektrum einer wässrigen PC-Lösung in Gegenwart von **Td-G₃(-COOK)₃₂** ($6,2 \cdot 10^{-6}$ M) (a); Auftragung der Absorptionsintensität gegen das molare Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis bei 507 und 609 nm (b)

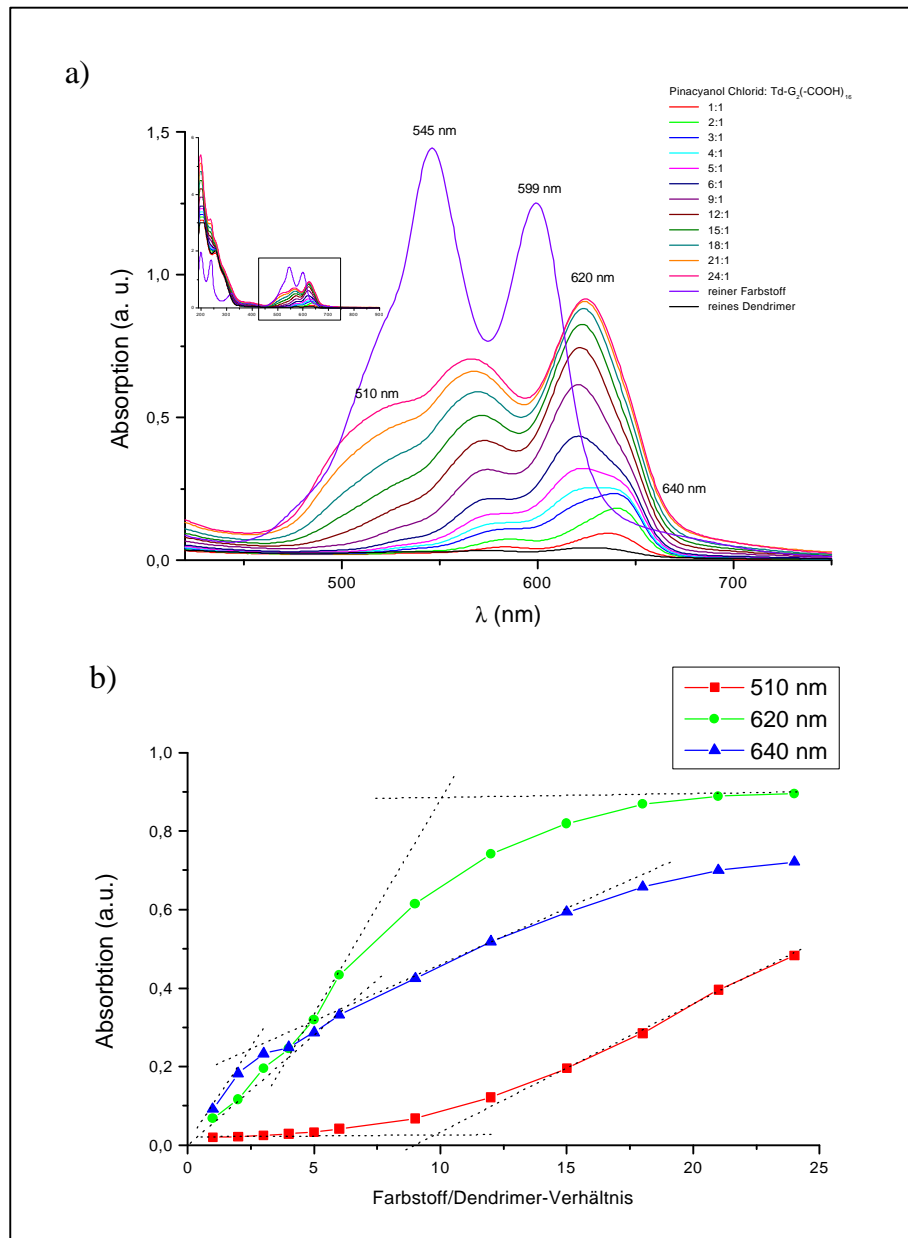


Abb. 2.6.4.4: UV-Absorptionsspektrum einer wässrigen PC-Lösung in Gegenwart von **Td-G₂(-COOK)₁₆** ($6,8 \cdot 10^{-6}$ M) (a); Auftragung der Absorptionsintensität gegen das molare Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis bei 510, 620 und 640 nm (b)

Ein anderes Bild bietet sich bei der Betrachtung der UV-Spektren von unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Pinacyanol in einer $6,2 \cdot 10^{-6}$ M wässrigen Lösung von **Td-G₃(-COOK)₃₂**. Es fällt auf, daß bei niedrigen molaren Verhältnissen die UV-Absorption im Beisein des Dendrimers bathochrom verschoben ist. So sind die beiden Absorptionsmaxima von 545 nm nach 560 nm bzw. von 599 nm nach 610 nm verlagert. Ab einem molaren Verhältnis des Farbstoffs zum Dendrimer von über sechs entstehen hypsochrom verschobene Absorptionsbanden bei 507 bzw. 545 nm. Die Auftragung der Absorption gegen das

Verhältnis der beiden Komponenten bestätigt abhängig vom Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis die Existenz zweier absorbierender Spezies. Während die „bathochrome“ Spezies (beobachtet bei 609 nm) bei niedrigen molaren Verhältnissen gebildet wird und ab etwa einem Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis von acht praktisch in einem Plateau endet, entsteht die „hypsochrome“ Spezies (beobachtet bei 507 nm) erst ab Verhältnissen von größer als vier. Die Zunahme der Absorption bei 507 nm bei niedrigen Farbstoff/Dendrimer-Verhältnissen ist auf Ausläufer der Banden der „bathochromen“ Spezies zurückzuführen.

Komplizierter werden die UV-Spektren von Pinacyanol in einer $6,8 \cdot 10^{-6}$ M wässrigen Lösung von **Td-G₂(-COOK)₁₆**. Man sieht neben den bei **Td-G₃(-COOK)₃₂** beobachteten „hypsochromen“ bzw. „bathochromen“ Spezies eine weitere mit nach 640 nm bathochrom verschobener Absorptionsbande. Diese ist nur bei Farbstoff/Dendrimer-Verhältnissen unter vier zu beobachten. Dagegen entsteht die „bathochrome“ Spezies mit Absorptionsbande bei 620 nm ab einem Verhältnis von vier bis etwa acht. Dabei ist die obere Grenze nicht klar zu erkennen, da bei 620 nm Beiträge der Absorptionsbanden dreier Spezies sich überlagern. Ein weiteres Indiz für die Einlagerung von bis zu acht Molekülen kann aus der Zunahme der Absorption bei 510 nm abgeleitet werden.

Wie kann das unterschiedliche Verhalten der UV-Absorption von wässrigen Pinacyanolchlorid-Lösungen bei Zusatz der drei Generationen der carboxylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere erklärt werden? Im Falle von **Td-G₁(-COOK)₈** beobachtet man keine Verschiebung der Absorptionsbanden und nur eine einfache Abhängigkeit der Absorptionsintensität vom Farbstoff/Dendrimer-Verhältnis. Dies spricht gegen eine Einlagerung des Farbstoffs ins Dendrimer, was leicht durch das Fehlen von Kavitäten in dieser Generation zu erklären ist (s. Abb. 2.3.2.1). Bei **Td-G₃(-COOK)₃₂** beobachtet man zwei Spezies. Die „bathochrome“ Spezies, die bei molaren Verhältnissen bis zu sechs entsteht, kann eingelagerten Farbstoffen zugeordnet werden, deren hydrophober Molekülrest ins Innere des Dendrimers orientiert ist. Wo sich die „hypsochrome“ Spezies befindet, ist schwierig zu sagen. Sicher ist nur, daß sie sich in der Nähe des Dendrimers befindet, da eine solche Absorptionsverschiebung nur in Gegenwart des Dendrimers auftritt.

In **Td-G₂(-COOK)₁₆** existieren zwei Sorten von bathochromen Spezies. Während bei **Td-G₃(-COOK)₃₂** ein größerer Hohlraum zur Einlagerung zwischen den Dendrimerarmen existiert, sind die Hohlräume in **Td-G₂(-COOK)₁₆** kleiner. Wahrscheinlich kann deshalb das

Pinacyanolchlorid leichter in die Nähe zweier Dendrimerarme geraten und so einer stärkeren Wechselwirkung mit den Phenylringen des Gerüsts ausgesetzt sein. Das führt zu einer erhöhten bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden. Weitere Farbstoffe können aufgrund der schon besetzten Hohlräume nicht so tief ins Dendrimer eindringen und zeigen somit geringere bathochrome Verschiebungen. All diese Erklärungen sind nur qualitativer Natur. Weitergehende Untersuchungen zur genaueren Bestimmung der Einlagerung wie auch der Wechselwirkung einzelner Dendrimere miteinander werden zur Zeit im Arbeitskreis Prof. DE SCHRIVER durchgeführt.

Eine weitere spektroskopische Sonde ist die 10-(1-Pyrenyl)-decansäure. Diese Sonde wird besonders zur Untersuchung der lateralen Diffusionskoeffizienten in Membran-Lipid-Doppelschichten verwendet [174]. Dies liegt zum einen daran, daß dieses Molekül mit dem langen Fettsäure-Rest die amphiphilen Eigenschaften von gesättigten Fettsäuren hat. So lagert es sich z. B. leicht in Lipid-Membranen oder in Mizellen ein. Zum anderen enthält die Sonde einen Fluorophor, in diesem Falle ein Pyrenyl-Rest, mit dessen Hilfe als Sonde die Lage und die Dynamik verfolgt werden kann. Einen Hinweis auf die Polarität der Umgebung gibt die Fluoreszenzbande bei 450 nm. Die Intensität dieser Bande ist in einer hydrophilen Umgebung geringer als in einer hydrophoben [160].

Mit Hilfe der PDS-Sonde werden nun die Einlagerungseigenschaften von fettsäureähnlichen Molekülen in das carboxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimer **Td-G₂(-COOH)₁₆** untersucht. Analysiert wird die Einlagerung mit Hilfe der UV-Spektroskopie, der Fluoreszenz und der Fluoreszenzdepolarisation.

In Abb. 2.6.4.6 sind die UV-Spektren von wässrigen Lösungen des carboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimers **Td-G₂(-COOK)₁₆**, der Sonde und unterschiedlicher Verhältnisse der beiden zu sehen. Die Sonde weist zwei Absorptionsmaxima bei 338 und 366 nm auf. Beim Hinzufügen von Dendrimer werden diese Banden nach 342 und 347 nm verschoben. Man kann daraus schlußfolgern, daß bei Zugabe des Dendrimers die Sonde mit dem Dendrimer wechselwirkt. Eine Aussage über die Lage der Sonden in Bezug auf das Dendrimer, wie im Falle der Pinacyanol-Sonde, kann nicht gemacht werden, da sich im Vergleich zum Pinacyanolchlorid keine weiteren Banden mit Zunahme des Molverhältnisses, die einer anderen Lage des Chromophors entsprechen würde, bilden. Daher wurde weiterhin die Fluoreszenz der Sonden im Beisein vom Dendrimer untersucht.

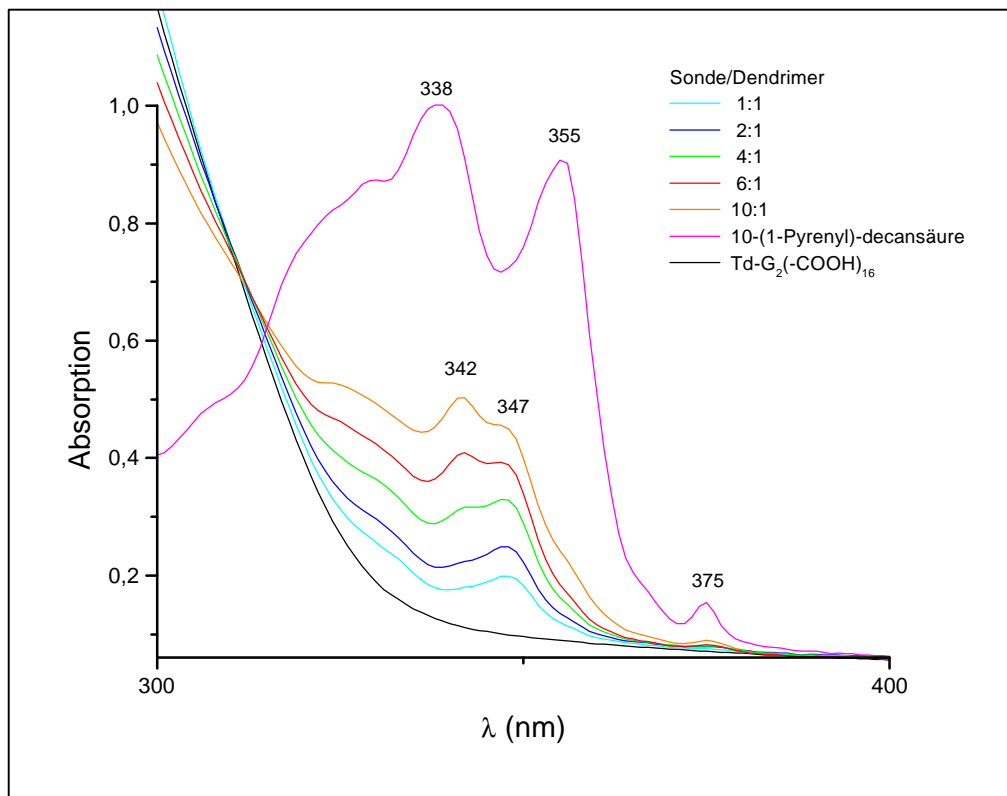


Abb. 2.6.4.6: UV-Absorptionsspektrum von einer wässrigen Kalium 10-(1-Pyrenyl)-decanoat - Lösung in Gegenwart von unterschiedlichen Verhältnissen $\text{Td-G}_2(-\text{COOK})_{16}$ ($9,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

In Abb.2.6.4.7 sind die Anregungs- und Fluoreszenzspektren der wässrigen Lösungen der Sonde und des Dendrimers einzeln bzw. gemeinsam in unterschiedlichen molaren Verhältnissen abgebildet. Neben den für Pyren typischen Fluoreszenzbanden beobachtet man für die wässrige Lösung der Sonde bei 450 nm eine Fluoreszenzbande, die aber eine geringe Intensität aufweist. Bei Zugabe von $\text{Td-G}_2(-\text{COOK})_{16}$ kann man aber eine starke Zunahme dieser Bande beobachten, die einer Zunahme der Hydrophobizität um die Sonde, und somit ihrer Einlagerung, zugeordnet werden kann. Wie auch in Abb. 2.6.4.8 zu sehen ist, hängt die Intensität dieser Bande nur wenig vom Verhältnis der Sonde zum Dendrimer ab. Bei höheren Konzentrationen nimmt sogar die Intensität wieder ab. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die bevorzugte Einlagerung des Pyrenyl-Restes in das Dendrimer. Dadurch geraten die Pyren-Reste der Sonden in räumliche Nähe, was zur Bildung der Excimere mit einer Fluoreszenz bei 450 nm führt. Ähnliche Beobachtungen haben auch TOMALIA et al. anhand der Einlagerung von Pyren in Polyamidoamin-Dendrimere gemacht [160]. Für niedrige Generationen beobachten sie geringe Intensitäten für die Excimerenbande, was sie der offenen Struktur dieser Generationen der Dendrimere zuschreiben. Bei höheren Generationen

2. Hauptteil

(> 4) nimmt diese Intensität zu, was durch die Einlagerung der Pyren-Moleküle zwischen den Dendrimerarmen erklärbar ist.

Die langsame Zunahme des Verhältnisses der Intensität der Excimerenbande und der intensivsten Bande bei 370 nm mit dem Sonde/Dendrimer-Verhältnis ist durch die steigende Anzahl der Pyrenylreste, die eingelagert werden, zu erklären. Über einem Verhältnis von sechs Pyrenyl-Resten pro Dendrimer-Molekül können weitere Moleküle nicht mehr einlagern, und die Intensität der Excimerenbande bleibt konstant, was zu einer Abnahme des Intensitätsverhältnisses führt. Daher kann man schlußfolgern, daß bis etwa sechs Sondenmoleküle pro **Td-G₂(-COOK)₁₆** eingelagert werden können, wobei der Pyrenyl-Rest im Inneren der Hohlräume liegt und das Carboxylat-Ende nach Außen gerichtet sein sollte.

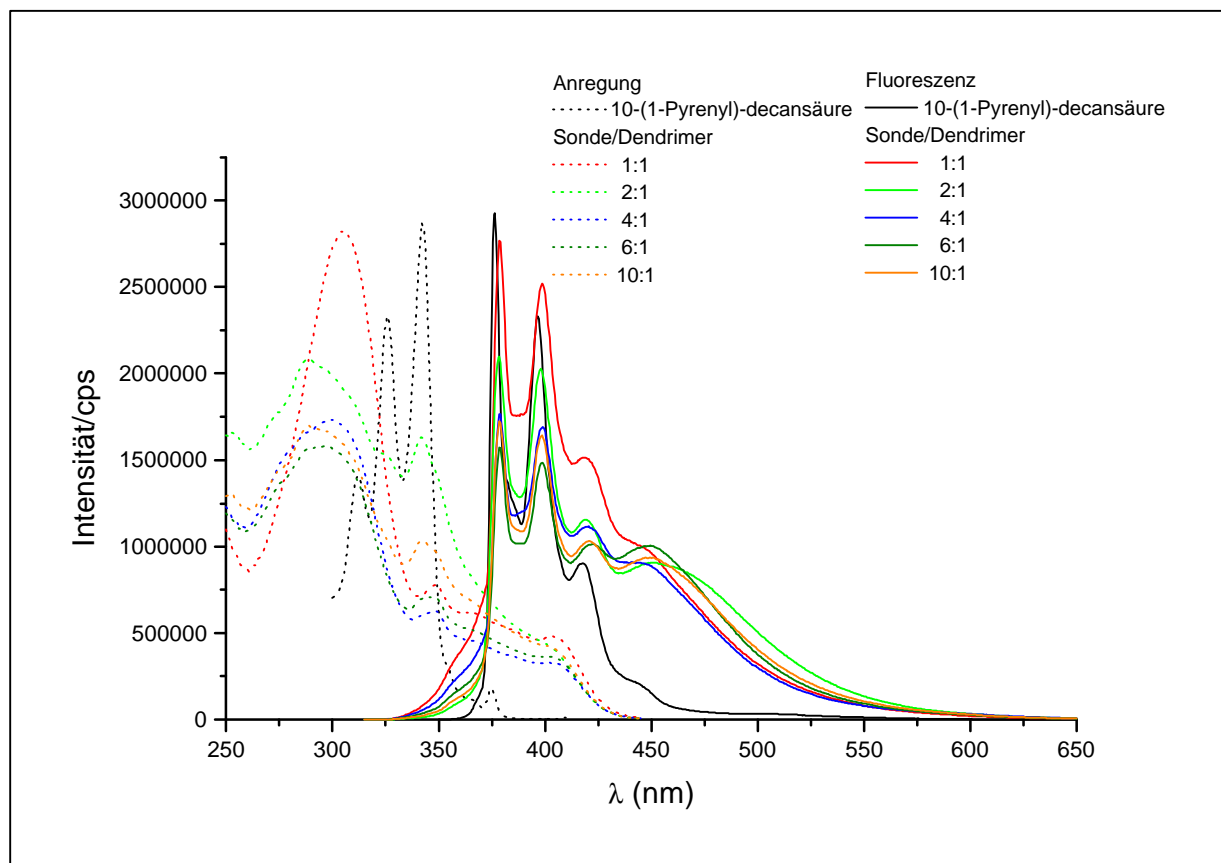


Abb. 2.6.4.7: Anregungs- und Fluoreszenzspektren einer wäßrigen Kalium-10-(1-Pyrenyl)-decanoat-Lösung in Gegenwart von unterschiedlichen Verhältnissen **Td-G₂(-COOK)₁₆** ($9,7 \cdot 10^{-6} M$).

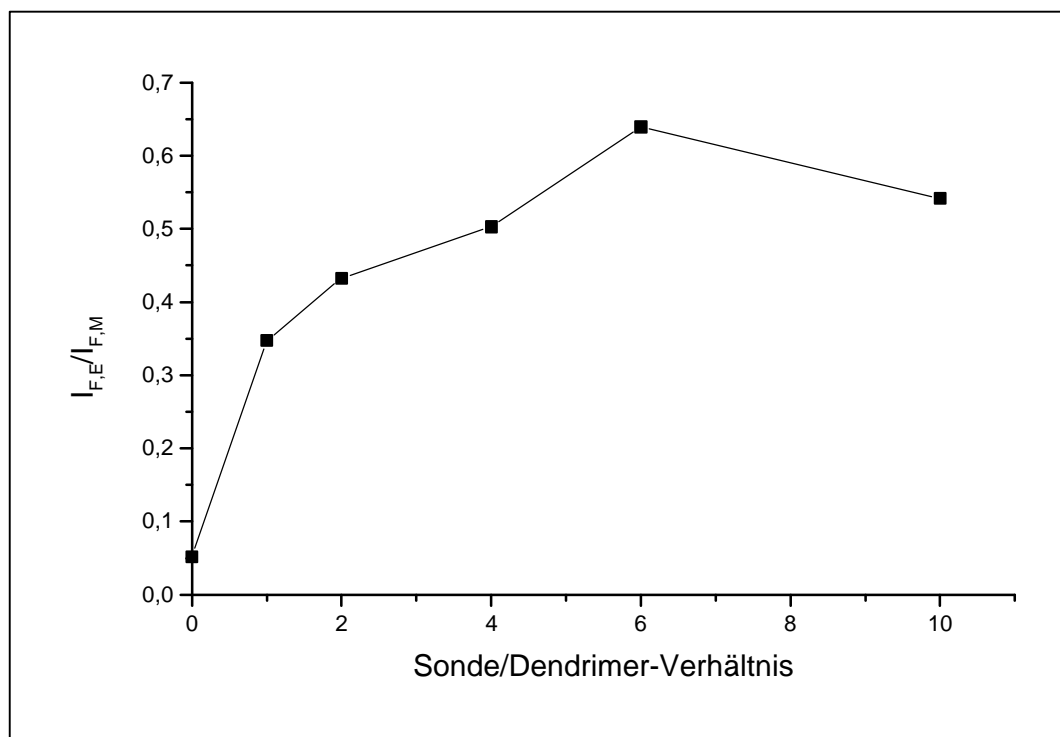


Abb. 2.6.4.8: Fluoreszenzspektrum einer wäßrigen Kalium-10-(1-Pyrenyl)-decanoat-Lösung in Gegenwart von unterschiedlichen Verhältnissen **Td-G₂(-COOK)₁₆** ($9,7 \cdot 10^{-6}$ M) – Auftragung des Verhältnisses der Intensität der Bande bei 450 nm zur intensivsten Fluoreszenzbande bei 360 nm gegen das Sonde/Dendrimer-Verhältnis.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Einlagerung von Farbstoffen in mizellare Systeme ist die Fluoreszenzdepolarisation [174, 307]. Diese Meßmethode wird besonders in der biophysikalischen Chemie zur Untersuchung der Rotationsbeweglichkeit und der Orientierung von Chromophoren benutzt. Man macht sich dabei zunutze, daß Fluoreszenzlicht eine transversale, sogenannte Dipolstrahlung darstellt, welche in bezug auf das emittierende Molekül eine definierte Richtung hat. Wird eine isotrop verteilte fluorophore Probe mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, so ist das emittierte Fluoreszenzlicht mehr oder weniger polarisiert abhängig von der Rotationsdiffusion.

In Fluoreszenzdepolarisationsexperimenten mißt man die Anisotropie, die in folgender Beziehung zu der gemessenen Fluoreszenzintensität steht:

$$A = \frac{I_{vv} - I_{vh} \left(\frac{I_{hv}}{I_{hh}} \right)}{I_{vv} + 2I_{vh} \left(\frac{I_{hv}}{I_{hh}} \right)} \quad \text{Gl. 15}$$

2. Hauptteil

Dabei sind I_{vv} die Intensität des parallel zur z-Achse emittierten Fluoreszenzlichtes und I_{vh} das dazu senkrecht emittierte polarisierte Licht. I_{vv} und I_{vh} sind ihrerseits von der Richtung des Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoments abhängig:

$$I_{vv} \approx \cos^2 \Theta \quad \text{und,}$$
$$I_{vh} \approx \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi \quad \text{Gl. 16 und 17}$$

wobei Θ der Winkel ist, den das Übergangsdipolmoment mit der z-Achse einschließt (bei Annahme, daß die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission parallel sind) und Φ der Azimut der Projektion des Übergangsdipolmoments auf die x-y-Ebene (s. Abb. 2.6.4.9). Nach Integration der Winkelabhängigkeit von Anregung und Emission über den gesamten Raum erhält man für die Anisotropie Werte, die zwischen $-0,2$ und $0,4$ liegen können [307].

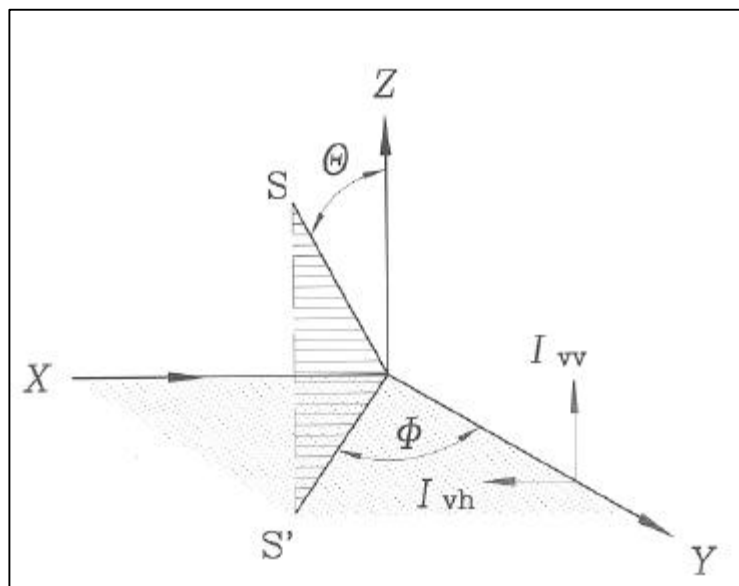


Abb. 2.6.4.9: Veranschaulichung der Abhängigkeiten der beiden senkrecht aufeinander stehenden Komponenten von Fluoreszenzlicht I_{vh} und I_{vv} in y-Richtung, bei Anregung mit senkrecht polarisiertem Licht in x-Richtung (E-Vektor in z-Richtung). Die Projektion des Vektors \mathbf{S} auf die x-y-Ebene (\mathbf{S}') entspricht dem Azimuth Φ [307].

Die intrinsische Anisotropie von Molekülen mißt man nur im Idealfall. Zwei Gründe vermindern die Depolarisation, so daß für die Anisotropie geringere Werte gemessen werden:

- Zum einen kann die Anregungsenergie vom Fluorophor auf gleichartige Nachbarmoleküle transferiert werden, deren Übergangsmomente nicht parallel zum Übergangsmoment des Fluorophors sein müssen. Dieser Energieübertragungsprozeß nimmt mit steigender Konzentration der Fluorophore zu, so daß die Depolarisation abnimmt.

- Zweitens drehen sich Fluorophore zwischen Anregung und Emission aufgrund von Rotationsdiffusionsprozessen. Die Verbindung zwischen Anisotropie und Rotationsdiffusionskonstante ist durch die PERRIN-Gleichung gegeben:

$$A = A_0 \cdot \frac{1}{1 + 6D_{rot}t_F} \quad \text{Gl. 18}$$

wobei t_F die Fluoreszenzlebensdauer, D_{rot} Rotationsdiffusionskonstante und A_0 die natürliche Anisotropie darstellen. Die Rotationsdiffusionskonstante ist für kugelförmige Moleküle umgekehrt zur dritten Potenz des hydrodynamischen Radius proportional. Somit wird die Rotationsdiffusionskonstante mit steigender Größe des Moleküls kleiner und hat laut Gleichung 18 einen geringeren Einfluß auf die Anisotropie.

In Abb. 2.6.4.8 ist die Anisotropie der Sonde 10-(1-Pyrenyl)-decansäure in Abhängigkeit des Sonden-Dendrimer-Verhältnisses dargestellt. Wie erwartet ist die Anisotropie für eine wäßrige Lösung der Sonde ohne Dendrimerzusatz sehr gering aufgrund der schnellen Rotationsdiffusion des Chromophors im Lösungsmittel. Bei Zugabe des Dendrimers zur Lösung beobachtet man eine starke Zunahme der Anisotropie, was nach der PERRIN-Gleichung auf eine Abnahme der Rotationsdiffusionskonstante schließen läßt. Das kann nur erklärt werden durch die Einlagerung der Sonde in das viel größere Dendrimer. Bei größeren molaren Verhältnissen der fluorophoren Sonde zum Dendrimer beobachtet man eine Abnahme der Anisotropie. Zwei Erklärungen sind möglich: zum einen, daß zunehmend auch nicht eingelagerte Sonden-Moleküle (da sie eine höhere Rotationsdiffusion haben) zur Abnahme der Anisotropie beitragen oder daß zum anderen mehrere Sonden in die Hohlräume des Dendrimers eindringen können. Da die Pyren-Reste nur ein paar Nanometer entfernt voneinander weg liegen, können Energietransferprozesse von einem Fluorophor zum anderen stattfinden, was zur Abnahme der Anisotropie der Lösung führen kann. Eine Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten kann über die Untersuchung der Fluoreszenz-Abklingkurven erhalten werden, die zur Zeit im Arbeitskreis F. DE SCHRYVER durchgeführt werden. Aus der Form dieser Fluoreszenz-Abklingkurven kann man nicht nur über die Lage der Fluorophore Informationen erhalten, sondern auch Aussagen über die Größe der Dendrimere machen.

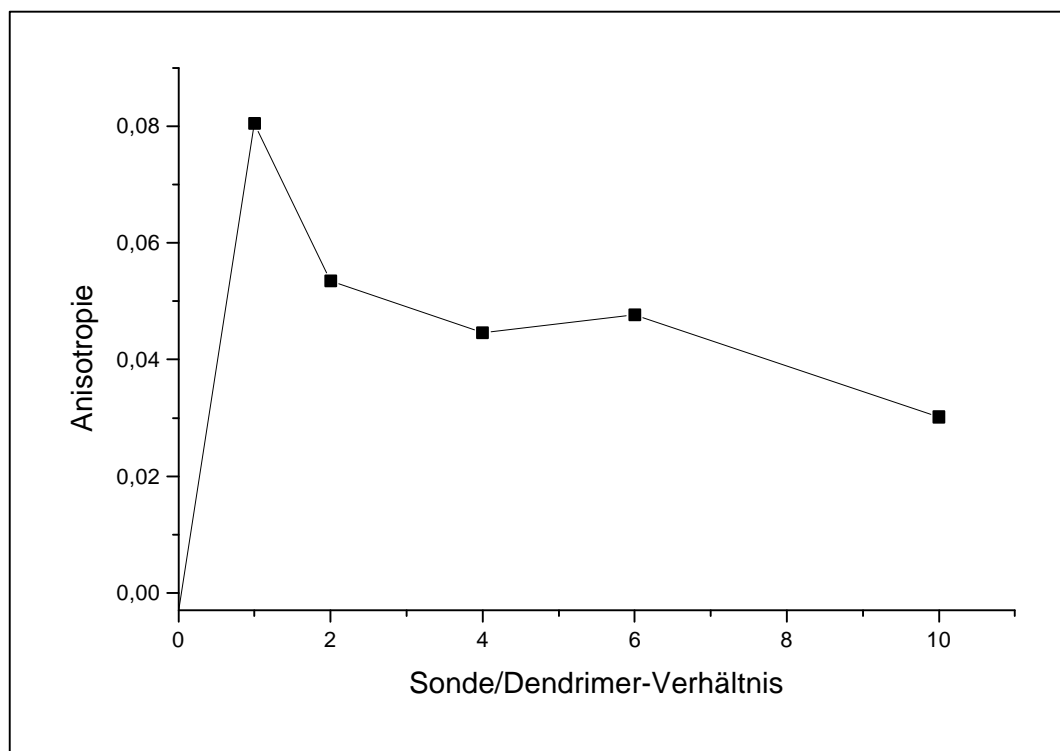


Abb. 2.6.4.9: Auftragung der Anisotropie erhalten aus der Intensität der Fluoreszenz einer wässrigen Kalium-10-(1-Pyrenyl)-decanoat-Lösung in Gegenwart von **Td-G₂(-COOK)₁₆** ($6,2 \cdot 10^6$ M) bei 360 nm gegen das Sonde/Dendrimer-Verhältnis.

Wenn man die Ergebnisse, die man aus der Einlagerung der 10-(1-Pyrenyl)-decansäure mit denen der Einlagerung des Pinacyanolchlorids in **Td-G₂(-COOK)₁₆** erhält vergleicht, stellt man fest, daß in beiden Fällen die Farbstoffe eingelagert werden, was mit der Veränderung ihrer spektroskopischen Eigenschaften einhergeht. Weiterhin zeigen die Messungen an beiden Sonden, daß nur eine bestimmte Anzahl von ihnen eingelagert wird: bis zu acht Moleküle im Falle des Pinacyanolchlorids und etwa sechs beim 10-(1-Pyrenyl)-decansäure. Diese Moleküle liegen aber an unterschiedlichen Positionen. So sind im Falle von **Td-G₂(-COOK)₁₆** mindestens drei Positionen für das Pinacyanolchlorid zu identifizieren, die sich laut der Verschiebung der Absorptionsbande mehr oder weniger im Inneren des Moleküls befinden. Im Falle der 10-(1-Pyrenyl)-decansäure kann ab sechs Farbstoffmolekülen pro Dendrimer eine Abnahme der Excimer-Intensität beobachtet werden, die auf die Zunahme von frei beweglichen ins Dendrimer nicht eingelagerten Sondenmolekülen zurückzuführen ist. Somit konnte auf die Frage, ob und wie viele Moleküle einlagern, eine klare Antwort gegeben werden.

Den beiden Sonden ist gemeinsam, daß sie eine ionische Gruppe, die die Löslichkeit in Wasser begünstigt, und hydrophobe Gruppen die mit dem Dendrimer wechselwirken, enthalten. Ist es auch möglich, Moleküle wie z. B. Naphthalin oder den Chromophor N-Methyl-3,4-Perylsäuredianhydrid ins Dendrimer einzulagern? Versuche zur Solubilisierung dieser beiden Moleküle in Gegenwart der carboxsäurefunktionalisierten Dendrimere in Wasser führten auch bei Anwendung von Ultraschall nicht zum Erfolg. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der in der Literatur beschriebenen carboxsäurefunktionalisierten aliphatischen Dendrimere. So konnten NEWKOME et al. zeigen, daß Naphthalin in den von ihnen synthetisierten carboxysubstituierten Alkan-Dendrimern eingelagert wird [183]. Ebenfalls bewiesen FRÉCHET et al., daß Pyren in Beisein von Poly(phenylenether)-Dendrimern löslich ist [295]. Dieses unterschiedliche Verhalten der erwähnten Dendrimere gegenüber den Polyphenylen-Dendrimern kann durch den flexiblen Charakter dieser Dendrimere erklärt werden. Durch die höhere Mobilität ihrer Arme können diese eine solche Konformation einnehmen, daß sie effektiver mit den Pyren-Molekülen wechselwirken und sie ins Innere des Dendrimers einlagern. Wegen der hohen Steifigkeit der Dendrimerarme müssen dagegen im Falle der Polyphenylen-Dendrimere die Pyren-Moleküle zuerst die hydrophile Oberfläche des Dendrimers durchdringen, um an die hydrophoben Hohlräume zu gelangen. Eine Unterstützung durch eine Öffnung der hydrophoben Hohlräume in diesem Fall ist nicht möglich.

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit anderen unimzellaren dendritischen Systemen angebracht. Zusätzlich zu der Einlagerung von Naphthalin in carboxysubstituierte Alkan-Dendrimere berichtet NEWKOME über die Einlagerung von amphiphilen Farbstoffen wie des auch in dieser Arbeit benutzten Pinacyanolchlorids oder Phenolblau [183]. Allerdings beschränkt sich diese Arbeit auf qualitative Aussagen zu der Frage, ob Farbstoff in das Dendrimer eingelagert wurde. Die berichteten Absorptionsbanden in den UV-Spektren für das eingelagerte Pinacyanolchlorid entsprechen denen, die in dieser Arbeit an carboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimern beobachtet wurden.

Zu den in dieser Arbeit von E. W. MEIJER et al. durchgeführten quantitativen Untersuchungen zur Einlagerung von spektroskopischen Sonden wurde an Poly(propylenimin)-Dendrimern der fünften Generation vergleichbare Experimente gemacht [59, 60]. Aus den Spektren dieser UV-Absorptions-Messungen konnte entnommen werden, daß in das Dendrimer bis zu vier Bengalrosa-Farbstoffmoleküle eingelagert werden. Diese Anzahl stimmt gut mit der Anzahl

der in einem ersten Schritt in die Polyphenylen-Dendrimere eingelagerten Farbstoffe überein. Dies ist auch nicht verwunderlich, obwohl der Durchmesser der fünften Generation der Poly(propylenimin)-Dendrimere mit 2,3 nm [241] kleiner ist als die 3,7 nm von **Td-G₂(-COOK)₁₆**. Da aber in der ersten Schale, wie aus den Messungen für **Td-G₁(-COOK)₈** hervorgeht, keine Farbstoffe hineinpassen, bleibt im Falle von **Td-G₂(-COOK)₁₆** nur Platz zwischen den Dendrimerarmen der zweiten Schale, das einer Tiefe der Hohlräume von etwa 1,5 nm entspricht. Ein weiterer Unterschied zwischen den Poly(propylenimin)- und den Polyphenylen-Dendrimer-Mizellen ist die Öffnung der Hohlräume den umgebenden Lösungsmittelmolekülen gegenüber. Im Falle der Polypropylenimin-Dendrimere ist die äußere Schale durch voluminöse Aminosäure-Gruppen geschlossen, so daß die Farbstoff-Moleküle mit der Umgebung nicht in Kontakt treten können. In den Polyphenylen-Dendrimeren vergrößern sich die Hohlräume dagegen nach Außen hin aus. Das hat zur Folge, daß mehr als vier Moleküle in **Td-G₂(-COOK)₁₆** eingelagert werden können.

Somit kann man auf die am Anfang dieses Kapitels gestellten Fragen ob, wieviele und wo Dendrimere eingelagert werden, antworten, daß zuerst amphiphile Moleküle in dendritische Mizellen eindringen. Diese Wirt-Gast-Komplexe sind auch bei sehr niedrigen Konzentrationen, was auf den unimolekularen Charakter dieser Mizellen hindeutet. Im Gegensatz zu anderen mizellaren Systemen, in denen erst ab der vierten Generation ein Wirt-Gast-Effekt zu beobachten ist, findet im Falle der mizellaren Polyphenylen-Dendrimere dieser Effekt schon ab der zweiten Generation statt. Das hat den Vorteil, daß weniger Syntheseschritte zur Herstellung eines einlagerungsfähigen Dendrimers benötigt werden. Abhängig von der Generation des Dendrimers und der Art der Sonde werden unterschiedlich viele Moleküle eingelagert. Während die erste Generation keine Moleküle einlagert und somit das aus molekularmechanischen Rechnungen vorhergesagte Fehlen von Hohlräumen bestätigt wird, lagern die zweite bzw. dritte Generation bis zu acht Molekülen in das Dendrimer ein. Diese nehmen verschiedene Positionen ein, wie es ihre UV-Absorptionen zeigen. Für die Bestimmung der genauen Lage dieser Sonden müssen aber weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung oberflächenfunktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere. Dabei gliedert sie sich in mehrere Teile, in denen zuerst der Aufbau des Dendrimergerüsts, Wege zur Funktionalisierung und die Charakterisierung des Polyphenylen-Dendrimers bezüglich seiner Größe und Dynamik diskutiert werden. Anschließend folgen mehrere Kapitel zur Synthese und den Eigenschaften unterschiedlich funktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere.

Im ersten Teil werden zwei Methoden zur Synthese von Polyphenylen-Dendrimern vorgestellt: ein divergenter und ein konvergenter Ansatz. Über den divergenten Ansatz werden ausgehend vom tetraedrischen Dendrimer-Kern Tetra-(4-ethinylphenyl)methan (**15**) mittels der alternierenden DIELS-ALDER-Cycloaddition von 3,4-Di-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**13**) und der Desilylierung mittels Tetraammoniumfluorid die ersten drei ethinylsubstituierten Generationen **Td-G₁(-Eth)₈**, **Td-G₂(-Eth)₁₆**, und **Td-G₃(-Eth)₃₂** in hohen Ausbeuten und im Gramm-Maßstab erhalten. Diese Dendrimere dienen im weiteren als Ausgangsmaterial für die Synthese der funktionalisierten Dendrimere.

Weiterhin wird ein konvergenter Ansatz zur Polyphenylen-Dendrimer Synthese präsentiert. Dabei werden beim konvergenten Ansatz ausgehend von der Oberfläche zuerst die Dendrimerarme, die sogenannten Dendrone, hergestellt, die in einem letzten Schritt an den Dendrimerkern addiert werden. Im Falle der Polyphenylen-Dendrimere werden dafür in dieser Arbeit die DIELS-ALDER-Addition von Cyclopentadienonen an Bis-(4-ethinyl)benzil (**28**) und die basische KNOEVENAGEL-Kondensation der Benzil-Dendrone mit 1,3-Diphenylaceton zu Tetraphenylcyclopentadienon-Dendronen benutzt. Durch Addition dieser Cyclopentadienon-Dendrone an ethinylsubstituierte Kerne, wie z. B. **15**, erhält man, wie im Falle des divergenten Ansatzes tetraedrische Dendrimere. Aufgrund der mit steigender Generationenzahl zunehmenden sterischen Hinderung des reaktiven Zentrums, ist die konvergente Synthese der Dendrimere allerdings nur bis zur zweiten Generation möglich.

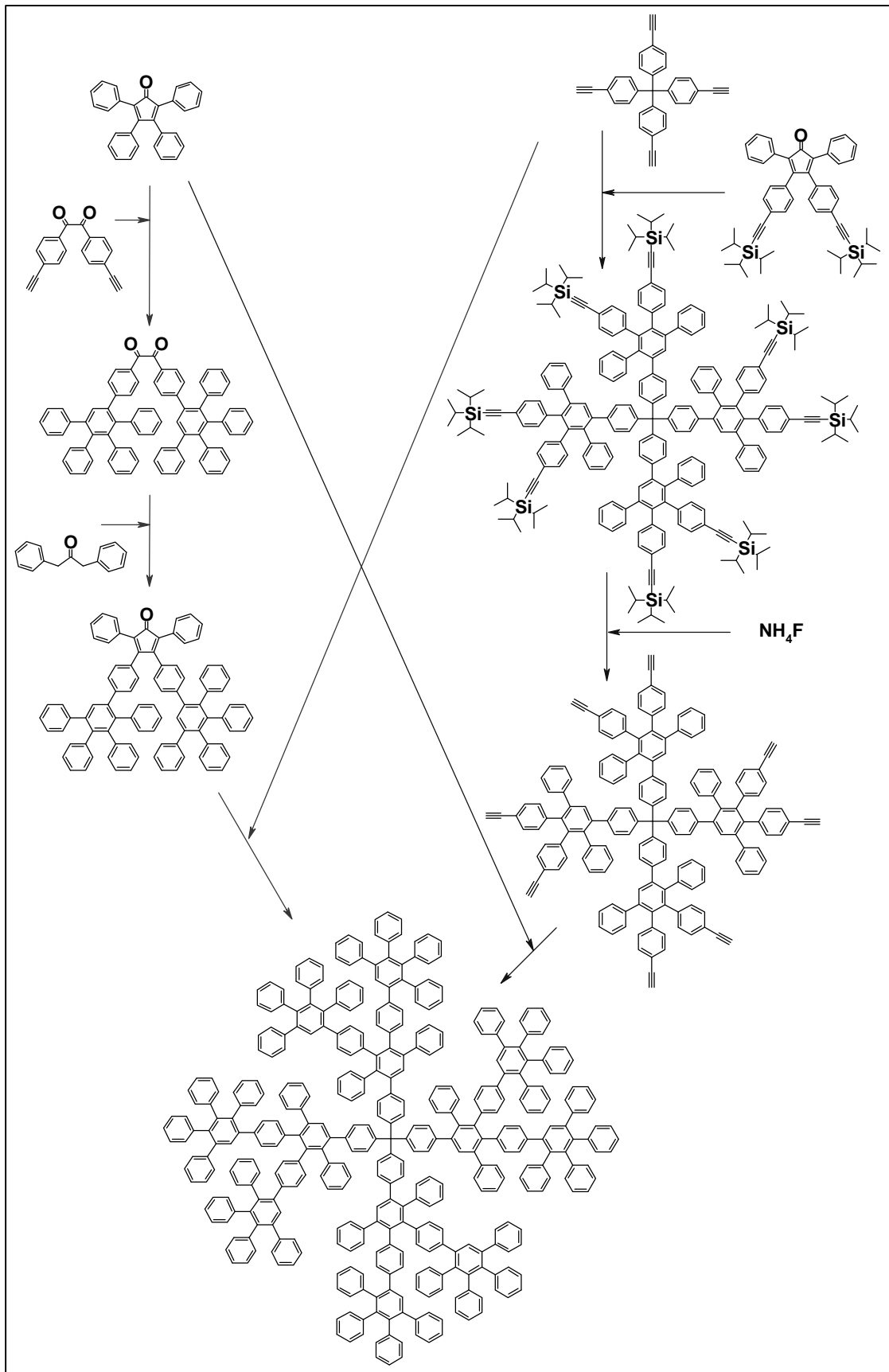


Abb. 3.1.: Divergente (rechts) und konvergente (links) Synthese der Polyphenylen-Dendrimere

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden zwei Methoden zur definierten Oberflächenfunktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern vorgestellt. Eine erste Möglichkeit ist die Addition von funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienen an ethinylsubstituierte Dendrimere. Die erhaltenen Dendrimere zeichnen sich durch ihre Monodispersität, der genauen Anzahl und der genauen Lage der Substituenten auf der Oberfläche der Dendrimere aus. So besitzt die erste Generation der Dendrimere acht Funktionen, die zweite 16 und die dritte 32 Funktionen an der Oberfläche der Dendrimere. Bei allen Additionen zeigt sich weiterhin, daß die DIELS-ALDER-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon-Derivaten an Ethinyle, aufgrund des Fehlens von Nebenreaktionen, wie auch des praktisch vollständigen Umsatzes, eine der effizientesten Reaktionen auch zur Synthese von funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern ist. Auf diese Weise wurden Methyl-, Methoxy-, Methylthio-, Acetoxymethyl-, Dodecyl- und Cyanofunktionen auf die Oberfläche von Dendrimern eingeführt. Dazu wurden zahlreiche, für die Cycloaddition notwendige, funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone dargestellt.

Aufgrund der stark basischen Bedingungen bei der Herstellung von Tetraphenylcyclopentadienen ist es jedoch nicht möglich, jede beliebige Funktion in die Dendrimere einzuführen. Daher müssen die Substituenten bereits funktionalisierter Dendrimere durch polymeranaloge Reaktionen in weitere Funktionen überführt werden. Nicht alle Reaktionen eignen sich für solche Reaktionen, da eine entscheidende Bedingung zum Erhalt von monodispers funktionalisierten Dendrimern die vollständige, frei von Nebenreaktionen verlaufende, Umsetzung ist. Durch Reaktionen, die diesen Bedingungen genügen, wie z. B. der Hydrolyse, konnten aus acetoxymethyl- bzw. cyanofunktionalisierten Dendrimern hydroxymethyl- und carboxysubstituierte Dendrimere hergestellt werden. Andere Reaktionen, wie die Spaltung von methoxysubstituierten Dendrimern mit Lewis-Säuren bzw. der Veresterung, führen zu monodispersen Produkten mit einer genauen Anzahl an Funktionen.

Dendrimern ist nicht zu beobachten. Weiterhin wirkt sich die Orientierung der vier Ethinylsubstituenten des Kerns **15** in Richtung der Ecken eines Tetraeders auch auf die Form der Dendrimere aus: Alle Generationen der auf diesen Kern aufgebauten Dendrimere haben eine tetraederförmige Ausbreitung ihrer Dendrimerarne. Dies hat zur Folge, daß große Lücken zwischen den Dendrimerarne auftreten und daß sie in alle drei Raumrichtungen gleichmäßig wachsen. Im Gegensatz zur Theorie von der Verteilung der Dichte in aliphatischen Dendrimern lokalisiert sich die Dichte im Falle der tetraedriscen Polyphenylen-Dendrimere besonders nahe dem Kern und in den Dendrimerarne, was zur Begrenzung der monodispersen Synthese auf die vierte Generation führt. Die hohe Dichte hat zur Folge, daß es laut Molekulardynamikrechnungen zu einer beschränkten intramolekularen Mobilität und einer erhöhten Steifheit des Dendrimermoleküls kommt. Diese ist besonders auf die Winkelbewegungen der Phenylringe der Pentaphenylbenzol-Einheiten zurückzuführen, wie es auch später mittels der Festkörper-NMR nachgewiesen wird.

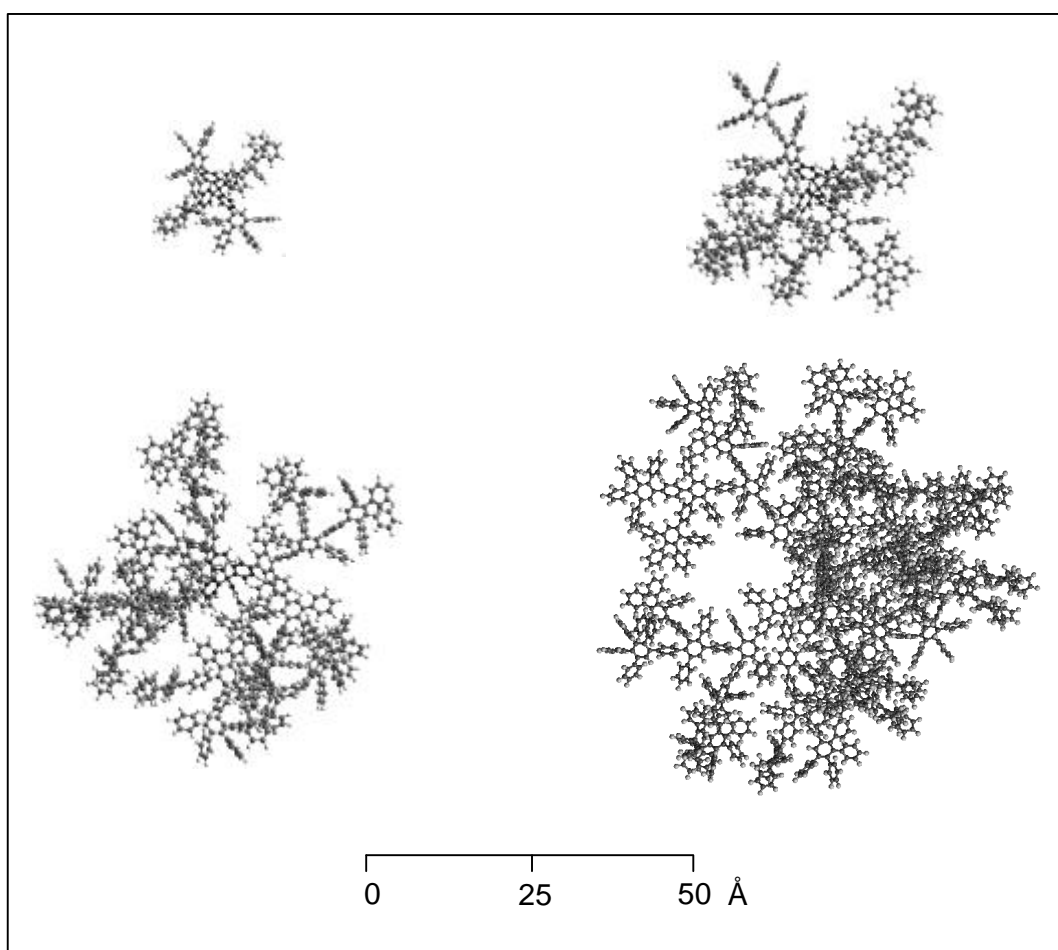


Abb. 3.3: Molekularmechanische Simulationen der vier Generationen der in dieser Arbeit untersuchten tetraedriscen Polyphenylen-Dendrimere

Zur experimentellen Bestimmung der Größe und Form der Dendrimere wurden vier Methoden angewendet. Für die direkte Visualisierung auf molekularer Ebene sind rasterkraft- (AFM) und transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen anhand von **Td-G₃(-H)₃₂** und **Td-G₄(-H)₆₄** durchgeführt worden. In den Abbildungen, die mit Hilfe der AFM von mit **Td-G₄(-H)₆₄** schleuderbeschichtetem Glimmer aufgenommen sind, können bei geringen Belegungen der Dendrimere auf dem Glimmer einzelne kreisförmige Objekte beobachtet werden, die aufgrund ihrer Höhen einzelnen Dendrimer-Molekülen zugeordnet werden. Bei höherer Belegung beobachtet man eine Tendenz zur Aggregation, deren Ursache die Bildung von starken Dispersionskräften zwischen den Dendrimeren ist.

Gleiche Beobachtungen werden auch bei der Untersuchung mit Hilfe der TEM gemacht: Bei Bedampfung von mit **Td-G₃(-H)₃₂** bzw. **Td-G₄(-H)₆₄** schleuderbeschichtetem Glimmer mit einer Wolfram/Tantal-Legierung beobachtet man im TEM kreisförmige Objekte, die aufgrund ihres Durchmessers einzelnen Dendrimeren entsprechen können. Sowohl im Falle der AFM als auch der TEM-Messungen entsprechen die gemessenen Dendrimer-Durchmesser den mit Hilfe von molekularmechanischen Rechnungen gemessenen Werten, was ein erster experimenteller Beleg für die Steifheit dieses Dendrimer-Typs ist. Beim Vergleich der TEM-Aufnahmen der tetraedrischen Dendrimere mit Polyphenylen-Dendrimeren, die vom 3,3',5,5'-substituiertem Biphenyl-Kern **14** ausgehen, beobachtet man einen Einfluß des Kerns auf die spätere Form der Dendrimere. Während die tetraedrischen Dendrimere im TEM-Bild ein globuläres Aussehen haben, nehmen die „biphenylischen“ Dendrimere unregelmäßige Formen an.

Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Größe der Dendrimere ist die dynamische Lichtstreuung. Mit ihrer Hilfe ist nicht nur die Größe der Dendrimere in Lösung bestimmbar, die gut den Werten aus der AFM-, TEM-Messungen bzw. Molekularmechanik entspricht, sondern erhält zudem einen weiteren Hinweis für die in erster Näherung globuläre Form der Dendrimere. Weiterhin kann man mit konzentrationsabhängigen Lichtstreuungsmessungen, wie auch mit Positronenannihilationsmessungen (PAS) die Existenz von großen Hohlräumen in den Dendrimeren nachweisen. Im Falle der Lichtstreuung wird schon bei Konzentrationen über 25-Gew. % starke Aggregatbildung beobachtet. Der große Lösungsmittelanteil in diesen Aggregaten kann durch die Einlagerung von etwa 200 Lösungsmittelmolekülen pro Dendrimer-Molekül erklärt werden. Bei der PAS-Messungen ihrerseits werden viel längere Positronenlebenszeiten im Vergleich zu anderen Polymeren bzw. aliphatischen Dendrimeren,

wie z. B. Poly(amidoamin)-Dendrimere, beobachtet, was die Existenz von großen Hohlräumen auch im Feststoff bestätigt.

Zur Untersuchung der Dynamik und der Steifigkeit der Polyphenylen-Dendrimere werden in dieser Arbeit zwei Arten von Untersuchungen vorgestellt. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie erlaubt die Beobachtung von intramolekularen Bewegungen auf unterschiedlichen Zeitskalen und die Bestimmung der Art dieser Bewegungen. Die Aussage der drei zur Untersuchung der Polyphenylen-Dendrimere benutzten Festkörper-NMR-Methoden (die REPT-HQMC Festkörper-NMR-Spektroskopie, die statische zweidimensionale ^{13}C -Austauschspektroskopie und die CODEX NMR-Spektroskopie) ist, daß in Polyphenylen-Dendrimeren unabhängig von der Generation ausschließlich die Phenyl-Gruppen der Pentaphenylbenzol-Wiederholungseinheiten Winkelbewegungen ausführen. Die Korrelationszeiten dieser Bewegungen sind sehr langsam und liegen im Mittelwert im Sekunden-Bereich. Eine Bewegung ganzer Dendrimerarme wird im Gegensatz zu den Aussagen der molekülmechanischen Rechnungen ausgeschlossen. All diese Ergebnisse belegen eine hohe Starrheit des Dendrimergerüsts, was auf eine hohe Formpersistenz schließen läßt. Die Korrelationszeiten der Dendrimere zeigen mit zunehmender Generation oder Temperatur nur eine geringe Abhängigkeit, was auf die Beschränkung der Bewegungen auf die äußeren Phenylringe zu führen ist und weisen eine breite Verteilung auf, die durch die Existenz von kooperativen Bewegungen, die aufgrund der schaufelradförmigen Anordnung der Phenylgruppen um den zentralen Benzolring der Pentaphenylbenzol-Wiederholungseinheiten zu erwarten ist, zu erklären ist.

Qualitative Informationen über die molekulare Steifigkeit, d. h. die Veränderung der Form des Moleküls unter dem Einfluß eines äußeren Stimulus, bzw. die Adhäsion einzelner Moleküle zu der Spitze des AFMs werden aus Pulse-Force-Mode-AFM-Experimenten erhalten. Diese Untersuchungen besagen, daß die Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Steifigkeit und eine geringe Adhäsion gegen die Silizium-Spitze des AFMs, verglichen mit der hydrophilen Oberfläche des Glimmers, aufweisen. Diese Beobachtungen sind ein weiterer Beleg dafür, daß man es im Falle der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere mit einem steifen starren Gerüst zu tun hat.

In dieser Arbeit konnten von **Td-HexG₁(-H)₈** und **Biph-HexG₁(-H)₈** als Modelle für **Td-G₁(-H)₈** und **Biph-G₁(-H)₈** Einkristalle gezüchtet werden. Der Unterschied der Modelle gegenüber

den entsprechenden Dendrimern besteht darin, daß die Modelle Hexaphenylbenzol- statt Pentaphenylarme haben. Die ersten Generationen dieser beiden Dendrimertypen **Td-HexG₁(-H)₈** und **Biph-HexG₁(-H)₈** führen innerhalb kurzer Zeit zu Kristallen, deren Struktur mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse zu bestimmen ist. So kristallisiert **Td-HexG₁(-H)₈** in einem leicht verzerrten kubischen Gitter, ähnlich der Kristallstruktur von Wolfram, was auf die in erster Ordnung globuläre Form dieser Moleküle zurückzuführen ist. Des weiteren enthalten die Kristalle nanometergroße Hohlräume, die mit Lösungsmittel gefüllt sind und für die Aufnahme weiterer Gäste geeignet wären. Diese Moleküle belegen auch, daß in den niedrigen Generationen die Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Packung an Bezolringen und eine quasi-globuläre Struktur haben.

Dieser dritte Abschnitt besagt also, daß die tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere ähnlich zu Metall- oder Halbmetallnanopartikeln eine starre formbeständige nanometergroße Struktur haben. Eine Folge davon ist, daß eventuelle Funktionen an der Oberfläche daher, ähnlich den Stacheln von Igel, eine definierte Position aufweisen. Im Vergleich zu anderen Dendrimern liegen die Polyphenylen-Dendrimere von der Starrheit und der Formstabilität her, zwischen den MILLERSchen Polyphenylen-Dendrimern [43] bzw. den MOORSchen Polyphenylen-ethinylen-Dendrimern [71], die aufgrund der 1,3,5-Substitution an den Verzweigungen und der geringeren Dichte eine Variation der Form erlauben, und den vollkommen starren Iptycenen von HART et al. [65].

Nach der Beschreibung der Eigenschaften der unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere wenden sich die weiteren Abschnitte der Charakterisierung einiger ihrer funktionalisierten Analoga zu. Als erstes wird in Abschnitt vier die Selbstorganisation im Volumen und auf Graphitoberflächen von mit Dodecyl-Gruppen substituierten Polyphenylen-Dendrimern präsentiert. Dazu wurden drei dodecylsubstituierte vom tetraedrischen Kern **15** und drei vom trigonalen Kern **16** (s. Abb. 1.4.5) ausgehende Generationen synthetisiert.

Im Volumen zeigen alle untersuchten Dendrimere eine Mikrophasenseparation des alkyliischen und aromatischen Molekülrestes. Die zweite bzw. dritte Generation dieser Dendrimere weisen auch eine geringe Tendenz zur weitreichenderen Selbstorganisation. Die Art dieser Organisation hängt vom Kern ab: So bilden die alkylsubstituierten trigonalen Polyphenylen-Dendrimere hexagonale Phasen aus, während die tetraedrischen Dendrimere eher eine geringe Tendenz zur Ausbildung lamellarer Phasen haben. Aus den Abständen der

Partikel in den einzelnen Phasen kann weiterhin die Größe der Dendrimere bestimmt werden, die sehr gut mit den für die unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere bestimmten übereinstimmen.

Auf Graphitoberflächen kann man anhand von Monolagen von dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern, die mit Hilfe der AFM beobachtet wurden, dieselben Phasen wie in der Substanz beobachten. So bildet **Tri-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₂** hexagonale Überstrukturen und **Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆** parallele Linien, die für isometrische Moleküle bis jetzt noch nicht beobachtet wurden. Ursachen für die Ausbildung dieser Strukturen auf Graphitoberflächen sind zum einen die Adhäsion der Dodecylketten und damit auch die Befestigung der Dendrimere auf der Oberfläche und zum anderen die Mikrophasenseparation der aromatischen und aliphatischen Anteile. Unter dem Einfluß der starken Adhäsionskräfte der Dodecylketten beobachtet man auch eine Verflachung der Dendrimere im AFM-Bild, die auf eine Verbiegung der Dendrimere zurückzuführen ist.

Im fünften Abschnitt werden die Synthese und die Eigenschaften von Stern-Polyphenylen-Dendrimer-Hybriden vorgestellt. Dazu wurden zuerst zwei Polyphenylen-Dendrimere mit 16 Initiatorfunktionen hergestellt: **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** für die ATRP-Polymerisation von Styrol und *t*-Butylacrylat und **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** für die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Die mit Hilfe von **Td-G₂(-OCO(CH₃)₂Br)₁₆** hergestellten Polystyrol-Stern-Polymere haben bei Molekulargewichten von $M_n = 250.000$ g/mol eine Polydispersität von $D = 1,4$ und die *t*-Butyl-Stern-Polymere mit $M_n = 135.000$ g/mol und $D = 1,1$. Durch die hydrolytische Abspaltung der Polymerketten vom Dendrimer-Initiator wurde im Falle des Polystyrol-Stern-Polymers die Länge der Ketten auf 16.000 g/mol bestimmt. Ebenfalls konnte mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen in beiden Fällen der Start aller Initiatorfunktionen nachgewiesen werden. Mechanisch-elastische Untersuchungen an diesen Stern-Polymeren weisen die für Polymere mit Molekularmassen dieser Größenordnung charakteristischen Relaxationen auf. Bemerkenswert ist ein enges Kautschukplateau, das auf eine geringe Verhakung der einzelnen Arme der Stern-Polymere deutet.

Die Poly(ϵ -Caprolacton)-Polyphenylen-Dendrimer-Stern-Polymere werden durch die ringöffnende, durch Zinn-(II)-Octanoat katalysierte Polymerisation von ϵ -Caprolacton ausgehend vom **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆**-Initiator hergestellt. Durch die Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses wurden drei Stern-Polymere mit unterschiedlichen

Molekulargewichten hergestellt. Ähnlich zur ATRP-Polymerisation findet ein Start durch alle Initiatoren des Dendrimers statt. Eine Untersuchung der Caprolacton-Stern-Polymere mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung belegt keine Mizellenbildung, wie im Falle der alkylsubstituierten Dendrimere, die auf die Kristallisation der Caprolacton-Ketten zurückzuführen ist. Ihrerseits wird die Kristallisation der Ketten durch die Einlagerung des Polyphenylen-Kerns beeinflusst und zwar je kürzer die Länge der Seitenketten, um so mehr. Einen deutlichen Unterschied zwischen den Stern-Polymeren und deren linearen Analoga beobachtet man im Falle der Viskositäten. Die Viskositäten im Falle der Stern-Polymere sind um zwei Größenordnungen kleiner, was auf die Verhinderung der Bildung von Verschlaufungen zu führen ist. Der Verlauf der Zunahme der Viskosität mit dem Molekulargewicht ähnelt im Gegensatz zu aliphatischen Dendrimeren, wo die Viskosität ein Maximum durchläuft, eher dem Verhalten von linearen Polymeren: d. h. die Viskosität nimmt mit der Molekularmasse zu.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit werden die Synthese und die Wirtseigenschaften von carboxysubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren präsentiert. Dazu wurden drei Generationen dieser Dendrimere synthetisiert, die als Kaliumsalze in Wasser löslich sind. Einzelmolekulare Messungen mit Hilfe der Non-Contact- und der Pulse-Force-Mode-AFM belegen die Größe und Adhäsion dieser nanometergroßen mizellenförmigen Systeme. Ein Vergleich der Adhäsion von **G₂-Td(-COOH)₁₆** mit **G₄-Td(-H)₆₄** zeugt von einer unterschiedlichen Hydrophilie dieser Moleküle, was ein Beweis der unterschiedlichen Funktionalisierung am einzelnen Molekül ist.

Untersuchungen im wässrigem Medium zur Einlagerung von Gastmolekülen in die carboxyfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere mit Hilfe spektroskopischer Methoden zeigen, daß amphiphile Moleküle in die Dendrimere eindringen können. Die Wirt-Gast-Komplexe dieser Moleküle mit den Dendrimeren sind auch bei sehr niedrigen Konzentrationen, viel niedriger als die kritischen mizellaren Konzentrationen von z. B. Fettsäuren, stabil, was auf den unimolekularen Charakter dieser Mizellen hin deutet. Im Gegensatz zu anderen mizellaren Systemen, in denen frühestens ab der vierten Generation ein Wirt-Gast-Effekt zu beobachten ist, werden in die Polyphenylen-Dendrimere schon ab der zweiten Generation bis zu acht Gastmoleküle eingelagert. Diese nehmen verschiedene Positionen ein, wie es ihre UV-Absorptionen zeigen.

3. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte also gezeigt werden, daß tetraedrische Polyphenylen-Dendrimere nanometergroße steife formstabile Moleküle sind. Sie besitzen in erster Näherung eine globuläre Form, die große Hohlräume, in die Gastmoleküle eindringen können, enthalten. Weiterhin erlauben sie eine bezüglich der Anzahl und Position definierte Funktionalisierung.

4. Experimenteller Teil

4.1 Instrumenteller Teil

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

- Hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren:

Bruker DRX 250

Bruker AC 300

Bruker AMX 500

- Massenspektren:

FD : VG ZAB 2-SE-FPD

MALDI-TOF-MS : Bruker Reflex, Bruker Reflex II

- IR-Spektren:

Matson Instruments 2030 Galaxy FT-IR

- UV/VIS-Spektren:

Perkin-Elmer Lambda 9

Perkin-Elmer Lambda 15

- Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz mit Hilfe folgender Geräte durchgeführt:

C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen, wie den unsubstituierten und ethinylsubstituierten Dendrimeren, können die gefundenen Werte für den Kohlenstoffgehalt infolge unvollständiger Verbrennung („Rußen“) zu niedrig liegen.

- Differentialkalorimetrie (DSC):

Mettler DSC 30 (Heizrate 10 K/min.)

- Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Mettler TG 50

- Polarisationsmikroskopie:

Die Polarisationsmikroskopieaufnahmen wurden an einem Zeiss Axiophot-Mikroskop mit eingebauter Kamera im Durchlicht aufgenommen. Zur Temperaturregulierung diente ein THM 600 Heiztisch der Firma Linkam, der mit Stickstoff im Durchstrom inertisiert wurde.

- Röntgenbeugung:

Die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsmessungen wurden in einem Kupferprobenhalter oder in einer Glaskapillare an einem Siemens Kristalloflex 500 Generator mit graphit-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung durchgeführt. Die Röntgenbeugung in Reflexion wurde mit einem Kupfer- bzw. Aluminiumprobenhalter an einem Philips PW 1820 Pulverdiffraktometer durchgeführt.

- Gelpermeationschromatographie:

Säulen	hintereinandergeschaltet SDV 500/10, SDV 10 ⁴ /10 bzw. 10 ⁶ /10
Detektoren	Soma UV/ ERC RI
Pumpe	Waters 590
Software	WINGPC
Eichung	Polystyrolstandard

- Lichtstreuung:

- ALV 3000-Korrelator
- ALV-SP81-Goniometer
- Laser: Krypton-Ion-Laser, Spectra Physics Model Kr 2025

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Daten sind nach der δ -Skala in ppm, die Wellenzahlen der IR-Spektren in cm⁻¹ angegeben. Die Numerierung der im experimentellen Teil abgebildeten Formeln dient ausschließlich der NMR-Spektrenzuordnung.

4.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

Als Inertgas wurde Argon (Fa. Linde) verwendet, das mit Hilfe eines Cu-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

Analytische Dünnschichtchromatographie

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 60 F 254 bzw. Aluminiumfolien mit Aluminiumoxidbeschichtung 60 F 254 neutral (Typ E) der Fa. Merck verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Präparative Säulenchromatographie

Als stationäre Phase zur präparativen Säulenchromatographie wurde entweder Kieselgel der Korngröße 0,063 mm - 0,200 mm (Fa. E. Merck, Geduran Si 60) oder Aluminiumoxid, das nach BORCKMANN standardisiert war (Fa. E. Merck, Geduran Al 90), benutzt.

Als Eluentien dienten entweder analysenreine Solventien oder Lösungsmittel technischer Qualität, die vor ihrer Verwendung über eine 600 mm-Vigreux-Kolonne destilliert wurden. Die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

Lösungsmittel

Die Solventien wurden in den Reinheitsstufen „zur Analyse (p. A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. Tetrahydrofuran wurde in einer Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit geringer Mengen Benzophenon getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Stream, Janssen, Lancaster, sowie Merck bezogen und gegebenenfalls durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

4.3 Beschreibung der Synthesen

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

4.3.1.1 Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplungen nach Heck, Cassar, Hagihara und Sonogashira [308-310]

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden zu je einem Äquivalenten Brom- oder Iodaromat, fünf Molprozent *trans*-Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, zehn Molprozent Kupfer(I)iodid und zehn Molprozent Triphenylphosphin in einem Gemisch von je 6 ml Triethylamin und 2 ml Toluol oder Tetrahydrofuran pro mmol Halogenaromaten unter einer Argonatmosphäre gelöst. Im Falle der Bromaromaten erwärmt man die Lösung auf 80°C, während man die Iodaromaten, wegen ihrer höheren Reaktivität, bei Raumtemperatur reagieren läßt. Durch ein Septum gibt man innerhalb von 15 Minuten 1,2 Moläquivalente der Ethynylkomponente hinzu und läßt die Reaktion 12 h rühren.

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 200 ml kalt gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Das Triethylamin wird durch vorsichtige Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure (Vorsicht! Heftige Reaktion) entfernt. Nach anschließendem Waschen mit 300 ml Wasser trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und engt sie am Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt reinigt man säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation.

4.3.1.2 Desilylierung von Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylderivaten

Variante A

Ein Äquivalent der Tri-*iso*-propylsilylethynyl- oder Trimethylsilylethynylverbindung wird in (25 ml / mmol Silylethynylverbindung) getrocknetem Tetrahydrofuran unter Argon gelöst. Mittels einer Spritze wird Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (je zwei Äquivalent pro Äquivalent Silylethynylverbindung gelöst in 6 ml/mmol Fluorid Tetrahydrofuran) der Lösung zugespritzt. Man beobachtet ein Dunkelwerden der Reaktion. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand durch eine Kieselgelsäule (üblicherweise tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan = 1/1) getrennt. Zu

beachten ist bei dieser Reaktionsvariante, daß Wasserspuren die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch reduzierten.

Variante B

Ein Äquivalent der Tri-*iso*-propylsilylethynyl- oder Trimethylsilylethynylverbindung wird zusammen mit (je zwei Äquivalent pro Äquivalent Silylethynylverbindung) Ammoniumfluorid in (25 ml/mmol Silylethynylverbindung) getrocknetem Tetrahydrofuran unter Argon gelöst. Mittels einer Spritze wird eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (ein Molprozent je Äquivalenten Silylethynylverbindung gelöst in 6 ml / mmol Fluorid Tetrahydrofuran) der Lösung zugespritzt. Man beobachtet ein Dunkelwerden der Reaktion. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Tetrahydrofuran abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Variante C

Ein Äquivalent der Tri-*iso*-propylsilylethynyl- oder Trimethylsilylethynylverbindung wird zusammen mit (je zwei Äquivalent pro Äquivalent Silylethynylverbindung) Kaliumfluorid und (5 ml/mmol Silylethynylverbindung) Essigsäure in (25 ml/mmol Silylethynylverbindung) getrocknetem N,N-Dimethylformamid unter Argon gelöst. Man beobachtet ein Dunkelwerden der Reaktion. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, dreimal mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

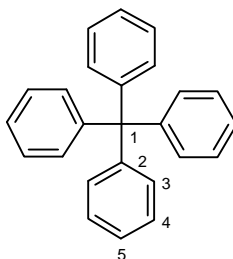
4.3.1.3 DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Ethinen

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argon das Cyclopentadienon (1,5 Äquivalente pro Ethinylverbindung) und ein Äquivalent der Ethinylverbindung in *o*-Xylol (8 ml/g Cyclopentadienon) gelöst. Man läßt die Reaktionsmischung unter Rückfluß 24 h lang reagieren. Nach dem Abkühlen destilliert man das *o*-Xylol mit Hilfe eines

Rotationsverdampfers ab und isoliert das Produkt durch Ausfällen oder säulenchromatographisch.

4.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

4.3.2.1 Tetraphenylmethan (25) [136]



In einem 2 l Dreihalskolben werden zu einer Mischung von 1,2 l absoluter Essigsäure und 173 ml 37%-iger Salzsäure 100 g (0,384 mol) Triphenylmethanol (**23**) und 53,65 g (0,576 mol) Anilin gegeben, und die so erhaltene Reaktionsmischung wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Das farblose Produkt, das nach dem Abkühlen aus der Lösung ausfällt, wird abfiltriert, mit Essigsäure gewaschen und auf der Filternutsche so gut wie möglich vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Filterkuchen wird zu einer Lösung von 250 ml 98%-iger H₂SO₄ in 2,5 l Ethanol gegeben und mittels einer Aceton /Trockeneis Kühlmischung unter Rühren auf – 10°C gekühlt. Innerhalb von 15 Minuten werden der Reaktionsmischung 150 ml Isopentylnitrit (1,117 mol) zugegeben, und die Lösung eine weitere Stunde bei –10°C diazotiert. Nach Zugabe von 440 ml 50%-iger Unterphosphorige Säure wird die Reaktionsmischung so lange unter Rückfluß gekocht, bis kein Stickstoff mehr aus der Lösung entweicht (etwa 12 h). Nach dem Abkühlen der Lösung wird der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 105,5 g (0,330 mol; 86 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 285 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 353K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,19 \text{ (br, 20 H, H}_{\text{arom.}})$$

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 147,18 \text{ (C}_2\text{)}, 131,47 \text{ (C}_3\text{)}, 127,70 \text{ (C}_4\text{)}, 126,15 \text{ (C}_5\text{)}, 65,44 \text{ (C}_1\text{)}$$

FD-Massenspektrum (8 kV):

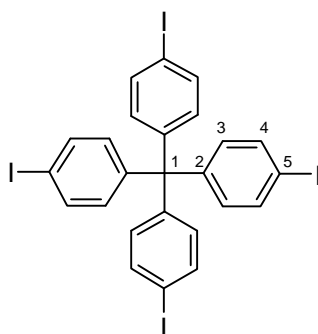
$$m/z \text{ [ue}^{-1}\text{]}: 320,2 \text{ (100 \% , M}^+\text{)}$$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ (320,44): Ber.: C 93,71 %, H 6,29 %

Gef.: C 93,36 %, H 6,63 %

4.3.2.2 Tetra-(4-iodphen-1-yl)-methan (**26**) [135, 297, 311]



Eine Suspension von 100g (0,313 mol) Tetrphenylmethan (**25**), 300 g (0,700 mol) [Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol und 162 g (0,640 mol) Iod wird in 2 l Tetrchlorkohlenstoff vier Stunden lang bei 60 °C gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von violett nach gelb. Zur Aufarbeitung verdampft man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, wäscht den Niederschlag mit Aceton und Ethanol und kristallisiert das Produkt aus Tetrahydrofuran um.

Ausbeute: 157,27 g (0,191 mol; 61 % d.Th.) weißer Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,58 \text{ (d, 8H, } ^3\text{J} = 8,8 \text{ Hz, H}_3\text{)}; 6,86 \text{ (d, 8H, } ^3\text{J} = 8,8 \text{ Hz, H}_4\text{)}$$

FD-Massenspektrum (8 kV):

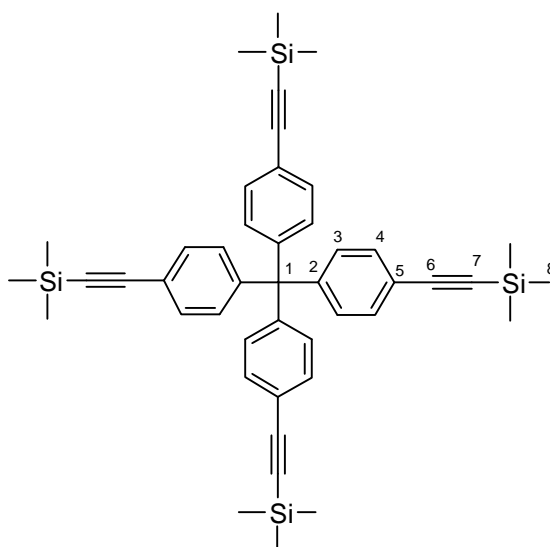
m/z [ue^{-1}]: 824,0 (100 %, M^+)

Elementaranalyse:

$C_{25}H_{16}I_4$ (824,02): Ber.: C 36,44 %, H 1,96 %

Gef.: C 36,71 %, H 1,96 %

4.3.2.3 Tetrakis-[4-(2-trimethylsilylethin-1-yl)-phen-1-yl]-methan (27) [297]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.1 werden 8,2 g (9,94 mmol) Tetra-(4-iodphen-1-yl)-methan (**26**) in Gegenwart von 1,40 g (1,988 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 0,76 g (3,98 mmol) Kupfer(I)-iodid und 1,04 g (3,98 mmol) Triphenylphosphin mit 7 ml (4,88 g, 49,7 mmol) Trimethylsilylacetylen in einer Lösung von 360 ml Triethylamin und 120 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan=3:1) vom Katalysator getrennt. Nach Abdestillation des Eluents erfolgt die Umkristallisation des organischen Rückstandes aus einem Gemisch von Heptan und Dichlormethan (1:1) bei $-18^{\circ}C$.

Ausbeute: 6,08 g (8,62 mol; 87 % d.Th.) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,31 (d, 8H, ³J = 8,76 Hz, H₃); 7,01 (d, 8H, ³J = 8,76 Hz, H₄); 0,18 (s, 36H; H₈)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 146,3 (C₂); 131,9, 130,9 (C₃, C₄); 121,4 (C₅); 104,7 (C₆); 95,5 (C₇); 65,0 (C₁); 0,3 (C₈)

FD-Massenspektrum (8 kV):

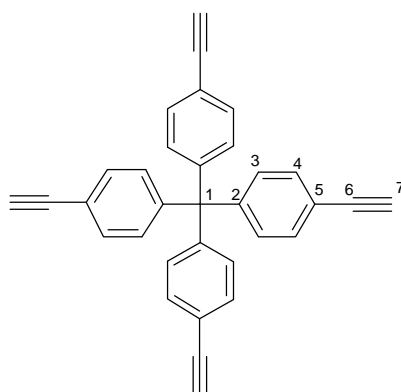
m/z [ue⁻¹]: 704,6 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₄₅H₅₂Si₄ (705,26): Ber.: C 76,64 %, H 7,43 %

Gef.: C 76,61 %, H 7,44 %

4.3.2.4 Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan (15) [297]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 28,49 g (40,4 mmol) Tetrakis-[4-(2-trimethylsilylethin-1-yl)-phen-1-yl]-methan (**27**) und 11,96 g (323,3 mmol) Ammoniumfluorid in 700 ml Tetrahydrofuran 1,27 g (4,41 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von 100 ml Dichlormethan und 100 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14,6 g (35,2 mol; 87 % d.Th.) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: Zersetzung über 200°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,34 (d, 8H, ³J = 8,4 Hz, H₄); 7,06 (d, 8H, ³J = 8,4 Hz, H₃); 3,07 (s, 4H; H₇)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 146,5 (C₂); 132,1, 130,9 (C₃, C₄); 120,3 (C₅); 83,6 (C₆); 78,4 (C₇); 65,1 (C₁)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 416,5 (100 %, M⁺); 208,3 (8 %, M²⁺).

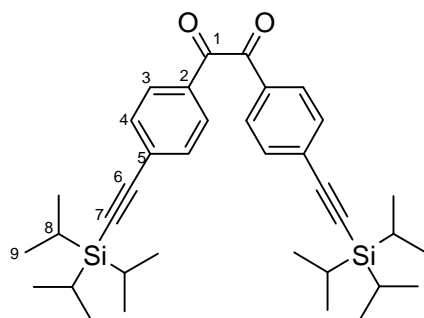
Elementaranalyse:

C₃₃H₂₀ (416,53): Ber.: C 95,16 %, H 4,84 %

Gef.: C 94,07 %, H 4,72 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.5 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil [297]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.1 werden 20,7 g (56,3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil in Gegenwart von 3,95 g (5,6 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II)-dichlorid, 2,14 g (11,2 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 2,95 g (11,2 mmol) Triphenylphosphin mit 20,5 g

4. Experimenteller Teil

(0,11 mol) Tri-*iso*-propylsilylacetylen in einer Lösung von 300 ml Triethylamin und 100 ml Toluol umgesetzt.

Das Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=2:1) gereinigt.

Ausbeute: 28,7 g (50,3 mmol) = 89 % gelbes Öl

¹H-NMR-Spektrum: (200MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,75 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₃ und H_{3'}); 7,64 (d, ³J(H,H)= 8,0 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 1,19-1,07 (m, 42H; H_{alkyl})

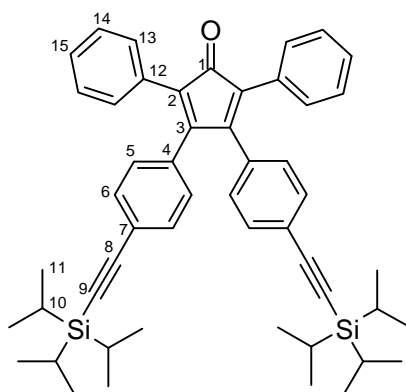
¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 193,8 (C₁); 133,1 (C₂); 132,9 (C₄); 130,9 (C₃); 130,4 (C₅); 106,6 (C₆); 97,3 (C₇); 19,2 (C₈); 12,1 (C₉)

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 570,0 (100 %, M⁺)

4.3.2.6 3,4-Bis(4-tri-*iso*-propylsilylethynylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (13) [297]



7,13 g (33,9 mmol) 1,3-Diphenylaceton und 23,0 g (40,3 mmol) 4,4'-Bis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil werden in 48 ml Ethanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man Kaliumhydroxid gelöst in 5 ml Ethanol 1,68 g (30,1 mmol). Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach braun um, und nach 15 Minuten fällt ein

4. Experimenteller Teil

brauner Niederschlag aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und über einer Kieselgelsäule (Säule: 30x10 cm, Eluent: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=1/1) gereinigt.

Ausbeute: 22,0 g (29,6 mmol) = 87 % rotviolette Kristalle

Schmelzpunkt: 100 °C

¹H-NMR-Spektrum: (200MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,33-7,21 (m, 14 H); 6,88 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₆ und H_{6'});
1,19, 1,07 (s, 42H; H_{alkyl}).

¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 200,0 (C₁); 153,7 (C₃); 133,3 (C₄); 132,2 (C₆); 130,6 (C₅); 130,3 (C₇); 129,7 (C₁₂); 129,0 (C₁₃); 128,6 (C₁₄); 128,1 (C₁₅); 124,2 (C₂); 107,2 (C₈); 97,9 (C₉); 19,1 (C₁₀); 12,1 (C₁₁).

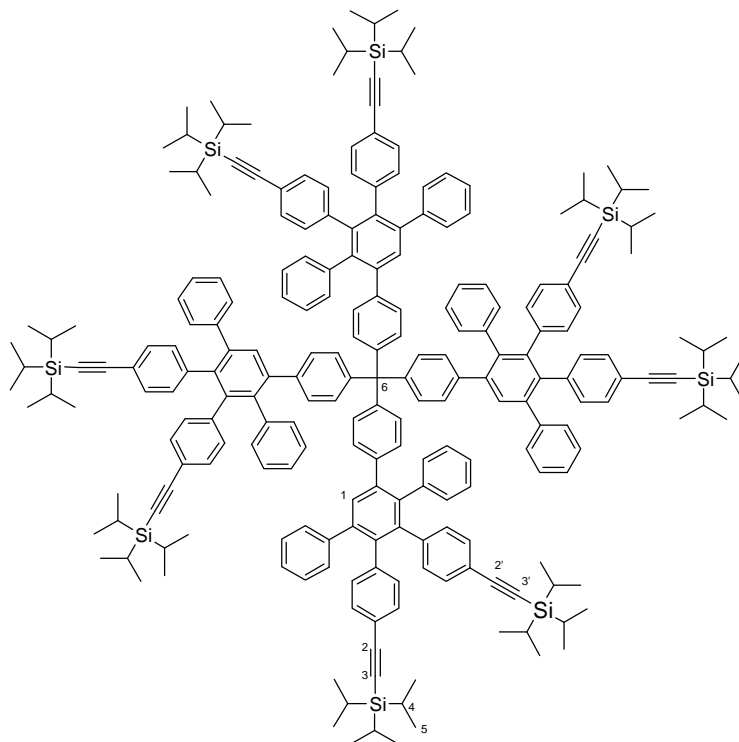
FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 745,0 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C₅₁H₆₀OSi₂ (745,22): Ber.: C 82,20 %, H 8,12 %
 Gef.: C 82,05 %, H 8,00 %

4.3.2.7 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹:tri-*iso*-propylsilylethin (Td-G₁(-EthTiPS)₈) [297]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 3,49 g (8,38 mmol) Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan (**15**) und 31,2 g (41,9 mmol) 3,4-Bis(4-tri-*iso*-propylsilylethinyl-phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**13**) in 120 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt und 24 Stunden reagieren gelassen. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Ethanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 23,5 g (7,15 mmol; 85 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂C₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,50 (s, 4H; H₁); 7,20-6,55 (m, 88H; H_{arom}); 1,02, 1,01 (2s, 168H, H₄, H₅)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_C (ppm) = 144,6, 141,7, 141,2, 140,8, 140,4, 139,8, 139,6, 139,3, 138,4 (C_{quat}); 131,7, 131,6, 131,1, 130,8, 130,6, 130,2, 129,4, 128,8, 128,0, 127,2, 126,6, 125,9 (C_{tert}); 120,8, 120,6 (C_{quat}); 107,6 (C₂, C_{2'}); 90,4, 90,3 (C₃, C_{3'}); 18,9 (C₄); 11,6 (C₅)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

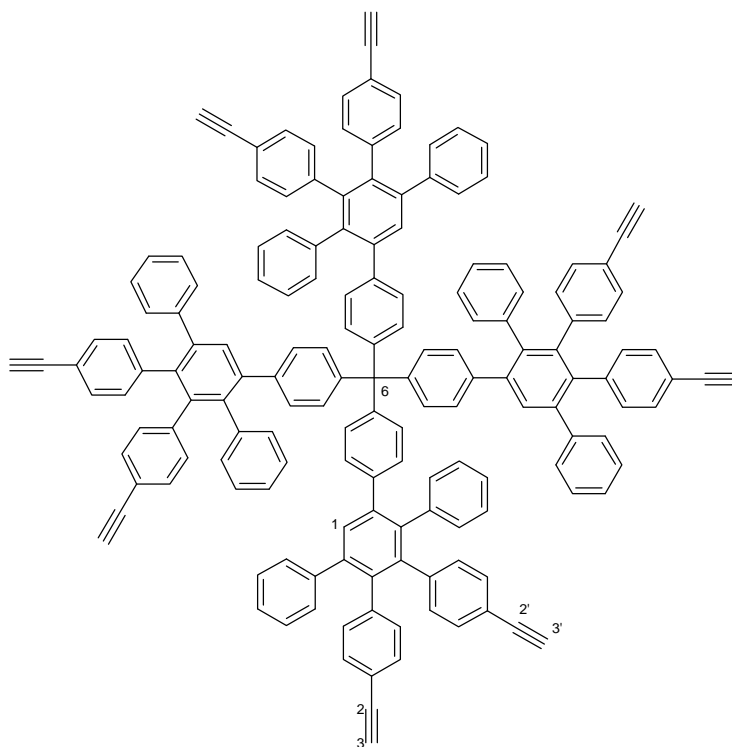
m/z [ue⁻¹]: 3289,0 (M⁺); 2454,1 (¾ M)

Elementaranalyse:

C₂₃₃H₂₆₀Si₈ (3285,36): Ber.: C 85,18 %, H 7,98 %

Gef.: C 85,07 %, H 8,00 %

4.3.2.8 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyli)¹: ethin (Td-G₁(-Eth)₈) [297]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 11,84 g (3,60 mmol) **Td-G₁(-EthTiPS)₈** und 2,13 g (57,6 mmol) Ammoniumfluorid in 400 ml Tetrahydrofuran, 0,11 g (0,36 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran.

4. Experimenteller Teil

Das Rohprodukt wird mittels einer Säulenfiltration über Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und aus in Ethanol ausgefällt.

Ausbeute: 6,60 g (35,2 mol; 90,5 % d.Th.) weißes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,52 (s, 4H; H₁); 7,20-6,55 (m, 88H; H_{arom}); 2,98, 2,95 (2s, 8H, H₂, H_{2'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{C} (ppm) = 144,6, 141,4, 141,4, 141,3, 141,0, 140,7, 140,5, 139,7, 139,6, 139,2, 138,2 (C_{quat}); 131,7, 131,4, 131,2, 130,9, 130,5, 130,1, 128,9, 128,0, 127,2, 126,7, 125,9 (C_{tert}); 119,2, 118,9 (C_{quat}); 84,4 (C₂, C_{2'}); 77,4 (C₃, C_{3'})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 2053,9 (M+Na⁺); 1527,1 (³/₄ M)

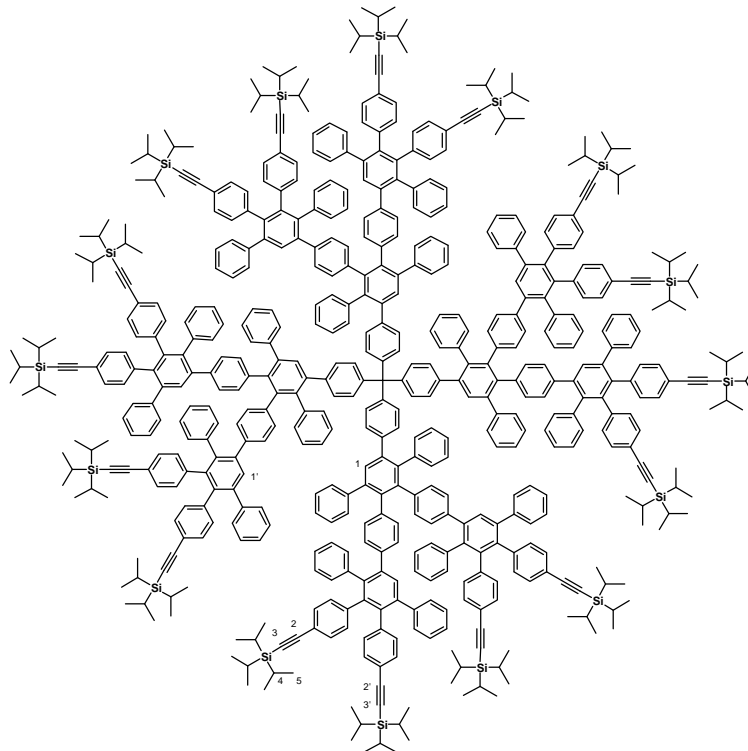
Elementaranalyse:

C₁₆₁H₁₀₀ (2034,59):

Ber.: C 95,05 %, H 4,95 %

Gef.: C 94,06 %, H 5,28 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.9 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:tri-*iso*-propylsilylethin (Td-G₂(-EthTiPS)₁₆) [297]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 3,42 g (1,69 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 15,1 g (20,2 mmol) 3,4-Bis(4-tri-*iso*-propylsilylethinylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**13**) in 180 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Ethanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 11,7 g (7,15 mmol; 89,4 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,47 (s, 4H, H₁); 7,40, 7,36 (2s, 8H, H_{1'}); 7,20-6,35 (m, 232H, H_{arom}); 1,02 (s, 336H, H₄, H₅)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_C (ppm) = 142,0, 141,7, 140,9, 140,8, 140,4, 139,7, 139,2, 138,7, 138,4, 138,1 (C_{quat}); 131,7, 131,5, 131,1, 130,8, 130,6, 130,1, 129,4, 128,9, 128,0, 127,2 (C_{tert}); 120,8, 120,5 (C_{quat}); 107,6 (C_2, C_2'); 90,46, 90,32 (C_3, C_3'); 18,97 (C_4); 11,63 (C_5)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

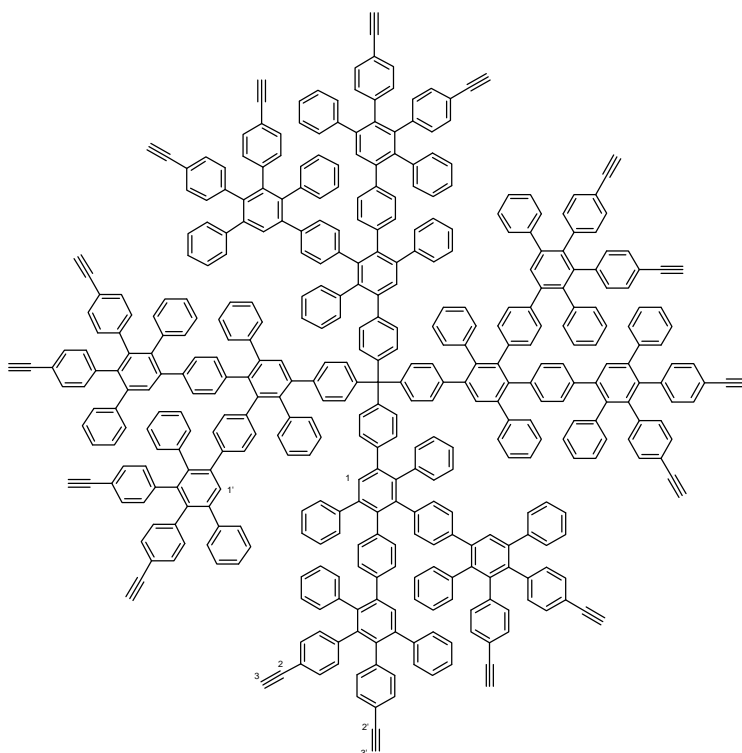
m/z [ue^{-1}]: 7790,4 ($M+Na^+$); 5830,0 ($\frac{3}{4} M$)

Elementaranalyse:

$C_{561}H_{580}Si_{16}$ (7772,25): Ber.: C 86,70 %, H 7,52 %

Gef.: C 85,95 %, H 7,34 %

4.3.2.10 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: ethin (Td-G₂(-Eth)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 11,38 g (1,47 mmol) **Td-G₂(-EthTiPS)₁₆** und 1,74 g (46,9 mmol) Ammoniumfluorid in 400

4. Experimenteller Teil

ml Tetrahydrofuran, 0,05 g (0,147 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran.

Das Rohprodukt wird mittels einer Säulenfiltration über Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und in Ethanol ausgefällt.

Ausbeute: 5,48 g (35,2 mol; 71 % d.Th.) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K):

δ_{H} (ppm) = 7,48 (s, 4H, H₁); 7,43, 7,39 (2s, 8H, H_{1'}); 7,12-6,44 (m, 232H, H_{arom}); 2,99, 2,98, 2,97 (4s, 16H, H₂, H_{2'})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K):

δ_{C} (ppm) = 142,0, 141,5, 141,0, 140,8, 140,7, 140,2, 139,6, 139,2, 138,7, 138,5, 138,3 (C_{quat}); 131,4, 131,2, 130,9, 130,6, 130,3, 130,1, 128,9, 128,6, 128,0, 127,8, 127,3, 127,0, 126,7, 126,1 (C_{tert}); 119,2, 118,9, 103,1 (C_{quat}); 84,5 (C₂, C_{2'}); 77,4 (C₃, C_{3'})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5292,9 (M+Na⁺); 3955,3 (³/₄ M)

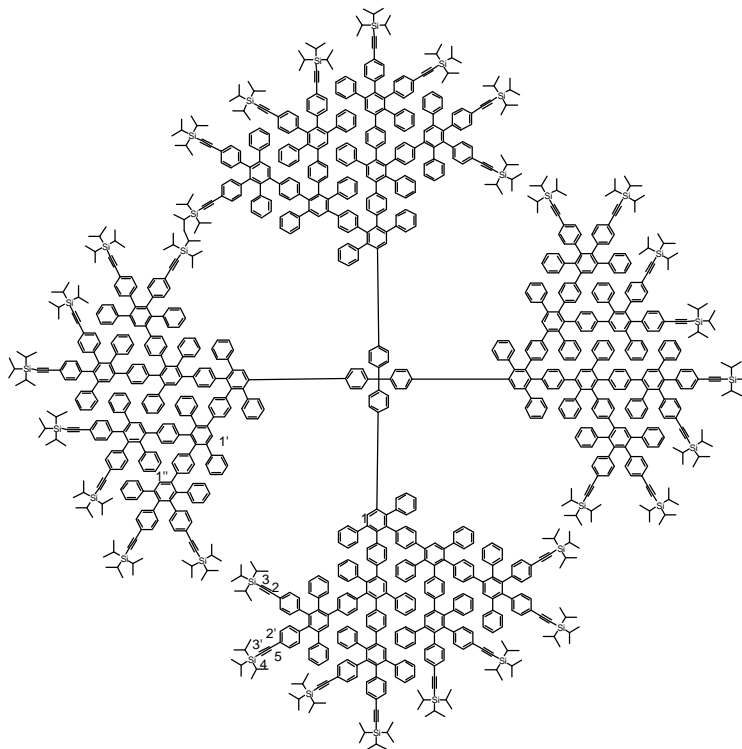
Elementaranalyse:

C₄₁₇H₂₆₀ (5270,72):

Ber.: C 95,03 %, H 4,97 %

Gef.: C 94,31 %, H 5,40 %

4.3.2.11 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³:tri-*iso*-propylsilylethin (Td-G₃(-EthTiPS)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 2,51 g (0,477 mmol) **Td-G₂(-Eth)₁₆** und 8,52 g (11,4 mmol) 3,4-Bis(4-tri-*iso*-propylsilylethinylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**13**) in 100 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Ethanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 7,59 g (0,453 mmol; 95,1 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 406 K):

δ_{H} (ppm) = 7,43, 7,40, 7,34, 7,32, 7,27 (7s, 7H, H₁, H_{1'}, H_{1''}); 7,16-6,42 (m, 520H, H_{arom}); 1,11, 1,10 (m, 672H, H₄, H₅)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_C (ppm) = 140,8, 138,5 (C_{quat}); 133,3, 131,6, 131,1, 130,8, 130,1 (C_{tert});
120,8, 120,6 (C_{quat}); 99,2, 90,3 (C_3, C_3'); 19,0 (C_4); 11,6 (C_5)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

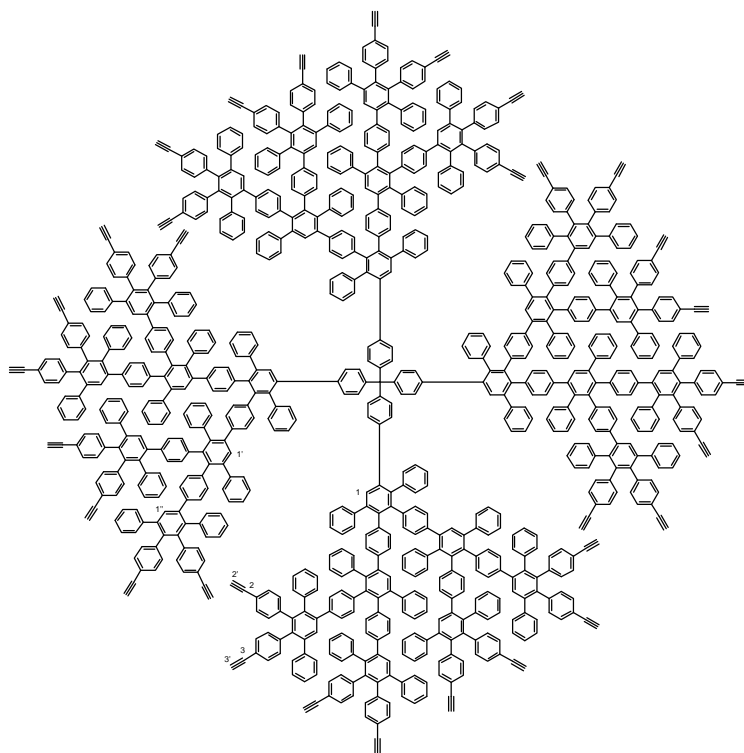
m/z [ue^{-1}]: 16772,6 ($M+K^+$); 12570,9 ($\frac{3}{4} M$)

Elementaranalyse:

$C_{1216}H_{1216}Si_{32}$ (16730,00): Ber.: C 87,30 %, H 7,33 %

Gef.: C 87,27 %, H 7,35 %

4.3.2.12 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: ethin (Td-G₃(-Eth)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 4,29 g (0,256 mmol) **Td-G₃(-EthTiPS)₃₂** und 0,61 g (16,4 mmol) Ammoniumfluorid in 200 ml Tetrahydrofuran, 0,05 g (0,147 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird mittels einer Säulenfiltration über Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt und in Ethanol ausgefällt.

Ausbeute: 2,72 g (0,232 mol; 90 % d.Th.) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K):

δ_{H} (ppm) = 7,46, 7,40, 7,39, 7,37, 7,36, 7,31 (6s, 28H, H₁, H_{1'}, H_{1''}), 7,20-6,38 (m, 520H, H_{arom}) 2,98, 2,97, 2,96, 2,95, 2,94 (5s, 32H, H₃, H_{3'})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K):

δ_{C} (ppm) = 141,6, 141,5, 140,9, 139,4, 138,4 (C_{quat}); 131,6, 131,1, 130,8, 130,1, 127,9, 127,7, 127,2, 126,7(C_{tert}); 123,0, 119,5, 119,2 (C_{quat}); 103,1 (C₂, C_{2'})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

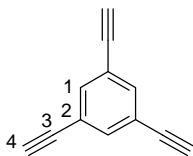
m/z [ue⁻¹]: 11739,4 (M⁺); 8807,3 (³/₄ M)

Elementaranalyse:

C₉₂₉H₅₈₀ (11742,98): Ber.: C 95,02 %, H 4,98 %

Gef.: C 94,97 %, H 4,86 %

4.3.2.13 1,3,5-Triethinylbenzol (16) [117, 122]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante C gibt man zu einer Lösung von 1,00 g (2,73 mmol) 1,3,5-Tris-(trimethylsilylethynyl)-benzol[312] und 0,32 g (5,46 mmol) Kaliumfluorid in 10 ml N,N-Dimethylformamid. Das Rohprodukt wurde auf einer Keselgelsäule (Eluent: tiefsiedender Petrolether:Dichlormethan= 6:1) chromatographisch gereinigt und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 370 mg (2,48 mmol; 91 % d.Th.) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: Zersetzung bei Raumtemperatur

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

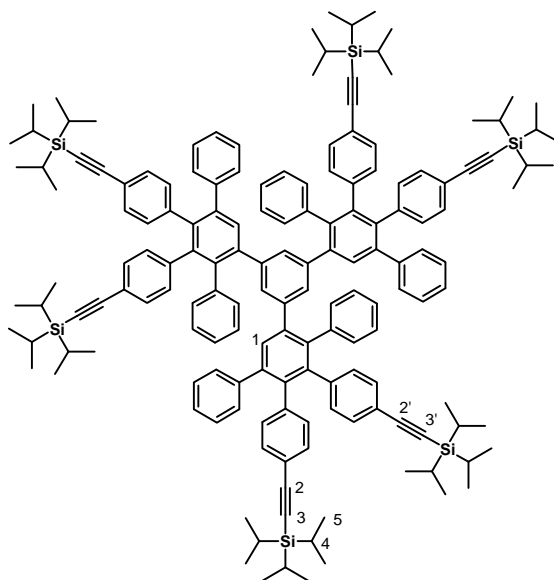
$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,52 \text{ (s, 3H, H}_1\text{)}; 3,10 \text{ (s, 3H; H}_4\text{)}$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 136,0 \text{ (C}_2\text{)}; 123,1 \text{ (C}_1\text{)}; 82,0 \text{ (C}_4\text{)}; 79,4 \text{ (C}_3\text{)}$$

Da die Verbindung instabil ist, wird sie ohne weitere Charakterisierung für die anschließenden Reaktionen verwendet.

4.3.2.14 6-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹:tri-*iso*-propylsilylethin (Tri-G₁(-EthTiPS)₆) [122]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 80 mg (0,533 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzol (**16**) und 1,80 g (2,42 mmol) 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethinylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**13**) in 15 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird

4. Experimenteller Teil

säulenchromatographisch (Kieselgel; tiefsiedender Petrolether: Dichlormethan= 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,07 g (0,464 mmol; 87 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,19-7,07 (m, 9H; H_{arom}); 7,06-6,91 (m, 21H; H_{arom}); 6,90-6,74 (m, 18H; H_{arom}); 6,74-6,56 (m, 15H; H_{arom}); 1,08 (s, 126H, H₄, H₅)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 142,2, 141,7, 141,6, 141,5, 141,5, 141,3, 141,2, 140,5, 139,9, 139,0 (C_{quat}); 132,6, 132,3, 132,3, 132,2, 131,4, 131,1, 130,7, 130,4, 128,2, 128,0, 127,1, 126,6 (C_{tert}); 121,5, 121,3 (C_{quat}); 108,4 (C₂, C_{2'}); 90,1, 89,9 (C₃, C_{3'}); 18,9 (C₄); 12,1 (C₅)

FD-Massenspektrum (8 kV):

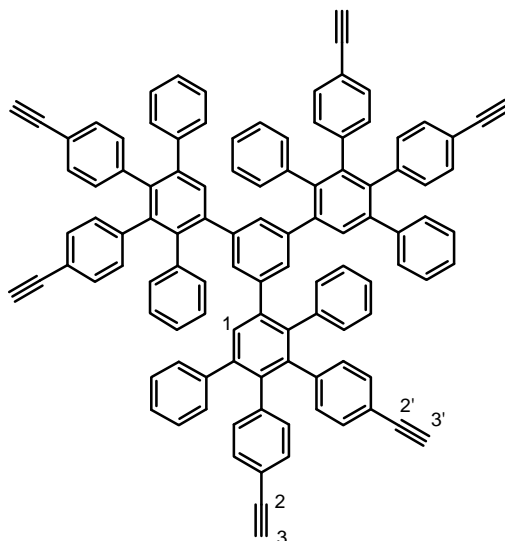
m/z [ue⁻¹]: 2302,1 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₁₆₂H₁₈₆Si₆ (2301,80): Ber.: C 84,53 %, H 8,15 %

Gef.: C 84,09 %, H 7,85 %

4.3.2.15 6-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹: ethin (Tri-G₁(-Eth)₆) [122]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 0,70 g (0,304 mmol) **Tri-G₁(-EthTiPS)₆** und 135 mg (3,65 mmol) Ammoniumfluorid in 10 ml Tetrahydrofuran, 5,0 mg (0,06 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird mittels einer Säulenfiltration über Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 385 mg (0,283 mmol; 93 % d.Th.) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,21-7,12 (m, 9H; H_{arom}); 7,10-6,98 (m, 12H; H_{arom}); 6,97-6,74 (m, 27H; H_{arom}); 6,72-6,56 (m, 12H; H_{arom}); 3,37, 3,34 (s, 6H, H₃, H_{3'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 142,1, 141,6, 141,6, 141,5, 141,4, 141,3, 140,5, 139,8, 139,0 (C_{quat}); 132,5, 132,3, 132,3, 132,2, 131,4, 131,1, 130,7, 130,4, 128,2, 128,0, 127,1, 126,6 (C_{tert}); 120,8, 120,5 (C_{quat}); 84,1 (C₂, C_{2'}); 78,4, 78,3 (C₃, C_{3'})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1364,4 (100 %, M^+)

Elementaranalyse:

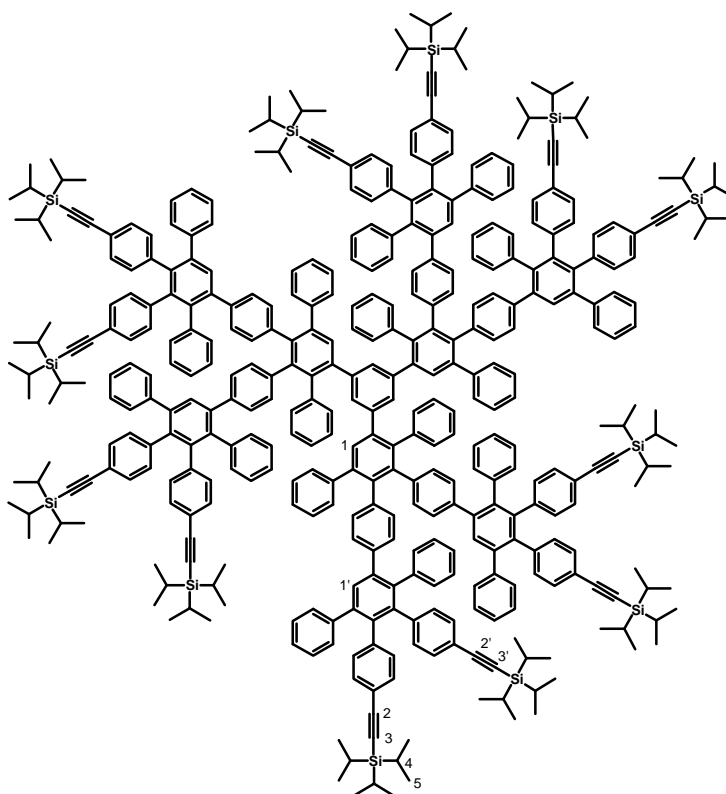
$C_{108}H_{66}$ (1363,73):

Ber.: C 95,12, H 4,88

Gef.: C 93,33, H 4,96

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.16 12-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:tri-*iso*-propylsilylethin (Tri-G₂(-EthTiPS)₁₂) [122]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 300 mg (0,22 mmol) **Tri-G₁(-Eth)₆** und 1,47 g (1,98 mmol) 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**13**) in 15 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Kieselgel; tiefsiedender Petrolether: Dichlormethan= 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 0,88 g (0,155 mmol; 70 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,40, 7,38 (s, 6H; $\text{H}_{1'}$); 7,24-6,32 (m, 168H; H_{arom}); 1,09 (s, 252H; H_4, H_5)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

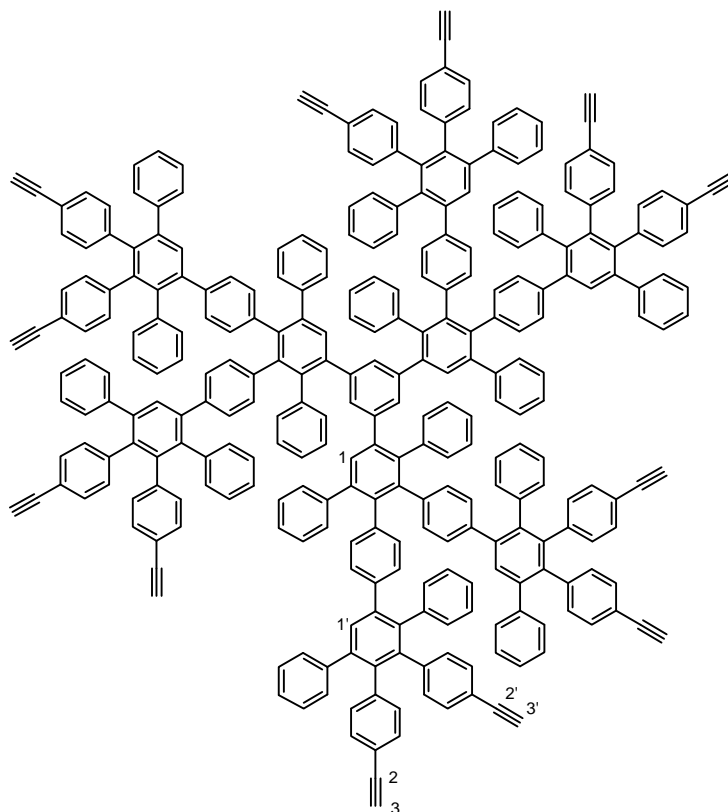
δ_{C} (ppm) = 142,6, 142,3, 141,8, 141,7, 141,6, 141,3, 140,9, 140,5, 140,0, 139,8, 139,4, 139,1, 138,9, 138,8 (C_{quat}); 132,2, 132,0, 131,4, 131,1, 130,5, 129,7, 129,3, 128,3, 127,7, 127,1, 126,6 (C_{tert}); 121,5, 121,2 (C_{quat}); 108,4 (C_2, C_2'); 90,1, 89,9 (C_3, C_3'); 18,9 (C_4); 12,1 (C_5)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5704,6 ($\text{M}+\text{K}^+$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{408}\text{H}_{426}\text{Si}_{12}$ (5666,98): Ber.: C 86,48 %, H 7,58 %
 Gef.: C 85,60 %, H 7,43 %

4.3.2.17 12-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: ethin (Td-G₂(-Eth)₁₂)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante B gibt man zu einer Lösung von 0,78 g (0,138 mmol) **Td-G₂(-EthTiPS)₁₂** und 122 mg (3,30 mmol) Ammoniumfluorid in 10 ml Tetrahydrofuran, 5,0 mg (0,06 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird mittels einer Säulenfiltration über Kieselgel (Eluent: tiefsiedender Petrolether: Dichlormethan=1:1) gereinigt.

Ausbeute: 460 mg (0,121 mol; 88 % d.Th.) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,42, 7,40 (s, 6H; H_{1'}); 7,26-6,32 (m, 168H; H_{arom}); 3,38, 3,36 (2s, 12H; H₃, H_{3'})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 142,2, 141,8, 141,3, 141,2, 141,1, 141,0, 140,9, 140,4, 140,0, 139,5, 139,4, 139,3, 138,9, 138,6, 138,4 (C_{quat}); 132,1, 131,8, 131,6, 131,3, 130,9, 130,6, 130,3, 130,0, 128,8, 128,6, 127,8, 127,5, 127,2, 126,6, 126,3, 126,0, 125,8 (C_{tert}); 120,3, 120,0 (C_{quat}); 83,7 (C_2, C_2'); 77,8 (C_3, C_3')

MALDI-TOF-Massenspektrum:

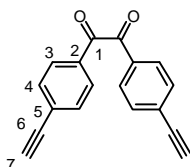
m/z [ue^{-1}]: 3787,1 (M^+); 3826,1 ($\text{M}+\text{Na}^+$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{300}\text{H}_{186}$ (3790,83): Ber.: C 95,05 %, H 4,95 %

Gef.: C 94,32 %, H 4,87 %

4.3.2.18 4,4'-Diethinylbenzil (28)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.2 Variante C gibt man zu einer Lösung von 20,0 g (35,0 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil in 400 ml N,N-Dimethylformamid und 20 ml Essigsäure 6,1 g (105,1 mmol) Kaliumfluorid hinzu und läßt die Reaktion 12 h lang reagieren. Das Rohprodukt wird statt in Dichlormethan in *tert*-Butylmethylether aufgenommen und nach Aufreinigung in *tert*-Butylmethylether bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 6,6 g (0,026 mmol; 73 % d.Th.) hell-gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR-Spektrum: (300MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,85 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})= 8,4\text{ Hz}$, 4H; H_3 und H_3'); 7,64 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})= 8,4\text{ Hz}$, 4H; H_4 und H_4'); 3,33 (s, 2H; H_7)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄/CS₂, 303K):

δ_C (ppm) = 196,1 (C₁); 150,8, 143,8, 143,2, 142,6, 142,0, 141,6, 141,4, 141,1, 140,9, 140,7, 133,2, 132,8, 132,4, 131,7, 131,1, 129,4, 128,9, 128,7, 128,4, 128,1, 127,7, 127,4, 127,1, 150,8, 143,8, 143,2, 142,6, 142,0, 141,6, 141,4, 141,1, 140,9, 140,7 (C_{quat}); 133,2, 132,8, 132,4, 131,7, 131,1, 129,4, 128,9, 128,7, 128,4, 128,1, 127,7, 127,4, 127,1 (C_{tert})

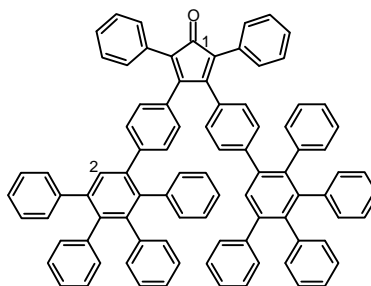
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 970,8 (100 %, M⁺); 485,4 (23 %, M²⁺)

Elementaranalyse:

C₇₄H₅₀O₂ (971,22): Ber.: C 91,52 %, H 5,19 %
 Gef.: C 92,66 %, H 5,14 %

4.3.2.20 Cascade:tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on[2-4',4'']:(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (32)



238 mg (1,13 mmol) 1,3-Diphenylacetone (**31**) und 1,0 g (1,03 mmol) **32** werden in 2 ml 1,4-Dioxan gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 2,6 ml (2,06 mmol) einer 0,8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach braun um. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch Abkühlen beendet und das reine Produkt durch Ausfällen der Reaktionslösung in Ethanol erhalten.

Ausbeute: 1,10 g (0,96 mmol; 93 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: (300MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 383K):

δ_{H} (ppm) = 7,45 (s, 2H; H_2 und $\text{H}_{2'}$); 7,25 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})= 8,4$ Hz, 4H; H_4 und $\text{H}_{4'}$); 7,22-7,16 (m, 4H; H_{arom}); 7,12-7,06 (m, 10H; H_{arom}); 6,90-6,67 (m, 30H; H_{arom}); 7,25 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})= 8,4$ Hz, 4H)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{CS}_2$, 303K):

δ_{C} (ppm) = 200,4 (C_1); 154,4, 142,5, 142,00, 141,9, 141,0, 140,4, 140,3, 140,00, 139,9, 139,4 (C_{quat}); 131,7, 131,6, 131,2 (C_{tert}); 131,0, 130,7 (C_{quat}); 130,4, 130,2, 129,7, 129,2, 128,3, 127,9, 127,7, 127,2, 127,1, 126,9, 126,6, 126,1, 125,8, 125,6, 125,4, 154,4, 142,5, 141,9, 141,9, 141,0, 140,3, 140,3, 140,00, 139,9, 139,4, 131,7, 131,6, 131,2, 131,0, 130,7, 130,4, 130,2, 129,7, 129,2, 128,3, 127,9, 127,7, 127,2, 127,1, 126,9, 126,6, 126,1, 125,8, 125,6 (C_{tert}); 125,4 (C_{quat})

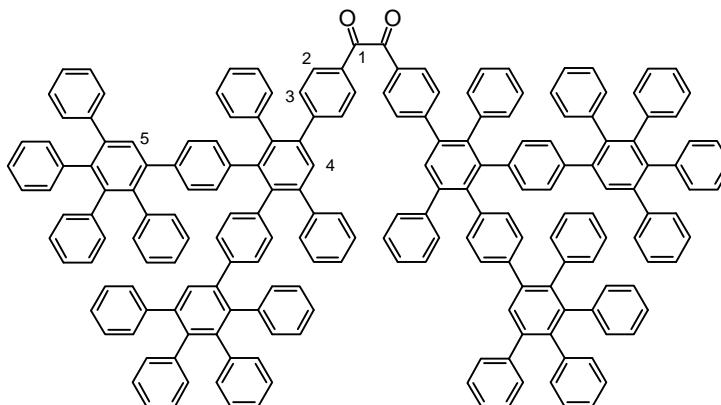
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1145,0 (100 %, M^+)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{O}$ (1145,47): Ber.: C 93,32 %, H 5,28 %
 Gef.: C 93,41 %, H 5,36 %

4.3.2.21 Cascade:benzil[2-4,4']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triy1)¹(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (33)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 67,6 mg (0,26 mmol) 4,4'-Diethynylbenzil (**28**) und 600 mg (1,30 mmol) **32** in 8 ml *o*-Xylol 12 h lang unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt am Ende der Reaktion wird durch Fällung in Ethanol abgetrennt. Das so erhaltene Produkt wird weiterhin so oft in Ethanol umgefällt, bis die rote Farbe des Cyclopentadienons im Produkt nicht mehr zu beobachten ist.

Ausbeute: 580 mg (0,23 mmol; 88 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,64 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₂ und H_{2'}); 7,41 (s, 4H; H₅ und H_{5'}); 7,37 (s, 2H; H₄ und H_{4'}); 7,19 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 7,18-7,05 (m, 30H; H_{arom}); 7,04-6,58 (m, 90H; H_{arom}); 6,48 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H); 6,42 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 194,6 (C₁); 149,3, 142,1, 141,9, 141,7, 141,1, 140,7, 140,6, 140,3, 140,2, 140,0, 139,5, 139,4, 139,2, 139,0, 138,6, 137,8, 137,6 (C_{quat}); 131,7, 131,3, 131,2, 130,8(C_{tert}); 130,7(C_{quat}); 130,6, 130,2, 129,5, 129,0, 128,7, 127,8, 127,2, 127,0, 126,7, 126,4, 125,7, 125,3, 119,1 (C_{tert})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 2490,7 (32 %, M^+); 1248,0 (100 %, M^{2+})

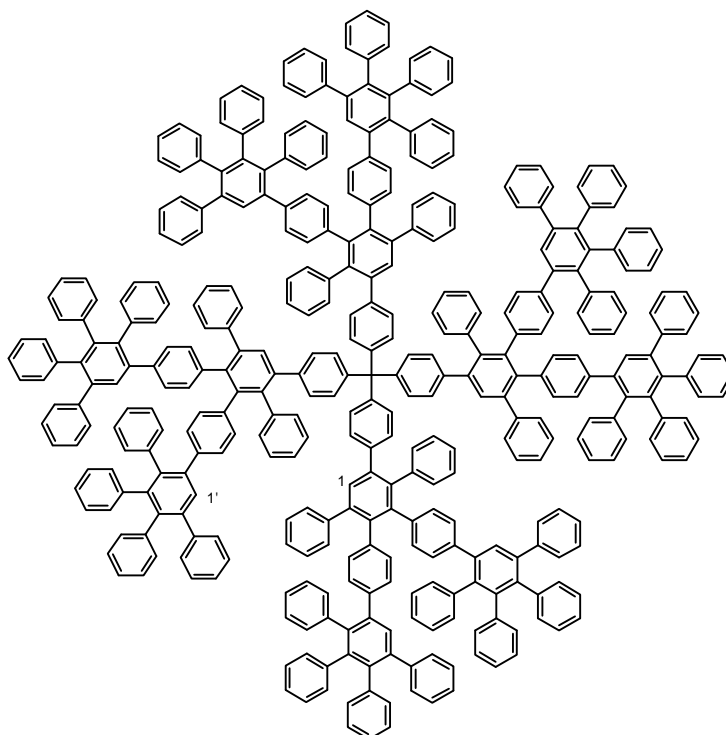
Elementaranalyse:

$\text{C}_{209}\text{H}_{140}\text{O}$ (2493,20): Ber.: C 93,46 %, H 5,26 %

Gef.: C 92,55 %, H 5,21 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.2 Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Td-G₂(-H)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 300 mg (0,148 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 909 mg (2,37 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**29**) in 10 ml o-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 650 mg (0,113 mmol; 90 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,49 (s, 4H, H₁); 7,43, 7,39 (2s, 8H, H₁); 7,17-7,02 (m, 64H, H_{arom}); 6,91-6,58 (m, 168H, H_{arom}); 6,50 (d, ³J(H,H)= 7,95 Hz, 8H; H_{arom}); 6,45 (d, ³J(H,H)= 7,95 Hz, 8H; H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

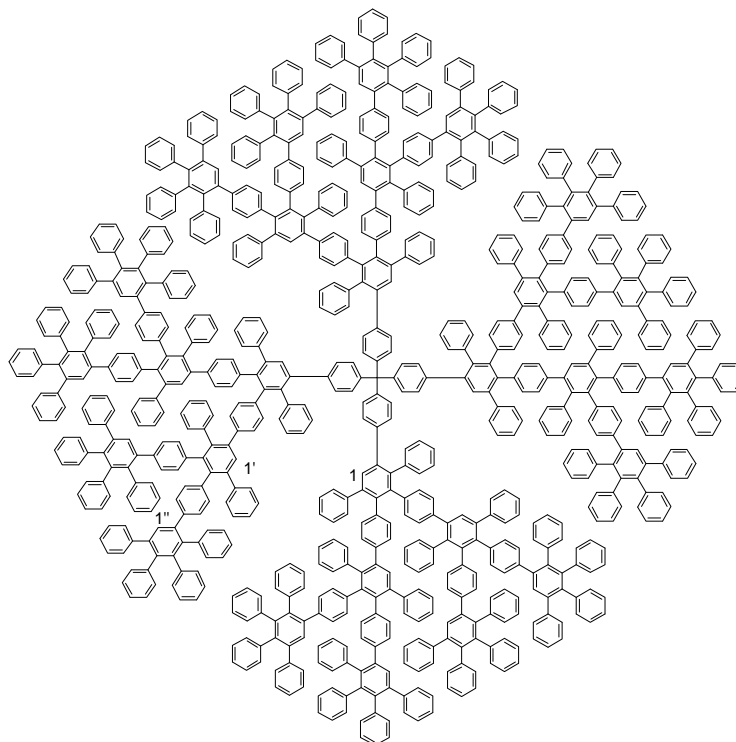
δ_{C} (ppm) = 141,9, 141,7, 140,9, 140,7, 140,5, 140,3, 140,1, 139,5, 139,4, 139,1, 139,0, 139,0, 138,6, 138,1, 137,8 (C_{quat}); 131,7, 131,6, 131,2, 130,2, 130,0, 128,7, 128,4, 127,6, 126,9, 126,6, 126,2, 125,5, 125,2 (C_{tert}); 102,9 (C_{quat})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 4915,5 (M+K⁺); 3667,9 (³/₄ M)

Elementaranalyse:

C₃₈₅H₂₆₀ (4886,36): Ber.: C 94,64 %, H 5,36 %
 Gef.: C 94,37 %, H 5,46 %

4.3.2.23 Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Td-G₃(-H)₃₂)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 1,00 g (0,190 mmol) **Td-G₂(-Eth)₁₆** und 2,34 g (6,08 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **29** in 30 ml o-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 1,92 g (0,175 mmol; 92 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,45, 7,40, 7,39, 7,36, 7,35, 7,33, 7,28 (7s, 28H, H₁, H_{1'}, H_{1''}),
7,18-7,00 (m, 148H, H_{arom}), 6,96-6,45 (m, 404H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_C (ppm) = 142,1, 141,9, 141,1, 140,7, 140,3, 139,3, 139,2, 138,8, 138,4
(C_{quat}); 131,8, 131,4, 130,2, 129,0, 128,6, 127,1, 126,8, 126,4, 125,7 (C_{tert});
103,1 (C_{quat})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

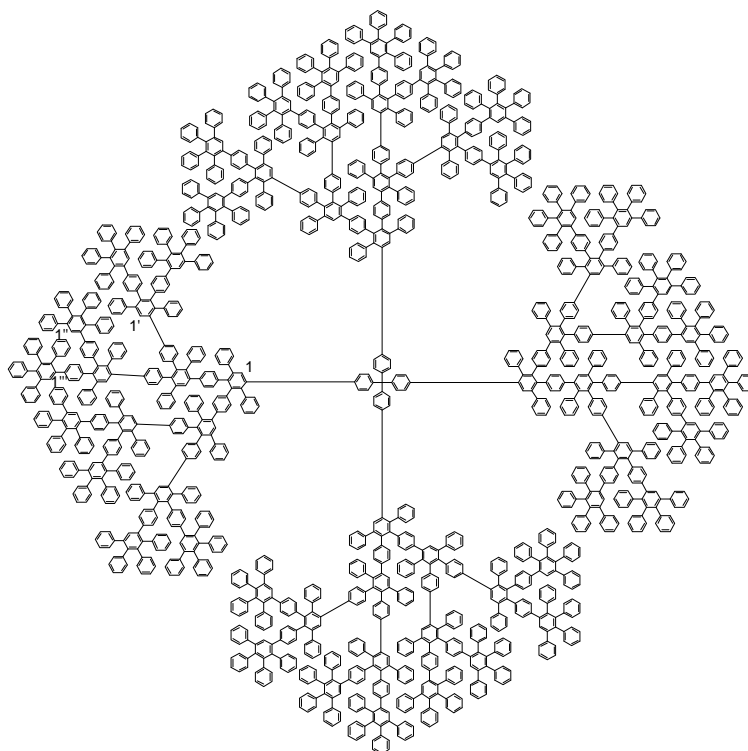
m/z [ue⁻¹]: 11113,1 (M+Ag⁺)

Elementaranalyse:

C₈₆₅H₅₈₀ (10974,27): Ber.: C 94,67 %, H 5,33 %

Gef.: C 93,27 %, H 5,55 % (siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.24 Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyI)³(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Td-G₄(-H)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 500 mg (0,043 mmol) **Td-G₃(-Eth)₃₂** und 1,048 g (2,72 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**29**) in 15 ml o-Xylol zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 866 mg (0,037 mmol; 87 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,43, 7,39, 7,35, 7,32, 7,27, 7,25, 7,23 (7s, 60H, H₁, H_{1'}, H_{1''}, H_{1'''}), 7,18-6,38 (m, 1160H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K):

δ_{C} (ppm) = 142,1, 142,0, 140,7, 140,3, 139,4 (C_{quat}); 132,5, 131,8, 131,5, 130,2, 129,0, 128,6, 127,8, 127,7, 127,1, 126,8, 125,7, 120,3 (C_{tert}); 103,1 (C_{quat})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

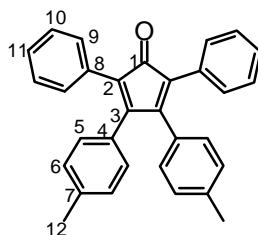
m/z [ue⁻¹]: 23193,5 (M+K⁺); 17352,3 (³/₄ M)

Elementaranalyse:

C₁₈₂₅H₁₂₂₀ (23150,07): Ber.: C 94,69 %, H 5,31 %

Gef.: C 94,17 %, H 5,25 %

4.3.2.25 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (34) [313]



8,74 g (41,6 mmol) 1,3-Diphenylacetone und 9,91 g (41,6 mmol) 4,4'-Dimethylbenzil werden in 30 ml Ethanol gelöst. Zur auf 80°C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 2,33 g (41,6 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 8 ml Ethanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rot um, und nach zwei Minuten fällt ein roter Niederschlag aus der Lösung aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,0 g (39,1 mmol; 94 % d.Th.) roter kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 185°C

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,25-7,14 (m, 10H); 6,91 (d, ³J(H,H)= 7,8 Hz, 4H; H₆ und H_{6'});
6,73 (d, ³J(H,H)= 7,8 Hz, 4H; H₅ und H_{5'}); 2,25 (s, 6H; H_{alkyl})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 201,1 (C₁); 155,1 (C₃); 138,8 (C₄); 131,3 (C₇); 130,4 (C₆); 130,0
(C₈); 129,6(C₅); 128,9(C₉); 128,3 (C₁₀); 127,5 (C₁₁);125,1 (C₂); 21,8 (C₁₂)

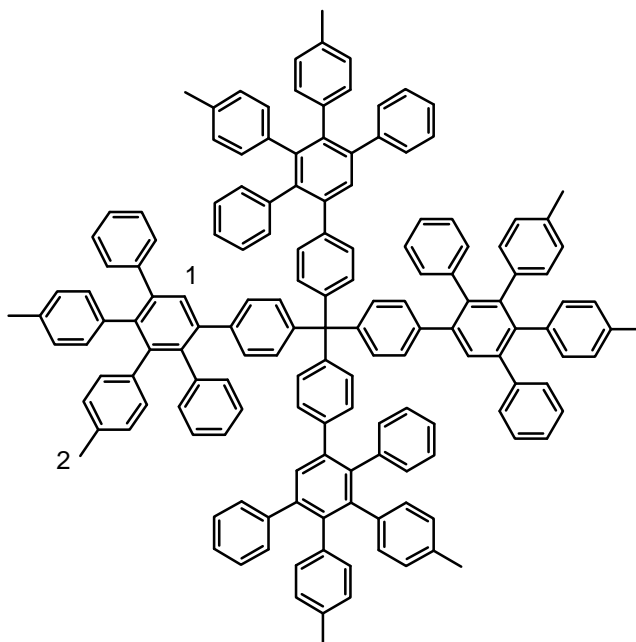
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 412,1 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₃₁H₂₄O (412,54): Ber.: C 90,26 %, H 5,86 %
 Gef.: C 90,06 %, H 5,91 %

4.3.2.26 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyyl)¹:methyl (G₁Td(Me)₈)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 50 mg (0,12 mmol) Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan (**15**) und 246 mg (0,6 mmol) 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**34**) in 5 ml o-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt fällt während der Reaktion als farbloses Pulver aus und wird mittels Filtration isoliert.

Ausbeute: 210 mg (0,106 mmol; 89 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,48 (s, 4H; H₁); 7,21-7,13 (br, 24H; H_{arom}); 6,96-6,62 (m, 64H; H_{arom}); 2,13, 2,09 (s, 24H; H₂)

¹³C-NMR-Spektrum: aufgrund der geringen Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

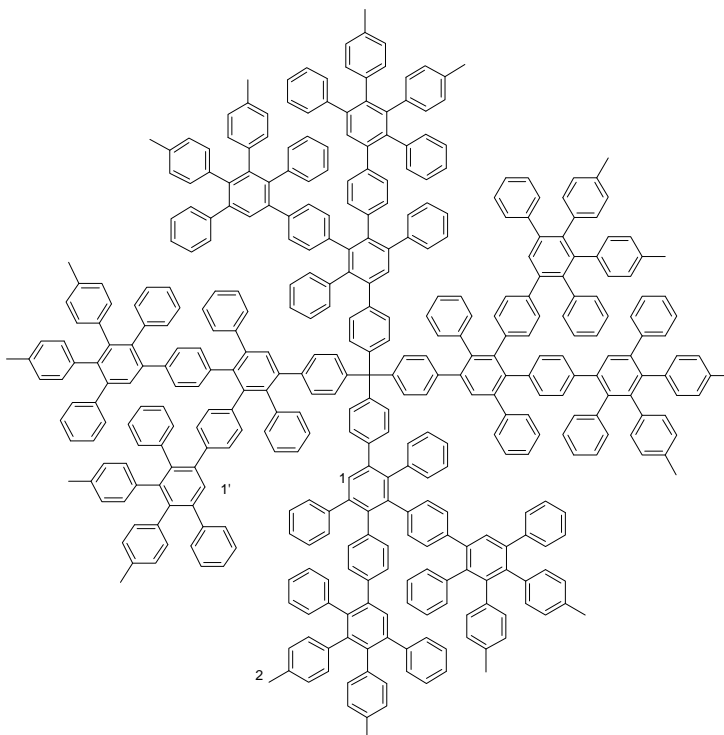
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1954,7 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₁₅₃H₁₁₆ (1954,63): Ber.: C 94,02 %, H 5,98 %
 Gef.: C 94,63 %, H 5,92 %

4.3.2.27 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:methyl (G₂Td(Me)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 1,50 g (0,741 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 3,67 g (8,89 mmol) 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**34**) in 40 ml o-Xylol unter Rückfluß reagieren gelassen. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 3,22 g (0,633 mmol; 85,5 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,47 (s, 4H; H₁); 7,38, 7,34 (s, 8H; H_{1'}); 7,21-6,96 (m, 64H; H_{arom});
6,96-6,35 (m, 172H; H_{arom}); 2,07, 2,04, 2,03 (s, 48H; H₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 144,5, 142,4, 142,1, 142,0, 141,1, 140,7, 140,6, 140,4, 140,3,
140,2, 139,6, 139,4, 139,3, 138,9, 138,8, 138,5, 138,2, 137,9, 137,6, 137,2,
134,8, 134,5 (C_{quat}); 131,9, 131,7, 131,6, 131,3, 130,2, 129,4, 128,9, 128,6,
127,7, 127,4, 126,9, 126,2, 125,6 (C_{tert}); 21,4 (C₂)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5131,9 (M+Na⁺); 3834,5 (¾ M)

Elementaranalyse:

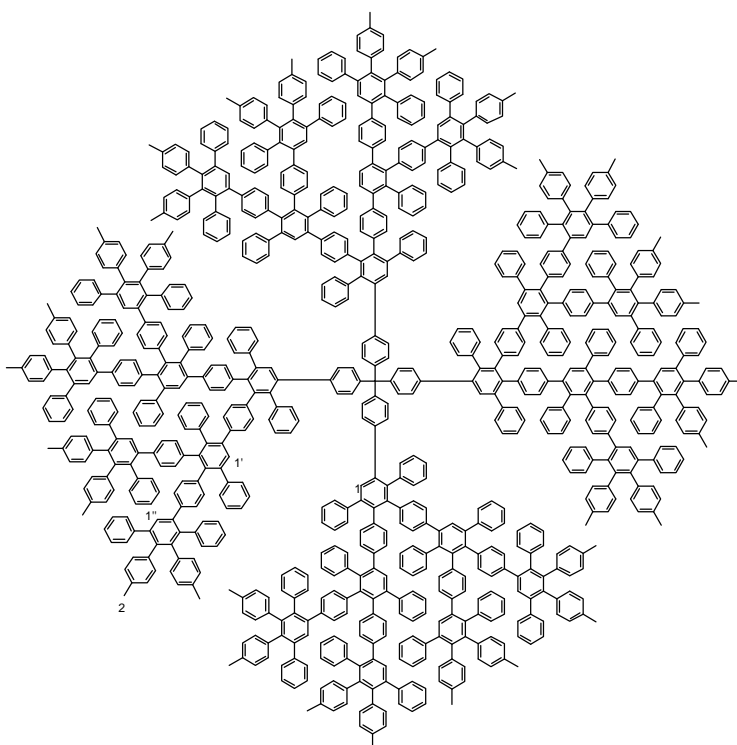
C₄₀₁H₂₉₂ (5110,80):

Ber.: C 94,24 %, H 5,76 %

Gef.: C 93,63 %, H 5,67 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.28 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: methyl (G₃Td(Me)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 496 mg (0,094 mmol) **Td-G₂(-Eth)₁₆** und 922 mg (2,26 mmol) 3,4-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**34**) in 15 ml o-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,93 g (0,081 mmol; 86 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,40-7,24 (m, 28H, H₁, H_{1'}, H_{1''}); 7,20-6,28 (m, 520H, H_{arom});
2,16-1,92 (m, 96H; H₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 142,4, 141,9, 140,7, 140,2, 139,4, 138,8, 137,6, 137,2, 134,8,
134,4 (C_{quat}); 131,7, 131,6, 130,2, 129,4, 127,7, 127,4, 126,9 (C_{tert}); 21,4 (C₂)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

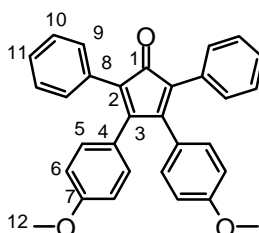
m/z [ue⁻¹]: 11414,9 (M⁺); 8560,5 ($\frac{3}{4}$ M)

Elementaranalyse:

C₈₉₁H₆₄₀ (11347,04): Ber.: C 94,31 %, H 5,69 %

Gef.: C 93,70 %, H 5,76 %

4.3.2.29 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**36**) [313]



25,6 g (0,122 mol) 1,3-Diphenylaceton und 33,0 g (0,122 mol) 4,4'-Bis(methoxy)benzil (**37**) werden in 50 ml Ethanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 6,85 g (0,122 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 15 ml Ethanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rot um, und nach zwei Minuten fällt ein roter Niederschlag aus der Lösung aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48,0 g (0,108 mol; 88 % d.Th.) roter kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 226 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,25-7,14 (m, 10H); 6,79 (d, ³J(H,H)= 8,8 Hz, 4H; H₆ und H_{6'});
6,65 (d, ³J(H,H)= 8,8 Hz, 4H; H₅ und H_{5'}); 3,72 (s, 6H; H_{alkyl})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

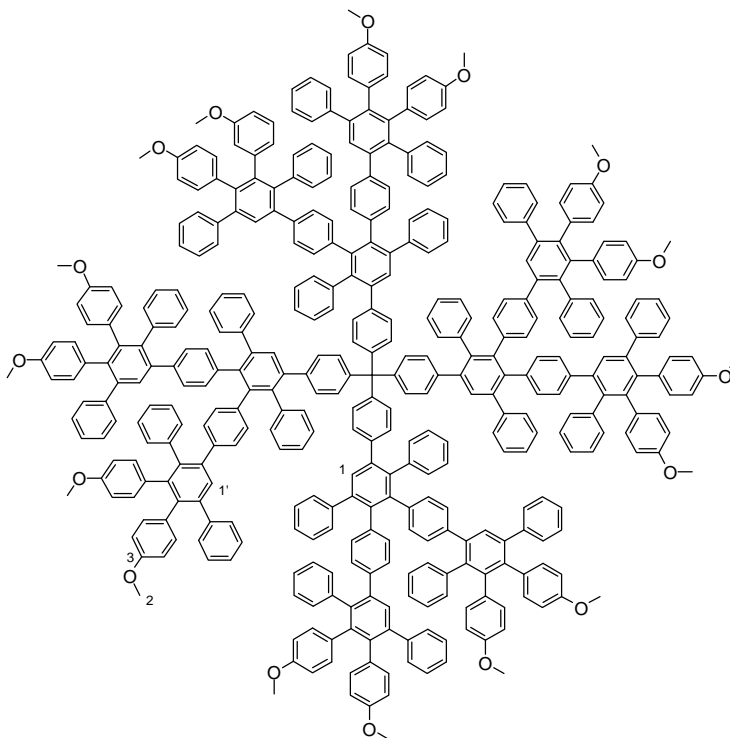
δ_{C} (ppm) = 200,9 (C₁); 159,9 (C₇); 154,5 (C₃); 131,4 (C₅); 130,4 (C₉); 128,3 (C₁₀); 127,5 (C₁₁); 125,3 (C₂); 124,8 (C₄); 113,7 (C₆); 55,62 (C₁₂)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 444,0 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₃₁H₂₄O₃ (444,54): Ber.: C 83,76 %, H 5,44 %
 Gef.: C 84,48 %, H 5,46 %

4.3.2.30 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:methoxy (G₂Td(OMe)₁₆)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 2,03 g (1,00 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 3,56 g (8,01 mmol) 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**36**) in 50 ml o-Xylol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Methanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 5,20 g (0,974 mmol; 97 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,47 (s, 4H; H₁); 7,38, 7,34 (s, 8H; H₁); 7,22-6,96 (m, 64H; H_{arom});
6,92-6,25 (m, 168H; H_{arom}); 3,58, 3,56, 3,55 (s, 48H; H₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_C (ppm) = 157,2, 156,9, 144,5, 142,3, 141,6, 140,8, 140,3, 139,5, 139,1, 138,5, 138,2, 137,9, 133,3, 132,9 (C_{quat}); 132,8, 131,9, 131,3, 130,2, 128,8, 127,8, 127,0, 126,2, 125,6, 112,7, 112,4 (C_{tert}); 55,4 (C_2)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

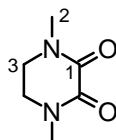
m/z [ue^{-1}]: 5388,2 ($M+Na^+$); 4026,9 ($\frac{3}{4} M$)

Elementaranalyse:

$C_{401}H_{292}O_{16}$ (5366,79): Ber.: C 89,75 %, H 5,48 %

Gef.: C 89,67 %, H 5,55 %

4.3.2.31 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (41) [288]



Zu einer gut gerührten Lösung aus 50,0 g (0,57 Mol) N,N'-dimethylethyldiamin in 800 ml trockenem Ethylether werden 82,9 g (0,57 mol) Diethyloxalat zugegeben. Die Lösung läßt man über Nacht rühren. Mit der Zeit kristallisiert das Produkt aus, das abfiltriert, mit trockenem Ether gewaschen und aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 73,6 g (0,51 mol; 90 % d.Th.) farblose Nadeln

1H -NMR-Spektrum: (300 MHz, $CDCl_3$, 303K):

δ_H (ppm) = 3,09 (s, 6H; H_2); 3,59 (s, 4H; H_3)

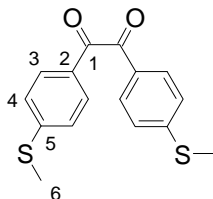
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$, 303K):

δ_C (ppm) = 157,4 (C_1); 46,0 (C_3); 34,8 (C_2)

Elementaranalyse:

C₆H₁₀N₂O₂ (142,16): Ber.: C 50,0 %, H 6,94 %, N 19,50 %
Gef.: C 50,6 %, H 6,75 %, N 19,75 %

4.3.2.32 4,4'-Dimethylthiobenzil (39) [314]



In einem inertisierten Schlenkkolben werden 10,2 g (50,0 mmol) 4-Bromthioanisol in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt den Kolben in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und gibt der gut gerührten Lösung innerhalb von 30 Minuten 30 ml (48,0 mmol) einer 1,6-molaren Butyllithium-Lösung in Hexan hinzu. Anschließend wird der Kolben langsam erwärmt bis sich der weiße Niederschlag auflöst. Die so erhaltene Lösung wird einer Suspension von 3,2 g (22,5 mmol) 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran zugegeben und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und die organische Phase mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit jeweils 100 ml Wasser und 100 ml kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Das Rohprodukt wird aus *tert*-Butylmethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 5,5 g (18,2 mmol; 81 % d.Th.) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 164 $^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, CDCl₃, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,78 (d, ³J(H,H)= 8,8 Hz, 4H; H₃ und H_{3'}); 7,20 (d, ³J(H,H)= 8,0 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 2,44 (s, 6H; H₆)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

4. Experimenteller Teil

δ_C (ppm) = 193,9 (C₁); 149,2 (C₅); 130,6 (C₃); 129,7 (C₂); 125,5 (C₄);
15,0 (C₆)

FD-Massenspektrum:

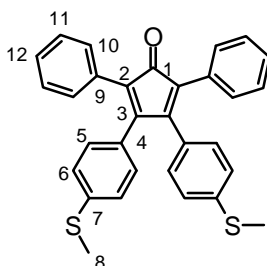
m/z [ue⁻¹]: 302,2 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₄O₂S₂ (302,42): Ber.: C 63,55 %, H 4,67 %, S 21,21 %

Gef.: C 63,05 %, H 4,70 %, S 21,05 %

4.3.2.33 3,4-Bis(4-methylthiophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (Cp(SMe)₂)



2,43 g (11,6 mmol) 1,3-Diphenylaceton und 3,5 g (11,6 mmol) 4,4'-Bis(methylthio)benzil werden in 14 ml Ethanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 0,65 g (11,6 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 3 ml Ethanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach braun um, und nach zwei Minuten fällt ein brauner Niederschlag aus der Lösung aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und über einer Kieselgelsäule (Säule: 10x5 cm, Eluent: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=1/1) gereinigt.

Ausbeute: 5,2 g (11,0 mmol; 95 % d.Th.) braunrotes Pulver

Schmelzpunkt: 206 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, , CD₂Cl₂, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,30-7,21 (m, 10 H), 7,06 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,4$ Hz, 4H; H₅ und H_{5'});
6,87 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,4$ Hz, 4H; H₆ und H_{6'}); 2,45 (s, 6H; H₈)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

δ_{C} (ppm) = 200,7 (C₁); 154,7 (C₃); 140,8 (C₇); 131,9 (C₉); 130,9 (C₁₀); 130,7 (C₅); 130,1(C₄); 128,8 (C₁₁); 128,2 (C₁₂); 125,8 (C₆); 126,3 (C₂); 15,6 (C₈)

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 476,3 (100 %, M⁺)

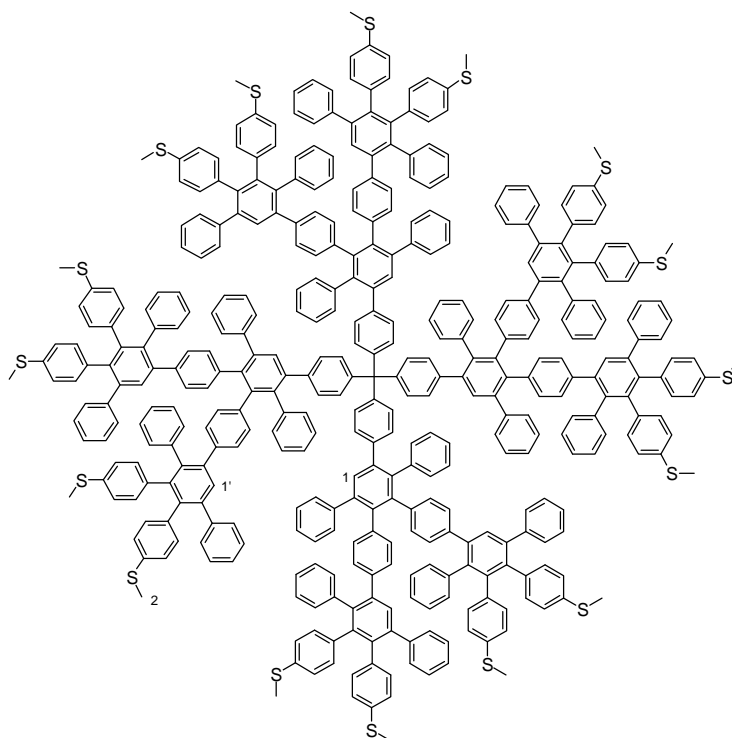
Elementaranalyse:

C₃₁H₂₄OS₂ (476,66):

Ber.: C 78,11 %, H 5,08 %, S 13,45 %

Gef.: C 77,92 %, H 5,00 %, S 13,65 %

4.3.2.34 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:thiomethyl (Td-G₂(-SMe)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 265 mg (0,13 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 1,0 g (2,1 mmol) 3,4-Bis(4-methylthiophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**38**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Ethanol als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 630 mg (0,113 mmol; 87 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,45 (s, 4H; H₁); 7,40, 7,36 (s, 8H; H_{1'}); 7,22-6,96 (m, 64H; H_{arom});
6,96-6,36 (m, 168H; H_{arom}); 2,28, 2,26, 2,25 (s, 48H; H₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 141,9, 141,1, 141,0, 140,8, 140,6, 140,0, 139,6, 139,5, 139,4,
139,3, 138,6, 138,3, 137,6, 137,1, 135,2, 134,8 (C_{quat}); 132,2, 131,8, 131,3,
130,1, 129,4, 128,8, 127,9, 127,1, 126,4, 125,9, 125,4, 125,2 (C_{tert}); 16,2, 16,0
(C₂)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

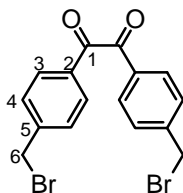
m/z [ue⁻¹]: 5620,4 (M⁺); 4217,7 (¾ M)

Elementaranalyse:

C₄₀₁H₂₉₂S₁₆ (5623,82): Ber.: C 85,64 %, H 5,23 %

Gef.: C 84,09 %, H 5,39 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.35 4,4'-Dibromomethylbenzil (43) [289]

In einem ausgeheiztem 500 ml Schlenk Kolben mit Rückflusskühler werden unter Argon 14,28 g (0,06 mol) 4,4'-Dimethylbenzil, 23,5 g (0,132 mol) umkristallisiertes N-Bromsuccinimid und 0,28 g (1,7 mmol) Azobisisobutyronitril bei 80 °C in 200 ml über mit Phosphorpentoxid getrocknetem Tetrachlormethan gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rückfluß 30 Minuten lang gerührt und danach über Nacht bei Raumtemperatur weiter reagieren gelassen. Es fällt ein hellgelber Feststoff aus der Lösung aus, der nach Zugabe von weiteren 100 ml Tetrachlorkohlenstoff abfiltriert wird. Das Rohprodukt wird danach eine Stunde in heißem Wasser gerührt und anschließend heiß abfiltriert. Der so erhaltene Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 14,3 g (0,036 mol; 60 % d.Th.) gelbes kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 202 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 383K):

δ_{H} (ppm) = 7,90 (d, ³J(H,H)= 8,2 Hz, 4H; H₃ und H_{3'}); 7,50 (d, ³J(H,H)= 8,2 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 4,47 (s, 4H; H₆)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 383K):

δ_{C} (ppm) = 193,4 (C₁); 145,0 (C₅); 133,0 (C₂); 130,5, 129,8 (C₃, C₄), 32,0 (C₆)

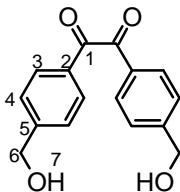
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 396,1 (100 %, M⁺); 398,0 (65 %, (M+2)⁺); 197,0 (100 %, M²⁺).

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₂O₂Br₂ (396,08): Ber.: C 48,52 %, H 3,05 %

Gef.: C 48,85 %, H 3,06 %

4.3.2.36 4,4'-Dihydroxymethylbenzil (44)

9,6 g (24,2 mmol) 4,4'-Dibromomethylbenzil (**43**) und 0,5 g (3,6 mmol) Kaliumcarbonat werden in 38 ml Wasser und 215 ml N-Methylpyrrolidon 18 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden der Reaktionsmischung 500 ml Wasser zugegeben und die wässrige Phase sechsmal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Ausbeute: 4,98 g (18,44 mmol; 76 % d.Th.) gelber kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 129 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300MHz, C₂D₂Cl₄, 383K):

δ_{H} (ppm) = 7,91 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 4H; H₃ und H_{3'}); 7,46 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 4,73 (s, 4H; H₆); 1,81 (s, 2H; H₇)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 383K):

δ_{C} (ppm) = 194,2 (C₁); 148,5 (C₅); 132,6 (C₂); 130,3, 127,2 (C₃, C₄), 64,7 (C₆)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 270,1 (100 %, M⁺)

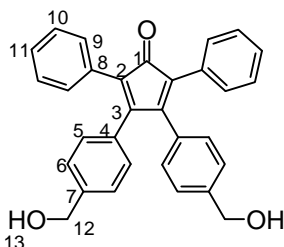
Elementaranalyse:

C₁₆H₁₄O₄ (270,29):

Ber.: C 71,10 %, H 5,22 %

Gef.: C 71,40 %, H 5,37 %

4.3.2.37 3,4-Bis(4-hydroxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (45)



5,52 g (26,0 mmol) 1,3-Diphenylaceton (**31**) und 6,76 g (25,0 mmol) 4,4'-Dihydroxymethylbenzil (**44**) werden in 25 ml Methanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 1,25 g (22,5 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 6 ml Methanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rot um. Nach 15 Minuten lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und legt den Reaktionskolben in die Tiefkühltruhe. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 25,5 g (47,0 mmol; 87 % d.Th.) braunrotes Pulver

Schmelzpunkt: 172 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,26-7,08 (m, 14H, H_{arom}); 6,85 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₅ und H_{5'}); 4,57 (s, 4H; H₁₂ und H_{12'}); 4,57 (br s, 2H; H₁₃ und H_{13'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 200,9 (C₁); 154,6 (C₃); 141,4 (C₇); 132,2 (C₄); 130,9 (C₈); 130,4, 129,8, 128,4, 127,8, 126,6 (C_{Ar}); 125,6 (C₂); 65,1 (C₁₂)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 444,5 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

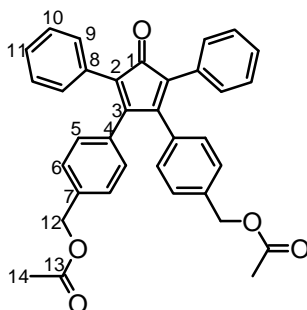
C₃₁H₂₄O₃ (444,54):

Ber.: C 83,76 %, H 5,44 %

Gef.: C 76,56 %, H 5,60 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.38 3,4-Bis(4-acetyloxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (46)



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben mit Rückflusskühler werden unter Argon 1,0 g (2,5 mmol) 3,4-Bis(4-hydroxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**45**) in 20 ml Pyridin gelöst. Im Anschluß werden 0,55 g (5,4 mmol) Acetanhydrid der Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung zwei Stunden lang bei 115°C gerührt. Nach Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch vorsichtig einer Mischung von 25 ml konz. Salzsäure und 500 ml kaltem Wasser. Es fällt ein feiner roter Niederschlag aus, der abfiltriert wird und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird das erhaltene Rohprodukt auf Kieselgel gesäult (Eluent: Dichlormethan).

Ausbeute: 0,97 g (1,83 mmol; 82 % d.Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 118 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,26-7,04 (m, 14H, H_{arom}); 6,85 (d, ³J(H,H)= 8,1 Hz, 4H; H₅ und H_{5'}); 5,01 (s, 4H; H₁₂ und H_{12'}); 2,05 (s, 2H; H₁₄ und H_{14'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 171,1 (C₁₃); 154,3 (C₃); 136,8 (C₇); 132,6 (C₄); 130,8(C₈); 130,4, 129,8, 128,4, 127,8, 127,3 (C_{Ar}); 125,8 (C₂); 65,9 (C₁₂); 21,4 (C₁₄)

FD-Massenspektrum (8 kV):

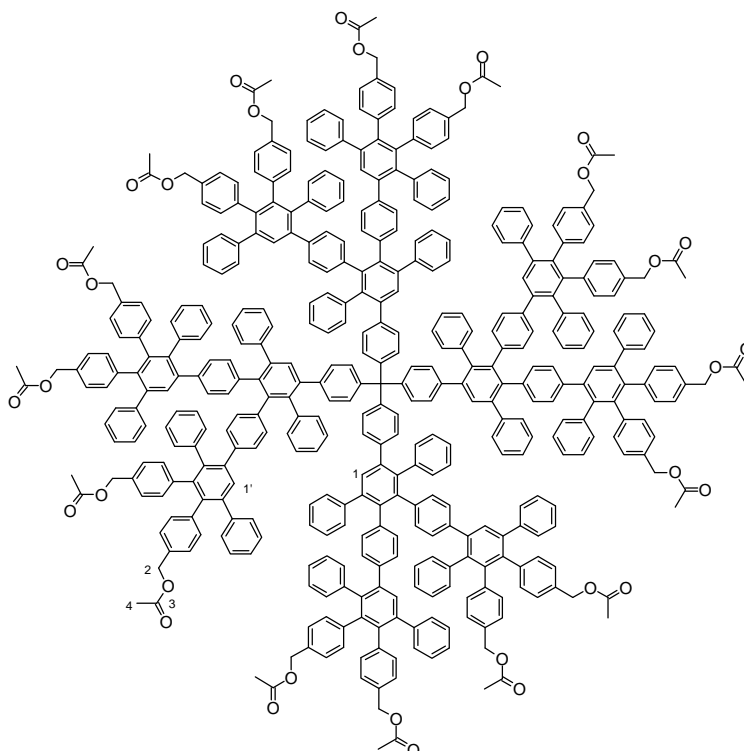
m/z [ue⁻¹]: 527,7 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

$C_{35}H_{28}O_5$ (528,61): Ber.: C 79,53 %, H 5,34 %

Gef.: C 79,47 %, H 5,47 %

4.3.2.39 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: acetyloxymethyl (Td-G₂(-CH₂OAc)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 50 mg (0,025 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 208 mg (0,40 mmol) 3,4-Bis(4-acetyloxymethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**46**) in 4 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Produkt durch Ausfällen in Ethanol erhalten.

Ausbeute: 116 mg (0,019 mmol; 77 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

4. Experimenteller Teil

δ_{H} (ppm) = 7,54-6,25 (m, 232H, H_{arom}); 4,84, 4,80 (m, 32H; H₂); 1,97, 1,96, 1,95, 1,94, 1,93 (m, 48H; H₄)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 171,1 (C₃); 141,8, 141,4, 140,7, 140,4, 140,0, 139,2, 138,8 (C_{quat}); 133,3, 133,0 (C_{quat}); 131,7, 130,1, 127,8, 127,0, 126,4 (C_{tert}); 66,1(C₂); 21,3 (C₄)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

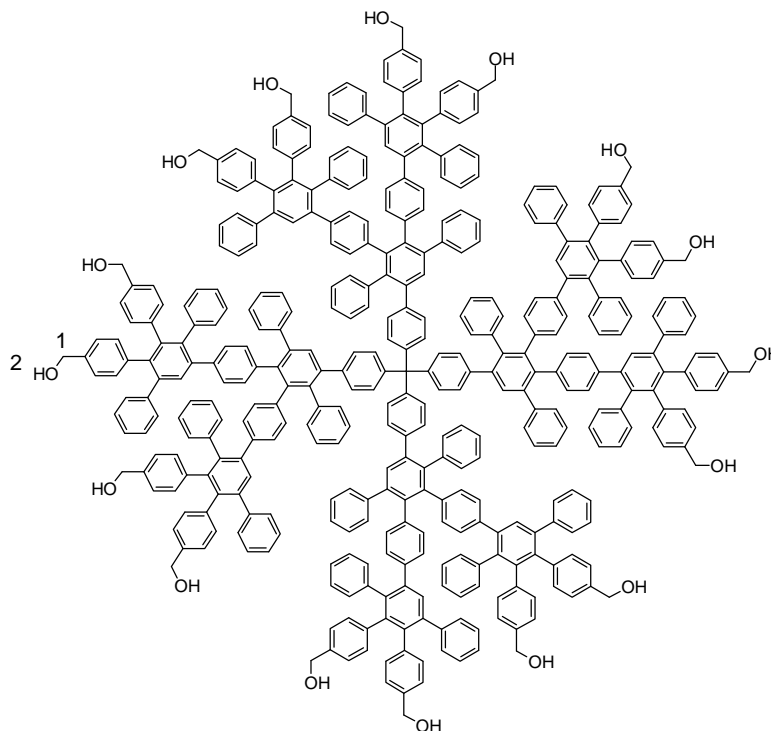
m/z [ue⁻¹]: 6063,9 (M+Na⁺)

Elementaranalyse:

C₄₃₃H₃₂₄O₃₂ (6039,39): Ber.: C 86,12 %, H 5,41 %

Gef.: C 87,25 %, H 6,14 %

4.3.2.40 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triy1)²: hydroxymethyl (Td-G₂(-CH₂OH)₁₆)



1,0 g (0,17 mmol) **Td-G₂(-CH₂OAc)₁₆** wird in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung werden 750 mg (13,27 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 100 ml Ethanol zugegeben und die Reaktionsmischung 18 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches fällt man das Produkt in 1l 5%-iger Salzsäurelösung und nach der Filtration des Niederschlages trocknet man diesen bei 80 °C im Vakuumofen.

Ausbeute: 820 mg (0,15 mmol; 93 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,60-6,20 (m, 232H, H_{arom}); 5,04, 5,02 (m, 16H; H₂); 4,25 (br, 32H; H₁)

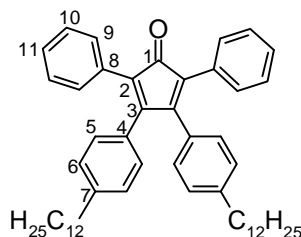
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5404,9 (M+K⁺)

Elementaranalyse:C₄₀₁H₂₉₂O₁₆₂ (5366,79): Ber.: C 89,75 %, H 5,48 %

Gef.: C 80,70 %, H 4,94 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.41 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (60)**[118]**

3,85 g (18,3 mmol) 1,3-Diphenylaceton und 10 g (18,3 mmol) 4,4'-Didodecylbenzil werden in 20 ml *tert*-Butanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 12,3 ml (9,8 mmol) einer 0,8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rot um. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Essigsäure beendet, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=6:1) gereinigt.

Ausbeute: 10,1 g (14,0 mmol; 77 % d.Th.) roter viskoser Feststoff

Schmelzpunkt: 65 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,18 (br s, 10 H, H₉, H₁₀ und H₁₁); 6,90 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₅ und H_{5'}); 6,73 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 4H; H₆ und H_{6'}); 2,49 (t, 4H; H_{CH2- α}); 1,51 (br s, 4H; H_{CH2- β}); 1,20 (s, 18H; H_{CH2}); 0,82 (t, 6H; H_{CH2- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_C (ppm) = 201,2 (C₁); 155,3(C₃); 143,7 (C₇); 131,3 (C₄); 130,4 (C₆); 130,2 (C₅); 129,6 (C₈); 128,3 (C₉); 128,1 (C₁₀); 127,5 (C₁₁); 124,9 (C₂); 36,0 (C_{aliph α}); 32,2, 31,3, 29,8, 29,7, 29,4, 23,0 (C_{aliph}); 14,5 (C_{aliph ω})

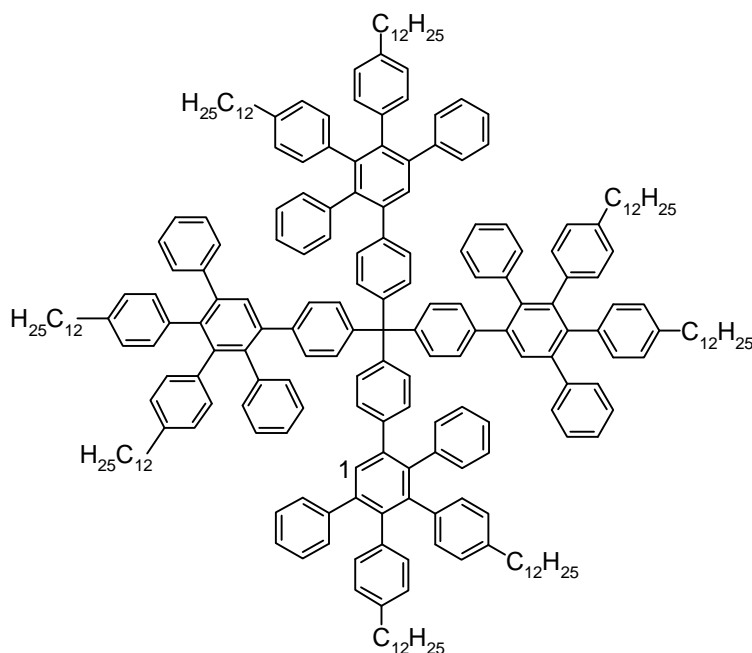
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 720,9 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₅₃H₆₈O (721,13): Ber.: C 88,28 %, H 9,50 %
 Gef.: C 88,08 %, H 9,19 %

4.3.2.42 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹:dodecyl (Td-G₁(-C₁₂)₈)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 200 mg (0,48 mmol) Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan (**15**) und 2,08 g (2,88 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=6:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,33 g (0,42 mmol; 87 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,52 (s, 4H; H_1); 7,18-7,02 (m, 20H; H_{arom}); 6,972-6,58 (m, 68H; H_{arom}); 2,38 (t, 16H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\alpha}$); 1,44 (br s, 16H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\beta}$); 1,29 (s, 72H; H_{CH_2}); 0,89 (t, 24H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\omega}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d_8 -Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 145,4, 143,0, 142,6, 141,6, 141,3, 140,7, 140,5, 140,3, 140,2, 138,8, 138,5 (C_{quat}); 132,5, 132,3, 131,5, 131,2, 130,8, 129,5, 128,2, 127,7, 127,5, 127,4, 126,8, 126,1 (C_{tert}); 36,2, 36,1 ($\text{C}_{\text{aliph}\alpha}$); 32,8, 32,1, 30,6, 30,6, 30,4, 30,3, 29,8, 29,7, 23,5 (C_{aliph}); 14,4 ($\text{C}_{\text{aliph}\omega}$)

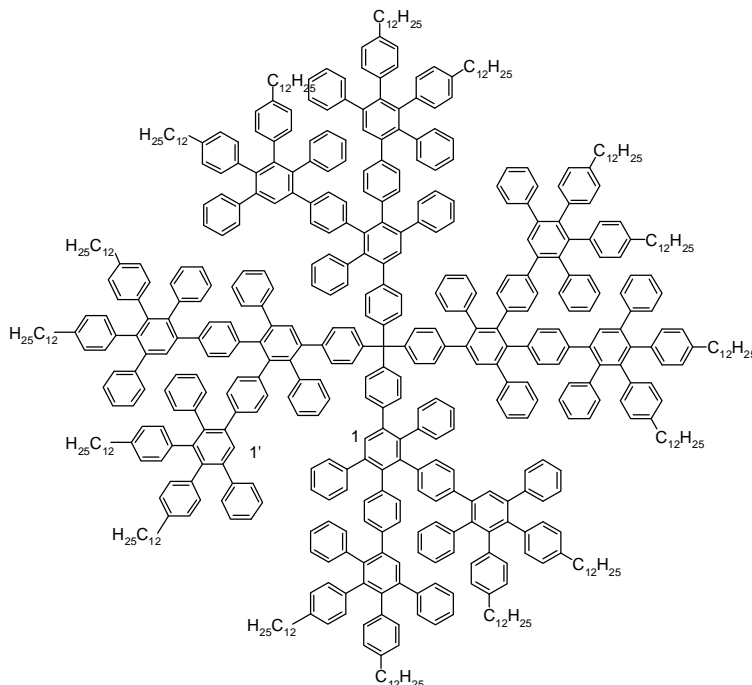
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3187,3 (M^+); 2392,8 ($\frac{3}{4} \text{M}$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{241}\text{H}_{292}$ (3189,01): Ber.: C 90,77 %, H 9,23 %
 Gef.: C 90,51 %, H 9,12 %

4.3.2.43 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: dodecyl (Td-G₂(-C₁₂)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 300 mg (0,15 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 1,28 g (1,78 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 15 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,33 g (0,42 mmol; 87 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

DSC: $T_{\text{iso}} = 349 \text{ }^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,50 (s, 4H; H₁); 7,44, 7,38 (s, 8H; H_{1'}); 7,22-7,00 (m, 60H; H_{arom}); 6,98-6,42 (m, 172H; H_{arom}); 2,35 (t, 32H; H_{CH₂- α}); 1,58-1,04 (m, 320H; H_{CH₂}); 0,89 (t, 48H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_C (ppm) = 145,5, 143,1, 142,9, 141,9, 141,7, 141,3, 141,2, 140,6, 140,5, 140,4, 140,3, 140,3, 140,1, 140,0, 139,9, 139,6, 139,1, 138,9, 138,8, 138,6 (C_{quat}); 132,6, 132,3, 132,0, 131,8, 131,2, 130,7, 129,5, 129,3, 128,2, 127,6, 127,3, 126,8, 126,2 (C_{tert}); 36,2 (C_{aliph}); 32,8, 32,1, 30,6, 30,6, 30,4, 30,3, 29,8, 29,7, 23,5 (C_{aliph}); 14,4 (C_{aliph})

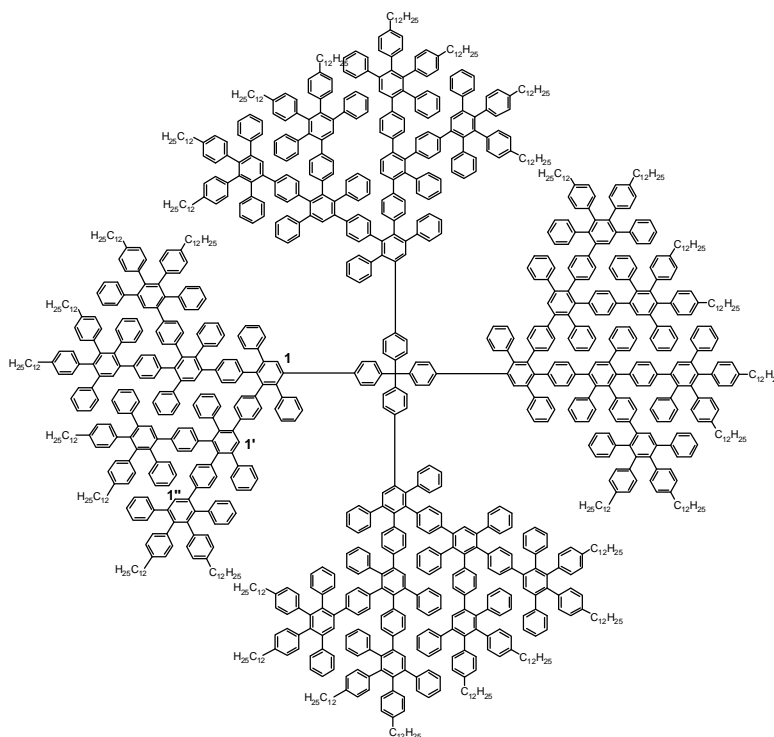
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 7579,1 (M⁺); 5687,0 ($\frac{3}{4}$ M)

Elementaranalyse:

C₅₇₇H₆₄₄ (7579,57): Ber.: C 91,44 %, H 8,56 %
 Gef.: C 90,95 %, H 8,40 %

4.3.2.44 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: dodecyl (Td-G₃(-C₁₂)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 200 mg (0,038 mmol) **Td-G₂(-Eth)₁₆** und 657 mg (0,91 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das

4. Experimenteller Teil

Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=3:1) gereinigt.

Ausbeute: 300 g (0,018 mmol; 50 % d.Th.) weißes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,49-7,31 (m, 28H, H₁, H_{1'}, H_{1''}); 7,20-6,42 (m, 520H, H_{arom});
2,41-2,35 (m, 64H; H_{CH₂- α}); 1,60-1,15 (m, 640H; H_{CH₂}); 0,88 (t, 96H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 137,9, 131,8, 131,5, 131,1, 130,1, 128,8, 128,5, 127,6, 127,0,
126,7, 126,1, 122,1 (C_{arom}); 35,5 (C_{aliph α}); 32,2, 31,4, 30,0, 29,9, 29,7, 29,6,
29,0, 28,9, 22,9 (C_{aliph}); 14,4 (C_{aliph ω})

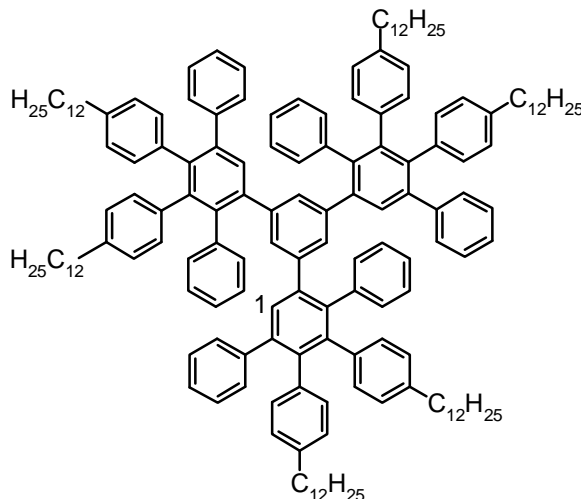
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 16398,7 (M+K⁺); 12412,2 ($\frac{3}{4}$ M) (breite Signale)

Elementaranalyse:

C₁₂₄₂H₁₃₄₀ (16268,53): Ber.: C 91,70 %, H 8,30 %
Gef.: C 90,94 %, H 8,44 %

4.3.2.45 6-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹:dodecyl (Tri-G₁(-C₁₂)₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 50 mg (0,33 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzol (**16**) und 1,44 g (2,0 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 15 ml *o*-Xylol zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=5:1) gereinigt.

Ausbeute: 529 mg (0,24 mmol; 72 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,18-7,02 (m, 15H; H_{arom}); 6,92-6,50 (m, 51H; H_{arom}); 2,36, 2,33 (t, 12H; H_{CH₂- α}); 1,54-1,04 (m, 120H; H_{CH₂}); 0,88 (t, 18H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 142,9, 142,5, 141,9, 141,5, 141,3, 141,3, 140,4, 140,1, 139,9, 138,8, 138,5 (C_{quat}); 132,7, 132,3, 132,2, 130,9, 130,5, 128,0, 127,8, 127,6, 127,3, 126,7, 126,2 (C_{tert}); 36,1 (C_{aliph α}); 32,8, 32,1, 30,6, 30,6, 30,4, 30,3, 29,8, 29,7, 23,5 (C_{aliph β}); 14,4 (C_{aliph ω})

FD-Massenspektrum (8 kV):

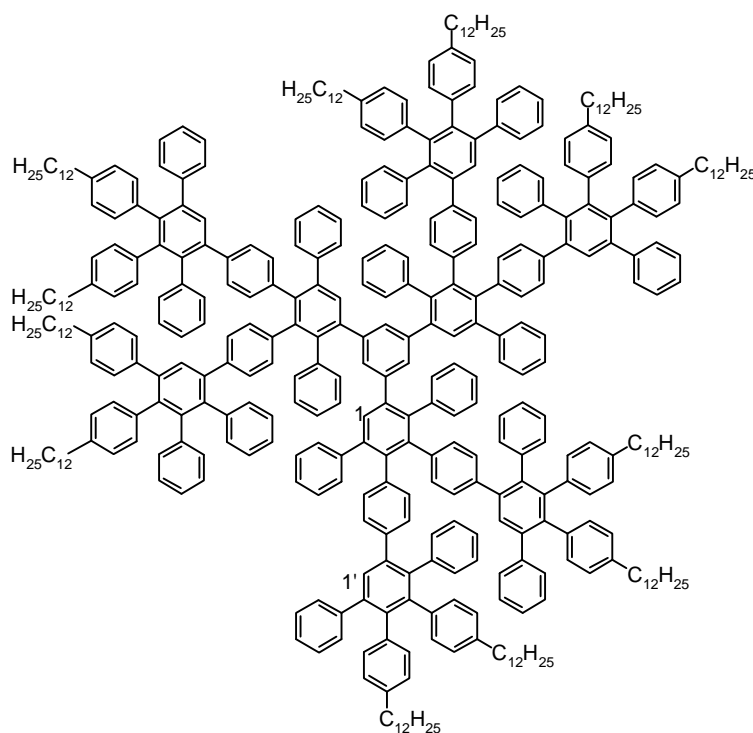
m/z [ue^{-1}]: 2228,1 (100 %, M^+); 1114,1 (15 %, M^{2+})

Elementaranalyse:

$C_{168}H_{210}$ (2229,55): Ber.: C 90,51 %, H 9,49 %

Gef.: C 90,16 %, H 9,35 %

4.3.2.46 12-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: dodecyl (Tri-G₂(-C₁₂)₁₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 150 mg (0,11 mmol) **Tri-G₁(-Eth)₆** und 712 mg (0,99 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 10 ml *o*-Xylol unter Rückfluß reagieren gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=2:1) gereinigt.

Ausbeute: 500 g (0,10 mmol; 82 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

DSC: $T_{iso} = 257$ °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,42, 7,38 (s, 8H; H_{1'}); 7,24-6,30 (m, 174H; H_{arom}); 2,44-2,28 (m, 24H; H_{CH₂- α}); 1,54-1,04 (m, 240H; H_{CH₂}); 0,89 (t, 36H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{C} (ppm) = 143,0, 142,8, 141,9, 141,7, 141,5, 141,3, 141,2, 141,1, 140,4, 140,3, 140,1, 139,9, 139,3, 138,9, 138,7, 138,6 (C_{quat}); 132,6, 132,3, 132,0, 131,7, 131,0, 130,7, 130,4, 129,5, 129,2, 128,2, 127,6, 127,3, 126,7, 126,2 (C_{tert}); 36,1 (C_{aliph α}); 32,8, 32,1, 30,6, 30,6, 30,4, 30,3, 29,8, 29,7, 23,5 (C_{aliph}); 14,4 (C_{aliph ω})

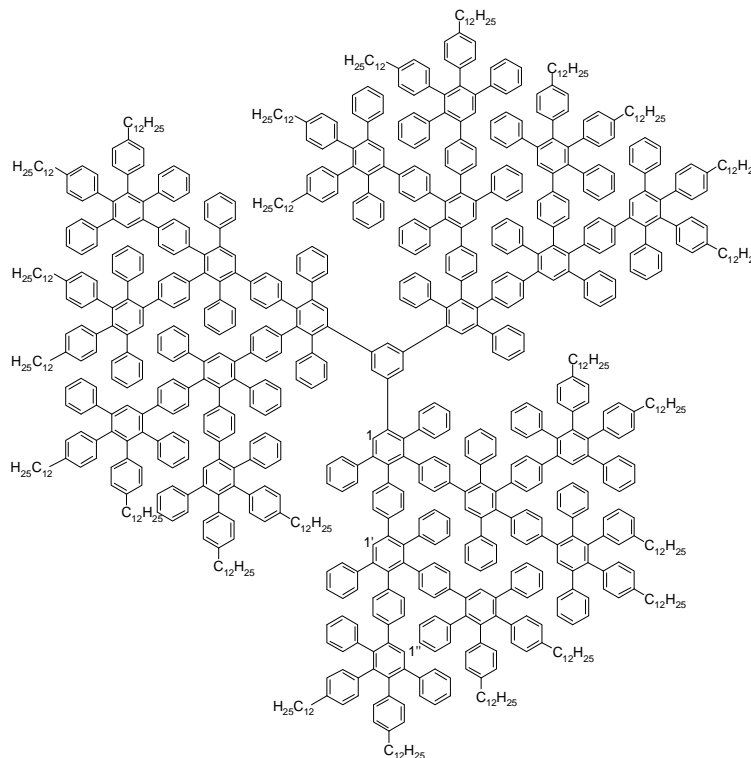
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5524,8 (M⁺)

Elementaranalyse:

C₄₂₀H₄₇₄ (5522,46): Ber.: C 91,35 %, H 8,65 %
 Gef.: C 90,85 %, H 8,40 %

4.3.2.47 24-Cascade:benzol[3-1,3,5]:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: dodecyl (Tri-G₃(-C₁₂)₂₄)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 100 mg (0,026 mmol) **Tri-G₂(-Eth)₁₂** und 342 g (0,48 mmol) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**60**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=2:1) gereinigt.

Ausbeute: 222 g (0,018 mmol; 71 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

DSC: $T_{\text{iso}} = 348 \text{ }^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,45-7,35 (m, 18H; H_{1',1''}); 7,24-6,30 (m, 390H; H_{arom}); 2,48-2,32 (m, 48H; H_{CH₂- α}); 1,54-1,04 (m, 480H; H_{CH₂}); 0,91 (t, 72H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_C (ppm) = 143,0, 142,9, 142,1, 141,7, 141,2, 140,4, 140,3, 140,1, 140,0, 139,9, 139,5, 139,2, 138,9, 138,6 (C_{quat}); 132,5, 132,3, 132,0, 130,7, 129,5, 129,2, 128,2, 127,6, 127,3, 126,7, 126,2 (C_{tert}); 36,1 ($C_{\text{aliph}\alpha}$); 32,8, 32,1, 30,6, 30,6, 30,4, 30,3, 29,8, 29,7, 23,5 (C_{aliph}); 14,4 ($C_{\text{aliph}\omega}$)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

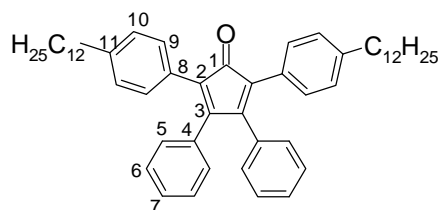
m/z [ue^{-1}]: 12097,9 ($M+K^+$)

Elementaranalyse:

$C_{920}H_{990}$ (12048,15): Ber.: C 91,72 %, H 8,28 %

Gef.: C 91,37 %, H 8,34 %

4.3.2.48 2,5-Bis(4-dodecylphenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (61)



10,0 g (18,3 mmol) 1,3-Bis-(4-dodecylphenyl)-acetone (**58**) und 3,85 g (18,3 mmol) Benzil (**59**) werden in 20 ml *tert*-Butanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 14 ml (11,2 mmol) einer 0,8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rot um. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Essigsäure beendet, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=6:1) gereinigt.

Ausbeute: 8,35 g (11,6 mmol; 63 % d.Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 110°C

1H -NMR-Spektrum: (300MHz, $C_2D_2Cl_4$, 303K):

4. Experimenteller Teil

δ_{H} (ppm) = 7,21-6,89 (m, 14H, H_{arom}); 6,85 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7,0$ Hz, 4H; H_5 und H_5'); 2,50 (t, 4H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\alpha}$); 1,51 (br s, 4H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\beta}$); 1,20 (s, 18H; H_{CH_2}); 0,82 (t, 6H; $\text{H}_{\text{CH}_2-\omega}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303K):

δ_{C} (ppm) = 201,8 (C_1); 154,4 (C_3); 142,6 (C_{11}); 133,3 (C_4); 130,2, 129,6, 128,6, 128,4 (C_{Ar}); 128,2 (C_8); 128,1 (C_{Ar}); 125,2 (C_2); 36,0 ($\text{C}_{\text{aliph}\alpha}$); 32,2, 31,5, 30,0, 29,9, 29,8, 29,7, 29,7, 23,0 (C_{aliph}); 14,5 ($\text{C}_{\text{aliph}\omega}$)

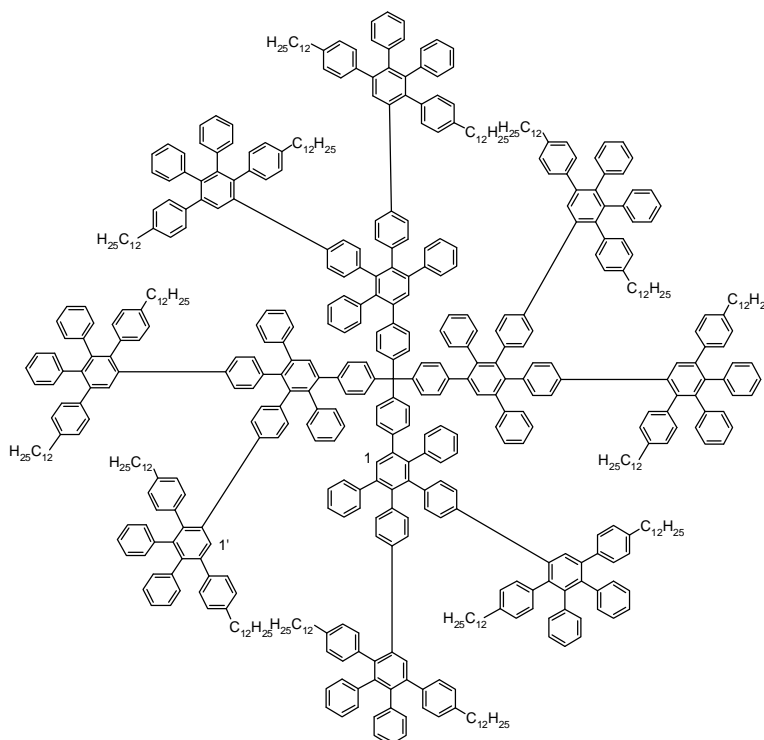
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [u e^{-1}]: 720,9 (100 %, M^+)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{O}$ (721,13): Ber.: C 88,28 %, H 9,50 %
 Gef.: C 88,08 %, H 9,49 %

4.3.2.49 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyI)¹(2',3'-diphenyl-1,1':4',1''-terphenyl-4,5',4''-triyI)¹: dodecyl (Td-G_{2-2,5}(-C₁₂)₁₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 150 mg (0,074 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 1,28 g (0,89 mmol) 2,5-Bis(4-dodecylphenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**61**) in 8 ml *o*-Xylol 24 h unter Rückfluß reagieren gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan=3:1) gereinigt.

Ausbeute: 435 mg (0,058 mmol; 78 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,52 (s, 4H; H₁); 7,47, 7,42 (s, 8H; H₁); 7,36-6,42 (m, 232H; H_{arom}); 2,58-2,32 (m, 32H; H_{CH₂- α}); 1,64-1,04 (m, 320H; H_{CH₂}); 0,98-0,78 (m, 48H; H_{CH₂- ω})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_C (ppm) = 145,5, 142,9, 142,8, 142,7, 142,0, 141,8, 141,7, 141,6, 141,4, 141,2, 140,6, 140,5, 140,4, 140,2, 140,1, 140,1, 139,9, 139,9, 139,7, 139,1, 138,8, 138,5 (C_{quat}); 132,5, 132,0, 131,8, 131,2, 130,9, 130,6, 129,6, 129,3, 128,3, 127,8, 127,5, 127,2, 126,1, 125,8 (C_{tert}); 36,3, 36,2 (C_{aliph α}); 32,8, 32,3, 30,6, 30,4, 30,3, 30,2, 29,8, 23,5 (C_{aliph}); 14,5, 14,4 (C_{aliph ω})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

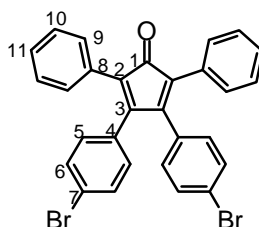
m/z [ue⁻¹]: 7582,9 (M⁺); 5693,1 (³/₄ M)

Elementaranalyse:

C₅₇₇H₆₄₄ (7579,57): Ber.: C 91,44 %, H 8,56 %

Gef.: C 90,68 %, H 8,57 %

4.3.2.50 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (47)



11,41 g (54,3 mmol) 1,3-Diphenylacetone und 20,0 g (54,3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil werden in 80 ml Ethanol gelöst. Zur auf 80 °C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 2,74 g (48,9 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 16 ml Ethanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach braun um, und nach zwei Minuten fällt ein brauner Niederschlag aus der Lösung aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet und der Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 25,5 g (47,0 mmol; 87 % d.Th.) braunrotes Pulver

Schmelzpunkt: 244 °C.

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

4. Experimenteller Teil

δ_{H} (ppm) = 7,29 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,4$ Hz, 4H; H_6 und H_6'); 7,26-7,10 (m, 10H, H_{arom}); 6,73 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,4$ Hz, 4H; H_5 und H_5').

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303K):

δ_{C} (ppm) = 200,2 (C_1); 153,0 (C_3); 131,7 (C_5); 131,2 (C_6); 130,4 (C_8); 130,3 (C_8); 128,5 (C_9); 128,1 (C_{10}); 126,1 (C_4); 123,4 (C_2);

FD-Massenspektrum (8 kV):

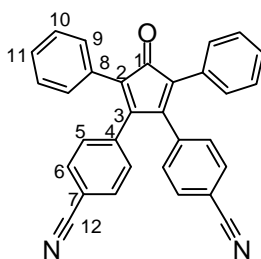
m/z [ue^{-1}]: 541,9 (100 %, M^+); 543,9 (50 %, $(\text{M}+2)^+$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ (542,27): Ber.: C 64,23 %, H 3,35 %

Gef.: C 63,13 %, H 3,30 %

4.3.2.51 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (62)



In einer Argonatmosphäre werden 1 g (1,84 mmol) 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**47**) und 380 mg (4,24 mmol) Kupfercyanid in 20 ml N,N-Dimethylformamid 48 h unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 6 ml Propylamin in 18 ml Wasser gegeben. Nach Extraktion der blauen wäßrigen Phase mit Dichlormethan werden die vereinten organischen Phasen mit 40 ml 10%iger Natriumcyanidlösung und mit Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird zweimal säulenchromatographisch gereinigt (1. Säule: Eluent - Essigester; 2. Säule: Eluent - Dichlormethan).

Ausbeute: 720 mg (1,65 mmol; 90 % d.Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 253 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,45 (d, ³J(H,H)= 8,6 Hz, 4H; H₆ und H_{6'}); 7,28-7,20 (m, 6H, H_{arom}); 7,12-7,05 (m, 4H, H_{arom}); 6,95 (d, ³J(H,H)= 8,6 Hz, 4H; H₅ und H_{5'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 199,4 (C₁); 151,7 (C₃); 137,5 (C₄); 132,4, 130,3, 130,0 (C_{Ar}); 129,5 (C₈); 128,7 (C_{Ar}); 127,3(C₂); 118,7 (C₁₂); 112,6 (C₇)

FD-Massenspektrum (8 kV):

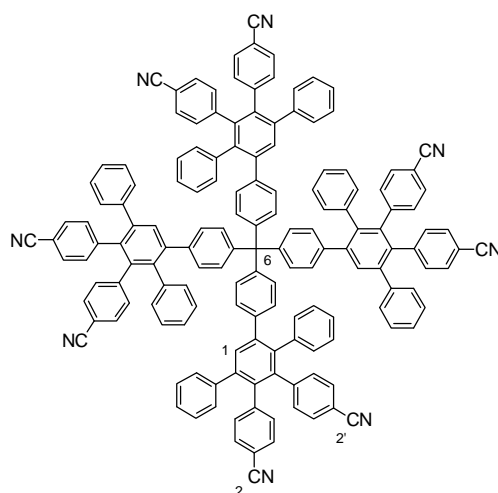
m/z [ue⁻¹]: 434,1 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₃₁H₁₈N₂O (434,50): Ber.: C 85,69 %, H 4,18 %, N 6,45 %

Gef.: C 85,60 %, H 4,05 %, N 6,29 %

4.3.2.52 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹:cyano (Td-G₁(-CN)₈)



4. Experimenteller Teil

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 200 mg (0,48 mmol) Tetrakis-[4-ethinylphen-1-yl]-methan (**15**) und 1,04 g (2,4 mmol) 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**62**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt und über Nacht reagieren gelassen. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 920 mg (0,45 mmol; 91 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,56 (s, 4H; H_{1'}); 7,20-7,00 (br, 40H; H_{arom}); 6,90-6,55 (br, 48H; H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 145,4, 144,9, 144,8, 141,9, 140,9, 140,5, 139,6, 139,5, 139,0, 138,7, 137,1 (C_{quat}); 132,3, 132,2, 131,9, 131,5, 131,4, 131,1, 130,6, 128,9, 128,3, 127,4, 127,3, 126,3 (C_{tert}); 119,2, 110,0, 109,7 (C_{quat})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 2040,0 (100 %, M⁺).

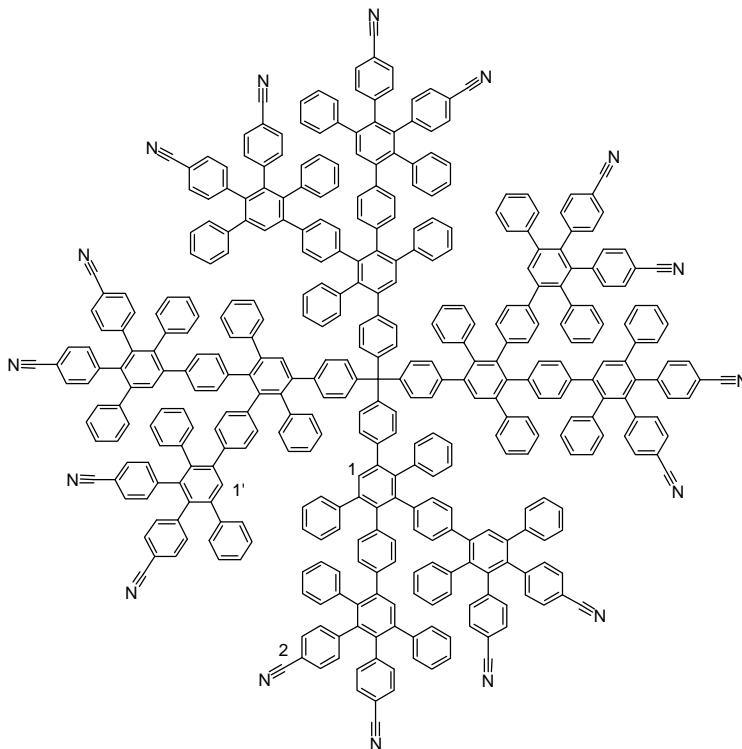
Elementaranalyse:

C₁₅₃H₉₂N₈ (2042,49): Ber.: C 89,97 %, H 4,54 %, N 5,49 %

Gef.: C 87,22 %, H 4,70 %, N 5,82 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.53 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²:cyano (Td-G₂(-CN)₁₆)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 389 mg (0,19 mmol) **Td-G₁(-Eth)₈** und 1,0 g (2,3 mmol) 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**62**) in 13 ml *o*-Xylol unter Rückfluß reagieren gelassen. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 920 mg (0,17 mol; 91 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,47 (s, 8H; H_{1'}); 7,43 (s, 4H; H₁); 7,28-6,96 (m, 96H; H_{arom});
6,90-6,38 (m, 136H; H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_{C} (ppm) = 145,4, 144,9, 144,5, 141,9, 141,7, 140,9, 140,7, 140,6, 140,1,
139,7, 139,4, 139,1, 138,8, 138,5, 137,8, 137,5, 137,0 (C_{quat}); 132,2, 131,7,

131,3, 131,0, 130,6, 130,2, 129,9, 129,4, 128,8, 128,2, 127,4, 127,2, 126,9,
126,5 (C_{tert}); 119,3, 110,0, 109,7 (C_{quat})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

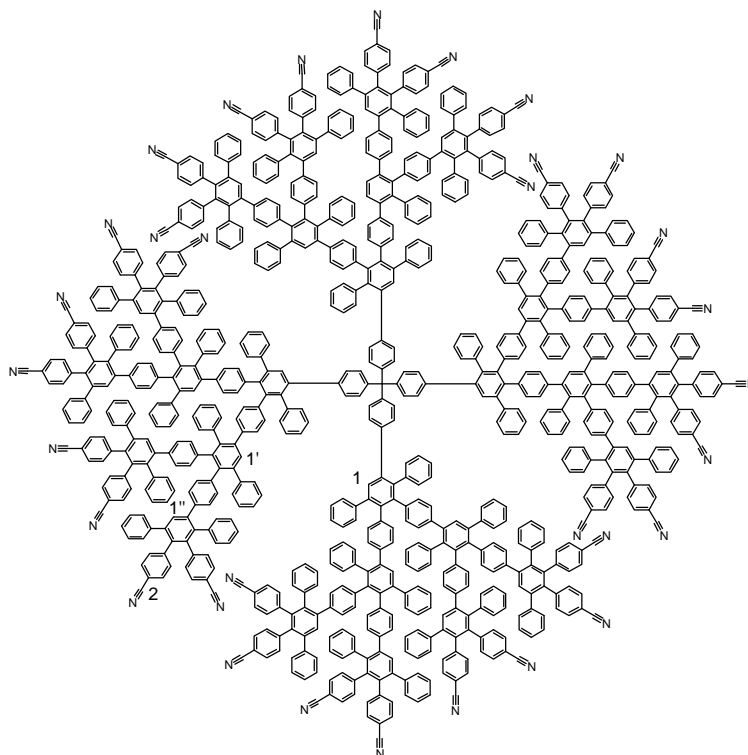
m/z [ue⁻¹]: 5315,03 (M+Na⁺)

Elementaranalyse:

C₄₀₁H₂₄₄N₁₆ (5286,52): Ber.: C 91,11 %, H 4,65 %, N 4,24 %
Gef.: C 89,07 %, H 4,63 %, N 3,79 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.54 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: cyano (Td-G₃(-CN)₃₂)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.3 werden 350 mg (0,067 mmol) **Td-G₂(-Eth)₁₆** und 520 mg (1,20 mmol) 3,4-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**62**) in 10 ml *o*-Xylol zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird durch wiederholtes Umfällen aus Pentan als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 695 mg (0,06 mol; 89 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,56-7,28 \text{ (m, 28H; H}_1, \text{H}_{1'}, \text{H}_{1''}); 7,24-6,32 \text{ (m, 520H; H}_{\text{arom}})$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 145,4, 144,8, 141,9, 141,7, 140,9, 140,6, 139,7, 139,2, 138,9, \\ 138,5, 137,8, 137,0 \text{ (C}_{\text{quat}}); 132,2, 131,3, 131,0, 129,9, 128,7, 128,2, 127,4, \\ 126,4 \text{ (C}_{\text{tert}}); 119,2, 110,0, 109,7 \text{ (C}_{\text{quat}})$$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

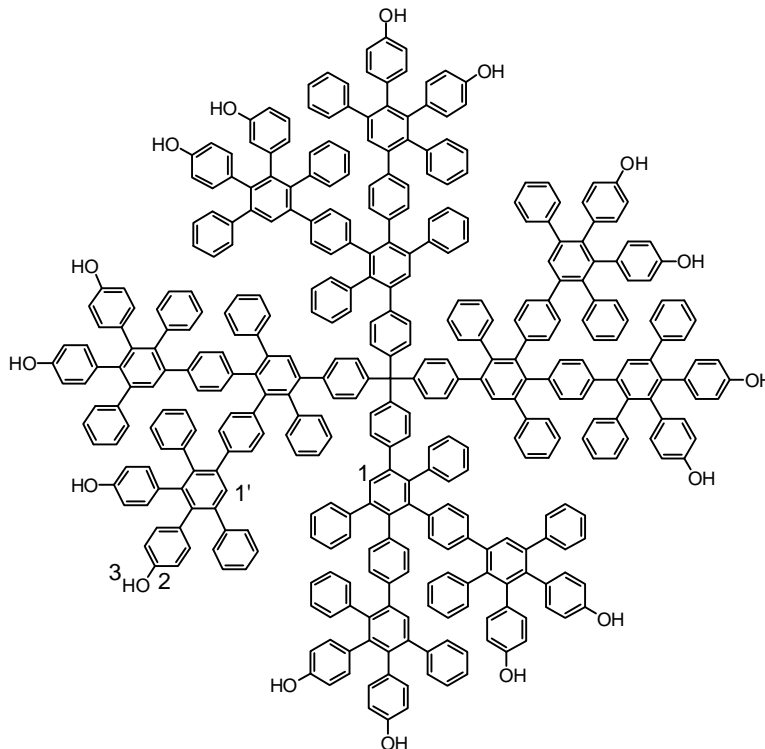
$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 11821,2 \text{ (M+K}^+) \text{ (breites Signal)}$$

Elementaranalyse:

C₈₉₁H₅₄₄N₃₂ (11698,48): Ber.: C 91,48 %, H 4,69 %, N 3,83 %

Gef.: C 88,89 %, H 4,34 %, N 3,64 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.55 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: hydroxy (Td-G₂(-OH)₁₆)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0,3 g (0,056 mmol) **Td-G₂(-OMe)₁₆** unter Argon in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Danach gibt man mit Hilfe einer Spritze 4,8 ml (4,50 mmol) einer 1 M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan. Nach 20 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%-igen Salzsäure-Lösung beendet. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,21 g (0,04 mmol; 73 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 9,00, 8,92 \text{ (2s, 16H, H}_{\text{OH}}\text{)}; 7,40\text{-}6,20 \text{ (m, 232H, H}_{\text{arom}}\text{)}$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

δ_C (ppm) = 155,1, 154,7, 142,3, 142,0, 140,5, 139,6, 139,3 (C_{quat}); 132,2 (C_{tert}); 131,1, 130,7 (C_{quat}); 129,7, 127,9, 127,0, 114,2, 113,9, 114,2, 113,9 (C_{tert})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5163,3 ($M+Na^+$)

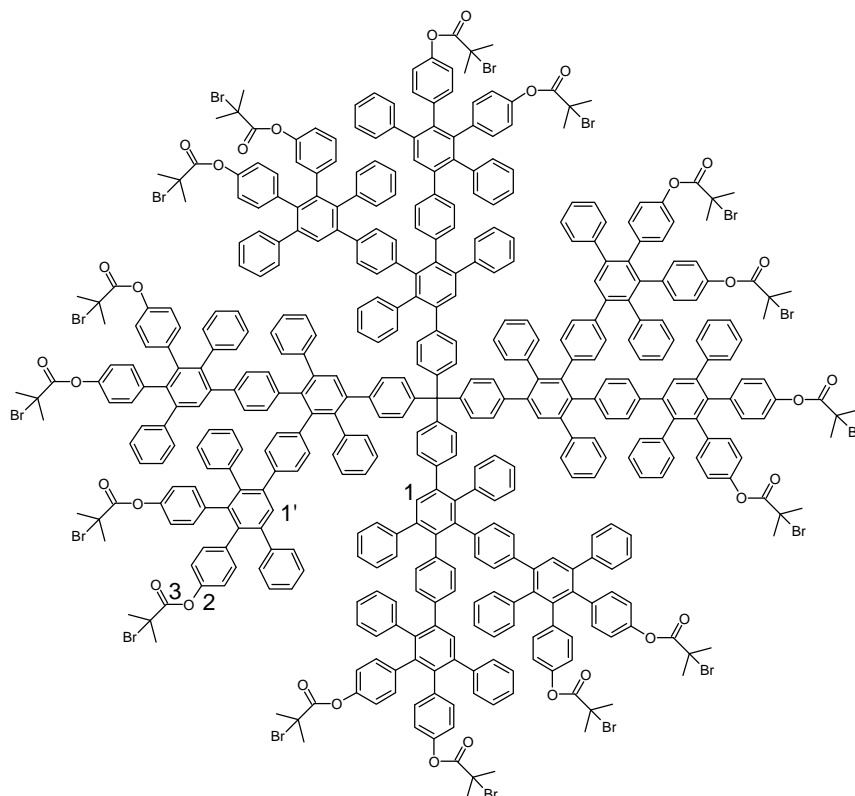
Elementaranalyse:

$C_{385}H_{260}O_{16}$ (5142,36): Ber.: C 89,93 %, H 5,10 %

Gef.: C 81,70 %, H 5,10 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.56 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)²: (2-Brom-2-Methyl-propancarboxy) (Td-G₂-(OCO(CH₃)₂Br)₁₆)



In einem Schlenkrohr mit Septum werden 0,1 g (0,020 mmol) **Td-G₂-(CH₂OH)₁₆** unter Argon in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 0,1 ml Triethylamin der Lösung zugegeben. Nach

4. Experimenteller Teil

Abkühlen der Reaktionsmischung auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, gibt man innerhalb von 30 Minuten 0,115 ml (0,934 mmol) α -Bromisobuttersäurebromid gelöst in 0,8 ml Tetrahydrofuran der Lösung hinzu und lässt das Reaktionsgemisch weitere 80 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach dem Ende der Reaktion fällt man das Reaktionsgemisch in Methanol aus, filtriert das Produkt ab und trocknet es 5 Tage im Vakuum.

Ausbeute: 0,132 g (0,018 mmol; 90 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$

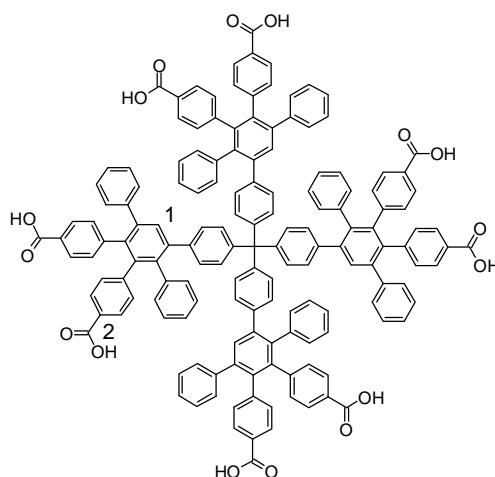
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303 K):

δ_{H} (ppm) = 7,50 (s, 4H, H_1); 7,43, 7,39 (2s, 8H, H_1); 7,30-6,30 (m, 216H, H_{arom}); 1,95, 1,94 (2s, 6H, H_2)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 7565,6 ($\text{M}+\text{K}^+$); 5668,9 ($\frac{3}{4}\text{M}$)

4.3.2.57 8-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl) 1 :carbonsäure (**Td-G₁(-COOH)₈**)



50 mg (0,025 mmol) **Td-G₁(-CN)₈** werden zusammen mit 109 mg (1,96 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Tetrahydrofuran und 5ml Ethanol 72 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion wird das Produkt mit 50 ml 1N Salzsäure neutralisiert und die

4. Experimenteller Teil

wässrige Phase mit einem Gemisch von 50 ml Diethylether und 50 ml Ethanol extrahiert. Das Produkt erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels aus der organischen Phase.

Ausbeute: 490 mg (0,015 mol; 93 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 8,20\text{-}5,60 \text{ (br, 88H, H}_{\text{arom}})$$

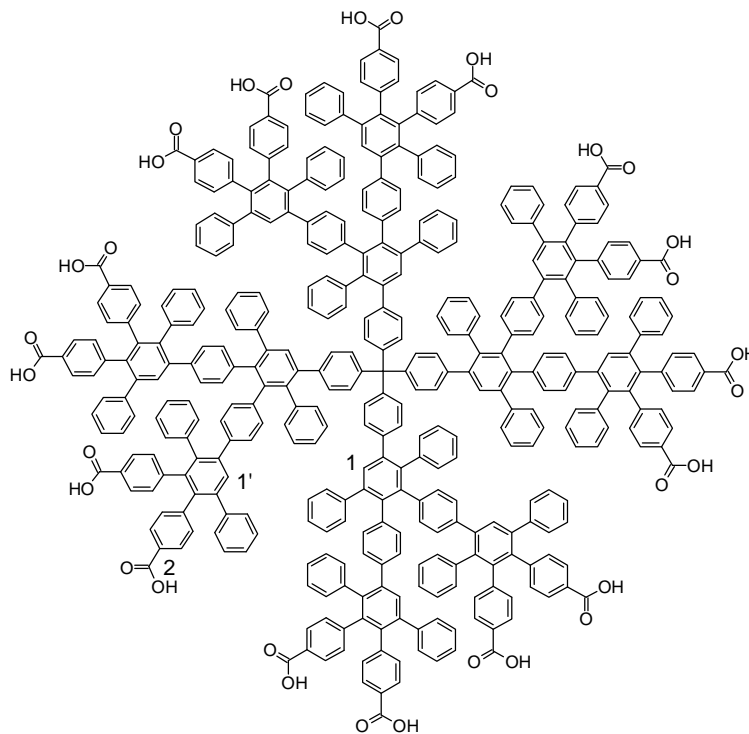
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 160,2 \text{ (C}_1\text{)}; 132,6, 132,3, 131,2, 130,0 \text{ (C}_{\text{quat}}\text{)}; 125,2, 124,8, 123,2, \\ 121,4, 121,2, 119,9, 119,3, 119,1, 118,6 \text{ (C}_{\text{tert}}\text{)}$$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 2212,4 \text{ (M+Na}^{\text{+}})$$

4.3.2.58 16-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyli)²:carbonsäure (Td-G₂(-COOH)₁₆)



500 mg (0,095 mmol) **Td-G₂(-CN)₁₆** werden zusammen mit 424 mg (7,58 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Tetraethylenglycol 72 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion wird das Produkt in 100 ml 1N Salzsäure ausgefällt, das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 490 mg (0,015 mol; 93 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,90\text{-}5,60 \text{ (m, } 244\text{H, H}_{\text{arom}})$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 166,8 \text{ (C}_1\text{)}; 144,3, 143,9, 140,3, 139,9, 138,5, 137,5 \text{ (C}_{\text{quat}}\text{)}; 131,1, 129,3, 128,0, 127,9, 127,6, 126,7, 125,4 \text{ (C}_{\text{tert}}\text{)}$$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5623,6 ($M+K^+$)

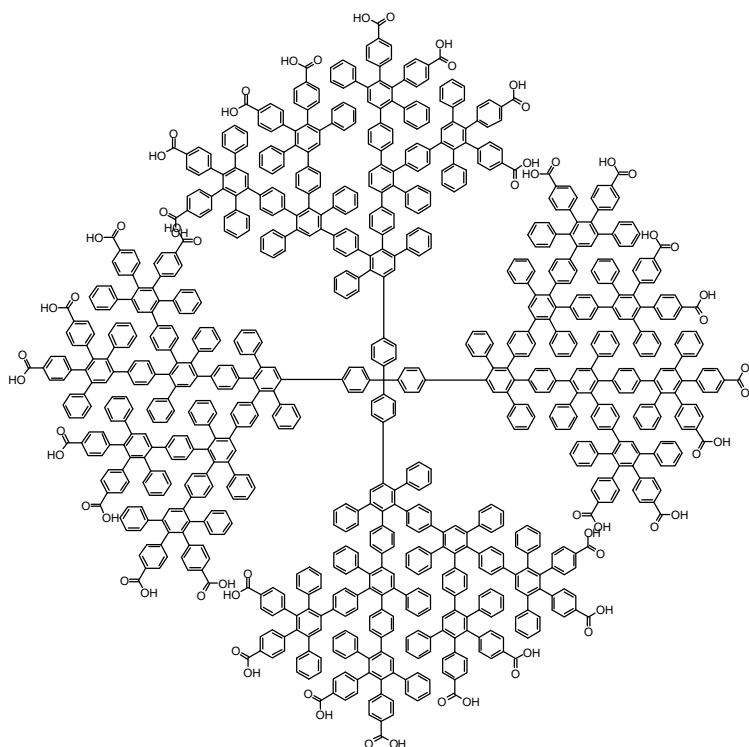
Elementaranalyse:

$C_{401}H_{260}O_{32}$ (5590,52): Ber.: C 86,15 %, H 4,69 %

Gef.: C 78,18 %, H 4,70 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.59 32-Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)³: carbonsäure (Td-G₃(-COOH)₃₂)



200 mg (0,017 mmol) **Td-G₃(-CN)₃₂** werden zusammen mit 152 mg (2,72 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Tetraethylenglycol 72 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion wird das Produkt in 100 ml 1N Salzsäure ausgefällt, das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0,015 mol; 90 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 8,20-5,40 \text{ (br, 548H, H}_{\text{arom}})$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₆-Dimethylsulfoxid, 303K):

$$\delta_{\text{C}} \text{ (ppm)} = 144,7, 144,3, 140,5, 139,9, 139,7, 138,2, 137,5, 136,9 \text{ (C}_{\text{quat}});$$
$$131,9, 130,5, 129,3, 127,8, 126,9 \text{ (C}_{\text{tert}}); 118,5, 108,9, 108,6 \text{ (C}_{\text{quat}})$$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 12344,8 \text{ (M+Na}^+)$$

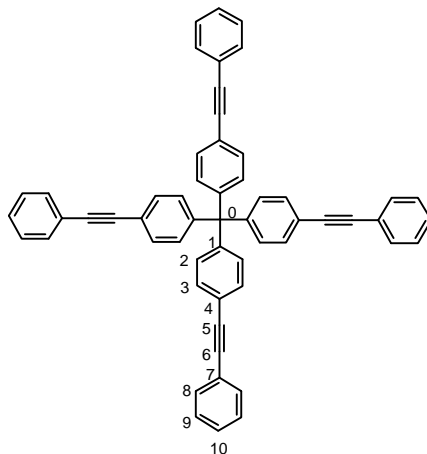
Elementaranalyse:

C₈₉₁H₅₇₆O₆₄ (12306,49): Ber.: C 86,96 %, H 4,72 %

Gef.: C 85,42 %, H 5,10 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.60 Tetra-(4-phenylethynylphen-1-yl)-methan (67)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.1 werden 2,72 g (3,30 mmol) Tetra-(4-iodphen-1-yl)-methan (**26**) in Gegenwart von 0,93 g (1,32 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II)-dichlorid, 0,50 g (2,64 mmol) Kupfer(I)-iodid und 0,69 g (2,64 mmol) Triphenylphosphin mit 1,8 ml (1,68 g, 16,5 mmol) Phenylacetylen in einer Lösung von 150 ml Triethylamin und 50 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan=1:1) vom Katalysator

4. Experimenteller Teil

getrennt. Nach Abdestillation des Eluentes erfolgt das Umfällen des organischen Rückstandes aus Ethanol.

Ausbeute: 1,20 g (1,66 mmol; 50 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄/CS₂, 303K):

δ_{H} (ppm) = 7,52-7,44 (m, 8H; H₉ und H_{9'}); 7,42 (d, ³J(H,H)= 8,7 Hz, 8H; H₂ und H_{2'}); 7,35-7,27 (m, 8H; H₉, H_{9'} und H₁₀); 7,18 (d, ³J(H,H)= 8,7 Hz, 8H; H₃ und H_{3'}); 3,33 (s, 2H; H₇)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄/CS₂, 303K):

δ_{C} (ppm) = 146,1 (C₁); 131,9; 131,4; 131,0; 128,6; 123,3, 121,5 (C₄, C₇), 90,3, 89,5(C₅, C₆), 65,0 (C₀)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 720,1 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

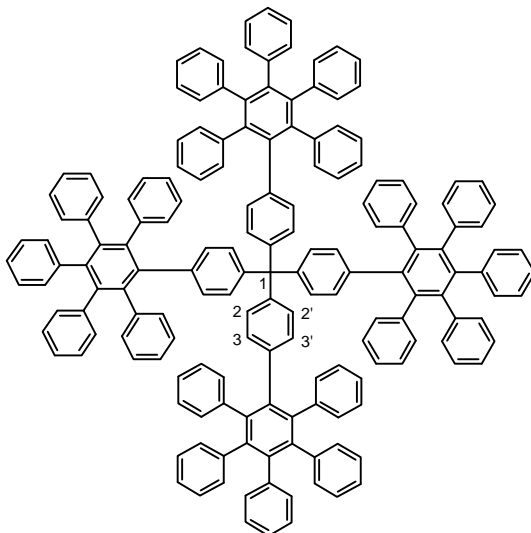
C₅₇H₃₆ (720,92):

Ber.: C 94,97 %, H 5,03 %

Gef.: C 93,58 %, H 5,02 %

(siehe Anmerkung S. 251)

4.3.2.61 Cascade:tetraphenylmethan[4-4',4'',4''']:(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Td-HexG₁(-H)₈)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argon 200,0 mg (0,28 mmol) Tetra-(4-phenylethynylphen-1-yl)-methan (**67**) und 535 mg (1,39 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**29**) in 5 ml Diphenylether gelöst. Man läßt die Reaktionsmischung bei 220 °C 48h lang reagieren. Nach dem Abkühlen fällt man das Reaktionsgemisch in Pentan aus und reinigt das Rohprodukt durch Umfällen in Pentan, bis keine Cyclopentadienonrückstände im Produkt enthalten sind.

Ausbeute: 560 mg (0,26 mmol; 94 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 383K):

δ_{H} (ppm) = 6,88-6,66 (m, 8H; H_{arom}); 6,39 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 8H; H₃ und H_{3'}); 5,89 (d, ³J(H,H)= 8,4 Hz, 8H; H₂ und H_{2'})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 383K):

δ_{C} (ppm) = 143,8, 141,0, 140,5, 140,3, 140,2, 138,0 (C_{quat}); 131,8, 129,9, 129,5, 126,6, 126,4, 125,1, 124,9, 124,9 (C_{tert})

FD-Massenspektrum (8 kV):

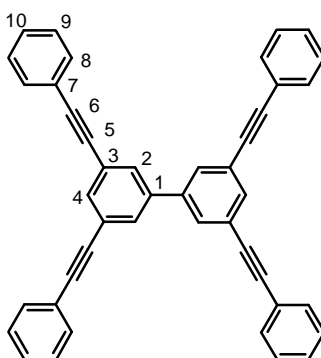
m/z [ue^{-1}]: 2146,0 (100 %, M^+); 1073,0 (8 %, M^{2+})

Elementaranalyse:

$C_{169}H_{116}$ (2146,81): Ber.: C 94,55 %, H 5,45 %

Gef.: C 93,49 %, H 5,15 %

4.3.2.62 3,3',5,5'-Tetraphenylethynylbiphenyl (68)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1.1 werden 0,65 g (2,60 mmol) 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenyl in Gegenwart von 0,73 g (1,04 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 0,40 g (2,08 mmol) Kupfer(I)-iodid und 0,55 g (2,08 mmol) Triphenylphosphin mit 4,24 g (2,08 mmol) Iodbenzol in einer Lösung von 15 ml Triethylamin und 5 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan=5:1) vom Katalysator getrennt.

Ausbeute: 1,04 g (1,87 mmol; 72 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

1H -NMR-Spektrum: (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 303K):

δ_H (ppm) = 7,74-7,69 (m, 6H; H_2 und H_4); 7,68-7,50 (m, 8H, H_9); 7,38-7,29 (m, 12H; H_8 und H_{10})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 303K):

δ_C (ppm) = 140,3 (C₁); 134,1; 132,0; 130,3; 129,0; 124,6, 123,0 (C₃, C₇), 90,9, 88,7 (C₅, C₆)

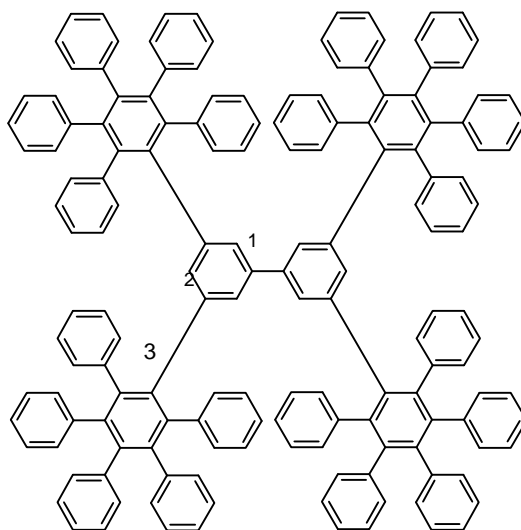
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 553,3 (100 %, M⁺); 276,5 (53 %, M⁺)

Elementaranalyse:

C₄₄H₂₆ (554,70): Ber.: C 95,28 %, H 4,72 %
 Gef.: C 94,60 %, H 4,70 %

**4.3.2.63 Cascade:biphenyl[4-3,3',5,5']:(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹
(Biph-HexG₁ (-H)₈)**



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argon 200,0 mg (0,36 mmol) 3,3',5,5'-Tetraphenylethynylbiphenyl (**68**) und 833 mg (2,17 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**29**) in 10 ml Diphenylether gelöst. Man läßt die Reaktionsmischung bei 220 °C 24 h lang reagieren. Nach dem Abkühlen fällt man das Reaktionsgemisch in Pentan aus und reinigt das Rohprodukt durch Umfällen in Pentan, bis keine Cyclopentadienonrückstände im Produkt enthalten sind.

Ausbeute: 700 mg (0,35 mmol; 98 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

δ_{H} (ppm) = 6,96-6,56 (m, 100H; H_{arom}); 6,53 (s, 2H; H₂); 6,16 (d, 4H; H₃ ·);
5,67 (d, 4H, H₁ und H₁·)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

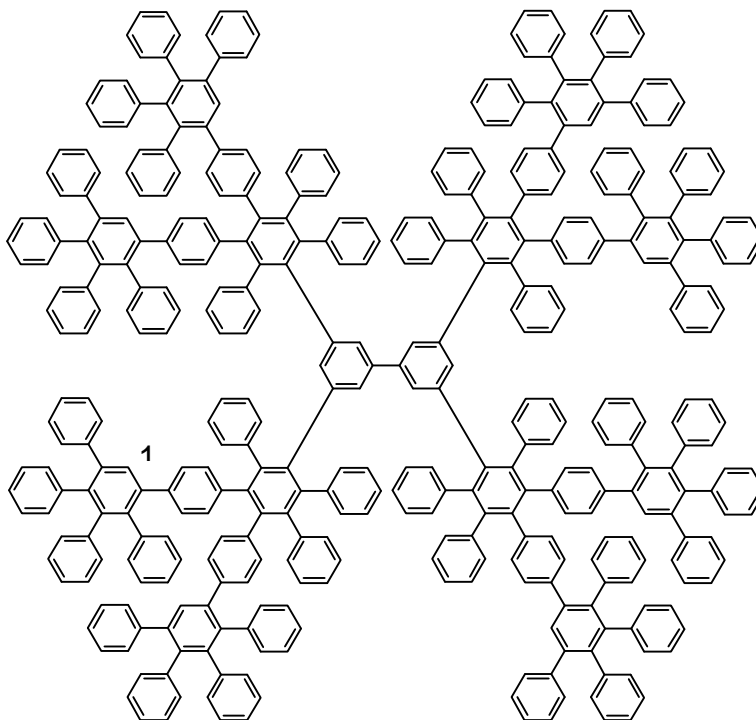
δ_{C} (ppm) = 141,2, 141,0, 140,9, 140,1, 139,7, 139,6, 138,2, 137,7, 134,1,
131,7, 130,6, 127,5, 127,2, 126,9, 126,6, 125,1, 124,9, 141,0, 140,9, 140,1,
139,7, 139,6, 138,2, 137,7 (C_{quat}); 134,1, 131,7, 130,6, 127,5, 127,2, 126,9,
126,6, 125,1, 124,9 (C_{tert})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1980,1 (100 %, M⁺); 990,1 (5 %, M²⁺)

Elementaranalyse:

C₁₅₆H₁₀₆ (1980,58): Ber.: C 94,61 %, H 5,39 %
 Gef.: C 93,91 %, H 5,29 %

4.3.2.64 Cascade:biphenyl[4-3,3',5,5']:(3',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl)¹(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Biph-HexG₂ (-H)₁₆)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argon 50,0 mg (0,09 mmol) 3,3',5,5'-Tetraphenylethinylbiphenyl (**68**) und 803 mg (0,70 mmol) **32** in 8 ml Diphenylether gelöst. Man läßt die Reaktionsmischung bei 220 °C 72 h lang reagieren. Nach dem Abkühlen fällt man das Reaktionsgemisch in Pentan aus und reinigt das Rohprodukt durch Umfällen in Pentan, bis keine Cyclopentadienonrückstände im Produkt enthalten sind.

Ausbeute: 330 mg (0,066 mmol; 73 % d.Th.) farbloses amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-Tetrahydrofuran, 303K):

$$\delta_{\text{H}} \text{ (ppm)} = 7,35 \text{ (s, 8H; H}_1\text{)}; 7,24\text{-}7,00 \text{ (m, 48H; H}_{\text{arom}}\text{)}; 6,98\text{-}6,32 \text{ (m, 208H; H}_{\text{arom}}\text{)}$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 303K):

δ_C (ppm) = 142,1, 141,9, 140,6, 140,2, 139,2, 139,1, 137,9 (C_{quat}); 131,7, 130,2, 129,4, 128,3, 127,8, 127,0, 126,7, 126,3, 125,6, 125,3 (C_{tert})

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5064,4 ($M+K^+$)

Elementaranalyse:

$C_{396}H_{266}$ (5024,54): Ber.: C 94,66 %, H 5,34 %
 Gef.: C 94,05 %, H 5,15 %

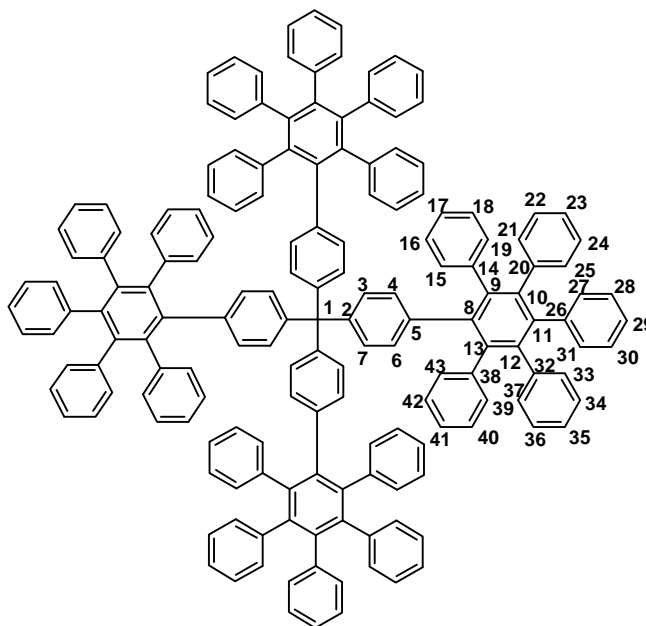
4.3.2.65 Ringöffnende Polymerisation von Caprolacton mit Hilfe des hydroxymethylierten Polyphenylen-Dendrimers Td-G₂(-CH₂OH)₁₆ bzw. Benzylalkohol

In einem 50 ml Schlenkkolben werden zum Dendrimer **Td-G₂(-CH₂OH)₁₆** die entsprechende Anzahl an Äquivalenten des frisch über Calciumhydrid getrockneten und destillierten ϵ -Caprolacton gegeben. Nach Erwärmung des Reaktionsgemischs auf 110 °C werden 0,1 mmol pro mol ϵ -Caprolacton Zinn-(II)-2-Ethylhexanoat mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Nach 24 h Reaktionszeit wird dem Reaktionsgemisch Tetrahydrofuran zugegeben und die so erhaltene Lösung in Methanol ausgefällt.

Ausführliche Angaben zur Charakterisierung der chlormethylierten Polyphenylen-Dendrimere sind in Kap. 2.5.3 gegeben.

5. Kristallographischer Anhang

5.1 Einkristallstrukturdaten des Cascade:tetraphenylmethan[4-4,4',4'',4''']:(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Td-HexG₁(-H)₈)



Die Einkristallanalyse wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 mit graphitchromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Winkellagen von 25 Reflexen mit $\Theta > 20^\circ$. Die Reflexintensitäten wurden mit $\Theta / 2\Theta$ -Abtastung ermittelt. 8236 Reflexe wurden gemessen, wovon 6035 als beobachtet eingestuft wurden.

Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode mit Hilfe des Programms DIRDIF und von Hexaphenylbenzol als Suchfragment gelöst. Die Verfeinerung der Kohlenstoff-, Chlor- und Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell.

$a = 21,7012(7) \text{ \AA}$, $c = 18,4737(6) \text{ \AA}$;

$V = 8700,0(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$;

Raumgruppe: tetragonal, I $\bar{4}$

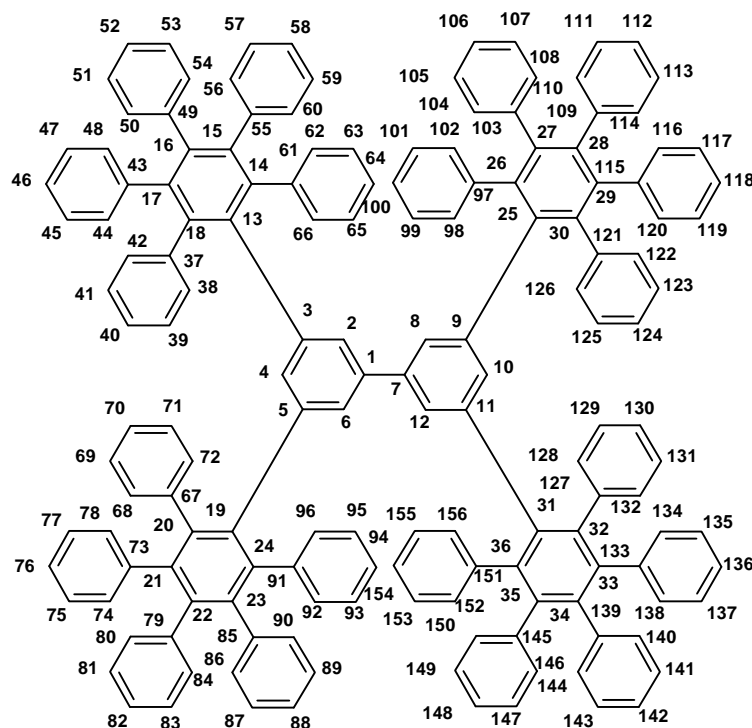
R = 10 %

Tabelle der Atomkoordinaten und ihrer berechneten Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(1)	0,5000	0,0000	0,2500	0,0186
C(2)	0,4607(1)	0,0404(1)	0,2001(2)	0,0203
C(5)	0,3827(1)	0,1078(1)	0,1082(2)	0,0272
C(8)	0,3377(2)	0,1428(2)	0,0630(2)	0,0301
C(9)	0,3587(2)	0,1838(2)	0,0115(2)	0,0324
C(10)	0,3161(2)	0,2169(2)	-0,0316(2)	0,0344
C(11)	0,2534(2)	0,2070(2)	-0,0213(2)	0,0323
C(12)	0,2326(2)	0,1651(2)	0,0302(2)	0,0308
C(13)	0,2746(2)	0,1327(2)	0,0726(2)	0,0305
C(14)	0,4260(2)	0,1942(2)	0,0021(3)	0,0383
C(20)	0,3390(2)	0,2612(2)	-0,0862(2)	0,0382
C(26)	0,2085(2)	0,2428(2)	-0,0665(2)	0,0341
C(32)	0,1651(2)	0,1539(2)	0,0394(2)	0,0322
C(38)	0,2539(1)	0,0888(2)	0,1295(2)	0,0325
C(3)	0,4590(1)	0,1037(1)	0,2028(2)	0,0240
C(4)	0,4203(1)	0,1373(1)	0,1568(2)	0,0286
C(6)	0,3863(1)	0,0439(1)	0,1026(2)	0,0278
C(7)	0,4251(1)	0,0110(1)	0,1471(2)	0,0262
C(15)	0,4634(2)	0,1476(3)	-0,0209(4)	0,0587
C(16)	0,5272(3)	0,1555(5)	-0,0278(6)	0,0817
C(17)	0,5516(3)	0,2129(5)	-0,0115(7)	0,0901
C(18)	0,5148(3)	0,2595(4)	0,0108(6)	0,0805
C(19)	0,4526(2)	0,2507(3)	0,0179(4)	0,0549
C(21)	0,3720(3)	0,2404(3)	-0,1461(3)	0,0540
C(22)	0,3934(3)	0,2819(3)	-0,1970(4)	0,0689
C(23)	0,3821(3)	0,3436(3)	-0,1882(4)	0,0658
C(24)	0,3507(3)	0,3645(3)	-0,1303(3)	0,0567
C(25)	0,3289(2)	0,3236(2)	-0,0789(3)	0,0469
C(27)	0,2064(2)	0,2363(2)	-0,1400(3)	0,0423
C(28)	0,1661(2)	0,2715(2)	-0,1813(3)	0,0483
C(29)	0,1276(3)	0,3129(2)	-0,1491(3)	0,0512
C(30)	0,1285(2)	0,3196(2)	-0,0754(3)	0,0488
C(31)	0,1685(2)	0,2846(2)	-0,0331(3)	0,0412
C(33)	0,1306(2)	0,1297(2)	-0,0168(3)	0,0402
C(34)	0,0685(2)	0,1179(2)	-0,0071(3)	0,0492
C(35)	0,0404(2)	0,1313(3)	0,0578(4)	0,0544
C(36)	0,0744(2)	0,1555(3)	0,1126(3)	0,0567
C(37)	0,1363(2)	0,1668(2)	0,1044(3)	0,0450
C(39)	0,2241(2)	0,0346(2)	0,1108(3)	0,0432
C(40)	0,2085(2)	-0,0074(2)	0,1642(4)	0,0538
C(41)	0,2220(3)	0,0040(3)	0,2345(4)	0,0571
C(42)	0,2517(2)	0,0571(3)	0,2542(3)	0,0511
C(43)	0,2669(2)	0,0999(2)	0,2014(2)	0,0415
H(31)	0,4847(1)	0,1247(1)	0,2359(2)	0,0330
H(41)	0,4203(1)	0,1809(1)	0,1593(2)	0,0392
	0,3622(1)	0,0229(1)	0,0679(2)	0,0368

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
H(61)				
H(71)	0,4281(1)	-0,0322(1)	0,1418(2)	0,0342
H(151)	0,4455(2)	0,1095(3)	-0,0340(4)	0,0868
H(161)	0,5526(3)	0,1222(5)	-0,0418(6)	0,1207
H(171)	0,5945(3)	0,2189(5)	-0,0175(7)	0,1303
H(181)	0,5325(3)	0,2984(4)	0,0207(6)	0,1307
H(191)	0,4270(2)	0,2826(3)	0,0356(4)	0,0757
H(211)	0,3789(3)	0,1977(3)	-0,1524(3)	0,0735
H(221)	0,4158(3)	0,2678(3)	-0,2375(4)	0,0968
H(231)	0,3971(3)	0,3715(3)	-0,2233(4)	0,1003
H(241)	0,3435(3)	0,4072(3)	-0,1252(3)	0,0810
H(251)	0,3072(2)	0,3379(2)	-0,0379(3)	0,0632
H(271)	0,2334(2)	0,2082(2)	-0,1627(3)	0,0587
H(281)	0,1647(2)	0,2660(2)	-0,2319(3)	0,0661
H(291)	0,1004(3)	0,3370(2)	-0,1773(3)	0,0765
H(301)	0,1022(2)	0,3487(2)	-0,0532(3)	0,0715
H(311)	0,1682(2)	0,2891(2)	0,0176(3)	0,0601
H(331)	0,1498(2)	0,1224(2)	-0,0618(3)	0,0543
H(341)	0,0450(2)	0,1002(2)	-0,0447(3)	0,0683
H(351)	-0,0022(2)	0,1240(3)	0,0643(4)	0,0788
H(361)	0,0549(2)	0,1645(3)	0,1571(3)	0,0820
H(371)	0,1595(2)	0,1834(2)	0,1430(3)	0,0607
H(391)	0,2142(2)	0,0271(2)	0,0619(3)	0,0640
H(401)	0,1888(2)	-0,0448(2)	0,1515(4)	0,0772
H(411)	0,2098(3)	-0,0245(3)	0,2703(4)	0,0820
H(421)	0,2623(2)	0,0638(3)	0,3031(3)	0,0769
H(431)	0,2859(2)	0,1374(2)	0,2146(2)	0,0543
C(101)	-0,057(4)	0,312(5)	0,072(5)	0,135(5)
CL(2)	0,024(1)	0,323(1)	0,088(2)	0,131(5)
CL(1)	-0,055(2)	0,266(3)	0,159(3)	0,135(5)
CL(11)	0,012(3)	0,357(3)	0,095(4)	0,135(5)
CL(21)	0,266(1)	0,314(1)	0,150(2)	0,135(5)

5.2 Einkristallstrukturdaten des Cascade:biphenyl[4-3,3',5,5']:(4',5'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-6'-yl)¹ (Biph-HexG₁(-H)₈)



Die Einkristallanalyse wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 mit graphitchromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Winkellagen von 25 Reflexen mit $\Theta > 20^\circ$. Die Reflexintensitäten wurden mit $\Theta / 2\Theta$ -Abtastung ermittelt. 17364 Reflexe wurden gemessen, wovon 4988 als beobachtet eingestuft wurden.

Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode und des Programms DIRDIF unter Hinzunahme von Hexaphenylbenzol als Suchfragment gelöst. Die Verfeinerung der Kohlenstoff-, Chlor- und Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell.

$$a = 17,733(3) \text{ \AA}, b = 5,1771(7) \text{ \AA}, c = 18,266(1) \text{ \AA};$$

$$\alpha = 75,785(9)^\circ, \beta = 80,236(9)^\circ, \gamma = 65,219(9)^\circ;$$

$$V = 6832,8(3) \text{ \AA}^3, Z = 2; \rho = 1,263 \text{ g/cm}^3$$

Raumgruppe: triklin, P -1

R = 15 %

5. Kristallographischer Anhang

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(1)	0,128(2)	0,055(1)	0,214(1)	0,029(5)
C(2)	0,095(2)	0,109(1)	0,2510(9)	0,024(5)
C(3)	0,073(2)	0,190(1)	0,228(1)	0,024(6)
C(4)	0,086(2)	0,217(2)	0,169(1)	0,035(6)
C(5)	0,120(2)	0,163(2)	0,132(1)	0,030(6)
C(6)	0,143(2)	0,083(2)	0,155(1)	0,025(6)
C(7)	0,170(2)	-0,041(2)	0,238(1)	0,035(6)
C(8)	0,204(2)	-0,062(1)	0,2905(9)	0,023(5)
C(9)	0,251(2)	-0,145(1)	0,311(1)	0,034(6)
C(10)	0,259(2)	-0,199(1)	0,279(1)	0,030(6)
C(11)	0,221(2)	-0,176(1)	0,224(1)	0,025(5)
C(12)	0,175(1)	-0,096(1)	0,2057(8)	0,025(5)
C(13)	0,039(2)	0,247(1)	0,269(1)	0,027(6)
C(14)	-0,038(2)	0,313(2)	0,263(1)	0,027(6)
C(15)	-0,072(2)	0,364(2)	0,303(1)	0,038(6)
C(16)	-0,028(2)	0,360(1)	0,348(1)	0,032(6)
C(17)	0,052(2)	0,297(1)	0,3535(9)	0,031(5)
C(18)	0,086(2)	0,240(1)	0,316(1)	0,024(6)
C(19)	0,133(2)	0,187(1)	0,067(1)	0,018(6)
C(20)	0,193(1)	0,220(1)	0,0438(9)	0,020(5)
C(21)	0,209(2)	0,243(2)	-0,019(1)	0,029(6)
C(22)	0,160(2)	0,231(2)	-0,054(1)	0,038(6)
C(23)	0,104(2)	0,197(2)	-0,031(1)	0,032(6)
C(24)	0,088(2)	0,177(1)	0,0316(9)	0,025(5)
C(25)	0,293(2)	-0,171(1)	0,3671(9)	0,025(5)
C(26)	0,247(2)	-0,166(2)	0,420(1)	0,029(6)
C(27)	0,288(2)	-0,187(2)	0,474(1)	0,032(6)
C(28)	0,372(2)	-0,210(2)	0,469(1)	0,034(6)
C(29)	0,421(2)	-0,215(1)	0,415(1)	0,028(6)
C(30)	0,378(2)	-0,191(2)	0,363(1)	0,033(6)
C(31)	0,236(2)	-0,236(1)	0,187(1)	0,027(5)
C(32)	0,221(2)	-0,309(2)	0,211(1)	0,033(6)
C(33)	0,241(2)	-0,365(2)	0,174(1)	0,031(6)
C(34)	0,274(2)	-0,353(1)	0,1205(9)	0,027(5)
C(35)	0,288(2)	-0,284(2)	0,098(1)	0,027(6)
C(36)	0,272(2)	-0,224(2)	0,129(1)	0,027(6)
C(37)	-0,097(2)	0,328(2)	0,216(1)	0,034(6)
C(38)	-0,153(2)	0,292(2)	0,225(1)	0,047(7)
C(39)	-0,214(2)	0,318(2)	0,182(1)	0,053(8)
C(40)	-0,207(2)	0,375(2)	0,130(1)	0,052(7)
C(41)	-0,158(2)	0,407(2)	0,123(1)	0,050(7)
C(42)	-0,095(2)	0,387(2)	0,165(1)	0,046(7)
C(43)	-0,162(2)	0,429(2)	0,301(1)	0,035(6)
C(44)	-0,177(2)	0,509(2)	0,269(1)	0,057(8)
C(45)	-0,264(3)	0,563(2)	0,270(2)	0,08(1)
C(46)	-0,327(2)	0,543(2)	0,298(1)	0,071(9)
C(47)	-0,310(3)	0,466(2)	0,325(2)	0,07(1)
C(48)	-0,227(2)	0,409(2)	0,328(1)	0,062(9)
C(49)	-0,060(2)	0,421(2)	0,386(1)	0,027(6)
C(50)	-0,025(2)	0,478(2)	0,379(1)	0,054(8)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(51)	-0,054(3)	0,530(2)	0,421(2)	0,08(1)
C(52)	-0,110(2)	0,526(2)	0,461(1)	0,051(8)
C(53)	-0,143(2)	0,477(2)	0,468(1)	0,052(8)
C(54)	-0,121(2)	0,418(2)	0,430(1)	0,049(7)
C(55)	0,105(2)	0,287(2)	0,402(1)	0,042(6)
C(56)	0,174(2)	0,304(2)	0,388(1)	0,051(8)
C(57)	0,221(2)	0,296(2)	0,430(1)	0,061(9)
C(58)	0,195(2)	0,272(2)	0,488(1)	0,067(9)
C(59)	0,131(2)	0,257(2)	0,501(1)	0,059(9)
C(60)	0,082(2)	0,264(2)	0,459(1)	0,043(7)
C(61)	0,168(2)	0,171(2)	0,327(1)	0,039(6)
C(62)	0,172(2)	0,113(2)	0,381(1)	0,042(7)
C(63)	0,255(2)	0,052(2)	0,393(2)	0,059(9)
C(64)	0,316(2)	0,053(2)	0,359(1)	0,070(9)
C(65)	0,317(2)	0,105(2)	0,307(2)	0,07(1)
C(66)	0,232(2)	0,171(2)	0,289(1)	0,052(8)
C(67)	0,246(2)	0,231(2)	0,082(1)	0,035(6)
C(68)	0,305(2)	0,163(2)	0,115(1)	0,038(7)
C(69)	0,355(2)	0,171(2)	0,150(1)	0,062(8)
C(70)	0,353(2)	0,244(2)	0,149(1)	0,065(9)
C(71)	0,295(2)	0,312(2)	0,118(1)	0,055(8)
C(72)	0,242(2)	0,306(2)	0,082(1)	0,044(7)
C(73)	0,274(2)	0,276(1)	-0,0443(9)	0,032(5)
C(74)	0,356(2)	0,226(2)	-0,038(1)	0,038(6)
C(75)	0,417(2)	0,250(2)	-0,068(1)	0,048(7)
C(76)	0,394(2)	0,330(2)	-0,101(1)	0,052(8)
C(77)	0,312(2)	0,380(2)	-0,107(1)	0,041(7)
C(78)	0,252(2)	0,353(2)	-0,079(1)	0,037(6)
C(79)	0,177(2)	0,251(2)	-0,123(1)	0,033(6)
C(80)	0,248(2)	0,210(2)	-0,150(1)	0,042(7)
C(81)	0,257(2)	0,223(2)	-0,213(1)	0,053(8)
C(82)	0,188(2)	0,276(2)	-0,241(1)	0,056(9)
C(83)	0,119(2)	0,318(2)	-0,214(1)	0,047(7)
C(84)	0,109(2)	0,309(2)	-0,153(1)	0,037(6)
C(85)	0,061(2)	0,177(1)	-0,0706(9)	0,032(5)
C(86)	0,108(2)	0,125(1)	-0,109(1)	0,033(6)
C(87)	0,071(2)	0,107(2)	-0,148(1)	0,038(6)
C(88)	-0,012(2)	0,142(2)	-0,151(1)	0,048(8)
C(89)	-0,064(2)	0,193(2)	-0,113(1)	0,044(7)
C(90)	-0,027(2)	0,211(2)	-0,071(1)	0,043(7)
C(91)	0,022(2)	0,146(1)	0,0542(9)	0,023(5)
C(92)	0,026(2)	0,073(2)	0,045(1)	0,028(6)
C(93)	-0,036(2)	0,049(2)	0,062(1)	0,043(7)
C(94)	-0,107(2)	0,095(2)	0,088(1)	0,047(8)
C(95)	-0,116(2)	0,169(2)	0,098(1)	0,055(8)
C(96)	-0,047(2)	0,192(2)	0,082(1)	0,039(7)
C(97)	0,155(2)	-0,139(2)	0,424(1)	0,047(7)
C(98)	0,121(2)	-0,193(2)	0,417(1)	0,060(8)
C(99)	0,037(2)	-0,172(2)	0,421(1)	0,06(1)
C(100)	-0,018(3)	-0,096(2)	0,436(2)	0,07(1)

5. Kristallographischer Anhang

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(101)	0,017(2)	-0,046(2)	0,442(1)	0,062(8)
C(102)	0,104(2)	-0,062(2)	0,436(1)	0,051(7)
C(103)	0,236(2)	-0,176(2)	0,530(1)	0,041(7)
C(104)	0,241(2)	-0,121(2)	0,558(1)	0,038(7)
C(105)	0,189(2)	-0,109(2)	0,614(1)	0,059(9)
C(106)	0,138(2)	-0,146(2)	0,631(1)	0,056(8)
C(107)	0,131(2)	-0,195(2)	0,601(1)	0,062(8)
C(108)	0,183(2)	-0,210(2)	0,548(1)	0,048(8)
C(109)	0,418(2)	-0,235(2)	0,525(1)	0,049(7)
C(110)	0,468(2)	-0,202(2)	0,530(1)	0,062(8)
C(111)	0,514(3)	-0,231(3)	0,583(2)	0,09(1)
C(112)	0,501(3)	-0,290(3)	0,622(2)	0,08(1)
C(113)	0,455(3)	-0,324(3)	0,618(2)	0,10(1)
C(114)	0,412(2)	-0,304(2)	0,566(1)	0,050(8)
C(115)	0,514(2)	-0,245(2)	0,409(1)	0,053(7)
C(116)	0,563(2)	-0,330(2)	0,432(1)	0,056(8)
C(117)	0,650(2)	-0,355(2)	0,422(2)	0,07(1)
C(118)	0,682(2)	-0,305(2)	0,399(1)	0,069(9)
C(119)	0,645(2)	-0,230(2)	0,379(1)	0,057(8)
C(120)	0,553(2)	-0,198(2)	0,384(1)	0,052(8)
C(121)	0,433(2)	-0,188(2)	0,304(1)	0,040(6)
C(122)	0,481(2)	-0,257(2)	0,283(1)	0,044(7)
C(123)	0,529(2)	-0,247(2)	0,230(1)	0,055(8)
C(124)	0,524(2)	-0,175(2)	0,199(1)	0,054(8)
C(125)	0,472(2)	-0,106(2)	0,220(1)	0,053(7)
C(126)	0,420(2)	-0,115(2)	0,274(1)	0,048(7)
C(127)	0,183(2)	-0,327(2)	0,271(1)	0,037(6)
C(128)	0,096(2)	-0,283(2)	0,283(1)	0,050(8)
C(129)	0,059(2)	-0,309(2)	0,338(1)	0,057(9)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(130)	0,110(2)	-0,369(2)	0,379(1)	0,058(8)
C(131)	0,190(2)	-0,408(2)	0,369(1)	0,050(7)
C(132)	0,233(2)	-0,386(2)	0,311(1)	0,049(7)
C(133)	0,211(2)	-0,434(2)	0,197(1)	0,044(6)
C(134)	0,270(2)	-0,514(2)	0,217(1)	0,055(8)
C(135)	0,247(2)	-0,580(2)	0,233(1)	0,052(8)
C(136)	0,169(2)	-0,567(2)	0,231(1)	0,064(9)
C(137)	0,109(2)	-0,495(2)	0,215(1)	0,065(9)
C(138)	0,133(2)	-0,424(2)	0,195(1)	0,056(8)
C(139)	0,293(2)	-0,418(2)	0,084(1)	0,046(7)
C(140)	0,375(2)	-0,460(2)	0,070(1)	0,047(7)
C(141)	0,396(2)	-0,518(2)	0,033(2)	0,09(1)
C(142)	0,331(2)	-0,525(2)	0,009(1)	0,058(9)
C(143)	0,256(2)	-0,484(2)	0,024(1)	0,058(8)
C(144)	0,235(2)	-0,427(2)	0,060(1)	0,037(7)
C(145)	0,338(2)	-0,276(2)	0,036(1)	0,038(6)
C(146)	0,418(2)	-0,282(2)	0,029(1)	0,043(6)
C(147)	0,460(2)	-0,276(2)	-0,027(1)	0,049(8)
C(148)	0,422(2)	-0,267(2)	-0,075(1)	0,060(8)
C(149)	0,341(2)	-0,256(2)	-0,070(1)	0,051(8)
C(150)	0,296(2)	-0,263(2)	-0,012(1)	0,037(7)
C(151)	0,288(2)	-0,151(1)	0,1029(9)	0,026(5)
C(152)	0,241(2)	-0,100(2)	0,054(1)	0,039(7)
C(153)	0,260(2)	-0,028(2)	0,026(1)	0,042(7)
C(154)	0,314(2)	-0,013(2)	0,045(1)	0,042(7)
C(155)	0,361(2)	-0,062(2)	0,094(1)	0,039(7)
C(156)	0,344(2)	-0,130(2)	0,121(1)	0,035(6)

6. Literaturverzeichnis

1. R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, 23, 22
2. R. P. Feynman, *Sat. Rev.*, **1960**, 43, 45
3. R. P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, <http://www.zyvex.com/nanotubes/feynman.html>, **1960**
4. K. E. Drexler, *Engines of Creation*, Fourth Estate, London, **1990**,
5. K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, **1992**,
6. K. E. Drexler, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1994**, 23, 377
7. *Nano! Remaking the World Atom by Atom*, Brown/Bantam, **1995**,
8. J. Rink, *c't*, **1998**, 21, 104
9. C. H. Bennett, *Int. J. Theor. Phys.*, **1982**, 21, 905
10. R. P. Feynman, *Found. Phys.*, **1986**, 16, 507
11. J. R. Barker, *Hybrid Circuits*, **1987**, 14, 19
12. D. Haarer, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1576
13. D. Haarer, *Adv. Mater.*, **1989**, 1, 362
14. R. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, 82, 1874
15. J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 378
16. H. Kuhn, *Molecular Electronics*, Plenum, New York, **1989**, 5
17. J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen, *Science*, **1998**, 281, 531
18. A. Klug, *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 579
19. D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1242
20. I. Carasso, Y. Yuan, *Nanoparticles, Polymer and Polymer Dendrimers*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, **1996**, 131
21. D. A. Frankel, H. Lamparski, U. Liman, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 9262
22. K. R. Shull, K. I. Winey, E. L. Thomas, E. J. Kramer, *Macromolecules*, **1991**, 2748
23. P. J. Collings, *Liquid Crystals-Nature's Delicate Phase of Matter*, Hilger, Bristol, **1990**,
24. P. S. Pershan, *Structure of Liquid Crystal Phases*, World Scientific, Singapore, **1988**,
25. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London, **1997**,

26. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1327
27. D. Möbius, H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 19
28. D. Möbius, *Langmuir-Blodgett Films 3*, **1988**, 159 und 160,
29. J. M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 91
30. D. J. Cram, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1041
31. H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, *Band 1*,
32. D. H. Appella, L. A. Christianson, I. L. Karle, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6206
33. D. H. Appella, L. A. Christianson, D. R. Klein, M. R. Richards, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7574
34. T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1996**,
35. Y. Yamashita, *Chemistry and Industry of Macromonomers*, Hüthig und Wepf, Basel, **1993**,
36. N. A. Platé, V. P. Shibaev, *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum, New York, **1987**,
37. V. Percec, C. H. Ahn, W. D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Moller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8619
38. V. Percec, C. H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, M. Moller, S. S. Sheiko, *Nature*, **1998**, *391*, 161
39. R. Yin, Y. Zhu, D. A. Tomalia, H. Ibuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2678
40. A. D. Schluter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 865
41. D. A. Tomalia, *Spektrum der Wissenschaft*, **1995**, *9*, 42
42. F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1681
43. T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 346
44. A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665
45. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11496
46. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4726
47. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 1059
48. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**,

49. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155
50. C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1367
51. E. M. M. Debrabandervandenbergh, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1308
52. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117
53. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2466
54. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638
55. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010
56. J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, A. E. Phillippides, , **1991**
57. P.-G. d. Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.*, **1983**, *44*, 351
58. R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280
59. J. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenbergh, E. W. Meijer, *Science*, **1994**, *266*, 1226
60. J. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. deBrabandervandenBerg, *Macromol. Symp.*, **1996**, *102*, 27
61. J. Jansen, R. A. J. Janssen, E. M. M. Debrabandervandenbergh, E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 561
62. J. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenbergh, E. W. Meijer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1995**, *114*, 225
63. S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. d. Meijere, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 426
64. S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 3412
65. H. Hart, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, *56*, 6905
66. H. Hart, S. Shamoulian, T. Takehira, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 4427
67. C. F. Huebner, R. T. Puckett, M. Brzechffa, S. L. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 359
68. P. Venugopalan, H.-B. Bürgi, N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Seigel, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 2419
69. C. J. Buchko, P. M. Wilson, Z. Xu, J. Zhang, J. S. Moore, D. C. Moore, *Polymer*, **1995**, *35*, 1817
70. J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 402
71. Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1354
72. Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.*, **1994**, *45*, 83

73. D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1636
74. T. M. Miller, T. X. Neenan, H. E. Bair, *Polym. Preprints*, **1991**, 32, 627
75. T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1018
76. F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 631
77. F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15349
78. F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1207
79. F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon*, **1998**, 36, 833
80. F. Morgenroth, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1998**
81. H.-F. Chow, T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 8543
82. J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2413
83. L. J. Hobson, R. M. Harrison, *Curr. Opin. Solid State Mater.*, **1997**, 2, 683
84. O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym Sci.*, **1998**, 23, 1
85. D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1353
86. A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 233
87. M. Mammen, S.-K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2754
88. E. C. Wiener, M. W. Brechbiel, H. Brothers, R. L. Magin, O. A. Gansow, D. A. Tomalia, P. C. Lauterbur, *Magn. Reson. Med.*, **1994**, 31, 1
89. D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Nature*, **1994**, 617
90. P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5708
91. P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2725
92. P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, 1773
93. K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruna, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 30
94. W. Dilthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.1934*, 67, 2004
95. W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.*, **1933**, 66, 1627
96. A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR*, **1973**, 9, 2539
97. Y. A. Samuilov, R. L. Nurullina, A. I. Konovalov, *Dokl. Chem.*, **1981**, 260, 415
98. Y. A. Samuilov, R. L. Nurullina, A. I. Konovalov, *Zh. Org. Khim*, **1983**, 19, 1431

99. M. Hanack, F. Massa, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 661
100. S. Mondal, T. K. Bandyopadhyay, A. J. Bhattacharya, *Indian. J. Chem. Sect. B*, **1983**, 22, 448
101. M. A. Oligaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 261
102. M. A. Oligaruso, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3354
103. M. A. Oligaruso, L. A. Schadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 2725
104. J. A. Harvey, M. A. Oligaruso, *J. Chem. Ing. Data*, **1977**, 22, 110
105. W. Ried, K. H. Bönninghausen, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 1769
106. W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, 7, 835
107. W. Ried, V. B. Saxena, *Liebigs. Ann. Chem.*, **1970**, 739, 159
108. W. Ried, V. B. Saxena, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, 7, 378
109. G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 1006
110. M. Sainsbury, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 3327
111. N. E. Schore, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1081
112. R. A. Pascal-Jr., W. D. McMillan, D. van-Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5652
113. R. A. Pascal-Jr., W. D. McMillan, D. van-Engen, R. G. Eason, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4660
114. N. v. E. Smyth, D.; Pascal-Jr., R. A., *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 1937
115. L. Tong, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal-Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7291
116. L. Tong, H. Lau, D. M. Ho, R. A. Pascal-Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6000
117. V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1604
118. V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2696
119. M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1607
120. M. Müller, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1997**
121. J. D. Brand, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**
122. A. J. Berresheim, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2000**
123. F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 10, 1139
124. E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 775

125. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117
126. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638
127. G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, G. Traynham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 641
128. O. W. Webster, *Polym. Preprints*, **1993**, *34(1)*, 98
129. D. J. Pesak, J. S. Moore, T. E. Wheat, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6467
130. C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9635
131. M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z. Y. Shi, W. H. Tan, Z. F. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 6318
132. Z. F. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.*, **1994**, *45*, 83
133. M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8237
134. M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 11
135. D. Su, F. M. Menger, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 1485
136. M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 1095
137. T. Weil, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, in Vorbereitung,
138. F. Wang, A. B. Kon, R. D. Rauh, *Macromolecules*, **2000**,
139. J. Hofkens, L. Latterini, G. de Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. de Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *304*, 1
140. Y. Karni, S. Jordens, G. de Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. de Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9378
141. T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basche, K. Mullen, F. C. de Schryver, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3752
142. A. Herrmann, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2000**
143. H. U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New-York, **1991**, *1*, 121
144. W. Broser, J. Reusch, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.*, **1969**, *102*, 1715
145. W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 69
146. W. Dilthey, O. Trösken, W. Schommer, *J. prakt. Chem.*, **1934**, *141*, 331
147. S. B. Coan, E. Trucker, E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 60

148. J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Synthesis*, **1943**, 23, 92
149. M. L. Mansfield, L. I. Klushin, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4262
150. D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7251
151. M. Murat, G. S. Grest, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1278
152. T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2401
153. D. A. Tomalia, A. Naylor, W. A. G. III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 138
154. A. D. Tomalia, V. B. Hall, D. M. Hedstrand, *Macromolecules*, **1987**, 20, 1167
155. P. L. Dubin, S. L. Edwards, J. I. Kaplan, M. S. Mehta, D. T. Tomalia, J. Xia, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 2344
156. A. D. Meltzer, D. A. Tirrel, A. A. Jones, P. T. Inglefield, D. M. Hedstrand, D. A. Tomalia, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4541
157. A. D. Meltzer, D. A. Tirrel, A. A. Jones, P. T. Inglefield, P. T. Hedstrand, D. A. Tomalia, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4549
158. K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 53
159. S. DeBacker, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 5451
160. G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 910
161. M. Moreno-Bondi, G. Orellana, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *Macromolecules*, **1990**, 23, 910
162. T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Sci. B*, **1997**, 35, 183
163. E. J. Amis, A. Topp, B. J. Bauer, D. A. Tomalia, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1997**, 77, 183
164. R. Scherrenberg, B. Coussens, P. v. Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. d. Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules*, **1998**, 31, 456
165. V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9855
166. V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1539
167. S. D. Hudson, H. T. Jung, V. Percec, W. D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **1997**, 278, 449
168. C. Kübel, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1998**
169. J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, Pergamon Press, **1996**, 2nd Supplement, 98

170. K. F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, Carl-Hanser Verlag, München, **1996**,
171. A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Singapore Ltd., Singapore, **1998**,
172. P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.*, **1999**, *100*, 141
173. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 930
174. R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1998**,
175. J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Iijiro, M. Shimomura, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, *37*, L816
176. S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignat'eva, A. M. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1996**, *17*, 283
177. W. T. S. Huck, F. C. J. M. v. Veggel, S. S. Sheiko, M. Möller, D. N. Reinhoudt, *J. Phys. Org. Chem.*, **1998**, *11*, 540
178. W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7691
179. H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir*, **2000**,
180. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**,
181. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, **1995**,
182. C. L. Jackson, H. D. Chanzy, F. P. Booy, B. J. Drake, D. A. Tomalia, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6259
183. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**, *30*, 1178
184. C. J. Buchko, P. M. Wilson, Z. Xu, J. Zhang, J. S. Moore, D. C. Martin, *Polymer*, **1995**, *36*, 1817
185. R. Abermann, L. Bachmann, *Naturwissenschaften*, **1969**, *56*, 324
186. L. Bergmann, C. Schaefer, *Makromolekulare und supramolekulare Systeme*, Berlin, New York, **1992**, *5*, 446
187. M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Boston, **1993**,
188. I. B. Rietveld, J. A. M. Smit, *Macromolecules*, **1999**, 4608

189. L.-L. -. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, 26, 963
190. V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir*, **1997**, 13, 2171
191. V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 253
192. G. Fytas, C. H. Wang, D. Lilge, T. Dorfmueller, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 4247
193. G. Fytas, T. Dorfmueller, C. H. Wang, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 5041
194. G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**,
195. W. Brandt, S. Berko, W. W. Walker, *Phys. Rev.*, **1960**, 120, 1289
196. M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.*, **1981**, 63, 51
197. R. B. Gregory, Y. Zhu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **1990**, 290, 172
198. K. Süvegh, M. Klapper, A. Domjan, S. Mullins, W. Wunderlich, A. Vertes, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1147
199. Q. Deng, Y. C. Jean, *Macromolecules*, **1993**, 26, 30
200. X. Hong, Y. C. Jean, H. Yang, S. S. Jordan, W. J. Koros, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7859
201. V. J. McBrierty, K. J. Packer, *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**,
202. C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules*, **1998**, 31, 815
203. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**,
204. M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**,
205. K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, **1994**,
206. K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Res.*, **1999**, 140, 471
207. M. Wind, K. Saalwächter, persönliche Mitteilung,
208. C. Schmidt, S. Wefing, B. Blümich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 84
209. E. R. d. Azevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8411
210. M. Wilhelm, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1995**
211. A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield, *Macromolecules*, **1986**, 19, 1356
212. A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, H. Weilandt, O. Marti, *Meas. Sci. Technol.*, **1997**, 8, 1333

213. O. Marti, T. Stifter, H. Waschipky, M. Quintus, S. Hild, *Colloids Surf. A*, **1999**, *154*, 65
214. H.-U. Krottil, T. Stifter, H. Waschpky, K. Weishaupt, S. Hild, O. Marti, *Surf. Interface. Anal.*, **1999**, *27*, 336
215. T. Miyatani, S. Okamoto, A. Rosa, O. Marti, M. Fujihira, *Appl. Phys. A*, **1998**, *66*, S349
216. T. Miyatani, M. Horii, A. Rosa, M. Fujihira, O. Marti, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 2632
217. I. Luzinov, S. Minko, V. Senkovsky, A. Voronov, S. Hild, O. Marti, W. Wilke, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3945
218. A. M. Homola, J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan, M. L. Gee, *Wear*, **1990**, *136*, 65
219. C. Schlenk, H. Frey, *Monatshefte für Chemie*, **1999**, *130*, 3
220. M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi, E. Horn, *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, *2*, 203
221. J. B. Lambert, H. W. Wu, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4904
222. G. Friedmann, Y. Guilbert, J. C. Wittmann, *Eur. Polym. J.*, **1997**, *33*, 419
223. G. Friedmann, Y. Guilbert, J. C. Wittmann, *Eur. Polym. J.*, **1999**, *35*, 1097
224. I. J. Mavunkal, J. R. Moss, J. Bacsa, *J. Orgmet. Chem.*, **2000**, *594*, 361
225. S. Leininger, P. J. Stang, S. P. Huang, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3981
226. J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. vanKoten, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4167
227. S. Achar, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1996**, *15*, 43
228. A. W. Bosman, M. J. Bruining, H. Kooijman, A. L. Spek, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8547
229. W. Borchard-Ott, *Kristallographie*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**, *3. Auflage*,
230. H.-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin, Berlin, **1990**,
231. P. Ramamoorthy, N. Krishnamurthy, *Spectrochim. Acta Part A*, **1997**, *53*, 655
232. H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 175
233. D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1996**, *6*,
234. A. Weiss, H. Witte, *Kristallstruktur und chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**,
235. V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3843
236. V. Percec, P. W. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 4441

237. V. Percec, P. W. Chu, G. Ungar, J. P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11441
238. S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **1996**, *21*, 1
239. K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mühlhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 414
240. J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 398
241. A. Schenning, C. Elissen-Roman, J. W. Weener, M. Baars, S. J. van der Gaast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8199
242. M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 13377
243. H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 643
244. C. Tschierske, *J. Mat. Chem.*, **1998**, *8*, 1485
245. A. Pegenau, P. Goring, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 2563
246. M. Wehmeier, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1999**
247. M. Kumada, K. Sumitani, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4374
248. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 1525
249. C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, *106*, 121
250. M. Jaschke, H. Schoenherr, H. Wolf, H.-J. Butt, E. Bamberg, M. K. Besoke, H. Ringsdorf, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 2290
251. G. Nelles, H. Schoenherr, M. Jaschke, H. Wolf, M. Schaub, J. Küther, W. Tremel, E. Bamberg, H. Ringsdorf, H.-J. Butt, *Langmuir*, **1998**, *14*, 808
252. C. Poirier, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1117
253. S. Manne, H. E. Gaub, *Science*, **1995**, *270*, 1480
254. M. Jaschke, H.-J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, *Langmuir*, **1997**, *13*, 1381
255. M. E. Stawasz, D. L. Sampson, B. A. Parkinson, *Langmuir*, **2000**, *16*, 2326
256. G. Cui, Y. Xu, M. Liu, F. Fang, T. Ji, Y. Chen, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 71
257. J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijoro, M. Shimomura, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, *37*, L816
258. R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 6213
259. S. Loi, U.-M. Wiesler, H.-J. Butt, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, eingereicht
260. S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, C. H. Ahn, V. Percec, M. Moller, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2653
261. R. Stecher, B. Gompf, J. S. R. Münter, F. Effenberger, *Adv. Mater.*, **1999**, 927

262. J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science*, **1991**, 253, 424
263. A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1747
264. S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5136
265. K. Harre , *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1997**
266. G. Petekidis, D. Vlassopoulos, P. Galda, M. Rehahn, M. Ballauff, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8948
267. H. J. Butt, persönliche Mitteilung, **2000**
268. K. L. Bi, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1976**, 9, 732
269. J. A. Simms, *Rubber Chem. Technol.*, **1991**, 64, 139
270. S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7218
271. H. Eschwey, M. L. Hallensleben, W. Burchard, *Makrom. Chem.*, **1988**, 189, 1051
272. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hammer, *Trends Polym. Sci.*, **1994**, 2, 66
273. M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Trends Polym. Sci.*, **1996**, 4, 183
274. C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 373
275. T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 901
276. M. Trollsas, J. L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jerome, H. Ihre, A. Hult, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8508
277. M. Trollsas, J. L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jerome, H. Ihre, A. Hult, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2756
278. J. L. Hedrick, M. Trollsas, C. J. Hawker, B. Atthoff, H. Claesson, A. Heise, R. D. Miller, D. Mecerreyes, R. Jerome, P. Dubois, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8691
279. J.-S. Wang, D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1995**, 73, 416
280. J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. v. d. Zwan, H. Iatron, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **1993**, 25, 4324
281. T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8931
282. N. G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, B. Dbwein, B. Striegel, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 889
283. C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. D. Miller, W. Volksen, *Mrs Bulletin*, **2000**, 25, 54
284. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1999**,
285. E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 4444

286. A. Heise, C. Nguyen, R. Malek, J. L. Hedrick, C. W. Frank, R. D. Miller, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2346
287. J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 2709
288. U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4988
289. B. Krieg, *Chem. Ber.*, **1969**, *102*, 371
290. J. Roovers, *Macromolecules*, **1991**, *24*,
291. S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4498
292. J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, **1994**, *A31(11)*, 1627
293. J. M. J. Frechet, *Science*, **1994**, *263*, 1710
294. A. M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2339
295. C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1287
296. M. J. Maciejewski, *Macromol. Sci. Chem.*, **1982**, *17A*, 689
297. F. Morgenroth, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **1998**
298. L. Friedmann, H. Schechter, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 2522
299. J.-B. Gree, M. T. McDermott, M. D. Porter, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10960
300. C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *Science*, **1994**, *265*, 2071
301. A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7943
302. S. Akari, D. Horn, H. Keller, W. Schrepp, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 549
303. F. M. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5938
304. F. M. Menger, C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 4698
305. F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 1451
306. H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, **1991**,
307. W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**,
308. H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 259
309. L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 253
310. S. Takahashi, Y. Koroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627
311. M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,
312. A. J. Berresheim, erhalten von,

6. Literaturverzeichnis

313. L. Mehr, E. I. Becker, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 984
314. J. G. Lombardino, E. H. Wiseman, *J. Med. Chem.*, **1974**, *17*, 1182

Publikationsliste:

H. Reisch, U. Wiesler, U. Scherf, N. Tyutyulkov, *Macromolecules*, **1996**, 29(25), 8204

F. Morgenroth, M. Müller, U. Wiesler, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen,
Carbon, **1998**, 36(5-6), 833

A. J. Berresheim, F. Morgenroth, U.-M. Wiesler, K. Müllen,
Polym. Prepr. , **1998**, 39(1), 721

U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.*, **1999**, 2293

U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, D. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules*, **2001**, 34(2), 187

S. Loi, U.-M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Chem. Comm.*, **2000**, 1169

S. Loi, U.-M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, eingereicht zur
Publikation

H. Zhang, P.C.M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A.J. Berresheim,
K. Müllen, F.C. De Schryver, *Langmuir*, **2000**, 16(24), 9009

H. Zhang H, P.C.M. Grim, T. Vosch, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F.C De
Schryver, *Langmuir*, **2000**, 16(24), 9294

U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, Nanosized Polyphenylene-Based Dendrimers in *Topics in
Current Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, **2001**, 212, 1

M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiëß, *Adv. Mat.*, **2001**,
angenommen